

CRECIMIENTO DE GRANO CONTROLADO POR TEXTURA: OBSERVACIONES EN HIELO PURO

L. E. Arena*, C. L. Di Prinzio, O. B. Nasello**

Facultad de Matemática, Astronomía y Física, Universidad Nacional de Córdoba (5000) Córdoba, Argentina.

En el presente trabajo se estudia la distribución Σ de los bordes de grano de muestras de hielo policristalino de alta pureza, donde Σ es la inversa de las densidades de sitios de coincidencia que caracteriza la desorientación relativa de los bordes de grano. Se comprueba experimentalmente que la existencia de una textura preferencial de Σ bajos está directamente relacionada con una baja velocidad media de crecimiento de grano.

I. INTRODUCCIÓN

El fenómeno de crecimiento de grano en hielo es de interés en física de nubes y en glaciología.

Nasello *et al.*¹ estudiaron muestras obtenidas por policristalinización de un monocristal sometido a una transformación de fase sólido-sólido y encontraron que éstas responden a dos regímenes de crecimiento. En el primer régimen, hasta aproximadamente las 200 hs. de recocido, los bordes se mueven por efecto de la fuerza de capilaridad. Después de las 200 hs. de recocido, en el segundo régimen, la velocidad de crecimiento de grano se reduce notablemente por la presencia de burbujas. En la Fig. 1 se reproducen los resultados presentados por estos autores. En esta figura se puede observar además que, en el primer régimen de crecimiento, la velocidad media de crecimiento de grano k , obtenida por Nasello *et al.*¹, es menor que la obtenida por otros autores. Por otra parte, Nasello *et al.*² han observado que la velocidad de migración de bordes de grano de desorientaciones especiales, impulsados únicamente por fuerzas de capilaridad, puede ser uno o dos órdenes de magnitud menor que la de los bordes ordinarios. El objetivo del presente trabajo es analizar si la baja velocidad de crecimiento de grano observada en el primer régimen, por Nasello *et al.*¹, se debe a la presencia de bordes de grano especiales; ésto es, a la presencia de una textura especial. Como los cambios de tamaño de grano en muestras recocidas 200 hs. a temperaturas menores que -2°C son mucho menores que los observados en muestras recocidas 27 hs. a 0°C , se estudiará la textura de las muestras en el estado inicial y después de un recocido de 27 hs. a 0°C .

II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Los policristales se obtienen por el método desarrollado por Nasello *et al.*¹ que consiste en la recristalización de un monocristal cilíndrico de 1.6 cm de diámetro y 3 cm de longitud. El monocristal es colocado dentro de una cámara de compresión cilíndrica, mantenida a -80°C , y es comprimido axialmente por debajo de la presión de equilibrio de la transición de fase de hielo Ih a los hielos II, III ó IX. Los monocristales se crecen a partir de agua desgasificada y filtrada mediante el método de Jaccard³ y resultan con una concentración de impurezas menor que 0.04 ppm. Las muestras policristalinas, una vez obtenidas, son sometidas a una etapa de recuperación isotérmica de 48 hs. a -10°C . A partir de esta etapa de recuperación se realiza el recorrido isotérmico a 0°C .

La *orientación de los cristales* de las muestras en los estados inicial, a 0 hs., y final, a 27 hs. de recocido a 0°C , es determinada por el método de réplicas plásticas desarrollado por Higuchi⁴. Mediante este método se establecieron, para cada cristal, los ángulos α y γ que forman los ejes cristalográficos \vec{a} y \vec{b} de las figuras de ataque térmico con el plano de la réplica (ver Fig. 2). Luego se determinaron (indexaron) pares de cristales adyacentes que estuvieran rotados alrededor de los ejes $[0001]$, $[10\bar{1}0]$, $[10\bar{2}0]$ con la ayuda de un programa de computadora.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las muestras estudiadas, después de la etapa de recuperación, se pudieron indexar cristales con

* Becario del CONICET

** Investigador del CONICET

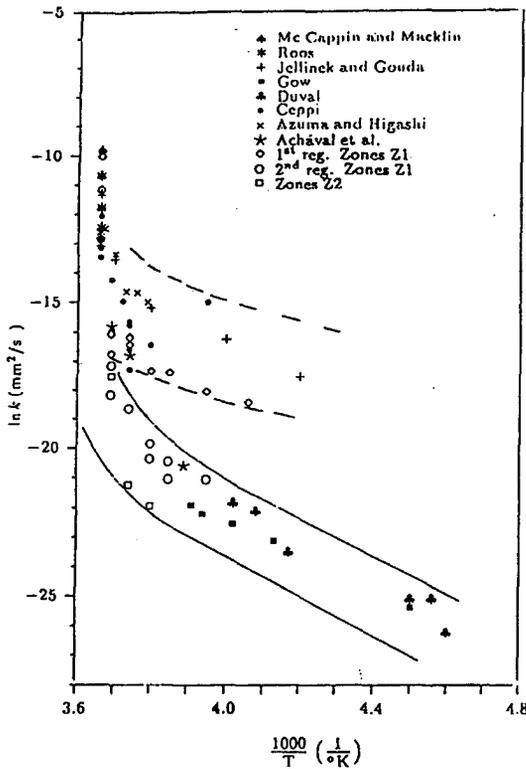


Fig. 1: Gráfico de Arrhenius de las velocidades de crecimiento de grano k , para el primer y segundo régimen de crecimiento, obtenidas por diferentes autores. Los símbolos abiertos corresponden a los resultados de Nasello et al.

la distribución indicada en la Tabla I. En todos los casos, las rotaciones alrededor del eje $[10\bar{2}0]$ correspondían a bordes de grano de bajo ángulo y el error cometido en la determinación del ángulo de rotación es del orden del 30 % por lo que en este estudio serán considerados como no indexados. En consecuencia, en la Tabla I se observa que un 67 % del total de los cristales estudiados puede ser indexado. En la Fig. 3 se muestran histogramas de la frecuencia de aparición de desorientaciones relativas de los cristales para rotaciones alrededor de los ejes $[0001]$ y $[10\bar{1}0]$ para los policristales estudiados en la etapa inicial del crecimiento de grano.

muestra	$[0001]$	$[10\bar{1}0]$	$[10\bar{2}0]$	no indexados
0 hs.	29	38	30	3

Tabla I. Porcentajes de bordes de grano indexados correspondientes a cristales rotados alrededor de los ejes $[0001]$, $[10\bar{1}0]$, $[10\bar{2}0]$, para muestras en el estado inicial.

En la Fig. 3 b) se observa que el 40 % de las rotaciones alrededor del eje $[10\bar{1}0]$ corresponden al

intervalo $(70^\circ, 80^\circ)$. En la Fig. 3 a), se observa que la distribución de ángulos de rotaciones alrededor del eje $[0001]$ resulta uniforme.

De acuerdo con el modelo de red de sitios de coincidencia, la densidad de sitios de coincidencia correspondiente a una rotación de $78,46^\circ/[10\bar{1}0]^s$, es baja con una inversa de la densidad de sitios de coincidencia $\Sigma = 10^4$, además, existen numerosas evidencias experimentales que sugieren que la energía de estos bordes sería muy baja⁶. Según los estudios realizados por Suzuki et al.⁷, las rotaciones alrededor del eje $[0001]$ poseen energías de borde

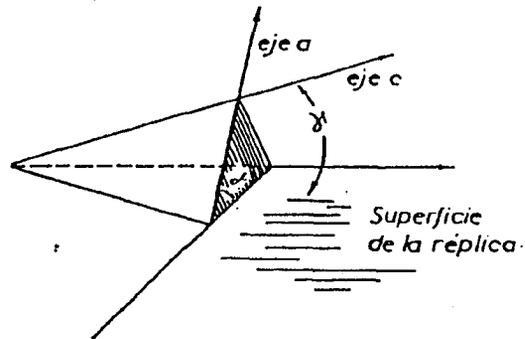


Fig. 2: Fig. típica de corrosión donde se identifican los ángulos α y γ que forman los ejes cristalográficos \vec{a} y \vec{c} con el plano de la réplica.

de grano bajas y entre ellas no hay variaciones energéticas importantes. Estas observaciones sumadas al hecho de que el 67 % del total de las desorientaciones relativas de los cristales pueden ser indexadas son indicadores de que las muestras tienen una *textura especial*.

En la Fig. 4 se muestra, en forma similar a la Fig. 3, la distribución de desorientaciones para las muestras sometidas a un recocido de 27 hs. a 0°C . Comparando las Figs. 3 y 4 se observa que la textura de la muestra no cambia apreciablemente con el tiempo. En consecuencia y de acuerdo con lo expresado en la Introducción, todo el proceso de crecimiento de grano durante el primer régimen de las muestras estudiadas por Nasello et al.¹ se llevó a cabo con la textura especial mostrada en las Figs. 3 y 4.

Con el fin de determinar si la textura especial encontrada es la responsable de los valores bajos de la velocidad de crecimiento, encontrados por (1) en el primer régimen de crecimiento (ver Fig. 1), se calcula, a continuación, la velocidad media de crecimiento de grano a partir de los valores de las di-

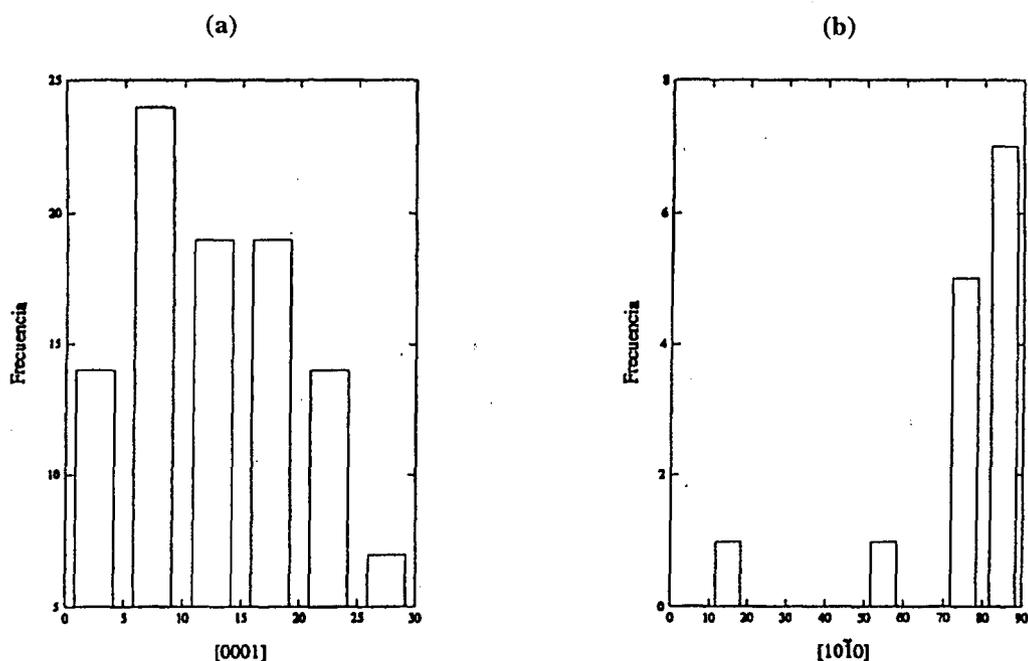


Fig. 3: Frecuencia de aparición de desorientaciones relativas de los cristales para rotaciones alrededor de los ejes cristalográficos [0001] y [10 $\bar{1}$ 0]. Etapa inicial del crecimiento de grano: 0 hs. a 0 °C.

fusividades de bordes de grano medidas para diferentes desorientaciones relativas de cristales adyacentes. La difusividad del borde de grano está definida como el producto de la movilidad M por la energía superficial γ del borde de grano. Este cálculo puede realizarse mediante la relación encontrada por Nasello *et al.*² que permite relacionar la velocidad media de crecimiento de grano k en policristales puros, libres de tensiones y de granos equiaxiados, con la difusividad de un único borde de grano:

$$k = 0,465 M\gamma \quad (1)$$

A partir de los datos de $M\gamma$ obtenidos por Di Prinzio *et al.*⁸, quienes estudian la migración de bordes de grano en bicristales de hielo de alta pureza, se puede calcular un valor de $\overline{M\gamma}$ teniendo en cuenta la distribución de orientaciones de la Fig. 3, y luego, empleando la ecuación anterior se puede calcular un valor medio de la velocidad de crecimiento \bar{k} que tiene en cuenta la textura de la muestra. En base a este procedimiento para cada temperatura de recocido se obtienen los valores de $\overline{M\gamma}$ y \bar{k} dados en la Tabla II. En esta tabla se reproducen también los valores de las velocidades de crecimiento medidos por (1) ($\ln k_{medido}$):

T °C	$\overline{M\gamma}$ [mm ² /s]	$\ln \bar{k}$ [mm ² /s]	$\ln k_{medido}$ [mm ² /s]
- 2	$6,8 \times 10^{-7}$	- 16,0	- 16,1
- 6	1×10^{-7}	- 16,8	- 16,5
- 10	2×10^{-8}	- 18,3	- 17,5

Tabla II. Valores de difusividad medios correspondientes a la textura de las muestras analizadas y de velocidades de crecimiento de grano calculadas y medidas, para diferentes temperaturas de recocido.

En la Tabla II se observa que los valores de $\ln \bar{k}$ y $\ln k_{medido}$ correspondientes a -2 y -6 °C concuerdan casi exactamente, mientras que para -10 °C la concordancia no es tan buena, siendo el valor calculado menor que el medido. Se ve así que, los valores de k medidos, en el primer régimen de crecimiento, por Nasello *et al.*¹ pueden ser satisfactoriamente explicados por la textura especial de las muestras policristalinizadas. Con respecto a los valores de velocidad de crecimiento de grano, correspondientes a las mediciones de otros autores que se encuentran en la Fig. 1 dentro del primer régimen de crecimiento (Ref. 11, 14, 15), debemos notar que

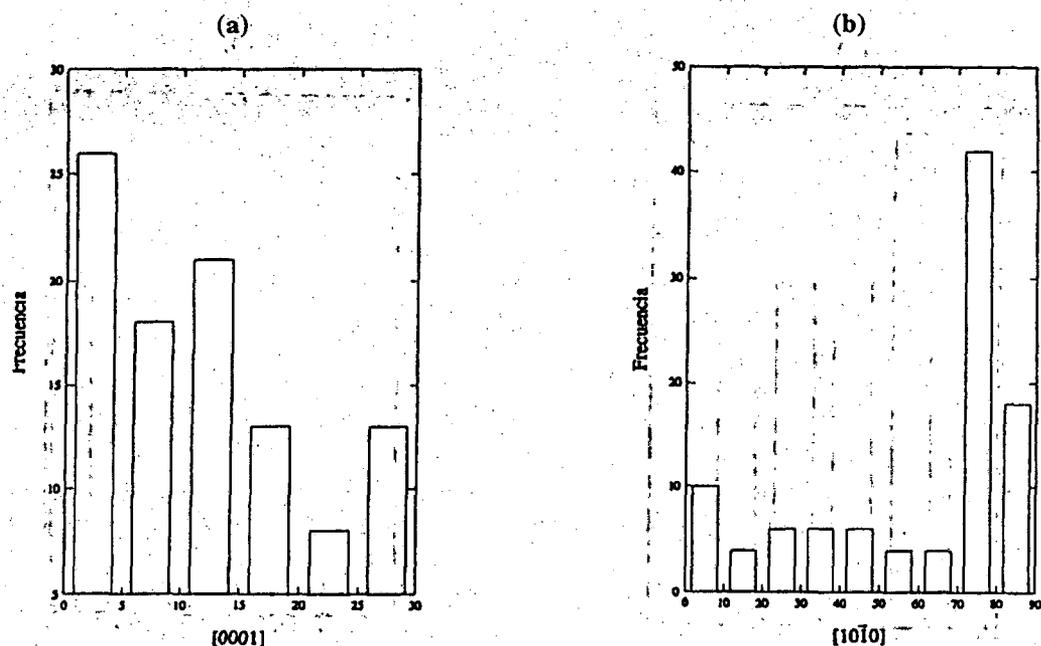


Fig. 4: Frecuencia de aparición de desorientaciones relativas de los cristales para rotaciones alrededor de los ejes cristalográficos [0001] y [10 $\bar{1}$ 0]. Etapa final del crecimiento de grano: 27 hs. a 0 °C.

estos autores no hacen ninguna referencia a que sus muestras tengan una textura especial. Más aún, por ejemplo Azuma e Higashi¹⁵ destacan que sus muestras fueron preparadas de forma tal que la orientación relativa de sus cristales fuera aleatoria. Si se tiene en cuenta que de acuerdo a Nasello *et al.*², los bordes de grano no especiales pueden tener a temperaturas de -2, -6 y -10 °C difusividades de 1.5×10^{-6} , 4×10^{-7} y 5×10^{-7} mm²/s respectivamente, las que utilizando la Eq (1) darían valores de $\ln k$ de -14, -15.5 y -15.2; se puede concluir que los bajos valores de k medidos por Nasello *et al.*¹ pueden ser una consecuencia directa de la textura especial de sus muestras.

REFERENCIAS

- Nasello, Arena, Levi, *Physics and Chem of Ice*, 206-211 (1992).
- Nasello, Arena, Di Prinzio. *Materials Science Forum*, Vols. 94-96, pp 779-984 (1991).
- Jaccard, C. (1959). *Helv. Phys. Act.* 32, pp 1243-52.
- Higuchi, K. (1957). *J. Glaciology* 3, 131.
- Nasello, Di Prinzio, González Kriegel. "Estudio de redes de coincidencia en hielo Ih". Este congreso.
- Kobayashi, T., Furukawa, Y. *J. Glaciology* 45, 48-56 (1978).
- Suzuki, S. y Kuroiwa, D. *J. Glaciology* 11, 62, 265-77 (1972).
- Di Prinzio, Nasello (comunicación interna).
- Mc Cappin C. y Macklin W.; *J. Atmospheris S.* 41, N 16, 2437-2445 y 2447-2455 (1984).
- Roos, D. *J. Glaciology* 6, 411 (1972).
- Jellinek, H. y Gouda, V.; *Phys. Stat. Sol.* 31, 413 (1969).
- Gow, A. *Journal of Glaciology* 8, N 53 (1969).
- Duval, P. y Libouty, L. *J. Glaciology*. Vol. 11 N° 107 (1985).
- Ceppi, E. "Crecimiento de Grano en Hielo". Tesis Doctoral. IMAF-UNC (1985).
- Azuma, N. e Higashi, A. *J. Phys. Chem.* 87, 4060-4064 (1985).
- Achával, E. M., Nasello O. B. y Ceppi E. A. *Journal de Physique Colloque C1*, s.3, Tome 48 (1987).