

0477.01

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº 1	AÑO 1977

CNEA-NT 5/77

REPUBLICA ARGENTINA
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

GERENCIA DE DESARROLLO

ESTUDIO DE LA DESCOMPOSICION DURANTE EL ENFRIAMIENTO
CONTINUO DE LOS SISTEMAS Al-Zn y $PbO-B_2O_3-Al_2O_3$

Rodolfo J. Acuña

Buenos Aires

1977

RESUMEN

Se ha estudiado la descomposición espinodal durante el enfriamiento continuo de soluciones sólidas binarias mediante la integración numérica de la ecuación diferencial de Cook (8) correspondiente a la intensidad de rayos-x difundida a pequeños ángulos. El cálculo ha sido realizado para la aleación aluminio-zinc y el sistema vitreo $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. Los resultados muestran que para el rango de velocidades de enfriamiento estudiadas el número de onda k_m que recibe máxima amplificación crece potencialmente con la velocidad de templado, con un exponente $1/n \approx 1/10$ a $1/13$. Este resultado es consistente con el análisis de Huston, Cahn y Hilliard ⁽⁹⁾ aunque esta teoría preve un valor $1/n = 1/6$.

Para los primeros estados de transformación se encuentra que la variación del doble logaritmo de la intensidad $I(k_m)$ vs. $\ln k_m$ es aproximadamente lineal y este resultado ha sido comprobado para el sistema $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. Los resultados numéricos obtenidos para el caso del Al-Zn muestran que la pendiente de esta recta está relacionada con la sobresaturación de defectos que tiene lugar durante el templado.

Este trabajo ha sido realizado en el Instituto de Física y Química de San Carlos, Universidad de San Pablo, Brasil, con el apoyo de la FAPESP y la FINEP. El mismo está basado en un conjunto de resultados preliminares obtenidos anteriormente en esta Comisión Nacional de Energía Atómica.

ABSTRACT

Spinodal decomposition of binary solid solutions during continuous cooling has been analyzed by numerical integration of Cook's differential equation ⁽⁸⁾ for the small angle x-ray scattering intensity (SAXS). The calculus has been carried out for the aluminum-zinc alloy and the $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ vitreous system. For the analyzed range of cooling rates the results show that the wave number k_m receiving maximum amplification increases as the $1/n$ power of the quench rate, with $1/n = 1/10$ to $1/13$. This result is consistent with the analysis of Huston, Cahn and Hilliard ⁽⁹⁾ although this theory predicts a value $1/n = 1/6$.

For the very early states of decomposition it is found that the double logarithm of the intensity $I(k_m)$ versus $\ln k_m$ is approximately linear and this result has been experimentally checked for the vitreous system. The slope of this plot is related with some over saturation of defects occurring during the quench, according to the numerical results obtained for the aluminum-zinc system.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco especialmente al Profesor Aldo Craievich por su amable invitación a trabajar en el Instituto de Física y Química de São Carlos y a la Profesora Yvonne P. Mascarenhas por su inestimable apoyo y cordialidad durante mi visita a este laboratorio.

Deseo agradecer así mismo a los señores A.Trombella y C.R. de Simone quienes han colaborado con gran eficiencia en la parte experimental, al sr. Valdeci Massano quien me ha asistido en el procesamiento de datos y a la sra. Maria Laura Campos de Ulhoa Cintra, quien ha realizado el trabajo de dactilografía.

I - INTRODUCCIÓN

La cinética de la descomposición isotérmica en soluciones sobresaturadas ha sido bastante estudiada durante los últimos años y en particular los sistemas Al-Zn y $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ han sido objeto de numerosos trabajos⁽¹⁻⁶⁾.

En la actualidad existe suficiente evidencia experimental que la transformación de estos sistemas durante las primeras etapas puede explicarse satisfactoriamente en términos en la "teoría en descomposición espinodal" de J. W. Cahn⁽⁷⁾, si se tiene en cuenta la contribución de las fluctuaciones estadísticas de composición, de acuerdo con la formulación por H. Cook⁽⁸⁾. La mayor parte de la información experimental proviene de experiencias de difusión de rayos-X a pequeños ángulos, técnica que se ha encontrado especialmente apropiada para estos estudios.

El análisis de la descomposición isotérmica de un sistema se realiza a partir de una solución sólida sobresaturada, obtenida mediante un templado o un enfriamiento rápido adentro de su "gap" de miscibilidad. Ahora bien, en este tipo de transformaciones el tiempo necesario para que comience la descomposición es extremadamente pequeño. Por esta razón aun en los casos de templados mas rápidos ($\sim 10^5$ °C/seg) no es posible retener el sistema en un estado totalmente homogéneo, pues siempre se produce algún grado de descomposición. Esto se pone en evidencia en las curvas de difusión de rayos-X en ángulos pequeños que se observan inmediatamente después del templado de las muestras.

Tanto la cinética de transformación posterior como todas las propiedades estructurales del sistema dependen naturalmente de su "historia térmica" y por lo tanto resul-

ta de particular interés lograr un buen entendimiento del proceso de separación de fases que tiene lugar durante el enfriamiento. La teoría inicial de Cahn ha sido extendida por Houston, Cahn y Hilliard⁽⁹⁾ a procesos donde la temperatura puede variar. De acuerdo con este análisis la naturaleza de la transformación no se ve sensiblemente modificada y muchas características de la descomposición siguen siendo válidas.

Sin embargo, el trabajo experimental realizado para comprobar esta teoría es verdaderamente muy escaso. Solo en la aleación Al-Zn^(10,11,12) se realizaron algunas experiencias preliminares y se encontraron dificultades serias para aplicar experimentalmente la teoría de HCH. Sin embargo un análisis previo del problema⁽¹¹⁾ mostró que utilizando la formulación de Cook⁽⁸⁾ se podría lograr un avance considerable hacia un mejor entendimiento del mismo.

En el presente trabajo nos hemos propuesto realizar un estudio del proceso de separación de fases durante el enfriamiento continuo de los sistemas $PbO-B_2O_3-Al_2O_3$ y Al-Zn. El análisis teórico nos ha permitido encontrar algunas relaciones semiempíricas vinculadas con el comportamiento del sistema en función del tratamiento térmico. Paralelamente, resultados experimentales de difusión de rayos-x a pequeños ángulos han permitido analizar la validez de aquellas relaciones y al mismo tiempo agregar importantes elementos para comprobar las teorías de Cahn (7) y Cook (8).

II - ANTECEDENTES TEÓRICOS

II.1 - La descomposición isotérmica

Para un sistema que descompone espinodalmente la variación de la intensidad de rayos-X asociada con la componente de Fourier de número de onda $k^{(*)}$ viene dada por la expresión

$$\frac{\partial I(k,t)}{\partial t} = 2I(k,t) R(k) \quad (1)$$

donde t es el tiempo y $R(k)$ es el factor de amplificación definido por **

$$R(k) = - (\tilde{D}/f'')(f'' + 2k^2K) \quad (2)$$

En esta expresión f'' es la derivada segunda de la energía libre de Helmholtz respecto de la composición, $\tilde{D}$ el coeficiente de interdifusión y K el coeficiente del término de gradiente. f'' es un parámetro dependiente de la temperatura y se puede calcular mediante la relación

$$f''(c,T) = - (T-T_s)s'' \quad (3)$$

donde c es la composición atómica del sistema, T la temperatura absoluta, T_s la temperatura espinodal para la cual es $f'' = 0$ y s'' representa la derivada segunda de la entropía de mezcla respecto a la composición. A su vez el coeficiente de interdifusión se puede expresar en la forma

(*) $k = 2\pi h$ donde h es el módulo del vector del espacio recíproco.

** Por simplicidad se ha omitido el término de energía elástica $2\eta^2Y$.

$$\tilde{D} = |\Omega c(1-c)/k_{\beta} T| |cD_1^* + (1-c)D_2^*| \quad (4)$$

donde Ω es el volumen atómico medio y k_{β} la constante de Boltzman. D_1^* y D_2^* representan los coeficientes de autodifusión que dependen exponencialmente de la temperatura, esto es

$$D^* = D_0 \exp(-E/k_{\beta} T) \quad (5)$$

siendo D_0 el factor de frecuencia y E la energía de activación asociada al proceso de difusión.

Ahora bien, para el caso de una transformación isotérmica la solución de la ecuación (1) se expresa

$$I(k,t) = I(k,0) \exp |2R(k)t| \quad (6)$$

donde $I(k,0)$ representa la distribución inicial de intensidades correspondiente al estado recién templado. El análisis de la ecuación (6) muestra que existe una banda de componentes de Fourier alrededor de un cierto valor k_m cuya velocidad de crecimiento es máxima. $R(k)$ decrece para $k > k_m$ y se hace negativo para k mayor que un cierto valor crítico $k_c = k_m / \sqrt{2}$. Para este punto el valor de la intensidad crítica $I(k_c)$ es constante y por tanto las curvas de intensidad en función del tiempo deben cortarse definiendo un punto de intersección, esto es un "cross-over point".

II.2 - La ecuación de Cook

Al analizar el problema de descomposición espinodal Cook consideró la influencia que tienen las fluctuaciones de

composición al azar que existen en equilibrio a cualquier temperatura. Como resultado de este análisis encontró que la ecuación (1) debe escribirse ahora:

$$\frac{\partial I(k,t)}{\partial t} = -M(k) [(f'' + 2k^2 K) I(k,t) - (k_\beta/T)/\Omega c(1-c)] \quad (7)$$

que llamaremos ecuación de Cook, y donde $M(k)$ representa la movilidad:

$$M(k) = - 2\tilde{D}k^2/f''$$

y el segundo término entre corchetes es el llamado término de fluctuaciones. Su existencia ha sido comprobado cualitativamente en numerosos casos⁽¹³⁾ de experiencias de descomposición isotérmica. Un análisis cuantitativo ha sido realizado para el sistema Al-Zn en base a medidas absolutas de difusión de rayos-X⁽⁴⁾.

A temperatura constante la solución de la ecuación (7) expresada en unidades Lalle es la siguiente:

$$I(k,t) = [I(k,0) - L(k)] e^{2R(k)t} + L(k) \quad (8a)$$

donde

$$L(k) = \frac{k_\beta T}{\Omega c(1-c)(f''+2k^2 K)} \quad (8b)$$

representa la distribución de intensidades correspondiente a la configuración de equilibrio para $T > T_s$.

Las modificaciones que introduce el término de fluctuaciones respecto a la formulación de Cahn son las siguientes

tes:

1) *corrimiento del "cross-over point"*

En efecto, la aparición de un punto adonde las curvas de scattering se crucen viene dado por la condición

$$I(k,0) - L(k) = 0$$

y esta se satisface necesariamente para un punto

$$k'_c > k_c$$

2) *Curvatura de los gráficos $\log I(k,t)$ vs t , y de $(1/k^2) \log |I(k,t)/I(k,0)|$ en función de k^2 .*

Un aspecto fundamental de la teoría de Cook es que la ecuación (7) puede describir la cinética de transformación de un sistema binario tanto adentro ($f'' < 0$) como afuera ($f'' > 0$) de la espinodal. A través del término de fluctuaciones puede dar cuenta del estado de "clustering" que existe en equilibrio a alta temperatura, como se ha comprobado en experiencias realizadas por encima de la temperatura crítica⁽¹⁴⁾.

III - MÉTODOS EXPERIMENTALES

Las muestras de vidrio de $PbO-B_2O_3-Al_2O_3$ han sido preparadas a partir de materiales puros (pro-análisis) mediante el método de enfriamiento por impacto (splat-cooling) descrito ya en un trabajo anterior⁽¹⁵⁾. El dispositivo experimental consiste fundamentalmente en dos bloques de cobre de superficies planas, uno fijo y otro móvil que puede ser accionado mediante un potente resorte. De esta manera,

vertiendo una cierta cantidad de material líquido entre los dos bloques y "disparando" sincronicamente el bloque móvil contra el fijo, se pueden obtener muestras ya listas para las experiencias de difusión de rayos-X. Su espesor se puede variar entre 0,1 y 0,4 mm, modificando de esta manera la velocidad de enfriamiento. La composición nominal de las muestras fue la siguiente: 15% PbO - 80% B₂O₃ - 5% Al₂O₃.

La obtención de las curvas de difusión de rayos-X a pequeños ángulos fue realizada con radiación CuK_α, utilizando un goniómetro comercial Rigaku, provisto de monocromador de grafito. Las condiciones de alineación fueron las siguientes:

<i>Ranuras</i>	<i>Ancho (mm)</i>	<i>Altura (mm)</i>	<i>Distancia al tubo de rayos-X (mm)</i>
R ₁	0,2	10	84
R ₂	0,1	10	311
R ₃	≈0,12	5	357
R ₄	.8	10	
R ₅	.6	5	690

La altura de la ranura R₃ fue limitada a 5mm con láminas de Ni a fin de aproximar el perfil vertical de intensidad del haz primario por una distribución gausseana en el plano de observación, Fig. 1. Esto permite la aplicación del método de Schmidt⁽¹⁷⁾ para corregir la aberración de las curvas experimentales introducida por el error de colimación.

Las intensidades han sido expresadas en unidades re-

lativas de acuerdo a la expresión:

$$I(k) = \frac{(I_m - T_r I_p) - b(1 - T_r)}{(I_0 \cdot 2 \cdot 10^{-2}) \cdot T_r \ln T_r} \quad (9)$$

donde

I_m = intensidad experimental difundida por la muestra

I_p = intensidad parásita

I_0 = intensidad del haz primario (unidades relativas)
y corresponde a una muestra patrón de carbono
vítreo para $2\theta = 1,9$ grados ($I_0 \approx 502$ c/s)

T_r = transmisión de la muestra

b = background electrónico ($\approx 0,2$ c/s)

De esta manera las medidas experimentales quedan normalizadas a la intensidad del haz primario y al espesor de las muestras.

IV - TRANSFORMACIONES A TEMPERATURA VARIABLE

El cálculo del término $I(k,0)$ que aparece en las ecuaciones (6) y (8a) nos plantea la necesidad de realizar algunas consideraciones previas. Ante todo debemos tener en cuenta que el estado recién templado es el resultado de una transformación no isotérmica, que comienza a la temperatura de homogenización T_0 y termina a temperatura ambiente. Es decir debemos analizar la evolución que experimenta el sistema ante un cambio de temperatura de varias centenas de grados, con una velocidad de enfriamiento que puede llegar a 10^5 °C/seg. Nuestro interés consiste fundamentalmente en determinar si una formulación cuya validez ha sido comprobada para reacciones entre estados metastables puede o no pro-

porcionar resultados comparables con lo que se observa experimentalmente en el caso de transformaciones a temperatura variable. Es decir nos preguntamos por ejemplo si existe alguna posibilidad de realizar una caracterización de la estructura del sistema en función de las condiciones de enfriamiento. Si en un modelo de zonas puede preverse el tamaño o la distancia entre las mismas, etc.

IV.1 - Resultados de Houston, Cahn y Hilliard

Para transformaciones que tienen lugar durante un proceso de enfriamiento continuo, la ecuación (1) no tiene solución analítica pues es necesario considerar la dependencia del factor de amplificación con la temperatura a través de los parámetros f'' y $\tilde{D}$. Teniendo esto en cuenta, la fórmula (6) debe escribirse ahora⁽⁹⁾

$$I(k, T) = I(k, T_k) \exp \left| 2 \int_{T_k}^T R(k, T) (-Q^{-1}) dT \right| \quad (10)$$

donde T_k es la temperatura para la cual la componente k comienza a ser inestable esto es:

$$f''(T_k) + 2Kk^2 = 0$$

y $Q = -\frac{dT}{dt}$ es la velocidad de enfriamiento.

La ecuación (10) ha sido resuelta para dos casos límites⁽⁹⁾.

a) enfriamientos rápidos. En este caso el análisis revela que cuando el sistema solo descompone parcialmente el número de onda k_m correspondiente al máximo de amplificación es independiente de la velocidad de enfriamiento Q y solo depende

de la concentración de la solución sólida considerada.

b) *Enfriamientos lentos*: cuando la descomposición llega a completarse durante el proceso, los resultados prevén que la posición del máximo de amplificación es poco dependiente de la velocidad de templado siguiendo una ley del tipo $k_m \sim Q^{1/n}$ con $n = 6$.

Finalmente cabe señalar que de acuerdo a la formulación original de esta teoría, no parece posible hacer una evaluación de la distribución inicial de intensidades $I(k,0)$ correspondiente al estado recién templado. De este tema nos ocuparemos en el punto siguiente.

IV.2 - Evaluación de la distribución de intensidades

IV.2.1 - La solución de la ecuación de Cook

Para comenzar nuestro análisis haremos las siguientes hipótesis:

- 1) Supondremos que el parámetro f'' depende linealmente con la temperatura, esto es aceptamos la validez de la ecuación (3).
- 2) La dependencia de la movilidad $M(k)$ con la temperatura es de forma exponencial a través de los coeficientes de autodifusión, fórmulas (4) y (5).
- 3) La distribución inicial de intensidades $I(k, T_0)$ correspondiente a la temperatura de homogenización vale:

$$I(k, T_0) = L(k, T_0)$$

- 4) El coeficiente K es en primera aproximación independiente de T .

En estas condiciones podemos expresar la solución de la ecuación (7) en términos de un desarrollo en série de Taylor, esto es

$$I(k,t) = I(k,T_0) + t \frac{\partial I}{\partial t} + \frac{t^2}{2!} \frac{\partial^2 I}{\partial t^2} + \dots \quad (11)$$

donde las derivadas sucesivas deben calcularse para $t=0$.

Veamos ahora algunas propiedades de la función $I(k,t)$:

1) puede demostrarse que la primera derivada (ecuación (7)) para $t=0$ es idénticamente nula para todo k , esto es:

$$\left. \frac{\partial I(k,t)}{\partial t} \right|_{t=0} \equiv 0$$

2) Para el caso de un enfriamiento continuo el signo de la derivada segunda depende del valor de k :

$$\left. \frac{\partial^2 I}{\partial t^2} \right|_{t=0} \begin{cases} > 0 \text{ si } k < k'_c \\ < 0 \text{ si } k > k'_c \end{cases}$$

3) En particular para $k=k'_c$ todas las derivadas sucesivas son nulas y por tanto de todos los términos de la serie (11) so lo queda el primero. La función intensidad vale entonces

$$I(k'_c, t) \equiv I(k'_c, T_0) \quad (12)$$

Esta intensidad crítica es constante, independiente de la temperatura y puede calcularse mediante la fórmula (8b). Dentro de esta aproximación su valor es una característica propria del sistema que depende de s'' , K y de la composición c . En base a estas propiedades vemos que la intensidad $I(k,t)$ será una función creciente para $k > k'_c$ y decreciente para $k < k'_c$. El valor del número de onda crítico k'_c debe cumplir

con la condición

$$- s''T_s + 2k^2K = 0 \quad (13)$$

IV.2.2 - Método de cálculo

La inclusión del término de fluctuaciones no solo introduce las modificaciones que se acaban de señalar sino que además en los casos que la ecuación (7) puede ser resuelta, brinda la posibilidad de calcular el espectro de intensidadés al final del enfriamiento. Esto se debe a que en la formulación de Cook queda bien definida la intensidad asociada al estado inicial, mientras esta condición de contorno no surge explícitamente del análisis de HCH⁽⁹⁾.

La solución numérica de la ecuación (7) es en principio posible pues se trata de una ecuación diferencial de primer orden de la forma

$$\frac{\partial y}{\partial x} = f(x,y)$$

con la condición de contorno $y_0 = y(x_0)$, y puede resolverse fácilmente utilizando el método iterativo de Runge-Kuta⁽¹⁵⁾. Dividiendo el rango de integración de la variable independiente en un número apropiado de intervalos $x_0, x_1, x_2 \dots x_i$, etc., el valor de la función y_{i+1} vale

$$y_{i+1} = y_i + \frac{1}{6} (T_1 + 2T_2 + 2T_3 + T_4)$$

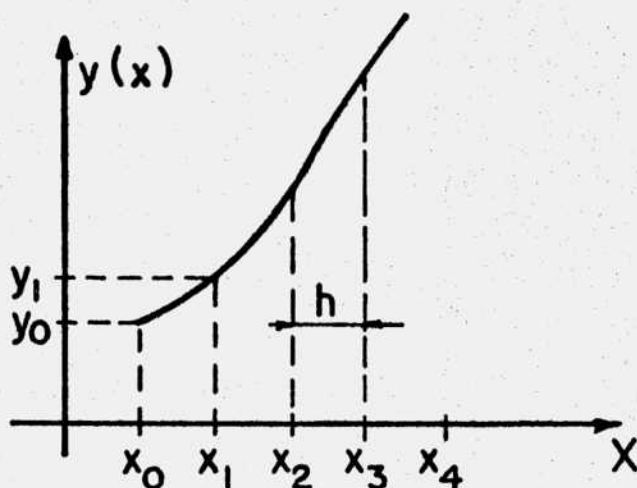
donde

$$T_1 = f(x_i, y_i)$$

$$T_2 = f(x_i + h/2; y_i + T_1/2)$$

$$T_3 = f(x_i + h/2, y_i + T_2/2)$$

$$T_4 = f(x_i + h, y_i + T_3)$$



Eligiendo convenientemente el paso de integración h y repitiendo iterativamente este cálculo, se puede obtener los valores numéricos de la función $y(x)$. La precisión del método es tal que para cada punto x_i se obtiene el valor de la función $y(x_i)$ aproximado exactamente hasta el cuarto término de su desarrollo en serie de Taylor alrededor del punto x_i .

V - ANÁLISIS DEL SISTEMA $PbO-B_2O_3-Al_2O_3$

V.1 - La ecuación diferencial

La descomposición itotérmica de este sistema ha sido estudiada en primer lugar por Zarzycki y Naudin⁽⁵⁾ y mas re

cientemente por Craievich⁽⁶⁾. El sistema es particularmente favorable para su estudio con rayos-X debido a la marcada diferencia de número atómico de sus componentes.

Si bien en estos trabajos las medidas de intensidades no han sido realizadas en escala absoluta, el análisis de estos resultados revela con toda evidencia que existe un buen acuerdo con la formulación teórica de Cook, mostrando un conjunto de características que solo pueden ser explicadas en función del término de fluctuaciones. En particular en el trabajo de Craievich⁽⁶⁾ la curvatura de los gráficos $\log I(k,t)$ vs t para grandes valores de k es una prueba evidente de la validez de la ecuación (7).

A los efectos de nuestro cálculo es importante destacar los siguientes resultados:

a) los gráficos $\tilde{D}T/(T-T_s)$ versus $1/T$ son lineales, lo cual revela efectivamente una dependencia exponencial del coeficiente de interdifusión con la temperatura. La energía de activación resulta $E = 76 \text{ k cal/mol}$ ^(5,13).

b) La dependencia de k_m con la temperatura también es lineal y de acuerdo con la expresión siguiente (Ref.13)

$$k_m^2 = \frac{1}{4K/s''} (T-T_s)$$

se obtiene

$$K/s'' = - 1,65 \times 10^{12} \text{ cm}^2 \text{ } ^\circ\text{K}$$

y

$$T_s = 798 \text{ } ^\circ\text{K}$$

Este resultado prueba que para este sistema la dependencia de f'' con la temperatura es una hipótesis aceptable. Con estos valores podemos calcular el número de onda crítica k'_c . Recordando la ecuación (13) obtenemos

$$k'_c = 0.155 \text{ \AA}^{-1} \quad (2\theta = 2.15 \text{ grados para } K_\alpha \text{Cu})$$

Finalmente, como el parámetro s'' no es una cantidad conocida supondremos que para nuestro sistema es válido el modelo de la solución regular, es decir la entropía de mezcla corresponde a la una solución ideal. Para este caso s'' vale:

$$s'' = - \frac{k_B}{\Omega c(1-c)} \quad (14)$$

En estas condiciones reemplazando las ecuaciones (3) y (14) en (7) y (8b) obtenemos

$$\frac{\partial I}{\partial t} = - \frac{\tilde{D}T}{T-T_s} k^2 \{ |T-T_s - 2k^2(K/s'')| \frac{I}{T} - 1 \} \quad (15)$$

y

$$L(k) = \frac{T_o - T_s}{T_o - T_s - 2k^2(K/s'')} \quad (16)$$

De manera que todo el problema ha quedado planteado en función de los parámetros $\tilde{D}$, T y K/s'' .

V.2 - Resultados del cálculo

La integral de la ecuación (14) ha sido calculada numéricamente como hemos dicho por medio del método de Runge-Kuta, con un computador Digital PDP 11. El programa de cál

culo se incluye al final del texto. Se ha tratado de simular la descomposición que experimental el sistema durante la preparación de muestras por el método de enfriamiento por impacto, a partir del material fundido a alta temperatura, hasta alcanzar la temperatura ambiente. El resumen de hipótesis y condiciones generales para el cálculo de las intensidades es el siguiente:

- a) dependencia lineal de f'' con la temperatura, ecuación (3)
- b) se supone válido el modelo de la solución regular, ecuación (14)

c) $K/s'' = -1,65 \times 10^{12} \text{ cm}^2 \text{ } ^\circ\text{K}$ (Ref.(13))

$$\tilde{D} = D_0 e^{-E/k_B T} \quad \text{con} \quad D_0 = 10^8 \text{ cm}^2/\text{seg}$$

$$E = 76 \times 10^3 \text{ cal/mol}$$

d) temperatura inicial $T_0 = 1000^\circ\text{K}$

temperatura final $T_F = 300^\circ\text{K}$

régimen de enfriamiento: lineal

velocidades de enfriamiento: $10^3 - 2 \times 10^3 - 5 \times 10^3$
 $10^4 - 2 \times 10^4 - 5 \times 10^4 \text{ } ^\circ\text{C/seg}$

En la Fig.2 se han representado las curvas de intensidad $I(k, T_F)$ en unidades LaUe para las velocidades de enfriamiento que se indican en la misma. Vemos que las curvas presentan un máximo de intensidad para $k \approx 0,025 \text{ \AA}^{-1}$ es decir existe una banda de componentes del espectro que ha recibido amplificación máxima. Este máximo de difusión crece y se desplaza hacia valores menores de k cuando disminuye la velocidad de enfriamiento.

Sin embargo la posición del máximo de intensidad no corresponde exactamente a la componente del espectro que

recibe máxima amplificación. El verdadero valor de k_m es siempre mayor y se puede determinar con mayor precisión graficando la cantidad $\ln|I(k,T_F)/I(k,T_O)|$ en función de k y determinando el máximo de esas curvas. Los valores obtenidos a partir de la Fig.3 están detallados en la Tabla I.

TABLA I

Q (°C/seg)	h_m (Åx10 ⁻³)	I(h _m ,T _F) (u.L.)
10 ³	5.00	8,31
2x10 ³	5.375	7,37
5x10 ³	5.875	6,47
10 ⁴	6.250	5,88
2x10 ⁴	6.750	5,33
5x10 ⁴	7.50	4.68

A partir de estos resultados hemos representado en la Fig.4 el $\log(h_m \times 10^3)$ en función de $\log(-Q)$. Allí se puede observar que dentro del error de cálculo los puntos representados siguen una ley lineal con pendiente 1/10.

Aquí vemos pues que análogamente a lo previsto por la teoría de HCH dependencia de k_m (o h_m) en función de Q puede expresarse, a menos de una constante, en la forma de $k_m \sim Q^{1/n}$ con la diferencia que en nuestro caso el valor del exponent 1/n resulta 1/10 en vez de 1/6. Dentro de las aproximaciones realizadas, nuestro cálculo prevé una varia -

ción mas lenta de la posición del máximo de amplificación con las condiciones de enfriamiento.

En la búsqueda de relaciones empíricas que nos permitan caracterizar la estructura en función del tratamiento térmico hemos representado $\ln \ln I(h_m, T_F)$ en función del $\log Q$ en la Fig.5 y en función de h_m en la Fig.6. Si bien estos resultados no han sido completamente analizados, podemos observar en estos gráficos que la dependencia entre las cantidades representadas es estrictamente lineal. Esta propiedad podría tomarse en principio como punto de partida en el análisis de la separación de fases durante un proceso de enfriamiento continuo.

De las Figs. 4,5 y 6 es inmediato que podemos escribir las siguientes relaciones:

$$\log h_m = \frac{1}{n} \log (-Q) + H_1 \quad (17a)$$

$$\ln \ln I(h_m, T_F) = m \log (-Q) + H_2 \quad (17b)$$

$$\ln \ln I(h_m, T_F) = a \log h_m + H_3 \quad (17c)$$

donde $1/n, m$ y a son las pendientes de las rectas y H_1, H_2 y H_3 los correspondientes ordenadas al origen.

En particular la relación (17c) podría ser bastante mas importante que las otras dos ya que tanto $I(h_m, T_F)$ como h_m son cantidades directamente medibles en una experiencia de difusión de rayos-X a pequeños ángulos. Por el contrario la velocidad de enfriamiento Q es un parámetro cuya medida experimental no es posible en general y esta dificultad hace que las relaciones (17a) y (17b) puedan tener una aplicación muy limitada.

Es importante señalar sin embargo que la relación (17c) resume de alguna manera a las otras dos pues es inmediato comprobar que

$$a = (m \times n) \times 0,4342$$

y en nuestro caso particular resulta:

$$n \approx 10,5 \quad -m = 0,179 \quad -a = 0,77$$

Si bien el significado pendiente "a" no ha sido analizado completamente, mas adelante veremos que su valor puede estar vinculado con el mecanismo de relajación de defectos (vacancias por ejemplo) que modifica la movilidad atómica durante el proceso de difusión.

VI - ANÁLISIS EXPERIMENTAL DEL SISTEMA $PbO-B_2O_3-Al_2O_3$

VI.1 - Observaciones Preliminares

El estudio de la separación de fases durante procesos no isotérmicos tiene particular importancia en el caso de sistemas vítreos pues tanto la fabricación como la conformación de estos materiales se realiza a alta temperatura y por tanto muchas de sus propiedades son el resultado de un proceso de enfriamiento continuo.

La idea inicial de este trabajo fue realizar una comprobación experimental de la ley $k_m \sim Q^{1/6}$, según la formulación de HCH⁽⁹⁾ De acuerdo con el análisis realizado por Craievich⁽¹⁶⁾ las condiciones de enfriamiento podrían caracterizarse en función la geometría de las muestras. Por ejemplo, la velocidad de enfriamiento depende del espesor de las

mismas y en principio puede usarse este parámetro para determinar las condiciones de templado.

Sin embargo nuestras experiencias preliminares de rayos-X mostraron que no es válido caracterizar el tratamiento térmico de esta manera debido a que las condiciones experimentales de preparación de muestras no resultaban totalmente reproducibles. En efecto, se encontraron resultados distintos en muestras preparadas de la misma manera. Después de analizar un conjunto de 17 muestras encontramos los resultados siguientes:

- 1) Muestras de espesores iguales pueden alcanzar grados de descomposición sensiblemente distintos.
- 2) Las muestras no son totalmente homogéneas pues la intensidad difundida para distintos puntos de la misma experimenta variaciones hasta de un 30%.

Estas experiencias fueron realizadas determinando la curva de difusión alrededor del máximo, esto es para valores de 2θ comprendidos entre 0,2 y 0,5 grados. Ante las dificultades encontradas para hacer una evaluación de la velocidad de templado, fue necesario reorientar la investigación hacia un estudio del problema en función de resultados de difusión de rayos-X a pequeños ángulos exclusivamente.

VI.2 - Resultados y discusión

De las muestras analizadas inicialmente se seleccionó un conjunto de seis cubriendo de esta manera un amplio rango de velocidades de enfriamiento. En la Fig.7 se muestran las curvas de difusión de rayos-X correspondientes a las muestras 1,4,5 y 6 normalizadas al espesor y a la intensidad

del haz primario. Se puede observar que el perfil de intensidades se caracteriza por la presencia de un máximo ubicado entre 0.3 y 0.5 grados en 2θ .

En la tabla 2 se detallan los valores de la intensidad máxima normalizada y la transmisión T_r correspondiente a cada muestra. Como se puede observar no existe una correlation directa entre estas cantidades y por tanto entre $I_{\max}$ y el espesor de cada muestra.

Muestra	$I_{\max}$	T_r
1	10.0	0.40
2	14.30	0.26
3	25.9	0,36
4	29,8	0,24
5	79,0	0,19
6	192.0	0,10

TABLA 2

En la Fig.8 se muestran las cuatro primeras curvas corregidas del error de colimación.

Ahora bien, como las intensidades no han sido medidas en unidades absolutas, la comparación directa de estos resultados con las curvas calculadas no es posible. Por tanto deberemos concentrar nuestro análisis a los valores de los máximos de intensidad y a su posición angular.

La existencia de un máximo de intensidad puede interpretarse de distintas maneras según el modelo que se adopte. De acuerdo a la teoría de Cahn, como hemos visto, ello signific

fica que dentro del espectro de ondas de concentración existe un rango de componentes que recibe máxima amplificación durante el enfriamiento, dando lugar al desarrollo de una estructura modulada de longitud de onda $\Lambda \approx 2\pi/k_m$. Para nuestro caso obtenemos los siguientes valores:

curva nº 1 (Fig.8) $\Lambda = 150 \text{ \AA}$

curva calculada ($V = 2 \times 10^4 \text{ }^\circ\text{C/seg}$) $\Lambda = 250 \text{ \AA}$

Es importante señalar que de acuerdo a las medidas realizadas por Craievich⁽¹⁶⁾ la velocidad de enfriamiento de una muestra de $\approx 0.1 \text{ mm}$ de espesor (curva 1) sería del orden de $2,3 \times 10^4 \text{ }^\circ\text{C/seg}$. Por tanto las dos curvas corresponden en principio al mismo tratamiento térmico.

Se puede observar en la Fig.8 que las curvas de difusión no se cortan en un único punto como predice la teoría y que el "cross-over" se desplaza sistemáticamente hacia valores menores de k cuando disminuye la velocidad de enfriamiento. Este comportamiento, que se puede observar también en experiencias isotérmicas, puede ser debido en principio a la aproximación de la teoría pues su validez está limitada como hemos dicho, a las primeras etapas de transformación. Es importante señalar sin embargo que las curvas 1 y 2 se cortan en el punto $k = 0,142 \text{ \AA}^{-1}$, valor muy próximo al que habíamos calculado $k'_c = 0,155 \text{ \AA}^{-1}$.

En la Fig.9 se ha representado el $\ln \ln I(h_m, T_F)$ en función de $\ln(h_m \times 10^3)$. Como hicimos anteriormente, los valores de h_m han sido determinados a partir del máximo de la relación $I(h, T_F)/I(h, T_0)$. Para este cálculo se ha supuesto la existencia de un único "cross-over point" para el cual vale $k'_c = 0,155 \text{ \AA}^{-1}$ y $I(k'_c, T_0) = 1 \text{ u.L.}$

Podemos observar en esta figura que a menos del punto que corresponde a la curva nº 6 todos los demás, dentro de los errores experimentales, responden a una relación lineal con pendiente $a = 0,92$. Este valor resulta un poco mas alto que el calculado $a = 0,77$ (Fig.6). Esta diferencia corresponde a una discrepancia considerable entre las intensidades calculadas y los valores experimentales concluyendo que las intensidades observadas crecen mucho mas rápido de lo que prevé nuestro cálculo. Esto se debe probablemente a una modificación de los coeficientes de difusión asociada a una sobresaturación de defectos durante el enfriamiento, que modifica sensiblemente la movibilidad atómica. Este factor que ha sido analizado por Craievich⁽¹⁸⁾ con bastante detalle, no ha sido tenido en cuenta en nuestros cálculos de simulación pues los datos utilizados provienen de experiencias de descomposición isotérmica .

VII - ANÁLISIS DEL SISTEMA Al-Zn

VII.1 - Cálculo de las intensidades

Para el análisis de la aleación Al-Zn durante el enfriamiento continuo se cuenta con un conocimiento bastante amplio sobre el sistema, un volumen considerable de resultados experimentales y con un conjunto de datos termodinámicos que son imprescindibles para este estudio.

Para resolver numericamente la ecuación (7) supondremos válidas las mismas hipótesis que antes esto es formulas 3,4,5,8b,12 y 13 aunque no será necesaria la hipótesis de solución ideal. Debemos suponer aqui que el proceso de difusión se lleva a cabo mediante un mecanismo de intercambio de

vacancias y que la energía de activación E asociada al proceso puede expresarse como la suma de la energía de formación y movimiento de una vacancia, esto es $E = E_f + E_m$. De esta manera el factor exponencial de la fórmula 5 toma los valores:

$$\exp \left| -(E_f + E_m)/k_{\beta} T \right| \quad (18)$$

si la concentración de vacancias alcanza el valor de equilibrio a cada temperatura, y

$$\exp (-E_f/k T_0) \exp(-E_m/k_{\beta} T) \quad (19)$$

si esta concentración permanece constante, caso que corresponde a un decaimiento nulo de vacancias.

En la tabla 3 se muestran los valores de todos los parámetros que han sido utilizados en el cálculo (11)

TABLA 3

composición atómica	$c = 0.15$
parámetro de red	$a = 4,027 \text{ \AA}$
volumen atómico	$\Omega = 1,6326 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$
parámetro de entropía	$s'' = 1,42 \times 10^7 \text{ erg}^{\circ}\text{K/cm}^3$
temperatura espinodal	$T_s = 457^{\circ}\text{K}$
coef. del término de grad.	$K = 1,24 \times 10^{-6} \text{ erg/cm}$
factor de frecuencia	$D_0 = 0,125 \text{ cm}^2/\text{seg}$
energías de formación y movimiento de una vacancia	$E_f = 1,5770 \cdot 10^4 \text{ cal/mol}$

$$\begin{aligned} E_m &= 8,69 \cdot 10^3 \text{ cal/mol} \\ \text{Término de energía elástica } 2n^2Y &= 1,28 \times 10^9 \text{ erg/cm}^3 \end{aligned}$$

Si bien de s'' no coincide con los valores termodinámicos tabulados (19), el valor utilizado ha sido obtenido directamente en experiencias de descomposición isotérmica a -45°C (4). En cuanto a T_s el valor calculado anteriormente (2) es $T_s = 448^\circ\text{K}$.

El cálculo ha sido realizado suponiendo un régimen de enfriamiento lineal, tratando de simular la descomposición que experimenta la aleación Al-Zn durante el enfriamiento, al ser templada de 400°C a -45°C , esto es reflejando condiciones experimentales reales (4). Se han considerado los dos casos: vacancias totalmente retenidas y concentración de vacancias en equilibrio.

Para el primer caso (fórmula (19)) las curvas de intensidad $I(k, T_F)$ expresadas en unidades Laue están representadas en la Fig.10 para las velocidades de enfriamiento que se indican. También se muestra la distribución $I(k, T_0)$ correspondiente al estado inicial a alta temperatura. Como se puede observar las curvas presentan un máximo de intensidad característico, correspondiente a la banda de componentes que crece mas rápido. Para la máxima velocidad de enfriamiento, $V = 10^5 \text{ }^\circ\text{C/seg}$, el máximo corresponde a una longitud de onda $\lambda \approx 50 \text{ \AA}$, que es del mismo orden que el que se observa experimentalmente, como veremos en seguida. A partir de estas curvas se ha realizado un análisis totalmente análogo al caso anterior, con la diferencia que aqui se ha podido avanzar un poco mas respecto a la función que cumple

la concentración de vacancias durante el proceso de descomposición.

Los resultados obtenidos a partir de las Figs. 10 a 14 de detallan en las tablas 4 y 5

TABLA 4

V (°C/seg)	Vacancias retenidas		Vacancias en equilib.	
	$\frac{h_m}{A^{-1} \times 10^{-3}}$	$I(h_m T_F)$ (u.L.)	$\frac{h_m}{A^{-1} \times 10^{-3}}$	$I(h_m T_F)$ (u.L.)
10^3	19.5	91,50	19.5	15.19
$5 \cdot 10^3$	21.0	39.46	21.5	13.29
10^4	22.0	30.71	22.5	12.59
$5 \cdot 10^4$	25.0	19.62	25.5	11.14
10^5	26,0	16,91	27.5	10.52

TABLA 5

	1/n	-m	-a
vacancias retenidas	1/13.5		1.16
vacancias en equilibrio	1/13.5	0.78	0.63

Del análisis de estos resultados podemos decir que la cinética de transformación está caracterizada por las siguientes propiedades:

a) La posición del máximo de intensidad de las curvas de di

fusión es muy poco dependiente de la velocidad de enfriamiento.

b) La dependencia de k_m con Q se puede expresar a menos de una constante en la forma $k_m \sim Q^{1/n}$, resultando para nuestro caso $n=13,5$. El valor del exponente resulta aquí también mas pequeño que el previsto por HCH.

c) La concentración de vacancias no influye de manera sensible sobre el valor de $1/n$ pero si sobre la pendiente "a" de las rectas de la Fig.13.

d) Los valores de k_m son siempre mayores en el caso de decaimiento en equilibrio de vacancias resultado que coincide con los cálculos de HCH. Las intensidades, como es de esperar, resultan sistemáticamente menores en este caso, Fig. 14.

VII.2 - Análisis de resultados experimentales existentes

Como ya hemos dicho antes, la cinética de pre-precipitación de la aleación Al-Zn ha sido estudiada por varios autores^(2,3,4). Sin embargo, en la mayoría de los casos las experiencias han sido realizadas para estudiar su descomposición isotérmica y solo en pocas oportunidades se ha analizado la descomposición en función de un proceso de enfriamiento continuo. No obstante es importante señalar que las experiencias a temperatura constante proporcionan una información muy importante sobre dicho proceso, pues el valor del coeficiente de difusión asociado a la transformación isotérmica depende directamente del mecanismo de relajación de defectos que tiene lugar durante el enfriamiento.

Aleación Al-15% at. Zn⁽⁴⁾

En la Fig. 15 se muestra la distribución de intensidad de rayos-X (SAXS) expresada en unidades Latte correspondiente al estado recién templado. La muestra ha sido homogenizada a 400°C y templada en un baño a -55°C, con una velocidad de enfriamiento del orden de 10^5 °C/seg. Puede observarse que la curva presenta un máximo $I_{\max} \approx 17$ unidades Latte para un valor de $h \approx 32 \text{ \AA}^{-1} \times 10^{-3}$ lo cual corresponde a una modulación con longitud de onda $\Lambda \approx 30 \text{ \AA}$.

El estudio de la cinética de transformación de esta aleación a -45°C indica que el valor del coeficiente de difusión asociado es 10^9 veces mayor que aquel que corresponde al estado de equilibrio a esa temperatura. Esta diferencia puede explicarse satisfactoriamente suponiendo que una fracción importante de vacancias en equilibrio a alta temperatura son retenidas durante el enfriamiento, produciendo un aumento considerable de la movilidad atómica. Vemos aquí que la hipótesis de vacancias retenidas se ve claramente satisfecha en este caso y por tanto la curva experimental debe compararse con los resultados de la Fig. 10 y en particular con la curva correspondiente a $V = 10^5$ °C/seg.

En un primer análisis y dentro de la aproximación del cálculo, encontramos que los valores de la intensidad máxima son coincidentes y que la posición de estos máximos están dentro del mismo rango de valores de h . Ahora bien, en la comparación de la curva experimental y la calculada debe tenerse en cuenta lo siguiente:

1) la coincidencia de las curvas para grandes valores de h

no constituye un criterio de evaluación pues cuando h se aproxima al valor crítico h'_c la intensidad $I(k,T)$ es independiente de la temperatura.

2) La comparación de las curvas debe realizarse por tanto alrededor del máximo de difusión donde puede considerarse que el valor de la intensidad es fuertemente dependiente con T .

3) La velocidad real de enfriamiento no es constante como se ha supuesto en el cálculo sino que disminuye sensiblemente cuando se alcanzan las temperaturas menores. Un cálculo preliminar para simular este efecto⁽⁴⁾ haciendo una aproximación de la curva de enfriamiento con tres velocidades distintas, mostró que la distribución de intensidades se ve poco afectada, con un máximo de difusión algo mas intenso y corrido hacia valores mayores de h .

Dentro de este marco de consideración puede afirmarse que la curva de intensidad calculada es comparable con la curva experimental ya que ambas corresponden en buen grado a los mismos parámetros que caracterizan la estructura de fases de nuestro sistema.

VIII - CONCLUSIONES

Se ha encontrado que para sistemas que descomponen espinodalmente, las teorías de Cahn⁽⁷⁾ y Cook⁽⁸⁾ pueden utilizarse con éxito para describir el proceso de separación de fases durante el enfriamiento continuo. La resolución numérica de la ecuación de Cook (ecuación (7)) ha sido realizada para los sistemas $PbO-B_2O_3-Al_2O_3$ y $Al-Zn$ utilizando parámetros termodinámicos obtenidos en experiencias de descomposición isotérmica.

El cálculo de la distribución de intensidades ha permitido conocer nuevas propiedades del proceso de descomposición y en particular algunas de ellas concuerdan con el análisis en HCH.

Los resultados obtenidos experimentalmente en estos sistemas son consistentes con la teoría en un buen grado de aproximación, aunque el análisis debe limitarse estrictamente a las primeras etapas. El estudio del $\ln I(k_m T_F)$ en función de k_m (Figs. 6, 9 y 14) puede ser de particular importancia para caracterizar el comportamiento de un sistema durante la transformación.

REFERENCIAS

1. A.Bonfiglioli y A.Guinier, Acta Met. 14, 1025 (1966).
2. K.Rundman Y J.E.Hilliard, Acta Met. 15, 1025 (1967).
3. S.Agarwal y H.Herman, Scripta Met. 7, 503 (1973).
4. R.J.Acuña y A.F.Bonfiglioli, Acta Met. 22, 399 (1974).
5. J.Zarzycki y F.Nadin, J.Non Cryst. Solids, 1, 215 (1969).
6. A.Craievich, Phys.and Chem. of Glasses, 16, 133 (1975).
7. J.W.Cahn, J.Chem.Phys. 42, 93 (1965).
8. H.E.Cook, Acta Met., 18, 297 (1970).
9. E.L.Houston, J.W.Cahn y J.E.Hilliard, Acta Met., 14, 1053 (1966)
10. K.Rundman, Tesis Doctoral, Northwestern University, Illinois, USA, 1967.
11. R.J.Acuña, Tesis Doctoral, Universidad de Córdoba, Argentina, 1971.
12. R.J.Acuña, F.Alvarez Rojas, 4º Congreso del Grupo Iberoamericano de Cristalografia, Campinas, SP, Brasil, 1975
13. H.E.Hilliard, "Phase Transformation", editado por H.I. Aaronson, A.S.M., Metals Park, Ohio, 1970.
14. J. Zarzycki y F.Nadin, J. of Non-Cryst.Solids, 5, 415 (1971).
15. F.B.Hildebrand, "Introduction to Numerical Analysis", McGraw-Hill, New York, 1956.
16. A.Craievich, Tesis de Libre Docente, Instituto de Física y Química de São Carlos, USP, 1975.
17. P.W.Schmidt, J.Appl.Cryst. 7, 439 (1974).
18. A.Craievich, Phys.Stat.Solidi(a), 28, 609 (1975).
19. R.Hultgren, R.L.Orr, P.D.Anderson y K.K.Kelley, "Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys" John Wiley (1963).

```

0001  IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
0002  READ(1,10,END=120) V,0,N
0003  READ(1,20) J0,JF,JJ,00H
0004  D0=-1.1594465E3
0005  D=76.163
0006  CKS=-1.05E-12
0007  TS=7980.
0008  T0=1965
0009  P=1.314159
0010  WRITE(2,30) V,0,N
0011  WRITE(2,40) 00,3,CKS,T0,TS
0012  OH=FLUAT(J0)
0013  DO 70 J=J0,JF,JJ
0014  AK=2*PI*OH*1.65
0015  BO=AK*AK
0016  X=0.
0017  T=0.
0018  F10=T/(T-TS)-2*CKS*AB)
0019  F1=F10
0020  DO 20 LU=1,N
0021  C
0022  CALCULO DE T1
0023  F1=F10
0024  F10=0.5*EXP(-D/(T-TS))+2*AB
0025  F10=(F1-TS)-2*CKS*AB)*F1/T)-1
0026  C
0027  CALCULO DE T2
0028  F1=F10+T1/2
0029  X=X+0.5
0030  T=T0-X*V*0.
0031  F10=0.5*EXP(-D/(T-TS))+2*AB
0032  F10=(F1-TS)-2*CKS*AB)*F1/T)-1
0033  IF(T2)100,102,102
0034  C
0035  CONTINUE
0036  CALCULO DE T3
0037  F1=F10+T2/2
0038  F10=(F1-TS)-2*CKS*AB)*F1/T)-1
0039  T3=0.5*F10
0040  IF(T3)100,103,103
0041  C
0042  CONTINUE
0043  CALCULO DE T4
0044  F1=F10+T3
0045  X=X+0.5
0046  T=T0-X*V*0.
0047  F10=0.5*EXP(-D/(T-TS))+2*AB
0048  F10=(F1-TS)-2*CKS*AB)*F1/T)-1
0049  T4=0.5*F10
0050  IF(T4)100,104,104
0051  C
0052  CONTINUE
0053  F10=F10+(T1+2*T2+2*T3+T4)/6
0054  CONTINUE
0055  F10=F10/F10
0056  WRITE(2,50) OH,F10,F10,ROK,T
0057  OH=OH+00H

```

V - velocidad de enfriamiento (°C/seg.)
 D - paso de integración (seg)
 N - número total de pasos de integración
 J0,JF - valor inicial y final de la variable h
 JJ - igual a la unidad
 DDH - intervalo entre un valor de h y el siguiente
 D0 - término de de frecuencia D₀ del coeficiente de difusión.
 Q - energía de activación E
 CKS - relación K/s".
 T0 - temperatura inicial
 TS - temperatura espinodal
 R - constante de los gases ideales.

FORTRAN IV V010-02
CORE=08K, UIC=(222,222)

MON 01-NOV-76 13:33:43

RYNM,RYNM/LI:1=RYNM.FIN/SP PAGE 002

```

0053 70 CONTINUE
0054 10 FORMAT(2E10.4,5X,15)
0055 20 FORMAT(3I4,4X,F6.3)
0056 30 FORMAT(4X,6H V = E13.6,5X,6H N = 15//)
0057 40 FORMAT(4X,6H Q = E13.6,5X,6H CKS = E13.6,
    15X,6H TS = F8.3//)
0058 50 FORMAT(10X,F5.2,5X,E16.6,5X,E16.6,10X,F8.3//)
0059 100 STOP
0060 END

```

V = 0.220000E 05 Q = 0.520000E-04 N = 700

Q2 = -0.146950E 09 Q = 0.760000E 05 CKS = -0.165000E-11 T0 = 1000.000 TS = 798.000

1.00	0.491877E 01	0.520942E 01	0.105909E 01	300.000
2.00	0.482600E 01	0.565291E 01	0.117135E 01	300.000
3.00	0.467891E 01	0.591877E 01	0.126499E 01	300.000
4.00	0.448743E 01	0.596616E 01	0.132953E 01	300.000
5.00	0.426313E 01	0.583832E 01	0.136949E 01	300.000
6.00	0.401767E 01	0.558067E 01	0.138903E 01	300.000
7.00	0.375171E 01	0.523642E 01	0.139203E 01	300.000

-33-

$h \times 10^3$

$I(h, T_0)$

$I(h, T_F)$

I/I_0

T_F

INDICE DE FIGURAS

FIGURA 1

Perfil vertical de intensidad del haz primario determinado en el plano de observación. La distribución debe ser aproximada por una curva gausseana de acuerdo con el método de Schmidt (17) para corregir las curvas de difusión de rayos-X.

FIGURA 2

Curvas de difusión de rayos-X calculadas por integración numérica de la ecuación 7, para el sistema $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. Se ha supuesto un régimen de enfriamiento lineal en 1000 y 300°C.

FIGURA 3

Determinación del número de onda k_m para distintas velocidades de templado. El valor de k_m es siempre mayor que aquel que corresponde al máximo de las curvas de difusión.

FIGURA 4

Variación del máximo de amplificación en función de la velocidad de enfriamiento. El cálculo prevé una dependencia mas debil ($n=10.5$) de k_m con el tratamiento térmico, en comparación con el análisis de HCH⁽⁹⁾.

FIGURA 5

Variación del $\ln \ln I(h_m, T_F)$ en función de $\log(-\dot{\theta})$. La relación resulta estrictamente lineal dentro de todo el rango de velocidades de enfriamiento estudiadas.

FIGURA 6

Variación del $\ln \ln I(h_m, T_F)$ versus $\ln (h_m \times 10^3)$. La dependencia lineal entre estas cantidades y la pendiente de la recta es una característica del comportamiento del sistema durante el enfriamiento continuo.

FIGURA 7

Curvas experimentales de difusión de rayos-X a pequeños ángulos para el sistema $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. Las intensidades han sido normalizadas al espesor de las muestras y a la intensidad del haz primario.

FIGURA 8

Curvas de difusión de rayos-X corregidas del error de colimación mediante el método de Schmidt (17).

FIGURA 9

Variación experimental de $\ln \ln I(h_m, T_F)$ vs. $\ln (h_m \times 10^3)$. A menos del punto correspondiente a la menor velocidad de enfriamiento, los valores obtenidos corresponden a una recta de pendiente $a = -0.92$.

FIGURA 10

Curvas correspondiente al estado recién templado, calculadas por integración numérica de la ecuación 7 para la aleación Al-15%at.Zn. Se ha supuesto un régimen de enfriamiento lineal entre 400 y -55°C, con velocidades comprendidas entre 10^3 y 10^5 °C/seg. Los parámetros termodinámicos corresponden a los ya utilizados anteriormente (4).

FIGURA 11

Factor de amplificación para distintas velocidades de templado. La dependencia de h_m con las condiciones de enfriamiento es mas debil que lo previsto por HCH⁽⁹⁾. Nuestro cálculo también prevé que para vacancias totalmente retenidas el valor de h_m (o de k_m) es sistemáticamente mayor.

FIGURA 13

Influencia de la velocidad de templado sobre la intensidad correspondiente al máximo de amplificación. Sepuede observar la influencia de la concentración de vacancias sobre la variación de las intensidades.

FIGURA 14

Variación de $\ln \ln I(h_m, T_F)$ versus h_m . La variación de la intensidad es mas fuerte para el caso de vacancias

totalmente retenidas. El punto correspondiente a la menor velocidad de templado ($V=10^3$ °C/seg) se aparta sensiblemente de la relación lineal.

FIGURA 15

Curva experimental de difusión de rayos X a pequeños ángulos correspondiente a la aleación Al-15%at.Zn recién templada, corregida del error de colimación y expresada en unidades absolutas.

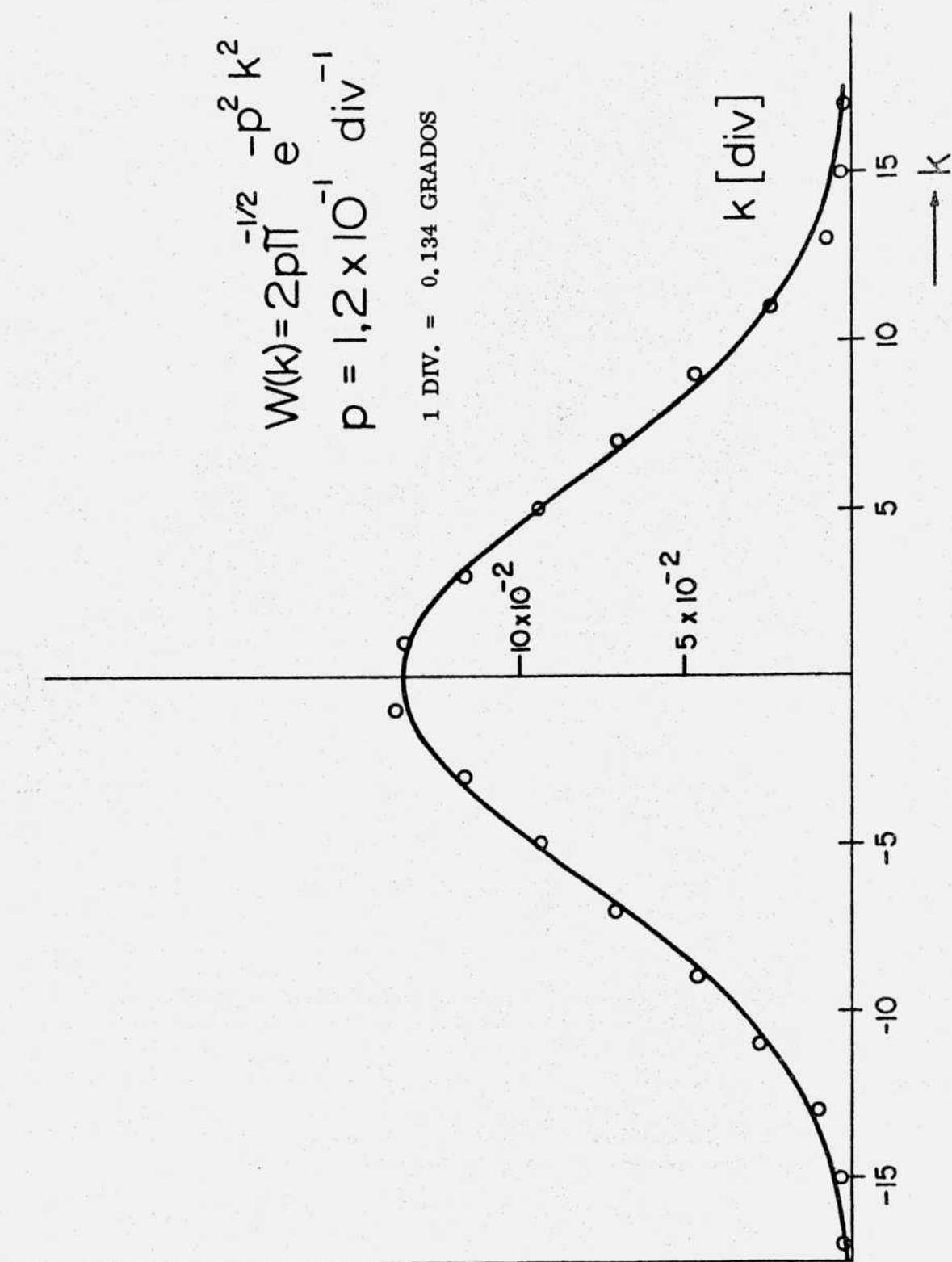


FIGURA 1

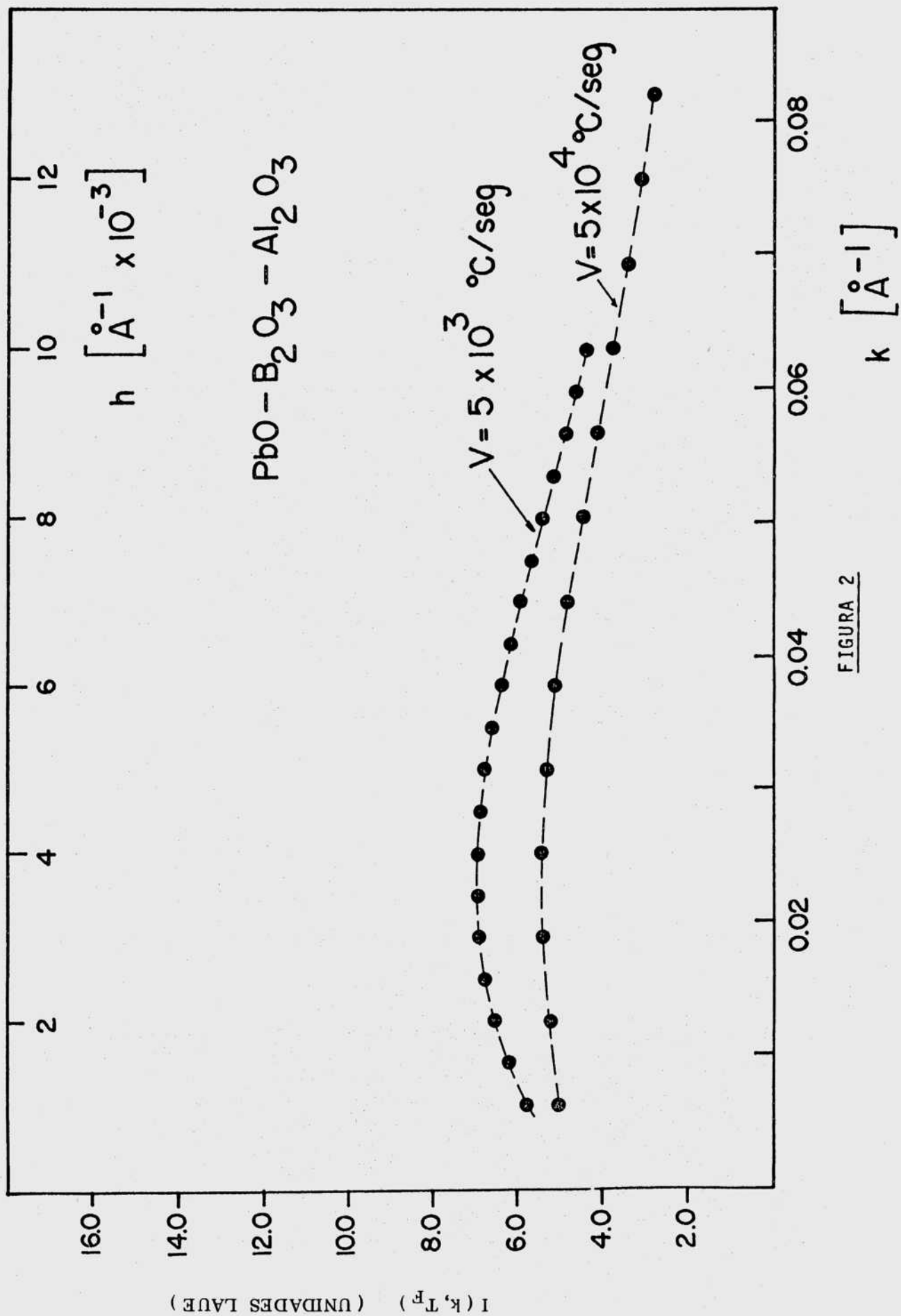


FIGURA 2

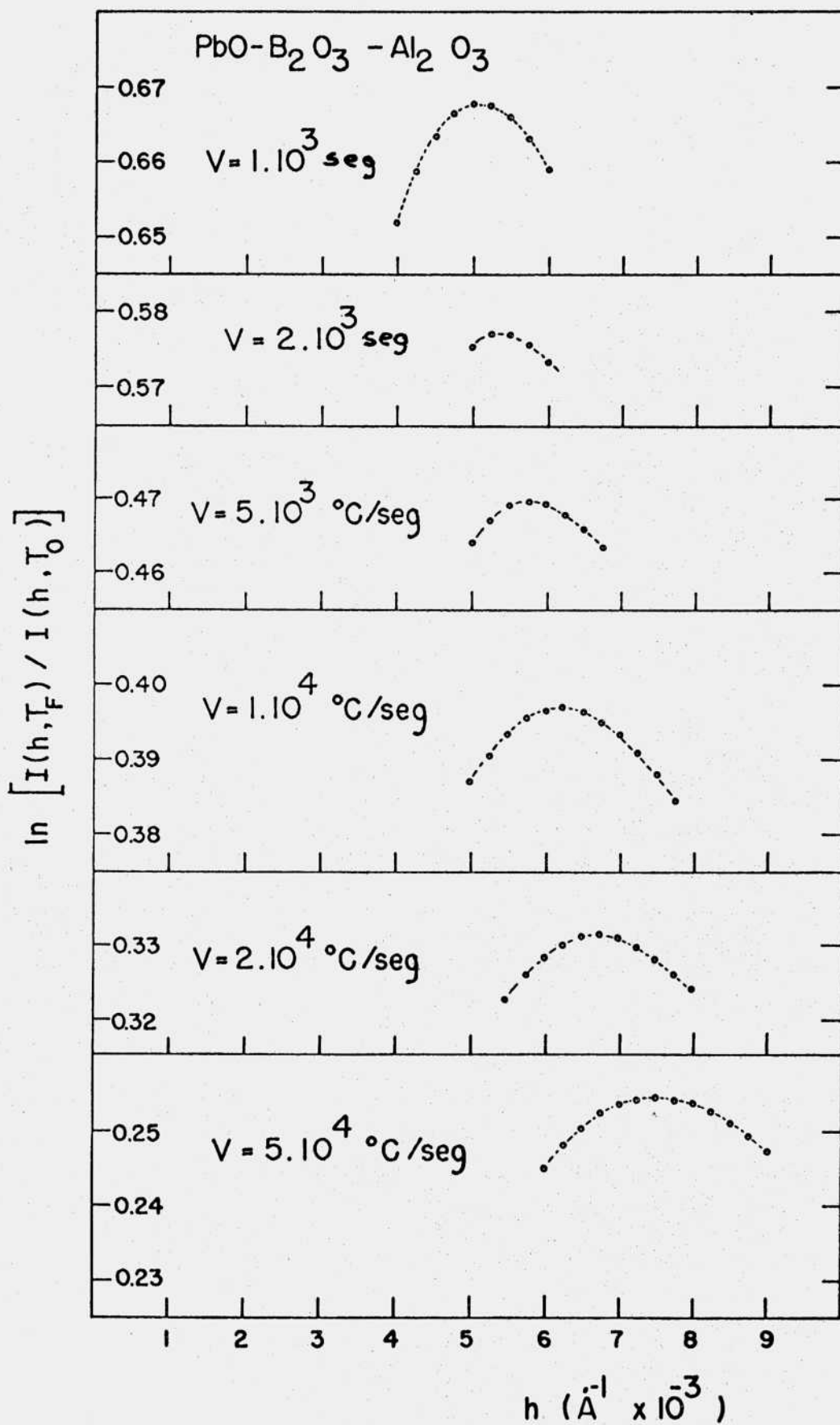


FIGURA 3

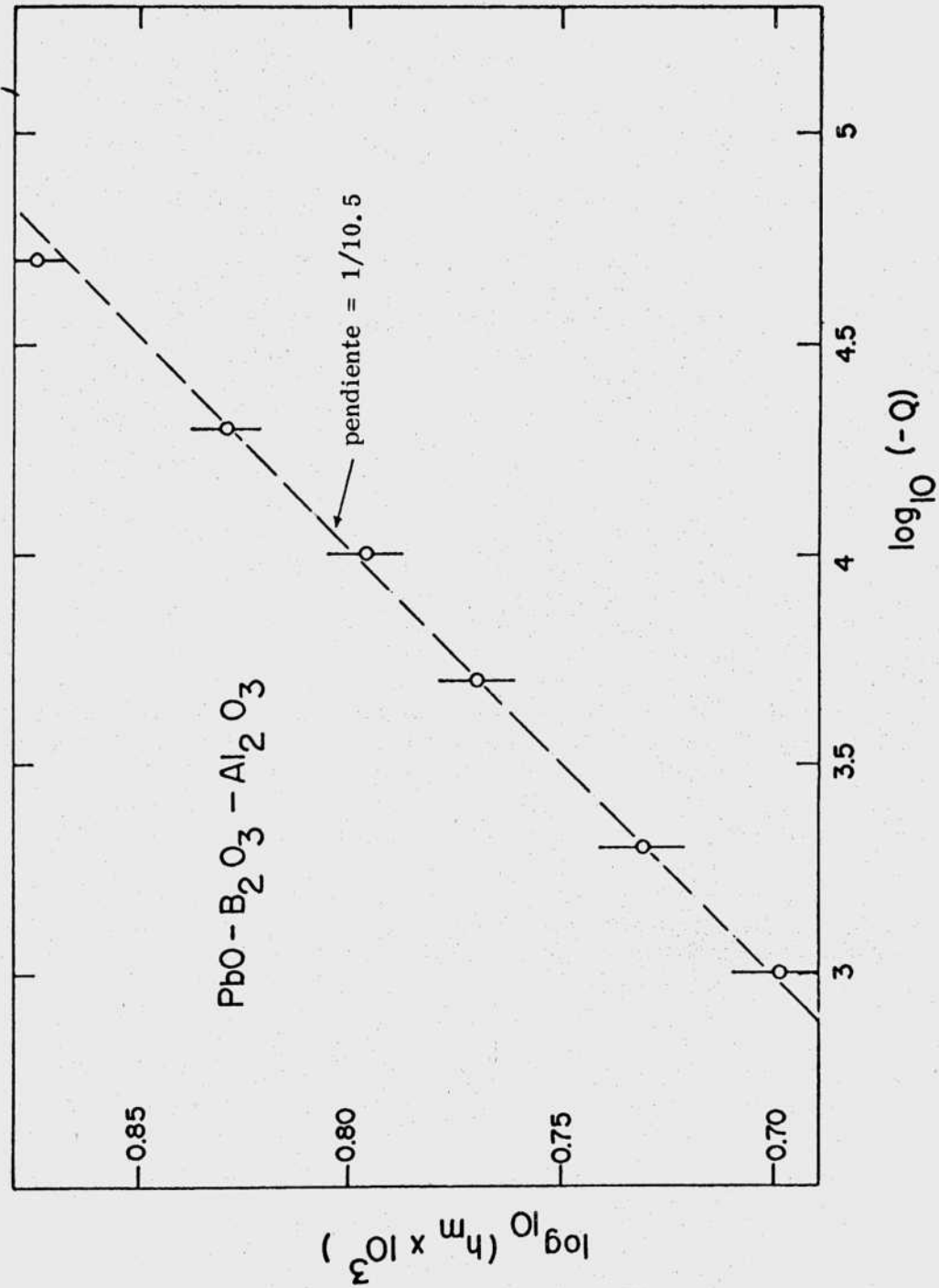


FIGURA 4

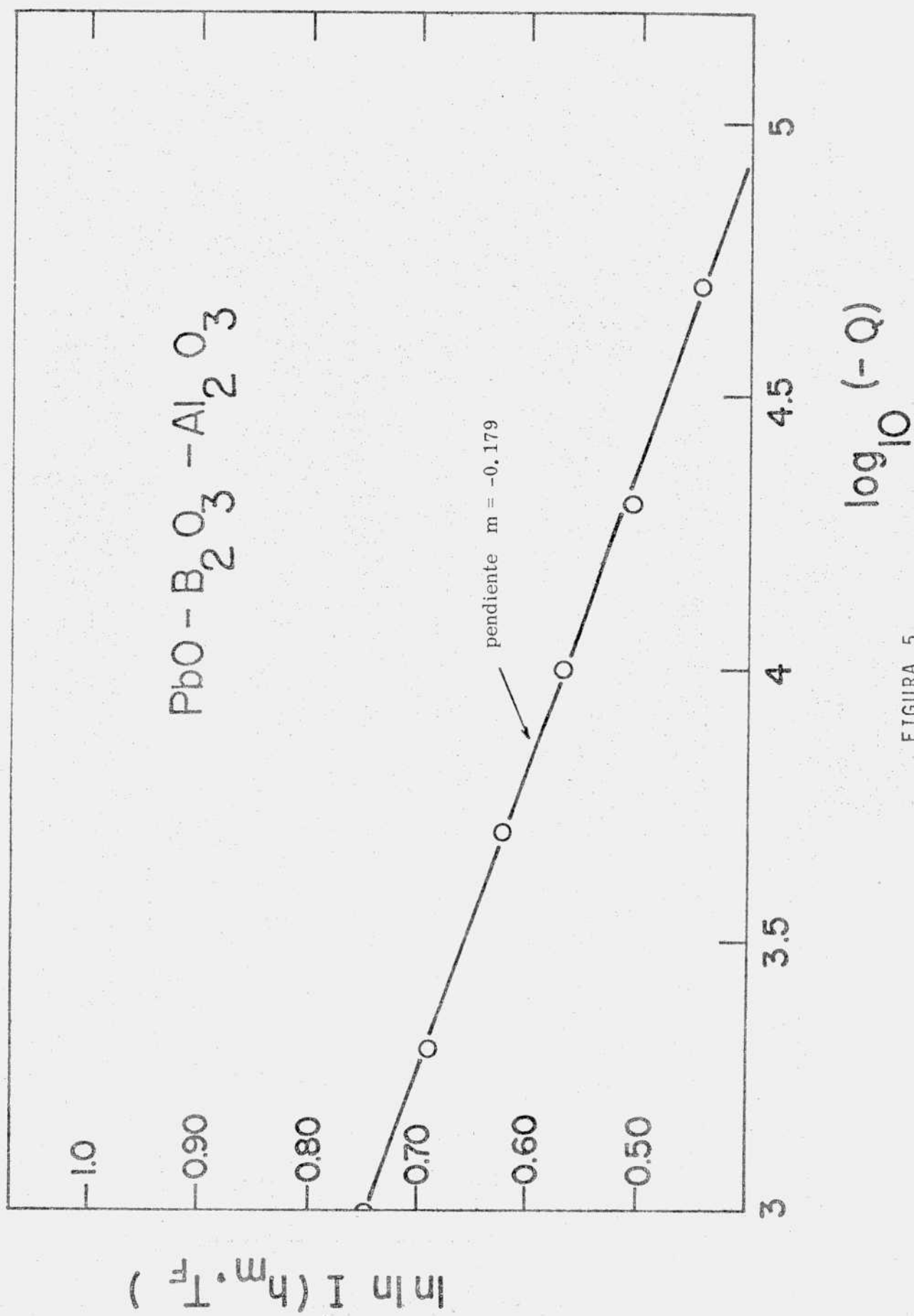


FIGURA 5

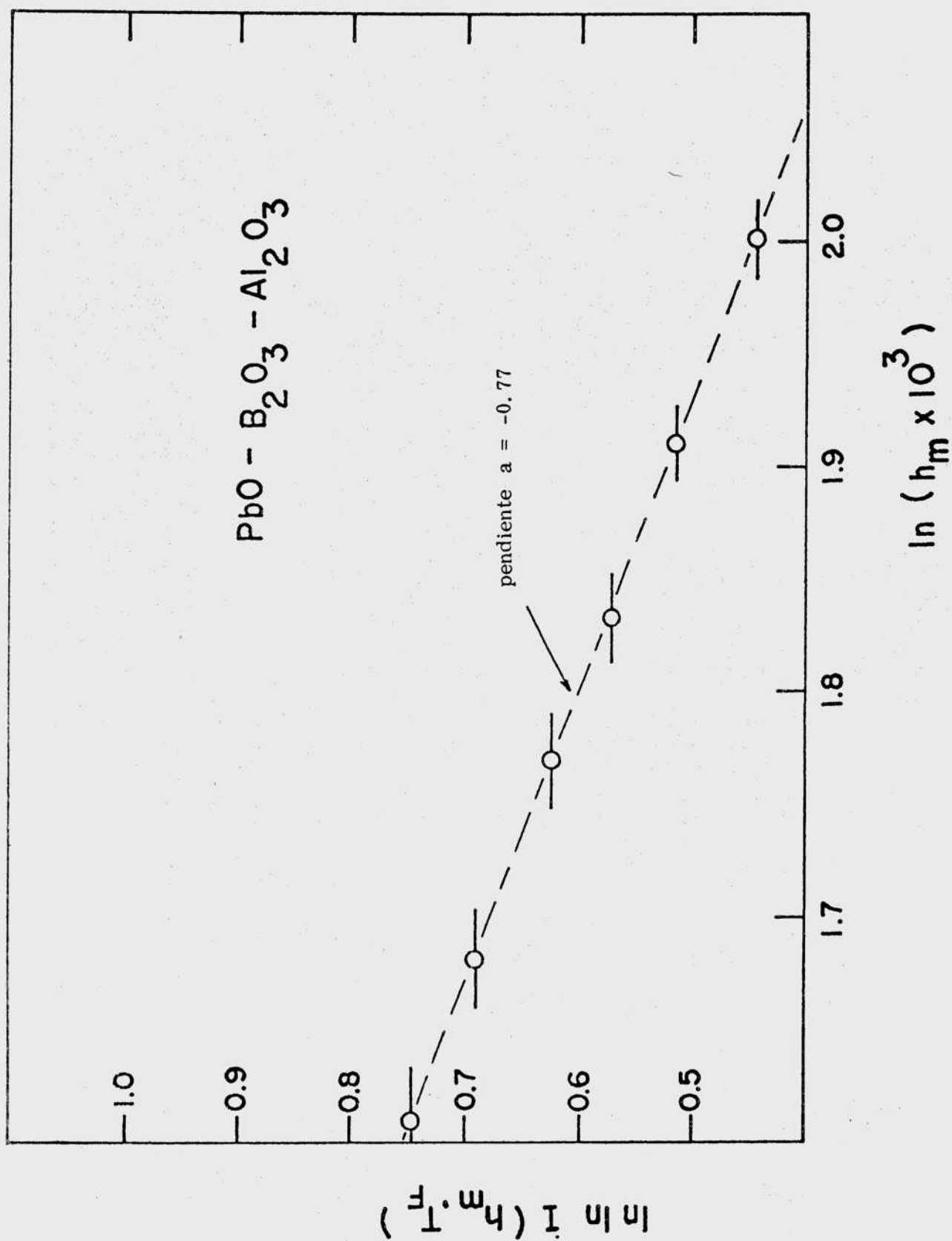


FIGURA 6

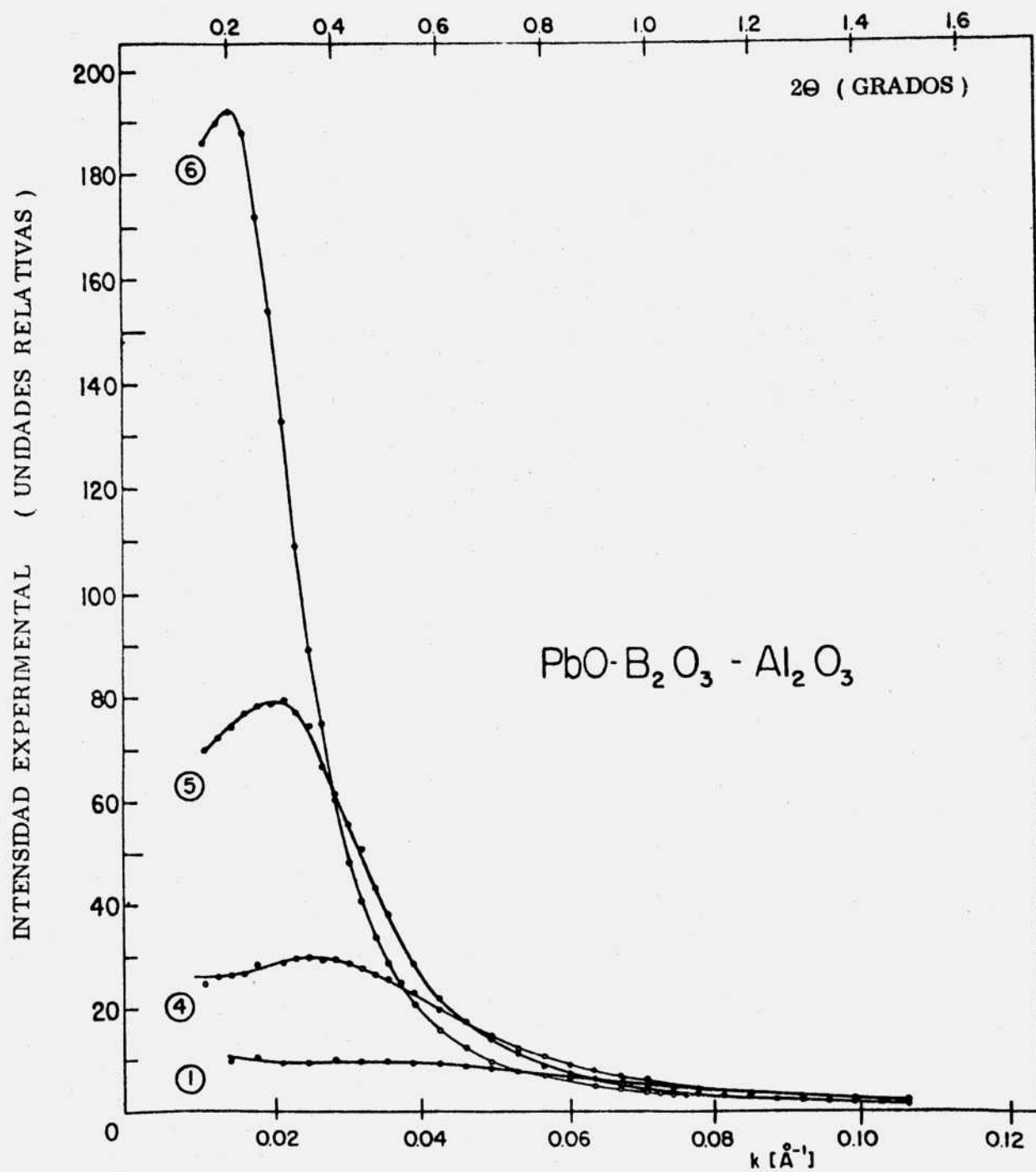


FIGURA 7

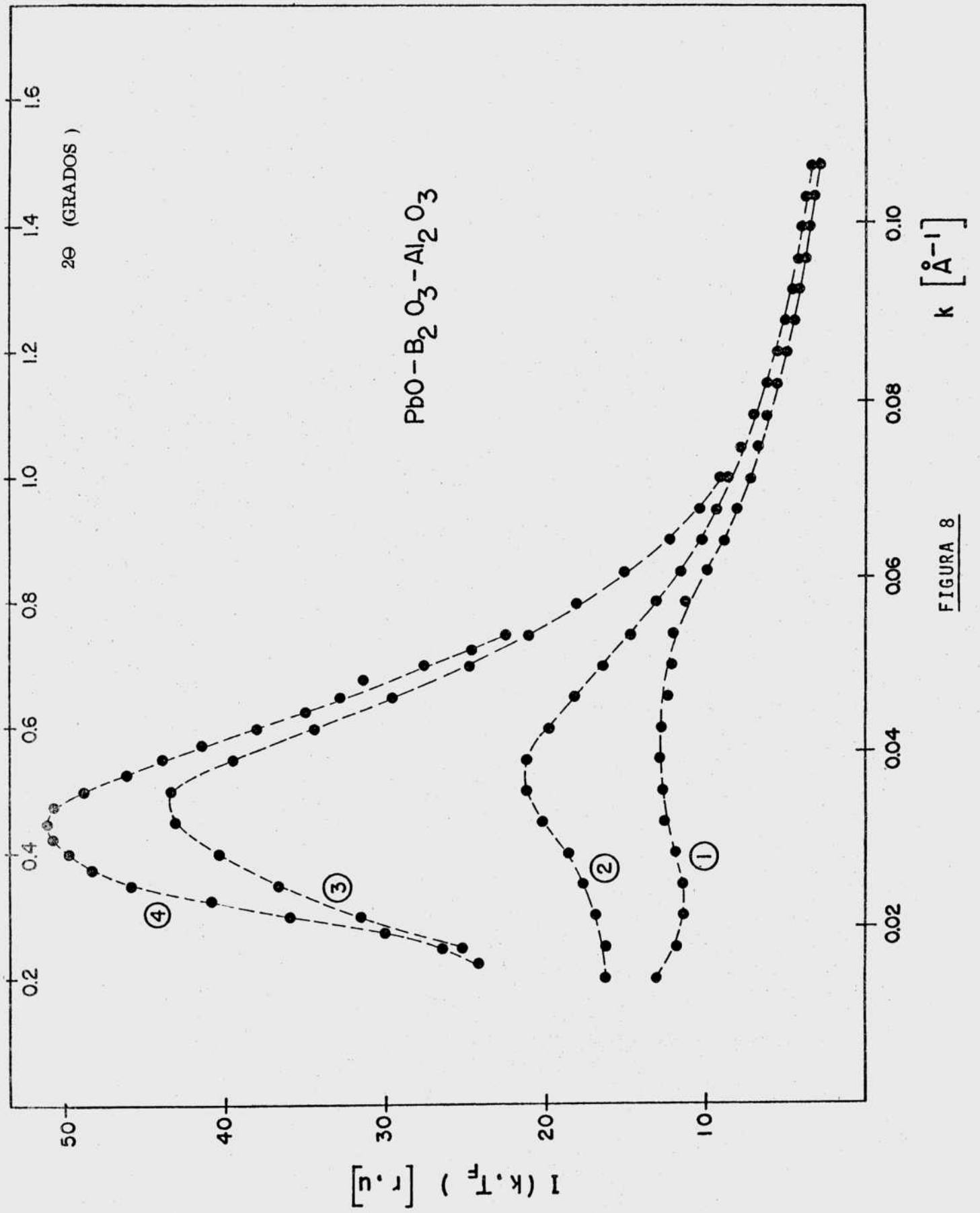


FIGURA 8

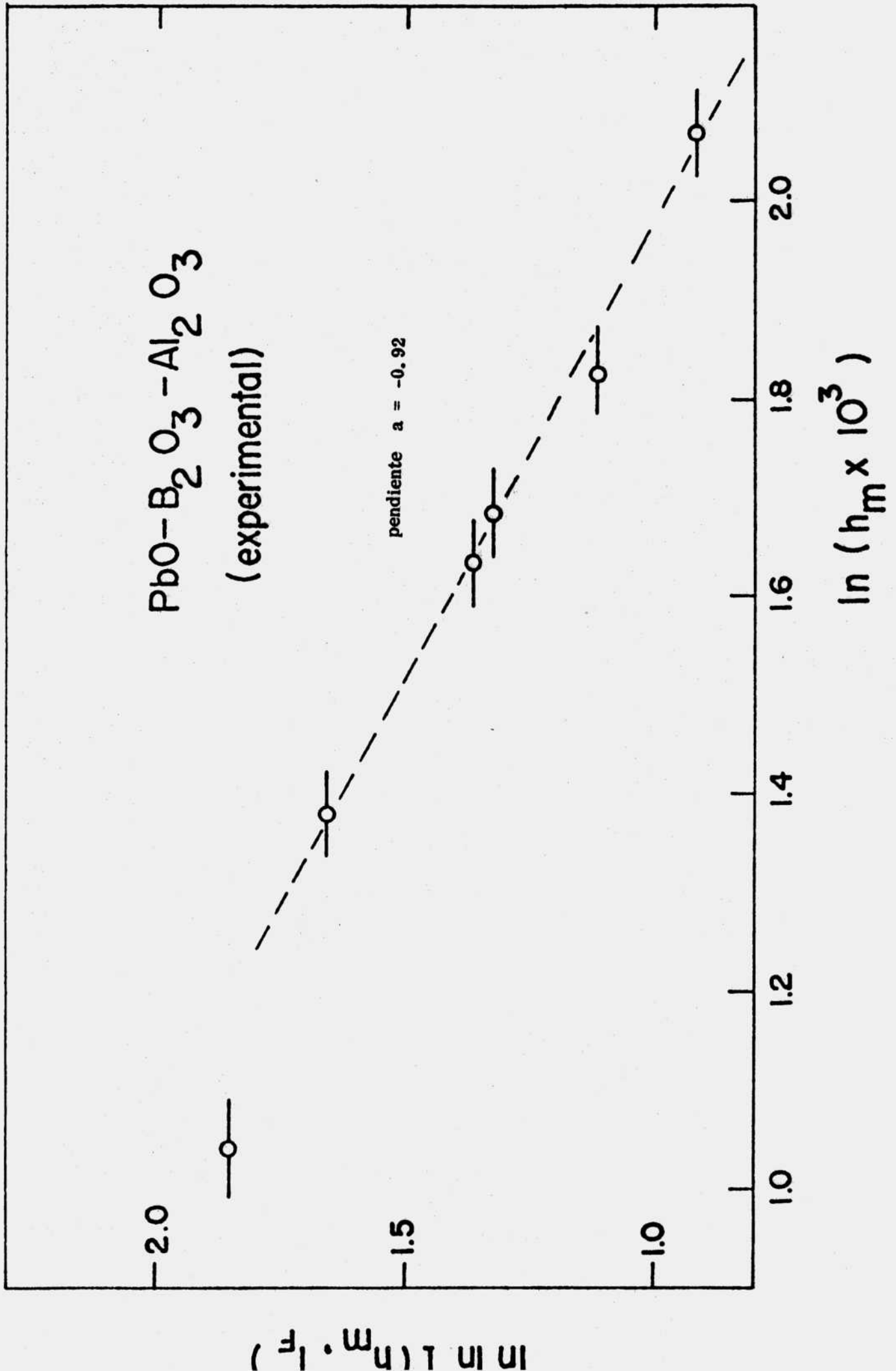


FIGURA 9

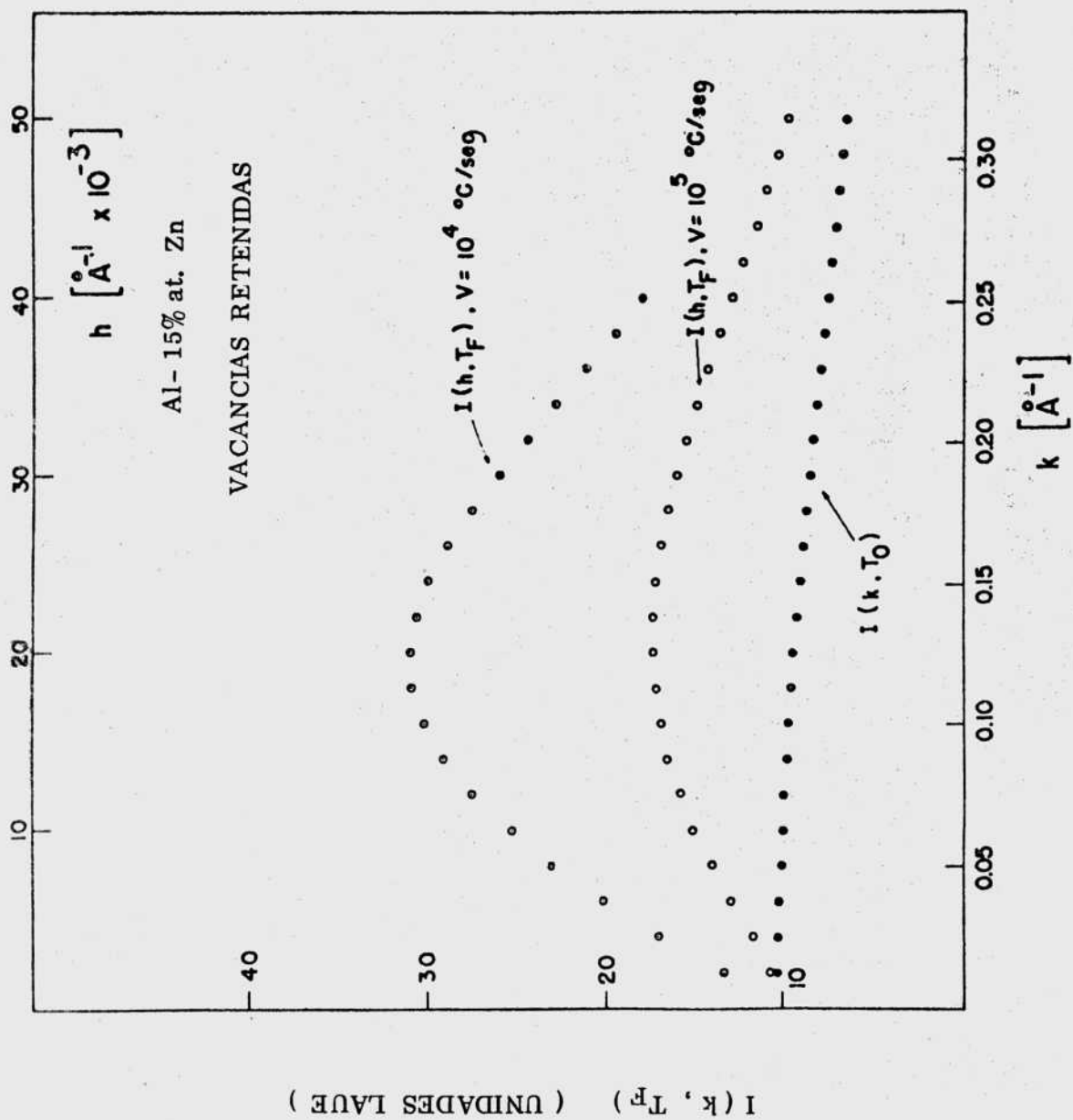


FIGURA 10

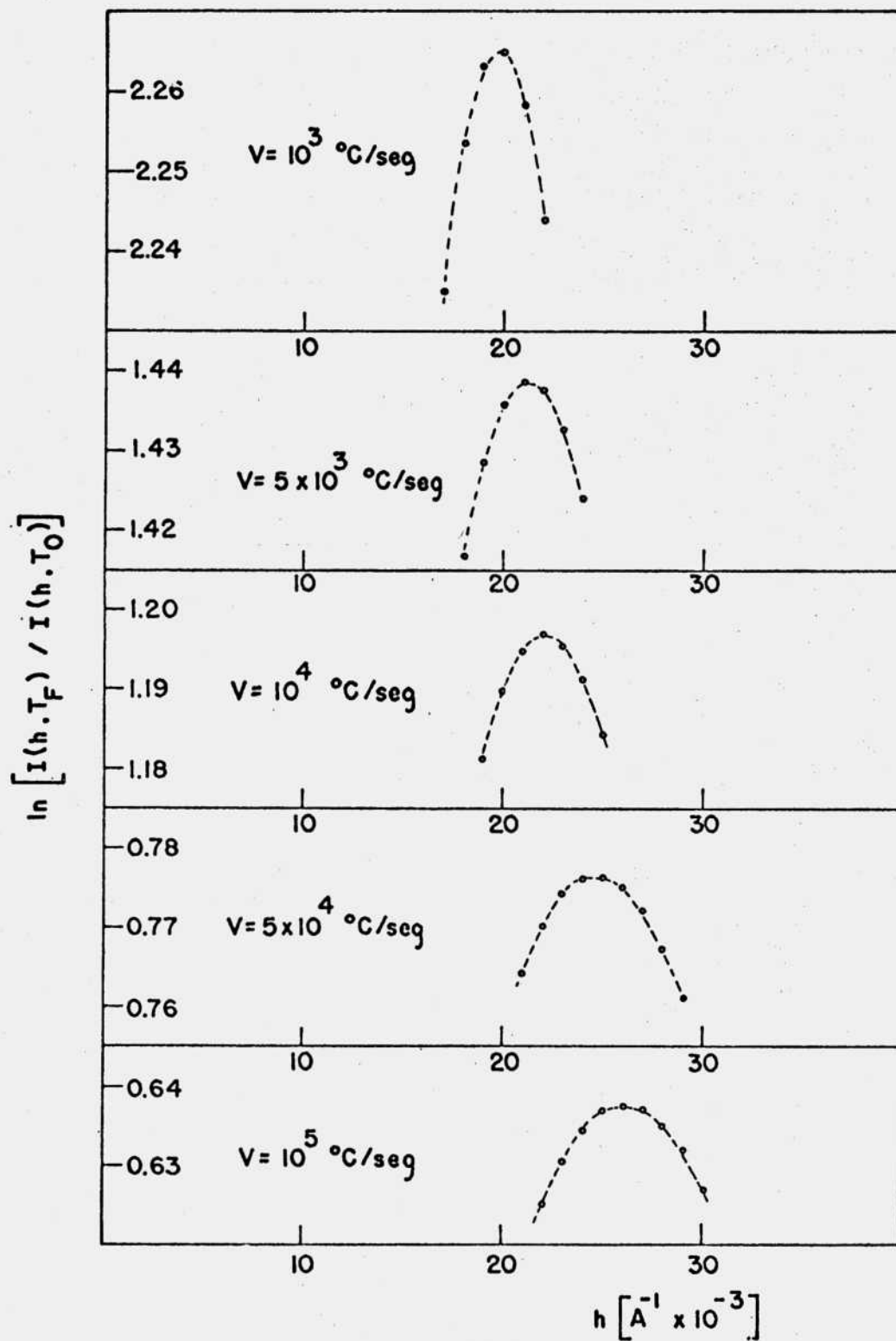


FIGURA 11

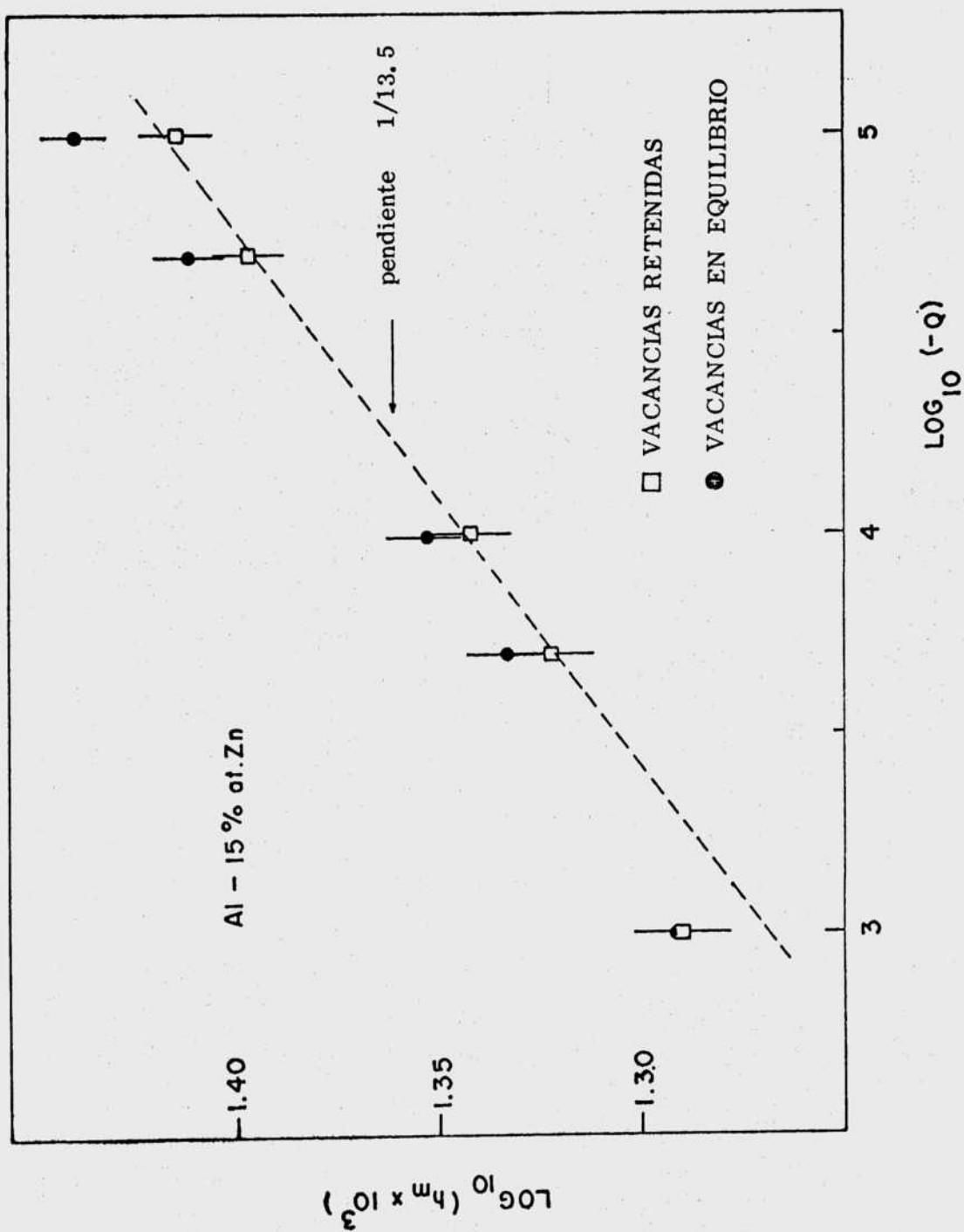


FIGURA 12

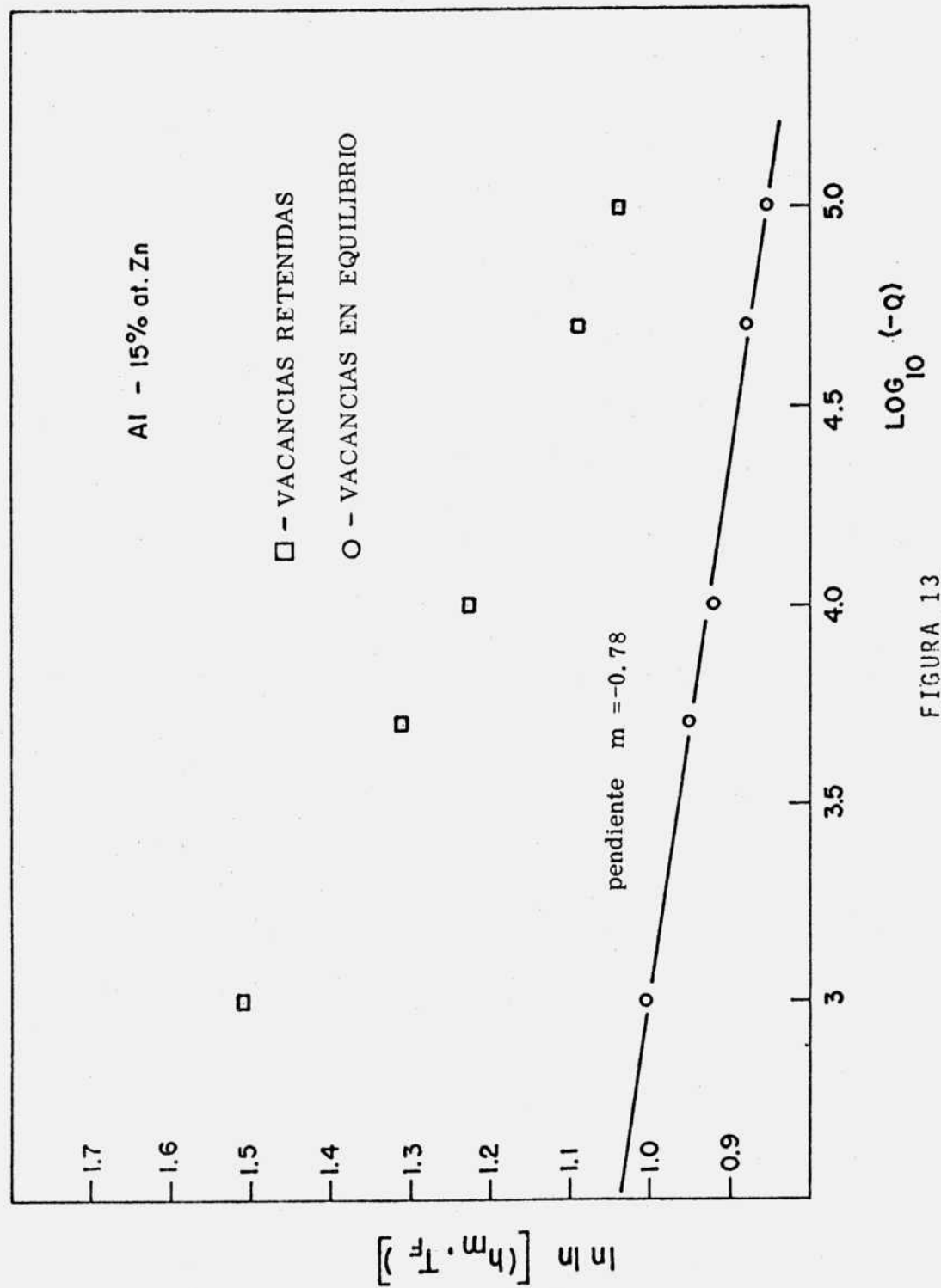


FIGURA 13

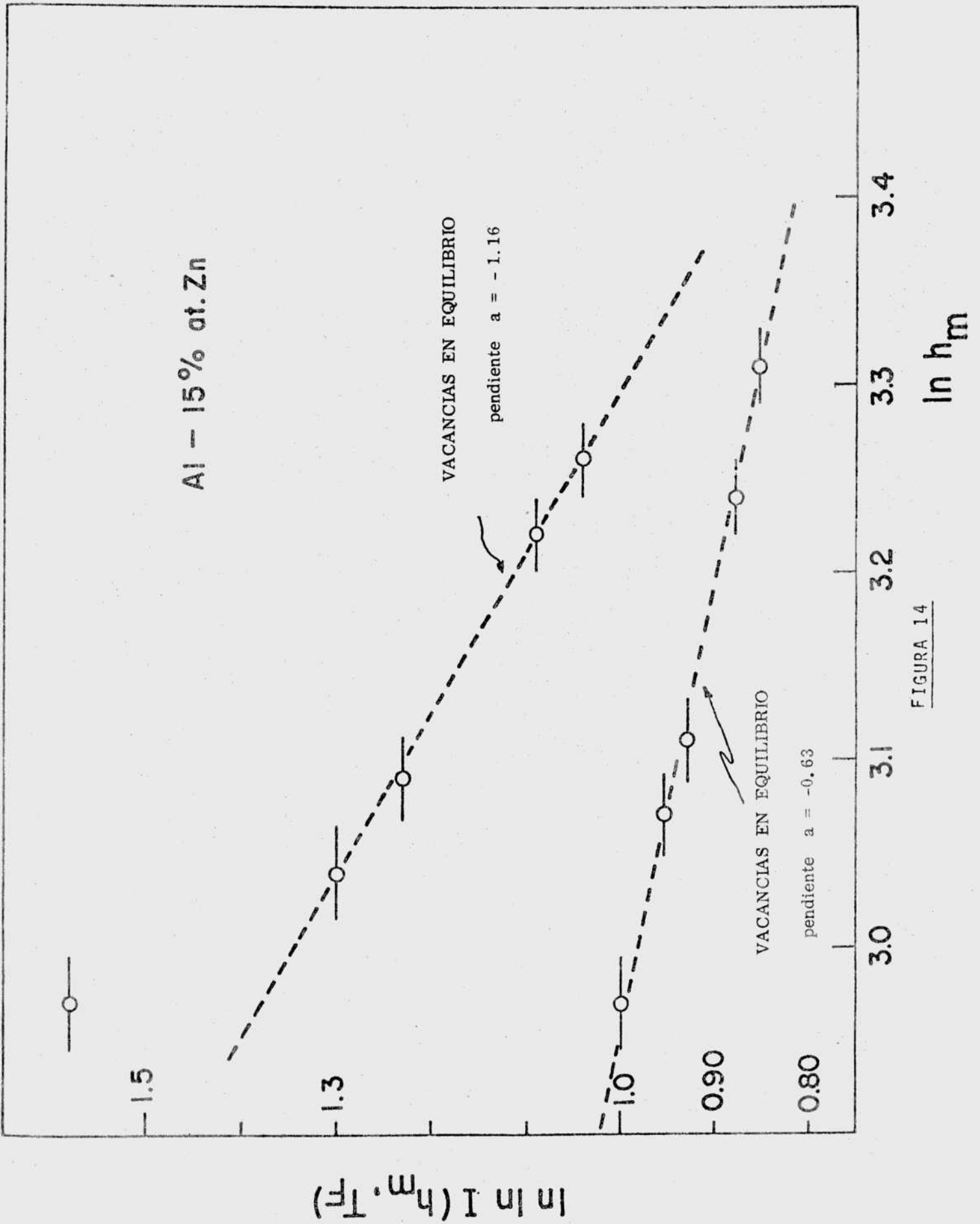


FIGURA 14

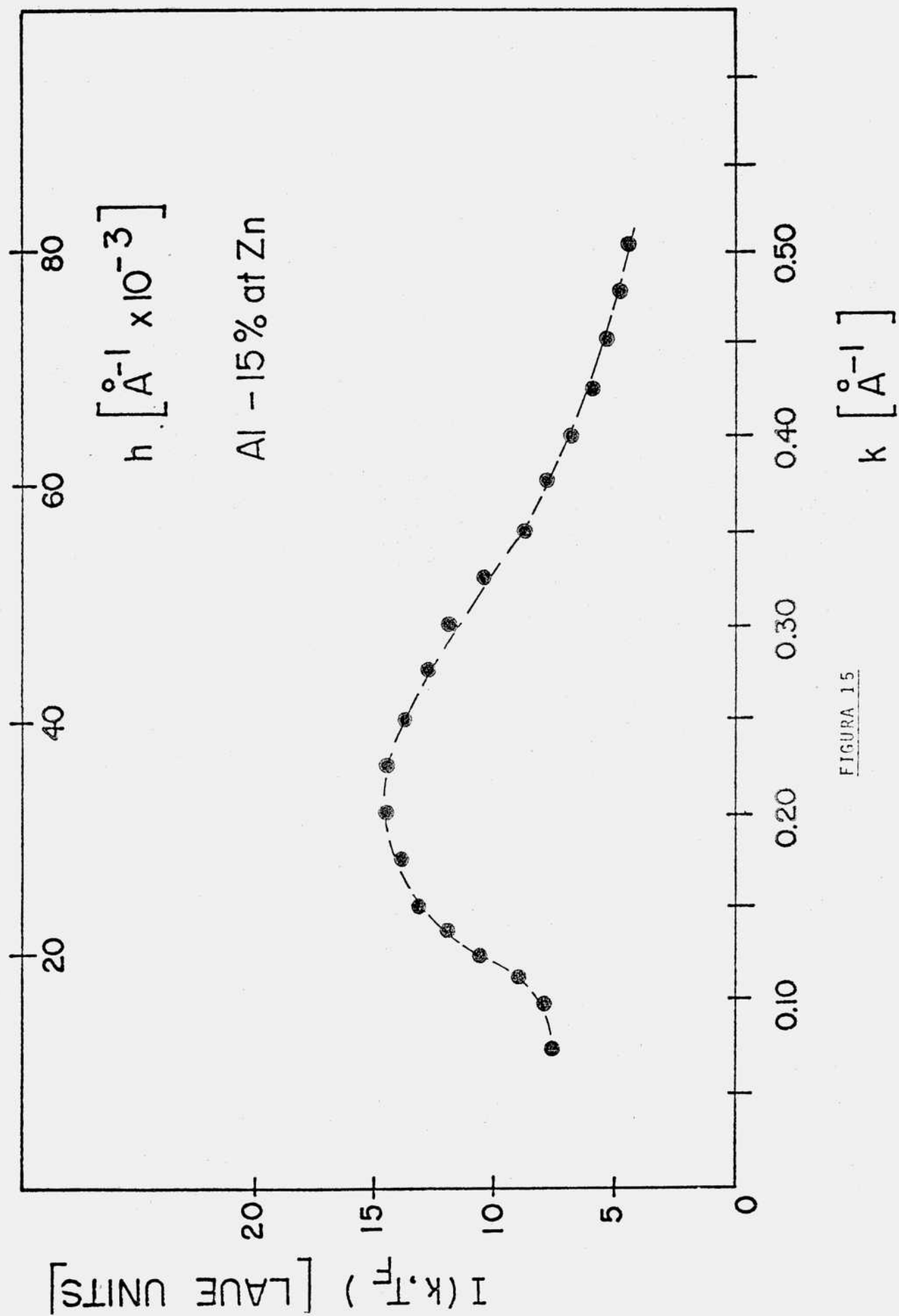


FIGURA 15