

*La Serie Universitaria de la Fundación Juan March presenta resúmenes, realizados por el propio autor, de algunos estudios e investigaciones llevados a cabo por los becarios de la Fundación y aprobados por los Asesores Secretarios de los distintos Departamentos.*

*El texto íntegro de las Memorias correspondientes se encuentra en la Biblioteca de la Fundación (Castelló, 77. Madrid-6).*

*La lista completa de los trabajos aprobados se presenta, en forma de fichas, en los Cuadernos Bibliográficos que publica la Fundación Juan March.*

*Los trabajos publicados en Serie Universitaria abarcan las siguientes especialidades: Arquitectura y Urbanismo; Artes Plásticas; Biología; Ciencias Agrarias; Ciencias Sociales; Comunicación Social; Derecho; Economía; Filosofía; Física; Geología; Historia; Ingeniería; Literatura y Filología; Matemáticas; Medicina, Farmacia y Veterinaria; Música; Química; Teología. A ellas corresponden los colores de la cubierta.*

Edición no venal de 300 ejemplares que se reparte gratuitamente a investigadores, Bibliotecas y Centros especializados de toda España.

Fundación Juan March



FJM-Uni 127-Mar  
Dinámica de transiciones de fase  
Marro Borau, Joaquín.  
1031776



Biblioteca FJM

Fundación Juan March (Madrid)

SERIE UNIVERSITARIA



Fundación Juan March

Joaquín Marro

**Dinámica de transiciones de fase:  
Teoría y simulación numérica de  
la evolución temporal de aleaciones  
metálicas enfriadas rápidamente.**

127 Dinámica de transiciones de fase / Joaquín Marro

FJM

Uni-  
127

Mar

127



Fundación Juan March  
Serie Universitaria

127

Joaquín Marro



**Dinámica de transiciones de fase:  
Teoría y simulación numérica de  
la evolución temporal de aleaciones  
metálicas enfriadas rápidamente.**



Fundación Juan March  
Castelló, 77. Teléf. 225 44 55  
Madrid - 6

Fundación Juan March (Madrid)

*Este trabajo fue realizado con una Beca de la  
Convocatoria de España, 1977, individual*

*Departamento de FÍSICA*

*Centro de trabajo: Departamento de Física Teórica de la Facultad de  
Física y Departamento de Ecuaciones Funcionales  
de la Facultad de Matemáticas. Universidad de  
Barcelona.*

Depósito Legal: M - 23578 - 1980

I.S.B.N.: 84 - 7075 - 170 - 0

Impresión: Gráficas Ibérica, Tarragona, 34 - Madrid-7

Fundación Juan March (Madrid)

## INDICE

	<u>Página</u>
1. INTRODUCCION .....	1
2. DESCRIPCION CUALITATIVA .....	3
3. TEORIAS CLASICAS .....	9
3.1. Análisis experimental .....	9
3.2. Teoría lineal (Cahn-Hilliard) .....	11
3.3. Nucleación (Lifshitz-Slyozov) .....	14
3.4. Estados metaestables .....	15
4. EXPERIMENTOS NUMERICOS .....	17
4.1. Modelo de aleación binaria .....	18
4.2. Simulación numérica .....	21
4.3. Algunos resultados .....	26
5. TEORIAS SEMIFENOMENOLOGICAS .....	43
5.1. Desarrollos de Binder y Stauffer .....	43
5.2. Análisis de Langer .....	45
5.3. Hacia una teoría cinética .....	47
6. CONCLUSION .....	53
REFERENCIAS .....	56



## 1. Introducción

Ciertas aleaciones constituidas por dos especies atómicas (A y B) pueden presentarse en un estado de equilibrio termodinámico espacialmente homogéneo a temperaturas suficientemente altas (por ejemplo, una aleación fundida de aluminio y cinc); el sistema está constituido entonces por una fase termodinámica única. Si enfriamos repentinamente la mezcla por debajo de su "curva de coexistencia" (Fig.1), quedará en un estado todavía espacialmente homogéneo pero (generalmente) inestable. Este estado a baja temperatura es inestable puesto que el estado de equilibrio a esa temperatura requiere la coexistencia de dos fases termodinámicas: una rica en átomos A y la otra rica en átomos B. Se plantea así el problema de determinar las propiedades de la evolución temporal del sistema desde el instante en que se ha producido el enfriamiento (cuando la mezcla se encuentra en un estado que no es de equilibrio) hasta que se alcanza el nuevo estado de equilibrio o cualquier otro estado estacionario o casi estacionario. En definitiva, hemos planteado un problema típico en la dinámica de transiciones de fase.

Interesa el estudio de este tipo de problemas desde dos puntos de vista. Por una parte, el problema ha atraído durante los últimos años la atención del físico teórico que se encuentra con un fenómeno esencialmente no lineal que involucra conceptos de la mecánica estadística del equilibrio (transiciones de fase) y de la mecánica estadística de los procesos irreversibles (teoría cinética). Dada la dificultad de estos temas, uno se encuentra en el campo de juego gran cantidad de problemas fundamentales sin resolver, circunstancia que estimula al físico teórico que, además, es consciente de la importancia práctica de estos estudios. Desde este segundo punto de vista, el estudio de la dinámica de transiciones de fase es interesante pa-

ra resolver una gran variedad de problemas, no sólo en física y en química sino también en otros campos como la metalurgia, biología, meteorología e, incluso, las ciencias sociales. Por lo que respecta al problema particular enunciado en el primer párrafo, es claro que las propiedades físicas del sistema final (aleación metálica, por ejemplo) quedarán fuertemente determinadas por las características de los procesos que se desarrollen durante la evolución temporal, de donde se sigue la importancia práctica de realizar estudios y predicciones detallados. (Recomendemos, por ejemplo, que la fama del acero de las espadas de Toledo ha de atribuirse a las características especiales del rápido enfriamiento a que eran sometidas en aguas del Tajo. Ese proceso de enfriamiento influye decisivamente en propiedades del acero tales como elasticidad, dureza, conductividad eléctrica y térmica, etc. etc.).

Es evidente que (como en otras muchas ocasiones), a pesar de la aparente diferencia en objetivos y espíritu, los dos puntos de vista anteriores dependen íntimamente el uno del otro. Los problemas idealizados de los teóricos, aunque generalmente lejos de las aplicaciones prácticas de los ingenieros, a menudo se originan en ellas. Por otra parte, la teoría general es un prerrequisito para poder entender y llegar a desarrollar métodos apropiados de cálculo. (Otro ejemplo importante de una situación similar es la interrelación existente entre la teoría del transporte de neutrones y la tecnología de reactores).

Dentro de esta filosofía, es objetivo principal de esta memoria el divulgar el problema antes enunciado, informar acerca de algunos resultados recientes que tienen un interés muy directo en metalurgia y en la física de materiales, y, en definitiva, interesar por esta área de la dinámica de transiciones de fase que presenta actualmente gran actividad teórica y

ha estimulado gran número de experimentos de microscopía electrónica y de difracción de rayos X y neutrones. Trataremos también de mostrar la utilidad de una poderosa herramienta en el estudio teórico de estos problemas: la simulación en una computadora del comportamiento de modelos idealizados utilizando las llamadas técnicas Monte Carlo.

## 2. Descripción cualitativa

Consideremos la situación esquematizada en Fig. 1, esto es, una aleación binaria A-B inicialmente fundida a gran temperatura  $T'$  (en un estado espacialmente homogéneo de equilibrio térmico: una fase termodinámica estable) es enfriada repentinamente por debajo de cierta temperatura crítica  $T_c$ . Inmediatamente después del enfriamiento, si éste es instantáneo, el sistema conservará una composición homogénea correspondiente a una fracción media  $\bar{c}$  de átomos A pero, si es  $c_A(T) < \bar{c} < c_B(T)$ , la nueva situación será generalmente inestable y el equilibrio termodinámico requiere la coexistencia de dos fases de composiciones respectivas  $c_A(T)$  y  $c_B(T)$ . En estas condiciones, ciertas mezclas atómicas (Al-Zn, Cu-Ti, Ni-Si, Au-Pt, etc.) sufren un proceso de separación de fases (una fase rica en átomos A y otra rica en átomos B) mientras el sistema trata de encontrar su nuevo estado de equilibrio a la temperatura de enfriamiento  $T$ . Por el contrario, otras mezclas atómicas (Au-Cd, Mg-Cd, Cu-Zn, Au-Cu, etc.) favorecen un ordenamiento alternante de sus átomos (por ejemplo: ...A-B-A-B-A..., en una dimensión) que conduce a la formación de "super-redes" (para cada una de las especies atómicas) que se entrecruzan, a veces complicadamente, para formar la estructura del material a bajas temperatu

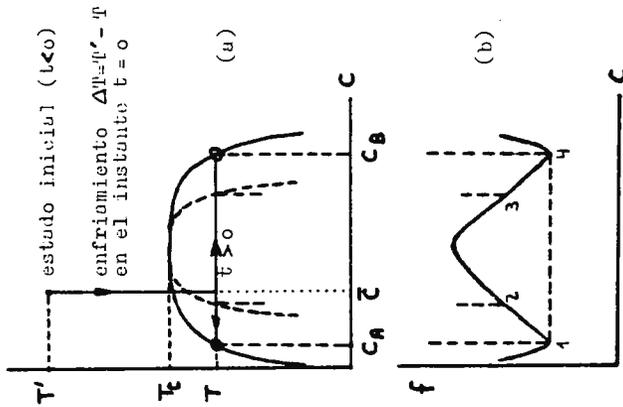


Fig. 1. (a) Curvas de coexistencia (sólida) y spinodal clásica (discontinua) para el modelo de aleación binaria. Se indica la evolución temporal del modelo después del enfriamiento. Los pequeños círculos corresponden a las composiciones del estado de equilibrio de los dos fases que coexisten en éste. (b)  $I_{k_0}$  correspondiente densidad de energía libre,  $I(c)$ .

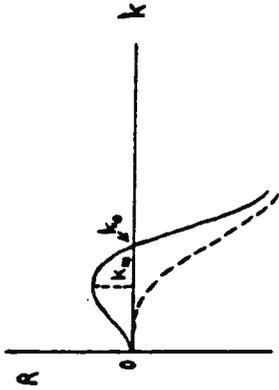


Fig. 2. Factor de amplificación  $R(k)$  de la teoría clásica, dentro de la región spinodal (línea sólida) y en las regiones estable o metastable (línea discontinua).

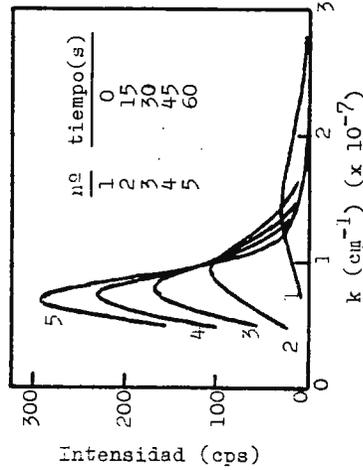


Fig. 3. Desarrollo con el tiempo de la intensidad de scattering en función de  $k$  en el experimento de Rundman-Lillard referido a la aleación Al-Zn, 22% de Zn, enfriada a  $0.7 T_c$ .

ras ( $T \leftarrow T_c$ ).

El primero de estos procesos se manifiesta en una gran variedad de sistemas, aparte de manifestarse en las aleaciones mencionadas. Por ejemplo, se realiza un proceso similar en el caso de ciertas mezclas líquidas binarias; en éstas, sin embargo, pueden aparecer efectos hidrodinámicos que no son considerados en lo sucesivo. Un proceso formalmente similar es el de la difusión de spin en sustancias ferromagnéticas (transición de un estado paramagnético a un estado ferromagnético); en este caso, los conceptos de concentración, composición y potencial químico en la mezcla metálica se corresponden respectivamente con los de densidad de spin, magnetización y campo magnético en la sustancia magnética, en la que la temperatura crítica correspondiente será la de Curie. Nótese, sin embargo, que mientras la composición media de la mezcla ha de conservarse durante su evolución, la magnetización total será generalmente variable. La condensación de gotitas de líquido en un vapor sobresaturado es también similar en muchos aspectos al proceso que presenta, por ejemplo, la aleación Al-Zn. En algunos casos haremos mención en lo que sigue a estos fenómenos paralelos. Por lo que respecta a la formación de super-redes se trata, en cierto sentido, del fenómeno opuesto (paralelo al de las transiciones líquido-sólido y paramagnetismo-antiferromagnetismo); aunque el tratamiento de estos procesos no es muy distinto del que seguiremos aquí, no haremos mención explícita a ellos en lo sucesivo.

En la Fig. 1 se ha representado esquemáticamente una sección temperatura-composición del diagrama de las fases de una aleación binaria ideal. Se ha distinguido en esa figura la curva de coexistencia (que encierra los estados de equilibrio que corresponden a una separación de fases) y la curva "spinodal". De acuerdo con la teoría clásica de estos procesos (sec-

ción 3) si el enfriamiento nos ha conducido a un estado dentro de la curva "spinodal" o límite de metaestabilidad, el sistema será inestable respecto de fluctuaciones débiles en la composición local de la mezcla; se llama descomposición "spinodal" al mecanismo que ocasiona el crecimiento de esas fluctuaciones hasta formar zonas en las que coexistan las dos fases. Por el contrario, los estados entre las curvas de coexistencia y spinodal son estables frente a fluctuaciones débiles, pero inestables frente a fluctuaciones fuertes y localizadas tales como la formación de pequeños núcleos (con un cierto tamaño crítico) de la nueva fase (de átomos A, por ejemplo). En cualquiera de los dos casos, seguirá un crecimiento y agrupamiento de los "gránulos" iniciales (ricos en átomos A) que se difundirán por la matriz (rica en átomos B) y, eventualmente, coagularán para formar gránulos mayores.

Estos procesos son controlados por dos factores: el transporte de materia y energía hacia o desde la superficie de separación de las fases en la que está teniendo lugar la transición (por ejemplo, el conjunto de las superficies de todas las gotitas de líquido en el fenómeno de la condensación), y la energía de esa misma superficie. La importancia relativa de estos dos factores depende de la etapa en la que nos encontremos, de manera que es conveniente distinguir tres regímenes que llamaremos nucleación, crecimiento y agrupamiento. No siempre se presentan los tres en un proceso dado, pero si lo hacen es siempre en ese orden. Vamos a tratar de caracterizar cualitativamente estos regímenes.

La nucleación es el estado inicial en el que se forman los primeros núcleos de la nueva fase. En esta etapa predomina la energía superficial. De hecho, puesto que estos núcleos son de tamaño muy pequeño, su relación área/volumen es grande y la

energía superficial es una parte importante de la energía total. Por otra parte (dado que la energía superficial es positiva) la existencia de un pequeño núcleo supone más energía (libre) que si no existiera, de manera que los núcleos con tamaño inferior a cierto tamaño crítico tenderán a desaparecer. En consecuencia, es necesario vencer una barrera de energía: la nueva fase no progresará hasta que se presente al menos un núcleo de tamaño supercrítico. Este núcleo supercrítico puede formarse en la superficie irregular de un cuerpo extraño (partícula de polvo, recipiente), en cuyo caso se habla de nucleación inhomogénea o heterogénea, o en el mismo seno de la fase primitiva, constituyendo la nucleación homogénea.

Esta etapa es a veces extraordinariamente lenta en cuyo caso se dice que la fase primitiva es metaestable, como en un vapor sobreenfriado o, presumiblemente, en el caso de la aleación binaria cuando es muy pequeña la proporción de átomos A. Otras veces es una etapa muy rápida, e incluso puede no presentarse porque el sistema contiene desde el principio una cantidad suficiente de la nueva fase; enseguida comentaremos sobre esta posibilidad. Vemos pues que es importante determinar la rapidez con que se forman estos primeros núcleos para saber cómo y cuando comienza la transformación y, en particular, si nos encontramos en un estado metaestable; este problema cuantitativo se aborda en la sección 5.

Una vez que el sistema contiene una cantidad notable de la nueva fase, la transición entra en la etapa de crecimiento en la que los núcleos crecen hasta alcanzar un tamaño macroscópico. La energía superficial pasa a tener un papel secundario y las características del proceso vienen condicionadas por la rapidez con que se proporciona o extrae materia y energía de la superficie de separación de las dos fases. Este transporte de

energía y materia requiere generalmente gradientes de temperatura y potencial químico que, por tanto, tendrán una influencia decisiva en que la transformación progrese de una forma u otra. Este es un hecho bien conocido por los que se dedican al crecimiento de cristales puesto que, según se controlen o favorezcan estos gradientes, se obtendrá un cristal bien formado (por superficies planas) o una estructura más irregular ("dendritas"). Estos procesos se describen con cierto detalle en Penrose (1973), por ejemplo.

La etapa de crecimiento termina prácticamente cuando el sistema alcanza una temperatura y un potencial químico constantes; el sistema contiene entonces una cantidad de la nueva fase que es casi igual a la correspondiente al estado final de equilibrio. La etapa de crecimiento también puede ser muy rápida o muy lenta, dependiendo de las características del sistema y de su estado. Es notable el hecho de que en el caso de la descomposición spinodal en una aleación metálica enfriada (por ejemplo, Al-Zn con parecidas concentraciones de las dos especies atómicas, enfriada por debajo de unos  $370^{\circ}\text{C}$ ) no son prácticamente observables las etapas de nucleación y crecimiento. Salvo en el caso en que una de las dos especies predomine fuertemente en la composición, se observa rápidamente la formación de dos regiones, no necesariamente conectadas, con una forma muy complicada, que contienen las dos fases en una cantidad próxima a la del estado final.

La evolución posterior depende por completo de las condiciones en que se encuentre el sistema. Por ejemplo, si se establece un nuevo gradiente de temperatura puede conseguirse que continúe el crecimiento controlado por transporte. Pero si el sistema se mantiene aislado, entrará en una nueva etapa, agrupamiento, en la que vuelve a ser importante la energía superfi-

cial. Esta etapa consiste en un proceso, muy lento, en el que los núcleos, que ya son de tamaño macroscópico, van cambiando de forma y coagulan unos con otros con objeto de reducir la energía de la superficie de separación entre las dos fases (proporcional a su área) y conseguir así un estado en el que esa energía sea la mínima posible. En el caso de la descomposición spinodal también se observa esta misma tendencia, y las regiones mencionadas cambian de forma con objeto de reducir el área de la superficie de separación. Por supuesto, a lo largo de este proceso será necesario mover materia de un lugar a otro, de forma que el transporte (por ejemplo, interdifusión de las dos especies atómicas) también jugará un papel importante.

### 3. Teorías clásicas

La mayor parte de la descripción cualitativa anterior sólo se consigue a partir de resultados recientes que se describen más adelante. Estos están a veces en contradicción con las teorías clásicas para este tipo de procesos, teorías que, sin embargo, constituyen un primer tratamiento que ha guiado los estudios experimentales hasta hace pocos años.

#### 3.1. Análisis experimental

Los análisis experimentales más directos consisten en observar finas muestras "congeladas" del material mediante microscopía electrónica y determinar propiedades de la distribución de los tamaños de los núcleos, por ejemplo el tamaño medio de éstos,  $R$ , y su evolución con el tiempo. Este tipo de estudios, sin embargo, acostumbra a ser bastante impreciso. Puede verse, por ejemplo, el trabajo de Speich y Oriani (1965) cuyos datos son consistentes con un comportamiento temporal de la forma  $R \sim t^a$ , que sugieren algunas teorías, pero no permiten deci

dir entre  $a = \sqrt{3}$  y  $a = \sqrt{5}$  (Marro 1975).

Con mayor frecuencia, han venido realizándose experimentos de dispersión de rayos X y neutrones. En el caso de una aleación binaria, las longitudes de scattering asociadas con las dos especies atómicas suelen diferir suficientemente como para permitir medir experimentalmente el factor o función de estructura  $S(\underline{k}, t)$ , proporcional a la intensidad difundida en dirección  $\underline{k}$ . Se define

$$S(\underline{k}, t) = \sum_{\underline{r}} e^{i\underline{k} \cdot \underline{r}} \left\langle \left[ c(\underline{r}', t) - \bar{c} \right] \left[ c(\underline{r}' + \underline{r}, t) - \bar{c} \right] \right\rangle, \quad (1)$$

donde  $c(\underline{r}, t)$  es la fracción de átomos A en la posición  $\underline{r}$  en el instante  $t$ . El paréntesis angular en (1) indica un promedio sobre  $\underline{r}'$  en el sistema macroscópico; se tiene que  $\bar{c} \equiv \langle c(\underline{r}, t) \rangle$  es constante durante la evolución temporal.

Cuando se realizan estos experimentos de scattering suele suponerse, explícita o implícitamente, que la anchura angular del anillo de difracción observado es una medida del recíproco del radio medio de los núcleos y que el ángulo correspondiente a la máxima intensidad difundida es una medida del recíproco de la distancia media entre núcleos (Gerold 1967); de hecho, pueden establecerse relaciones de este tipo usando argumentos dimensionales (Binder and Stauffer 1974). Suele admitirse también que una mayor riqueza de la fase minoritaria (en átomos A, por ejemplo) se traduce en máximos más altos de la intensidad difundida. Estas interpretaciones de los experimentos de scattering proporcionan una descripción muy útil de la dinámica de la transición de fase, descripción que puede, en principio, relacionarse y compararse con los estudios mediante microscopía electrónica.

Otras técnicas usadas en el estudio de aleaciones en-

friadas incluyen medidas magnéticas (Butler and Thomas 1970) y de la resistividad eléctrica (Richter et al. 1974) que, aunque presentan ciertas ventajas, sólo proporcionan información muy indirecta de difícil interpretación y, en consecuencia, no nos referimos a ellas.

En todo caso, hemos de esperar que cualquier tipo de experimento sobre una sustancia real involucre diferentes procesos competitivos que harán difícil su interpretación teórica. Por ejemplo, si el enfriamiento se realiza hasta un punto en las proximidades de la temperatura crítica, el fenómeno de las fluctuaciones críticas puede competir, e incluso oscurecer, los fenómenos descritos en la sección 2. También, según sean las características de la muestra utilizada, la difusión de los átomos puede realizarse a través de sus dislocaciones, o a través de la superficie de los núcleos, o mediante otros procesos; o bien pueden producirse distorsiones elásticas, etc. en la muestra que afectarán notablemente la evolución temporal. Estos hechos, unidos a otras complicaciones y limitaciones en la realización de los experimentos reales, han sido causa de la gran importancia que han tenido en este campo los "experimentos" numéricos realizados con computadoras sobre modelos sencillos idealizados, tal como se establece más adelante.

### 3.2. Teoría lineal (Cahn-Hilliard)

El concepto de límite de metaestabilidad (o curva "spínodal") nace en los trabajos de Gibbs y van der Waals. Suele suponerse generalmente que corresponde, en una sección temperatura-composición del diagrama de las fases (Fig. 1), a una línea caracterizada por la condición  $(\partial^2 f / \partial c^2)_{T,P} = 0$ , donde  $f$  es cierta densidad de energía libre (de Gibbs) y  $c$  es la composi

ción del sistema. Inicialmente se refería a soluciones fluidas, pero ha sido generalizado a sistemas sólidos como parte de una teoría fenomenológica muy sencilla (Hillert 1961, Cahn 1968, Hilliard 1970).

La teoría parte de la hipótesis de que el sistema puede describirse mediante una energía libre (funcional) de la forma

$$F \{ c \} = \int d\underline{r} \left[ f(c) + \frac{1}{2} K (\nabla c)^2 \right] \quad (2)$$

donde el gradiente de energía ocasiona la necesaria tensión superficial. Se espera que la densidad de energía libre  $f$  presente dos mínimos a temperaturas inferiores a  $T_c$  correspondientes a las dos fases estables (Fig. 1); suponiendo simetría alrededor de  $\bar{c} = 0$ , la teoría de Cahn y Hilliard sugiere

$$f = -\alpha c^2 + \beta c^4 \quad (3)$$

con  $\alpha$  y  $\beta$  positivos. Por lo que respecta a la evolución dinámica, la teoría supone que el proceso está completamente gobernado por difusión de forma que puede escribirse la ecuación de continuidad:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla \cdot \underline{j} = M \nabla^2 \left[ \frac{\partial f}{\partial c} - K \nabla^2 c \right] \quad (4)$$

Aquí  $M$  representa una movilidad fenomenológica y se ha tomado el "potencial químico local"  $-\delta F / \delta c(\underline{r})$  como la fuerza que ocasiona la interdifusión de las especies atómicas;  $\underline{j} = \underline{j}(\underline{r}, t)$  es la correspondiente densidad de corriente.

Introduciendo las desviaciones  $\xi(\underline{r}, t) = c(\underline{r}, t) - \bar{c}$ , que la teoría supone pequeñas, y desarrollando  $f$  alrededor de  $\bar{c}$ , se tiene la ecuación lineal

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = M \nabla^2 \left[ \left( \frac{\partial^2 f}{\partial c^2} \right)_{c=\bar{c}} - K \nabla^2 \right] \xi \quad (5)$$

En el espacio de Fourier, tomando la función de estructura  $S(\underline{k}, t)$  proporcional a  $\xi(\underline{k}, t) \xi^*(\underline{k}, t)$ , se sigue

$$\frac{\partial S(\underline{k}, t)}{\partial t} = 2 R(\underline{k}) S(\underline{k}, t) \quad (6)$$

donde  $R(\underline{k})$  es el factor de amplificación de la fluctuación que viene dado por

$$R(\underline{k}) = -M k^2 \left[ \left( \frac{\partial^2 f}{\partial c^2} \right)_{c=\bar{c}} + K k^2 \right] \quad (7)$$

con  $K$  y  $M$  definidas positivas.

Las soluciones de (6) son proporcionales a  $\exp[2tR(\underline{k})]$  donde  $R(\underline{k})$  tiene la forma esquemática de la Fig. 2, con

$$k_m^2 = \frac{1}{2K} \left| \left( \frac{\partial^2 f}{\partial c^2} \right)_{c=\bar{c}} \right|, \quad k_0 = \sqrt{2} k_m \quad (8)$$

En definitiva, una vez enfriada la mezcla homogénea hasta alcanzar temperaturas inferiores a  $T_c$ , esta teoría lineal predice fluctuaciones en la composición del sistema, simétricas alrededor de la composición media, que eventualmente conducirán en la "región spinodal" a un estado constituido por dos fases. A través del microscopio, por ejemplo, debería observarse pronto un precipitado de gránulos con dimensiones lineales típicas proporcionales a  $\lambda_m = 2\pi / k_m$  en los que hubiese un exceso de una de las especies atómicas. Estos gránulos mantendrían esencialmente su tamaño inicial en la primera etapa del proceso (aproximación lineal) a la vez que irían haciéndose más puros en la especie predominante. Los gránulos con dimensiones lineales típi-

cas menores que  $\lambda_0 = 2\pi/k_0$  se disolverían rápidamente. La intensidad de scattering desarrollaría un máximo bien definido en  $k = k_m$  que crecería exponencialmente con el tiempo sin cambiar su posición. Para  $k > k_0$  la intensidad de scattering tendería rápidamente hacia cero con el tiempo.

Dada la claridad de sus predicciones, esta teoría básica ha conducido a la identificación experimental de la descomposición spinodal en algunas aleaciones metálicas y en otras mezclas, y al reconocimiento de la importancia de este proceso en la evolución temporal de una mezcla después de un rápido enfriamiento. Algunos estudios de dispersión de neutrones y rayos X (por ejemplo, Rundman and Hilliard 1967), sin embargo, pronto indicaron ciertos desacuerdos sistemáticos con la teoría. Por ejemplo (Fig. 3), parecía observarse un crecimiento de  $S(k_m, t)$  menor que exponencial y muchas veces  $k_m$  se movía con el tiempo hacia los pequeños valores de  $k$ . No son de extrañar estas discrepancias puesto que, aparte de otras limitaciones de la teoría, ésta supone una drástica linealización en un proceso que ha de caracterizarse por fuertes inhomogeneidades desde los primeros instantes.

### 3.3. Nucleación (Lifshitz-Slyozov)

Otras teorías centran su atención directamente en los procesos cinéticos que ocasionan el crecimiento de los núcleos y en la forma de la distribución de tamaños de esos núcleos.

En este sentido, siguiendo ideas de Ostwald, Lifshitz y Slyozov (1961) han desarrollado una teoría de la nucleación de partículas dispersadas en un fluido, teoría que ha sido aplicada también al caso de aleaciones (Oriani 1964, Ardell 1969). En este caso también se supone que el proceso es gobernado por difusión, llegando a determinarse la ley

$$R^3 - R_0^3 = \kappa t \quad , \quad (9)$$

donde  $R$  es el radio medio de los núcleos en el instante  $t$  ,  
 $R_0 = R(t=0)$  y  $\kappa$  es proporcional a la constante de difusión y  
 al recíproco de la temperatura. Por otra parte, Wagner (1961)  
 ha determinado

$$R^2 - R_0^2 = \kappa' t \quad , \quad (10)$$

donde  $\kappa'$  es proporcional a  $\kappa$  , suponiendo un predominio en el  
 proceso de la tensión superficial. Las ideas de estos autores  
 han sido desarrolladas recientemente (Penrose et al. 1978) a la  
 vista de los resultados de los experimentos numéricos, tal como  
 se comenta en la sección 5.3.

#### 3.4. Estados metaestables

Hemos señalado antes (sección 2) que, en ciertas condi-  
 ciones, resulta extraordinariamente difícil la formación en el  
 sistema de los primeros núcleos de la nueva fase. El tratamien-  
 to más sencillo de estos estados metaestables es el de las fami-  
 liares teorías de campo medio: la teoría de van der Waals y Max-  
 well para la condensación, la de Weiss para el ferromagnetismo,  
 la de Bragg-Williams para aleaciones, etc. Estas energías condu-  
 cen a una densidad de energía libre (por partícula) que tiene  
 la forma no-convexa de la Fig. 1-b (aunque no necesariamente si-  
 métrica). Por ejemplo, en la teoría de van der Waals se tiene

$$f = -k_B T \ln (\bar{c}-b) - \frac{a}{\bar{c}} \quad (11)$$

donde  $\bar{c}$  representa ahora el volumen por partícula,  $k_B$  es la

constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura,  $a$  es un parámetro fenomenológico que representa la intensidad de las fuerzas atractivas entre las moléculas, y  $b$  es un parámetro fenomenológico que da cuenta del alcance de las fuerzas repulsivas. Pero los estados en el arco 1-2-3-4 no son verdaderos estados de equilibrio termodinámico, y Maxwell propuso reemplazarlos por la tangente común 1-4 que representan estados en los que coexisten en equilibrio las fases vapor y sólida.

De los estados que se desechan por este procedimiento "ad hoc", los correspondientes al arco 2-3 tienen compresibilidad negativa, luego se trata de los estados mecánicamente inestables a los que nos hemos referido antes. Por el contrario, los estados 1-2 (líquido a presión inferior a la normal) y 3-4 (vapor a presión superior a la normal) son estables frente a pequeñas fluctuaciones, aunque grandes perturbaciones (e.g.: formación de núcleos) pueden deshacer esta estabilidad; por esta razón, Maxwell propuso interpretarlos como estados metaestables.

En definitiva, uno puede calcular funciones  $f(\bar{c})$  a partir de teorías aproximadas, como las de campo medio, o bien a partir de datos experimentales como hacen los metalúrgicos. También se han desarrollado teorías más rigurosas para el cálculo de estas funciones a partir de principios microscópicos, usando los métodos de la Mecánica Estadística (Langer 1967, Newman y Shulman 1977, Penrose y Lebowitz 1971, Cassandro y Olivieri 1977). A pesar del gran interés de estos desarrollos, no resuelven por completo nuestros problemas; por ejemplo, estas teorías proporcionan propiedades del equilibrio, que no son las únicas que interesan puesto que la metaestabilidad es fundamentalmente un fenómeno dinámico (aunque se nos presente en la práctica como estático). De hecho, los estados metaestables debían de aparecer como un subproducto en la teoría de nucleación, por ejem-

plo como estados en los que la nucleación fuese extraordinariamente lenta.

#### 4. Experimentos numéricos

Aunque las teorías consideradas hasta ahora proporcionan una gran intuición sobre los fenómenos de interés, se ha hecho evidente en las secciones anteriores la necesidad de nuevos desarrollos que aumenten nuestro conocimiento. Es claro, por ejemplo, que esas teorías no nos indican cuáles son los procesos físicos microscópicos que tienen lugar en esos fenómenos. A este respecto podemos notar que las teorías clásicas no permiten decidir entre los dos procesos básicos que han sido discutidos en la teoría (o determinar la relativa importancia de cada uno de ellos): los núcleos más grandes forman gránulos mayores por adición de átomos individuales provenientes de núcleos más pequeños que acaban disolviéndose ("maduración" de Ostwald), o bien se produce la difusión efectiva y la coagulación de los núcleos iniciales ("coagulación" de Smoluchowski).

Por el momento, tampoco es posible identificar los distintos procesos físicos partiendo únicamente de los análisis experimentales en sustancias reales, como consecuencia de las dificultades señaladas en la sección 3.1.

En consecuencia, nos encontramos con un ejemplo típico de situación en la que, presumiblemente, pueden obtenerse beneficios notables si se realiza la simulación en computadoras de (la evolución temporal de) modelos sencillos. Por supuesto, los modelos utilizados han de suponer una simplificación enorme de las características que presentan los materiales reales. Creemos, sin embargo, que el modelo usado por nosotros (sección 4.1) contiene las características físicas esenciales que se presentan en una sustancia real enfriada repentinamente; de hecho, ob

tenemos resultados muy similares a los experimentales. Si se acepta este hecho, se sigue que cualquier teoría que pretenda describir estos fenómenos en sistemas reales ha de ser capaz también de describir cuantitativamente el comportamiento de nuestro modelo. Así, el modelo es útil como "test" de teorías. Y lo que es más importante, dada la flexibilidad del modelo, éste puede usarse en algunos casos para identificar los procesos físicos que tienen lugar en el fenómeno y han de incorporarse en una buena teoría. En las secciones posteriores, después de describir el modelo, daremos algunos ejemplos de estos dos aspectos de su utilidad.

#### 4.1. Modelo de aleación binaria

Supongamos una red regular (cúbica simple en los sucesivos) cada uno de cuyos nudos puede estar ocupado por un átomo A o bien por un átomo B. Esta situación puede reflejarse introduciendo variables de ocupación  $c_i = c(\underline{r}_i)$  que pueden tomar valores  $+1(-1)$  según haya un átomo A(B) en la posición  $\underline{r}_i$ ;  $\underline{r}_i$  recorre los  $N=L^3$  nudos de la región cúbica (se supone que la constante de la red es la unidad). La parte configuracional de la energía del sistema viene entonces dada por

$$U = - J \sum' c(\underline{r}_i) c(\underline{r}_j) \quad (12)$$

donde la prima indica que el modelo (y, por tanto, la suma (12)) sólo considera interacciones entre los vecinos más próximos (por ejemplo, cada nudo en la red cúbica simple tiene seis vecinos próximos). El modelo presenta así un isomorfismo perfecto con los familiares modelos de Ising con spin  $\frac{1}{2}$  (en el que el spin de cada nudo puede ser "positivo" o "negativo") y del gas reticular (en el que cada nudo puede estar ocupado o libre de un

átomo o molécula). Se suponen además condiciones límites periódicas en (12), de forma que átomos en las superficies límites opuestas del sistema se consideran vecinos próximos, con objeto de minimizar los efectos superficiales. El caso  $J > 0$ , la situación considerada aquí, corresponde al acoplamiento "ferromagnético" en el que el estado de equilibrio del sistema a bajas temperaturas es de segregación en dos fases, una rica en átomos A y otra rica en átomos B;  $J < 0$  correspondería a una interacción antiferromagnética.

Un hamiltoniano basado únicamente en (12) no puede originar una dinámica del sistema; el hamiltoniano total contendría además términos de energía cinética que dependerían de la configuración del sistema, esto es, del conjunto de variables  $\underline{c} \equiv \{c_i, i = 1, \dots, N\}$ , causando la evolución temporal de  $\underline{c}$ . No es fácil determinar los términos de energía cinética a partir de los principios básicos de la mecánica pero, puesto que se espera una evolución de  $\underline{c}$  mucho más lenta que la evolución de las fluctuaciones térmicas de la red (vibraciones de la red, fonones), pueden considerarse estas últimas como un baño térmico que provoca intercambios al azar entre átomos vecinos próximos. Es decir, el baño térmico proporciona la energía necesaria para que los átomos puedan vencer las barreras de potencial localizadas en los nudos de la red. Puesto que los "efectos de memoria" sólo son importantes en la escala temporal para la evolución de las vibraciones de la red, pueden ignorarse por lo que respecta a la evolución de  $\underline{c}$  y describirse ésta en términos de una ecuación maestra markoviana (típica de un proceso aleatorio) para la probabilidad  $P(\underline{c}, t)$  (Marro 1975, Binder et al. 1979):

$$\frac{d}{dt} P(\underline{c}, t) = \sum_{\underline{c}'} \left[ W(\underline{c}' \rightarrow \underline{c}) P(\underline{c}', t) - W(\underline{c} \rightarrow \underline{c}') P(\underline{c}, t) \right] \quad (13)$$

donde se ha introducido la probabilidad de transición  $W(\underline{c} \rightarrow \underline{c}') \equiv W_{ij}$  que establece la probabilidad de que el sistema realice una transición del estado  $\underline{c}$  a un nuevo estado  $\underline{c}'$  que se diferencia del anterior por el intercambio de cierto  $c_i$  con un vecino  $c_j$ . El segundo término en la derecha de (13) describe la disminución en la probabilidad de la configuración  $\underline{c}$  como consecuencia de todos los posibles procesos de intercambio; el primer término describe las reacciones inversas, que incrementan la probabilidad de observar el estado  $\underline{c}$ .

El estado de equilibrio del modelo es conocido (en cierta medida, Stanley 1971) sabiéndose que a la temperatura  $T$  tiene una distribución de probabilidad

$$P_0(\underline{c}) = \exp(-U/k_B T) / \sum_{\underline{c}} \exp(-U/k_B T) \quad (14)$$

que, por tanto, ha de ser una solución estacionaria de (13). Esto se verifica automáticamente imponiendo la condición (suficiente, pero no necesaria) de "balance detallado":

$$W(\underline{c} \rightarrow \underline{c}') P_0(\underline{c}) = W(\underline{c}' \rightarrow \underline{c}) P_0(\underline{c}') \quad (15)$$

(Cuando, como en el modelo considerado aquí, todas las configuraciones  $\underline{c}$  son accesibles a partir de cualquier estado inicial, se tiende a la distribución del equilibrio para  $t \rightarrow \infty$ , incluso en el caso de un sistema infinito; Holley 1974). Por supuesto, (15) no determina unívocamente  $W$ , pero una elección sencilla consistente con esa condición es

$$W_{ij} = \alpha \exp(-\Delta U_{ij}/k_B T) / [1 + \exp(-\Delta U_{ij}/k_B T)] \quad (16)$$

donde  $\Delta U_{ij}$  es el cambio en la energía del sistema que resulta

rfa del intercambio. Aquí  $\alpha^{-1}$ , que determina la unidad de tiempo, se supone independiente de  $\underline{c}$  y  $\underline{c}'$  y de la temperatura. En principio,  $\alpha$  podría calcularse considerando el proceso de difusión (activado térmicamente) de un átomo A en una red de átomos B y viceversa. En la práctica, cuando se compare el comportamiento del modelo con experimentos en sistemas reales, habrá de tomarse  $\alpha$  dependiente de la temperatura puesto que la intensidad del baño térmico fonónico disminuye con la temperatura; en todo caso esto sólo supone un cambio en la escala temporal (Marro et al.1980).

El comportamiento de las magnitudes de interés mientras el sistema evoluciona hacia su estado de equilibrio (que sólo se alcanza para  $t \rightarrow \infty$ ) se obtendrá a partir de promedios de la forma

$$\langle Q(t) \rangle = \sum_{\underline{c}} P(\underline{c}, t) Q(\underline{c}) ; \quad (17)$$

esta es, por ejemplo, la forma en que puede obtenerse una expresión teórica para la evolución de la función de estructura, tal como se hace en la sección 5.2.

#### 4.2. Simulación numérica

En la simulación numérica, que ha de realizarse en una computadora de rapidez y capacidad apropiadas (de hecho se ha usado una CDC6600 y los programas principales han sido escritos en Fortran FTN), se elige un sistema de tamaño N y se utilizan técnicas Monte Carlo (Binder 1978) para realizar explícitamente el proceso de Markov descrito por las ecuaciones (13) y (16). Se comienza generando una configuración de partida,  $\underline{x}_0$ , generalmente aleatoria para simular una temperatura muy alta ( $T \rightarrow \infty$ ), y se seleccionan, también al azar, las coordenadas de

dos nudos vecinos próximos en la red  $(i,j)$  cuyo intercambio va a considerarse. Entonces se calcula, usando (12), el cambio que produciría el intercambio en la energía del sistema, cambio que en la práctica sólo depende de los diez nudos que rodean la pareja  $(i,j)$ , y la probabilidad (16) tomando  $\alpha = 1$ . El valor de  $W_{ij}$  se compara con una fracción aleatoria,  $\xi$ , elegida cada vez en el intervalo  $(0,1)$  con probabilidad uniforme. El intercambio sólo se realiza si  $W_{ij} \geq \xi$ ; en otro caso se retiene la configuración de partida. Este proceso se repite un gran número de veces, simulando un proceso estocástico en el que la unidad natural de tiempo es el "número de intentos de intercambio por nudo de la red". (En la práctica, para ahorrar tiempo de calculo, se evitan las parejas de átomos iguales y se hace una clasificación "a priori" de los átomos de acuerdo con su probabilidad de intercambio; la variable temporal se calcula entonces de forma estocástica y se re-escala adecuadamente, Marro 1975).

Al cabo de un número adecuado de unidades de tiempo ("pasos Monte Carlo"), se guarda la configuración correspondiente  $\underline{c}(t)$ , o bien se calculan directamente los valores de las funciones de interés en ese estado,  $Q[\underline{c}(t)]$ . El valor esperado de una función cualquiera en el instante  $t$  se obtiene tomando el promedio sobre una colectividad con el estado inicial  $\underline{c}_0$  distribuido de acuerdo con la probabilidad  $P(\underline{c}_0, 0)$ . Esto quiere decir que podemos obtener (17) promediando sobre "muchas" evoluciones independientes de nuestro modelo. Esperamos, sin embargo, que en el caso de funciones "extensivas" (como la energía y una función de estructura "suavizada") el número de evoluciones independientes ha de disminuir al aumentar el tamaño del sistema (cada evolución de un sistema macroscópico, "infinito", debía de producir resultados típicos). La elección del tamaño  $N$  en las simulaciones supone un compromiso entre el deseo de

hacer el sistema tan grande como sea posible, de modo que imite un sistema macroscópico, el de reducir el número de evoluciones independientes necesarias y el de mantener el tiempo de cálculo dentro de límites aceptables. Los resultados obtenidos por nosotros se refieren a  $N = 27000$ , en cuyo caso corresponden a un promedio de ocho evoluciones independientes, y  $N = 125000$ , que corresponden a un promedio de una, dos o tres evoluciones independientes, según los casos.

Las condiciones límites periódicas evitan los problemas debidos a "superficies libres", como antes se indicó, pero, por supuesto, no eliminan posibles efectos de tamaño finito en los resultados. Pueden obtenerse estimaciones muy aceptables para las propiedades del equilibrio de sistemas infinitos realizando simulaciones Monte Carlo en sistemas finitos con valores de  $N$  como los mencionados, si se exceptua una pequeña región ( $\sim 2\%$ ) alrededor de  $T_c$  (Binder 1972, Marro 1975). (En la práctica, la vecindad de  $T_c$  es también difícilmente accesible como consecuencia del característico "retardamiento crítico" que implicaría el consumo de grandes cantidades de tiempo real de cálculo). Pero al estudiar la dinámica de una separación de fases hay que tener en cuenta que pueden aparecer problemas de tamaño finito incluso lejos de  $T_c$ . Por ejemplo, el estado final es de equilibrio entre dos fases de manera que se tendrá una contribución proveniente de la separación entre éstas, contribución que es de la forma  $\gamma N^{-\gamma d}$  con  $d$  la dimensión del sistema y  $\gamma$  un coeficiente que puede ser grande (Rao et al. 1976).

El tamaño finito del sistema también afecta la precisión estadística; por ejemplo, como consecuencia de que las fluctuaciones estadísticas en la energía del sistema tienen un orden de magnitud relativo  $N^{-1/2}$ . Además, la configuración de partícula  $\rho_0$  puede no ser típica de la temperatura  $T'$ . En los ca-

Los estudiados se ha determinado que la precisión relativa media es mejor del 1% en el caso de la energía y del 20% en el de la función de estructura.

Una de las magnitudes de interés en el problema es la función de estructura, transformada Fourier de la función de correlación  $G(\underline{r}, t)$ , dada su proporcionalidad con la intensidad difundida en un experimento de scattering y la cantidad de información que puede obtenerse a partir de ella (sección 3.1). Se define en el modelo

$$G(\underline{r}, t) = \frac{1}{N} \sum_{\underline{r}_i} \left[ c(\underline{r}_i, t) c(\underline{r}_i + \underline{r}, t) - \bar{c}^2 \right], \quad (18)$$

donde  $\underline{r}$  y  $\underline{r}_i$  recorren los  $N$  nudos de la red y se tiene  $\bar{c} = 2\varphi - 1$  con  $\varphi$  la fracción de átomos  $A$  en el sistema. En consecuencia, para obtener la función de estructura  $S(\underline{k}, t)$  a partir de (17), hemos de tomar allí

$$Q(\underline{c}) = \sum_{\underline{r}} \exp(i\underline{k} \cdot \underline{r}) G(\underline{r}, t) \quad (19)$$

donde  $\underline{k}$  recorre la primera zona de Brillouin. En la práctica es  $\underline{k} = (2\pi/L)\underline{\mu}$  donde  $\underline{\mu} = (\mu_x, \mu_y, \mu_z)$  con  $\mu_\alpha = 0, 1, \dots, L-1$  ( $\alpha = x, y, z$ ). Notemos de pasada que el tamaño finito del sistema es también causa de que sólo puedan calcularse valores discretos de  $S(\underline{k}, t)$ . De acuerdo con nuestra definición tenemos la "regla de suma"

$$N^{-1} \sum_{\underline{k}} S(\underline{k}, t) = (1 - \bar{c}^2) \quad (20)$$

y se ha tomado

$$S(\underline{k} = 0, t) = 0, \quad S(\underline{k} \neq 0, 0) = 1 \quad (21)$$

con objeto de comparar entre sí más apropiadamente los casos de distintas densidades  $\rho$ . Se consigue un tratamiento más sencillo de los resultados, y se mejora la precisión estadística, trabajando con "promedios" circulares de  $S(\underline{k}, t)$  definidos

$$S(\underline{k}, t) = \frac{\hat{\sum} S(\underline{k}, t)}{\hat{\sum} 1} \quad , \quad k = (2\pi/L)\mu \quad , \quad (22)$$

donde las sumas se refieren a cortezas esféricas tales que  $\mu \leq (L/2\pi) \mid \underline{k} \mid < \mu + 1$ ,  $\mu = 0, 1, 2, \dots$ . En los cálculos se han tomado como valores máximos  $\mu = 10$  ( $L=30$ ) y  $\mu = 14$  ( $L=50$ ); cada corteza contiene 1, 6, 13, 19, 39, 55, 72, 91, 114, 169, 178, 210, 253, 306, 346, .... valores diferentes de  $\underline{k}$  respectivamente. Los resultados que se presentan más adelante se refieren a esta función (22) que en ocasiones es necesario todavía normalizar adecuadamente (Marro et al. 1979, 1980) si se quiere relacionar con estudios experimentales o teóricos.

La energía del sistema, tal como viene definida en (12) y las características de su evolución temporal hacia el valor del equilibrio presentan un evidente interés teórico. Sin embargo, no existen mediciones experimentales directas de esta magnitud en sistemas reales y omitiremos aquí su análisis (puede verse Marro et al. 1975 y Sur et al. 1977). Por el contrario, muchos experimentos reales consisten en una observación directa mediante microscopía electrónica de los núcleos o gránulos de la nueva fase que se desarrollan en el sistema, incluyendo mediciones de la distribución de sus tamaños, etc. Con objeto de poder contactar con estos experimentos y con las teorías sobre el crecimiento de estos gránulos, y con objeto de llegar a entender los procesos físicos básicos que se desarrollan en estos fenómenos (sección 5), es conveniente introducir en el modelo la definición de un "grupo" de átomos ("cluster"). Llamaremos grupo

( $l, \alpha$ ) a un conjunto de  $l$  átomos  $A$ , cada uno de los cuales tiene al menos un átomo  $A$  como vecino próximo y éste también pertenece al grupo;  $\alpha$  se refiere simbólicamente a otras propiedades del grupo (energía superficial, etc.). Pueden definirse entonces magnitudes como la concentración de grupos con tamaño  $l$ ,

$$\bar{n}_l(t) = N^{-1} \sum_{\alpha} N_l^{\alpha}(t) \quad , \quad (23)$$

donde  $N_l^{\alpha}(t)$  es el número total de grupos ( $l, \alpha$ ) en el sistema en el instante  $t$ , el tamaño medio

$$\bar{l}(t) = \sum_{l > l_c} l \bar{n}_l(t) \left[ \sum_{l > l_c} \bar{n}_l(t) \right]^{-1} \quad (24)$$

donde  $l_c$  es una separación entre grupos "pequeños" y "grandes" (que suele elegirse arbitrariamente, pero podría hacerse coincidir con el límite de resolución en un experimento de microscopía electrónica), etc. Parece entonces razonable identificar los grupos "grandes" con los gránulos de la teoría de nucleación (Sur et al. 1977, Penrose et al. 1978).

#### 4.3. Algunos resultados y comparación con experimentos reales

Vamos a describir ahora algunos de los resultados más representativos que se han obtenido recientemente en las simulaciones numéricas descritas en las secciones anteriores, tratando de relacionarlos con resultados obtenidos en experimentos realizados por otros autores sobre materiales reales. En la sección 5 se describe la forma en que estos resultados han contribuido al desarrollo de teorías para los fenómenos involucrados.

Se han realizado "experimentos" numéricos correspondientes a enfriamientos simulados del sistema hasta alcanzar distin

tas temperaturas finales :  $T = 0.6 T_c$ ,  $0.7 T_c$ ,  $0.8 T_c$  y  $0.9 T_c$ . En alguna ocasión la temperatura final era superior a  $T_c$  ( $T = 1.1 T_c$ ,  $1.5 T_c$ ) pero en estos casos no hay separación de fases (el estado de equilibrio es de una sola fase) y no nos referiremos a ellos (Marro 1975). Se han considerado también sistemas con distintas composiciones relativas:  $\varphi = 0.5$  (50% de átomos A), 0.2, 0.1, 0.075, 0.05, 0.035, 0.02 y 0.0146. En todos los casos a que nos referimos es  $T' = \infty$ , y cada uno de los experimentos corresponde a valores dados de la temperatura y la densidad,  $(T, \varphi)$ , que vienen representados por un punto (estado inicial de la evolución dinámica) en el diagrama de la Fig. 1a.

Las Figs. 4 y 5 presentan la evolución temporal de  $S(k,t)$  en un caso típico. En la Fig. 4, en la que se presenta la evolución de  $S(k,t)$  con el tiempo (para distintos valores de  $k$ ) durante los primeros instantes del fenómeno de separación de fases, no se aprecia evidencia alguna del crecimiento exponencial que predice la teoría clásica de Cahn-Hilliard (véase sección 3.2). Por el contrario, el crecimiento de  $S$  resulta ser menor que lineal para cualquier pareja de valores  $(T, \varphi)$ . Sólo las versiones más recientes de la teoría para  $S(k,t)$  (secciones 5.2 y 5.3), fuertemente influenciadas por las observaciones "experimentales" que aquí describimos, llegan a ser consistentes con éstas. Tampoco se presenta crecimiento exponencial en la mayoría de las observaciones que se refieren a aleaciones reales (e.g. Wong and Knobler 1977). Sin embargo una simulación numérica de la descomposición spinodal en un fluido Lennard-Jones (Mruzik et al. 1978) ha mostrado un crecimiento exponencial de  $S(k,t)$  durante los primeros instantes de la evolución. El mismo resultado parece haberse obtenido en alguna observación aislada referida a mezclas líquidas, circunstancia que indica el interés que tendría la realización de nue-

vas experiencias para tratar de determinar la influencia de los potenciales intermoleculares y de la estructura del material en el fenómeno.

Se observa también en la Fig. 4 que las curvas alcanzan un máximo para luego decrecer con el tiempo, comportamiento que todavía es más pronunciado si se consideran las etapas más tardías del proceso. Puede entenderse este comportamiento teniendo en cuenta (Fig. 5) que el máximo de  $S(k,t)$ , en función de  $k$ , se mueve hacia los valores pequeños de  $k$  cuando transcurre el tiempo, un hecho que también está en contradicción con las teorías convencionales. A este respecto es notable la gran similitud que existe entre la Fig. 5, obtenida en una simulación numérica, y la Fig. 3, obtenida en un experimento de scattering sobre una muestra de  $Al-Zn$ ; veremos enseguida que esta similitud va más allá de la simple observación.

Todas estas observaciones se repiten prácticamente a otras temperaturas y densidades (e.g. Marro et al. 1975, Sur et al. 1977). La única diferencia cualitativa consiste en que al disminuir el valor de  $\varrho$  o aumentar el valor de  $T$ , de forma que el estado inicial  $(T, \varrho)$  caiga en las proximidades de la curva de coexistencia, se observa que  $S(k,t)$  en función de  $t$  no decrece con el tiempo una vez que ha alcanzado su máximo. Esto se traduce (Fig. 6) en que  $S(k,t)$  en función de  $k$  tiende a presentar una envoltura común a todas las curvas, un hecho que (según algunas teorías) podría ser indicativo de que el estado  $(T, \varrho)$  es metaestable o cuasi-metaestable. El análisis de esta envoltura común muestra que la "cola" de  $S(k,t)$  puede representarse aproximadamente mediante una función de Ornstein-Zernike:

$$S(k,t) \sim c_1(k^2 + c_2)^{-1} \quad , \quad k > k_m(t) \quad , \quad (25)$$

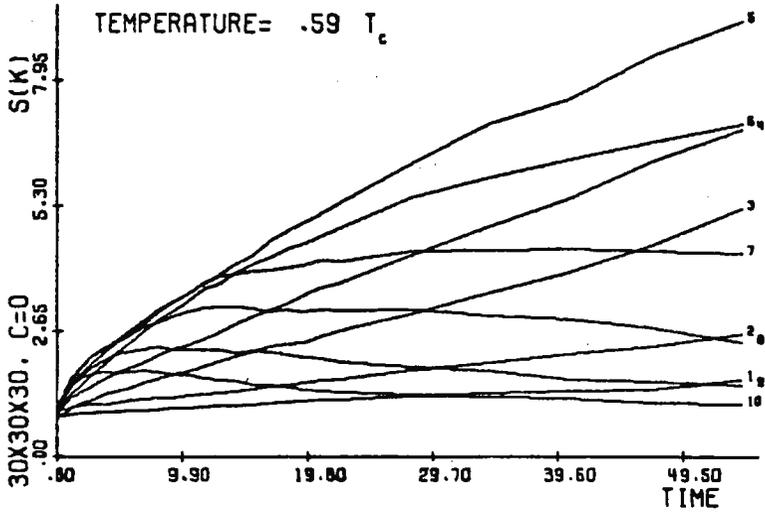
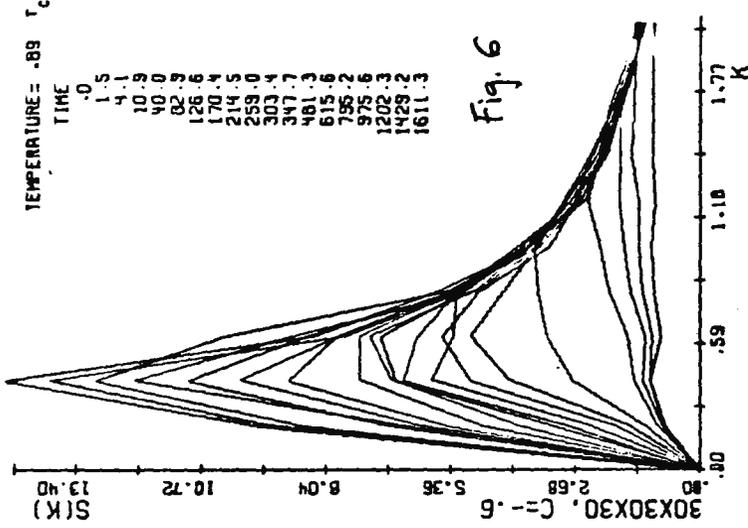
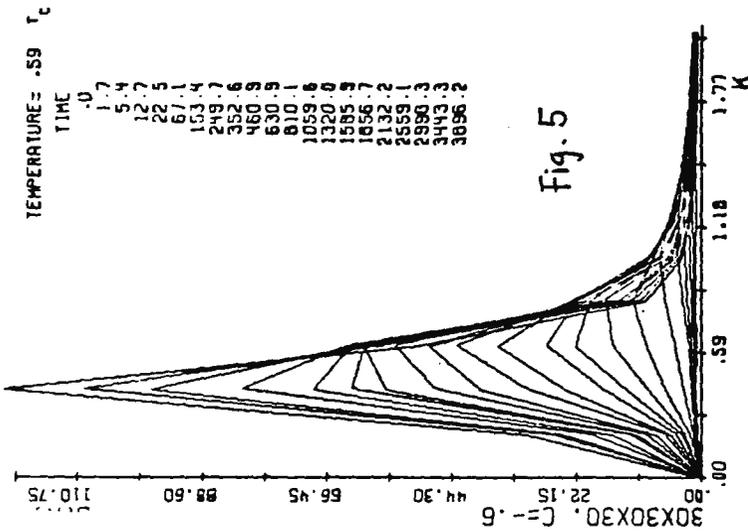


Fig. 4 . Evolución temporal inicial de  $S(k,t)$  en función del tiempo para distintos valores de  $k$  en el caso de un modelo  $30 \times 30 \times 30$  con  $\phi = 0.5$  (50% de átomos A) enfriado a la temperatura  $T = 0.59 T_c$ . Al final de cada línea se muestra el correspondiente valor de  $\mu = 30k/2\pi$ .



Figs. 5 y 6. Desarrollo con el tiempo de  $S(k, t)$  como función de  $k$  en el caso de un modelo  $30 \times 30 \times 30$  con densidad  $\rho = 0.20$  de átomos A enfriado respectivamente a  $T = 0.59 T_c$  (Fig. 5) y  $T = 0.89 T_c$  (Fig. 6). En cada figura, los valores crecientes del tiempo corresponden a diferentes gráficos, empezando desde la parte inferior de la figura y subiendo a lo largo, por ejemplo, de la rec-

donde  $c_1$  y  $c_2$  son prácticamente independientes del tiempo y  $k_m(t)$  representa la posición del máximo de  $S(k,t)$  en el instante  $t$ .

Para obtener una caracterización cuantitativa de la evolución temporal de  $S(k,t)$ , hemos analizado el comportamiento con el tiempo del momento

$$k_1 = \sum_k k \cdot S(k,t) \left[ \sum_k S(k,t) \right]^{-1} \quad (26)$$

donde las sumas están extendidas a todos los valores de  $k$  que podemos medir en la simulación (esto es,  $k = (2\pi/L)\mu$  donde  $\mu = 1, 2, \dots, 14$ , generalmente). Suponemos entonces un comportamiento asintótico de la forma (sección 5.1)

$$k_1 \sim t^{-a'}, \quad S_m \equiv S(k_m^d(t), t) \sim t^{a_d''}, \quad (27)$$

donde  $k_m^d(t)$  representa el valor (discreto) de  $k$  para el que  $S(k,t)$  es máximo en el instante  $t$ . Los valores más característicos de  $a'$  (para diferentes  $T$  y  $\varphi$ ) se encuentran en el rango 0.19-0.35, los mayores valores corresponden a los puntos más próximos a la curva de coexistencia, y  $a_d'' \simeq 0.7-1.2$ . (Hay que notar, sin embargo, que la hipótesis  $S_m \sim t^{a'''}$ , al contrario que la otra en (27), no parece muy afortunada a pesar de poder justificarse teóricamente; sección 5.1.). De acuerdo con estos valores, parece ser que los rápidos ( $a' = 1/3$ ) mecanismos de evaporación y condensación de gránulos que involucran la teoría de Lifshitz-Slyozov y similares (secciones 3.3 y 5.3) son predominantes en las proximidades de la curva de coexistencia (con tal de que no llegemos hasta un posible estado metaestable, i.e.  $\varphi \geq 0.05$  como veremos luego) mientras que para mayores densidades,  $\varphi \gtrsim 0.2$ , son relevantes los mecanismos más len

tos ( $a' = \sqrt{6}$ ) de difusión de gránulos y acomodación de sus superficies (sección 5.1.). Estudiando la dependencia con el tiempo de  $a'$  y  $a''$  (y la de la energía) parece poder concluirse también (Binder et al. 1979) que inicialmente predomina el mecanismo propuesto por Binder y Stauffer,  $a' = \sqrt{6}$ , para con el tiempo acabar predominando el de Lifshitz-Slyozov,  $a' = \sqrt{3}$ . Los valores anteriores también coinciden aceptablemente con un modelo propuesto recientemente por Binder y otros (1978).

Con objeto de hacer comparaciones con experimentos reales es necesario establecer alguna relación (al menos aproximada) entre las unidades de nuestro modelo y las correspondientes en sistemas reales. En éste último caso, la energía necesaria para el intercambio de átomos, que ocurren principalmente a través de vacantes, la proporciona el sistema de fonones. Esto hace que  $\alpha$  en (16) dependa fuertemente de la temperatura, por ejemplo  $\alpha = \nu_0 \exp(-\phi/k_B T)$  donde  $\nu_0$  es una frecuencia básica y  $\phi$  la barrera de potencial que tienen que vencer los átomos (que suponemos independiente de la configuración del sistema). Por otra parte, la expresión (16) para la probabilidad muestra que cuando el intercambio no produce cambio en la energía del sistema ( $\Delta U_{ij} = 0$ ) la frecuencia de saltos será  $\sqrt{2} \alpha(T)$ , luego  $\alpha^{-1}(T) = a_0^2 / 12 D_0(T)$  donde  $a_0$  es el espaciado de la red y  $D_0(T)$  es la constante de difusión, a la temperatura  $T$ , de un átomo  $A$  en un cristal de átomos  $B$ . El espaciado de la red,  $a_0$ , es nuestra unidad de longitud (i.e.,  $k = 2\pi\mu / L a_0$ ) que podemos tomar (Marro 1975)  $a_0 = 3 \text{ \AA}$ . Es interesante notar entonces que en el experimento de Rundman y Hilliard (1967) en Fig. 3 se tiene  $a' \approx 0.2$  y  $a'' \approx 0.7$ , muy próximos a los valores encontrados en la simulación numérica. Otros valores característicos de la aleación Al-Zn son  $T_c = 351.5^\circ \text{ C} \pm 0.3^\circ \text{ C}$  y  $\phi = 1.3 \text{ eV}$  (Gerold 1967, Guyot 1979). Se tiene en

tonces que  $\alpha^{-1}(T)$  varía desde el valor  $10^{-3}$  segundos a  $T = 0.8 T_c$  hasta 50 segundos a  $T = 0.6 T_c$ . Multiplicando estos valores por el número máximo de pasos Monte Carlo que se realizaron en nuestros "experimentos" numéricos, resulta que és tos son equivalentes a experimentos reales en los que se sigue se la evolución del sistema hasta un máximo de algunas horas, luego nos encontramos en el régimen temporal adecuado para comparaciones. En consecuencia, resulta confortable el comprobar (Marro et al. 1980) que la mayoría de las observaciones que se refieren a la mezcla Al-Zn conducen a valores en los rangos  $0.1 < a' < 0.3$ ,  $0.8 < a'' < 3$ , que son consistentes con los valores obtenidos por nosotros. Por supuesto, estas coincidencias parecen reforzar la validez del modelo propuesto en las secciones 4.1 y 4.2.

La literatura especializada presenta también algunos des acuerdos entre experimentos reales y numéricos. Parece sin embargo que estos desacuerdos pueden ser explicados satisfactoriamente (Marro et al. 1980) si se tienen en cuenta los hechos siguientes: (a) Los exponentes  $a'$  y  $a''$  no son independientes del tiempo, y  $\alpha$  es muy sensible a la temperatura de forma que es posible que un experimento numérico dado no corresponda al mismo intervalo temporal que el experimento real con el que quiera compararse. (b) El enfriamiento del sistema nunca es repentino en el caso de un experimento real, y la rapidez del proceso de enfriamiento parece afectar seriamente la evolución posterior. (c) En un experimento real pueden presentarse un buen número de procesos competitivos que oscurezcan la descomposición spinodal.

Se ha estudiado también el comportamiento de los grupos de átomos A durante la relajación del sistema. Este estudio sólo tiene sentido en el caso de bajas densidades pues en otro caso se presentan problemas de "percolación" que aquí no vamos

a considerar puesto que no parecen tener relevancia directa en el caso de las aleaciones de interés (puede verse Sur' et al. 1976). Es interesante notar, sin embargo, que estos fenómenos de "percolación" (que fueron observados, por ejemplo, para  $\rho = 0.2$  y  $0.5$ ) no parecen afectar, al menos esencialmente, el comportamiento temporal de  $S(k,t)$ ,  $U(t)$ , etc.

Una vez enfriado, el sistema evoluciona con bastante rapidez a un estado en el que casi todos los átomos  $A$  pertenecen a unos pocos grupos de "gran" tamaño. La Fig. 7 presenta una secuencia de configuraciones del sistema en un caso típico, mientras que la Fig. 8 es una secuencia de histogramas que nos dan idea acerca de la forma de la distribución de tamaños de los grupos en otro caso característico. Las propiedades de estas distribuciones  $n_i(t)$  han sido estudiadas con detalle, pero este aspecto será considerado en la sección 5.3. Sólo mencionamos ahora que el tamaño medio definido en (24) se comporta linealmente en el tiempo con gran aproximación,

$$\bar{\ell}(t) = a_0 + t / \tau \quad , \quad (27)$$

en las etapas tardías del proceso (típicamente  $t \gtrsim 1000$ ) en tanto en cuanto no se presenten fenómenos de "percolación". Este comportamiento está de acuerdo con las teorías tipo Lifshitz-Slyozov y, aproximadamente, con algunos experimentos reales (e.g. Laslaz and Guyot 1977). El parámetro  $a_0$  en (27) varía en el rango 7-22 para diferentes densidades a  $T = 0.59 T_c$ , mientras que los tiempos de relajación  $\tau$  pueden aproximarse por la fórmula

$$\tau \simeq 0.255 (\rho - \rho_s)^{-1.67} \quad , \quad T = 0.59 T_c \quad (28)$$

Fig. 7. Sucesión de configuraciones correspondientes a distintos instantes en la evolución de un modelo  $30 \times 30 \times 30$  en el caso  $T = 0.59 T_c$  y  $\eta = 0.20$ . Cada uno de los gráficos presenta la distribución de grupos en ese instante y el estado configuracional de cuatro secciones equidistantes en el sistema. En cada una de estas secciones se han utilizado cuatro símbolos:  $\odot$  denota un átomo A "interior" (rodeado por átomos A como vecinos próximos),  $\star$  denota un átomo A exterior,  $\swarrow$  denota un átomo B interior y la ausencia de símbolo denota un átomo B exterior. El gráfico (a) corresponde a  $t=0$ , esto es, se trata de la configuración aleatoria ( $T' = \infty$ ) inicial. Los gráficos (b) y (c) corresponden respectivamente a  $t = 250$  y  $t = 3897$ . Se observa cómo con el transcurso del tiempo los grupos de átomos A van haciéndose mayores y más compactos (la formación del grupo de 3618 partículas en (b) es atípica y accidental, separándose inmediatamente en varios grupos de unas 500 partículas). En cada gráfico se muestra también el número de intercambios entre átomos que se habían realizado hasta ese momento ( $N$ ) y la energía total del sistema ( $U$ ) medida como el número total de ligaduras A-B dividido por el de nudos en la red (27000).

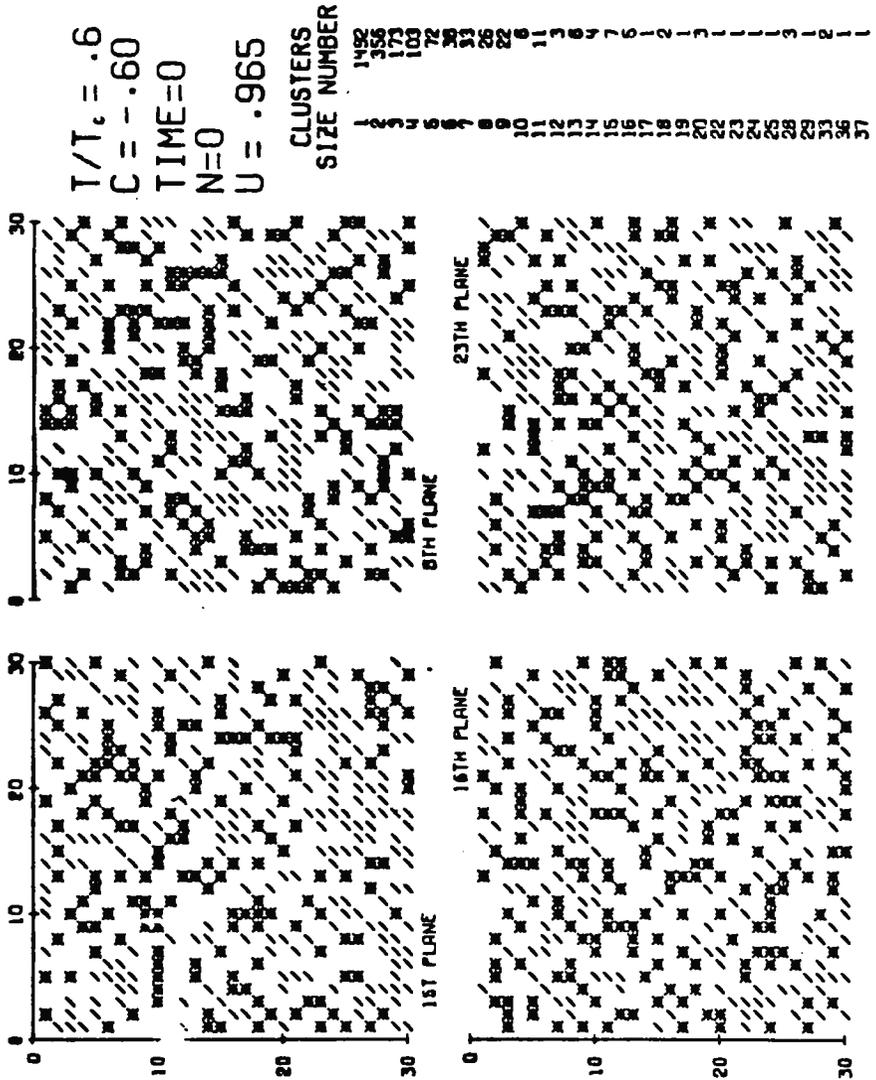


Fig. 7(a)

T/T<sub>c</sub> = .6  
 C = -.60  
 TIME = 250  
 N = 300000  
 U = .538

CLUSTERS  
 SIZE NUMBER

1	219
2	37
3	14
4	4
5	2
6	2
7	2
8	2
9	1
11	1
21	1
22	1
23	1
31	1
41	1
42	1
50	1
52	1
54	1
56	1
67	1
104	1
106	1
672	1
9618	1

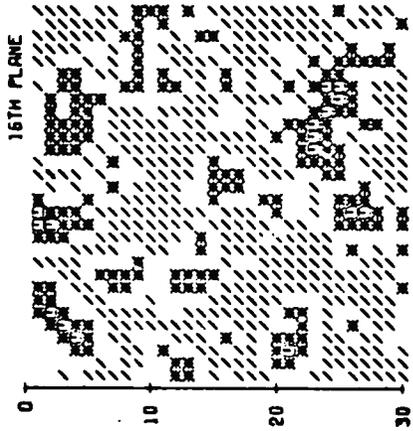
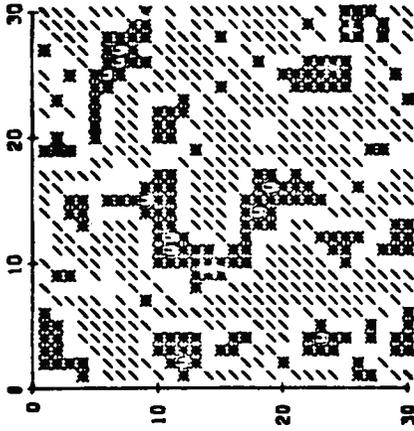
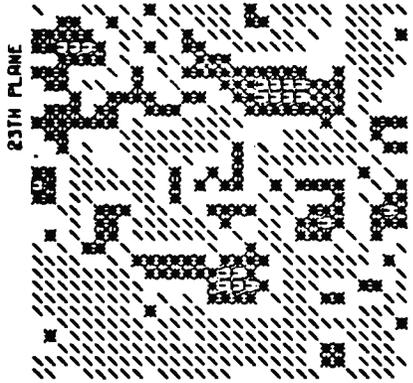
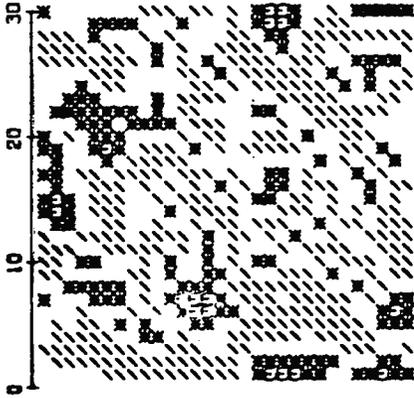


Fig. 7(b)

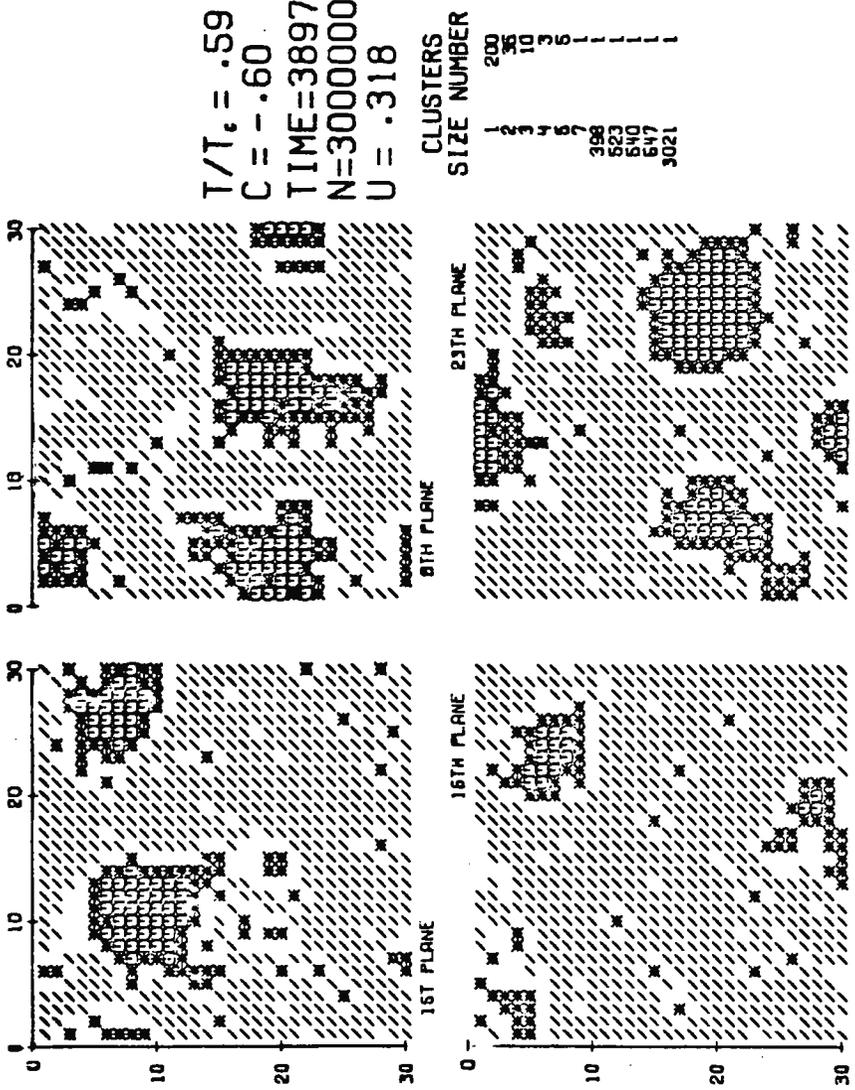
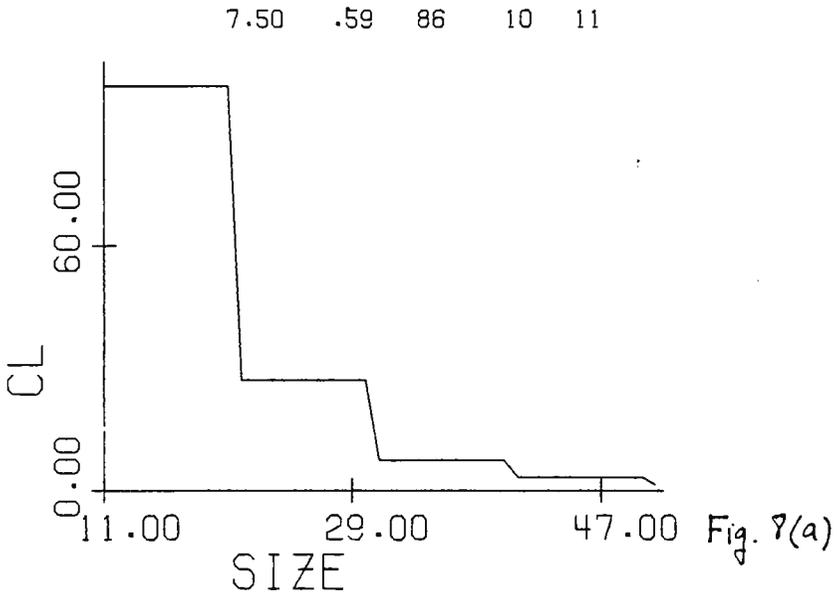


Fig. 7 (c)

Fig. 8 . Histogramas correspondientes a la evolución temporal de la distribución de grupos,  $n_i$  (en los gráficos "CL"), en función del tamaño en el caso de un sistema  $50 \times 50 \times 50$  con  $\varphi = 0.075$  enfriado a la temperatura  $T = 0.59 T_c$ . El gráfico (a) corresponde a  $t = 86$ , (b) es para  $t = 1780$  y (c) para  $t = 5410$ .



7.50 .59 1780 10 11

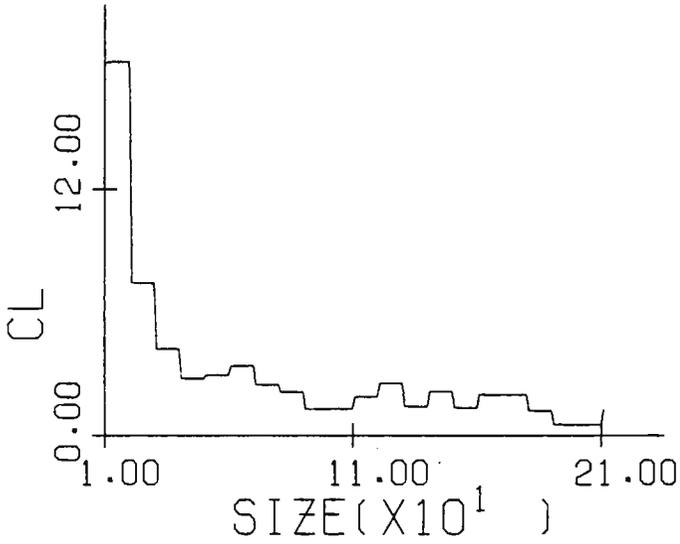


Fig. 8(b)

7.50 .59 5410 10 11

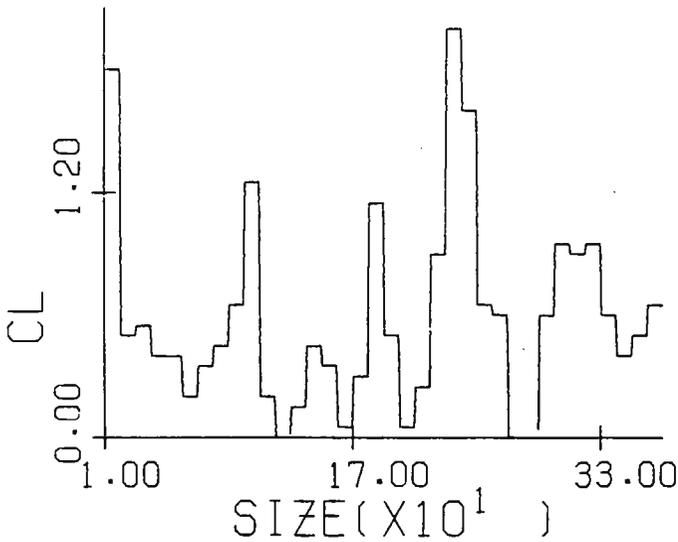


Fig. 8(c)

donde  $\rho_s = 0.0146$  representa la densidad en la misma curva de coexistencia.

Se ha escrito la ecuación (28) en el supuesto de que no existiese un límite de metaestabilidad en el modelo, hipótesis que hoy día no está confirmada. Por otra parte, no resulta fácil dar una explicación teórica al exponente 1.67 en (28) que se sigue de nuestros datos. Por el contrario, es posible justificar usando sencillos argumentos (Marro et al. 1980) una dependencia del tipo  $\tau \propto (\rho - \rho')^{-2/3}$ ; el mejor acuerdo entre esta ecuación y nuestros valores "experimentales" de  $\tau(\rho)$  se obtiene entonces para

$$\rho' = 0.038 \pm 0.007, \quad T = 0.59 T_c \quad (29)$$

que, en consecuencia, podría interpretarse como el límite de metaestabilidad (o curva "spinodal") de nuestro modelo a esa temperatura. Es interesante notar que el valor (29), cuya obtención está muy lejos de ser rigurosa ni definitiva, es consistente con otros estudios independientes del límite de metaestabilidad basados en el análisis de la evolución temporal de la función de estructura y de la distribución de núcleos (Marro et al. 1975, 1979, 1980, Penrose et al. 1978, etc.; véase sección 5.3). En todo caso el valor (29) hay que tomarlo indicativo puesto que la transición entre estados inestables y metaestables parece realizarse de forma muy gradual y nunca se ha detectado una transición abrupta como la que predicen las teorías clásicas o la fórmula  $\tau \propto (\rho - \rho')^{-2/3}$ .

Al comparar nuestros resultados con experimentos y estudios teóricos hemos de recordar que estos últimos se refieren a sistemas de tamaño macroscópico ( $N \rightarrow \infty$ ) de forma que  $k$  se transforma en una variable continua y  $S(k, t)$  en una función

continua de  $k$ . En este límite la suma en (20) se transforma en la integral

$$(2\pi^2)^{-1} \int_0^{k'} \frac{k^2 S_M(k,t) dk}{(1/3)(4\pi k'^3) = (2\pi)^3} = 1 - \bar{c}^2 \quad (30)$$

donde  $S_M(k,t)$  es la función de estructura "macroscópica" con promedio circular. Esta es la función sobre la que queríamos obtener información a partir de las simulaciones numéricas, y la razón por la que se han calculado los momentos

$$k_n(t) = \frac{\sum_{\mu=1}^{\mu_f} k^\mu S(k,t)}{\sum_{\mu=1}^{\mu_f} S(k,t)}, \quad n = 1, 2 \quad (31)$$

con  $\mu_f = 10(L=30)$  o bien  $\mu_f = 14(L=50)$ . Se observa entonces (Marro et al. 1979, 1980) que el cociente  $k_2/k_1^2$  es esencialmente independiente de  $t$ , lo que sugiere que nuestra  $S(k,t)$  con argumento discreto  $k$  podría estar relacionada con una "función de escala" de forma que

$$S(k,t) = b(t) F(k/K(t)) \quad (32)$$

donde  $F(x)$  es una función continua que describe la  $S_M(k,t)$  macroscópica. En consecuencia, si la función  $S_M$  ha de tener propiedades de escala, ha de tenerse  $S_M(k,t) = K^{-3}(t) F(k/K(t))$ . Nótese que se llega a una expresión similar,  $S_M(k,t) = R^{-3} \tilde{F}(k/R)$ , suponiendo que el diámetro  $R$  de los gránulos es la única longitud de escala en el problema (e.g. Furukawa 1979). En estos supuestos, podemos calcular la función  $F(x)$  a partir de la simulación numérica, y comprobar la hipótesis de escala (32), definiendo una función de dos variables

$$F(k/k_1(t); t) \equiv k_1^3(t) S(k,t) / \sum_{\mu=1}^{\mu_f} k^\mu S(k,t) \equiv k_1^3(t) \bar{S}(k,t), \quad (33)$$

y comprobando si  $F(x;t) = F(x)$ , independiente de  $t$ . Como muestra la Fig. 9 en un caso típico, este parece ser el caso si se excluyen los datos correspondientes a la evolución más temprana (e.g.  $t < 1000$  en un experimento que se realizó hasta  $t = 7000$ ), al menos para  $\rho \geq 0.05$  y  $T < T_c$  (Marro et al. 1980). Hasta el momento no ha podido comprobarse si esta propiedad se presenta también en materiales reales, pero es clara la importancia que presenta su análisis experimental y teórico.

## 5. Teorías semifenomenológicas

Los experimentos numéricos descritos en las secciones anteriores han impulsado una serie de desarrollos teóricos "semifenomenológicos" (que incorporan la información obtenida en esas simulaciones) que han supuesto también un claro avance en la interpretación de los experimentos sobre sustancias reales y en nuestro conocimiento de los procesos involucrados.

### 5.1. Desarrollos de Binder y Stauffer

El trabajo de Binder y Stauffer (1974), que supone el proceso físico gobernado por la difusión de grandes gránulos ricos en una de las especies (i.e., "grupos" de átomos  $A$ ) conduce a predicciones muy definidas acerca de los parámetros más característicos del fenómeno.

Sea un "grupo" en el sistema con volumen  $V_g$  que, a bajas temperaturas, será proporcional al "tamaño"  $l$ . De acuerdo con la cinética del modelo (sección 4.1) se verificarán intercambios aleatorios entre partículas  $A$  de la superficie del grupo y partículas  $B$  de los alrededores. Si el grupo es suficientemente compacto, la frecuencia de estos intercambios puede tomarse proporcional a  $v_l^{2/3}$  y suponer que dos intercambios de signo opuesto moverán el centro de masas del grupo en una canti

20.000  
 .591  
 1000.  
 3593.  
 3  
 0

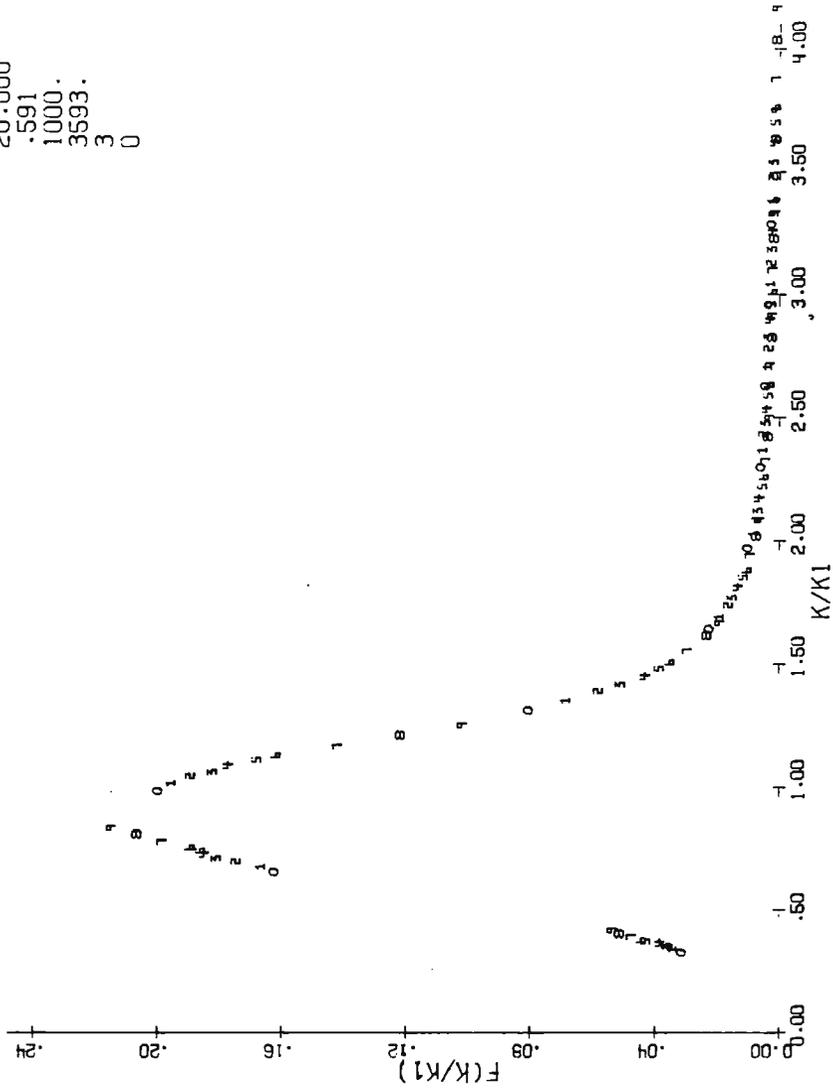


Fig. 9 . Gráfico (generado con la computadora) de la función  $F(x)$  (eje vertical) en función de  $x = k/k_1$  en el caso de un sistema  $30 \times 30 \times 30$  con  $\varphi = 0.20$  enfriado a  $T = 0.59 T_c$  . Cada uno de los números (entre 0 y 9) corresponde a un valor distinto de  $t$  , todos ellos en el rango  $1000 \leq t \leq 3593$  . En consecuencia, la figura nos proporciona la forma de la función  $F(x)$  , independiente del tiempo en el rango indicado.

dad proporcional a  $\sqrt{V_L}$ . Esto sugiere una difusión aleatoria, con un coeficiente de la forma  $D_L \sim (\sqrt{V_L})^2 \cdot V_L^{2/3} = V_L^{-4/3}$ , durante la cual el grupo puede crecer por absorción de otros grupos. Puede suponerse entonces que un grupo que recorra la distancia media entre grupos ( $\sim V_L^{1/3}$ ) en el tiempo  $\Delta t$  crecerá  $\Delta V_L \sim V_L$ , de manera que  $V_L^{2/3} \sim D_L \Delta t$  y  $(dV_L / dt) \sim V_L D_L V_L^{-2/3} \sim V_L^{-1}$ . Así, el volumen crece

$$V_L \sim t^{1/2}, \quad T \ll T_c. \quad (34)$$

Razonamientos dimensionales similares conducen con facilidad (Binder y Stauffer 1974, Marro 1975) a predicciones acerca del comportamiento de la energía del sistema en tres circunstancias diferenciadas ( $T \ll T_c$ ,  $T \simeq T_c$ ,  $T > T_c$ ) y, lo que es más importante aquí, acerca de la evolución temporal de la función de estructura si se hacen hipótesis acerca de la forma general de esta función. Así se obtiene que, designando por  $k_m^{-1}(t)$  la longitud media característica de los clusters (presumiblemente  $k_m(t)$  designaría entonces la posición del máximo de  $S(k,t)$ ), se tiene

$$S(k_m(t), t) \sim k_m(t)^{-3}, \quad T \ll T_c$$

$$k_m(t) \sim t^{-a'}, \quad a' = 1/6, \quad T \ll T_c \quad (35)$$

## 5.2. Análisis de Langer y colaboradores

El trabajo de Langer y colaboradores (Langer 1973, Langer et al. 1975), que también está basado en buena medida en los resultados de los experimentos numéricos, supone una generalización y hace riguroso el descrito en la sección 3.2. Descansa

también en una energía libre funcional de la forma (2), pero constituye una formulación mucho más elaborada del fenómeno basada en la importancia de las fluctuaciones térmicas y de los efectos no-lineales. Las fluctuaciones se tienen en cuenta suponiendo que los movimientos atómicos son consecuencia de la interacción con el sistema de fonones (vibraciones de la red) del material, en el mismo sentido que el modelo de los experimentos numéricos.

En definitiva, se supone que el sistema evoluciona de acuerdo con una ecuación maestra de la forma (13). Definiendo la distribución funcional  $\varphi\{c\}$  en el espacio de funciones  $c(\underline{r})$  donde  $\underline{r}$  se refiere a una pequeña región en el sistema, la teoría transforma aquella ecuación maestra en el límite continuo a

$$\frac{\partial \varphi\{c\}}{\partial t} = - \int d\underline{r} \frac{\delta}{\delta c} \left\{ M \nabla^2 \left[ \frac{\delta F}{\delta c} \varphi + k_B T \frac{\delta \varphi}{\delta c} \right] \right\} \quad (36)$$

Por contracción de esta ecuación, se puede llegar a una expresión de la forma

$$\frac{\partial S(k,t)}{\partial t} = - 2Mk^2 \left[ K k^2 S(k,t) + \Omega(k,t) - k_B T \right], \quad (37)$$

usando la misma notación que en la sección 3.2, con

$$\Omega(k,t) = \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{(n-1)!} \left( \frac{\partial^n f}{\partial c^n} \right)_{c=\bar{c}} S_n(k,t), \quad (38)$$

donde  $S_n$  representa la transformada de Fourier de una función de correlación de orden  $n$ ,  $S_2 \equiv S(k,t)$ .

La ecuación (37) no es cerrada, de manera que es necesario introducir aproximaciones en ella si quiere utilizarse en un cálculo concreto. De hecho, diferentes aproximaciones acerca

de la función  $\Omega$  conducen a las distintas teorías conocidas. Por ejemplo, si se toma  $\Omega = \left[ \partial^2 f(\bar{c}) / \partial \bar{c}^2 \right] S(k,t)$  se obtiene la ecuación de Cook (1970) que tiene esencialmente el mismo comportamiento que la ecuación lineal de Cahn y Hilliard. Langer et al. (1975) toman en sus cálculos  $\Omega = A(t) S(k,t)$ , donde  $A(t)$  depende de  $f(c)$  y de  $S(k,t)$  en una forma fuertemente no lineal (pero es independiente de  $k$ ), obteniendo un sorprendente primer acuerdo con los resultados de algunos experimentos numéricos en el caso de un 50% de átomos A (Marro et al. 1975).

### 5.3. Hacia una teoría cinética

Recientemente se ha venido comprobando que el acuerdo entre el análisis de Langer et al. (1975) y los experimentos numéricos y reales no es tan afortunado en el caso de otras composiciones (distintas del 50%) que tienen más interés práctico. Además ese análisis involucra cálculos aproximados cuya naturaleza no es fácilmente comprensible. En todo caso, la teoría de Langer y colaboradores está siendo sujeta a generalizaciones y mejoras que se muestran muy prometedoras (Kawasaki et al. 1978, Furukawa 1979, Langer and Schwartz 1980, Marro et al. 1980, etc.)

Otros desarrollos (Binder 1977, Penrose et al. 1978, Marro et al. 1980, Buhagiar and Penrose 1980) derivan de las teorías de nucleación comentadas en la sección 3.3 y tratan de plasmar cuantitativamente las ideas cualitativas de la sección 2. En definitiva, se sigue el método de Becker y Döring (1935) que consiste en aplicar teoría cinética al sistema considerado como una mezcla de gránulos de átomos A con diferentes tamaños. Tratamos ahora de describir rápidamente estos desarrollos que pueden encontrarse con más detalle en las referencias citadas arriba.

Lebowitz y Penrose (1977) han encontrado límites supe-

rior e inferior rigurosos para la distribución del equilibrio de gránulos o grupos de átomos  $A$ ,  $n_l$ , en el caso de pequeñas "fugacidades"  $z$  (i.e., pequeñas densidades de átomos  $A$ ). Estos límites son consistentes con la expresión

$$n_l \simeq Q_l z^l, \quad l = 1, 2, \dots \quad (39)$$

donde  $Q_l$  es la "función de partición" correspondiente a los grupos de tamaño  $l$ , definida

$$Q_l = \lim_{L \rightarrow \infty} \sum_{\alpha} \exp \left[ -E(\alpha) / k_B T \right] \quad (40)$$

donde  $E(\alpha)$  es la energía del grupo  $\alpha$ , y la suma está extendida a todos los grupos  $\alpha$  de tamaño  $l$ . Esta función puede calcularse para pequeños valores de  $l$  y, por ejemplo, se tiene en nuestro modelo en el caso  $T = 0.6 T_c$  y  $\varphi = 0.075$ :

$$Q_l / Q_{l+1} \simeq 0.01053 \left[ 1 + 2.415 (l-2)^{-1/3} \right], \quad 3 \leq l \leq 9 \quad (41)$$

con gran exactitud, fórmula que proporciona un método para extrapolar  $Q_l$  para valores  $l > 10$  que son los que más interesan en el estudio de la nucleación y la metaestabilidad.

Al estudiar la dinámica de esos grupos puede comenzarse haciendo la hipótesis (satisfactoria en la etapa de nucleación; c.f. sección 2) de que los únicos procesos que cambian su tamaño son la absorción y emisión de monómeros ( $l=1$ ) por grupos de tamaño arbitrario. Esto es,

$$\frac{dn_l}{dt} = J_{l-1} - J_l \quad (l \geq 2) \quad (42)$$

donde  $J_l$  representa la rapidez neta con que un grupo de tamaño

$l$  se convierte en otro de tamaño  $l+1$ . No es difícil conven-  
cerse entonces (Penrose et al. 1973) de las relaciones

$$J_l = a_l n_l n_1 - b_{l+1} n_{l+1} \quad (l \geq 1) \quad (43)$$

$$n_1 = \varphi - \sum_{l=2}^{\infty} l n_l \quad (44)$$

Estas fórmulas permiten calcular magnitudes tales como la rapi-  
dez de nucleación si se dispone de expresiones para los coefi-  
cientes  $a_l$  y  $b_{l+1}$ . Por "balance detallado" y usando (39)  
se tiene inmediatamente  $b_{l+1} = a_l Q_l / Q_{l+1}$ , y los coeficientes  
 $a_l$  pueden obtenerse considerando la cinética de la interacción  
entre un grupo  $l$  y un monómero. Puesto que, para valores sufi-  
cientemente grandes de  $l$  (los más importantes en nucleación),  
parece (Rao et al. 1976) que el proceso es controlado por difu-  
sión, no es difícil llegar a una expresión  $a_l \approx 0.65(l-2)^{1/3}$ ,  
como se hace en Penrose et al. 1978, apéndice A.

Las estimaciones del orden de magnitud de la rapidez de  
nucleación usando las ecuaciones anteriores resultan estar de  
acuerdo con los experimentos numéricos (sección 4.3.). Por ejem-  
plo, se tiene de (42)-(44), para  $T = 0.59 T_c$ , que los estados  
con  $\varphi < 0.035$  parecen ser metaestables mientras que para  $\varphi > 0.05$   
es dudoso que lo sean. Estas estimaciones concuerdan con el va-  
lor (29) sugerido para el límite de metaestabilidad y contras-  
tan con el valor  $\varphi' = 0.223$  de las teorías del campo medio y con  
el valor  $\varphi' = 0.174$  que sugieren otros análisis (véase, por  
ejemplo, Fig. 1 de Sur et al. 1977).

A partir de la formación de los primeros núcleos, y has-  
ta que éstos llegan a formar gránulos observables, puede supo-  
nerse que el proceso es controlado por transporte, principalmen-  
te de materia, que se realiza por difusión (sección 2). Escri-

biendo (43) en la forma

$$J_l = v_l n_l + 4 \pi D R_l z_l (n_l - n_{l+1}) \quad , \quad (45)$$

donde  $z_l \equiv Q_l / Q_{l+1}$  y  $v_l \equiv 4 \pi D R_l (n_1 - z_l)$ , con  $D$  el coeficiente de difusión para los monómeros y  $R_l$  el radio de un grupo  $l$  (supuesto esférico), puede interpretarse el término  $v_l n_l$  como la rapidez media de crecimiento de los grupos de tamaño  $l$ . El último término en (45) representaría entonces las fluctuaciones alrededor de este valor medio, fluctuaciones que pueden despreciarse para  $l$  grande; se tiene así  $J_l \approx v_l n_l (n_1 - z_l)$ . Usando (41), y definiendo  $l^*$  como el tamaño de un grupo que se encuentra en equilibrio con una concentración  $n_1$  de monómeros,

$$n_1 \approx z_s \left[ 1 + \frac{\text{cte.}}{l^{*3}} \right] \quad , \quad (46)$$

donde  $z_s$  es la concentración de monómeros en el "vapor" saturado, se tiene que la rapidez de crecimiento de un grupo de tamaño  $l$  viene dada en promedio por

$$v_l \equiv \frac{dl}{dt} = A \left[ \left( \frac{l}{l^*} \right)^{1/3} - 1 \right] \quad (47)$$

donde  $A$  es una constante.

Tal como esperábamos (sección 2) (47) predice que los gránulos con tamaño superior a cierto tamaño crítico  $l^*$  tenderán a crecer, mientras que aquéllos con  $l < l^*$  se contraerán y, eventualmente, desaparecerán. Justamente después de la etapa de nucleación es  $l > l^*$  de manera que el gránulo crece. Pero este crecimiento se hace a expensas de los monómeros, luego  $n_1$  disminuirá y, por tanto (ecuación (46)),  $l^*$  aumentará. En consecuencia, un gránulo está siempre expuesto a quedarse por debajo del

tamaño crítico y, así, a desaparecer con el tiempo.

En las últimas etapas del proceso ( $l$  grande) puede interpretarse  $l$  como una variable continua. Además, las ecuaciones anteriores pueden simplificarse aceptando la sugerencia (Lifshitz and Slyozov 1961), confirmada en los experimentos numéricos, de que en esas etapas es

$$d l^* / dt = K = \text{cte.} \quad (48)$$

Puede entonces usarse  $l^*$  como variable temporal y resolver la ecuación diferencial resultante de (42),

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial l} (-v c), \quad v = A \left[ \left( \frac{l}{l^*} \right)^{1/3} - 1 \right], \quad (49)$$

por el método de características, llegando a

$$n = \frac{\partial g}{\partial l}, \quad g(l, l^*) = \Psi \left[ l n l^* + \phi(l/l^*) \right] \quad (50)$$

donde  $\Psi$  es una función arbitraria y  $\phi$  está definida

$$\phi(x) = \int_0^x \frac{dx}{x - Cx^{1/3} + C}, \quad C = A / K. \quad (51)$$

Además, la función  $\Psi$  puede determinarse exigiendo que el sistema está bien separado en dos fases (por una parte monómeros que constituyen la fase "vapor", y por otra parte la fase "líquida" constituida por gránulos intermedios y grandes), que el número de partículas en estas fases es prácticamente constante, y que la densidad de monómeros es prácticamente despreciable. En estas condiciones, que se verifican con gran aproximación en la última etapa en el caso de los experimentos numéricos, se tiene

$$\Psi(x) = \text{cte} \cdot e^{-x} \quad (52)$$

de donde

$$g(l, l^*) = \text{cte} \cdot \exp \left[ -\phi(l/l^*) \right] / l^* \quad (53)$$

Hemos resuelto numéricamente estas ecuaciones con parámetros correspondientes a nuestro modelo, y los resultados han sido comparados con simulaciones numéricas (para  $T = 0.59 T_c$ ,  $\rho = 0.075$ ; en la actualidad se están estudiando otras densidades), obteniendo un acuerdo notable. Por ejemplo, como comprobación de la teoría anterior pueden compararse los valores teóricos y observados para  $\phi(x)$ :

x	0.01	0.03	0.05	0.07	0.09	0.11
$\phi(x)$ , teoría	0.19	0.59	1.10	1.64	2.15	2.61
$\phi(x)$ "experimento"	0.20	0.61	1.07	1.62	2.23	2.57

Por supuesto, existen algunas discrepancias que todavía han de ser explicadas, y esta teoría tan sencilla es susceptible de mejoras. Por ejemplo, las observaciones experimentales tomadas en conjunto requieren una función  $\Psi$  de la forma

$$\Psi(x) = c_0 e^{-x} - c_1 e^{-4x/3} - c_2 e^{-5x/3}, \quad (54)$$

donde sólo es lícito quedarse con el primer término, como se ha ce en (52), en los últimos pasos de la etapa de agrupamiento. También, para que converja la integral correspondiente a la fase líquida en la ecuación continua correspondiente a (44),

$$n_1 = \xi - \int_0^{\infty} l n dt \quad (55)$$

es necesario tener  $C = A / K = 6.75$  en la definición de  $\phi$ . Por el contrario, los experimentos numéricos conducen a  $C \simeq 4$ , sugiriendo que los resultados teóricos anteriores no pueden extrapolarse a  $l$  arbitrariamente grande.

Las ideas anteriores también se confirman en el caso de algunos experimentos de difracción de Rayos X y microscopía electrónica; por ejemplo en los de Ardell et al. (1969) referidos a la aleación Ni-Al, y los de Datta y Soffa (1976) que se refieren a Cu-Ti. Es notable el hecho de que tomando datos de estos trabajos también se consigue el mejor acuerdo con  $C \simeq 4$ .

## 6. Conclusión

Se ha discutido el problema de la formación de núcleos y gránulos de la fase minoritaria cuando se enfría rápidamente una mezcla binaria, por ejemplo una aleación del tipo Al-Zn. Se trata de un caso típico de transición de fase en el que interesa la relajación del sistema desde un estado homogéneo que no es de equilibrio (e.g. aleación fundida, sustancia ferromagnética, vapor de agua, ... cuyas temperaturas acaban de ser descendidas repentinamente).

Existen teorías metalúrgicas (fenomenológicas) y de campo medio que presentan serias discrepancias con los experimentos más fiables de dispersión de rayos X y neutrones lentos, ( y con los experimentos de microscopía electrónica ). Sin embargo, no es fácil concluir definitivamente acerca del significado de esas discrepancias puesto que los experimentos correspondientes son de muy difícil realización, y suelen presentarse en los materiales reales efectos competitivos que oscurecen el

fenómeno en estudio.

La situación resulta ser extraordinariamente apropiada para la realización de simulaciones o "experimentos" numéricos sobre un modelo ideal apropiado utilizando las llamadas técnicas Monte Carlo que hacen un uso extensivo de números (seudo-) aleatorios. Hemos descrito el modelo y las técnicas utilizadas para simular su evolución temporal; modelo y técnicas están basados en los principios de la Física y tratan de reproducir el comportamiento de un sistema real en el que sólo se verificase el proceso cuyo estudio interesa. Los resultados que se obtienen en estas simulaciones presentan gran similitud, incluso cuantitativa (cuando se usan los parámetros apropiados), con algunas observaciones en sistemas reales. En todo caso, las discrepancias entre unas y otras han podido ser justificadas. Concluimos entonces que el modelo, y la simulación de su evolución temporal, captan las características físicas esenciales de los procesos que ocurren en una mezcla binaria real cuando es enfriada.

Si se admite esta conclusión, ha de admitirse que toda teoría que trate de describir esos procesos reales ha de ser capaz también de describir cuantitativamente el comportamiento de nuestro modelo. En consecuencia, el modelo constituye una comprobación excelente de las teorías, tal como hemos mostrado a lo largo de este trabajo. Más importante todavía, dada la flexibilidad del modelo éste puede usarse para identificar las etapas físicas más importantes del fenómeno que han de ser incorporadas en la teoría. Y, en efecto, hemos mostrado la forma de construir una teoría semifenomenológica, que incorpora nuestros conocimientos obtenidos a partir de las simulaciones, y que constituye un primer paso importante en la formulación precisa de estos fenómenos.

En definitiva, la realización de simulaciones numéricas ha permitido el desarrollo de los primeros pasos de una teoría apropiada que mejora notablemente las anteriores. Se ha llegado así a un mejor conocimiento de los procesos físicos más importantes que tienen lugar después del enfriamiento rápido de cierto tipo de aleaciones binarias: Al-Zn, Cu-Ti, Ni-Si Au-Pt, Ni-Al, etc. Este estudio tiene pues trascendencia también en la manipulación de las propiedades de aleaciones con importantes aplicaciones en la industria. El método desarrollado en este trabajo, en particular la realización de "experimentos" numéricos del tipo general descrito, puede conducir a progresos similares en otros problemas de la Física, teórica o aplicada, e incluso en otras disciplinas.



Referencias

- Ardell, A. Nuttall and Nicholson, R. (1969), The Mechanics of Phase Transitions in Solids, Institute of Metals, London.
- Becker, R. and Döring (1935), Ann. der Phys. 24, 719.
- Binder, K. (1972), Physica, 58, 62.
- Binder, K. (1977), Phys. Rev. B 15, 4425.
- Binder, K. (1978), Monte Carlo Methods in Statistical Physics Springer-Verlag, Berlin.
- Binder, K., Billotet, C. and Miold, P. (1978), Z. Phys. B 30, 183.
- Binder, K., Kalos, M., Lebowitz, J. and Marro, J. (1979), Advances in Colloid and Interface Science, 10, 173.
- Binder, K. and Stauffer, D. (1974), Phys. Rev. Lett. 33, 1006.
- Buhagiar, A. and Penrose, O. (1980), preprint.
- Butler, E.P. and Thomas, G. (1970), Acta Met. 18, 347
- Cahn, J. W. (1968), Trans. Metl. Soc. AIME 242, 166.
- Cassandro, M. and Olivieri, E. (1977), J. Stat.Phys. 17, 229.
- Cook, H.E. (1970), Acta Met. 18, 297.
- Datta, A. and Soffa, W. (1976), Acta Metall, 24, 987.
- Furukawa, H. (1979), Phys. Rev. Lett. 43, 136.
- Gerold, V. (1967) in Small-Angle X-Ray Scattering, H. Brumberger ed., Gordon and Breach, N.Y.
- Guyot, P. (1979), comunicación privada.
- Hillert, M. (1961), Acta Met. 9, 525.
- Hilliard, J.E. (1970), in Phase Transformations, H.I. Aaronson ed., Am.Soc. Met., Metals Park, Ohio.
- Holley, R. (1974), Rocky Mountain J. Math.
- Kawasaki, K., Yalabick, M. and Gunton, J. (1978), Phys. Rev.

- 17, 455.
- Langer, J.S. (1967), Ann. Phys. 41, 108.
- Langer, J.S. (1973), Acta Met. 21, 1649
- Langer, J.S. et al. (1975), Phys. Rev. A 11, 1417.
- Langer, J.S. and Schwartz, A. (1980), preprint.
- Laslaz, G. and P. Guyot (1977), Acta Met. 25, 277.
- Lebowitz, J. and Penrose, O. (1977), J. Stat. Phys. 16, 363.
- Lifshitz, I.M. and Slyozov, V.V. (1961), J. Phys. Chem. Solids 19, 35.
- Marro, J. (1975), On the Kinetics of Phase Transitions in Binary Alloys, Ph.D. Thesis, New York, University Microfilms, Ann Arbor, Michigan 1976.
- Marro, J., Bortz, A., Kalos, M. and Lebowitz, J. (1975), Phys. Rev. B 12, 2000.
- Marro, J., Lebowitz, J. and Kalos, M. (1979), Phys. Rev. Letters, 43, 282.
- Marro, J., Lebowitz, J. and Kalos, M. (1980), preprint.
- Mruzik, M., Abraham, F. and Pound, G. (1978), IBM preprint.
- Oriani, R.A. (1964), Acta Met. 12, 1399.
- Penrose, O. (1978), in Stochastic Processes in nonequilibrium Systems, (Procc. Sitges Int. Sch. of Stat. Mech.), Springer-Verlag, Berlin.
- Penrose, O. and Lebowitz, J.L. (1971), J. Stat. Phys. 3, 211.
- Penrose, O., Lebowitz, J., Marro, J., Kalos, M. and Sur, A. (1978), J. Stat. Phys. 19, 243.
- Rao, M., Marro, J. and Kalos, M. (1976), Phys. Rev. B13, 7325.
- Richter et al. (1974), Z. Metallide, 65, 32.
- Rundman, K.B. and Hilliard, J.E. (1967), Acta Met. 15, 1025.
- Speich, G.R. and Oriani, R.A. (1965), Trans, AIME 233, 623.
- Stanley, H.E. (1971), Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena, Clarendon Press, Oxford.

- Sur, A., Lebowitz, J., Marro, J. and Kalos, M. (1977), Phys. Rev. B15, 3014.
- Sur, A., Lebowitz, J., Marro, J., Kalos, M. and Kirkpatrick, S. (1976), J. Stat. Phys. 15, 345.
- Wagner, C. (1961), Z. Electrochem. 65, 81.
- Wong, N. and Knobler, C. (1977), J. Chem.Phys. 66, 4707.



FUNDACION JUAN MARCH  
SERIE UNIVERSITARIA

**TITULOS PUBLICADOS**

**Serie Marrón**

(Filosofía, Teología, Historia, Artes Plásticas, Música, Literatura y Filología)

- |   |   |
|---|---|
| 1 Fierro, A.:<br>Semántica del lenguaje religioso.  | 60 Alcalá Galvé, A.:<br>El sistema de Servet.   |
| 10 Torres Monreal, F.:<br>El teatro español en Francia (1935-1973).   | 61 Mourão-Ferreira, D., y Ferreira, V.:<br>Dos estudios sobre literatura portuguesa contemporánea.                  |
| 12 Curto Herrero, F. Fco.:<br>Los libros españoles de caballerías en el siglo XVI.                          | 62 Manzano Arjona, M.ª:<br>Sistemas Intermedios.  |
| 14 Valle Rodríguez, C. del:<br>La obra gramatical de Abraham Ibn Ezra.                                      | 67 Acero Fernández, J. J.:<br>La teoría de los juegos semánticos. Una presentación.                                 |
| 16 Solís Santos, C.:<br>El significado teórico de los términos descriptivos.                                | 68 Ortega López, M.:<br>El problema de la tierra en el expediente de Ley Agraria.                                   |
| 18 García Montalvo, P.:<br>La imaginación natural (estudios sobre la literatura fantástica norteamericana). | 70 Martín Zorraquino, M.ª A.:<br>Construcciones pronominales anómalas.  |
| 21 Durán-Lóriga, M.:<br>El hombre y el diseño industrial.   | 71 Fernández Bastarreche, F.:<br>Sociología del ejército español en el siglo XIX.                                   |
| 32 Acosta Méndez, E.:<br>Estudios sobre la moral de Epicuro y el Aristóteles esotérico.                     | 72 García Casanova, J. F.:<br>La filosofía hegeliana en la España del siglo XIX.                                    |
| 40 Estefanía Álvarez, M.ª del D. N.:<br>Estructuras de la épica latina.                                     | 73 Meya Llopart, M.:<br>Procesamiento de datos lingüísticos. Modelo de traducción automática del español al alemán. |
| 53 Herrera Hernández, M.ª T.:<br>Compendio de la salud humana de Johannes de Ketham.                        | 75 Artola Gallego, M.:<br>El modelo constitucional español del siglo XIX.   |
| 54 Flaquer Montequí, R.:<br>Breve introducción a la historia del Señorío de Bultrago.                       | 77 Almagro-Gorbea, M., y otros:<br>C-14 y Prehistoria de la Península ibérica.                                      |

- 94 Falcón Márquez, T.:  
**La Catedral de Sevilla.**
- 98 Vega Cernuda, S. D.:  
**J. S. Bach y los sistemas contrapuntísticos.**
- 100 Alonso Tapia, J.:  
**El desorden formal de pensamiento en la esquizofrenia.**
- 102 Fuentes Florido, F.:  
**Rafael Cansinos Assens (novelista, poeta, crítico, ensayista y traductor).**
- 110 Pitarch, A. J., y Dalmases Balañá, Nuria:  
**El diseño artístico y su influencia en la industria (arte e industria en España desde finales del siglo XVII hasta los inicios del XX).**
- 113 Contreras Gay, J.:  
**Problemática militar en el interior de la península durante el siglo XVII. El modelo de Granada como organización militar de un municipio.**
- 116 Laguillo Menéndez-Tolosa, R.:  
**Aspectos de la realeza mítica: el problema de la sucesión en Grecia antigua.**
- 117 Janés Nadal, C.:  
**Vladimir Holan. Poesía.**
- 118 Capel Martínez, R. M.ª:  
**La mujer española en el mundo del trabajo. 1900-1930.**
- 119 Pere Julià:  
**El formalismo en psicolingüística: Reflexiones metodológicas.**
- 126 Mir Curcó, C.:  
**Elecciones Legislativas en Lérida durante la Restauración y la II República: Geografía del voto.**

### Serie Verde

(Matemáticas, Física, Química, Biología, Medicina)

- 2 Mulet, A.:  
**Calculador en una operación de rectificación discontinua.**
- 4 Santiuste, J. M.:  
**Combustión de compuestos oxigenados.**
- 5 Vicent López, J. L.:  
**Películas ferromagnéticas a baja temperatura.**
- 7 Salvá Lacombe, J. A.:  
**Mantenimiento del hígado dador in vitro en cirugía experimental.**
- 8 Plá Carrera, J.:  
**Estructuras algebraicas de los sistemas lógicos deductivos.**
- 11 Drake Moyano, J. M.:  
**Simulación electrónica del aparato vestibular.**
- 19 Purroy Unanua, A.:  
**Estudios sobre la hormona Natriurética.**
- 20 Serrano Molina, J. S.:  
**Análisis de acciones miocárdicas de bloqueantes Beta-adrenérgicos.**
- 22 Pascual Acosta, A.:  
**Algunos tópicos sobre teoría de la información.**
- 25 I Semana de Biología:  
**Neurobiología.**
- 26 I Semana de Biología:  
**Genética.**
- 27 I Semana de Biología:  
**Genética.**
- 28 Zugastl Arbizu, V.:  
**Analizador diferencial digital para control en tiempo real.**
- 29 Alonso, J. A.:  
**Transferencia de carga en aleaciones binarias.**
- 30 Sebastián Franco, J. L.:  
**Estabilidad de osciladores no sinusoidales en el rango de microondas.**
- 39 Blasco Olcina, J. L.:  
**Compacidad numerable y pseudocompacidad del producto de dos espacios topológicos.**
- 44 Sánchez Rodríguez, L.:  
**Estudio de mutantes de saccharomyces cerevisiae.**
- 45 Acha Catalina, J. I.:  
**Sistema automático para la exploración del campo visual.**
- 47 García-Sancho Martín, F. J.:  
**Uso del ácido salicílico para la medida del pH Intracelular.**

- 48 García García, A.:  
**Relación entre iones calcio, fármacos ionóforos y liberación de noradrenalina.**
- 49 Trillas, E., y Alsina, C.:  
**Introducción a los espacios métricos generalizados.**
- 50 Pando Ramos, E.:  
**Síntesis de antibióticos aminoglicosídicos modificados.**
- 51 Orozco, F., y López-Fanjul, C.:  
**Utilización óptima de las diferencias genéticas entre razas en la mejora.**
- 52 Gallego Fernández, A.:  
**Adaptación visual.**
- 55 Castellet Solanas, M.:  
**Una contribución al estudio de las teorías de cohomología generalizadas.**
- 56 Sánchez Lazo, P.:  
**Fructosa 1,6 Bisfosfatasa de hígado de conejo: modificación por proteasas lisosomales.**
- 57 Carrasco Llamas, L.:  
**Estudios sobre la expresión genética de virus animales.**
- 59 Afonso Rodríguez, C. N.:  
**Efectos magneto-ópticos de simetría par en metales ferromagnéticos.**
- 63 Vidal Costa, F.:  
**A la escucha de los sonidos cerca de  $T_\lambda$  en el  $4He$  líquido.**
- 65 Andréu Morales, J. M.:  
**Una proteína asociada a membrana y sus subunidades.**
- 66 Blázquez Fernández, E.:  
**Desarrollo ontogénico de los receptores de membrana para Insulina y glucagón.**
- 69 Vallejo Vicente, M.:  
**Razas vacunas autóctonas en vías de extinción.**
- 76 Martín Pérez, R. C.:  
**Estudio de la susceptibilidad magnetoeléctrica en el  $Cr_2O_3$  policristalino.**
- 80 Guerra Suárez, M.ª D.:  
**Reacción de Amidas con compuestos organoaluminílicos.**
- 82 Lamas de León, L.:  
**Mecanismo de las reacciones de iodación y acoplamiento en el tiroides.**
- 84 Repollés Moliner, J.:  
**Nitrosación de aminas secundarias como factor de carcinogénesis ambiental.**
- 86 Il Semana de Biología:  
**Flora y fauna acuáticas.**
- 87 Il Semana de Biología:  
**Botánica.**
- 88 Il Semana de Biología:  
**Zoología.**
- 89 Il Semana de Biología:  
**Zoología.**
- 91 Viéitez Martín, J. M.:  
**Ecología comparada de dos playas de las Rías de Pontevedra y Vigo.**
- 92 Cortijo Mérida, M., y García Blanco, F.:  
**Estudios estructurales de la glucógeno fosforilasa b.**
- 93 Agullar Benítez de Lugo, E.:  
**Regulación de la secreción de LH y prolactina en cuadros anovulatorios experimentales.**
- 95 Bueno de las Heras, J. L.:  
**Empleo de polielectrolitos para la floculación de suspensiones de partículas de carbón.**
- 96 Núñez Álvarez, C., y Ballester Pérez, A.:  
**Lixiviación del cinabrio mediante el empleo de agentes complejantes.**
- 101 Fernández de Heredia, C.:  
**Regulación de la expresión genética a nivel de transcripción durante la diferenciación de Artemia salina.**
- 103 Guix Pericas, M.:  
**Estudio morfométrico, óptico y ultraestructural de los inmunocitos en la enfermedad celíaca.**
- 105 Llobera i Sande, M.:  
**Gluconeogénesis «in vivo» en ratas sometidas a distintos estados tiroideos.**

- 106 Usón Finkenzeller, J. M.:  
**Estudio clásico de las correcciones radiactivas en el átomo de hidrógeno.**
- 107 Gallán Jiménez, R.:  
**Teoría de la dimensión.**
- 111 Obregón Perea, J. M.ª:  
**Detección precoz del hipotiroidismo congénito.**
- 115 Cacicedo Egües, L.:  
**Mecanismos moleculares de acción de hormonas tiroideas sobre la regulación de la hormona tirótrópica.**
- 121 Rodríguez García, R.:  
**Caracterización de lisozimas de diferentes especies.**
- 122 Carravedo Fantova, M.:  
**Introducción a las Orquídeas Españolas.**
- 125 Martínez-Almoyna Rullán, C.:  
**Contribución al estudio de la Manometría Ano-rectal en niños normales y con alteraciones de la continencia anal.**

### **Serie Roja**

(Geología, Ciencias Agrarias, Ingeniería, Arquitectura y Urbanismo)

- 3 Velasco, F.:  
**Skarns en el batolito de Santa Olalla**
- 6 Alemán Vega, J.:  
**Flujo inestable de los polímeros fundidos.**
- 9 Fernández-Longoria Pinazo, F.:  
**El fenómeno de inercia en la renovación de la estructura urbana.**
- 13 Fernández García, M.ª P.:  
**Estudio geomorfológico del Macizo Central de Gredos.**
- 15 Ruiz López, F.:  
**Proyecto de inversión en una empresa de energía eléctrica.**
- 23 Bastarache Alfaro, M.:  
**Un modelo simple estático.**
- 24 Martín Sánchez, J. M.:  
**Moderna teoría de control: método adaptativo-predictivo.**
- 31 Zapata Ferrer, J.:  
**Estudio de los transistores FET de microondas en puerta común.**
- 33 Ordóñez Delgado, S.:  
**Las Bauxitas españolas como mena de aluminio.**
- 35 Juvé de la Barreda, N.:  
**Obtención de series aneuploides en variedades españolas de trigo común.**
- 36 Alarcón Álvarez, E.:  
**Efectos dinámicos aleatorios en túneles y obras subterráneas.**
- 38 Lasa Dolhagaray, J. M., y Silván López, A.:  
**Factores que influyen en el espigado de la remolacha azucarera.**
- 41 Sandoval Hernández, F.:  
**Comunicación por fibras ópticas.**
- 42 Pero-Sanz Elorz, J. A.:  
**Representación tridimensional de texturas en chapas metálicas del sistema cúbico.**
- 43 Santiago-Alvarez, C.:  
**Virus de insectos: multiplicación, aislamiento y bioensayo de Baculovirus.**
- 46 Ruiz Altisent, M.:  
**Propiedades físicas de las variedades de tomate para recolección mecánica.**
- 58 Serradilla Manrique, J. M.:  
**Crecimiento, eficacia biológica y variabilidad genética en poblaciones de dípteros.**
- 64 Farré Muntaner, J. R.:  
**Simulación cardiovascular mediante un computador híbrido.**
- 79 Fraga González, B. M.:  
**Las Giberelinas. Aportaciones al estudio de su ruta biosintética.**
- 81 Yáñez Parareda, G.:  
**Sobre arquitectura solar.**
- 83 Díez Viejobueno, C.:  
**La Economía y la Geomatemática en prospección geoquímica.**
- 90 Pernas Galí, F.:  
**Master en Planificación y Diseño de Servicios Sanitarios.**

- 97 Joyanes Pérez, M.<sup>a</sup> G.:  
**Estudios sobre el valor nutritivo de la proteína del mejillón y de su concentrado proteico.**
- 99 Fernández Escobar, R.:  
**Factores que afectan a la polinización y cuajado de frutos en olivo (*Olea europaea* L.).**
- 104 Oriol Marfá I Pagés, J.:  
**Economía de la producción de flor cortada en la Comarca de el Mesme.**
- 109 García del Cura, M.<sup>a</sup> A.:  
**Las sales sódicas, calcosódicas y magnésicas de la cuenca del Tajo.**
- 112 García-Arenal Rodríguez, F.:  
**Mecanismos de defensa activa en las plantas ante los patógenos. Las Fitalexinas en la interacción *Phaseolus vulgaris*-*Botrytis cinerea*.**
- 114 Santos Guerra, A.:  
**Contribución al conocimiento de la flora y vegetación de la isla de Hierro (Islas Canarias).**
- 120 Vendrell Saz, M.:  
**Propiedades ópticas de minerales absorbentes y su relación con las propiedades eléctricas.**
- 123 Pulido Bosch, A.:  
**Datos hidrogeológicos sobre el borde occidental de Sierra Nevada.**

### Serie Azul

#### (Derecho, Economía, Ciencias Sociales, Comunicación Social)

- 17 Ruiz Bravo, G.:  
**Modelos econométricos en el enfoque objetivos-instrumentos.**
- 34 Durán López, F.:  
**Los grupos profesionales en la prestación de trabajo: obreros y empleados.**
- 37 Lázaro Carreter, F., y otros:  
**Lenguaje en periodismo escrito.**
- 74 Hernández Lafuente, A.:  
**La Constitución de 1931 y la autonomía regional.**
- 78 Martín Serrano, M., y otros:  
**Seminario sobre Cultura en Periodismo.**
- 85 Sirera Oliag, M.<sup>a</sup> J.:  
**Las enseñanzas secundarias en el País Valenciano.**
- 108 Orizo, F. A.:  
**Factores socio-culturales y comportamientos económicos.**
- 124 Roldán Barber, H.:  
**La naturaleza jurídica del estado de necesidad en el Código Penal Español: crítica a la teoría de la exigibilidad de la conducta adecuada a la norma.**



