

ESTUDIO DE LA SEGREGACION INTERGRANULAR EN SOLIDOS

N. Tapia-Huanambal*, S.H Lin.**, R.W. Carpenter **

*Universidad Nacional Mayor de San Marcos - Facultad de Química e Ingeniería Química
Departamento de Fisicoquímica, Av. Venezuela s/n Lima - Perú

Universidad Peruana Cayetano Heredia. Departamento de Química
Av. Honorio Delgado 430 Lima 31 - Perú

**Center of Solid State Science of ARIZONA STATE UNIVERSITY
Tempe, AZ - 85261-1604. USA

Summary- The study of surface segregation phenomena is an important field of material science. This phenomena plays an active role in modifying materials properties which are important to many sectors of industry (adhesion of thin films in electronic devices, fatigue, corrosion of metals, etc.). In this work, we shall present the statistical thermodynamic treatment of grain boundary segregation for one-component case and the two-component case.

Key words : Grain boundary segregation in solid.

Resumen- La investigación del fenómeno de segregación intergranular en los sólidos es una área muy importante de la ciencia de materiales. Este fenómeno juega un rol activo en la modificación de las diferentes propiedades que poseen los materiales, las cuales son muy importantes para muchas industrias (la adhesión de películas delgadas en la industria de aparatos electrónicos, la fatiga y la corrosión interna de los metales, etc.). En este trabajo presentamos un tratamiento termodinámico estadístico del fenómeno de segregación intergranular para sistemas formados por uno y dos componentes.

Palabras Clave : Segregación intergranular en sólidos.

INTRODUCCION

El estudio del fenómeno de la segregación intergranular en la interfase sólido-sólido es muy importante para poder entender las propiedades de los diferentes materiales. Los materiales, tales como aceros, aleaciones, cerámicas, plásticos, catalizadores y diferentes materiales compuestos están formados por la agrupación de cientos de miles de partículas coloidales (microcristales cuyas dimensiones lineales oscilan entre 10^{-4} a 10^{-6} cm) . Las propiedades de los materiales dependen en gran medida del tamaño, forma e interacciones entre los microcristales que lo forman . A partir de

los datos experimentales se sabe que a altas temperaturas, los átomos que forman las redes cristalinas de los microcristales pueden migrar hacia la interfase, dando lugar al fenómeno de segregación intergranular. Este fenómeno da origen a la formación de capas en la interfase de átomos neutros o ionizados (doble capa eléctrica). La formación de estas capas conduce a una transformación dramática de las propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas y magnéticas de los materiales. El proceso de migración de los átomos hacia la interface también da origen al fenómeno de corrosión interna de los materiales, el cual es muy difícil de evitar, porque depende de las técnicas de

preparación de los materiales. La corrosión interna se manifiesta a través de las fisuras en la estructura de los materiales.

El estudio experimental del fenómeno de segregación intergranular se ha incrementado últimamente debido al gran desarrollo de las diferentes técnicas espectroscópicas aplicadas al estudio de las superficies e interfases¹⁻⁵. Sin embargo es necesario señalar, que desde el punto de vista teórico todavía no existen modelos que nos permitan describir el citado fenómeno en un amplio rango de la variación de los parámetros termodinámicos. Es por eso que en el presente trabajo a base de los métodos de la termodinámica-estadística se ha propuesto un modelo, que permite describir adecuadamente el fenómeno de segregación intergranular. A base de este modelo se han obtenido ecuaciones que permiten determinar la concentración de los diferentes componentes tanto en la interfase como en la fase volumétrica.

MODELO ESTADISTICO

En el presente modelo así como en el caso del modelo de McLean¹ se propone que P_i átomos del componente i se encuentran distribuidos en N sitios de la red cristalina y g_i átomos del mismo componente se encuentran distribuidos en n sitios en la interfase. Por tanto, la función de partición Z del sistema (fase volumétrica mas la interfase) se expresa a través de la siguiente ecuación:

$$Z = Q_v Q_s \quad (1.1)$$

Donde Q_v y Q_s representan a las funciones de partición de la fase volumétrica y de la interfase respectivamente. Por consiguiente, la función de Helmholtz para el citado sistema será

$$F = -kT \ln Z \quad (1.2)$$

A partir de estas ecuaciones es fácil obtener las expresiones para los potenciales químicos de los diferentes componentes que forman parte de la fase volumétrica y de la interfase a través de la siguiente relación:

$$\mu_{i(v)} = (dF / d P_i), \quad \mu_{i(s)} = (dF / d g_i) \quad (1.3)$$

Por otro lado, a partir de las condiciones correspondientes al estado de equilibrio termodinámico para sistemas heterogéneos, cuando la temperatura y la presión se mantienen constantes se tiene:

$$dF = 0 \quad \text{y} \quad \mu_{i(v)} = \mu_{i(s)} \quad (1.4)$$

Para poder utilizar estas ecuaciones en el estudio de la interfase sólido-sólido es necesario contar con expresiones adecuadas para las funciones de partición correspondientes a las fases volumétrica e interfase respectivamente. En el presente trabajo van a utilizar la aproximación de Bragg-Williams⁵⁻⁶ para las funciones de partición

I. PARA UN SOLO COMPONENTE

En este caso consideremos que de los N sitios disponibles en la fase volumétrica P sitios están ocupados y $(N-P)$ sitios estarán libres. En la interfase de los n sitios disponibles tendremos g sitios ocupados y $(n - g)$ sitios libres. Por tanto, la aproximación de Bragg Williams para las funciones de partición será:

$$Q_v = q_v^P (N! / (N - P)! P!) \exp(-\Delta E / kT) \quad (2.1)$$

$$Q_s = q_s^g (n! / (n-g)! g!) \exp(-\Delta \epsilon / kT) \quad (2.2)$$

Donde q_v y q_s representan a las funciones de partición individuales de los átomos en las fases volumétrica e interfase respectivamente, ΔE y $\Delta \epsilon$ representan las energías de interacción entre los átomos en la fase volumétrica y en la interfase. Estas energías considerando los lugares no ocupados en la fase volumétrica y en la interfase se calculan de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\Delta E = P_{AA} E_{AA} + P_{Ah} E_{Ah} + P_{hh} E_{hh} \quad (2.3)$$

Donde P_{AA} , P_{Ah} y P_{hh} denotan el número de interacciones par entre los átomos A-A, entre un átomo y un lugar vacío A-h y entre los lugares vacíos h-h, este número se puede calcular a partir de las siguientes relaciones:

$$z_v P_A = 2 P_{AA} + P_{Ah} \quad (2.4)$$

$$z_v P_h = z_v (N - P) = 2 P_{hh} + P_{Ah} \quad (2.5)$$

donde z_v representa al número de coordinación (número de átomos que rodean a un átomo central) en la fase volumétrica. Colocando las ecuaciones (2.4) y (2.5) en la ecuación (2.3) obtenemos:

$$\Delta E = P_{Ah} E_{Ah}^* + \frac{1}{2} z_v P_A E_{AA} + \frac{1}{2} z_h P_h E_{hh} \quad (2.6)$$

donde :

$$E_{Ah}^* = E_{Ah} - \frac{1}{2} (E_{AA} + E_{hh}) \quad (2.7)$$

Para la interfase se tiene una ecuación similar :

$$\Delta \varepsilon = g_{AA} \varepsilon_{AA} + g_{Ah} \varepsilon_{Ah} + g_{hh} \varepsilon_{hh} \quad (2.8)$$

donde g_{AA} , g_{Ah} y g_{hh} representa el número de interacciones par entre los átomos A-A , entre un átomo A y un lugar vacío A-h y entre los lugares vacíos h-h en la interfase . Este número de interacciones se puede calcular a través de las siguientes ecuaciones :

$$z_s g_A = 2 g_{AA} + g_{Ah} \quad (2.9)$$

$$z_s g_h = z_s (n - g_A) = 2 g_{hh} + g_{Ah} \quad (2.10)$$

donde z_s representa el número de coordinación correspondiente a la interfase . Colocando las ecuaciones (2.9) y (2.10) en la ecuación (2.8) tenemos :

$$\Delta \varepsilon = g_{Ah} \varepsilon_{Ah}^* + \frac{1}{2} z_s g_A \varepsilon_{AA} + \frac{1}{2} z_s g_h \varepsilon_{hh} \quad (2.11)$$

donde :

$$\varepsilon_{Ah}^* = \varepsilon_{Ah} - \frac{1}{2} (\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{hh}) \quad (2.12)$$

Finalmente sustituyendo las ecuaciones (2.6) en (2.1) y (2.11) en (2.2) obtenemos :

$$Q_v = (q_v \exp(-z_v (E_{AA} - E_{hh}) / kT))^P \exp(-z_v N E_{hh} / 2kT) N! / [P! (N-P)!] \exp(-P^*_{Ah} E_{Ah}^* / kT) \quad (2.13)$$

$$Q_s = [q_s \exp(-z_s (\varepsilon_{AA} - \varepsilon_{hh}) / kT)]^g \exp(-z_s n \varepsilon_{hh} / 2kT) n! / [g! (n - g)!] \exp(-g^*_{Ah} \varepsilon_{Ah}^* / kT) \quad (2.14)$$

$$\text{donde : } P^*_{Ah} = (z_v P_A P_h) / N \quad \text{y} \quad g^*_{Ah} = (z_s g_A g_h) / n$$

A partir de las últimas ecuaciones se puede obtener las siguientes ecuaciones particulares:

a) Modelo de MacLean

Si en las ecuaciones (2.1) y (2.2) consideramos que las energías de interacción $\Delta E = 0$ y $\Delta \varepsilon = 0$, o sea que no se toma en cuenta las interacciones en el sistema, entonces de acuerdo a la ecuación (1.2) para la energía de Helmholtz del sistema se obtendrá :

$$F = -kT \ln q_s^g - kT \ln q_v^P - kT [\ln (n! N!) - \ln ((n - g)! g! (N - P)! P!)] \quad (2.15)$$

Utilizando las ecuaciones (2.15) y (1.3) para los potenciales químicos obtenemos:

$$\mu_v = -kT \ln q_v + kT \ln (P / (N - P)) \quad (2.16)$$

$$\mu_s = -kT \ln q_s + kT \ln (g / (n - g)) \quad (2.17)$$

considerando que :

$$\mu_v^0 = -kT \ln q_v = E \quad \text{y} \quad \mu_s^0 = -kT \ln q_s = \varepsilon \quad (2.18)$$

y tomando en cuenta la condición del equilibrio termodinámica para sistemas heterogéneos (1.4) e introduciendo las magnitudes adimensionales $X = P / N$ y $\theta = g / n$ obtenemos :

$$\theta / (1 - \theta) = X / (1 - X) \exp [(E - \varepsilon) / kT] \quad (2.20)$$

La ecuación (2.20) es la ecuación de McLean¹, la cual se utiliza ampliamente en el tratamiento de datos experimentales. En la ecuación (2.20), θ representa la concentración en la interfase, X es la concentración en la fase volumétrica y $E - \varepsilon$ representan a la diferencia de energías entre la fase volumétrica y la interfase respectivamente.

En la **fig. 1** se muestran los datos experimentales para la aleación Mo-W obtenidos por Dawson y Petrone⁷ y la gráfica obtenida con la ayuda de la ecuación (2.20).

El presente modelo:

Tomando en cuenta las interacciones entre los átomos que forman el sistema ($\Delta E \neq 0$ y $\Delta \varepsilon \neq 0$) y sustituyendo las ecuaciones (2.13) y (2.14) en (1.2) y utilizando las relaciones (1.3) se obtienen las siguientes ecuaciones para los potenciales químicos :

$$\mu_v = -kT \ln q_v^* + kT \ln [P / (N - P)] + z_v E_{Ah}^* (1 - 2P / N) \quad (2.21)$$

$$\mu_s = -kT \ln q_s^* + kT \ln [g / (n - g)] + z_s \varepsilon_{Ah}^* (1 - 2g / n) \quad (2.22)$$

Colocando las ecuaciones (2.21) y (2.22) en la relación (1.4) e introduciendo las magnitudes adimensionales $X = P / N$, $\theta = g / n$ y designando a los potenciales químicos en el estado estándar a través de

$$\mu_v = -kT \ln q_v^* = -kT \ln q_v + z_v (E_{AA} - E_{hh}) / 2kT$$

$$\mu_s = -kT \ln q_s^* = -kT \ln q_s + z_s (\varepsilon_{AA} - \varepsilon_{hh}) / 2kT$$

obtenemos:

$$\theta / (1 - \theta) = X / (1 - X) \exp [(\mu_v^0 - \mu_s^0) / kT] \exp [(z_v E_{Ah}^* - z_v \varepsilon_{Ah}^*) / kT] \exp [(2\theta \varepsilon_{Ah}^* - 2X z_v E_{Ah}^*) / kT]$$

Para simplificar la última ecuación vamos a introducir la siguiente notación:

$$\Delta G = (\mu_v^0 - \mu_s^0) + (z_v E_{Ah}^* - z_v \varepsilon_{Ah}^*) + (2\theta \varepsilon_{Ah}^* - 2X z_v E_{Ah}^*)$$

ΔG representa a las interacciones en el sistema. Por tanto, la última ecuación adquiere la siguiente forma:

$$\theta / (1 - \theta) = X / (1 - X) \exp (\Delta G / kT) \quad (2.23)$$

En las últimas ecuaciones μ_v^0 y μ_s^0 representan a los potenciales químicos estándar de la fase volumétrica e interfase respectivamente; E_{Ah}^* y ε_{Ah}^* representan las interacciones de los átomos en la fase volumétrica e interfase, z_v y z_s representan los número de coordinación en la fase volumétrica e interfase respectivamente.

II. PARA UN SISTEMA FORMADO POR DOS COMPONENTES

La función canónica de partición para la interfase se expresa a través de la siguiente ecuación⁶

$$g_A \quad g_B \quad g_h$$

$$Q_s = q_A \quad q_B \quad q_h \quad n! / (g_A! g_B! g_h!) \exp (-\Delta \varepsilon / kT) \quad (3.1)$$

donde

$$n = g_A + g_B + g_h \quad (3.2)$$

$$\Delta \epsilon = g_{AA} \epsilon_{AA} + g_{BB} \epsilon_{BB} + g_{AB} \epsilon_{AB} + g_{Ah} \epsilon_{Ah} + g_{Bh} \epsilon_{Bh} + g_{hh} \epsilon_{hh} \quad (3.3)$$

donde g_A , g_B y g_h representan al número de átomos de las sustancias A, B y los lugares libres en la interfase; q_A , q_B y q_h representan a las funciones de partición individuales correspondientes a los átomos A, B y los lugares libres en la interfase; n es el número total de lugares en la interfase. Finalmente $\Delta \epsilon$ representa a los diferentes tipos de interacciones que se dan en la interfase, esta magnitud se determina con ayuda de las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned} z_s g_A &= 2g_{AA} + g_{Ah} + g_{AB} \\ z_s g_B &= 2g_{Bh} + g_{Bh} + g_{AB} \\ z_s g_h &= 2g_{hh} + g_{Ah} + g_{Bh} \end{aligned} \quad (3.4)$$

Utilizando la aproximación de Bragg-Williams para la función de partición obtenemos:

$$Q_s = [q_A \exp(-z_s \epsilon_{AA} / 2kT)]^{g_A} [q_B \exp(-z_s \epsilon_{BB} / 2kT)]^{g_B} [q_h \exp(-z_s \epsilon_{hh} / 2kT)]^{g_h} \times \\ n! / (g_A! g_B! g_h!) \exp[-(g_{Ah} \epsilon_{Ah} + g_{Bh} \epsilon_{Bh} + g_{AB} \epsilon_{AB}) / kT] \quad (3.5)$$

donde

$$\begin{aligned} \epsilon_{Ah} &= \epsilon_{Ah} - \frac{1}{2} (\epsilon_{AA} + \epsilon_{hh}) \\ \epsilon_{Bh} &= \epsilon_{Bh} - \frac{1}{2} (\epsilon_{BB} + \epsilon_{hh}) \\ \epsilon_{AB} &= \epsilon_{AB} - \frac{1}{2} (\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB}) \end{aligned} \quad (3.6)$$

$$g_{Ah} = (z_s g_A g_h) / n, \quad g_{Bh} = (z_s g_B g_h) / n, \quad g_{AB} = (z_s g_A g_B) / n \quad (3.7)$$

Para la función canónica de partición correspondiente a la fase volumétrica se obtiene una ecuación similar:

$$Q_V = q_A^{P_A} q_B^{P_B} q_h^{P_h} n! / (P_A! P_B! P_h!) \exp(-\Delta E / kT) \quad (3.8)$$

donde

$$N = P_A + P_B + P_h \quad (3.9)$$

$$\Delta E = P_{AA} \epsilon_{AA} + P_{BB} \epsilon_{BB} + P_{AB} \epsilon_{AB} + P_{Ah} \epsilon_{Ah} + P_{Bh} \epsilon_{Bh} + P_{hh} \epsilon_{hh} \quad (3.10)$$

donde P_A , P_B y P_h representan al número de átomos de las sustancias A, B y los lugares libres en la fase volumétrica; q_A , q_B y q_h representan a las funciones de partición individuales correspondientes a los átomos A, B y los lugares vacíos en la fase volumétrica; N es el número total de lugares en la fase volumétrica. Finalmente ΔE representa a los diferentes tipos de interacciones que se dan en la citada fase, esta magnitud se determina con ayuda de las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned} z_s P_A &= 2P_{AA} + P_{Ah} + P_{AB} \\ z_s P_B &= 2P_{Bh} + P_{Bh} + P_{AB} \\ z_s P_h &= 2P_{hh} + P_{Ah} + P_{Bh} \end{aligned} \quad (3.11)$$

Utilizando la aproximación de Bragg-Williams para la función de partición obtenemos:

$$Q_V = [q_A \exp(-z_V E_{AA} / 2kT)]^{P_A} [q_B \exp(-z_V E_{BB} / 2kT)]^{P_B} [q_h \exp(-z_V E_{hh} / 2kT)]^{P_h} \times \\ N! / (P_A! P_B! P_h!) \exp[-(P_{Ah} E_{Ah} + P_{Bh} E_{Bh} + P_{AB} E_{AB}) / kT] \quad (3.12)$$

donde

$$\begin{aligned} \dot{E}_{Ah}^* &= E_{Ah} - \frac{1}{2} (E_{AA} + E_{hh}) \\ \dot{E}_{Bh}^* &= E_{Bh} - \frac{1}{2} (E_{BB} + E_{hh}) \\ \dot{E}_{Ah}^* &= E_{Ah} - \frac{1}{2} (E_{AA} + E_{BB}) \end{aligned} \quad (3.13)$$

$$P_{Ah} = (z_v P_A P_h) / N, \quad P_{Bh} = (z_v P_B P_h) / N, \quad P_{AB} = (z_v P_A P_B) / N \quad (3.14)$$

Colocando las ecuaciones (3.1) y (3.3) en ecuaciones para la función de Helmholtz (1.2) y utilizando la expresión para el potencial químico (1.3) tenemos

Para el potencial químico de la fase volumétrica :

$$\mu_{A(v)} = -kT \ln q_{A(v)} + z_v \dot{E}_{Ah}^* + kT \ln [P_A / (N - P_A - P_B)] + z_v / N [P_B (\dot{E}_{AB}^* - \dot{E}_{Ah}^*) - 2P_A \dot{E}_{Ah}^*]$$

Para el potencial químico de la interfase:

$$\mu_{A(s)} = -kT \ln q_{A(s)} + z_s \dot{E}_{Ah}^* + kT \ln [g_A / (n - g_A - g_B)] + z / n [g_B (\dot{E}_{AB}^* - \dot{E}_{Ah}^*) - 2g_A \dot{E}_{Ah}^*]$$

Para simplificar las ecuaciones obtenidas vamos a introducir las siguientes notaciones :

$\mu_{A(v)}^{\circ} = -kT \ln q_{A(v)}$, $\mu_{A(s)}^{\circ} = -kT \ln q_{A(s)}$, $\theta = P / n$, $X = P / N$. Y usando la condición de equilibrio termodinámica, tenemos

$$\mu_{A(v)}^{\circ} + z_v \dot{E}_{Ah}^* + kT \ln [X_A / (1 - X_A - X_B)] + z_v [X_B (\dot{E}_{AB}^* - \dot{E}_{Ah}^*) - 2X_A \dot{E}_{Ah}^*] =$$

$$\mu_{A(s)}^{\circ} + z_s \dot{E}_{Ah}^* + kT \ln [\theta_A / (1 - \theta_A - \theta_B)] + z_v [\theta_B (\dot{E}_{AB}^* - \dot{E}_{Ah}^*) - 2\theta_A \dot{E}_{Ah}^*]$$

Finalmente para el componente A se obtiene la siguiente expresión para el cálculo de la distribución de la composición en la interfase θ_A y en la fase volumétrica X_A :

$$\begin{aligned} \theta_A / (1 - \theta_A - \theta_B) &= X_A / (1 - X_A - X_B) \exp [(\mu_{A(v)}^{\circ} - \mu_{A(s)}^{\circ}) / kT] \\ &\exp[(z_B \dot{E}_{Ah}^* - z_s \dot{E}_{Ah}^*) / kT] \exp [1/kT \{X_B z_v (\dot{E}_{AB}^* - \dot{E}_{Ah}^*) - \theta_B z_s (\dot{E}_{AB}^* - \dot{E}_{Ah}^*)\}] \\ &\exp[(2\theta_A z_s \dot{E}_{Ah}^* - 2X_A z_v \dot{E}_{Ah}^*) / kT] \end{aligned} \quad (3.15)$$

Para simplificar la última ecuación podemos introducir la siguiente notación para los diferentes tipos de interacciones :

$$\begin{aligned} \Delta G &= (\mu_{A(v)}^{\circ} - \mu_{A(s)}^{\circ}) + (z_v \dot{E}_{Ah}^* - z_s \dot{E}_{Ah}^*) + X_B z_v (\dot{E}_{AB}^* - \dot{E}_{Ah}^*) - \theta_B z_s (\dot{E}_{AB}^* - \dot{E}_{Ah}^*) + \\ &+ (2\theta_A z_s \dot{E}_{Ah}^* - 2X_A z_v \dot{E}_{Ah}^*) \end{aligned}$$

Finalmente tenemos:

$$\theta_A / (1 - \theta_A - \theta_B) = X_A / (1 - X_A - X_B) \exp(\Delta G / kT) \quad (3.16)$$

Para el componente B se obtiene una ecuación similar.

Si el sistema está formado por tres o más componentes se puede utilizar el mismo procedimiento para deducir las ecuaciones correspondientes.

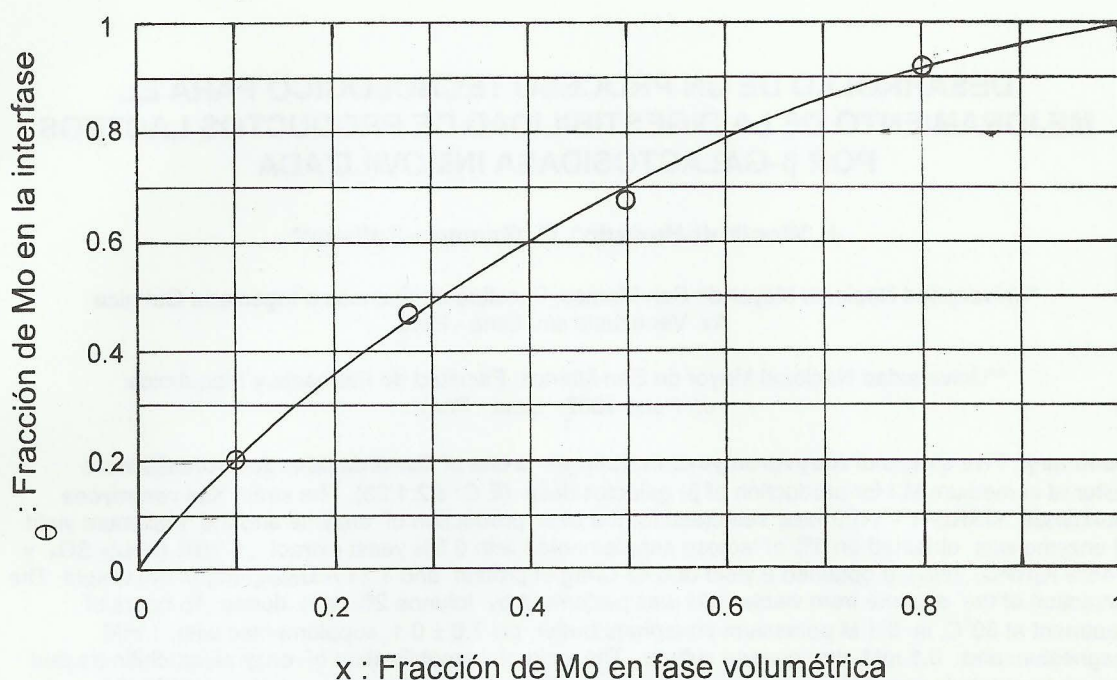


Fig. 1. Variación de la fracción molar del Molibdeno en la interfase θ_{Mo} en función de la fracción molar en la fase volumétrica X_{Mo} a 2000 °K para la aleación Mo-W. El valor de $(E - \epsilon) = 3417.75$ cal/mol fue calculado de acuerdo a la ecuación (2.20). O - representa los puntos experimentales obtenidos por Dawson and Petrone⁷

CONCLUSIONES

- A base de los métodos de la Termodinámica-Estadística, se ha propuesto un modelo para la descripción del fenómeno de la segregación intergranular en la interfase sólido-sólido.
- Para un sistema formado por un solo componente, el presente modelo permite obtener la ecuación de McLean y extender su aplicación para sistemas en los cuales se consideran las interacciones entre los átomos.
- El presente modelo permite describir la distribución de la concentración de los diferentes componentes del sistema tanto en la interfase así como en la fase volumétrica.

BIBLIOGRAFIA

- D. McLean, Grain boundaries in metals, Oxford University Press, (1957).
- E.D. Hondros and M.P. Seah, Int. Metall. Rev., **222**, 262(1977).
- M.P. Seah, J. Vac. Sci., **17** (1), 16(1980).
- E.D. Hondros and M.P. Seah, Physical Metallurgy, 855, (1983).
- W.D. Kingery, Pure and App. Chem., **56** (12), 1703(1984)
- N. Tapia, H. Ma, S.H. Lin and R.W. Carpenter, J. Materials Letters (USA), **10** (6), 256(1990).
- P.T. Dawson and S.A. Petrone, J.Vac.Sci. Technol., **18**(2), 529(1981).