

04.67.03

C	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
NO 2	1967

Contribución al Estudio de la Estructura y  
Mecanismos de Formación de Zonas de  
Guinier Preston en Aleaciones  
Al - Zn y Al - Zn - 0,1 % Mg

por

Miguel Ipohorski

Buenos Aires  
1967

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA Y MECANISMOS DE FORMACION DE ZONAS DE GUINIER PRESTON EN ALEACIONES Al-Zn y Al-Zn-0,1%Mg

por

MIGUEL IPOMORSKI

Tesis presentada ante la Universidad Nacional de Cuyo, República Argentina, para obtener el título de Doctor en Física

BUENOS AIRES

1967

*Miguel Ipomorski*

*[Signature]*  
FIRMA

## PROLOGO

El presente trabajo ha sido realizado en los laboratorios del Departamento de Metalurgia de la Comisión Nacional de Energía Atómica. Deseo expresar aquí en forma general mi sincero agradecimiento a todo el personal de dicho Departamento que ha colaborado de distintas maneras durante el desarrollo del mismo.

En particular quiero manifestar mi profundo reconocimiento a Alberto F. Bonfiglioli, más que padrino de tesis un compañero de trabajo, por todos sus consejos y sugerencias, resumidos en estas pocas palabras: Todo se puede hacer.

También deseo agradecer al Prof. A. Guinier el interés puesto en este trabajo, manifestado a través de una fructífera correspondencia.

Asimismo, mi agradecimiento al señor Jorge A. Sabato por su constante interés y el apoyo prestado durante la realización del trabajo.

Las experiencias de reversión se han efectuado con la eficaz colaboración del Lic. Rodolfo Acuña, quien ha utilizado parte de los resultados obtenidos en su trabajo Especial sometido a la Universidad Nacional de Córdoba para obtener el título de Licenciado en Física.

También quiero agradecer al señor Daniel Arocena por la ayuda prestada durante el curso de las experiencias, y por la realización de todos los gráficos. La impresión del presente trabajo ha sido posible gracias a la eficiencia y colaboración de la señora Susana Dapra y del señor Oscar Curotto.

Deseo manifestar mi reconocimiento al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas por el apoyo financiero prestado a través de las becas de Iniciación y Perfeccionamiento, y de un subsidio, oportunamente concedidos.

## INDICE

### CAPITULO I - INTRODUCCION

I.1	Variación de las propiedades físicas de aleaciones templadas. Primeras observaciones .....	1
I.2	Conocimiento estructural de las zonas .....	2
I.3	Aspectos termodinámicos de la preprecipitación...	
I.3.1	Consideraciones generales .....	3
I.3.2	Formación y estabilidad de las zonas de preprecipitación. ....	8
I.3.3	Intentos sobre una teoría general de la nucleación. ....	11
I.3.4	El diagrama de fase metaestable. Reversión de las zonas GP .....	13
I.4	Determinación de los mecanismos atómicos de difusión .....	16
I.5	Propósitos de este trabajo.....	19

### CAPITULO II - METODOS EXPERIMENTALES

II.1	Fundamentos de la difusión de Rayos X a pequeños ángulos	
II.1.1	Difusión producida por una partícula .....	24
II.1.2	Poder difusor - Definiciones .....	26
II.1.3	Cálculo de la intensidad media difundida.....	27
II.1.4	Intensidad difundida por una esfera .....	28
II.1.5	Aproximación exponencial. Concepto de radio de giro .....	28
II.1.6	Partículas sumergidas en un medio homogéneo. Caso de las zonas GP .....	30
II.1.7	Difusión por un grupo de partículas idénticas. Ecuación de Eernicke Prins .....	31
II.1.8	Difusión por un grupo de partículas distintas.....	33
II.1.9	Efectos instrumentales. Haz lineal e infinito .....	35
II.1.10	Factores que intervienen en la medida absoluta....	37
II.2	Dispositivos experimentales .....	46
II.2.1	Piezas mecánicas que componen un sistema de difusión central .....	47
II.2.2	Sistema de detección. Medida del haz directo....	51
II.2.3	Errores que afectan la medida absoluta .....	52
II.2.4	Preparación de las muestras .....	52

CAPITULO III - ESTRUCTURA DE LAS ALEACIONES Al-10%Zn y Al-10%Zn-0,1%Mg

III.1	Formación de zonas de Guinier Preston en las aleaciones Al-10%Zn y Al-10%Zn-0,1%Mg	
III.1.1	Introducción	56
III.1.2	Parte experimental	57
III.1.3	Resultados	58
III.1.4	Estructura de las aleaciones Al-10%Zn y Al-10%Zn-0,1%Mg	
III.1.5	Discusión	63
III.1.6	Conclusiones	77
III.2	Reversión de zonas de Guinier Preston en Aleaciones Al-10%Zn y Al-10%Zn-0,1%Mg	
III.2.1	Introducción	76
III.2.2	Parte Experimental	77
III.2.3	Resultados	81
III.2.4	Discusión y conclusiones	82

CAPITULO IV - MECANISMOS DE FORMACION DE ZONAS DE GUINIER PRESTON. LA BOMBA DE VACANCIAS

IV.1	Introducción	81
IV.2	Desarrollo y conclusiones de la "Bomba de Vacancias"	92
IV.3	Parte experimental	93
IV.4	Resultados	97
IV.5	Cálculo de $\alpha$ y $\beta$	99
IV.6	Aleación AlZn	
IV.6.1	Cálculo de $T_0$	101
IV.6.2	Cálculo de $N_0^v$	104
IV.6.3	Discusión y conclusiones	106
IV.7	Aleación Al-Zn-0,1%Mg. Discusión y conclusiones	109

## CAPITULO I - INTRODUCCION

### I.1 Variación de las propiedades físicas de aleaciones templadas. Primeras observaciones.

Desde muy antiguo había llamado la atención el comportamiento anómalo de ciertas aleaciones ricas en aluminio (\*). Después de ser sometidas a tratamientos térmicos a altas temperaturas, y retenidas por un enfriamiento brusco en un estado metaestable, varían sus propiedades físicas con el tiempo (1)(2). En el vocabulario actual se dice que las aleaciones "envejecen".

Los primeros estudios se limitaron especialmente a la variación de las propiedades mecánicas, dado que éstas eran las que presentaban mayor interés desde un punto de vista tecnológico (3)(4). Observaciones relativamente recientes (5)(6)(7) mostraron que otras propiedades físicas, como la resistividad eléctrica, también variaban durante el curso del envejecimiento. En particular la resistividad se comportaba de una manera muy singular. Después de un aumento inicial muy marcado pasaba por un máximo, y decrecía luego hasta alcanzar un valor estacionario.

En la mayoría de los casos las variaciones anómalas observadas no podían aplicarse mediante algún tipo de cambio de fase. Durante las primeras etapas de los envejecimientos el microscopio óptico no daba cuenta de ninguna fase nueva en el cristal (8). Asimismo posteriores observaciones hechas por microscopio electrónico, utilizando técnicas de réplica, tampoco detectaron claramente la presencia de una segunda fase (9). Por lo tanto las variaciones observadas de dureza mecánica y resistividad eléctrica se atribuyeron a imperfecciones de la red de dimensiones muy pequeñas, del orden de las distancias interatómicas. Estas imperfecciones cristalinas, cualesquiera fuera su naturaleza, debían formarse mediante procesos de difusión de muy corto alcance. Además, dadas las temperaturas relativamente bajas a las cuales se presentaban no debían requerir grandes energías para su formación.

Para precisar mejor los conceptos, analicemos qué es lo que sucede con una aleación binaria, p. ej. de aluminio, en estado de solución sólida homogénea a una cierta temperatura alta. Al templar rápidamente a la temperatura ambiente, y puesto que el límite de solubilidad decrece al disminuir la temperatura, se obtiene una solución sólida sobresaturada. Esta se encuentra así con una concentración en exceso de átomos de soluto, fuera del equilibrio termodinámico correspondiente a esa temperatura menor, y trata de evolucionar de alguna manera hacia estados más estables.

Según las experiencias anteriores la aleación no se descompone inmediatamente en dos fases. Pero se producen cambios estructurales en la solución sólida que afectan a una gran fracción del volumen total de la aleación, y dan origen a la variación de ciertas propiedades físicas de la misma. Este estado metaestable al cual llamaremos de ahora en adelante de preprecipitación.

---

(\*) Ya en 1905 A. Wilm había observado que una aleación AlCu aumentaba su dureza espontáneamente después de haber sido templada y dejada luego a temperatura ambiente.

característico de las aleaciones que endurecen por envejecimiento, será el objeto de nuestra atención.

Los primeros aportes para la identificación de esas imperfecciones estructurales fueron hechos independientemente por Guinier en 1937 (10) y Preston en 1938 (11). Estos autores mostraron que para el caso particular de la aleación AlCu, el endurecimiento observado se debía a agrupaciones de átomos de soluto en ciertos planos cristalinos de la red de aluminio. Sus medidas de difusión de Rayos X permitieron además obtener algunos datos sobre las dimensiones y orientación de estas segregaciones. Una vez establecido que el estado de preprecipitación de una aleación se caracterizaba por la presencia de este tipo de imperfecciones cristalinas, surgieron dos hipótesis para explicar su naturaleza íntima.

En primer lugar podía ocurrir que fueran precipitados de una nueva fase, aunque de dimensiones tan pequeñas que escapaban a las observaciones microscópicas usuales, tanto ópticas como electrónicas. En segundo lugar, el estado de preprecipitación de la solución sólida podía estar caracterizado por una estructura atómica particular, diferente de la de un precipitado. Las primeras teorías se basaron en la afirmación anterior. En Geisler (12) atribuyó ciertos efectos anómalos que aparecían en los diagramas de difracción a pequeñas partículas de precipitado. Basándose en algunas observaciones experimentales llegó a la conclusión de que la evolución de la aleación durante el envejecimiento tenía lugar según ciertas etapas bien definidas, correspondientes al crecimiento progresivo del precipitado. Pero en un trabajo posterior Guinier (13) demostró que estas hipótesis no eran aceptables y que las marcadas diferencias entre las propiedades físicas de aleaciones con y sin precipitados visibles no podían ser explicadas simplemente mediante la presencia de los mismos precipitados, aún cuando su tamaño fuera diferente.

De esta manera se confirmaba que el estado de preprecipitación de una aleación se caracterizaba por la existencia de agrupaciones de soluto en la red, de dimensiones comparables con la escala atómica, sin que su presencia significara la aparición de una segunda fase. De ahora en adelante consideraremos como zonas de preprecipitación, o zonas de Guinier-Preston a todos los dominios de heterogeneidad de la red cristalina caracterizados por un aumento marcado de la concentración de soluto y un eventual desplazamiento de los átomos fuera de los nodos de la red promedio. Existe así una diferencia estructural bien definida entre los precipitados y las zonas de Guinier-Preston. Estas, al contrario de lo que ocurre con un precipitado, no tienen estructura cristalográfica propia, y son coherentes con la red original de la matriz.

Si la diferencia de tamaño atómico entre los dos elementos que componen la aleación no es apreciable, las distorsiones de la red serán mínimas, las zonas se distribuirán isotrópicamente, y la coherencia entre zonas y matriz será casi perfecta. Nos referiremos en lo que sigue solamente a

aleaciones que presentan zonas de estas últimas características, para las cuales son aplicables técnicas bien conocidas de difusión de Rayos X. El efecto producido por estas aleaciones es muy marcado: alrededor del haz directo se observa un anillo de difusión con un máximo bien pronunciado. Además experiencias efectuadas en monocristales confirmaron la isotropía de la distribución de las zonas dentro de la matriz y la simetría esférica de las mismas. Este hecho es muy importante desde el punto de vista experimental pues permite el empleo de muestras policristalinas.

Entre las distintas aleaciones que presentan zonas de Guinier-Preston isotrópicas, la aleación AlZn ha sido el objeto de numerosos trabajos en los cuales se ha seguido el proceso de envejecimiento mediante mediciones de dureza mecánica y resistividad eléctrica (14)(15). En las siguientes secciones nos dedicaremos pues, a describir las distintas experiencias y el estado actual del conocimiento sobre la preprecipitación en estas aleaciones, así como los interrogantes que ellas plantean y que quedan aún sin resolver.

## 1.2 Conocimiento estructural de las zonas

Ya hemos visto que los Rayos X propocionaron las primeras informaciones sobre la existencia de las zonas de Guinier-Preston, responsables de las variaciones anómalas de ciertas propiedades físicas durante el estado de preprecipitación de una aleación. Aunque pusieron en evidencia de que se trataba de agrupaciones de soluto, que no significaban la presencia de una segunda fase, no aclararon completamente su estructura interna. El hecho de que aparezcan distintos modelos sobre la estructura de estas zonas se debe a que las experiencias de difusión de Rayos X, de las cuales proviene la casi totalidad de la información al respecto, no se pueden interpretar de manera única. Nos detendremos pues a analizar los dos modelos que se han propuesto en base a estas experiencias para describir la estructura de zonas isotrópicas.

En el primer modelo de Guinier en 1942 (16) se consideraba que todo el volumen de la aleación segregaba y que las zonas eran de composición uniforme, distribuidas dentro de la matriz empobrecida en átomos de soluto, de composición también uniforme. Se las suponía distribuidas con un cierto ordenamiento de corto alcance entre ellas, a una distancia unas de otras que fluctuaba alrededor de un valor preferencial  $2\lambda$ . El máximo pronunciado de la curva de difusión de Rayos X se explicaba mediante una interferencia destructiva entre las intensidades difundidas por cada una de las zonas en regiones cercanas al haz directo.

Más tarde, en 1953, Walker y Guinier (17) llegaron a otro modelo para describir la estructura de las zonas. Postularon que solamente una fracción pequeña del total de la aleación segregaba en zonas, las que se distribuían completamente al azar en el resto de la matriz sin segregarse. De esta manera no existía ningún orden entre las zonas, éstas difundían



independientemente, y la curva de difusión era solamente la superposición de los efectos producidos por las zonas individuales. La forma de anillo se explicaba suponiendo una estructura compleja de cada una de las zonas. Estas estaban compuestas, según el modelo propuesto, por un núcleo central muy rico en átomos de soluto, rodeado de una capa empobrecida de concentración aún menor que el resto de la matriz sin segregar. La suma de los efectos de difusión del núcleo y de la corona sería, según Walker y Guinier, la responsable de la forma característica de la curva observada.

Las experiencias de difusión de Rayos X realizadas por Gerold (18), permitieron obtener los primeros datos cuantitativos sobre la composición de las zonas en la aleación AlZn, y además discernir entre los dos modelos estructurales existentes. Gerold encontró que durante el envejecimiento isoterma de la aleación, el valor integrado de la intensidad difundida permanecía constante. En esta expresión  $J_D(s)$  es la intensidad de Rayos X difundida por la muestra bajo determinadas condiciones de colimación del haz y  $S$  es un parámetro proporcional en primera aproximación al ángulo de difusión  $2\theta$ . Este autor dedujo además una expresión para la integral, según la cual ésta era proporcional a la fracción  $\alpha$  del volumen segregado de la aleación, y a las diferencias de las composiciones de soluto dentro y fuera de las zonas respecto de la concentración inicial de la aleación. Determinando experimentalmente el valor de la integral para tres aleaciones de composiciones iniciales distintas, Gerold obtenía así un sistema de tres ecuaciones con dos incógnitas, la concentración de Zn dentro y fuera de las zonas. Las tres ecuaciones eran compatibles solamente si se tomaba  $\alpha = 1$ , lo que equivalía a admitir el primer modelo de Guinier.

De esta manera se podían obtener las composiciones de las zonas y de la matriz empobrecida, que resultaban así independientes del contenido inicial de soluto de la aleación. Poco tiempo después, Baur y Gerold (19) concluyeron que un esquema similar se podía aplicar también a la descomposición en el sistema AlAg.

Pero es necesario notar que las medidas de Gerold fueron hechas a temperatura ambiente para la cual la evolución del proceso de preprecipitación es muy rápida. Aunque Gerold no tiene en cuenta este hecho, el modelo propuesto y los datos obtenidos tienen validez solamente para el estado final. Las mediciones efectuadas a temperatura ambiente no son de ninguna manera el método experimental más adecuado para estudiar la cinética de un proceso de esta naturaleza. La evolución inicial, durante la cual se producen las variaciones más pronunciadas de las propiedades físicas de la aleación, ha escapado a las observaciones de este autor.

Por lo tanto no se sabía qué era lo que pasaba inmediatamente después del templado, ni en los tiempos posteriores a éste, antes de alcanzarse el estado final. Notemos, además, que tampoco existía un criterio bien definido respecto de lo que se consideraba como estado final. En realidad una vez completado el rápido crecimiento inicial las zonas siguen creciendo, con velocidad mucho menor, aún después de varias semanas.

Los primeros trabajos sobre la cinética de este proceso se hicieron siguiendo la variación de la resistividad eléctrica de la aleación. Las medidas después de cada envejecimiento podían efectuarse a temperatura de nitrógeno líquido, para la cual no existe ninguna evolución. Pero todos estos trabajos llevaban implícita la hipótesis de que las variaciones observadas de resistividad se debían exclusivamente a la formación de zonas. Aunque en general se aceptaba este hecho, en realidad no había sido demostrado en forma directa y concluyente.

Entre los trabajos más sistemáticos sobre la cinética de formación de zonas, mencionaremos los de Panseri y Federighi (20). Estos autores estudiaron mediante la resistividad eléctrica una aleación AlZn desde los primeros momentos de la preprecipitación. El extenso rango de solución sólida que presenta esta aleación les permitió variar ampliamente la temperatura de templado y llegar a conclusiones muy importantes sobre la influencia de ésta en la cinética del proceso. Además confirmaron las hipótesis existentes sobre el rol que desempeñan las vacancias retenidas por el templado, durante las primeras etapas del crecimiento de las zonas.

Pero hay que notar que el método experimental utilizado, la resistividad eléctrica, no les permitía obtener datos estructurales sobre la aleación estudiada. Los modelos propuestos por estos autores para las zonas tenían solamente la validez de ser hipótesis de trabajo que de esta manera les permitían interpretar sus experiencias y obtener ciertos parámetros para describir la evolución del proceso.

En un trabajo posterior Panseri y Federighi (21) mediante la misma técnica estudiaron la influencia del agregado de un pequeño porcentaje de Mg (3,1% en peso) sobre la cinética de la preprecipitación de una aleación AlZn similar a la utilizada en su primer trabajo. Basándose en experiencias anteriores realizadas con Al puro (22)(23), estos autores predijeron que el agregado de Mg en pequeñas cantidades alteraría fuertemente la cinética de la formación de zonas en el AlZn, pero no así su estructura final. Concluyeron a partir de sus resultados de que efectivamente así ocurría, pero nuevamente la falta de experiencias simultáneas que proporcionaran datos sobre la estructura de sus aleaciones en la escala atómica, hacía que sus interpretaciones se basaran sobre modelos propuestos solamente como hipótesis de trabajo.

Se hacía ya evidente, y así lo sugerían Panseri y Federighi (24) que era necesario efectuar medidas de Rayos X paralelas a las de resistividad.

Poco tiempo después, Herman, Cohen y Fine (25) ampliaron los trabajos de Panseri y Federighi. Estudiaron los efectos de la temperatura de templado sobre la cinética de la formación de zonas en el AlZn, con resultados coincidentes con los de estos últimos, e hicieron un estudio muy completo sobre la reversión, proceso de redisolución de las zonas en la matriz que se presenta al llevar la aleación a una temperatura más alta. Realizaron sus experiencias por medio de resistividad eléctrica medidas de módulo de Young, y en ciertas etapas del envejecimiento midieron los radios de las zonas mediante difusión de Rayos X a pequeños ángulos. Este es el primer trabajo en el cual se hicieron simultáneamente medidas de parámetros directamente relacionados con la estructura atómica de la aleación.

Uno de los resultados más interesantes del trabajo de Herman, Cohen y Fine es el relacionado con las hipótesis existentes para explicar el máximo de resistividad. Observaron que en el momento en que se presentaba este máximo, el radio de zona medido por Rayos X daba siempre valores comprendidos entre 2 y 10 Å, lo que en principio confirmaba la teoría sobre la existencia de un tamaño de zona crítico causante del máximo de resistividad. Esta hipótesis había sido sugerida hacía mucho tiempo por Mott (26) y más tarde desarrollada cuantitativamente por Matyas (27). Pero las conclusiones de Herman, Cohen y Fine, aunque muy significativas, de ninguna manera eran concluyentes, dado el método experimental utilizado. Efectivamente, el dispositivo usado por estos autores no aseguraba que la aleación no evolucionara durante las mediciones de Rayos X ni en los manipuleos intermedios.

Era necesario, pues, efectuar experiencias sistemáticas mediante un método experimental adecuado durante las primeras etapas de la formación y crecimiento de las zonas para poder llegar a una conclusión sobre este último problema.

Restaba además por determinar la estructura de las zonas durante estas etapas. El hecho de que Gerold hubiera encontrado que en el estado final las zonas respondían a un modelo de Guinier, no contradecía la suposición de que en las primeras etapas éstas bien podían verificar un modelo como el propuesto por Walker y Guinier. Durante el curso de la segregación la capa empobrecida en soluto que rodea a cada zona tal como lo establece este modelo, podría entrar en contacto con las correspondientes a sus vecinas. De esta manera la solución sólida no segregada iría desapareciendo, y en el estado final se llegaría al primer modelo de Guinier.

Así Bonfiglioli y Guinier (28)(29) decidieron emprender un estudio deta-

llado de la preprecipitación en las aleaciones AlZn desde sus primeras etapas, concentrando su atención en la estructura de las mismas. Mediante técnicas de difusión de Rayos X a pequeños ángulos (30) siguieron el proceso de formación de zonas a  $-45^{\circ}$  en una aleación con 20% en peso de Zn. El sistema experimental utilizado aseguraba que durante las medidas así como en los manipuleos auxiliares, no existía evolución detectable en las muestras (31).

Para cada etapa del envejecimiento midieron la intensidad difundida  $j_n(s)$ , y a partir de ésta calcularon un radio R promedio de las zonas, la cantidad de  $S^3 j_n(s)$  en función de  $S^3$ , y el valor integrado 2

Para todas las curvas encontraron que  $S^3 j_n(s)$  tendía a ser constante a partir de un cierto valor del parámetro S. Este hecho era muy significativo, pues esta ley había sido establecida por Porod para un sistema compuesto por partículas o zonas de densidad electrónica uniforme sumergidas en un medio igualmente homogéneo, de densidad electrónica distinta. Por lo tanto todo parecía indicar que el modelo a dos densidades electrónicas, es decir a dos fases, era aplicable a las zonas también durante su crecimiento.

En cuanto al valor integrado de la intensidad observaron que en las primeras etapas del envejecimiento ésta aumentaba y recién después de un cierto tiempo alcanzaba un valor final constante. De esta manera Bonfiglioli y Guinier caracterizaron en forma cuantitativa el estado límite de la preprecipitación como el estado a partir del cual la integral no varía, y llamaron estado transitorio a la etapa anterior. Determinando este valor integrado para el estado final de otras dos aleaciones, con 10% y 30% de Zn, aplicaron el método de Gerold y calcularon para el estado final las concentraciones de Zn dentro y fuera de las zonas. Los valores obtenidos a  $-45^{\circ}$  C correspondían a zonas más ricas en Zn y matriz más empobrecida que a  $20^{\circ}$  C.

Para el estado transitorio, y en base a los datos experimentales obtenidos, Bonfiglioli y Guinier analizaron los distintos modelos posibles. Llegaron así a la conclusión de que un modelo a dos fases describía el estado de la aleación tanto en su estado final como durante la evolución inicial. Notemos que éste ha sido el primer trabajo en el cual se llegó a una descripción cuantitativa de la estructura de la aleación AlZn desde los comienzos de la preprecipitación.

Además los autores propusieron, en base a una serie de hechos experimentales, que este fenómeno tenía su origen en un proceso mucho más general de descomposición de una solución sólida, llamado descomposición espinodal. Este proceso, comenzado a estudiar hacía pocos años atrás, será tratado más en detalle en la sección siguiente.

Pero los resultados de Bonfiglioli y Guinier no aclararon nada respecto a las hipótesis existentes sobre un tamaño crítico de zona como responsable del máximo de resistividad eléctrica. Sus experiencias fueron hechas en condiciones distintas a las utilizadas en los trabajos resistométricos existentes. En particular, mientras los trabajos de Panseri y Federighi fueron hechos sobre una aleación Al 10%Zn, Bonfiglioli y Guinier siguieron la evolución de una aleación con 20% de Zn.

Por otro lado las medidas de resistividad efectuadas paralelamente en aleaciones a las que se había agregado un 0,1% de Mg, plantearon una serie de controversias respecto de los mecanismos atómicos mediante los cuales se formaban las zonas. Todas las discusiones se basaban en el hecho que la estructura final de las mismas no se veía modificada por los átomos de Mg, cuya única influencia sería la de alterar la cinética del proceso. Pero no existían datos de Rayos X que confirmaran o negaran la afirmación anterior.

Creemos, por lo tanto, que un estudio conjunto de las aleaciones Al 10%Zn y Al 10%Zn-0,1%Mg resultaría sumamente útil en varios sentidos. Efectuando mediciones desde las primeras etapas de la preprecipitación podremos hacer un paralelo entre las medidas resistométricas y nuestros datos ligados directamente con la estructura de la aleación, además de esclarecer mejor el esquema general de este proceso. De esta manera podremos ver cuáles son los parámetros que rigen efectivamente el comportamiento anómalo de la resistividad eléctrica, y en particular verificar si un tamaño de zona crítico da origen al máximo observado.

### 1.3 Aspectos termodinámicos de la Preprecipitación

#### 1.3.1 Consideraciones generales

Se puede decir en general que no ha habido una relación directa entre los estudios experimentales hechos sobre el fenómeno de preprecipitación y los principios termodinámicos a los que responde este proceso. En los últimos años se ha llegado a formular en forma semicuantitativa la influencia de algunos factores termodinámicos sobre ese estado metaestable, aunque no se han hecho comprobaciones experimentales directas. Trataremos de hacer aquí una breve reseña de los trabajos existentes sobre el comportamiento de soluciones sólidas sobresaturadas y las formas en que se puede llevar a cabo su evolución hacia estados de menor energía.

#### 1.3.2 Formación y estabilidad de las zonas de preprecipitación.

La información sobre la existencia y estabilidad de precipitados y zonas de preprecipitación se obtiene a partir de las curvas de variación de energía libre  $\Delta F$  de la solución sólida en función de

la concentración de soluto (Fig.I.1). Aunque en general no se conocen estas curvas en forma cuantitativa, este formulismo permitir sacar conclusiones muy importantes sobre las distintas maneras en las que se puede descomponer una aleación.

Para una solución binaria a una temperatura dada, la curva de  $\Delta F$  en función de la concentración  $C$  de soluto presenta dos mínimos en ciertas concentraciones  $C_1$  y  $C_2$ , correspondientes a dos fases estables distintas. Una aleación de composición cualquiera  $C$  en estado de solución sólida homogénea es inestable y tratará de volverse heterogénea por una difusión progresiva para disminuir su energía libre. Esta descomposición puede realizarse de dos maneras diferentes, según Gibbs:

1) Consideremos una aleación de concentración  $C$  próxima a los valores  $C_1$  o  $C_2$ , de tal manera que la curvatura del gráfico  $\Delta F$  en función de  $C$  sea positiva. Esta fase única es inestable respecto de una mezcla de fases de concentraciones  $C_1$  y  $C_2$ , cuya energía libre media es menor que la correspondiente a la fase única. Pero si consideramos la transformación en sus primeras etapas, vemos que la energía de un estado intermedio cualquiera es mayor que la de la solución sólida homogénea inicial. Por lo tanto la composición de la fase rica en soluto debe superar un cierto valor dado para que haya un decrecimiento neto de la energía libre de toda la aleación. Este valor es tanto mayor cuanto más difieren las estructuras cristalinas de las dos fases.

Existe así una barrera de energía para la nucleación, y la transformación no empezará hasta que haya grandes fluctuaciones de composición en pequeñas regiones del cristal que alcancen un valor próximo a  $C_2$ . Este tipo de transformación da origen a la formación de un precipitado de concentración  $C_2$ , mediante un proceso de nucleación y crecimiento.

2) Si la composición inicial de la aleación se sitúa en la región de curvatura negativa de la curva de energía libre, el proceso es distinto. Aún cuando la mezcla de dos fases sigue siendo el estado de menor energía, una vez comenzada la transformación la energía libre del sistema es menor. Este tipo de descomposición, llamada espinodal, se realiza acompañada por un decrecimiento continuo de la energía libre. No existe barrera para la nucleación y las transformaciones se realizan en todo el cristal aunque las variaciones de concentración sean inicialmente pequeñas.

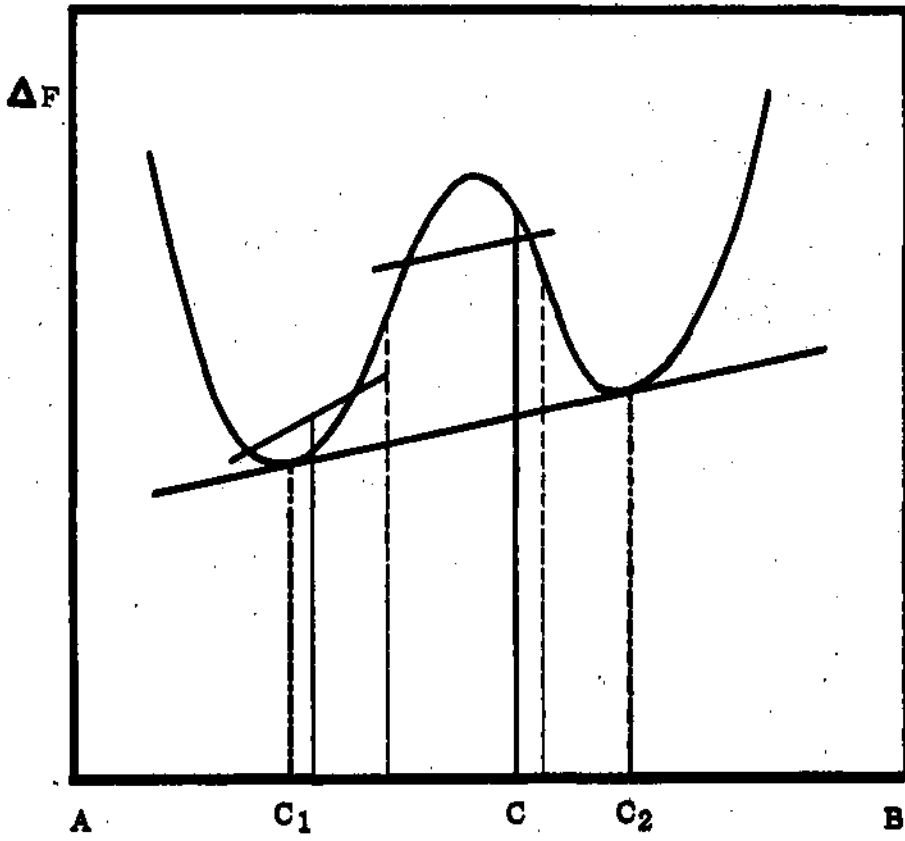


Fig. I.1

se extiende desde una longitud de onda mínima  $\lambda_c$  hasta valores prácticamente infinitos. Seguidamente, ciertas fluctuaciones crecen en amplitud (diferencia de concentración) mucho más rápido que otras, de tal manera que la longitud de onda promedio aumenta en el tiempo. Desde el punto de vista de los Rayos X las variaciones de composición de la aleación se traducen en variaciones de la densidad electrónica. Es un hecho conocido en la teoría general de la difracción (35) que si en un cuerpo existen regiones caracterizadas por un marcado aumento de densidad electrónica, separadas entre sí por una distancia media  $\Lambda$ , éstas dan origen a un diagrama de difusión que presenta un máximo para un valor  $S = 1/\Lambda$ , donde  $S$  es el parámetro de difusión definido anteriormente. Por lo tanto si existe un aumento de la distancia preferencial  $\Lambda$ , el máximo de la curva de difusión debe desplazarse hacia valores de  $S$  cada vez más pequeños, es decir hacia ángulos más bajos. Precisamente éste es el efecto que se observa en el curso del envejecimiento de una aleación como la estudiada por Bonfiglioli y Guinier.

Todo parecfa indicar, por lo tanto, que la formación de zonas de Guinier Preston tiene su origen en un mecanismo de descomposición espinodal como el descrito. Una vez completada esta primera etapa la evolución siguiente consistirfa en un aumento aún más marcado de las fluctuaciones de concentración existentes, llegándose finalmente a un sistema compuesto por zonas muy enriquecidas en soluto distribuidas con un cierto orden en la matriz empobrecida.

#### 1.3.4 El diagrama de fase metaestable. Reversión de las zonas GP

La idea de introducir un diagrama de equilibrio para las fases metaestables de distintas aleaciones habfa sido ya usada por Borelius y Larsson en 1956 (36). En los años siguientes numerosos autores encontraron que efectivamente, la formación de zonas de preprecipitación, así como su reversión, podía describirse mediante un diagrama metaestable, de la misma manera que la formación de un precipitado está regida por un diagrama de equilibrio estable.

Gerold (18) en base a sus experiencias de Rayos X llegó a la conclusión de que la preprecipitación a la temperatura ambiente en la aleación AlZn respondía a un esquema como el propuesto por Borelius y Larsson. Al efectuar mediciones en aleaciones de distinta composición de soluto, encontró que los valores finales de las concentraciones de Zn dentro y fuera de las zonas eran independientes de la concentración inicial de las aleaciones. Esto era precisamente lo previsto por un diagrama de fase. Además en base a los datos obtenidos para la temperatura ambiente, extrapoló sus resultados hacia temperaturas más altas y encontró que el diagrama metaestable era sencillamente la prolongación del gap estable de miscibilidad existente en esta aleación por encima de 275°C (Fig. I. 2)



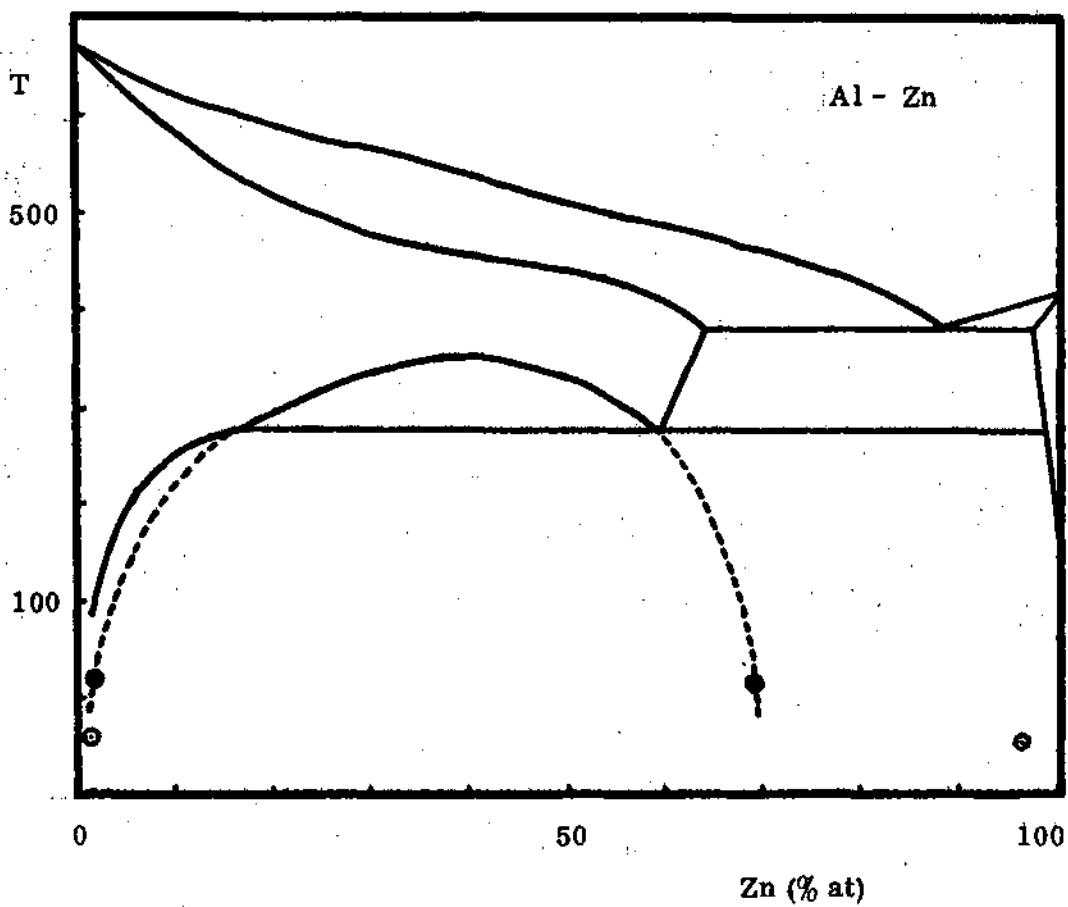


Fig. 1.2

- Límites del gap de miscibilidad propuestos por Gerold
- Valores obtenidos por Bonfiglioli y Guinier

El gap metaestable de miscibilidad propuesto de esta manera por Gerold daba cuenta de los resultados de otras experiencias realizadas en forma independiente. Por ejemplo Dash y Fine (37) encontraron que no se producían zonas GP en una aleación Al 1,65%Zn envejecida a temperatura ambiente. El límite de solubilidad para la preprecipitación predicho por el diagrama de Gerold para esta temperatura era de 1,8%Zn. Además Panseri y Federighi (38), y Graf (35) encontraron que en una aleación al 4,5%Zn las zonas no eran estables por encima de 100°C. El diagrama de Gerold predice un límite de estabilidad de 110°C para esta aleación. Las composiciones obtenidas más tarde por Bonfiglioli y Guinier a -45°C correspondían a zonas más ricas en Zn y matriz más empobrecida que a 20°C. Precisamente el diagrama de equilibrio metaestable prevé un mayor enriquecimiento de las zonas en soluto para temperaturas de envejecimiento más bajas.

Los diagramas metaestables también proporcionaron una clara explicación de la reversión. Muchas aleaciones envejecidas a bajas temperaturas después de recocidas durante un tiempo muy pequeño a una temperatura más alta pierden su dureza debido a la disolución del preprecipitado. Este fenómeno, descubierto por Gayler ya en 1922, fue atribuido en un principio a que el tamaño de las zonas GP era menor que el tamaño del núcleo crítico correspondiente a la temperatura de reversión. Posteriores experiencias demostraron que esta hipótesis no era cierta. Dehlinger y Knapp (40) fueron los primeros que sugirieron que la reversión estaba gobernada por un gap metaestable de miscibilidad, y otros investigadores luego confirmaron este hecho.

Las experiencias mencionadas confirman la utilidad e introducir el diagrama de equilibrio para la fase metaestable, que de esta manera nos describe cuantitativamente tanto el proceso de formación como el de reversión de las zonas de preprecipitación,

Notemos que, a pesar de la analogía que significa la existencia de un diagrama metaestable, existe una marcada diferencia desde el punto de vista termodinámico en cuanto al principio que rige la formación de las zonas GP y de los precipitados estables. Mientras que estos últimos son consecuencia de que la aleación trata de disminuir al máximo su energía libre, el proceso de preprecipitación sigue el camino de la mínima energía de activación. Las zonas de Guinier Preston no constituyen el único precipitado que se forma dentro del gap metaestable de miscibilidad, sino que son simplemente el precipitado formado de la manera más rápida posible. Siempre que sea factible un proceso de difusión, tratarán de disolverse en favor de una fase tal que su formación signifique una disminución de la energía libre de la aleación.

Resulta así muy interesante ver qué es lo que sucede si se altera el mecanismo de difusión mediante el cual se forman las zonas. El estudio simultáneo de las aleaciones AlZn y AlZn-0,1Mg nos permitirá hacer una comparación directa entre ambos procesos. De acuerdo con lo dicho anteriormente el agregado de defectos puntuales que favorezcan o retarden la difusión atómica debería influir tanto en la cinética de formación como el estado final alcanzado.

Todo dato en este sentido será una contribución nueva para una mejor interpretación del esquema general y los principios termodinámicos que rigen la preprecipitación.

#### I.4 Determinación de los Mecanismos Atómicos de Difusión

Una vez que existían suficientes evidencias sobre la presencia de zonas enriquecidas, en soluto en aleaciones templadas y envejecidas, se planteó el problema de determinar los procesos atómicos mediante los cuales éstas se formaban. Dado que existía un transporte neto de soluto hacia las zonas, necesariamente se debía pensar en un cierto mecanismo de difusión.

Los primeros datos sobre tamaño y distribución de las zonas proporcionados por técnicas de Rayos X y Microscopía Electrónica mostraron que se estaba en presencia de procesos de difusión de corto alcance que requirían muy baja energía de activación. Al hacer una estimación del coeficiente de difusión se encontró que éste era de  $10^6$  a  $10^{10}$  veces más grande que el que se obtendría, extrapolando los valores experimentales existentes hasta las temperaturas bajas a las cuales se forman las zonas. Numerosos autores se dedicaron a este problema y trataron de dar una explicación a este hecho no previsto por las teorías clásicas de la difusión.

Iagodzinski y Laves (41) fueron los más escépticos, pues en base a los cálculos anteriores pusieron en duda que fuera la existencia de las zonas la que caracterizaba al estado final de una aleación envejecida, y buscaron así otros modelos. Sin embargo estudios posteriores de Rayos X, aunque no explicaron la velocidad anormal a la que se formaban, confirmaron la existencia de las mismas.

Una primera explicación fue dada por Turnbull en 1954 (42) quien sugirió que podían ser las líneas de dislocación las que facilitaban el desplazamiento de los átomos hacia las zonas. En efecto, se sabía que a lo largo de una dislocación los átomos podían desplazarse fácilmente, y si se suponía que la línea se desplazaba sobre un plano, los átomos de soluto de ese plano podían ser así arrastrados hacia las zonas. Pero la teoría era sólo cualitativa, y por otra parte si bien podía dar cuenta de la formación de zonas rodeadas de regiones muy deformadas donde las dislocaciones

son muy numerosas, no parecía aplicable a casos como el AlAg o AlZn donde las distorsiones son mínimas.

La hipótesis de que los agentes responsables de la difusión anómala podían ser las vacancias retenidas por el templado había sido ya sugerida por Seitz en 1952 (43). Pero recién Federighi (44) fue quien en 1958 desarrolló cuantitativamente esta hipótesis y aportó hechos experimentales que la confirmaban. Al hacer un templado para obtener una solución sólida sobresaturada se retiene simultáneamente un gran número de vacancias, igual al que existía a la temperatura alta desde la cual se templó (o al menos una fracción apreciable de ellas). Admitiendo que estas vacancias eran las que aceleraban la formación de las zonas, Federighi mostró mediante un cálculo sencillo que esta hipótesis daba cuenta del valor anormal del coeficiente de difusión medido. Suponiendo que la razón de los coeficientes de difusión era igual a la razón de las concentraciones de vacancias en el metal templado y en el mismo metal en equilibrio, obtuvo para el caso del AlZn un cociente de alrededor de  $10^8$ . Este era precisamente, el orden de magnitud de la discrepancia entre los valores experimentales y los correspondientes a una difusión normal.

Otras experiencias confirmaban la intervención de las vacancias como agentes responsables de la difusión. Un hecho observado, no previsible desde el punto de vista del diagrama de equilibrio de la aleación, era la variación de la velocidad de formación de zonas con la temperatura de templado. En realidad una vez sobrepasado el límite de solubilidad de la aleación, todo aumento posterior de temperatura no modifica su estructura. Pero si se tiene en cuenta que los agentes portadores de la difusión son las vacancias retenidas en la aleación, cuya concentración aumenta rápidamente con la temperatura de templado, es perfectamente previsible que esta última influya fuertemente en la velocidad inicial del proceso.

El fenómeno de re-formación de zonas después de la reversión proporcionaba otra evidencia sobre la difusión por vacancias. Al efectuar un tratamiento de reversión durante un tiempo corto como para que no tenga lugar la formación de una cantidad apreciable de precipitado, la aleación pasa a un estado homogéneo. Si luego se deja evolucionar nuevamente la aleación a una temperatura baja las zonas GP vuelven a formarse pero con velocidad mucho menor. Este hecho se debe a que la difusión atómica se realiza mediante las vacancias en equilibrio existentes a la temperatura de este segundo envejecimiento, mientras que en el primer caso el proceso es anormalmente rápido ya que tiene lugar mediante la gran concentración de vacancias retenidas por el templado.

De esta manera había suficientes evidencias de que las vacancias al irse aniquilando hacia sus sumideros naturales (lazos de dislocaciones, bordes de grano) facilitaban el movimiento de los átomos de soluto, que se agrupaban así formando las zonas de Guinier Preston.

Otro hecho que había llamado la atención era el crecimiento de las zonas que se prolongaba aún después de varios días después del templado. Esto significaba que la vida media de las vacancias era mucho más larga que en el metal puro. Efectivamente, según las medidas resistométricas de Panseri, Gatto y Federighi (45) el exceso de vacancias retenidas por templado en el Al puro decaía en muy pocos minutos. Turnbull y Cormia sugirieron (46) que las últimas etapas de la formación de zonas se realizaba por intermedio de las vacancias que habían sido atrapadas en lazos de dislocaciones, y luego liberadas en el curso del proceso. Estos lazos de dislocaciones aunque habían sido observados por microscopía electrónica en el Al puro, no fueron detectados en sus aleaciones que presentaban zonas GP.

La posible asociación entre vacancias y átomos de soluto había sido sugerida muchos años atrás por R.P. Johnson (133) en base a datos de difusión en aleaciones diluidas, y su posible importancia en los procesos de precipitación fue señalada por primera vez por Smoluchowski en 1944.

Pero fueron Chiou y Herman (47) quienes propusieron esta asociación para el caso de las aleaciones de Al templadas. De acuerdo con estos autores los complejos formados por las vacancias y los átomos de soluto son mucho más estables que las vacancias simples y no se aniquilan tan rápidamente como estas últimas.

Las experiencias resistométricas de Federighi sobre el AlZn confirmaron las hipótesis de la asociación soluto-vacancia, y permitieron estimar su energía de unión. El estudio de aleaciones similares a las que se había agregado 0,1% de Mg proporcionó mayor información sobre la interacción entre las vacancias del Al y los átomos de soluto. Federighi encontró que sus resultados se podían interpretar suponiendo que existía una fuerte energía de unión entre los átomos de Mg y las vacancias, que hacía que éstas permanecieran mucho más tiempo dentro de la matriz de Al. Esto explicaba el hecho de que el proceso de formación de zonas en este último caso se prolonga durante más tiempo que en la aleación binaria.

Resultaba así claro que toda teoría que describiera un forma cuantitativa la formación de zonas de preprecipitación a partir de mecanismos atómicos de difusión, debía tener en cuenta la presencia de los complejos soluto-vacancia.

En el caso del AlZn existían suficientes evidencias, tal como lo demostró Federighi, de que la difusión de átomos de Zn hacia las zonas se realiza mediante los pares Zn-vacancia. Basándose en sus datos resistométricos este mismo autor propone un mecanismo similar para explicar el

proceso en el sistema AlZn - 0,1%Mg. Debido a la gran energía de unión que favorece la formación de complejos Mg-vacancia en esta aleación, la difusión de átomos de Zn se realizaría mediante una asociación con el movimiento de estos complejos. En un trabajo resistométrico posterior Perry (48) llegó a conclusiones similares.

En 1965 aparece el primer trabajo en el cual se propone un modelo para la formación de zonas de Guinier Preston isotrópicas que tiene en cuenta el movimiento de complejos en el proceso de difusión. Girifalco y Herman (49) mediante un cálculo sencillo demuestran para un caso típico como el AlZn que cada vacancia debe transportar más de  $10^3$  átomos de soluto antes de aniquilarse. Este hecho les hace suponer la existencia de un proceso cíclico de transporte de Zn hacia las zonas cuyos agentes serían las vacancias. De esta manera desarrollan matemáticamente el llamado modelo de bomba de vacancias o "pump model", basado en el siguiente mecanismo.

Las vacancias retenidas por templado están ligadas a los átomos de soluto y el complejo así formado es el que se difunde. Al llegar a una zona este complejo se disocia y el átomo de soluto queda retenido, contribuyendo así a aumentar el tamaño de la misma. Luego la vacancia vuelve a la matriz donde se combina con otro átomo de soluto para formar un nuevo complejo. El proceso se repite así muchas veces hasta que se restablece la concentración de equilibrio de vacancias correspondiente a la temperatura de envejecimiento dada.

Girifalco y Herman analizan los factores físicos que pueden hacer posible un mecanismo cíclico de este tipo, y llegan finalmente a una expresión matemática para el crecimiento del radio de las zonas. Sin embargo no pueden hacer ninguna comprobación cuantitativa del modelo propuesto dada la falta de datos experimentales.

### 1.5 Propósitos de este trabajo

Desde las primeras observaciones acerca de la existencia de zonas de Guinier Preston en aleaciones de Aluminio, había llamado la atención la velocidad anormalmente rápida con la que éstas se formaban, no prevista por las teorías clásicas de la difusión. Aunque existen actualmente suficientes evidencias de que los agentes responsables de esta difusión anómala son las vacancias retenidas por el mismo templado necesario para sobresaturar la solución sólida, los mecanismos atómicos mediante los cuales se realiza el transporte de soluto distan mucho de estar aclarados.

Los interrogantes que han surgido desde las primeras experiencias de Guinier Preston hasta los últimos trabajos teóricos en esta materia, pro-

vienen de la escasez de estudios sobre la estructura de las aleaciones consideradas durante el estado de preprecipitación. Los trabajos en los cuales se ha seguido la cinética del proceso, principalmente durante las primeras etapas de la formación de zonas, han sido efectuados mediante técnicas de resistividad eléctrica y dureza, que no permiten la obtención directa de datos estructurales. Así los modelos propuestos a partir de estas mediciones tienen solamente la validez de ser hipótesis de trabajo que facilitan la interpretación de los resultados.

Mediante estas mismas técnicas, y como paso para esclarecer la influencia de los defectos puntuales sobre los mecanismos atómicos de difusión, se han efectuado medidas en aleaciones a las que se había introducido un pequeño porcentaje de Mg, elemento al cual se atribuye una gran energía de unión con las vacancias. Sus resultados plantearon una serie de controversias acerca de cuáles eran efectivamente los agentes responsables de la difusión pero nuevamente la falta de experiencias simultáneas de Rayos X, que son las que proveen la casi totalidad de la información sobre la estructura de las zonas, hizo que solamente se pudieran postular modelos más o menos justificados. Estos se basaban en la suposición de que era la cinética del proceso la que variaba con el agregado de átomos de Mg, pero que la estructura de las zonas no se veía alterada por este hecho.

Resulta de esta manera evidente que todo intento de esclarecer los mecanismos atómicos de difusión que dan origen a la formación de zonas, debe estar apoyado en mediciones de Rayos X que permitan una descripción estructural en la escala atómica.

Así concentraremos primero nuestra atención en el estudio, mediante técnicas de difusión de Rayos X a pequeños ángulos, de la estructura de las zonas de Guinier Preston en las aleaciones Al-Zn y Al-Zn-0,1%Mg. Para este último sistema ningún dato en tal sentido existe hasta el presente. Con una descripción cuantitativa de la preprecipitación en ambas aleaciones podremos analizar los distintos modelos, a menudo contradictorios, propuestos a partir de las medidas de resistividad, ligadas a la estructura de manera mucho menos directa que las de Rayos X.

Completando nuestro estudio estructural, y como comprobación de los resultados obtenidos nos dedicaremos utilizando la misma técnica, a observar la cinética de la reversión, acerca de la cual existen muy pocas experiencias sistemáticas. En particular el estudio de la disolución de zonas en la aleación con Mg, que no ha sido observado hasta el presente por ningún método, junto con los datos obtenidos durante la formación de las mismas, permitirá obtener los primeros indicios acerca del papel que efectivamente desempeñan los átomos de Mg en ambos procesos.

Finalmente, y ya dentro del campo específico de los mecanismos atómicos de difusión, nos dedicaremos a analizar las distintas hipótesis existentes sobre los mismos. Particularmente, y en base a las experiencias que realizaremos al efecto, trataremos de ver la validez y alcances del llamado modelo de bomba de vacancias. Este modelo, propuesto por Girifalco y Herman, es el único existente hasta el presente que llega a formular cuantitativamente una ley cinética para el crecimiento de zonas de Guinier Preston. Asimismo trataremos de ver si un esquema similar que prevé un mecanismo de transporte cíclico de soluto mediante vacancias, es aplicable cuando se agrega un elemento que posee una gran energía de unión con estas últimas.



## REFERENCIAS

1. GUINIER, A.; Solid State Physics, Vol. 9, Academic Press 1957.
2. KELLY, A. y NICHOLSON R.B.; Precipitation Hardening, Progress in Materials Science, Vol. 10, Pergamon Press 1963.
3. HARDY H.K., HEAL T.J.; Progress in Metal Physics, Vol. 5, Pergamon Press, 1954.
4. MEHL R.F., JETTER L.K.; Age hardening of Metals, Am.Soc. Metals Symposium, p.342, Cleveland, 1949.
5. TURNBULL D., TREAFTIS H.N.; Acta Met. 5, 534 (1957).
6. TURNBULL D., ROSENBAUM H.S., TREAFTIS H.N., Acta Met. 8, 277 (1960).
7. GEISLER, A.H.; Phase Transformations in Solids, Wiley, New York, 1951.
8. GEISLER, A.H., BARRETT C.S., MEHL R.F.; AIME, Tech.Pub. Nro. 1557 (1943).
9. THOMAS, G., NUTTING J.; Inst.Metals Monogr. and Rept.Ser. Nro. 18, 57 (1955).
10. GUINIER, A.; Ann.Physique 12, 161 (1933).
11. PRESTON, G.D.; Proc.Roy.Soc. A 167, 526 (1938).
12. GEISLER A.H., HILL J.K.; Acta Cryst. 1, 238 (1958)
13. GUINIER, A.; Acta Cryst. 5, 121 (1952).
14. GRAF P.; Compt.Rend. 246, 1544 (1958).
15. FEDERIGHI, T., PASSARI L.; Acta Met. 7, 422 (1959).
16. GUINIER, A.; J.Phys.Radium 8, 122 (1942).
17. WALKER C.B y GUINIER A.; Acta Met. 1, 568 (1953).
18. GEROLD V.; Physica Status Solidi 1, 37 (1961).
19. BAUR B. y GEROLD V.; Acta Met. 10, 637 (1962).
20. PANSEI C. y FEDERIGHI T.; Acta Met. 8, 217 (1960)
21. PANSEI C. y FEDERIGHI T.; Acta Met. 11, 575 (1963).
22. PANSEI C., GATTO F., FEDERIGHI T.; Acta Met. 6, 198 (1958).
23. FEDERIGHI T.; Alluminio 27, 435 (1958).
24. PANSEI C y FEDERIGHI T.; Acta Met. 12, 272 (1964).
25. HERMAN H., COHEN J.B y FINE M.E.; Acta Met. 11, 43 (1963).
26. MOTT, N.F.; J.Inst.Met. 60, 267 (1937).
27. MATYAS Z.; PhilMag. 49, 324 (1949).
28. BONFIGLIOLI, A.F., Universidad Nacional de Cuyo, Tesis Doctoral, 1965.
29. BONFIGLIOLI, A.F., GUINIER A.; Acta Met. 14, 1213 (1966).
30. BONFIGLIOLI A.F.; C.N.de Energía Atómica, Informe Nro. 111, Buenos Aires, 1964.
31. BONFIGLIOLI, A.F y TESTARD O.; Acta Cryst. 17, 668 (1964).
32. HILLEBT, M.; Acta Met. 3, 525 (1961).
33. CAHN J.W. y HILLIARD J.E.; J.Chem.Phys. 28, 258 (1958); 31, 688 (1959)
34. CAHN J.W.; Acta Met. 9, 795 (1961)

35. GUINIER, A. y FOURNET G.; Small Angle Scattering of X Rays, Wiley, New York (1955).
36. BORELIUS G. y LAERSSON L. E.; Arkiv Fysik 11, 137 (1956).
37. DASH J. y FINE M. E.; Acta Met. 9, 142 (1961).
38. PANSERI C. y FEDERIGHI T.; Acta Met. 8, 217 (1960).
39. GRAF R.; Comptes Rendus 249, 1113 (1959).
40. DEHLINGER U., KNAPP H.; Z. Metallk. 43, 223 (1952).
41. JAGODZINSKI H. y LAVES F.; Z. Metallk. 40, 236 (1949).
42. TURNBULL D.; Solid State Physics, Vol 3, Academic Press 1956.
43. SEITZ, F.; L'état solide, R. Stoops, Bruxelles (1952).
44. FEDERIGHI T.; Acta Met. 6, 379 (1958).
45. PANSERI C., GATTO F., FEDERIGHI T.; Acta Met. 5, 59 (1957).
46. TURNBULL D., CORMIA R. L.; Acta Met. 8, 747 (1960).
47. CHIOU C., HERMAN H., FINE M. E.; Trans. Met. Soc. of AIME, 218, 299 (1960).
48. PERRY A. J.; Acta Met. 14, 1143 (1966).
49. GIRIFALCO L. A. y HERMAN H.; Acta Met. 13, 583 (1965).

CAPITULO II - METODOS EXPERIMENTALES

II.1 Fundamentos de la Difusión de Rayos X a Pequeños Ángulos.

II.1.1 Difusión producida por una partícula.

Según la teoría clásica de la difracción, la amplitud de radiación difundida por una partícula compuesta por N átomos está dada por

$$A(\vec{s}) = A_0(\vec{s}) \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} e^{-2\pi i \vec{s} \cdot \vec{r}_{\mathbf{k}}} \quad (\text{II.1})$$

donde  $A_0(\vec{s})$  es la amplitud difundida por un electrón libre en las mismas condiciones,  $f_{\mathbf{k}}$  el factor atómico de difusión del átomo  $\mathbf{k}$ , y  $\vec{r}_{\mathbf{k}}$  el vector que une a éste con un origen arbitrario. El vector de difusión  $\vec{s}$  tiene su significado habitual.

$$\vec{s} = \frac{\vec{s} - \vec{s}_0}{\lambda}$$

Su módulo es  $2 \sin \theta / \lambda$ , donde  $2\theta$  es el ángulo que forma la dirección de observación  $\vec{s}$  con  $\vec{s}_0$  el vector unitario que define la dirección de la radiación incidente. Notemos que en general el factor de difusión  $f_{\mathbf{k}}$  es también función de  $s$ , pero en regiones cercanas al origen, que es el caso que nos interesa, se puede considerar constante e igual al número atómico  $z_{\mathbf{k}}$  del átomo considerado. La intensidad difundida por la partícula será

$$I(\vec{s}) = |A(\vec{s})|^2 = |A_0(\vec{s})|^2 \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{j}} f_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{j}} \cos 2\pi \vec{s} \cdot (\vec{r}_{\mathbf{k}} - \vec{r}_{\mathbf{j}})$$

donde la intensidad difundida por unidad de superficie por un electrón libre situado en un haz de intensidad  $I_0$  está dada, en el sistema óga, por la fórmula de Thomson

$$I_0(\vec{s}) = |A_0(\vec{s})|^2 = 7,9 \times 10^{-26} \frac{I_0}{r^2} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (\text{II.2})$$

siendo  $r$  la distancia del punto de observación a la partícula considerada.

Si la partícula posee un centro de simetría, la expresión (II.1) toma una forma más simple. Tomando como origen de los vectores  $\vec{r}_{\mathbf{k}}$  el punto correspondiente al centro de simetría, entonces

$$A(\vec{s}) = A_0(\vec{s}) \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} \cos 2\pi \vec{s} \cdot \vec{r}_{\mathbf{k}}$$

y la intensidad difundida será

$$I(\vec{s}) = I_0(\vec{s}) \left[ \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} \cos 2\pi \vec{s} \cdot \vec{r}_{\mathbf{k}} \right]^2 \quad (\text{II.3})$$

Si llamamos factor de estructura a la cantidad

$$F(\vec{s}) = \frac{A(\vec{s})}{A_0(\vec{s})}$$

entonces la intensidad difundida por la partícula se expresará

$$I(\vec{s}) = I_0(\vec{s}) F^2(\vec{s})$$

En la mayoría de los problemas que se estudian por difusión a pequeños ángulos, las partículas están distribuidas en un cierto medio, de manera que pueden tomar diferentes posiciones durante el curso de una misma experiencia. En este caso la intensidad media difundida por una partícula será

$$\overline{I(\vec{s})} = I_0(\vec{s}) \overline{F^2(\vec{s})} \quad (\text{II.4})$$

donde el promedio del cuadrado del factor de estructura se toma sobre todas las orientaciones que pueda tomar la partícula considerada. Es necesario conocer, por lo tanto, la función que define la probabilidad de las distintas orientaciones posibles, y calcular el promedio  $\overline{F^2(\vec{s})}$  de acuerdo con la misma.

De ahora en adelante concentraremos nuestra atención en el estudio de partículas que poseen simetría esférica. Para un sistema compuesto por partículas de estas características, donde cualquier rotación de las mismas no modifica la distribución de los centros dispersores, se verifica que

$$\overline{F^2} = \overline{F^2} = F^2$$

El problema de calcular el promedio del factor de estructura se reduce entonces, según la ec. (II.3), a calcular para cada  $\vec{s}$  el valor medio de la función  $\cos 2\pi \vec{s} \cdot \vec{r}$  cuando el vector  $\vec{r}$  toma todas las orientaciones con igual probabilidad. El cálculo es inmediato (ver p. ej. (1)) llegándose finalmente a las expresiones

$$\begin{aligned} \overline{F(\vec{s})} &= \sum_k f_k \frac{\sin 2\pi s r_k}{2\pi s r_k} \\ \overline{F^2(\vec{s})} &= \sum_k \sum_j f_k f_j \frac{\sin 2\pi s |\vec{r}_k - \vec{r}_j|}{2\pi s |\vec{r}_k - \vec{r}_j|} \end{aligned} \quad (\text{II.5})$$

que dependen solamente del valor absoluto del vector  $\vec{s}$ . Por lo tanto el diagrama de la intensidad difundida posee una simetría de revolución alrededor del haz incidente, hecho que era previsible dadas las características del sistema estudiado.

La generalización de este último cálculo para el caso de una partícula con una distribución continua de centros dispersores es inmediata

$$F(s) = \int_0^{\infty} \rho(r) \frac{\sin 2\pi sr}{2\pi sr} 4\pi r^2 dr$$

donde  $\rho(r)$  es la función que define la densidad de centros dispersores (electrones) en un volumen elemental situado a una distancia  $r$  del centro de la partícula.

### II.1.2 Poder difusor. Definiciones

Las intensidades obtenidas en las experiencias de Rayos X, medidas p. ej. mediante un contador proporcional, dependen de un gran número de factores. Además de las condiciones geométricas en las que se efectúa la experiencia, influyen directamente tanto la intensidad del haz incidente como el número de partículas dispersoras de la muestra. Por lo tanto es conveniente normalizar las intensidades medidas y expresarlas en términos de funciones libres de todo efecto instrumental. Estas funciones, llamadas generalmente poder difusor, son las que se relacionan con la estructura del sistema considerado, y es a partir de ellas que se obtiene una gran parte de la información que proporcionan las experiencias de difusión a pequeños ángulos.

Damos a continuación las definiciones más usadas en la literatura. La nomenclatura introducida será la que usaremos de ahora en adelante, aunque en los textos usaremos indistintamente "poder difusor" o "intensidad difundida".

**Poder Difusor del Cuerpo.** Se define poder difusor  $i_n(s)$  de un cuerpo como la relación entre la intensidad  $J(s)$  difundida por el mismo, y la intensidad que difundiría un electrón libre en las mismas condiciones,

$$i_n(s) = \frac{J(s)}{I_0(s)} \quad (II.6)$$

donde  $I_0(s)$  está dado por (II.2).

**Poder Difusor Unitario.** Si el cuerpo está compuesto por  $N$  motivos o partículas, el poder difusor unitario o por partícula, se define como

$$i(s) = \frac{i_n(s)}{N} = \frac{J(s)}{N I_0(s)} \quad (II.7)$$

y corresponde a la intensidad media que difundiría una partícula del cuerpo. En el caso en que no exista ninguna interferencia entre las intensidades difundidas por cada una de las  $N$  partículas o motivos, entonces la magnitud  $i(s)I_0(s)$  es equivalente a la intensidad  $\bar{I}(s)$  difundida por una partícula aislada, tal como está expresada en (II.4).

**Poder Difusor por Electrón de la Partícula.** Si  $\bar{\rho}$  es la densidad electrónica media de la partícula y  $v$  su volumen, entonces el poder difusor por electrón de la partícula se define como la relación

$$i_0(s) = \frac{i(s)}{v \bar{\rho}} \quad (II.8)$$

**Poder Difusor por Electrón del Cuerpo.** Si ahora es  $V$  el volumen de todo el cuerpo, y  $\bar{\rho}$  su densidad electrónica media, entonces el poder difusor por electrón del cuerpo es

$$I_0(s) = \frac{i_n(s)}{V \bar{\rho}} = \frac{J(s)}{V \bar{\rho}} I_0(s) \quad (II.9)$$

Notemos que se ha usado la misma nomenclatura que para el poder difusor por electrón de la partícula. Esto es cierto solamente en el caso de que no existan interferencias entre las intensidades difundidas por cada una de las partículas. Efectivamente, si el cuerpo está compuesto por  $N$  motivos, cada uno de volumen  $v$ , se puede ver inmediatamente que las funciones definidas por II.8 y II.9 son equivalentes.

### II.1.3 Cálculo de la intensidad media difundida

Distintos métodos han sido utilizados para calcular la intensidad media difundida por una partícula. Guinier (3) y Fournet (4) usaron un método analítico, calculando la intensidad difundida en una posición arbitraria dada, promediando luego sobre todas las orientaciones posibles.

En cambio Kratky y Porod utilizaron un método geométrico para calcular la expresión II.5 generalizada para el caso de una partícula de volumen  $v$  definida por su densidad electrónica  $\rho(\vec{r}_k)$ .

$$\overline{I^2}(s) = \iint_v \rho(\vec{r}_k) \rho(\vec{r}_j) \frac{\sin 2\pi s |\vec{r}_k - \vec{r}_j|}{2\pi s |\vec{r}_k - \vec{r}_j|} d v_k d v_j$$

En el desarrollo se obtienen funciones aproximadas que describen la variación de la intensidad difundida en distintos rangos del parámetro  $s$ , en las que intervienen factores que dependen de las

partículas consideradas. Estas expresiones son las que permiten analizar los datos experimentales y obtener así información sobre ciertos parámetros geométricos que caracterizan el sistema estudiado. No nos detendremos en los detalles del cálculo, sino que daremos solamente las relaciones que utilizaremos más adelante.

Para valores suficientemente grandes del parámetro  $s$  es válida la ley asintótica:

$$\overline{I^2(s)} = \frac{1}{8\pi^3} \frac{S}{s^4} \quad (\text{II.10})$$

donde  $S$  es la superficie exterior de la partícula. Notemos que esta expresión describe el comportamiento asintótico medio de la intensidad, pues contiene además términos oscilatorios que se van amortiguando rápidamente. Es decir que quedan exceptuadas partículas con forma de aguja o de discos chatos.

Otra expresión que nos interesa es la que da el valor integrado de la intensidad difundida

$$4\pi \int_0^{\infty} s^2 \overline{I^2(s)} ds = \rho^2 v \quad (\text{II.11})$$

que expresado de esta manera no depende de la forma de la partícula, sino solamente de su densidad electrónica.

#### II.1.4 Intensidad difundida por una esfera

Los cálculos mencionados anteriormente son relativamente fáciles de efectuar para casos de partículas con formas geométricas sencillas. Para una esfera de radio  $R$  que contiene  $n$  electrones, el poder difusor por electrón fue calculado por Raleigh

$$I_e(s) = n \phi^2 (2\pi sR)$$

donde 
$$\phi(2\pi sR) = 3 \frac{\sin 2\pi sR - 2\pi sR \cos 2\pi sR}{(2\pi sR)^3} \quad (\text{II.12})$$

Cálculos similares se han hecho para partículas en forma de elipsoides, cilindros, varillas y discos. Las funciones correspondientes y numerosas tablas de valores numéricos se detallan en la bibliografía, particularmente ver ref. (1).

#### II.1.5 Aproximación exponencial. Concepto de radio de giro.

Una expresión aproximada para describir la intensidad difundida por una partícula fue propuesta por Guinier (5), que permite una comparación directa con la experiencia y proporciona un parámetro geométrico de la partícula relacionado con la forma de ésta, e independiente en primera instancia de su estructura interna.

Desarrollando en serie la expresión de  $F^2(s)$  dada por II.5, encuentra que ésta coincide hasta el cuarto orden en el parámetro  $s$  con el desarrollo de la función

$$F^2(s) = n^2 e^{-\frac{4}{3} R^2 E_0^2 s^2} \quad (\text{II.13})$$

donde  $n = \sum f_k$  es el número total de electrones de la partícula; y  $E_0$  está definido por

$$E_0^2 = \frac{\sum f_k r_k^2}{\sum f_k}$$

De esta manera la magnitud  $E_0$ , llamada radio de giro electrónico de la partícula, desempeña un papel análogo al del radio de giro de la mecánica clásica. En el caso general estudiado por Guinier, la expresión II.13 es válida cuando se toma como origen de coordenadas el centro de carga de la partícula, es decir un punto tal que  $\sum f_k r_k = 0$ . Para partículas que poseen simetría esférica, caso que es el que nos interesa, éste coincide con el centro de masa, que a su vez es el centro geométrico de la partícula.

Así la aproximación exponencial permite obtener inmediatamente en una experiencia de difusión el valor de  $E_0$  representando en escala semilogarítmica la intensidad, o alguna cantidad proporcional a ésta en función del cuadrado del parámetro  $s$ . Este es el llamado gráfico de Guinier.

En el caso de esferas homogéneas la difusión central de  $R$  y  $K$  permite medir directamente el radio de las mismas. Efectivamente, el radio de giro se calcula en este caso mediante

$$E_0^2 = \frac{\int \varphi(r) r^2 4\pi r^2 dr}{\int \varphi(r) 4\pi r^2 dr} = \frac{\int r^4 \varphi(r) dr}{\int r^2 \varphi(r) dr}$$

donde  $\varphi(r)$  es la densidad electrónica local de la partícula. Si  $\varphi(r)$  es una constante, las integrales del numerador y denominador se calculan inmediatamente dando

$$E_0 = \sqrt{\frac{3}{5}} R \quad (\text{II.14})$$

donde  $R$  es el radio de la partícula. De esta manera si se conoce que el sistema estudiado está compuesto por esferas homogéneas, la difusión a pequeños ángulos provee un medio para determinar directamente su tamaño a partir del solo conocimiento de alguna magnitud proporcional a la intensidad difundida. Constituya así un medio muy poderoso para la observación de heterogeneidades en la materia cuyas dimensiones incluso pueden llegar a ser comparables con las dis-



tancias interatómicas. Para fijar ideas, notemos que en una experiencia típica es posible detectar la presencia de dominios comprendidos entre unos 5 y 500 Å de radio.

### II.1.6 Partículas sumergidas en un medio homogéneo. Caso de las zonas GP

En el caso general de una experiencia de difusión central, los sistemas de partículas que se estudian no se encuentran en el vacío, sino que están distribuidas en un cierto medio homogéneo caracterizado por una densidad electrónica constante  $\rho_0$ . Un sistema de octas características puede considerarse como la superposición de un medio continuo de densidad  $\rho_0$  y partículas ficticias de densidad electrónica  $\rho - \rho_0$ . El teorema de reciprocidad, enunciado originalmente por Babinet (ref. (1) p. 38) y de validez completamente general en la teoría de la difracción, permite calcular la intensidad total difundida como la suma de las intensidades difundidas por el medio continuo más la intensidad correspondiente al grupo de partículas ficticias.

Ahora bien, un cuerpo homogéneo de densidad electrónica constante da origen a una intensidad difundida que es distinta de cero solamente en regiones muy próximas al haz incidente, y que es inaccesible a las experiencias del laboratorio (2). Por lo tanto la intensidad observada será solamente la correspondiente al sistema de partículas caracterizadas por una densidad electrónica ficticia  $\rho - \rho_0$ . Si la densidad electrónica real de las partículas es igual a la del medio que las rodea no se observará intensidad alguna, aun cuando las estructuras sean completamente diferentes.

En el caso general en que  $\rho - \rho_0$  sea diferente de cero, todas las expresiones deducidas para la intensidad difundida a pequeños ángulos conservan su validez siempre que en ellas se reemplace  $\rho$  por  $\rho - \rho_0$ .

Así la ecuación II.11 toma la forma

$$4 \pi \int_0^{\infty} s^2 F^2(s) ds = (\rho - \rho_0)^2 V$$

Si el sistema consta de N partículas de densidad  $(\rho - \rho_0)$  la integral del poder difusor total será

$$4 \pi \int_0^{\infty} s^2 I_D(s) ds = (\rho - \rho_0)^2 V$$

donde V es el volumen total del cuerpo. Si  $\bar{\rho}$  es la densidad electrónica media del mismo, entonces en términos del poder difusor por electrón la expresión anterior se transforma en

$$4\pi \int_0^\infty s^2 i_0(s) ds = \frac{(\rho - \rho_0)^2}{\bar{\rho}} \quad (\text{II.15})$$

De la misma manera la ley de Porod se expresa

$$I^2(s) = \frac{1}{8\pi^3} (\rho - \rho_0)^2 \frac{S}{s^4}$$

o en términos del poder difusor por electrón

$$i_0(s) = \frac{1}{8\pi^3} \frac{(\rho - \rho_0)^2}{\bar{\rho}} \frac{S}{V} \frac{1}{s^4} \quad (\text{II.16})$$

Esta expresión, deducida por Porod, muestra que el comportamiento acintótico de la intensidad difundida por un sistema a dos densidades electrónicas, es función de la superficie específica de las partículas. Esta propiedad ha sido muy utilizada en estudio de moléculas biológicas en solución. Para partículas esféricas la superficie específica es igual a  $3/R$  y de esta manera la ley de Porod nos permite obtener también el radio de las partículas.

La técnica de difusión a pequeños ángulos puede ser así aplicada a numerosas ramas de la investigación. Ha sido utilizada principalmente en el estudio de macromoléculas en solución (6)(7) y en la determinación de zonas de heterogeneidad en soluciones sólidas, que es el caso que nos interesa. En efecto, si la diferencia entre los números atómicos del soluto y del solvente es apreciable, las zonas de Guinier Prostón descritas en el Capítulo I constituyen "partículas" cuya densidad electrónica es distinta de la correspondiente a la matriz que las contiene. Por lo tanto dan origen a una curva de difusión en regiones próximas al haz directo, a partir de la cual se puede obtener inmediatamente el radio de giro de las mismas, y según los casos, varios parámetros más que proporcionan información sobre sus características y distribución en la matriz.

### II.1.7 Difusión por un grupo de partículas idénticas. Ecuación de Zernicke Prins

Las expresiones deducidas hasta el momento corresponden a la difusión que produciría una partícula aislada. Aun cuando hemos mencionado el caso de tener un cuerpo constituido por un grupo de tales partículas, en todo momento se ha supuesto que no existe ningún tipo de interferencia entre las radiaciones difundidas por cada una de las partículas o motivos individuales. Este no es, de ninguna manera, el caso general que se presenta en una experiencia real. Es necesario por lo tanto extender el tratamiento anterior. Consideraremos

según la difusión producida por un grupo de partículas idénticas, con la restricción de tratar sistemas que cumplan las siguientes hipótesis:

- a) Todas las partículas, esféricamente simétricas, están distribuidas de manera que puedan tomar todas las orientaciones posibles con la misma probabilidad.
- b) El grupo de partículas es isotrópico, sin que exista una relación de largo alcance entre ellas.

El camino seguido por Fournet (8) ha sido el de considerar la difusión por todo el grupo de partículas, y luego promediar sobre todas las configuraciones posibles de éstas, y sobre todas las orientaciones que puedan tomar individualmente. La hipótesis a) es la que le permite realizar en forma independiente el cálculo de ambos promedios.

En cambio Zernicke y Prins (9), y Debye y Mencke (10), han considerado el sistema en términos de una función que define la estadística de la distribución de las partículas. En efecto si tenemos  $N_0$  partículas esféricas distribuidas en un volumen  $V_0$ , del cual solamente un volumen  $V$  es irradiado por los Rayos X, la expresión final deducida por estos autores para la intensidad media total difundida es

$$\overline{J(s)} = I_0(s) \overline{N} F^2(s) \left\{ 1 - \frac{1}{v_1} \int_0^{\infty} \left[ 1 - P(r) \right] \frac{\sin 2\pi sr}{2\pi sr} 4\pi r^2 dr \right\} \quad (\text{II.17})$$

donde

$\overline{N}$ : valor medio del número de partículas contenidas en el volumen irradiado  $V$ .

$v_1 = \frac{V_0}{N_0}$  volumen medio ofrecido a cada partícula

$F(s)$ : factor de estructura de una partícula

y  $P(r)$  es una función que determina la estadística de la distribución de las partículas. Está definida de tal manera que si situamos el origen en una partícula dada, la probabilidad de encontrar otra partícula en un volumen  $dV$  situado a una distancia  $r$  de la misma está dada por

$$P(r) \frac{dV}{v_1} \quad (\text{II.18})$$

Para una distribución completamente al azar es  $P(r) = 1$ . Igualmente, para partículas muy separadas entre sí,  $P(r)$  se puede considerar igual a la unidad, y la ecuación II.17 conduce en este caso a la expresión

$$\frac{\overline{I(s)}}{\overline{N}} = I_0(s) F^2(s)$$

que es análoga a II.4. La ecuación obtenida por Zennicke-Prins describe la influencia de las interferencias entre partículas sobre la intensidad total difundida por intermedio de la función  $P(r)$ . Esta función difiere de la unidad solamente para valores muy pequeños de  $r$ , pues la relación de orden se pierde al considerar partículas distantes entre sí en un poco más que algunos diámetros.

Se puede ver analizando la ec. II.17 que el efecto de las interferencias entre partículas se manifiesta en una disminución de la intensidad difundida a ángulos en general bajos. Pero este efecto puede llegar a ser apreciable en regiones donde ya empieza a tener validez la aproximación lineal. Por lo tanto el valor del radio de giro obtenido en una experiencia a partir del gráfico de Guinier debe ser tomado con precaución, y en cada caso es necesario hacer un análisis cuidadoso sobre la validez del mismo. En cuanto a la ley de Porod, y por la misma razón, ésta no se ve afectada por el efecto de las interferencias, y conserva su validez como en el caso de una partícula aislada.

#### II.1.8 Difusión por un Grupo de Partículas Distintas.

Para el caso de un sistema compuesto por diferentes tipos de partículas, Fournet llegó a una expresión modificada de la ecuación de Zennicke Prins para dar cuenta de la intensidad media difundida,

$$\overline{J(s)} = I_0(s) \overline{N} \left\{ \sum_k P_k F_k^2(s) + \sum_k \sum_j P_k P_j F_k(s) \frac{1}{V_1} \int_0^\infty [P_{kj}(r) - 1] \frac{\sin 2\pi sr}{2\pi sr} 4\pi r^2 dr \right\}$$

donde

$F_k(s)$  : factor de estructura de una partícula de tipo  $k$

$P_k$  : probabilidad de que una de las  $\overline{N}$  partículas sea del tipo  $k$ .

$P_{kj}(r)$  : función análoga a  $P(r)$  referida a un par de partículas  $k$  y  $j$ .

Dada la complejidad del problema y la gran cantidad de variables que intervienen en esta ecuación, no se ha podido hacer ninguna comprobación experimental de la misma en su forma general.

Solamente con una hipótesis auxiliar es posible obtener una expresión aproximada para la intensidad que nos permite interpretar convenientemente los resultados. En efecto, suponiendo que nuestro sistema de partículas está suficientemente disperso, la función de probabilidad  $P_{kj}(r)$  es siempre próxima a la unidad, para todo par de partículas  $k$  y  $j$ . En este caso la ecuación toma la forma más simple

$$\overline{J}(s) = I_0(s) \overline{N} \sum p_k F_k^2(s) \quad (\text{II.18})$$

que representa sencillamente la intensidad total como la suma de las intensidades difundidas por cada uno de los diferentes tipos de partículas. Si para cada uno de estos grupos se verifica la aproximación exponencial de Guinier, entonces

$$\begin{aligned} \overline{J}(s) &= I_0(s) \overline{N} \sum p_k n_k^2 \left\{ 1 - \frac{4\pi^2}{3} s^2 R_{ok}^2 + \dots \right\} \\ &= I_0(s) \overline{N} \left[ \sum p_k n_k^2 \right] \exp \left\{ - \frac{4\pi^2}{3} s^2 R_o^2 \right\} \end{aligned}$$

donde hemos puesto

$$R_o^2 = \frac{\sum p_k n_k^2 R_{ok}^2}{\sum p_k n_k^2} \quad (\text{II.21})$$

es decir que la intensidad total puede ser representada también por una función exponencial. El radio de giro medido de esta manera es un promedio de los radios de giro de los distintos grupos de partículas que favorece a los mayores.

En la expresión anterior  $n_k$  es el número de electrones de una partícula de tipo  $k$ . Si el sistema consta de partículas situadas en un medio de densidad electrónica uniforme, entonces  $n_k$  debe considerarse como el exceso de electrones de la partícula respecto de ese medio.

De la misma manera, para valores suficientemente grandes de  $s$ , se obtiene la ley asintótica

$$\overline{J(s)} = \frac{I_0(e)N}{8\pi^3} \left[ \sum p_k \rho_k^2 S_k \right] \frac{1}{s^4}$$

donde  $S_k$  es la superficie total de una partícula de tipo  $k$ . En términos del poder difusor por electrón

$$i_e(s) = \frac{1}{8\pi^3} \frac{\sum p_k \rho_k^2 S_k}{V} \frac{1}{s^4}$$

y si el sistema está compuesto por partículas de densidad electrónica uniforme  $\rho_1$ , sumergidas en un medio de densidad  $\rho_0$  también constante, la ley se expresa por

$$i_e(s) = \frac{1}{8\pi^3} \frac{(\rho_1 - \rho_0)^2}{\bar{\rho}} \frac{\sum p_k S_k}{V} \frac{1}{s^4} \quad (\text{II. 21})$$

La ley de Porod sigue conservando su validez, y permite conocer la superficie específica de un sistema de partículas aún cuando éste sea heterogéneo. La única condición que se debe cumplir es la de poder considerarse como un sistema a dos densidades electrónicas.

### II.1.3 Efectos instrumentales. Haz lineal e infinito

Todas las expresiones deducidas hasta el presente corresponden a la intensidad difundida por una partícula o grupo de partículas, sobre el cual incide un haz de Rayos X de sección transversal infinitamente pequeña. No se han tenido en cuenta las distorsiones de las curvas de difusión teóricas debidas a una serie de efectos instrumentales y geométricos, entre los cuales los más importantes son el ancho natural del haz incidente, y las dimensiones de la ranura de medición.

Si la curva de difusión no cae rápidamente a cero, ni presenta máximos muy agudos es posible obtener una buena aproximación a las condiciones ideales colimando adecuadamente el haz. Una sección de aproximadamente  $1 \text{ mm}^2$  se considera satisfactoria, y en general es en estas condiciones en las que se trabaja cuando se usan métodos fotográficos. Cuando la intensidad difundida no es simétrica alrededor del haz incidente, ésta es la única forma de poner en evidencia las anisotropías de la difusión, aún cuando las intensidades que se obtienen son relativamente pequeñas.

Pero cuando la difusión es isotrópica, como en el caso que hemos es-

tado tratando hasta ahora, es posible usar un haz de una cierta altura y de esta manera ganar apreciablemente en intensidad. En estos casos ya no es posible obtener la función  $i_0(s)$  tal como se mediría con un haz puntual, y lo que se obtiene es una función distorsionada por la colimación, que corresponde a la superposición de los efectos de difusión producidos por cada una de las partes que componen el haz.

Se han calculado expresiones para poder transformar las funciones distorsionadas y a partir de éstas obtener la función  $i_0(s)$  primitiva (ver p.ej. ref. (1), pág.114), pero esto es difícil de hacer en el caso general, ya que es necesario conocer las distribuciones de intensidad a lo largo y a lo ancho del haz utilizado. Por lo tanto se prefiere trabajar directamente con las funciones distorsionadas y tratar de obtener a partir de ellas el máximo de información posible.

Para un caso muy particular de haz las funciones toman una forma relativamente simple y los resultados experimentales se pueden interpretar fácilmente sin necesidad de efectuar la transformación. Este es el caso de la colimación lineal e infinita, que se obtiene utilizando un haz homogéneo de gran altura y ancho despreciable frente a la misma. En la próxima sección se dan en detalle las condiciones bajo las cuales se puede lograr en la práctica un haz de estas características.

Si  $i_0(s)$  es la función que se obtendría con un haz puntual, la función distorsionada  $j_n(s)$  que es posible obtener está dada por

$$j_n(s) = \int_{-\infty}^{\infty} i_0 \left[ (s^2 + t^2)^{\frac{1}{2}} \right] dt \quad (\text{II.22})$$

donde ahora  $s$  es la componente del vector de difusión  $\vec{s}$  en una dirección perpendicular al haz, y  $t$  es la componente en la dirección longitudinal del mismo. Se demuestra fácilmente (1) que a partir de la función  $j_n(s)$  de esta manera definida es posible obtener prácticamente toda la información que se tendría en el caso de usar colimación puntual.

En efecto, si la función  $i_0(s)$  se puede expresar mediante la aproximación de Guinier

$$i_0(s) \approx \exp \left( -\frac{4}{3} \pi^2 s^2 R_0^2 \right)$$

entonces la función  $j_n(s)$  también responde a la misma aproximación

$$I_e(s) = 7,9 \times 10^{-26} \frac{E_0}{s} d\Omega$$

$$= 7,9 \times 10^{-26} \frac{E_0}{s} \lambda^2 ds_h ds_k$$

suponiendo que todos los electrones de la muestra se comportaran como libres, la intensidad total difundida por el cuerpo sería

$$J(s) = 7,9 \times 10^{-26} \frac{E_0}{s} V \bar{\rho} \lambda^2 ds_h ds_k$$

$$= 7,9 \times 10^{-26} \lambda^2 \bar{\rho} \times E_0 ds_h ds_k$$

Pero debido a las interferencias, que a su vez dependen de la estructura del cuerpo, y según la definición de la función  $i_e(s)$  dada por II.3, la intensidad total observada realmente es

$$J(s) = 7,9 \times 10^{-26} \lambda^2 \bar{\rho} \times E_0 ds_h ds_k i_e(s)$$

llamando

$$\eta = 7,9 \times 10^{-26} \lambda^2$$

$$\eta = \bar{\rho} \times \quad (II.26)$$

queda finalmente

$$J(s) = \eta i_e(s) E_0 ds_h ds_k \quad (II.27)$$

que representa la intensidad total difundida por el cuerpo, tal como se mediría utilizando un haz de sección muy pequeña, y energía total transportada por unidad de tiempo  $E_0$ . En el caso que se cumplan estas condiciones, según I.1.9, es posible obtener la función  $i_e(s)$ , a partir de la medición experimental de  $J(s)$  y  $E_0$ , y la determinación de las demás cantidades de la expresión II.27.

Pero si el haz directo tiene una sección finita, y  $i_0(\vec{r})$  es una función tal que

$$i_0(\vec{r}) dh dk$$

define la energía transportada por el mismo en un elemento de superficie recíproca  $dh dk = d\sigma_r$  situado a una distancia  $\vec{r}$  del origen (Fig.II.2), la intensidad total difundida en un punto  $\vec{r}$  será la suma



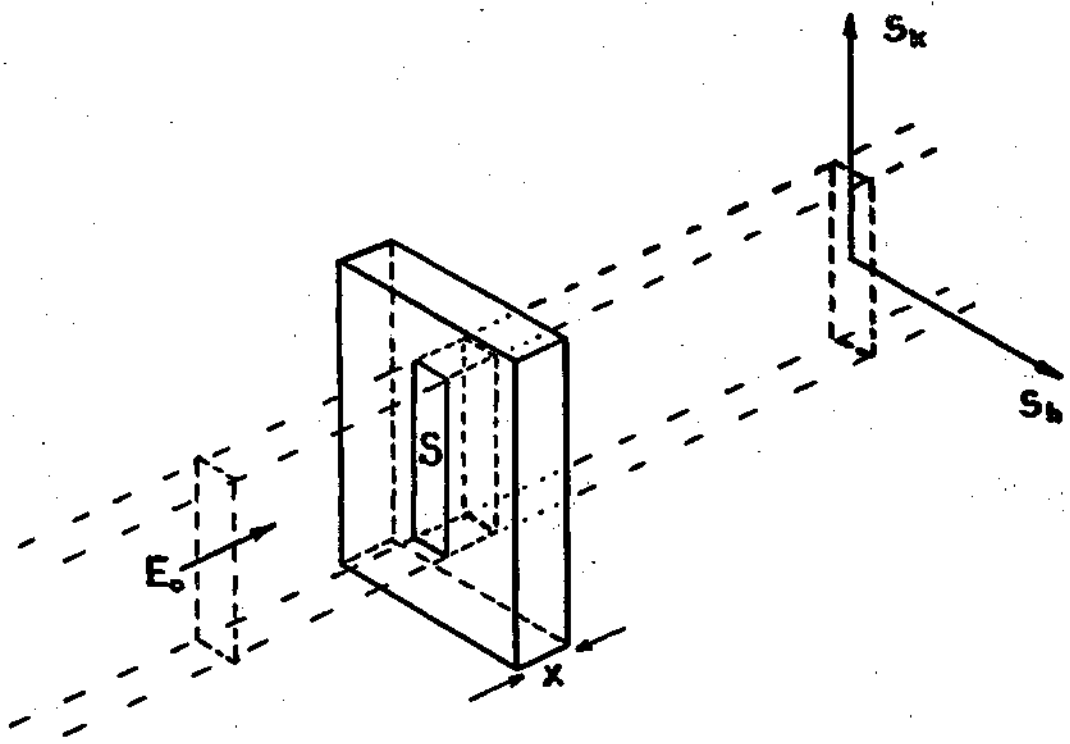


Fig. II.1

de las intensidades difundidas por cada uno de los elementos que componen el haz

$$J(s) = \nu \eta \, ds_h \, ds_k \int i_o(\vec{z}) i_e(\vec{z} - \vec{z}) \, d\sigma_z \quad (\text{II.28})$$

donde la integral se extiende sobre todo el haz directo. En este caso ya no es posible obtener la función  $i_o(s)$  y la integral de II.28 no es resoluble en su forma general. Solamente en dos casos la expresión II.28 toma una forma más simple que permite una interpretación adecuada de las experiencias. Uno de ellos es el caso de la colimación puntual para el cual se verifica, según se puede ver en la Fig II.2.

$$\vec{z} - \vec{z} \approx z$$

y la intensidad difundida será

$$\begin{aligned} J(s) &= \nu \eta \, ds_h \, ds_k i_e(\vec{z}) \int i_o(\vec{z}) \, d\sigma_z \\ &= \nu \eta \, ds_h \, ds_k i_e(s) E_o \end{aligned}$$

expresión que coincide con II.27.

El segundo caso para el cual se puede resolver la ec. II.28 es el de la llamada colimación lineal e infinita. Supongamos que el haz de la Fig. II.2 se extiende hacia valores infinitos según ambas direcciones del eje recíproco  $k$ , que es de ancho despreciable, y que es homogéneo según  $k$ , es decir que la distribución de intensidades no depende de esta última coordenada

$$i_o(\vec{z}) = i_o(H, K) = i_o(H)$$

donde H y K son las componentes del vector  $\vec{z}$  según h y k respectivamente. La integral de la ecuación II.28 se expresa ahora

$$\begin{aligned} \int i_o(\vec{z}) i_e(\vec{z} - \vec{z}) \, d\sigma_z &= \iint i_o(H, K) i_e(\vec{z} - \vec{z}) \, dH \, dK \\ &= \iint i_o(H) i_e(\vec{z} - \vec{z}) \, dH \, dK \end{aligned}$$

Suponiendo además que la función  $i_o(s)$  es isométrica, caso que nos interesa en el presente trabajo

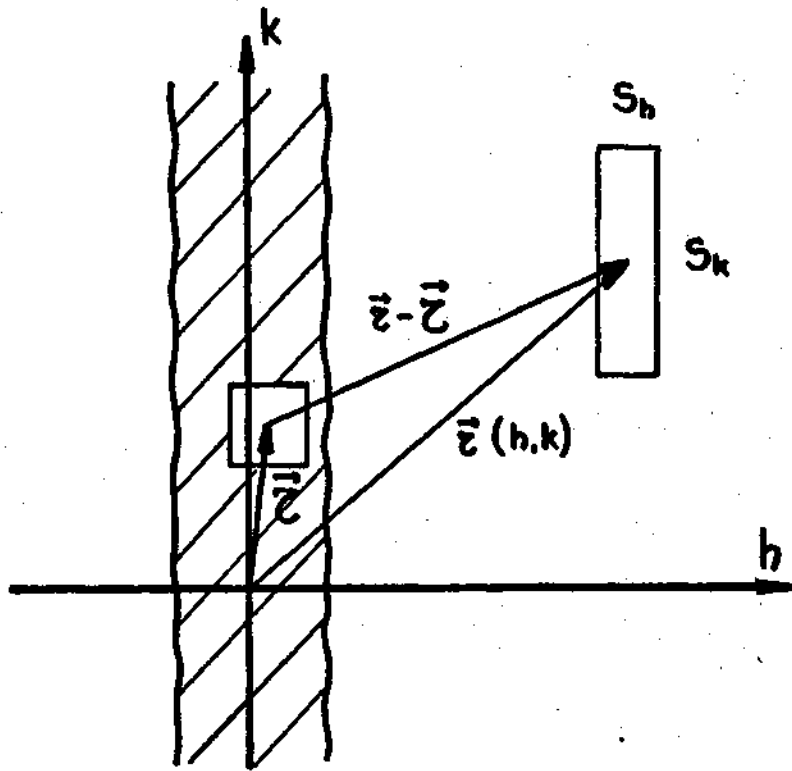


Fig. II.2

$$I_e(\bar{z} - \bar{z}') = i_e(|\bar{z} - \bar{z}'|) = i_e(\sqrt{(a-H)^2 + (k-t)^2})$$

y dado que una de las hipótesis del problema era considerar despreciable el ancho del haz

$$a - H = h$$

y llamando

$$k - t = t$$

queda

$$i_e(\bar{z} - \bar{z}') = i_e(\sqrt{h^2 + t^2})$$

Por lo tanto

$$\begin{aligned} \int i_0(\bar{z}) i_e(\bar{z} - \bar{z}') d\sigma_z &= \int_{-\infty}^{\infty} i_0(H) dH \int_{-\infty}^{\infty} i_e(\sqrt{h^2 + t^2}) dt \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} i_0(h) dh \int_{-\infty}^{\infty} i_e(\sqrt{h^2 + t^2}) dt \end{aligned}$$

Notamos que la primera integral se extiende en realidad en un dominio muy pequeño de valores de  $h$ , correspondiente a la región donde  $i_0(h)$  es no nula, es decir el ancho del haz. La segunda integral, en cambio, se efectúa sobre la variable  $t$  a lo largo del haz, que hemos supuesto infinito. Precisamente esta integral corresponde a la función  $j_n(s)$  que ya hemos definido en II.2<sup>o</sup>.

$$j_n(s) = \int_{-\infty}^{\infty} i_e(\sqrt{s^2 + t^2}) dt \quad (\text{II. 2}^\circ)$$

en términos de la cual se expresan las intensidades en una experiencia de difusión a pequeños ángulos, cuando se usa un haz lineal e infinito. Por lo tanto la intensidad total difundida por la muestra, según II.2<sup>o</sup> será ahora

$$J(s) = \gamma s_h s_k j_n(s) \int_{-\infty}^{\infty} i_0(h) dh \quad (\text{II. 3}^\circ)$$

Si las cantidades que intervienen en esta última expresión pueden ser conocidas en una experiencia de difusión, es posible obtener inmediatamente la función  $j_n(s)$ . Antes de entrar a considerar las distintas formas de medir los factores que intervienen en la medida absoluta, notamos que la ecuación II.3<sup>o</sup> ha sido obtenida para el caso de un haz muy delgado y altura infinita. Es necesario,

por lo tanto, establecer primero un criterio acerca de la validez de tal aproximación en una experiencia de laboratorio.

Para ello analicemos la expresión de  $j_n(s)$  dada por II.29 o II.27. Supongamos que la altura real del haz, en unidades recíprocas, tiene un cierto valor  $2k_0$ . La integral que nos da la forma distorsionada de la función  $i_p(s)$  por el efecto de colimación, que llamaremos  $j(s)$ , deberá extenderse en este caso entre los límites finitos  $-k_0$  y  $+k_0$

$$j(s) = \int_{-k_0}^{+k_0} i_p(\sqrt{s^2 + t^2}) dt$$

Ahora, si la función no distorsionada  $i_p(s)$  es tal que cae prácticamente a cero a partir de un valor  $s_0 = k_0$ , es posible extender hasta el infinito los límites de integración. De esta manera la función  $j(s)$  que se mide experimentalmente con un haz de altura finita, coincide con la que se obtendría utilizando colimación lineal e infinita, y todas las ecuaciones establecidas para  $j_n(s)$  son válidas en este caso. El criterio general de validez de esta aproximación es inmediato. Toda vez que se quiera trabajar en condiciones tales que valgan las expresiones deducidas para  $j_n(s)$ , por las ventajas que ello significa, es suficiente utilizar un haz de altura finita  $2k_0$ , donde  $k_0$  es un valor del parámetro de difusión para el cual la función  $i_p(s)$  es prácticamente nula.

En estas condiciones, la expresión II.30 permite obtener  $j_n(s)$  conociendo los demás factores que intervienen en la misma. La intensidad  $J(s)$  es la que se mide p.ej. con un contador en cuentas/segundo, y  $\lambda$  se calcula inmediatamente conociendo la longitud de onda utilizada. En cuanto a la cantidad  $\eta$ , y de acuerdo con II.28, en cada caso debe calcularse la densidad electrónica media de la muestra, y su espesor puede ser determinado por ejemplo mediante la ley de absorción de Lambert Beer.

Finalmente es necesario conocer la cantidad

$$I = s_h s_k \int_{-\infty}^{\infty} i_0(h) dh \quad (\text{II.31})$$

que se puede medir experimentalmente de tres maneras distintas. En primer lugar escribiendo esta expresión en la forma

$$I = s_H \int_{-\infty}^{\infty} i_0(h) s_k dh \quad (\text{II.32})$$

y teniendo en cuenta la definición de  $i_0(h)$  dada en II.2, se ve que la integral es sencillamente la energía total transportada por el haz en la unidad de tiempo, tal como se mediría con una ranura de altura  $s_k$  y ancho suficientemente grande. Por lo tanto en una experiencia de laboratorio  $I$ , se determina midiendo la intensidad del haz directo con una ranura de igual altura a la utilizada en la medición de  $J(s)$ , y de ancho superior al ancho natural del haz. Además es necesario conocer el ancho  $s_H$  que abarca, en unidades del espacio recíproco, la ranura de medición. Esto último puede hacerse midiendo, p.ej. con un comparador y un calibre, el ancho de la ranura y la distancia muestra-plano de observación, respectivamente. Este método fue utilizado en experiencias recientes de difusión central.

Otra forma de determinar el valor de la integral de II.31, que evita el cambio de ranuras durante la experiencia, y para la cual no es necesario el conocimiento de  $s_H$ , es la siguiente. Consideremos la integral expresada en la forma

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} i_0(h) s_k s_H dh \quad (\text{II.33})$$

La cantidad  $i_0(h) s_k s_H$  representa la intensidad recibida en la unidad de tiempo por el contador, a través de la ranura de medición de altura  $s_k$  y ancho  $s_H$ , cuando ésta se sitúa dentro del haz incidente en la posición angular dada por  $h$ . En otras palabras, una representación gráfica de  $i_0(h) s_k s_H$  en función de  $h$  no es otra cosa más que el perfil del haz incidente medido con la misma ranura que la utilizada para  $J(s)$ . De esta manera la integral  $I$  representa el área de esta última curva, que se puede determinar rápidamente en forma numérica. Notemos que la función  $i_0(h)$  es distinta de cero solamente para valores de  $h$  muy próximos al origen, dado que el ancho natural del haz es muy pequeño y por lo tanto la medición del perfil del haz se reduce a la determinación de muy pocos puntos experimentales.

Finalmente, es posible una mayor simplificación de la medida absoluta si el geométrico utilizado dispone de un barrido horizontal automático a velocidad angular constante  $\omega$ , y escalas de conteo que midan la cantidad de impulsos proporcionados por el contador, como es el caso del sistema General Electric. En un intervalo de tiempo  $t$  el ángulo  $\Delta(2\theta)h$  descrito por la ranura de medición está dado por

$$d(\varphi - \theta)_h = \omega dt$$

y por lo tanto

$$dh = \frac{i(\varphi - \theta)_h}{\lambda} = \frac{\omega}{\lambda} dt$$

y II.32 se puede expresar

$$I = \frac{\omega}{\lambda} \int_{-\infty}^{\infty} i_D(h) s_k dh dt \quad (\text{II.34})$$

la cantidad  $i_D(h) s_k dh dt$  representa el número total de cuentas medido por el contador en el tiempo  $dt$  cuando la ranura de medición pasa por la posición  $h$  dentro del haz directo. La integral de II.34 es, por lo tanto, el número total de cuentas acumulado en las escalas de conteo cuando se ha efectuado un barrido a lo ancho del haz directo a velocidad angular  $\omega$ . Conociendo ésta, y por supuesto  $\lambda$ , se obtiene inmediatamente  $I$ .

Notemos que este último método es el más rápido y preciso para determinar la cantidad  $I$  dada por II.31 que interviene en una experiencia de difusión central en escala absoluta. Pero es necesario que el goniómetro disponga de un dispositivo que permita efectuar un barrido a velocidad angular constante y suficientemente baja como para acumular un número apreciable de cuentas en un pasaje a través del haz directo. En caso contrario, es necesario utilizar alguno de los dos métodos anteriores.

## II.2 DISPOSITIVOS EXPERIMENTALES

Como hemos ya mencionado, nuestra fuente de información la provee la intensidad difundida a pequeños ángulos por las muestras a través de la función  $j_n(s)$  definida en II.22. Por lo tanto la primera etapa de nuestro trabajo consistió en construir las piezas necesarias para adaptar un goniómetro General Electric en un sistema de difusión central en escala absoluta, de tal manera que el haz incidente satisficiera las condiciones de "haz lineal e infinito".

El diseño de las distintas piezas fue hecho de manera de obtener una geometría similar a la utilizada recientemente por Bonfiglioli (8.) quien ha puesto en evidencia las ventajas de un sistema de tales características para el estudio de aleaciones que presentan zonas de

preprecipitación isotrópicas. Los fundamentos del sistema, así como las operaciones necesarias para su puesta a punto y funcionamiento, han sido descritas muy detalladamente en la referencia mencionada, y no nos detendremos en este punto.

Solamente señalaremos un hecho importante que es el que determina la complejidad y precisión de las distintas piezas que componen el montaje. Como se veía en la eq. II.30, el conocimiento de la función  $j_n(s)$  implica tanto la medición de la intensidad difundida por la muestra, como de la energía transportada por el haz incidente. En una experiencia de este tipo, las intensidades difundidas constituyen una fracción muy pequeña, del orden de  $10^{-5}$  a  $10^{-6}$ , de la intensidad incidente. Por lo tanto el sistema debe estar en condiciones de medir con el menor error posible intensidades de radiación en un rango tan extenso como el mencionado. Además, y dado que nos interesa medir las intensidades difundidas en regiones muy próximas al haz incidente, la radiación parásita producida por el volumen de aire irradiado por este último debe ser disminuida al máximo. Utilizando la geometría esquematizada en la Fig. II.3 es posible satisfacer estos requisitos.

Pasaremos a describir a continuación las piezas mecánicas diseñadas para la realización de tal dispositivo, y a señalar brevemente la función que cumple cada una de ellas en el sistema de difusión central.

### II.2.1 Piezas Mecánicas que componen un Sistema de Difusión Central

**Soporte del Monocromador.** Hemos utilizado un monocromador a lámina de cuarzo curvada del tipo Johann-Guindler. La lámina, situada frente al tubo de Rayos X, está montada sobre un soporte móvil, de tal manera que en una cierta posición se pueda satisfacer la ley de Bragg para una familia de planos de la misma y una longitud de onda dada. Así, de todo el espectro proporcionado por el tubo de Rayos X, el monocromador selecciona esa longitud de onda, que constituye la radiación monocromática necesaria para nuestras experiencias. En el presente trabajo hemos utilizado la línea  $CuK\alpha_1$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ).

Dadas las características de rigidez mecánica que presentan los tubos General Electric, hemos diseñado el soporte del monocromador con sus sistemas de reglaje de tal manera que todo el conjunto



que para fijo directamente al mismo. Un sistema de colizas permite el desplazamiento vertical y horizontal del monocromador, y simultáneamente un movimiento de rotación comandado por un tornillo permite colocar las generatrices de la superficie cilíndrica de la lámina de cuarzo paralelas al foco del tubo de Rayos X. Por último un tornillo de paso diferencial regula el movimiento de giro del monocromador alrededor de su propio eje, y es mediante este último movimiento que se sitúa la lámina de cuarzo en la posición exacta de reflexión.

Ranuras. A continuación del monocromador se colocan dos ranuras de labios móviles. La primera de ellas  $R_1$  en la figura II.3, delimita el haz emergente de la lámina de cuarzo curvada, y la segunda  $R_2$ , limita la región "oscurecida" por la difusión parásita del aire. Se puede ver claramente en la misma figura que esta región disminuye a medida que  $R_2$  se acerca a la muestra.

Estas ranuras fueron construidas según los diseños utilizados en (II). Sus labios de tantalio fueron pulidos a mano y sus bordes controlados microscópicamente. La posición de los mismos, controlada por sencillos tornillos de precisión, puede ser reproducida dentro de las 2 centésimas de mm.

Como ranuras de definición,  $R_3$  en la figura, se han utilizado las provistas por General Electric como parte del goniómetro Standard. Según los requerimientos de las experiencias hemos usado tres anchos distintos: 0.127, 0.254 y 0.508 mm, que correspondían a los rangos angulares de 0.85, 0.10 y 0.20°, respectivamente. Notamos que esta ranura debe estar situada exactamente en la posición F de focalización del monocromador. Para ello se la coloca sobre un soporte móvil que puede desplazarse alejándose y acercándose al eje del goniómetro. Sobre el mismo soporte, además, se atornilla una pequeña cajita metálica donde se colocan los filtros de Ni calibrados para la medición del haz directo.

Finalmente la ranura  $R_4$  no requiere mayor precisión. Está situada delante del contador y su finalidad es la de limitar el ángulo sólido que abarca el mismo. Cerrando sus labios se reduce este ángulo de manera que al contador llega solamente la radiación proveniente de la porción de muestra sumergida en el haz de Rayos X. Además de esta manera se disminuye apreciablemente la radiación parásita que llega al contador producida por el volumen de aire irradiado por el haz directo.

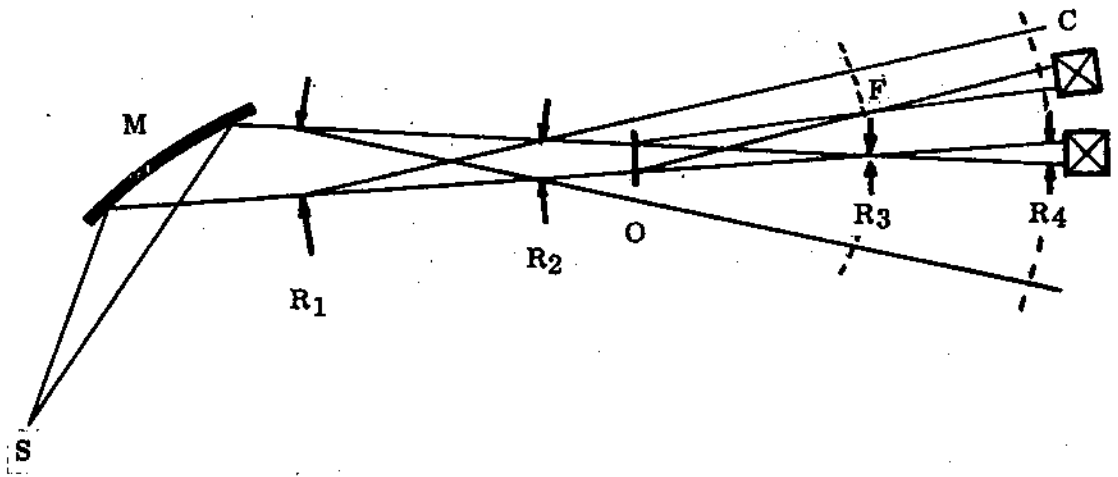


Fig. II.3

Los vapores así obtenidos a una temperatura de  $-135^{\circ}\text{C}$  son transportados mediante un conducto aislado en forma de  $\pi$  e introducidos directamente en el recipiente interior de la cámara de bajas temperaturas. Una termocupla de tipo Thermo-coax fija al portamuestra mide la temperatura de los vapores de  $\text{Ni}_2$  que llegan a la cámara, que coincide con la temperatura a la que está sometida la muestra. De esta manera hemos logrado mantener la temperatura en valores que oscilan entre unos  $-120$  y  $-150^{\circ}\text{C}$ , para los cuales no existe evolución detectable, según ha sido verificado recientemente en muestras similares a las utilizadas en las presentes experiencias (13).

#### II.2.2 Sistema de detección. Medida del haz directo

Hemos utilizado para la medición de intensidades un contador proporcional SPGÉ de General Electric seguido de un amplificador lineal, un discriminador de impulsos, y escalas de conteo convencionales.

El discriminador de impulsos desempeña un papel fundamental en la pureza de la radiación utilizada. Efectivamente, al colocarse la lámina de curazo curvada en la posición de Bragg correspondiente a la longitud de onda  $\lambda$ , también se cumplen las condiciones de reflexión para sus armónicos  $\lambda/2$ ,  $\lambda/3$ , etc. Pero si la ventana del discriminador se sitúa de tal manera que pase solamente la longitud principal  $\lambda$ , sus armónicas no son detectadas por las escalas de conteo. A la vez se disminuye el fondo parásito propio del sistema electrónico.

En la medición del haz directo, por cualquiera de los métodos descritos en la sección II.1.10, es necesario atenuar su intensidad hasta valores que puedan ser detectados por nuestro sistema de conteo. Notemos que la medición de intensidades superiores a 1500 c/s conduce a valores incorrectos dado el tiempo muerto del contador. Así hemos utilizado una serie de filtros constituidos por hojas de Ni, calibrados uno por uno de manera que su atenuación fuera conocida con un error menor que el 1%. La atenuación total de un conjunto dado de filtros es sencillamente el producto de sus atenuaciones y el error de la medida correspondiente, la suma de los errores cometidos en las calibraciones individuales.

### II.2.3. Errores que afectan la medida absoluta

Finalmente, queremos estimar los errores que intervienen en una experiencia de difusión central de Rayos X efectuadas en escala absoluta. No nos detendremos sino a mencionar las fuentes de error que más deben tenerse en cuenta, pues para un estudio más detallado puede recurrirse a la ref. (13), pág. 58.

Como puede verse en la ec. II.30, para el cálculo de la función  $J_n(s)$  es necesario el conocimiento de la intensidad difundida por la muestra  $J(s)$ , la cantidad  $\eta$ , y la energía total transportada por el haz primario. Respecto de esta última, y según lo mencionado en el párrafo anterior, la precisión de la medida depende directamente de la cantidad de filtros utilizados. En una experiencia se utilizan generalmente cinco filtros de Ni, lo que nos conduce a estimar el error cometido en un 5%.

En cuanto a la cantidad  $\eta$ , es proporcional al espesor  $x$  de la muestra. Este se ha determinado mediante la ley de Lambert Beer, midiendo experimentalmente la absorción de la muestra dada por

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-\mu x) = \exp\left(-\frac{\mu}{\rho} \cdot \rho \cdot x\right)$$

donde  $\mu/\rho$  se calcula a partir de las composiciones de las distintas aleaciones y los coeficientes másicos de los componentes

$$\frac{\mu}{\rho} = y_{Al} \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Al} + y_{Zn} \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Zn}$$

donde  $y_{Al}$  y  $y_{Zn}$  son los porcentajes en peso del aluminio y del zinc respectivamente. La densidad  $\rho$  de la aleación se ha obtenido mediante

$$\frac{1}{\rho} = y_{Al} \frac{1}{\rho_{Al}} + y_{Zn} \frac{1}{\rho_{Zn}}$$

En general los valores de  $\mu/\rho$  para los componentes se conocen con una aproximación del 2%, mientras que las densidades están determinadas con un error muy inferior al 1%. De esta manera se puede considerar conocido el valor del  $\mu/\rho$  de la aleación con una precisión del 4%, y el valor de  $\rho$  dentro del 1%, teniendo en cuenta ade-

más las indeterminaciones de las cantidades  $y_{Al}$  y  $y_{Zn}$ .

Un cálculo de errores convencional muestra que si se usan muestras cuyo espesor  $x$  es próximo al óptimo dado por

$$x_{op} = \frac{\lambda}{\mu}$$

entonces el error en la determinación de  $x$  es sencillamente la suma de los errores con que se pueden determinar las cantidades  $I/I_0$ ,  $\mu/\rho$ , y  $\rho$ . Como  $I/I_0$  se puede medir con una precisión del 1%, efectuando una serie de medidas y luego promediando, podemos suponer conocido  $x$  dentro de un error del 6%.

El error cometido en la obtención de  $J(s)$  depende de la relación entre la intensidad difundida propiamente por la muestra, y la intensidad debida a efectos parásitos. Existen curvas (14) que para distintos valores de esta relación, dan el número total de cuentas que es necesario contar para cometer un error dado. En cada caso hemos tenido en cuenta estas curvas, y hemos contado el número de cuentas necesario para no sobrepasar un error del 3% en la determinación de  $J(s)$ .

Sumando los errores mencionados, y teniendo además en cuenta la estabilidad del haz incidente, podemos estimar en un 15% el error con que se han efectuado nuestras medidas absolutas. Notemos que estas condiciones se consideran satisfactorias en experiencias de difusión central de este tipo. En particular la medida del haz directo se realiza de manera muy simple mediante este sistema, ya que solamente requiere un conjunto de filtros convenientemente calibrados.

#### II.2.4 Preparación de las muestras

Las aleaciones han sido preparadas a partir de metales de alta pureza: Al 99,999%, Zn 99,999%, Mg 99,999%. La fundición se hizo en un crisol de alúmina calentado electricamente bajo atmósfera de argón, y los lingotes obtenidos fueron homogeneizados durante 48 horas a 533° C. Luego fueron reducidos por laminación, con recocidos intermedios a la misma temperatura, hasta espesores de aproximadamente 0,1 mm.

A continuación se detallan las composiciones nominales y las dadas

por el análisis químico de las muestras preparadas

Composición nominal (% en peso)	Análisis químico
10% Zn	10,1% Zn
10% Zn - 0,1 Mg	10,0% Zn - 0,085% Mg
20% Zn	19,7% Zn
20% Zn - 0,1% Mg	19,6% Zn - 0,080% Mg
30% Zn	29,3% Zn
30% Zn - 0,1% Mg	29,7% Zn - 0,088% Mg

Por vía húmeda se buscaron posibles impurezas de Cu y Fe, encontrándose cantidades inferiores al 0,001%.

Aquí quiero manifestar mi agradecimiento al señor José Divito quien ha realizado todos los análisis químicos del presente trabajo.

REFERENCIAS

1. GUINIER A. y FOURNET G., Small Angle Scattering of X Rays, Wiley, New York, 1955.
2. GUINIER A., Théorie et Technique de la Radiocristallographie, Dunod, París, 1964.
3. GUINIER A., Compt. Rend. 208, 894 (1939)
4. FOURNET G., Bull. Soc. Franc. minéral. et crist. 74, 30 (1951)
5. GUINIER, A., Univ. Paris, Doctorat (1939)
6. LUZZATI V., WITZ J. y NICOLAIEFF A., J. Mol. Biol. 3, 367 (1961).
7. LUZZATI V., Acta Cryst. 13, 930 (1960)
8. FOURNET G., Compt. Rend. 229, 1971 (1949)
9. ZERNICKE F. y PRINS J.A., Z. Physik 41, 184 (1927).
10. DEBYE P. y MENCKE H., Z. Physik 31, 727 (1930)
11. BONFIGLIOLI A.F., C.N. de Energía Atómica, Informe Nro. 111 Buenos Aires, 1964.
12. BONFIGLIOLI A.F. y TESTARD O., Acta Cryst. 17, 668 (1964)
13. BONFIGLIOLI A.F., Universidad Nacional de Cuyo, Tesis Doctoral, 1965
14. KLUG, H.P. y ALEXANDER L., X Ray Diffraction Procedures, Wiley, New York, 1954, p.273.

### CAPITULO III

#### ESTRUCTURA DE LAS ZONAS DE GUINIER PRESTON EN LAS ALEACIONES Al-10% Zn y Al-10% Zn-0,1% Mg.

##### III.1 Formación de zonas de Guinier Preston en Aleaciones Al-10% Zn y Al-10% Zn-0,1% Mg

###### III.1.1 Introducción

Habíamos mencionado en el capítulo I que todo intento de esclarecer los mecanismos atómicos mediante los cuales se forman las zonas de Guinier Preston en aleaciones sobrecaturadas, debía estar apoyado en mediciones de Rayos X, técnica que ha provisto la mayor parte de la información estructural que se tiene hasta el presente.

Así por un lado nos dedicaremos a estudiar, mediante la difusión central de Rayos X, la cinética de formación de zonas en una aleación Al-10%Zn, para la cual existen datos muy completos de resistividad eléctrica (1).

Por otro lado diversas experiencias resistométricas han sido hechas en aleaciones AlZn a las cuales se había introducido defectos mediante deformación plástica (2), irradiación con neutrones (3), y por el agregado de un pequeño porcentaje de Mg (4). En todos los casos se han observado comportamientos anómalos en las variaciones de resistividad.

En particular el Mg, elemento al que se atribuye una gran energía de unión con las vacancias, tiene efecto muy marcado sobre la cinética del proceso. Panseri y Federighi siguiendo la variación de la resistividad eléctrica en una aleación Al-10% Zn-0,1% Mg, llegaron a una serie de conclusiones acerca de la influencia del Mg en el esquema general de la preprecipitación.

Los autores basaron su análisis en la suposición de que era solamente la cinética del proceso la que variaba con el agregado de átomos de Mg, pero que la estructura de las zonas no se veía alterada por este hecho. Propusieron así un mecanismo atómico en la aleación ternaria según el cual la difusión de soluto se llevaría a cabo por intermedio de la migración de pares Mg-vacancia, cuya característica principal sería la de poseer una vida media más larga que las vacancias simples en la aleación Al-Zn.



Otras experiencias resistométricas fueron realizadas por Perry (5) en una aleación ternaria de composiciones similares. Sin embargo las conclusiones a las que llega este autor acerca de los mecanismos de difusión difieren de las de Penseri y Federighi. Perry afirma que son las vacancias libres las portadoras de la difusión en esta aleación, y que el papel de los átomos de Mg se limita a atrapar vacancias durante el templado para luego liberarlas en el transcurso del proceso posterior de envejecimiento.

Pero dada la falta de datos estructurales, los modelos propuestos en los trabajos mencionados tienen solamente la validez de ser hipótesis de trabajo que facilitan la interpretación de los resultados.

Nos proponemos estudiar así, mediante medidas de difusión de Rayos X realizadas a bajas temperaturas, la estructura de las zonas de Guinier Preston en las aleaciones Al-10% Zn y Al-10%Zn-0,1% Mg, desde las primeras etapas de su formación. Para el sistema ternario, ningún dato en tal sentido existe hasta el presente. Con una descripción cuantitativa de la preprecipitación en ambas aleaciones podremos analizar los distintos modelos propuestos a partir de las medidas de resistividad, ligadas a la estructura de manera mucho menos directa que las de Rayos X.

### III.1.2 Parte experimental

Las muestras de 35 x 15 x 0,1 mm, preparadas de la manera descrita en la sección II.2.4, fueron templadas en agua a 30°C a partir de una temperatura de homogeneización de 330°C, y transferidas inmediatamente al nitrógeno líquido, donde se han conservado permanentemente.

Para las medidas de difusión a pequeños ángulos hemos usado un difractómetro General Electric sobre el cual hemos adaptado el sistema de difusión a pequeños ángulos descrito en II.2.1, en condiciones tales que se encuentra satisfecha la aproximación de haz lineal e infinito (sección II.1.3). Las intensidades difundidas se expresan en escala absoluta en términos de la función  $j_n(s)$  definida por la ec. II.22.

Las curvas de difusión han sido determinadas inmediatamente después del templado, y después de sucesivos tiempos de enve-

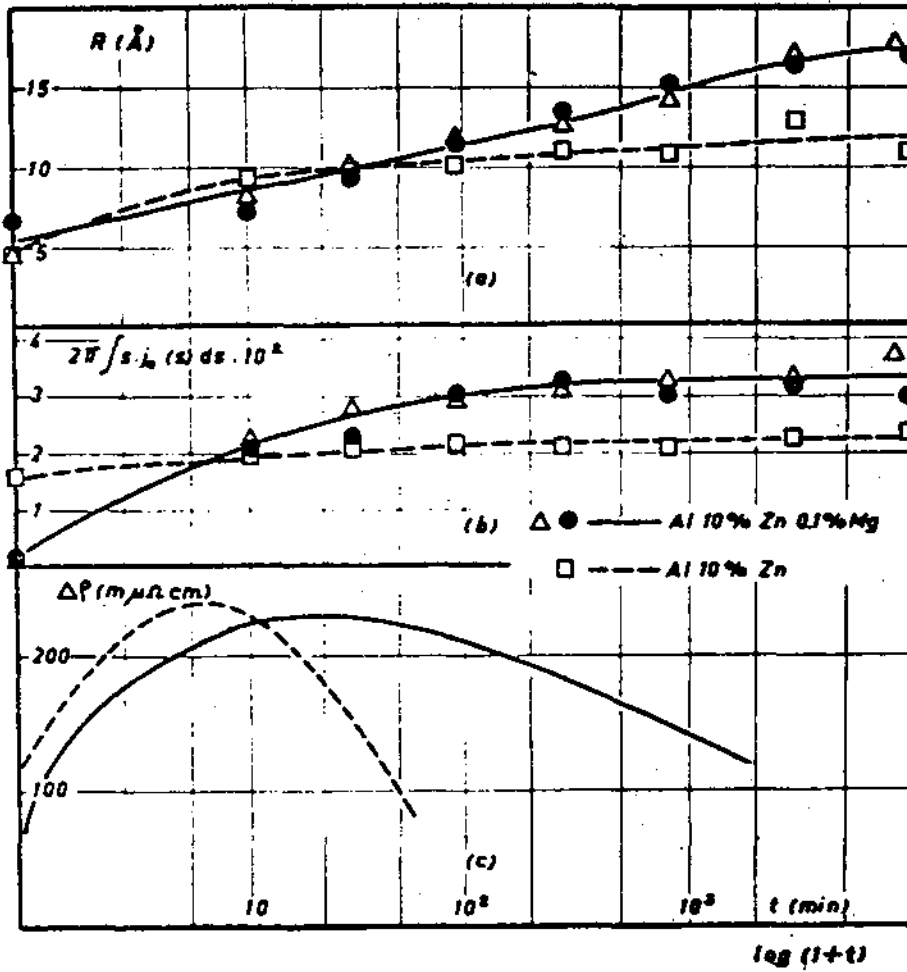


Fig. III.2

nosotros llamamos estado límite. Para la aleación ternaria, por el contrario, el valor inicial de la integral es pequeño y aumenta hasta alcanzar un estado límite caracterizado por un valor de la integral mayor que el que corresponde a la aleación binaria.

Las integrales calculadas para el estado límite de las aleaciones Al-20%Zn, Al-20%Zn-0,1% Mg, Al-30%Zn, Al-30%Zn-0,1% Mg, muestran un comportamiento similar. Para igual contenido de Zn la integral que corresponde a la aleación ternaria es más grande.

Los datos obtenidos directamente de las experiencias se muestran en la tabla I. Los radios de zona R y R' para las aleaciones con 10% de Zn se dan en las tablas II y IV.

#### III.1.4 La estructura de las aleaciones Al-10%Zn y Al-10%Zn-0,1% Mg.

Sobre la base de sus medidas de difusión de Rayos X a pequeños ángulos, Bonfiglioli y Guinier (6) propusieron para las zonas GP y su evolución durante el envejecimiento isoterma, el siguiente modelo. Las zonas GP esféricas se forman a partir de la solución sólida homogénea que sufre un proceso de descomposición espinodal (7), lo que da cuenta de la regularidad tan marcada con que están distribuidas en la matriz. Estas zonas, al principio pequeñas y relativamente pobres en Zn, pero siempre netamente diferenciadas de la matriz, se enriquecen en Zn y crecen unas a expensas de las otras. Al mismo tiempo la matriz se empobrece en Zn. Las zonas y la matriz alcanzan finalmente los valores de la composición que corresponden a los límites de un gap metaestable de miscibilidad (sección I.3.4) a la temperatura de envejecimiento dada. A partir de este momento la evolución está limitada al crecimiento competitivo de las zonas GP. En estas condiciones vale la siguiente expresión para la integral

$$2\pi \int s_{j_1}(c) ds = \frac{n}{V_c} \frac{(z_2 - z_1)^2}{(z_2 - z_1)\bar{x} + z_1} (\bar{x}_1 - \bar{x})(\bar{x} - z_2) \quad (III.1)$$

En esta ecuación:

$z_2$  y  $z_1$  son, respectivamente, los números atómicos del zinc y del aluminio,

$n = 4$  es el número de átomos por celda unidad de la aleación

$V_0 = (4,34 \text{ \AA})^3$  para las aleaciones con 10 y 20% de zinc, y  $(4,38 \text{ \AA})^3$  para las aleaciones con 30% de zinc (3), es el volumen de la celda unidad.

$x_1, x_2$  y  $\bar{x}$  son respectivamente las concentraciones atómicas de zinc en las zonas GP, en la matriz, y la concentración media.

Reemplazando los valores numéricos obtenemos finalmente

$$2\pi \int s_j \eta(\epsilon) ds = \frac{17,55}{17\bar{x} + 13} (x_1 - \bar{x})(\bar{x} - x_2) \quad (\text{III.2})$$

Con los valores de la integral en el estado límite para las aleaciones Al-10%Zn, Al-20%Zn, y Al-30%Zn, se obtiene mediante (III.2) un sistema de tres ecuaciones en las dos incógnitas  $x_1$  y  $x_2$ . Tomándolas de dos en dos y resolviendo los sistemas así formados, se obtienen los valores siguientes

$x_1 = 0,73$	$x_2 = 0,320$
$x_1 = 0,75$	$x_2 = 0,320$
$x_1 = 0,77$	$x_2 = 0,324$

Tomando el promedio se obtiene finalmente

$x_1 = 0,75$	$x_2 = 0,322$
--------------	---------------

Estos valores son diferentes de los dados por Gerold (5):  $x_1=0,69$   $x_2=0,318$ . La diferencia se puede atribuir a los errores en la medida absoluta que son distintos en los dos casos. En particular, la medida de la energía del haz incidente hecha por Gerold es diferente de la nuestra.

Como una comprobación adicional, hemos calculado por el mismo método las concentraciones  $x_1$  y  $x_2$  para las temperaturas de 60° y 90°C. En la Fig. III.3 se han representado los puntos obtenidos en el presente trabajo, así como los correspondientes a la temperatura de -45°C (6). Se puede ver que, según estos resultados, los límites del gap metaestable de miscibilidad dan cuenta de una mayor concentración de Zn en las zonas que la obtenida por Gerold.

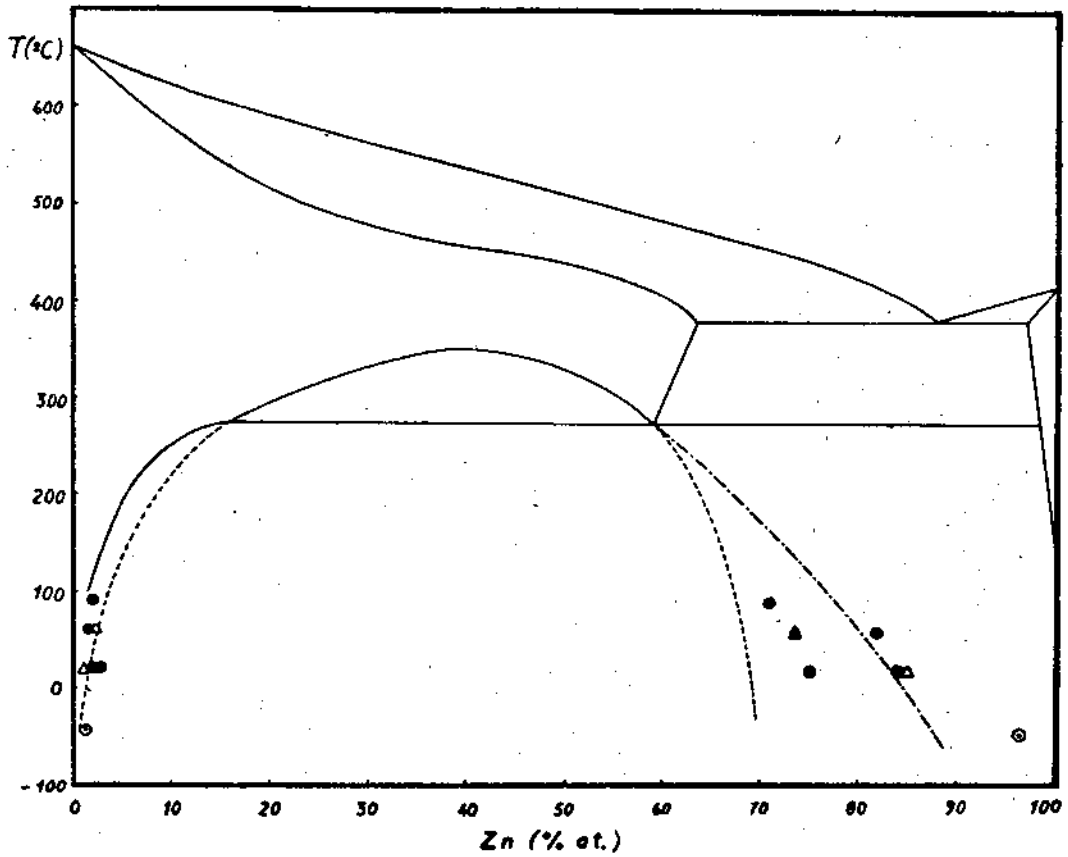


Fig. III.3

Gap Metaestable de Miscibilidad

⊗ Valores obtenidos por Bonfiglioli y Guinier  
Valores obtenidos en el presente trabajo.

● Aleación Al-Zn

▲ Aleación Al-Zn-0,1% Mg

----- Diagrama propuesto por Gerold

----- Diagrama propuesto en el presente trabajo

su valor durante toda la evolución. Si se conocen así las composiciones, también el radio  $P'$  de las zonas, los valores de  $N/V$ ,  $v = V/N$  y  $r_0$  pueden ser conocidos durante todas las etapas de la evolución. Todos estos parámetros para la aleación Al-10%Zn se dan en la tabla II.

Con los radios de zona obtenidos del gráfico de Guinier, y con  $r_0$  hemos calculado las curvas de difusión para el caso de un haz puntual por la ecuación de Zernicke-Princ (ec. II. 7), suponiendo una función de distribución de zonas  $P(x)$  (ec. II. 12) tal que

$$\begin{aligned} P(x) &= 0 \text{ para } x < r_0 \\ P(x) &= 1 \text{ para } x \geq r_0 \end{aligned} \quad (\text{III. 4})$$

Hemos hecho los cálculos para los casos en los que se observan las variaciones más significativas de los radios de zona. Se puede ver en la tabla III que la abscisa del máximo de las curvas calculadas es siempre mayor que la de las curvas experimentales. La concordancia es satisfactoria teniendo en cuenta que el efecto de un haz "infinito" y "lineal" se desplaza el máximo hacia valores de la abscisa menores (17).

Hasta ahora lo que se ha hecho es transcribir los cálculos de Bonfiglioli y Guinier para las aleaciones Al-10%Zn y Al-20%Zn, y Al-30%Zn envejecidas a  $-45^\circ \text{C}$ , con la validez y limitaciones ya discutidas por estos autores. Queremos ver ahora bajo qué condiciones el mismo esquema puede ser utilizado para describir la aleación ternaria Al-10%Zn-0,1%Mg.

Las analogías entre los resultados obtenidos para las dos aleaciones, forma de las curvas de difusión, evolución del radio de zona y de la intensidad integrada, y el hecho que la ley de Porol se satisface en los dos casos, nos conducen a admitir que las zonas GP dentro de la aleación ternaria tienen la misma forma, estructura interna y distribución isotrópica que en la aleación binaria. Por otra parte no existen hechos que a priori hagan pensar que la evolución (crecimiento y enriquecimiento de las zonas) sea diferente en la aleación ternaria, aun cuando el mecanismo de difusión de corto alcance por el cual la aleación evoluciona pueda ser diferente. Admitiremos entonces, que el esquema utilizado para las aleaciones Al/Zn es también aplicable a la aleación Al-10%Zn-0,1%Mg.

Si se supone que el agregado de 0.1% de Mg (0.09% atómico) no produce efectos de tamaño apreciables, la ecuación III.2 conserva su validez. Expresándola entonces para las aleaciones Al-10%Zn-0.1%Mg, Al-20%Zn-0.1%Mg y Al-50%Zn-0.1%Mg de manera análoga que para las aleaciones binarias, se obtienen los siguientes valores de  $x_1$  y  $x_2$ :

$x_1 = 0,82$	$x_2 = 0,012$
$x_1 = 0,83$	$x_2 = 0,014$
$x_1 = 0,85$	$x_2 = 0,015$

Los tres pares de valores son coincidentes dentro de la aproximación de nuestros cálculos. El sistema de ecuaciones es por lo tanto compatible y el promedio de los tres valores nos da  $x_1 = 0,85$  y  $x_2 = 0,014$ . Se ha repetido este mismo cálculo para una temperatura de envejecimiento de 60° obteniéndose  $x_1 = 0,78$  y  $x_2 = 0,02$ . Tal como sucede con las aleaciones AlZn, para temperaturas de envejecimiento crecientes las zonas son menos ricas en Zn<sup>2</sup>.

De acuerdo a estos resultados la segregación en las aleaciones AlZn-0.1%Mg parecería estar gobernada por un gap metaestable de miscibilidad, análogamente a las aleaciones AlZn, pero los límites de este gap sería diferentes según se puede ver en la Fig. III.3: en el estado límite las zonas serían más ricas en Zn en las aleaciones con Mg, y correspondientemente la matriz sería más pobre.

Una vez conocidas las composiciones en las zonas y la matriz, y con la misma hipótesis utilizada para las aleaciones sin magnesio (el volumen total de las zonas es constante en el curso del envejecimiento isoterma) es posible obtener los mismos parámetros que en ese caso. Los resultados de los cálculos se dan en la tabla IV.

Con los valores de  $R$  y  $r_0$  y con la función  $F(r)$  definida por (III.4), hemos calculado las curvas de difusión por la ecuación de Zernicke Prins en los casos de variación más pronunciada de los radios de las zonas GP. Se puede ver en la Tabla V que la posición del

---

\*- Quiero agradecer aquí a los Sres. Gösta Carlberg y Dalia Spektor la colaboración prestada durante la realización de estas últimas experiencias.

máximo de las curvas calculadas corresponde a un valor de la abscisa siempre mayor al de la curva experimental correspondiente.

### III. 1. 5 Discusión

El resultado inmediato de nuestras experiencias es que la forma y estructura de las zonas GP, al igual que su evolución, en la aleación ternaria Al-10%Zn-0,1%Mg son sensiblemente las mismas que en la aleación binaria Al-10%Zn. Gerold y Gould llegaron a la misma conclusión, sin embargo ellos afirman que la intensidad integrada es independiente del contenido de Mg. Esto significaría que en la aleación ternaria las zonas llegarían a la misma composición final que en la aleación binaria. En la Fig. III. 1. (b) y teniendo en cuenta la ec. III. 2, se puede ver que esa afirmación no está de acuerdo con los resultados presentes.

Existe, sin embargo, una diferencia notable entre las dos aleaciones que se desprende inmediatamente de la observación de las Fig. III. 1(a) y (b): la segregación progresa mucho más en la aleación ternaria. En efecto, cuando la aleación binaria llega a un estado casi estacionario, es decir cuando la intensidad integrada se hace constante y el radio de zona varía lentamente, la aleación con Mg continúa evolucionando. Finalmente las zonas GP llegan a una concentración en Zn y a un tamaño superiores a los de la aleación binaria. Dada la igualdad de los contenidos iniciales de Zn de ambas aleaciones, y de las demás condiciones en las cuales fueron hechas nuestras experiencias, este hecho hace pensar que los mecanismos de difusión atómica son diferentes en las dos aleaciones. Esta posibilidad ya había sido sugerida por otros autores en base a sus medidas de resistividad.

Así Panseri y Federigni propusieron que la difusión en la aleación Al-10%Zn-0,1%Mg se efectuaba por medio de pares Mg-vacancia, de vida media más larga que las vacancias simples responsables de la difusión en la aleación Al-10%Zn. La existencia de tales pares era la consecuencia de una fuerte energía de unión entre los átomos de Mg y las vacancias del Al, que ya había sido puesta en evidencia en otras experiencias (11).

Por otro lado Perry (5) estudiando el envejecimiento de una aleación Al-Zn, y una similar a la que había agregado un pequeño



porcentaje de Mg (0,009% at.) observó que en la aleación ternaria se producían variaciones de resistividad en etapas para las cuales la aleación binaria había llegado ya a su estado estacionario. Este hecho, y las energías de activación encontradas, le hicieron suponer que los portadores de la difusión en ambas aleaciones podían ser esencialmente los mismos. Así, según su esquema son también las vacancias los agentes que transportan los átomos de Zn hacia las zonas, pero es la disponibilidad de vacancias durante el proceso la que aumenta con el agregado de Mg.

La energía de unión entre las vacancias y el Mg favorece fuertemente la existencia de vacancias ligadas a los átomos de este último elemento, y no afecta prácticamente la concentración de vacancias libres \*ver p.ej. ref. (4) ec. 21 y 22). Así la segregación en las primeras etapas se efectúa por medio de las vacancias libres existentes, de manera análoga a lo que sucede en la aleación binaria. Pero a medida que su concentración va disminuyendo en el curso del proceso se produce una disociación de los pares Mg-vacancia que trae como consecuencia el mantenimiento de una concentración extra de vacancias libres durante tiempos bastante largos. Esta nueva fuente de vacancias es, según Perry, la responsable de que el proceso de variación de resistividad observado por él se prolongue durante mucho más tiempo en la aleación terciaria que en la binaria.

El esquema propuesto por Perry daría cuenta perfectamente de lo observado en el presente trabajo. El hecho de que las zonas en la aleación ternaria alcancen mayor tamaño y mayor concentración de Zn, sería una consecuencia de que existe una apreciable concentración de vacancias durante todo el envejecimiento. Las vacancias libres que se van aniquilando en sus sumideros naturales, son reemplazadas por las que inicialmente estaban atrapadas por los átomos de Mg, y el transporte de Zn puede realizarse de esta manera aún en tiempos muy posteriores al templado.

Sin embargo, nuestros resultados no son suficientes como para decidir entre el modelo de Perry y el propuesto por Panseri y Federighi, y por el momento no nos detendremos más en la consideración de los posibles mecanismos de difusión.

Concentrando nuestra atención en la parte estructural, trataremos

de analizar ahora los distintos modelos basados en medidas de resistividad eléctrica, a la luz de las experiencias presentes. En particular los trabajos de Panseri y Federighi permiten una comparación directa con nuestros resultados, dadas la similitud de composición de las aleaciones y de los tratamientos térmicos. Las conclusiones de Panseri y Federighi sobre las estructuras de las aleaciones Al-10%Zn y Al-10%Zn-0,1% Mg pueden resumirse así:

- 1) En la preprecipitación de la aleación Al-10%Zn todas las zonas GP, supuestas de composición constante, alcanzan el mismo tamaño al mismo tiempo para una temperatura de envejecimiento dada. En particular, para un tiempo dado alcanzan un valor crítico del tamaño lo que provocaría el máximo de resistividad. La altura de este máximo resulta de esta manera proporcional al número de zonas por unidad de volumen, el cual sólo depende de la temperatura de envejecimiento.
- 2) Salvo las variaciones en la cinética, la preprecipitación en la aleación Al-10%Zn-0,1% Mg tiene lugar de una manera completamente análoga a la de la aleación binaria. Para un tiempo de envejecimiento a una cierta temperatura dada, la forma y el tamaño de las zonas GP al igual que el número de zonas por unidad de volumen son los mismos en las dos aleaciones. Esto es lo que Panseri y Federighi llaman el "general pattern" de la preprecipitación.

En un trabajo reciente, Bartsch (12) ha refutado este último punto y supone que el resultado final de la preprecipitación son ciertos complejos de segregación o "Zentmischungskomplexe" diferentes en su naturaleza a las zonas de Guinier Preston. Nuestros resultados de ninguna manera confirman esta suposición.

Sin embargo, la analogía entre las aleaciones Al-10%Zn y Al-10%Zn-0,1% Mg puesta en evidencia por nuestras experiencias es más limitada que la que propusieron Panseri y Federighi. De acuerdo con nuestros resultados solamente la forma y estructura general son las mismas en las dos aleaciones, y sobre esta base apoyaremos nuestro análisis.

Hemos representado en la Fig. III. 2 (c) las curvas de resistividad en función del tiempo de envejecimiento a 25°C, obtenidas de los

trabajos de Panseri y Federighi, y para las dos aleaciones templadas desde 300°C. Se ve claramente que cuando se presenta el máximo de resistividad, a unos 5 minutos después del templado para la aleación binaria, y unos 30 minutos para la aleación ternaria, la intensidad integrada no ha llegado a su valor estacionario. Es decir que las zonas GP y la matriz están todavía variando su composición, ver ec.III.2. Entonces no pueden considerarse de composición constante, como lo postularon Panseri y Federighi, salvo que hayan llegado al estado límite.

Por otro lado en las tablas II y IV se puede ver que en todo momento de la evolución los radios  $R$ , medido por la ley de Guinier (ec.II.20) y  $R'$ , medido por la ley de Porod (ec.II.21) son diferentes. Este hecho muestra que existe siempre una distribución considerablemente extendida de tamaños de zona. Por lo tanto la suposición de Panseri y Federighi de que todas las zonas alcanzan el mismo tamaño al mismo tiempo no está justificada.

Respecto de las hipótesis acerca de la existencia de un tamaño crítico de zona como responsable del máximo de resistividad eléctrica, éstas merecen un análisis más cuidadoso. Se puede ver en la Fig.III.2(a) y (c) que los radios de zona para los tiempos en que se produce este máximo son 8.0 Å en la aleación binaria y 3,5 Å en la ternaria. Aparentemente este hecho no confirmaría la existencia de un radio crítico, ya que si la estructura de las zonas en ambas aleaciones es la misma, el valor de este radio también debería ser el mismo.

Pero es necesario tener en cuenta que aunque nuestras experiencias pusieron en evidencia la semejanza de los procesos de precipitación en las dos aleaciones, los valores numéricos de los parámetros que caracterizan sus estructuras no son los mismos. Así la concentración de Zn de las zonas en la aleación ternaria para un tiempo dado no es igual a la correspondiente en la aleación binaria, para el mismo tiempo de envejecimiento. En particular, según las tablas II y IV mientras se alcanza el máximo de resistividad en la aleación Al-10%Zn la concentración atómica de soluto dentro de las zonas es aproximadamente de 0,69, mientras que el máximo de la aleación ternaria corresponde a una concentración de 0,74.

Matyas (13) calculó los incrementos de resistividad eléctrica de

una aleación con zonas GP esféricas, y encontró que un radio crítico podría ser el responsable de un máximo de resistividad. El valor de este radio, según el modelo de Matyas, no es constante para una aleación de composición dada, sino que aumenta con el contenido de soluto dentro de las zonas. Este hecho parecería dar cuenta de nuestros resultados, pues efectivamente en la aleación con Mg las zonas tienen mayor concentración de Zn y el radio crítico correspondiente es mayor que en la aleación Al-Zn.

Herman, Cohen y Fine (14) rehicieron los cálculos de Matyas para el caso de la aleación Al-Zn. Según las curvas de estos autores, y los valores de las concentraciones de Zn obtenidos según nuestro modelo, los radios críticos deberían ser de 3,7 y 3,8 Å en las aleaciones Al-10%Zn y Al-10%Zn-3,1% Mg, respectivamente. Sin embargo, en el mismo trabajo los autores proponen un radio crítico de 9 Å, valor coincidente con los nuestros, en base a sus medidas de Rayos X efectuadas en aleaciones envejecidas el tiempo necesario para alcanzar el máximo de resistividad.

Aparentemente existiría aquí una contradicción entre los datos experimentales y el modelo de Matyas. Pero es necesario tener en cuenta que tanto en los trabajos de Herman, Cohen y Fine como en los nuestros, el radio de zona ha sido obtenido mediante la aproximación de Guinier que, según se ha visto en la sección II.1.5 favorece fuertemente a las zonas de mayor tamaño. De esta manera, suponiendo que en el momento en que se produce el máximo de resistividad existen muchas zonas de radio próximo a 4 Å, y unas pocas con radios de alrededor de 9 Å, el radio promedio medido daría más bien un valor próximo a este último.

Por otro lado Penseri y Federighi calcularon un radio crítico de zona de 11 Å, valor que se podría considerar, teniendo en cuenta posibles diferencias en las muestras y dentro de los errores experimentales, coherente con nuestros resultados y los obtenidos por Herman, Cohen y Fine. Pero esto no es más que un hecho fortuito. En efecto, el valor dado por Penseri y Federighi ha sido obtenido de un gráfico (ver ref. (1) Fig.14) donde se ha representado el tamaño de las zonas dado por Graf. Pero estos valores han sido obtenidos directamente de la medida del diámetro del anillo de difusión lo que conduce a un parámetro más pré-

ximo del diámetro que del radio de las zonas (15).

A través de todo lo expuesto se puede ver que, aunque numerosas experiencias parecen dar cuenta de la existencia de un radio crítico de alrededor de 3 Å en aleaciones Al-Zn, ninguna de ellas lo confirma categóricamente. Nuestros resultados tampoco son concluyentes en este sentido.

En cuanto al número de zonas por unidad de volumen, en nuestro modelo disminuye en el curso del envejecimiento isotermo como  $1/R^3$  y por lo tanto no puede ser considerado constante como lo suponen Panseri y Federighi. Dado que el cálculo de las energías de activación que gobiernan el proceso de preprecipitación se realizó en base a la suposición de que en todo momento y en ambas aleaciones el número de zonas por unidad de volumen es el mismo, nos detendremos a analizar este punto más en detalle.

La determinación de esas energías fue hecha a partir del tiempo necesario para alcanzar un cierto grado de evolución de la aleación en función de distintas temperaturas. Este método proviene del hecho que, si el proceso es térmicamente activado la velocidad de evolución es proporcional a un factor exponencial de la temperatura T

$$\frac{\Delta v}{\Delta t} = k \exp \left( - \frac{E}{kT} \right)$$

donde  $\Delta v$  es el incremento de algún parámetro que describe la evolución del proceso y  $\Delta t$  es el intervalo de tiempo durante el cual tuvo lugar ese incremento. El valor E corresponde a la energía de activación del proceso.

Consideremos el caso particular de las medidas de energías de formación de vacancias realizadas por métodos resistométricos por Panseri y Federighi. Dado que el aumento de la resistividad es producido por las zonas de Guinier Preston, que se forman mediante las vacancias retenidas por el templado, la velocidad inicial de aumento de resistividad es proporcional a la concentración de vacancias.

sistema. Los autores obvian esta dificultad suponiendo que el proceso de preprecipitación se realiza de tal manera que todas las zonas alcanzan el mismo radio al mismo tiempo, es decir que inmediatamente después del templado todas comienzan a crecer con la misma velocidad.

Con esta hipótesis justifican los valores de las energías de migración que obtienen a partir del tiempo necesario para alcanzar el máximo de resistividad, ya que este tiempo correspondería, a cada temperatura de envejecimiento, al necesario para que todas las zonas **alcancen** el mismo radio crítico. La diferente altura  $\Delta\varphi$  de este máximo se debería solamente, según Panseri y Federighi, a que el número de zonas por unidad de volumen aumenta al disminuir la temperatura de envejecimiento. Mediante este método, y suponiendo que lo que ellos llaman el "general pattern" de la preprecipitación es el mismo, calculan las energías de migración de los átomos de Zn en ambas aleaciones, obteniendo para el sistema ternario un valor más alto que para la aleación binaria.

Ahora bien, la hipótesis de que el "general pattern" es el mismo para las dos aleaciones está basada en el hecho que el máximo de resistividad, y por lo tanto el número de zonas, tienen el mismo valor en los dos casos. Pero según nuestros resultados el número de zonas por unidad de volumen en el momento en que se produce el máximo de resistividad, ver Tablas II y IV, es diferente en los dos casos, y por lo tanto la altura de este máximo no puede ser considerada como proporcional al número de zonas existentes. De esta manera el estado físico del sistema no es el mismo en las dos aleaciones mientras se produce el máximo de resistividad en el sentido en que lo proponen Panseri y Federighi.

Por lo tanto creemos que la resistividad no es el parámetro más adecuado para caracterizar un estado dado durante la evolución de la aleación. Aunque los resultados a los que conduce en la aleación binaria están de acuerdo con otros datos existentes, para la aleación con Mg y dadas las diferencias mencionadas, podría ocurrir que los valores obtenidos mediante este método no sean correctos. Para evitar la formulación de

hipótesis que puedan ser más o menos arbitrarias, sería más conveniente calcular las energías de activación de los procesos de formación de zonas a partir de parámetros relacionados mucho más directamente con la estructura atómica de la aleación que la resistividad eléctrica.

En el presente trabajo se ha hecho un intento para obtener las energías de formación de vacancias en ambas aleaciones. Como parámetros representativos del grado de evolución se tomaron los radios de zona y las intensidades integradas medidos inmediatamente después del templado a partir de distintas temperaturas de homogeneización. Dadas las débiles intensidades difundidas, los errores experimentales eran muy grandes en todos los casos, y no se pudo llegar por lo tanto a resultados significativos.

### III.1.6 Conclusiones

Nuestras medidas de difusión de Rayos X a pequeños ángulos, hechas paralelamente en las aleaciones Al-10%Zn y Al-10%Zn-0,1% Mg, han puesto en evidencia analogías y diferencias en la escala atómica durante el proceso de preprecipitación que no habían sido observados hasta el momento. Hemos llegado así a una descripción satisfactoria de la estructura de la aleación ternaria de acuerdo al esquema propuesto por Bonfiglioli y Guinier.

Por otra parte ha sido posible constatar la influencia de los agentes responsables de la difusión (defectos puntuales) sobre los estados finales de la evolución y se han analizado a la luz de nuestros resultados los posibles mecanismos de difusión atómica en estas aleaciones.

Nuestras experiencias, ligadas a la estructura mucho más directamente que los estudios resistométricos, nos han permitido hacer un análisis crítico de los modelos propuestos sobre la base de estos estudios. En particular queremos señalar que nuestros resultados, aunque no concluyentes, parecen confirmar la existencia de un radio crítico de zona como responsable del máximo de resistividad.

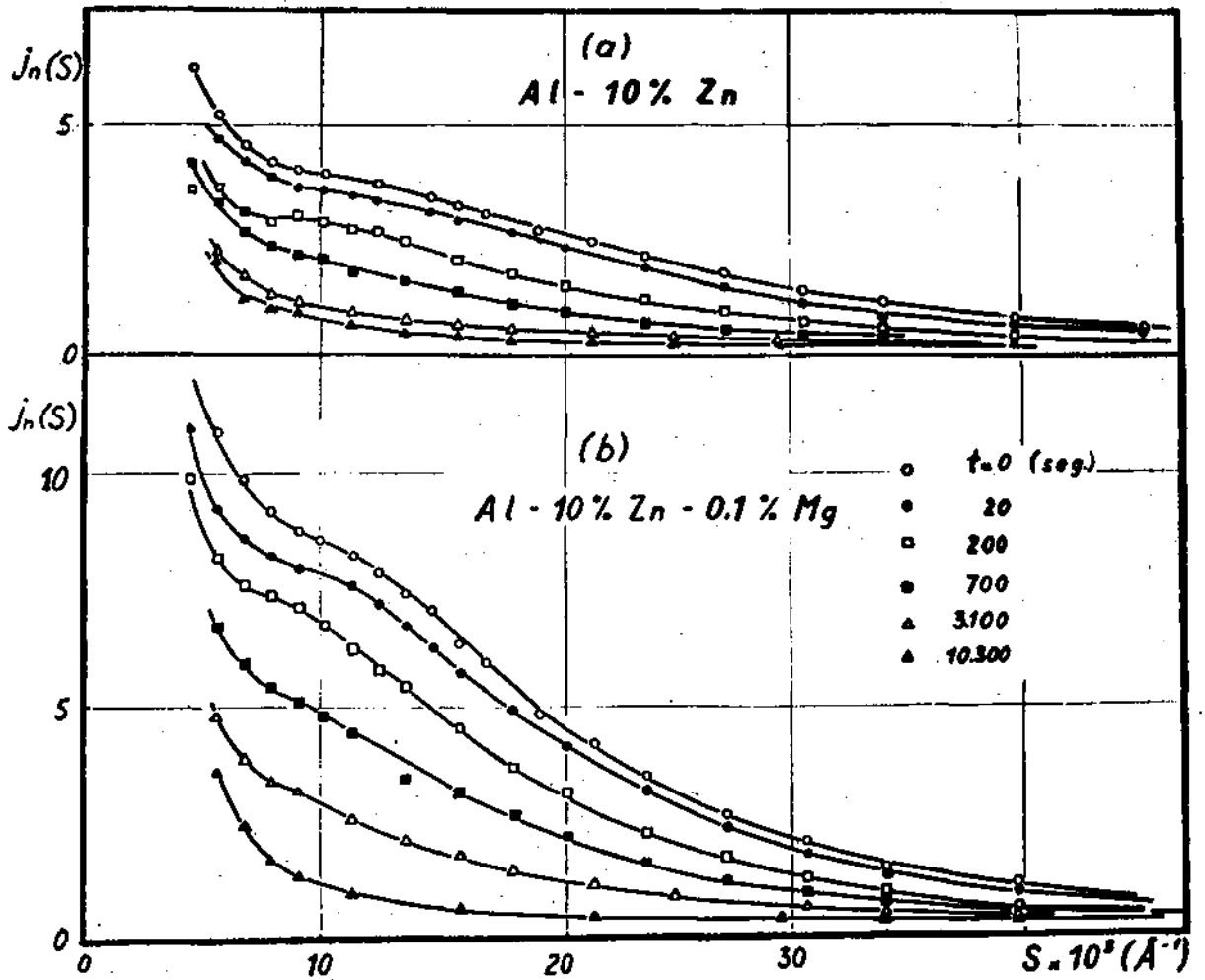


Fig. III. 4



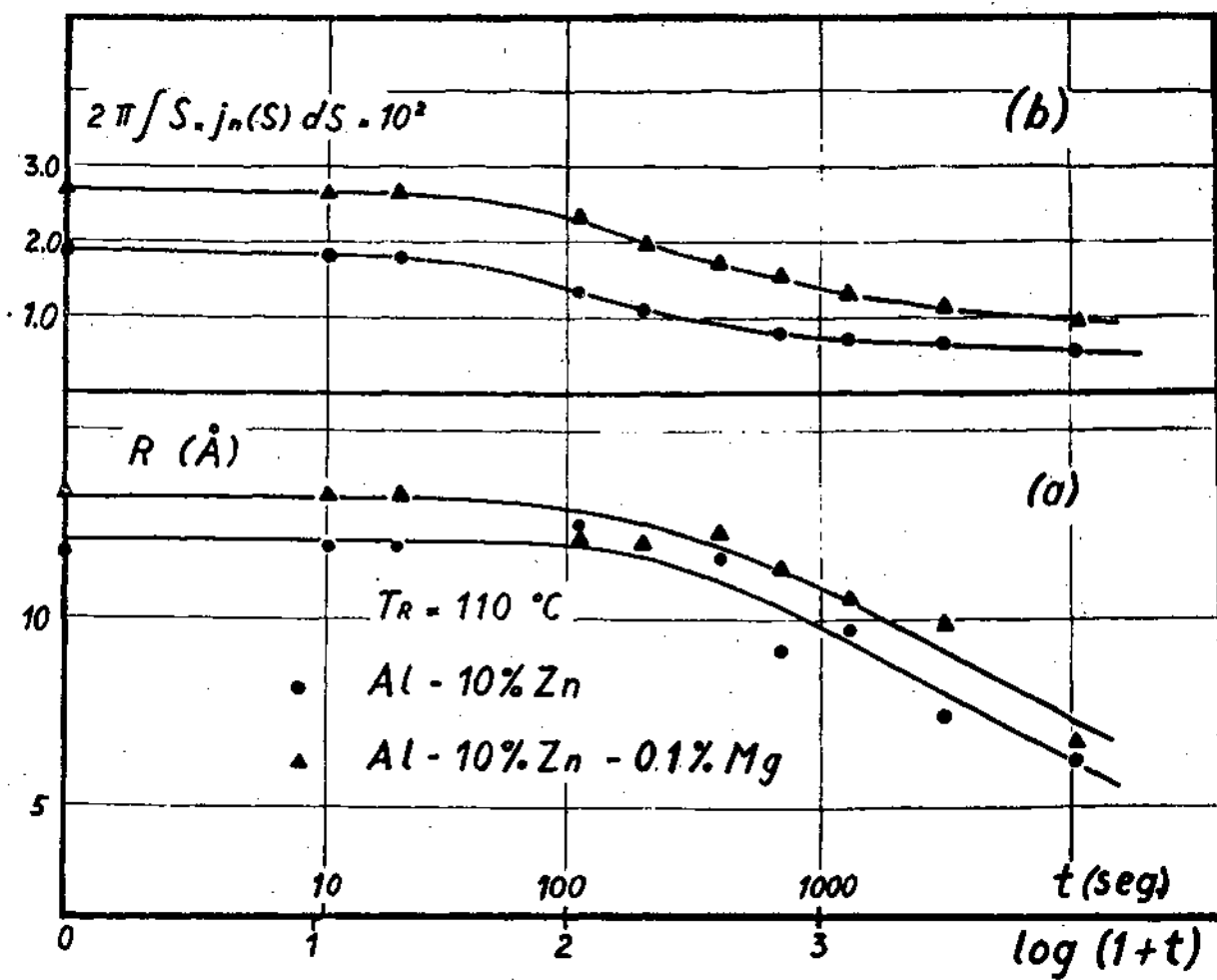


Fig. III.5

### III.2 Reversión de zonas de Guinier Preston en Aleaciones Al-10%Zn y Al-10%Zn-0,1% Mg

#### III.2.1 Introducción

Se ha obtenido en la sección anterior una descripción de la estructura de las zonas de Guinier Preston en las aleaciones Al-10%Zn y Al-10%Zn-0,1%Mg desde las primeras etapas de su formación. Hemos encontrado que las estructuras son esencialmente las mismas en ambos sistemas, aunque el estado final que se alcanza en la aleación con Mg corresponde a un grado de segregación mucho mayor que el de la aleación binaria.

Así, mientras las zonas siguen esféricas y presentan también una interfase definida con la matriz que las contiene, la concentración final de Zn dentro de ellas es mayor en la aleación ternaria. Este hecho se traduce en un corrimiento de los límites del gap de miscibilidad que parece gobernar también el proceso de preprecipitación en la aleación con Mg.

Ahora, en base al modelo de estructura encontrado nos proponemos seguir el proceso inverso, es decir la disolución de las zonas. El estudio de la reversión, mediante la misma técnica experimental, presenta un doble interés en el presente trabajo.

En primer lugar, no son abundantes los estudios de Rayos X sobre la reversión en las aleaciones Al-Zn. Creemos que una serie de experiencias sistemáticas que permitan una descripción de la estructura de las zonas durante el proceso de su disolución, será una contribución nueva en este tema. En particular, la reversión en la aleación con Mg, que no ha sido observada hasta el presente por ningún método, proporcionará mayor información acerca de la validez del gap de miscibilidad encontrado para este sistema.

Por otro lado, la existencia de un proceso de reversión implica también un mecanismo atómico de difusión de alguna especie por medio del cual los átomos de soluto pasan de las zonas a la matriz. Una descripción estructural de la cinética de reversión de zonas en las aleaciones Al-10%Zn y Al-10%Zn-0,1% Mg, además de completar los datos obtenidos durante la formación de las mismas permitirá obtener nuevos aportes sobre la naturaleza de los procesos de difusión involucrados.

Hemos elegido para realizar nuestras experiencias una temperatura de  $110^{\circ}\text{C}$  para la cual, según el diagrama de la Fig. III.3, debería existir una reversión total en las aleaciones con 10% de Zn.

### III.2.2 Parte experimental

Se han utilizado en este estudio las mismas muestras de Al-10%Zn y Al-10%Zn-0,1%Mg del trabajo anterior. Fueron homogeneizadas a  $300^{\circ}\text{C}$ , luego templadas en agua a  $0^{\circ}\text{C}$  y dejadas envejecer varios días a temperatura ambiente.

Los tratamientos de reversión fueron hechos en un baño de glicerina mantenido a la temperatura de  $110^{\circ}\text{C}$ , con fluctuaciones que no sobrepasaban un valor máximo de  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ . Inmediatamente después de cada tratamiento las muestras fueron transferidas a un baño de alcohol a temperatura ambiente de manera de disolver los restos de glicerina adheridos, y mantenidas permanentemente en nitrógeno líquido. Dado que no existe prácticamente evolución durante el tiempo que tarda en realizarse una medición de Rayos X, las experiencias fueron hechas a temperatura ambiente.

### III.2.3 Resultados

Para comenzar el estudio del fenómeno de reversión, hemos partido de muestras templadas y envejecidas durante varios días a temperatura ambiente. El estado de las aleaciones era efectivamente el correspondiente al estado final estacionario caracterizado por la presencia de zonas de Guinier Preston esféricas de composición uniforme. De acuerdo con los resultados de la sección anterior, este estado ya se alcanza al cabo de 10 minutos de envejecimiento a temperatura ambiente para el Al-10%Zn y unos 200 minutos para la aleación Al-10%Zn-0,1%Mg.

Para cada etapa de la reversión se midió la curva de difusión, utilizando escala absoluta. En las Fig. III.4 (a) y (b) se puede ver la evolución de las curvas para ambas aleaciones. Por razones de claridad en el dibujo se han representado solamente la mitad de las curvas obtenidas. A partir de las funciones  $J_n(s)$  así determinadas, se calculó el radio R de zona mediante

la aproximación de Guinier, cuyos valores están dados en la Tabla VI, y su variación en función del tiempo de reversión está representada en la Fig. III.5(a).

Por otro lado se calculó también la integral  $2\pi \int_0^{\infty} s j_n(s) ds$  que se detalla en la Tabla VI y cuya variación se representa en la Fig. III.5(b). Finalmente para cada curva de difusión, se ha representado la cantidad  $s^3 j_n(s)$  en función del parámetro  $s^3$ .

#### III.2.4. Discusión y conclusiones

Las curvas de difusión para el tiempo  $t = 0$  de reversión corresponden efectivamente a aleaciones en su estado final de preprecipitación, de acuerdo con lo establecido en III.1.5. Tanto el valor máximo de  $j_n(s)$  como del radio de zona, y la integral  $2\pi \int_0^{\infty} s j_n(s) ds$  son mayores en la aleación con Mg, indicando que en ésta las zonas alcanzan un tamaño mayor y un contenido más rico en Zn. La ley de Porod se cumple además para ambas aleaciones. La interfase entre zonas y matriz, por lo tanto, es definida al igual que la uniformidad de las concentraciones.

Después de los dos primeros tratamientos a 110°C de 10 segundos cada uno, se observa ya un cierto grado de reversión. Los valores de  $j_n(s)$  para ambas aleaciones son menores, pero el radio de zona obtenido mediante el gráfico de Guinier y la intensidad integrada  $2\pi \int_0^{\infty} s j_n(s) ds$  conservan el valor anterior a la reversión. La Ley de Porod se sigue satisfaciendo tanto en la aleación binaria como en la ternaria.

Resulta así muy interesante analizar la manera en que se lleva a cabo la disolución de las zonas en estas primeras etapas. En primer lugar el hecho de que el radio de Guinier no haya variado, significa que las zonas más grandes han permanecido sin evolucionar, mientras que las más pequeñas son las que han comenzado a disolverse primero. Efectivamente, como el radio medido por la ley de Guinier es un valor promedio que favorece a las zonas más grandes (ec. II.29), éste no se ve afectado por la disminución de tamaño e incluso la disolución, de las zonas más chicas.

Por otro lado, la constancia de la integral muestra que la concentración de Zn dentro y fuera de las zonas no ha variado

TABLA VI

ALEACION	t(seg)	R(Å)	$2\pi \int_0^R c_j(r) dr \times 10^2$
Al-10%Zn	0	11,8	1,87
	10	11,9	1,78
	20	11,9	1,78
	110	12,5	1,34
	200	12,2	1,13
	400	11,6	0,98
	700	9,1	0,81
	1300	8,7	0,69
	3100	7,4	0,64
10300	6,2	0,54	
Al-10%Zn 3,1%Mg	0	13,3	2,60
	10	13,3	2,64
	20	13,3	2,64
	110	12,1	2,30
	200	12,0	1,95
	400	12,2	1,73
	700	11,3	1,56
	1300	10,5	1,30
	3100	9,8	1,13
10300	6,7	0,82	

(ec. III.2) y la verificación de la ley de Porod indica que la interfase entre zonas y matriz sigue siendo definida en esta etapa de la reversión.

Al cabo de 100 segundos de reversión ya se observa una cierta disminución del radio de Guinier justamente con la disminución de la función  $j_n(s)$ , y la ley de Porod ya no se cumple tan satisfactoriamente como en los casos anteriores. La intensidad integrada también disminuye, indicando que las zonas comienzan a disminuir su concentración de soluto a la vez que la interfase entre éstas y la matriz ya no es tan definida.

Para tiempos de reversión superiores a los 100 segundos las curvas de difusión se hacen cada vez menos intensas, y la disminución del radio medido según la aproximación de Guinier es más notable. En cuanto a la ley de Porod, la expresión  $s^3 j_n(s)$  aumenta con el parámetro  $s^3$  y este aumento es más marcado a medida que se incrementan los tiempos de reversión.

Hemos efectuado una comprobación adicional en previsión de que este último hecho tuviera su origen en algún error sistemático, como posibles inhomogeneidades del haz, o que se dejaran de cumplir las condiciones de "haz lineal e infinito" descritas en la sección II.1.12.

En efecto, en estas etapas posteriores de la reversión hemos utilizado un haz puntual de Rayos X para verificar el comportamiento asintótico de la intensidad difundida. Como se ha visto en II.1.3, en este caso la ley de Porod prevé un decrecimiento de la intensidad  $i(s)$  proporcional a  $s^{-4}$  para valores suficientemente grandes de  $s$ .

Sin embargo en todos los casos hemos observado que la cantidad  $s^4 i(s)$  no permanece constante, como debería suceder si se cumpliera con la ley de Porod, sino que aumenta con el parámetro  $s^3$  de manera análoga a la que aumenta la expresión  $s^3 j_n(s)$  medida con el haz lineal e infinito. Existen así suficientes evidencias de que la ley de Porod no se satisface en las etapas posteriores de la reversión, es decir que ya no es aplicable el modelo a dos fases establecido para el estado final estacionario. Por lo tanto la disolución de las zonas se realiza de tal

manera que la interfase entre éstas y la matriz, definida en los primeros segundos de reversión, se va haciendo cada vez más difusa.

Otro hecho experimental se destaca en ambas aleaciones a través de nuestras experiencias. Se puede observar en la Fig. III. 4. (a) y (b) que a lo largo de toda la evolución el máximo de las curvas de difusión se presenta para valores cada vez más pequeños del parámetro  $s$ , a la vez que se hace cada vez menos pronunciado. En las etapas últimas de la reversión el máximo desaparece completamente.

Este hecho está en perfecto acuerdo con las demás observaciones. En efecto, habíamos visto que la reversión se efectúa de tal manera que son las zonas pequeñas las que desaparecen primero. En consecuencia, el número de zonas por unidad de volumen va disminuyendo, y por lo tanto el efecto de las interferencias entre las radiaciones difundidas por cada zona se va haciendo menos notable.

Por otro lado se ha establecido en la sección II. 1. 7 que la disminución de la intensidad en regiones próximas al origen, que daba lugar a la forma "en anillo", es decir al máximo de las curvas de difusión, era precisamente la consecuencia de la interferencia entre partículas. Por lo tanto a medida que se van disolviendo las zonas, el sistema tiende a corresponder a una zona o partícula aislada, ver sección II. 1. 2. Durante las últimas etapas de la reversión, y dada la poca cantidad de zonas existente, el efecto de las interferencias ya se hace prácticamente nulo.

Aquí surge una diferencia muy notable con lo observado durante el envejecimiento directo. Se puede ver en la Fig. III. 1 que durante la formación de zonas las curvas son de la forma "en anillo" y presentan un máximo, aunque éste sea extendido en sus comienzos. El número de zonas por unidad de volumen es muy grande, y éstas se distribuyen en la matriz con una regularidad muy marcada. Existe así un efecto de interferencia muy notable a lo largo de todo el proceso, que se manifiesta ya desde sus primeras etapas.

En cambio durante la reversión no se produce el fenómeno inverso, es decir que cada zona grande al disolverse da origen a un cierto número de zonas más chicas, sino que son las más pequeñas las que desaparecen primero, y las mayores permanecen un cierto tiempo dentro de la matriz. Este hecho se traduce en un corrimiento gradual del máximo de difusión, hasta que por último desaparece toda relación de orden entre las zonas existentes.

Finalmente, observando las Fig. III.5(a) y (b), se puede ver que la cinética del proceso de reversión, descrita a través de la disminución del radio de zona  $R$  y de la integral  $2\pi \int_0^R s j_n(s) ds$ , parece ser la misma en las dos aleaciones. Salvo el hecho de que para el sistema ternario los valores iniciales de ambas cantidades son superiores a los correspondientes a la aleación binario, se puede decir que dentro de los errores experimentales, las leyes que describen su variación son semejantes.

Respecto de los mecanismos atómicos de difusión mediante los cuales se lleva a cabo el proceso de reversión, ningún dato concluyente surge a partir de las experiencias descritas. Sin embargo, el hecho de que la cinética de reversión no se ve profundamente alterada por el agregado de un pequeño porcentaje de átomos de Mg, hace pensar que los mecanismos de difusión son esencialmente los mismos en ambas aleaciones.



## CAPITULO IV

### MECANISMOS DE FORMACION DE ZONAS DE GUINIER PRESTON

#### IV. La Bomba de Vacancias

##### IV.1 Introducción

Los primeros estudios hechos sobre la formación de zonas de Guinier Preston ya habían indicado la enorme influencia que tenía en la cinética del proceso la concentración extra de vacancias introducida por el mismo templado realizado para sobresaturar la solución sólida original. Federighi (1) y De Sorbo y Turnbull (2) demostraron que este exceso de vacancias fuera del equilibrio termodinámico era el responsable de la gran velocidad a la que se formaban estas zonas, aunque fue Seitz quien en 1951 sugirió un mecanismo de este tipo. Numerosas experiencias confirmaron luego el papel preponderante que tenían las vacancias en los procesos atómicos de transporte de soluto desde la matriz. Consideraremos algunos de estos trabajos en particular, pues sus conclusiones significaron un paso más hacia el esclarecimiento de los mecanismos atómicos de difusión que daban origen a la formación de zonas.

Los estudios hechos en aleaciones de Al indicaban que, a pesar de una disminución en la velocidad de formación, existía un crecimiento apreciable de las zonas aún varias horas después del templado. Sin embargo Panseri, Gatto y Federighi (3) habían observado que el exceso de vacancias retenidas por templado en el Al puro decaía en tiempos muy cortos, del orden de los minutos. Si se aceptaba la intervención de las vacancias en el proceso, era evidente que éstas permanecían mucho más tiempo en una aleación que en el metal puro.

Así Federighi (4) sugirió que la vida media de las vacancias en una aleación debía aumentar debido a la existencia de una energía de unión apreciable con los átomos de soluto. Chiou, Herman y Fine (5) llegaron a una conclusión similar. De esta manera los agentes portadores de la difusión serían los complejos formados por la asociación de las vacancias con los átomos de soluto. Estos complejos, mucho más estables que las vacancias simples, no se debían aniquilar tan fácilmente en las superficies como éstas, y podían permanecer por lo tanto durante mucho más tiempo en la matriz.

En otros trabajos (6)(7) se había señalado también la posibilidad de que la formación de las zonas podía realizarse mediante el desplazamiento de complejos vacancia-soluto hacia las mismas, pero no se llegaron a hacer formulaciones más detalladas. Recién fueron Girifalco y Herman (8) quienes desarrollaron cuantitativamente un modelo basado en un mecanismo como el mencionado, y llegaron a obtener una ley de crecimiento del radio de las zonas, susceptible de ser comprobada directamente. Pero dada la falta de datos sobre la estructura de las zonas durante las primeras etapas de su formación, estos autores no pudieron hacer más que algunas consideraciones cualitativas.

El objeto siguiente de nuestro trabajo será realizar mediante el mismo dispositivo utilizado anteriormente, una serie de experiencias a fin de obtener datos sobre el crecimiento del radio de las zonas para distintos tiempos de envejecimiento. De esta manera, en base a nuestros resultados experimentales, podremos efectuar una comprobación directa del modelo de Girifalco y Herman, y discutir luego su validez y alcances.

A continuación nos detendremos a analizar más en detalle este trabajo, las hipótesis involucradas en el desarrollo del mismo y sus conclusiones más importantes.

#### IV.2 Desarrollo y conclusiones de la "Bomba de Vacancias"

Girifalco y Herman llegan a obtener una ecuación para describir el crecimiento de zonas de Guinier Preston isotrópicas, basándose en un modelo de difusión atómica que tiene en cuenta la existencia de una apreciable energía de unión entre las vacancias y los átomos de soluto.

Un cálculo sencillo pone en evidencia que la migración de soluto hacia las zonas debe realizarse mediante un proceso cíclico de transporte que involucra el desplazamiento de complejos soluto-vacancia. En efecto, para un caso típico como el AlZn, la concentración de vacancias retenidas por templado es alrededor de  $10^{17}$  por  $\text{cm}^3$ , mientras que la cantidad de soluto transferida hacia las zonas en el transcurso del envejecimiento es del orden de  $10^{20}$  por  $\text{cm}^3$ . Esto significa que las vacancias en exceso deben permanecer en la matriz durante un tiempo bastante largo, y que cada una de ellas debe transportar por lo menos  $10^3$  átomos de soluto antes de aniquilarse.

De esta manera Girifalco y Herman proponen el llamado "pump model" o "bomba de vacancias". Las hipótesis fundamentales en las que se basa el modelo son las siguientes:

- 1) Existe una gran energía de unión entre los átomos de soluto y las vacancias de la red, de tal forma que la mayoría de estas últimas existe en forma de complejos soluto-vacancia.
- 2) La energía de unión entre una vacancia y un átomo de soluto de una zona es muy pequeña.
- 3) La energía de interacción entre una zona y una vacancia, y entre una zona y un complejo es muy pequeña.
- 4) El coeficiente de difusión de un complejo es mucho mayor que el de un átomo de soluto libre.

Basándose en los datos existentes, los autores suponen que éstas hipótesis pueden verificarse en una serie de aleaciones, y particularmente en las de aluminio. La formación de zonas se realizaría entonces, de acuerdo al siguiente esquema.

Los complejos soluto-vacancia se difunden a través de la matriz hasta llegar a una zona donde se disocian, dejando retenido allí el átomo de soluto. Debido a la continua disociación que se produce se establece un gradiente de concentración de vacancias libres, y así éstas vuelven nuevamente a la matriz donde se asocian con otros átomos de soluto. Los complejos resultantes pueden así difundirse nuevamente, y el proceso se repite hasta que no existen más vacancias en exceso. Las zonas actúan de esta manera como sumideros para los complejos, y las vacancias son los agentes que cíclicamente "bombean" átomos de soluto desde la matriz.

Se supone además que el radio de las zonas es en todo momento mucho más pequeño que la distancia media entre ellas, hipótesis que permite que las zonas puedan ser tratadas en forma independiente. Las ecuaciones básicas planteadas por Girifalco y Herman son las siguientes

$$\frac{\partial N_A}{\partial t} = \frac{N_V N_A}{N} \quad \frac{\partial N_V}{\partial t} = D_V \nabla^2 N_V - \Gamma \frac{N_V N_A}{N}$$

$$\frac{\partial N_C}{\partial t} = D_C \nabla^2 N_C + \Gamma \frac{N_V N_A}{N} \quad (IV.1)$$

donde

- $N_A, N_V, N_C$  : concentración de átomos de soluto libres, vacancias libres, y complejos, respectivamente  
 $D_V, D_C$  : coeficiente de difusión de vacancias libres y complejos, respectivamente  
 $N$  : número de nodos por  $\text{cm}^3$  de la red  
 $\Gamma$  : frecuencia de saltos de las vacancias libres

De esta manera para determinar la ley de crecimiento de las zonas según este modelo hace falta obtener la expresión de  $N_C$ , calcular el flujo de complejos sobre la superficie exterior de la zona y relacionarlo con el crecimiento del radio de la misma.

Para poder resolver el sistema de ecuaciones, se hace uso de otra hipótesis auxiliar. Se supone que en todo momento las vacancias libres, los átomos de soluto y los complejos están en equilibrio. Esto equivale a decir que es posible definir una constante de equilibrio

$$K = \frac{N_C}{N_A N_V} \quad (IV.2)$$

lo que permite obtener una ecuación en la única incógnita  $N_C$ . Las condiciones de contorno impuestas a  $N_C$  son las siguientes: para  $t = 0$  se considera que la concentración de complejos es uniforme en toda la esfera de acción de radio  $L$ , donde  $2L$  es la distancia media entre zonas, es decir

$$N_C(t = 0, r) = N_C^0 \quad (IV.3)$$

Además se supone que la concentración de complejos en la superficie de las zonas es siempre nula, e igualmente el gradiente de  $N_C$  sobre la superficie de la esfera de radio  $L$ . Mediante un desarrollo de  $N_C$  en una serie se llega a una expresión de  $N_C$  en función del tiempo  $t$  y del radio  $r$  medido a partir del centro de la zona. La primera ley de Fick

$$J_R = - D_C \left( \frac{\partial N_C}{\partial r} \right)_{r=L}$$

da inmediatamente el flujo de complejos sobre la superficie de la zona de radio R, y a partir de éste se puede calcular el incremento de volumen por unidad de tiempo

$$\frac{dV}{dt} = 4 \pi R^2 \frac{dR}{dt} = - 4 \pi R^2 v J_R$$

donde v es el volumen de un átomo de soluto. Finalmente la expresión a la que se llega es

$$R \frac{dR}{dt} = \alpha e^{-\beta Rt} \quad (IV.4)$$

en la cual

$$\alpha = v D_C N_0^C \quad \beta = 3 \frac{D_C}{L^3} \quad (IV.5)$$

Esta ecuación describe en forma diferencial el crecimiento de las zonas durante las primeras etapas del envejecimiento. Toda comprobación experimental de esta ley debe por lo tanto efectuarse en estas etapas del proceso, en las cuales valen las hipótesis hechas en el desarrollo anterior. Dado que no se disponía de estos datos experimentales, Girifalco y Herman no pudieron hacer más que algunas comparaciones cualitativas con mediciones resistométricas. Para el caso de una aleación AlZn estimaron un valor aproximado de  $10^{-10}$  cm<sup>2</sup>/seg para D<sub>C</sub> y  $10^{-6}$  para N<sub>0</sub><sup>C</sup>.

En un trabajo posterior, Kohn y Girifalco resuelven la ecuación diferencial (4) y llegan a una expresión analítica aproximada, que difiere en menos del 2% de la solución real obtenida por cálculo numérico. El resultado de la integración es

$$yt = - \frac{L^2}{3 D_C} \ln \left( \bar{\gamma} - \frac{y^3 - y_0^3}{3 \bar{\gamma}} \right) \quad (IV.6)$$

donde

$$y = \frac{R}{L} \quad \bar{\gamma} = \frac{1}{3} (y_0^3 - y_\infty^3) \quad y_0 = \left( \frac{R}{L} \right)_{t=\infty} \quad y_\infty = \left( \frac{\bar{R}}{L} \right)_{t=0} \quad (IV.7)$$

Esta última expresión es mucho más fácil de comprobar a partir de datos experimentales  $R=R(t)$  y mediante una representación conveniente nos permite obtener el valor de D<sub>C</sub> sin necesidad de efectuar una diferenciación gráfica como lo requiere la ecuación IV.1. En particular, si llamamos R<sub>f</sub> al radio de zona para un

tiempo suficientemente grande, y suponiendo que el radio inicial de las zonas es  $R_0 \approx 0$ , la ecuación (6) toma la forma

$$1 - \frac{R^3}{R_t^3} = e^{-\beta Rt} \quad (IV.8)$$

donde  $\beta$  tiene el mismo valor que el dado por (7.5).

#### IV.3 Parte experimental

Se ha observado la evolución de las aleaciones Al-10%Zn y Al-10%Zn-0,1Mg a tres temperaturas distintas, 20°, -20° y -50°C utilizandolas mismas muestras del trabajo anterior. Después de un tratamiento de homogeneización a 300°C las muestras fueron templadas simultáneamente en una mezcla compuesta por cloroformo y hielo seco a -86°C y transferidos inmediatamente al nitrógeno líquido. Los sucesivos envejecimientos fueron hechos en un termostato construido especialmente que nos permitía obtener temperaturas constantes en un rango comprendido entre 0° y 70°C (4). Dentro de un recipiente aislado con hielo seco se había colocado un termo lleno de alcohol, con una resistencia de calefacción y una termocupla en su interior. Esta última estaba conectada a un registrador Renca, y en su escala se podía desplazar un dispositivo con un "microswitch" conectado en serie con el circuito de la resistencia.

Cuando la temperatura dentro del termo disminuía por debajo de un cierto valor, prefiado por la posición del microswitch, la aguja indicadora del Renca se desplazaba sobre éste, y cerraba así el circuito de calefacción. De esta manera la temperatura del baño de alcohol se podía mantener dentro de fluctuaciones que en ningún caso sobrepasaban un valor de  $\pm 1,0^\circ\text{C}$  tal como lo indicaban los registros obtenidos.

La cámara de bajas temperaturas y los dispositivos auxiliares construidos aseguraban que no existía evolución de las muestras mientras se efectuaban las medidas. Para cada una de las etapas del envejecimiento se midió la curva de difusión y a partir de ésta el radio de zona, mediante la aproximación de Guinier (ver sección II. 3.5) tal como se hizo en las experiencias anteriores.

(4) Quiero manifestar mi agradecimiento al Dr. Luis A. Foschi por sus sugerencias durante la construcción y puesta a punto del sistema mencionado.

#### IV. Resultados

Hemos obtenido así las curvas de crecimiento del radio de zona en función del tiempo de envejecimiento para cada una de las aleaciones y temperaturas consideradas. La elección de las aleaciones de menor concentración inicial de Zn, y las bajas temperaturas de envejecimiento a las cuales hemos hecho nuestras experiencias, nos ha permitido seguir detalladamente el proceso de crecimiento de zonas desde sus primeras etapas. Los valores experimentales de  $R$  vs.  $t$  se detallan en la tabla I para la aleación Al-10%Zn, en la tabla II para el Al-10%Zn-2,1%Mg, y las curvas de crecimiento trazadas se pueden ver en las Fig. IV. 1(a) y IV. 1(b) respectivamente.

Nuestros resultados están de acuerdo con los obtenidos en el capítulo III. Efectivamente los valores del radio de zona de la aleación ternaria envejecida a temperatura ambiente, son menores que sus correspondientes de la aleación binaria hasta tiempos del orden de los 30 minutos. Luego se hacen mayores y mientras esta última alcanza un estado casi estacionario, las zonas siguen aún creciendo en la aleación con Mg.

En cambio, como la evolución a  $-20^{\circ}\text{C}$  y  $-50^{\circ}\text{C}$  es más lenta que a temperatura ambiente, no se llega a observar esta segunda etapa para estas temperaturas. Dado que nuestro interés se centraba en medir radios de zona en los primeros momentos del envejecimiento, hemos efectuado medidas solamente hasta 50 minutos después del templado para  $-20^{\circ}\text{C}$  y hasta 10 minutos para  $-50^{\circ}\text{C}$ .

Las derivadas  $dR/dt$  que intervienen en la expresión IV. 4 fueron calculados gráficamente a partir de las curvas  $R=R(t)$  trazadas. Sus valores están dados en las tablas III, IV y V para el Al-10%Zn, y en las tablas VI, VII y VIII para la aleación ternaria.

Finalmente, y de manera de obtener gráficos lineales, se representó en escala semilogarítmica  $RdR/dt$  en función de  $Rt$ , tal como lo proponen Girifalco y Herman. Como se puede ver en la Fig. IV. 2(a) en la aleación binaria AlZn la ley de crecimiento propuesta se satisface hasta tiempos del orden de 25 minutos para  $-50^{\circ}\text{C}$ , mientras que a  $-20^{\circ}\text{C}$  es válida hasta unos 20 minutos después del templado. El acuerdo no es tan satisfactorio para el envejecimiento a temperatura ambiente, donde existe una cierta indeterminación para el trazado de la recta.

En la Fig. IV. 2(b) se ha hecho la misma representación para la aleación ternaria. Los puntos se sitúan sobre rectas hasta 10 minutos para  $-50^{\circ}\text{C}$ , hasta 20 minutos para  $-20^{\circ}\text{C}$  y finalmente hasta unos 15 minutos para temperatura ambiente.

Las figuras IV. 3(a) y IV. 3(b) muestran la representación de la ecuación integrada IV. 6 de Kahn y Girifalco para las dos aleaciones. Como los valores medidos del radio inicial de las zonas son prácticamente nulos, hemos representado esta ecuación en la forma dada por IV. 8. En todos los casos se han obtenido rectas con la misma pendiente  $\beta$  que la calculada a partir de los gráficos de las Fig. IV. 2(a) y IV. 2(b).

A fin de contar con la mayor cantidad de datos experimentales que permitan verificar la validez del modelo de bomba de vacancias en diferentes condiciones, hemos considerado también los valores dados en un trabajo reciente (9). En él se ha seguido la cinética de formación de zonas de Guinier Preston a  $-45^{\circ}\text{C}$  en tres aleaciones de distinta composición, 10, 20 y 50% (en peso) de Cu, a partir de una temperatura de homogeneización de  $400^{\circ}\text{C}$ . En particular los datos que nos interesan son los valores del radio de zona en función del tiempo de envejecimiento a la temperatura mencionada. Igual que en el caso anterior a través de los puntos experimentales hemos trazado las curvas  $R-R(t)$  y a partir de estas hemos calculado las derivadas en forma gráfica. En las tablas IX, X y XI se dan los valores numéricos para las tres aleaciones, y en la Fig. IV. 4 se puede ver, a través de los gráficos de Girifalco y Herman correspondientes, que el cumplimiento de la ley IV. 4 es satisfactorio.

Finalmente, para analizar la influencia de la temperatura de templeado sobre los parámetros que intervienen en la expresión IV. 4, hemos repetido los cálculos para las curvas de envejecimiento a temperatura ambiente obtenidas en el capítulo III, a partir de las temperaturas de templeado de  $500^{\circ}$  y  $400^{\circ}\text{C}$ . Los datos numéricos se detallan en las tablas XII y XIII, y la representación gráfica está dada en la Fig. IV. 5.

A través de los resultados mencionados, obtenidos directamente de los datos experimentales, se concluye que el modelo de bomba de vacancias parece perfectamente aplicable, en cuanto a su forma, al proceso de formación de zonas de Guinier Preston



en aleaciones AlZn. La ley predicha por Girifalco y Herman se satisface en aleaciones de distinta composición inicial y para distintas temperaturas de envejecimiento y templado.

Igualmente para la aleación ternaria Al-10%Zn-0,1%Mg, el crecimiento de zonas tiene lugar de acuerdo a una ley de la forma prevista por IV.4, en el rango de temperaturas estudiado.

#### IV.5 Cálculo de $\alpha$ y $\beta$

A continuación se calcularon, para todos los casos, los parámetros  $\alpha$  y  $\beta$  correspondientes a la ordenada al origen y la pendiente, respectivamente, de las rectas obtenidas en los gráficos ln R $\bar{R}$  en función de Rt. En la tabla XIV se dan los valores numéricos para la aleación Al-10%Zn y en la tabla XV los mismos para el Al-10%Zn-0,1%Mg. Asimismo se han calculado  $\alpha$  y  $\beta$  para las tres aleaciones de distinta composición envejecidas a -45°C, Tabla XVI, y para la aleación Al-10%Zn templada desde 300° y 400°C, Tabla XVII, envejecida a temperatura ambiente.

Un rápido análisis de las tablas mencionadas permite observar que los valores de  $\alpha$  y  $\beta$  siguen cualitativamente la secuencia que prevé el modelo de la bomba de vacancias. En efecto, analicemos primero el parámetro  $\beta$  cuyo significado está dado en IV.5. Al ser éste proporcional, a menos del factor  $1/L^3$ , al coeficiente de difusión  $D_c$  de los complejos, es de esperar que aumente con la temperatura de envejecimiento. Se puede ver en la Tabla XIV que en la aleación binaria Al-10%Zn esto es lo que sucede, e igualmente en la aleación ternaria, según la Tabla XV.

Para una misma temperatura de envejecimiento  $\beta$  es constante e independiente de la concentración inicial de la aleación, tal como se puede ver en la Tabla XVI, siempre dentro de la aproximación de nuestros cálculos. Por las mismas razones es de esperar que la variación de la temperatura desde la cual se realiza el templado no afecte el valor de  $\beta$  y esto es lo que se puede ver en la Tabla XVII.

En cuanto al parámetro  $\alpha$ , según IV.5, éste es proporcional al coeficiente de difusión  $D_c$  y a la concentración inicial de complejos  $N_c^0$ . Por lo tanto si el templado fue realizado desde la misma temperatura,  $\alpha$  debe aumentar con la temperatura de

envejecimiento de manera análoga a  $D_0$ . Esto es lo que se observa en la Tabla XV para el AlZn y en la Tabla XVI para el Al-Zn-0,1%Mg.

Asimismo para temperatura de envejecimiento constante,  $\alpha$  debe variar proporcionalmente a  $N_0^2$ , que a su vez depende de la temperatura de templado. Efectivamente, la tabla XVII muestra que  $\alpha$  es mayor para la temperatura de templado de 400°C.

Una comparación de las Tablas XIV y XVII parecería indicar una discrepancia apreciable entre los valores de  $\alpha$  y  $\beta$  correspondientes al envejecimiento a 20°C a partir de una temperatura de homogeneización de 200°C. Sin embargo este hecho puede atribuirse a las diferentes condiciones en las que fueron hechos los templados. En efecto, mientras que los datos de la Tabla XIV corresponden a la evolución después de un templado efectuado en cloroformo y hielo seco a -65°C, los descritos en la Tabla XVII se refieren al envejecimiento después de un templado realizado en agua a 0°C. Dado que en este último caso la eficiencia del proceso de retención de vacancias es menor que en el anterior, es de esperar que el valor de  $N_0^2$  sea también inferior. Como consecuencia, y según las expresiones (IV.5), los valores de  $\alpha$  y  $\beta$  descritos en la tabla XVII para la temperatura de 20°C son menores que los correspondientes a la temperatura de envejecimiento de 20°C descritos en la Tabla XIV.

En cambio el acuerdo no es tan satisfactorio cuando se consideran aleaciones con distinta concentración inicial de Zn, como lo indican los tres valores de  $\alpha$  obtenidos a -65°C. Dado que el valor de  $N_0^2$  puede estar influido por la variación del contenido de soluto, como se ha sugerido en trabajos recientes (10) dejaremos para más adelante el análisis de estos resultados.

El paso siguiente será obtener los valores de  $D_0$  y  $N_0^2$  para las aleaciones AlZn en todos los casos estudiados, lo que nos permitirá comprobar, en base a los datos estructurales existentes, la validez del modelo de bombeo de vacancias. Posteriormente, trataremos de ver hasta qué punto un mecanismo de este tipo puede aplicarse a la formación de zonas en la aleación ternaria Al-10%Zn-0,1%Mg.

#### IV.6 Aleación AlZn

##### IV.6.1. Cálculo de $D_c$

En las expresiones de  $\alpha$  y  $\beta$  dadas por IV.5 se observa que para el cálculo de  $D_c$  y  $N_c^0$  es necesario conocer el valor de  $L$ , es decir el radio de acción de cada zona. En este punto existe una indeterminación. Efectivamente, en el desarrollo de su trabajo Girifalco y Herman han supuesto que el valor de la distancia  $2L$  entre zonas es constante en todo momento del envejecimiento. Nuestros resultados no confirman esta hipótesis, pues  $L$  varía de manera semejante a la del radio de zona. El modelo de estructura propuesto por Bonfiglioli y Guinier (11) para describir la formación de zonas en la aleación AlZn, utilizado por nosotros para el sistema Al-1%Zn da cuenta de este hecho. Puede verse (capítulo III) que el valor  $r_0$  del radio de la esfera de acción de cada zona, equivalente a  $L$  en este caso, aumenta durante el envejecimiento.

Por otro lado la segunda hipótesis que se ha usado durante el planteo matemático de la bomba de vacancias, es la de suponer que el radio  $R$  de las zonas es despreciable frente a la distancia media  $L$  entre las mismas. Esto no está previsto en el modelo de estructura utilizado en el capítulo III donde puede verse que prácticamente en toda la evolución es  $R/L \approx 0,8$ .

Ahora bien, las dos discrepancias entre el modelo estructural utilizado y el esquema propuesto por Girifalco y Herman de ninguna manera afectan en forma tan categórica al modelo de la bomba de vacancias, como para que éste pudiera descartarse de primer intento. Por un lado es sabido que los métodos de Rayos X no siempre conducen a interpretaciones unívocas de sus resultados, y los modelos propuestos en base a ellos tienen la validez y alcances de tales. Por otro lado las hipótesis introducidas en el desarrollo del "pump model" tienen por objeto simplificar el formulismo matemático, y aunque no están de acuerdo con modelos existentes, no son en modo alguno absurdas, y pueden llegar a conducir a resultados correctos en primera aproximación. De esta manera

abandonaremos momentáneamente el modelo de estructura utilizado por nosotros hasta el presente, y proseguiremos el análisis de los datos experimentales en base a estas últimas consideraciones.

Como ya hemos mencionado al comienzo de esta sección, para el cálculo del coeficiente de difusión  $D_c$  de los complejos es necesario el conocimiento del valor de  $L$ . Dado que no es posible, por las razones anteriormente mencionadas, precisar un único valor constante, hemos considerado todo un rango de variación del mismo. Para cada uno de los casos hemos calculado el valor de  $D_c$ , y con éste el valor correspondiente de  $N_c^0$ , la concentración inicial de complejos.

Notemos que calculado de esta manera  $N_c^0$  resulta expresado en número de complejos por  $\text{cm}^3$ . Para facilitar la comparación con otros datos experimentales, también se ha obtenido  $C_c^0$  la fracción de sitios de la red ocupados por complejos mediante

$$C_c^0 = \frac{N_c^0}{4 \times 10^{22}}$$

donde  $4 \times 10^{22}$  es el número total de sitios por cada  $\text{cm}^3$  en la red de aluminio. Este número se ha calculado considerando una celda cúbica Fcc de 4,04 Å de lado, con cuatro átomos en su interior. Las tablas XVIII, XIX y XX muestran el resultado de estos cálculos para la aleación Al-10%En a  $-50^\circ$ ,  $-20^\circ$  y  $0^\circ\text{C}$  respectivamente, mientras que las tablas XXI, XXII y XXIII corresponden a los datos obtenidos para las aleaciones con 1%, 2% y 3% de En envejecidas a  $45^\circ\text{C}$ . Por último en las Tablas XXIV, y XXV se dan los datos correspondientes al envejecimiento a temperatura ambiente para el Al-10%En a partir de temperaturas de templado de  $300^\circ$  y  $400^\circ\text{C}$ .

En las tablas mencionadas observamos que los valores de  $D_c$  son en todos los casos inferiores a los existentes hasta el momento para la aleación AlEn. En particular Girifalco y Herman hacen una estimación de  $D_c$  a temperatura ambiente, a partir de

$$D_{\text{exp}}(d) = \frac{d^2}{kT} \quad (17.3)$$

donde

$$d^2 = (k_e \cdot 10^8)^2 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$$

$$k_e = 10^{16} \text{ seg}^{-1}$$

tomando para  $k_e$ , energía de migración de los complejos, el valor de 0,48 eV obtenido por Farseni y Federighi en sus medidas resistométricas sobre una aleación Al-10%Cu (4). Con esto obtenemos

$$D_{\text{exp}} = 10^{10} \text{ cm}^2/\text{seg}$$

Este valor es 6 órdenes de magnitud superior al obtenido para la misma aleación en nuestro caso, por haberamos valores de  $L$  comprendidos entre 15 y 30 Å, según la tabla XVII. Si hicieramos la reducción en 6 órdenes de magnitud si se consideraran valores próximos a los 100 Å. Sin embargo los datos existentes hasta el presente para estas aleaciones no justifican valores de  $L$  superiores a los 50 Å. En un trabajo posterior Girifalco, Herman y Raan (12) analizando la ley de crecimiento dada por Volz llegan a la conclusión de que para obtener un valor de  $dL/dt$  comparable con las experiencias, es necesario que el coeficiente de difusión sea por lo menos del orden de  $10^{10} \text{ cm}^2/\text{seg}$ . Para ello se requiere que se supondamos una energía de migración de 0,48 eV. Este es un valor excesivamente alto que no está de acuerdo con ninguna experiencia. Además de las medidas de Farseni y Federighi ya mencionadas, existen las de Duvonill, Kosselbaum y Thomsen (13) quienes obtuvieron  $D_{\text{exp}} = 0,89 \text{ eV}$  en una aleación de concentración inicial ligeramente menor que la nuestra.

Un análisis de las tablas XVII y XIX, correspondientes al envejecimiento a  $-50^\circ$  y  $-20^\circ\text{C}$  respectivamente nos conduce a conclusiones similares. Otro tanto se puede decir observando las tablas XXIV y XXV.

En cuanto a los resultados correspondientes a  $-45^\circ\text{C}$ , tablas XXI, XXII y XXIII, se puede ver que los valores

de De son prácticamente los mismos para las tres aleaciones estudiadas, como era de esperar a una misma temperatura de envejecimiento. Pero su valor excesivamente bajo no puede justificarse a la luz de las experiencias existentes hasta el momento.

#### IV.6.2 Cálculo de $N_c^0$

Haremos ahora a considerar los valores de  $N_c^0$ , la concentración de complejos existentes inmediatamente después del templado. Dado que normalmente la concentración de defectos puntuales, p.ej. vacancias, se expresa en fracciones de sitios ocupados de la red, para una mejor comparación en nuestro análisis, consideraremos más bien las cantidades  $C_c^0$  en lugar de  $N_c^0$ .

En las Tablas XVIII, XIX y XX se puede ver, en función del parámetro  $I$  y para las tres temperaturas estudiadas, la variación de  $C_c^0$  para la aleación Al-10%Zn. Descartando valores comprendidos entre 0,1 y 1,0, que no tienen ningún significado físico, se nota que en todos los casos son excesivamente altos. Según lo propuesto por Girifalco y Herman el valor máximo que podría alcanzar  $C_c^0$  sería el correspondiente a la concentración de vacancias libres retenidas por el templado. Esta situación equivaldría a suponer que todas las vacancias están unidas a un átomo de soluto, y sería el caso límite posible. Ahora bien, según los datos de Parzeri y Federighi para el sistema Al-10%Zn (4), la energía de formación de vacancias en esta aleación es de 0,73 eV, con lo cual la concentración de las mismas para una temperatura de templado de 500°C, en fracción de sitios de la red, sería

$$C_v \approx 10^{-6}$$

Nuestros resultados en todos los casos dan del orden de  $10^{-2}$  a  $10^{-3}$ , según se puede ver en las tablas mencionadas. Para obtener una concentración de vacancias de este orden a partir de la misma temperatura de templado, sería necesaria una energía de formación comprendida entre 0,20 y 0,50 eV. Los datos existentes para la aleación estudiada no están de acuerdo con un valor tan

bajo. Recientemente Perry (13) obtuvo para una aleación similar a la nuestra, una energía de formación de vacancias de 0,70 eV, confirmando así las mediciones de Fanseri y Federighi.

Analizamos ahora el problema desde otro punto de vista. Dado que la energía de formación de vacancias en el aluminio puro es de 0,75 eV (14)(15), la diferencia  $E_b = 0,36$  eV observada corresponde a la energía media de unión entre un átomo de Zn y una vacancia en la aleación estudiada. Considerar concentraciones iniciales de complejos como las obtenidas en el presente trabajo significaría aceptar la existencia de energías de unión del orden de 0,50 eV. Takamura (16) estableció que la energía de unión entre un átomo aislado de Zn y una vacancia en la red de Al es de 0,19 eV y disminuye al considerar agrupaciones crecientes de soluto. Este sería el valor máximo posible para  $E_b$  que correspondería a una aleación infinitamente diluida. Dado que éste no es nuestro caso, y suponiendo aún que la estimación de 0,36 eV como energía de unión no es correcta, de ninguna manera ésta podría ser superior al valor dado por Takamura. Por lo tanto se ve que ninguna experiencia existente hasta el presente parece indicar la posibilidad de la existencia de energías de unión del orden de 0,50 eV.

El análisis de los datos obtenidos a  $-20^\circ$  y  $-50^\circ\text{C}$  conduce a conclusiones similares.

En su segundo trabajo Girifalco y Herman (12) respondiendo a la críticas hechas por Asimow (17) sugirieron un valor de  $C_v^0$  de  $5 \times 10^{-4}$  en vez del valor  $10^{-6}$  propuesto originalmente, aunque no dan ninguna justificación para ello. Esto presupondría una energía de formación de vacancias de 0,40 eV, o una energía de unión Zn-vacancia de 0,36 eV. Este último valor, aunque más razonable que el anterior de 0,50 eV, sigue siendo excesivamente alto y no está de acuerdo con los datos experimentales existentes.

Para las tres aleaciones con 10, 20 y 30% inicial de Zn envejecidas a  $-45^{\circ}\text{C}$ , los valores de  $C^{\circ}_c$  en función de  $L$  están dados en las tablas XXI, XXII y XXIII. Igual que en el caso anterior, todos estos valores son excesivamente altos. Para la aleación con 10% de Zn templada desde  $400^{\circ}\text{C}$ , la concentración de vacancias retenidas es

$$C_v = 6 \times 10^{-6}$$

y por lo tanto sigue existiendo una discrepancia de 4 órdenes de magnitud con nuestros resultados.

Respecto de las aleaciones con 20 y 30% de Zn antes de seguir el presente análisis, es necesario tener en cuenta que la energía de formación de vacancias puede no ser la misma que en la aleación con 10%. Pero mostraremos que nuestros resultados están en contradicción con lo que es de esperar de acuerdo con los datos que se tienen para el Al-Zn. En efecto, Takamura determinó una energía de unión  $E_p = 0,10 \text{ eV}$  entre un átomo de soluto aislado y una vacancia en este sistema, valor que disminuye al aumentar la concentración de la aleación. Por lo tanto la energía de formación de vacancias aumenta con el contenido inicial de Zn y la concentración de vacancias retenidas disminuye, a igualdad de las demás condiciones. En las tablas mencionadas se puede ver que, por el contrario, en nuestro caso el valor de  $C^{\circ}_c$  aumenta al pasar de una aleación dada a otra más concentrada, para valores equivalentes de  $L$ .

Los resultados obtenidos para el Al-10% Zn a partir de dos temperaturas de templado distintas, ver tablas XXIV y XXV, son coherentes entre sí en el sentido de que es siempre mayor el valor de  $C^{\circ}_c$  correspondiente a la temperatura de  $400^{\circ}\text{C}$ . Pero, igual que en los casos anteriores éste siempre es del orden de  $10^{-6}$ , valor que de ninguna manera está de acuerdo con las experiencias existentes.

#### IV. 3. 3 Discusión y conclusiones

A través de todo lo expuesto hasta el presente se puede ver que nuestras experiencias en la aleación Al-Zn confirman, en cuanto a su forma la ley de crecimiento IV. 6.



predicha por el modelo de bombeo de vacancias. Pero, los valores obtenidos para el coeficiente de difusión  $D$  de los complejos, y para la concentración inicial de los mismos  $N^0$ , no pueden considerarse correctos a la luz de los datos existentes para esta aleación.

Se plantea la pregunta: ¿hasta dónde es válido, por lo tanto el modelo de Girifalco y Herman?

Comencemos por considerar el primer cálculo que llevó a estos autores a pensar en la existencia de un proceso eficaz de transporte de soluto mediante vacancias. Ya mencionamos en la sección IV. 2 que para el caso de la aleación AlZn cada vacancia debía transportar alrededor de  $10^8$  átomos de soluto antes de aniquilarse en sus sumideros naturales (bordes de grano, lazos de dislocaciones). Un cálculo similar hecho en base a nuestros resultados anteriores (capítulo III) para la misma aleación muestra que, a partir de una temperatura de templeado de  $200^\circ\text{C}$ , durante el proceso de formación de zonas a temperatura ambiente, cada vacancia transporta alrededor de  $2,7 \times 10^8$  átomos de Zn. Este hecho, basado directamente en datos estructurales, confirma ampliamente el cálculo de Girifalco y Herman. Por lo tanto, aceptado que la difusión de soluto hacia las zonas se realiza mediante las vacancias retenidas por el templeado, debe pensarse necesariamente en un proceso eficaz de transporte, por ejemplo como el propuesto en la bomba de vacancias.

Las hipótesis en las que se basa el posterior desarrollo matemático de este modelo parecen ser aceptables para el caso del AlZn. Por un lado el hecho de suponer que la difusión se realiza mediante los complejos soluto-vacancia está respaldado por numerosas experiencias (3) (7). Como se ha mencionado ya en IV. 1, la existencia de una energía de unión entre un átomo de Zn y una vacancia, de alrededor de 0,26 eV, ha sido verificada tanto por Panseri y Federighi (4) como por Ferry (10). Además hay que tener presente que estos valores calculado a partir de medidas resistométricas, corresponde a una energía media de unión por átomo de soluto de la aleación. Las ma-

diciones de Takamura indican que en una aleación como la utilizada por nosotros (4,4% atómico) una cantidad apreciable del total de complejos existentes puede considerarse ligado por una energía superior al valor 3,36 eV.

Por otro lado, y sin entrar en un análisis detallado de las ecuaciones IV.1 planteadas por Girifalco y Herman, éstas parecen constituir una buena aproximación al problema. La crítica más importante en este sentido que se ha hecho es la relacionada con la suposición de que en todo momento los complejos, los átomos de soluto y las vacancias están en "equilibrio", suposición que permite la resolución del sistema de ecuaciones. Asinow(17) propone eliminar esta hipótesis expresada en la forma en que lo hacen los citados autores y plantea un nuevo sistema de ecuaciones. Tal como era de esperar, este nuevo sistema es irresoluble. En su segundo trabajo, Girifalco, Herman y Kahn (18) responden a las críticas de Asinow y demuestran que sus ecuaciones originales pueden ser perfectamente válidas y aceptables para un sistema como el AlZn.

Finalmente se podría cuestionar la validez de los datos de energías de formación y migración que se han utilizado para hacer las comparaciones con nuestros datos experimentales. En este punto no parece haber discrepancia entre las distintas mediciones existentes. En lo que respecta a la energía de formación de vacancias en la aleación Al-10%Zn, además de Panseri y Federighi (6), Perry (18) obtuvo el mismo valor de 0,70 eV. Este último trabajo ha sido realizado en forma muy sistemática y en él se han tenido en cuenta una serie de factores de corrección que hacen muy dignos de crédito a los datos obtenidos. De la misma manera el valor de 0,42 eV dado para la energía de migración de los átomos de Zn por Panseri y Federighi está de acuerdo con el obtenido por Turnbull, Rosenbaum y Treafis (13).

Por otro lado mediciones efectuadas utilizando otras técnicas experimentales confirman los datos mencionados. Efectivamente Perry (18) obtuvo un valor de 0,70 eV como energía total de activación para la difusión del Zn en el Al.

Dado que esta energía es igual a la suma de la energía de formación de vacancias más la energía de migración, los datos de Panseri y Federighi, y Perry son coherentes con esta última medición. Además Hilliard, Averbach y Cohen (17) mediante experiencias de difusión del trazador  $\text{En}^{65}$  en el Al, obtuvieron para la energía total de activación un valor de 1,28 eV. Se ve por lo tanto, que la concordancia entre las distintas experiencias es muy satisfactoria, y no existen razones para pensar en una modificación sustancial de los datos existentes.

Todo parece indicar que el proceso de formación de zonas de Guinier Preston en la aleación AlZn tiene lugar efectivamente mediante un proceso en el cual las vacancias con los agentes que eficientemente transfieren átomos de soluto desde la matriz hacia las zonas. La forma de la ley de crecimiento obtenida por Girifaico y Herman en base a este modelo, ha sido verificada en estas aleaciones bajo diferentes condiciones, tanto en lo que respecta al templado como al envejecimiento, y distintas concentraciones iniciales de soluto.

#### IV.7. Aleación Al-10% Zn-0,1% Mg. Discusión y conclusiones

En forma simultánea con la aleación binaria se ha seguido el envejecimiento a tres temperaturas,  $-50^{\circ}$ ,  $-20^{\circ}$  y  $20^{\circ}\text{C}$ , de la aleación Al-10%Zn-0,1%Mg (0,02 % atómico de Mg) a partir de una temperatura de templado de  $300^{\circ}\text{C}$ .

Las curvas de crecimiento del radio en función del tiempo, Fig. IV. 1(b) tienen la misma forma que en la aleación Al-10%Zn. Igualmente, se puede ver en la Fig. IV. 2(b) que la concordancia de los puntos experimentales con la ley de Girifaico y Herman es muy satisfactoria en los tres casos. Por lo tanto la ley cinética predicha por el modelo de bombeo de vacancias para la aleación binaria, puede ser aplicada también, en cuanto a su forma, al crecimiento de zonas en la aleación con 0,1% de Mg.

Este hecho por sí solo no es de ninguna manera suficiente como para pensar en la existencia de un proceso efímero de transporte de Zn en esta aleación, semejante al que habíamos aceptado para el sistema Al-En. Dados los errores experimentales y

las indeterminaciones en el trazado de las curvas, bien podrían atribuirse las semejanzas mencionadas a un hecho casual. Para poder ver si la discusión que se ha llevado a cabo para el AlZn puede efectivamente extenderse al caso de la aleación ternaria, es necesario efectuar un análisis basado en otros fenómenos. En particular consideraremos los hechos que han conducido a Girifalco y Herman a postular un mecanismo de bombas de vacancias en el sistema AlZn.

Por un lado el número de vacancias retenidas por el templado era mucho menor que la cantidad de átomos de soluto llevada desde la matriz hacia las zonas, de tal manera que cada vacancia debía transportar, en promedio, más de  $10^3$  átomos de Zn antes de aniquilarse en sus sumideros. En la aleación ternaria la concentración de vacancias es mayor debido a la energía de unión que existe entre éstas y los átomos de Mg. Sin embargo la cantidad de soluto transportada, unos  $10^{20}$  átomos de Zn/cm<sup>3</sup>, sigue siendo superior a la cantidad de vacancias disponibles. Solamente en el caso extremo de considerar energías de unión del orden de 0.60 eV, valor que no está de acuerdo con las experiencias existentes, la concentración de vacancias podría ser suficiente para transportar ese número de átomos hacia las zonas.

Por otro lado, existe otro hecho confirmado por distintas experiencias (13)(4). Es conocido que, así como el agregado de una proporción de átomos de Zn prolonga la vida media de las vacancias en el Al, un posterior agregado de un pequeño porcentaje de átomos de Mg aumenta aún más este efecto. Así, y tal como lo hemos observado en nuestras experiencias de Rayos X (ver capítulo III), el proceso de formación de zonas en la aleación con 0,1% de Mg continúa durante más tiempo aún que en la aleación binaria, y es todavía apreciable en etapas para las cuales esta última ya ha alcanzado su estado estacionario. Este hecho indica que en la aleación ternaria las vacancias permanecen en la matriz durante tiempos mucho mayores que los requeridos normalmente para su aniquilación tanto en el AlZn como en el metal Al puro.

En otras palabras, se puede decir que los argumentos básicos que han llevado a Girifalco y Herman a pensar en la existencia de un mecanismo de transporte cíclico de soluto en la aleación

AlZn, también se pueden aplicar al caso de la aleación con Mg. De esta manera el hecho de que la ley cinética IV. 4 predicha por el modelo se satisface para las tres temperaturas estudiadas, y que las cantidades  $\alpha$  y  $\beta$  obtenidas para la aleación ternaria son del mismo orden de magnitud que sus correspondientes del AlZn, nos permite suponer, aunque solamente a título de hipótesis de trabajo, que un mecanismo de bombeo cíclico también podría ser el responsable de la formación de zonas en la aleación con Mg.

Además, puesto que la variación cualitativa de los parámetros  $\alpha$  y  $\beta$  está de acuerdo con lo previsto por la teoría de Girifalco y Herman, análogamente a lo que sucede en la aleación binaria, puede pensarse que éstas mantienen también una relación directa con las constantes físicas  $N_0$  y  $D_0$ , aunque esta relación no sea exactamente la dada por IV. 5. Dadas las similitudes que existen entre los procesos de ambas aleaciones, hemos mantenido para este caso la misma nomenclatura que en la aleación AlZn. Pero es necesario notar que, puesto que se ha agregado un tercer elemento que posee una gran energía de unión con las vacancias (18) no se puede afirmar a priori que los complejos responsables de la difusión sean los mismos que en el caso anterior. De la misma manera  $D_0$  ya no se referiría a los pares Zn-vacancias, sino que tendría el significado de ser el coeficiente de difusión de los nuevos complejos.

Surge así la siguiente pregunta. Aceptada la existencia de un proceso cíclico, cuáles podrían ser los agentes portadores de la difusión Al-Zn-0,1%Mg? Al respecto se han sugerido dos posibilidades en otros tantos trabajos, realizados por métodos resistométricos. Trataríamos de hacer una comparación y analizar las conclusiones de dichos trabajos con nuestros resultados.

En primer lugar, consideraremos los trabajos de Fansari y Federighi (19). Estos autores estudiaron, mediante la técnica mencionada, el envejecimiento de una aleación AlZn de composición similar a la nuestra, a la cual habían agregado un 0,1% de Mg. Utilizando la variación del tiempo necesario para alcanzar el máximo de resistencia eléctrica, y efectuando envejecimientos a distintas temperaturas, obtu-

vieron un valor de 0,59 eV como energía de migración de los agentes de difusión en esta aleación. Recordemos que para la aleación binaria los mismos autores habían obtenido 0,48 eV.

Dado que la energía de unión existente entre las vacancias y los átomos de Mg favorece fuertemente la existencia de pares Mg-vacancia, Pauseri y Federighi propusieron un mecanismo según el cual la difusión se realizaría precisamente mediante estos pares. Sin embargo este modelo, aunque está apoyado por las razones mencionadas, no deja de ser susceptible a una serie de críticas. En primer lugar el hecho de suponer que la difusión se realiza por intermedio del par Mg-vacancia, que de esta manera debería tener mucha mayor movilidad que las vacancias simples, está apoyada en experiencias existentes en aleaciones Al-Mg (ver p. ej. ref. (18) pag. 582). Aunque existen evidencias de que en estas últimas aleaciones la movilidad del par Mg-vacancia es efectivamente apreciable, no necesariamente debe suceder lo mismo en el sistema Al-Zn-Mg.

Por otro lado aceptar al par Mg-vacancia como agente del transporte cíclico de los átomos de Zn, significaría suponer el desplazamiento del complejo Zn-Mg-vacancia desde la matriz hacia las zonas. Aunque nada concluyente se puede decir al respecto, hasta el presente ninguna experiencia parece indicar esta posibilidad. Además si así fuera la energía de migración de este nuevo complejo debería diferir apreciablemente del valor de 0,48 eV encontrado para la aleación binaria AlZn. Sin embargo los datos de Pauseri y Federighi dan un valor de 0,59 eV que es solamente un poco mayor que el anterior, y que conduce a un valor del coeficiente de difusión  $D_0$  que no es esencialmente diferente del encontrado en la aleación binaria.

Aunque las objeciones mencionadas de ninguna manera son suficientes por sí solas para desechar la posibilidad que el par Mg-vacancia sea el agente portador de la difusión en la aleación ternaria, nuestros resultados se podrían explicar más satisfactoriamente según el esquema propuesto por Perry (10). Este autor, además de estudiar por métodos resistométricos el envejecimiento de una aleación

de Takamura (16), indica que la concentración de vacancias retenidas por templado, aunque superior a la correspondiente a la aleación binaria, no es suficiente para transportar el número de átomos de zinc necesario para formar las zonas. Por lo tanto, tiene sentido pensar también en este caso en un proceso como el postulado en el modelo de bombeo de vacancias.

Por otro lado, son muy significativos los datos sobre las energías de formación de vacancias en las aleaciones Al-Zn y AlZn-0,1%Mg. Perry encontró, mediante el método de utilizar la variación de la velocidad inicial de aumento de resistividad en función de distintas temperaturas de templado, que la energía de formación de vacancias era igual a 0,70 eV en ambas aleaciones. Esto no era de esperar a priori, ya que la concentración de vacancias retenidas por el templado debería ser distinta según la aleación considerada.

Analicemos este hecho más en detalle. Para la aleación AlZn, y como ya lo hemos mencionado, al templar desde una temperatura  $T_Q$  se retiene una concentración de vacancias dada por

$$c_v = e^{-\frac{E_f}{kT_Q}} \quad (IV. 10)$$

mientras que para el caso de la aleación ternaria, que contiene una fracción atómica  $c$  de átomos de Mg (0,002% en nuestro caso), y dado que existe una energía de unión  $E_b$  entre éstos y las vacancias (20)

$$c'_v = (1 - 12c) e^{-\frac{E_f}{kT_Q}} + 12c e^{-\frac{(E_f - E_b)}{kT_Q}} \quad (IV. 11)$$

donde el primer término da cuenta de las vacancias libres presentes y el segundo representa las vacancias ligadas a los átomos de Mg. Se puede ver en (IV. 11) que la existencia de una cierta energía de unión entre las vacancias y los átomos de un segundo elemento soluto, como lo es p.ej. el Mg en la aleación AlZn, favorece fuertemente la formación de pares constituidos por dichos átomos y las vacancias. También se observa en la última expresión que la concentra-

ción de vacancias libres prácticamente no se ve afectada por la presencia de los átomos de Mg.

Ahora bien, notemos que al medir la energía de formación de vacancias mediante la variación de la velocidad inicial del aumento de resistividad en función de distintas temperaturas de templado, se está midiendo la energía de formación de los agentes que facilitan el movimiento de los átomos de Zn, que al agruparse de este modo originan las variaciones observadas de resistividad. Si aceptamos que estos agentes son las vacancias en el caso de la aleación AlZn, el hecho de obtener igual energía de formación mediante el mismo método en la aleación ternaria, hace pensar en la posibilidad de que los mismos agentes podrían ser los responsables de la formación de zonas en este último sistema.

Si se supusiera, como lo hicieron Panseri y Federighi, que los pares Mg-vacancia tienen mayor movilidad que las vacancias libres y que son los portadores de la difusión, entonces la energía de formación medida por el método de Perry debería ser próxima a  $(E_f - E_b)$ . Se puede ver en efecto que para valores de  $E_b \approx 0,20$  eV la concentración de los pares Mg-vacancia dada por el segundo término de IV.11 es unos 2 órdenes de magnitud superior a la concentración de vacancias libres, y por lo tanto es la que predomina. A pesar de este hecho la energía de formación obtenida en la aleación con Mg tiene el mismo valor  $E_f = 0,70$  eV que la obtenida en la aleación binaria.

A través de lo expuesto hemos querido hacer notar una serie de hechos significativos que caracterizan el proceso de formación de zonas en la aleación ternaria. Sin que se pueda decidir a partir de las experiencias realizadas por alguno de los modelos existentes para describirlo, nuestros resultados se podrían interpretar satisfactoriamente suponiendo también la existencia de un proceso cíclico en esta aleación, que se llevaría a cabo mediante un mecanismo de difusión semejante al propuesto por Perry.



## REFERENCIAS

1. FEDERIGHI T., Acta Met. 6, 373 (1958)
2. DE SORTO W., TURNBULL D., Acta Met. 7, 33 (1959)
3. PANSEPI C., GATTO F., FEDERIGHI T., Acta Met. 5, 59 (1957)
4. PANSEPI C., FEDERIGHI T., Acta Met. 8, 217 (1960)
5. CHOU C., HERMAN H., FINE M.E., Trans. Met. Soc. of AIME  
213, 299 (1960)
6. HART E.W., Acta Met. 6, 553 (1958)
7. FEDERIGHI T., THOMAS G., PhilMag. (8), 7, 127 (1962)
8. GIRIFALCO L.A., HERMAN H., Acta Met. 13, 532 (1965)
9. BONFIGLIOLI A.F., Univ. Nacional de Cuyo, Tesis Doctoral (1965)
10. PERRY, A.J., Acta Met. 14, 1142 (1966)
11. BONFIGLIOLI A.F., GUINIER A., Acta Met. 14, 1213 (1966)
12. GIRIFALCO L.A., HERMAN H., KAHN
  
13. TURNBULL, D., ROSENBAUM R.S., TREAFIS H.N., Acta  
Met. 8, 277 (1960)
14. BRADSHAW F.S., PEARSON S., PhilMag. (8)2, 94 (1957)
15. PANSEPI C., FEDERIGHI T., Phil. Mag. (8)3, 1223 (1958)
16. TAKAMURA J, Proc. Int. Conf. Lattice Defects in Quenched metals,  
p. 521, Academic Press, N. York (1965)
17. ASIMOW, R.M., Acta Met. 14, 1005 (1966)
18. BEERWALD A., Z. Electrochem. 45, 789 (1939)
19. PANSEPI C., FEDERIGHI T., Acta Met 11, 575 (1963)
20. DAMASK A.C., y DIENES G.J. Point Defects in Metals, Gordon  
and Breach, 1963.

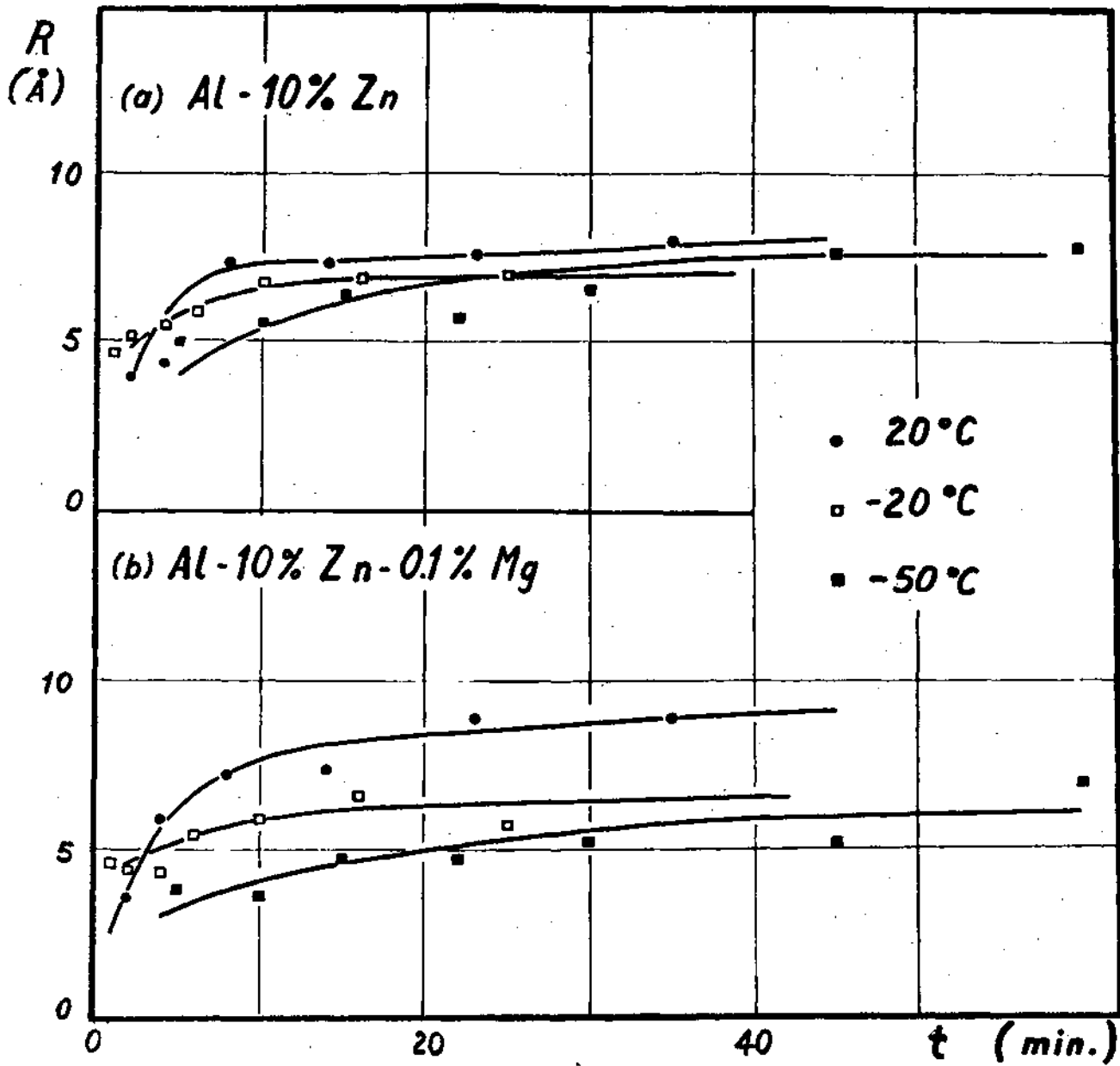


Fig. IV.1

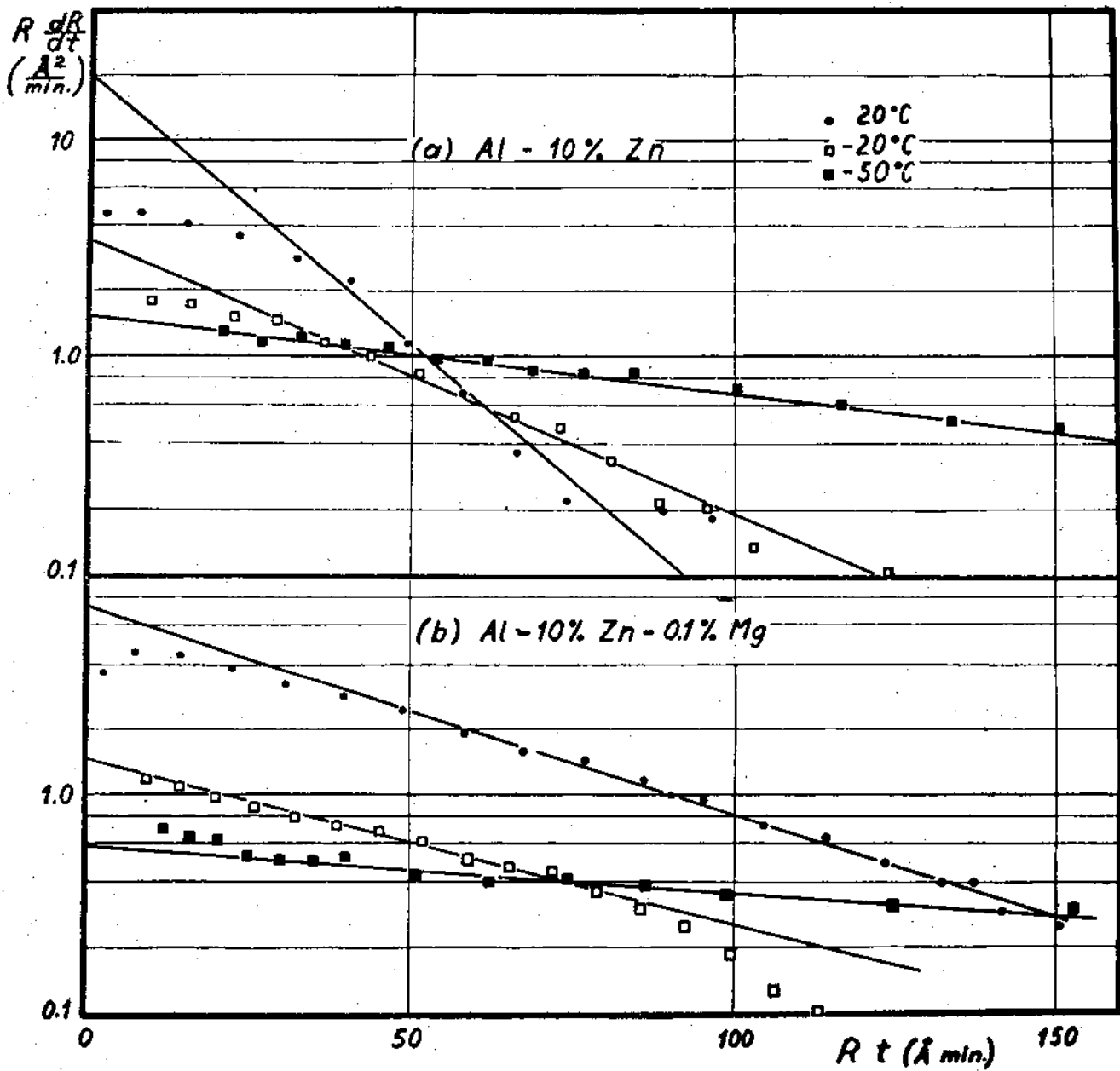


Fig. IV.2

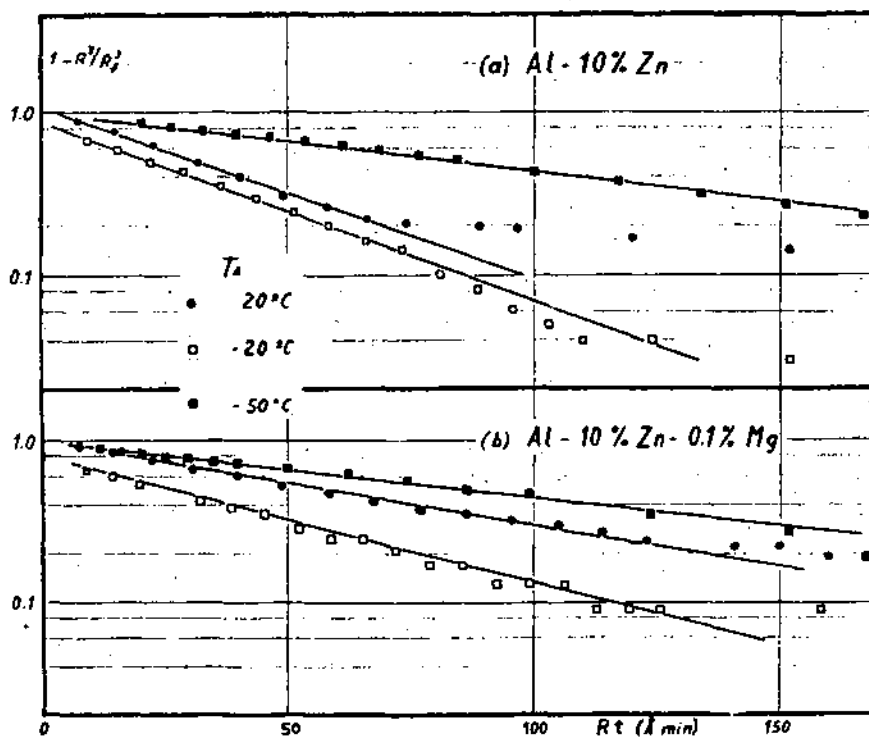


Fig. IV.3

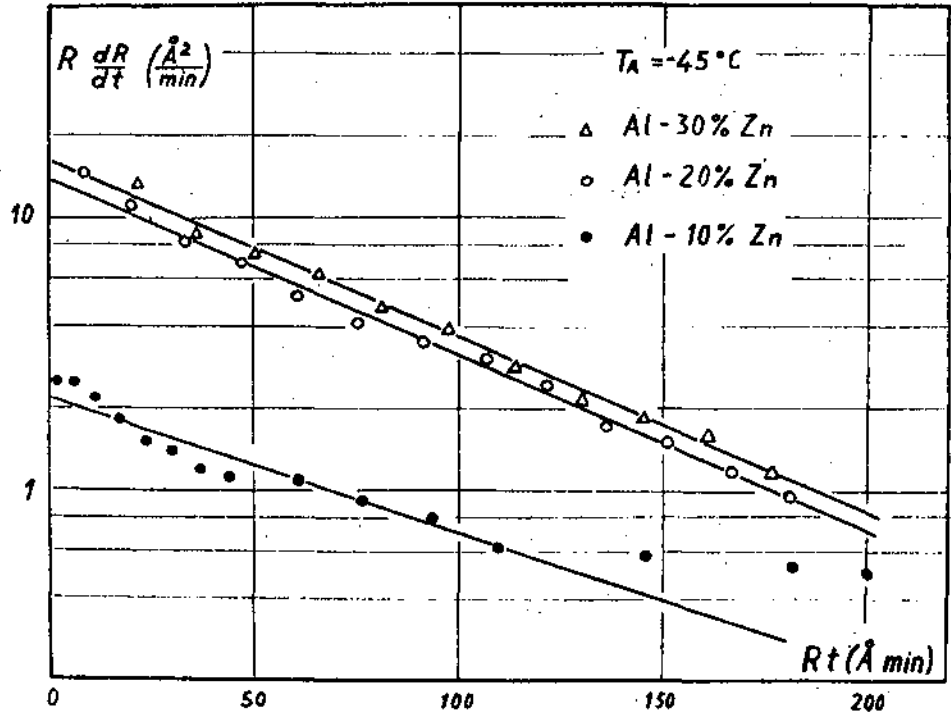


Fig. IV.4

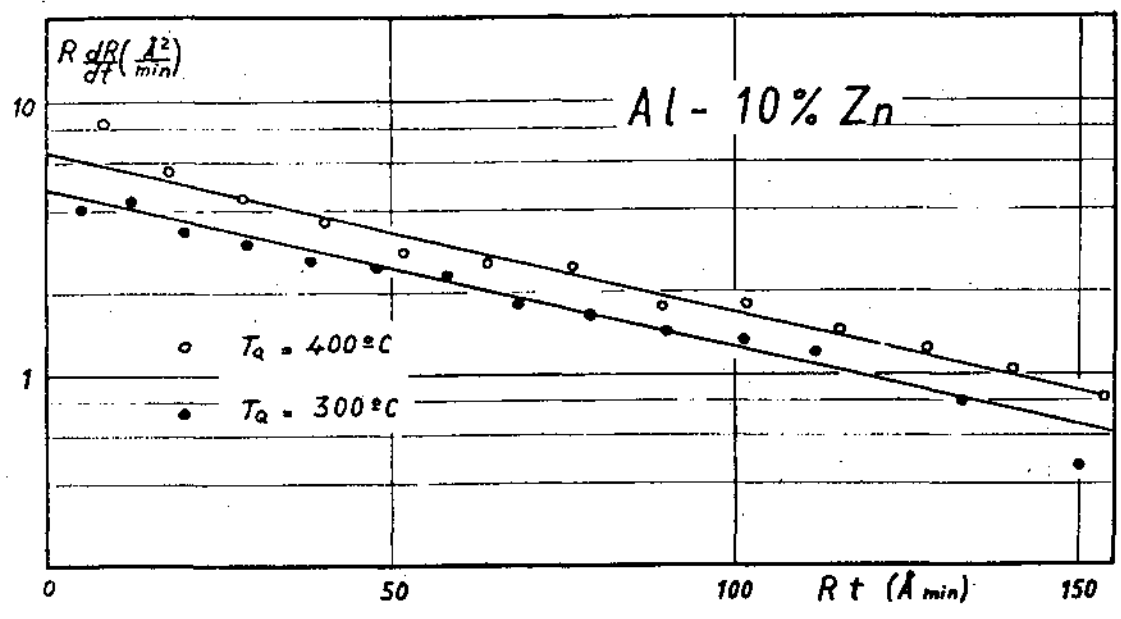


Fig. IV.5

TABLA I

Aleación Al-10%Zn  $T_R = 300^{\circ}\text{C}$

t	TA = -50°C		TA = -20°C		TA = 20°C	
	F	t	F	t	F	t
0	0	0	0	0	0	0
5	5,0	1	4,7	1	3,0	2,0
10	5,0	2	5,2	2	4,0	3,0
15	6,4	4	5,5	4	4,4	4,4
22	5,7	6	5,9	6	7,4	7,4
30	6,9	10	6,9	10	7,4	7,4
45	7,7	16	7,0	22	7,6	7,6
60	7,9	25	7,0	25	8,0	8,0
90	7,8	-	-	-	-	-

TABLA II

Aleación Al-10%Zn-0,1% Mg  $T_R = 300^{\circ}\text{C}$

t	TA = -50°C		TA = -20°C		TA = 20°C	
	F	t	F	t	F	t
0	0	0	0	0	0	0
5	3,8	1	4,6	1	0	0
10	3,6	2	4,4	2	2,6	2,6
15	4,7	4	4,2	4	5,2	5,2
22	4,7	6	5,4	6	7,2	7,2
30	5,2	10	5,2	10	7,4	7,4
45	5,2	16	6,7	22	6,9	6,9
60	7,0	25	5,7	25	6,9	6,9
90	6,7	-	-	-	-	-

TABELA III

t (min)	Al-10% Zn			T <sub>R</sub> =200°C		T <sub>A</sub> =-50°C	
	R (Å)	ΔR/Δt	R ΔF/Δt	Rt (Å min)	$1 - \frac{R^2}{R_0^2}$		
5	4,1	0,32	1,31	20,5	0,84		
6	4,4	0,27	1,16	26,4	0,80		
7	4,7	0,23	1,22	32,9	0,76		
8	4,6	0,22	1,11	38,8	0,72		
9	5,1	0,21	1,10	44,9	0,68		
10	5,4	0,18	0,97	52,8	0,65		
11	5,6	0,17	0,84	61,2	0,61		
12	5,7	0,15	0,85	69,7	0,57		
13	5,8	0,14	0,84	78,7	0,52		
14	6,0	0,14	0,84	87,4	0,50		
15	6,3	0,11	0,72	100	0,48		
18	6,5	0,09	0,82	117	0,37		
20	6,7	0,07	0,50	134	0,31		
22	6,8	0,055	0,37	151	0,27		
24	6,9	0,050	0,35	167	0,22		
26	7,1	0,045	0,32	184	0,16		
30	7,2	0,040	0,28	217	0,14		
35	7,4	0,022	0,16	255	0,07		
40	7,5	0,012	0,09	300	0,04		

TABLE IV

Al-10%Zn		$T_C = 300^\circ\text{C}$		$T_A = -20^\circ\text{C}$	
$t$ (min)	$R$ (Å)	$\Delta F/\Delta t$	$\nabla \Delta F/\Delta t$	$Rt$ (Å min)	$\frac{1-R^3}{R_F^3}$
2	4,9	0,37	1,81	9,8	0,56
3	5,2	0,33	1,72	15,7	0,56
4	5,6	0,27	1,51	22,4	0,43
5	5,8	0,25	1,48	29,0	0,42
6	6,0	0,19	1,15	33,2	0,35
7	6,2	0,16	1,09	42,7	0,29
8	6,4	0,13	0,83	51,2	0,24
9	6,5	0,10	0,65	58,5	0,20
10	6,6	0,08	0,53	66,0	0,16
11	6,6	0,07	0,46	73,1	0,14
12	6,7	0,05	0,34	81,0	0,10
13	6,9	0,032	0,22	88,4	0,08
14	6,8	0,030	0,20	95,8	0,07
15	6,8	0,020	0,14	103	0,05
16	6,9	0,017	0,12	110	0,04
17	6,9	0,015	0,10	124	0,04
20	6,9	0,010	0,07	138	-
22	6,9	0,009	0,05	152	0,03
25	7,0	0,003	0,05	181	0,01



TABELA V

Al-10%Zn		$T_C = 200^\circ\text{C}$		$T_A = 20^\circ\text{C}$	
$t$ (min)	$R$ (Å)	$\Delta R/\Delta t$	$R \Delta R/\Delta t$	$Rt$ (Å min)	$1 - \frac{R^3}{R_f^3}$
2	2,9	1,18	4,60	7,8	0,82
3	5,0	0,82	4,10	15,0	0,73
4	5,7	0,68	3,62	22,0	0,62
5	6,4	0,44	2,81	32,0	0,49
6	6,7	0,23	2,22	40,5	0,40
7	7,0	0,16	1,16	49,2	0,31
8	7,2	0,09	0,62	52,0	0,26
9	7,3	0,05	0,37	66,1	0,22
10	7,4	0,05	0,22	74,0	0,21
12	7,4	0,02	0,20	89,0	0,20
13	7,4	0,02	0,19	96,8	0,19
16	7,5	0,02	0,15	120	0,17
20	7,6	0,02	0,15	162	0,14
23	7,6	0,02	0,15	176	0,13
25	7,7	0,02	0,15	192	0,11
28	7,8	0,02	0,15	210	0,07
33	7,8	0,02	0,15	234	0,05
33	7,9	0,02	0,15	260	0,04

TABELA VI

Al-10%Zn-0,1% $\text{Mg}$   $T_C=200^\circ\text{C}$   $T_A=-50^\circ\text{C}$

t (min)	r (Å)	$\Delta r/\Delta t$	$R \Delta r/\Delta t$	St (Å min)	$1 - \frac{R^2}{R_f^2}$
4,	3,0	0,23	0,70	12,0	0,37
5,	3,2	0,20	0,66	16,0	0,35
6	3,4	0,18	0,63	20,4	0,32
7	3,3	0,14	0,52	25,2	0,70
8	3,7	0,12	0,51	30,0	0,76
9	3,9	0,12	0,51	35,1	0,72
10	4,0	0,12	0,50	40,0	0,70
12	4,2	0,10	0,42	51,0	0,62
14	4,4	0,09	0,40	62,2	0,51
16	4,5	0,09	0,42	74,4	0,55
18	4,3	0,08	0,37	86,4	0,49
20	4,3	0,07	0,35	99,0	0,46
24	5,2	0,06	0,21	124	0,35
28	5,4	0,05	0,20	152	0,27
30	5,3	0,04	0,20	160	0,19
34	5,7	0,03	0,17	195	0,14
44	6,0	0,01	0,06	254	-
48	6,0	0,01	0,06	290	-

TABLE VII

Al-10% Zn-3, 1Mg TC = 80°C TA = -20°C

t (min)	R (Å)	$\Delta R/\Delta t$	R $\Delta R/\Delta t$	Rt (Å min)	$1 - \frac{R^3}{R_1^3}$
2	4,6	0,22	1,11	9,2	0,85
3	4,7	0,22	1,11	14,1	0,80
4	5,0	0,1	0,50	20,0	0,54
5	5,2	0,17	0,85	26,0	0,42
6	5,4	0,14	0,72	32,4	0,48
7	5,5	0,13	0,72	38,5	0,39
8	5,6	0,12	0,62	45,2	0,33
9	5,8	0,10	0,61	52,2	0,27
10	6,0	0,09	0,59	60,0	0,25
11	6,0	0,09	0,47	66,0	0,25
12	6,0	0,07	0,45	72,0	0,21
13	6,1	0,06	0,35	78,0	0,17
14	6,1	0,05	0,33	85,7	0,17
15	6,2	0,04	0,25	92,7	0,13
16	6,2	0,02	0,17	100,0	0,12
17	6,2	0,02	0,12	108,0	0,10
18	6,2	0,02	0,10	116,0	0,09
19	6,2	0,01	0,08	124,0	0,08
20	6,2	0,01	0,06	132,0	0,08
25	6,3	0,01	0,06	158,0	0,06
30	6,4	0,01	0,06	192,0	0,04

TABLE VIII

Al-16%Zn-0.1%Mg

$T_0=300^\circ\text{C}$

$T_A=20^\circ\text{C}$

t (min)	F (Å)	$\Delta R/\Delta t$	$R\Delta F/\Delta t$	$Rt$ (Åmin)	$\frac{1-R^2}{R^2_f}$
2	3,0	1,21	4,57	7,6	0,32
3	4,2	0,91	4,41	14,5	0,35
4	5,0	0,63	3,24	22,8	0,76
5	6,2	0,52	3,22	31,0	0,67
6	6,6	0,42	2,86	39,9	0,61
7	7,0	0,35	2,45	49,0	0,52
8	7,3	0,26	1,90	58,4	0,47
9	7,5	0,21	1,57	67,5	0,42
10	7,7	0,19	1,40	77,0	0,37
11	7,8	0,15	1,17	88,2	0,35
12	7,9	0,12	0,95	99,4	0,32
13	8,0	0,09	0,72	105	0,30
14	8,1	0,08	0,65	114	0,27
15	8,2	0,06	0,48	123	0,24
17	8,3	0,05	0,29	141	0,22
18	8,3	0,03	0,23	150	0,22
19	8,4	0,03	0,26	159	0,19
22	8,5	0,03	0,25	187	0,16
25	8,6	0,03	0,25	215	0,13
28	8,7	0,03	0,25	244	0,10
31	8,8	0,03	0,25	272	0,07

TABLA IX

t (min)	Al-10%Zn		T <sub>C</sub> = 400°C		T <sub>A</sub> = -45°C	
	R (Å)	ΔR/Δt (Å/min)	R ΔR/Δt (Å <sup>2</sup> /min)	Rt (Å min)		
1	2,1	1,2	2,52	2,1		
2	3,2	0,78	2,50	6,4		
3	3,9	0,56	2,18	11,7		
4	4,4	0,42	1,85	17,6		
5	4,8	0,32	1,53	24,0		
6	5,1	0,27	1,28	30,6		
7	5,4	0,22	1,19	37,8		
8	5,6	0,20	1,12	44,8		
10	6,1	0,18	1,10	61,0		
12	6,4	0,14	0,93	76,8		
14	6,7	0,12	0,80	93,8		
16	6,9	0,09	0,62	110,4		
18	7,1					
20	7,3	0,08	0,58	146,0		
22	7,4					
24	7,5	0,07	0,53	182,0		
26	7,7	0,06	0,50	209,0		

TABLA X

Al-20%Zn		$T_G = 400^\circ\text{C}$		$T_a = -45^\circ\text{C}$
t (min)	$\bar{E}$ (Å)	$\Delta \bar{E} / \Delta t$ (Å/min)	$\bar{E}_0 \Delta \bar{E} / \Delta t$ (Å <sup>2</sup> /min)	$\int_0^t \bar{E} dt$ (Å min)
1	3,4	1,70	14,3	3,4
2	10,0	1,10	11,0	20,0
3	11,0	0,74	3,14	33,0
4	11,0	0,50	6,35	47,2
5	12,2	0,42	5,12	61,0
6	12,6	0,32	4,10	75,6
7	13,0	0,27	3,51	91,0
8	13,3	0,22	3,06	106,3
9	13,5	0,18	2,43	121,5
10	13,6	0,12	1,70	136,0
11	13,8	0,11	1,51	150,0
12	13,9	0,08	1,18	167,0
13	13,9	0,07	0,97	181,0
14	14,0			
15	14,1	0,06	0,84	211,0
16	14,2			
17	14,2	0,05	0,71	241,6
18	14,3			
19	14,4			
20	14,4	0,04	0,57	269,0
21	14,5			
22	14,5			
23	14,6	0,03	0,44	333,0
24	14,6			
25	14,6	0,02	0,33	365,0

TABLA XI

Al-20%Zn

$T_C = 400^\circ\text{C}$

$T_a = -45^\circ\text{C}$

t (min)	R (Å)	$\Delta R/\Delta t$ (Å/min)	$R \Delta R/\Delta t$ (Å <sup>2</sup> /min)	Pt (Åmin)
2	11,0	1,2	13,2	22,0
3	12,0	0,72	8,64	36,0
4	12,3	0,58	7,31	50,4
5	12,2	0,47	6,20	66,0
6	12,6	0,35	4,76	81,6
7	13,2	0,28	3,90	97,8
8	14,2	0,20	2,84	113,6
9	14,4	0,15	2,16	129,6
10	14,5	0,12	1,80	145,0
11	14,6	0,11	1,60	160,6
12	14,7	0,09	1,17	176,4
15	15,0	0,07	1,05	225
16	15,0	0,06	0,90	241
17	15,1	0,05	0,75	256
20	15,2	0,04	0,68	305
21	15,2	0,04	0,61	321
23	15,3	0,03	0,46	352
25	15,4	0,02	0,30	384

TABLE XII

	Al-10%Zn	$T_Q = 300^{\circ}\text{C}$	$T_A = 20^{\circ}\text{C}$	
$t$ (min)	$\bar{x}$ (Å)	$\Delta \bar{x} / \Delta t$ (Å/min)	$\bar{x} \Delta \bar{x} / \Delta t$ (Å <sup>2</sup> /min)	$\bar{x} t$ Å min
0	4,5	0,97	4,36	0
1	5,4	0,75	4,05	5,4
2	6,2	0,70	4,27	12,4
3	6,7	0,50	3,35	20,1
4	7,3	0,41	3,00	29,1
5	7,7	0,34	2,61	38,5
6	8,0	0,31	2,40	48,0
7	8,3	0,28	2,32	58,1
8	8,6	0,21	1,30	68,8
9	8,8	0,19	1,67	79,2
10	8,9	0,16	1,44	90,0
11	9,2	0,14	1,33	101,2
12	9,3	0,13	1,21	111,6
14	9,5	0,08	0,80	133,0
16	9,7	0,05	0,46	155,2
18	9,8	0,04	0,44	176,4
20	9,9	0,04	0,40	198,0
22	10,0	0,22	0,35	220
24	10	0,03	0,35	240
26	10,3	0,03	0,31	268
30	10,5	0,03	0,31	315,



TABLA XIII

Al-10% Zn		$T_Q = 40^{\circ}\text{C}$	$T_A = 20^{\circ}\text{C}$	
t (min)	R (Å)	$\Delta R/\Delta t$ (Å/min)	$R \cdot \Delta R/\Delta t$ (Å <sup>2</sup> /min)	Rt (Å min)
0	6,8	1,54	10,47	0
1	8,1	1,02	8,26	8,1
2	9,3	0,62	5,56	18,0
3	9,6	0,46	4,41	28,8
4	10,1	0,28	3,63	40,4
5	10,4	0,27	2,90	52,0
6	10,7	0,24	2,56	64,2
7	10,8	0,23	2,50	76,8
8	11,2	0,16	1,90	89,6
9	11,3	0,16	1,60	101,7
10	11,5	0,18	1,50	115,0
11	11,6	0,11	1,27	127,6
12	11,7	0,09	1,05	140,4
13	11,8	0,07	0,83	153,4
14	11,8	0,05	0,60	167,0
15	12,0	0,04	0,54	180,0
16	12,0	0,04	0,48	192,0
18	12,1			
20	12,2	0,02	0,30	244,0
24	12,3	0,02	0,30	275,0
30	12,4	0,02	0,30	372,0

TABLA XIV

Al-10%Zn		$T_C = 300^{\circ}\text{C}$	
$T(^{\circ}\text{C})$	$\alpha \times 10^{13} (\text{cm}^2 \text{seg}^{-1})$	$\beta \times 10^{-4} (\text{cm seg})^{-1}$	
-50	2,8	1,3	
-20	5,6	4,7	
20	33,0	9,5	

TABLA XV

Al-10%Zn-0,1%Mg		$T_C = 300^{\circ}\text{C}$	
$T(^{\circ}\text{C})$	$\alpha \times 10^{13} (\text{cm}^2 \text{seg}^{-1})$	$\beta \times 10^{-4} (\text{cm seg})^{-1}$	
-50	9,87	9,33	
-20	2,50	2,90	
20	12,00	3,60	

TABLA XVI

Aleación %Zn	$T_C = 400^{\circ}\text{C}$		$T_A = -45^{\circ}\text{C}$	
	$\alpha \times 10^{13} (\text{cm}^2 \text{seg}^{-1})$	$\beta \times 10^{-4} (\text{cm seg})^{-1}$		
10	3,70	1,8		
20	23,2	2,50		
30	27,0	2,50		

TABLA XVII

$T_C(^{\circ}\text{C})$	Al-10%Zn		$T_A = 20^{\circ}\text{C}$	
	$\alpha \times 10^{13} (\text{cm}^2 \text{seg}^{-1})$	$\beta \times 10^{-4} (\text{cm seg})^{-1}$		
300	7,33	2,2		
400	10,6	2,2		

TABLA XXI

L (Å)	Al-10%Zn $D \times 10^{16}$	$T_Q = 400^\circ\text{C}$ $N^{\circ} \times 10^{-22}$	$T_A = -45^\circ\text{C}$ $C^{\circ} \text{C}$
10	0,063	3,5	0,60
15	0,21	1,0	0,17
20	0,51	0,42	0,07
25	1,00	0,22	0,04
30	1,70	0,13	0,02
50	7,9	0,03	0,004
100	63,0	0,003	0,0006

TABLA XXII

L (Å)	Al-20%Zn $D \times 10^{16}$	$T_Q = 400^\circ\text{C}$ $N^{\circ} \times 10^{-22}$	$T_A = -45^\circ\text{C}$ $C^{\circ} \text{C}$
10	0,033	17,6	2,8
15	0,28	5,00	0,81
20	0,66	2,10	0,36
25	1,40	1,00	0,17
30	2,20	0,63	0,10
50	10,30	0,14	0,023
100	63,0	0,017	0,003

TABLA XXIII

L (Å)	Al-30%Zn $D \times 10^{16}$ ( $\text{cm}^2 \text{seg}^{-1}$ )	$T_Q = 400^\circ\text{C}$ $N^{\circ} \times 10^{-22}$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$T_A = -45^\circ\text{C}$ $C^{\circ} \text{C}$
10	0,033	13,6	3,3
15	0,28	6,9	1,9
20	0,66	2,5	0,42
25	1,40	1,2	0,20
30	2,20	0,73	0,12
50	10,30	0,13	0,027
100	63,0	0,02	0,003

TABLA XXIV

	Al-10%Zn	TG = 300°C	TA=20°C
L (Å)	$D \times 10^{16}$	$N^{\circ} \times 10^{-22}$	$C^{\circ} c$
10	0,073	6,5	1,1
15	0,24	1,9	0,32
20	0,53	0,82	0,14
25	1,10	0,42	0,07
30	2,00	0,24	0,04
50	3,10	0,052	0,009
100	73,0	0,0007	0,001

TABLA XXV

	Al-10%Zn	TG=400°C	TA=20°C
L (Å)	$D \times 10^{16}$ ( $cm^2 sec^{-1}$ )	$N^{\circ} \times 10^{-22}$ ( $cm^{-3}$ )	$C^{\circ} c$
10	0,073	8,6	1,5
15	0,24	2,8	0,48
20	0,53	1,1	0,18
25	1,10	0,6	0,09
30	2,00	0,3	0,05
50	3,10	0,1	0,011
100	73,0	0,000	0,0015