

ESTUDIO DE REDES DE SITIOS DE COINCIDENCIA PARA HIELO Ih

C. L. Di Prinzio, B. J. Gonzalez Kreigel y O. B. Nasello*

Facultad de Matemática, Astronomía y Física, Universidad Nacional de Córdoba,
Medina Allende y Haya de la Torre, Ciudad Universitaria, (5000) Córdoba.

En este trabajo se estudian las redes de sitios de coincidencia *CLS*, correspondientes a rotaciones alrededor del eje $[10\bar{1}0]$ de la red cristalina del hielo Ih, las cuales fueron encontradas mediante el uso de una computadora. Se presentan los valores de densidad volumétrica de sitios de coincidencia Σ , las densidades superficiales de los planos de coincidencia más densos y las celdas características, para ángulos de rotación entre $[0, 180^\circ]$. Los resultados obtenidos son comparados con otros estudios de *CLS* realizados para el hielo Ih y con los valores experimentales de energía de borde de grano en función de la desorientación cristalina correspondientes a muestras de hielo Ih.

I. INTRODUCCIÓN

Entre las teorías propuestas para explicar las propiedades de los límites de grano, se destacan las basadas en el modelo de red de sitios de coincidencia (*CLS*), descrito por Ranganathan¹, ya que muchos hechos experimentales revelan que las propiedades de los bordes de grano (Migración, Energía Superficial, Difusión, etc) difieren notablemente cuando la desorientación entre los cristales en contacto está asociada a una red de alta densidad de sitios de coincidencia ($1/\Sigma$).

Uno de los modelos más detallados de la estructura de los bordes de grano, basado en el concepto de *CLS*, es el propuesto por Brandon².

En hielo la presencia de borde de grano con características especiales ha sido estudiado mediante el concepto de redes de sitios de coincidencia por Kobashashi *et al.*³ y Hondho *et al.*⁴. Kobashashi *et al.*³, encontraron las redes de coincidencia en hielo Ih correspondientes a ciertas desorientaciones cristalinas alrededor de los ejes cristalográficos $[10\bar{1}0]$ y $[10\bar{2}0]$ y mediante ellas explicaron algunas de las estructuras que se forman en los cristales de nieve. Hondho *et al.*⁴ encontraron las redes de coincidencia con $\Sigma < 50$ para la estructura hexagonal simple, la cual es una estructura simplificada del hielo Ih. Estos autores hallaron para las desorientaciones estudiadas por Kobashashi *et al.*³, los mismos valores de Σ y explicaron satisfactoriamente algunos resultados de migración de límites de grano en bicristales de hielo puro. Como el conocimiento de estas redes es de gran importancia para el análisis de muchas de las propiedades de los límites de grano en hielo, en este trabajo se estudia las redes de sitio de coinci-

dencia correspondientes a cristales adyacentes con la estructura del hielo Ih, que se obtienen por todas las rotaciones alrededor del eje cristalográfico $[10\bar{1}0]$ comprendidas entre $[0, 180^\circ]$.

II. MÉTODO

La red del hielo Ih se obtiene a partir de una celda unidad de tipo monoclinica con 2 ejes 'a' formando un ángulo de 120° y un eje 'c' perpendicular a ambos con relación $c/a = \sqrt{8/3}$. Esta celda unidad tiene además un motivo formado por cuatro átomos, ver Hobbs⁵.

Para buscar la red de sitios de coincidencia se tomó una subred tridimensional de esta red, a la que llamaremos 'red simplificada', compuesta por sólo cuatro planos de átomos de oxígeno normales a el eje cristalográfico de rotación, ya que estos planos constituyen un patrón repetitivo en la dirección de dicho eje. En cada plano se consideraron sólo los átomos dentro de un círculo de 10 parámetros de red 'a' de radio. Se utilizaron un total de 976 átomos de oxígeno.

Constituidas dos redes de este tipo se superpusieron y se hicieron rotar una respecto de otra, para ángulos comprendidos en el rango de $[0, 180^\circ]$ a intervalos regulares de 0.1° , y se repitió el procedimiento, habiendo realizado previamente una traslación de una red respecto de la otra en un vector igual a un vector posición de un átomo del motivo. Estos conjuntos de rotaciones, a los que llamaremos caso A y B respectivamente, dan todas las configuraciones diferentes que se pueden producir por rotaciones y traslaciones alrededor del eje $[10\bar{1}0]$.

* Investigador del CONICET

Mediante un programa de computación, para cada configuración se contaba el número de átomos de oxígeno que coincidían entre ambas redes (N).

Una vez identificadas las desorientaciones con $N > 7$, las cuales permitían identificar si había al menos un plano de coincidencia en la región de estudio, se procedió a analizar las coincidencias. Para ello se graficó una proyección de la red tridimensional simplificada de un cristal, donde se individualizó cada átomo de oxígeno de un mismo plano con un círculo abierto de igual diámetro, siendo éstos más pequeños a medida que los planos estaban a mayor profundidad en la dirección del eje de rotación. Los átomos de oxígenos que coincidían con la red rotada fueron marcados con un círculo más oscuro en dicha proyección de red. En estas proyecciones se identificaron los casos en que se podía definir una red de coincidencia y para ellos se determinó el Σ , los vectores posición de los átomos que determinaban la celda unidad de la red de sitios de coincidencia y los vectores posición de los átomos motivos asociados a la misma. Estos vectores fueron expresados utilizando una base ortogonal definida por los ejes a , c y $[10\bar{1}0]$, de uno de los dos cristales, en unidades de a . Además en todos los casos se determinó el número de puntos de coincidencia por unidad de superficie correspondientes a los planos más densos A y C, a los que llamamos d_A y d_C , respectivamente.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis de los resultados encontrados para las rotaciones entre $[0, 180^\circ]$ casos A y B mostraron que una rotación en el caso A arrojaba resultados idénticos a la rotación en un ángulo suplementario en el caso B. Por esta razón presentaremos los re-

sultados sólo para desorientaciones entre $[0, 90^\circ]$. Una misma desorientación podía presentar en los casos A y B, redes de coincidencia diferentes, nos referiremos a aquella de menor Σ .

En la Tabla I se presentan para las desorientaciones con $N > 7$ los valores de las densidades superficiales de los dos planos más densos d_A y d_C en unidades de parámetro a y el valor correspondiente de Σ . Comparando los valores de Σ dados en la Tabla I con los obtenidos por Hondo e Higashi en una estructura hexagonal simple, se observa que los valores reportados por estos autores coinciden exactamente con los obtenidos en el presente trabajo. Además comparando los valores de densidades superficiales entre sí, se observa que existen desorientaciones con alto valor de Σ que tiene densidades superficiales similares a algunas con bajo Σ . Por lo cual de acuerdo con el modelo de Brandon estas orientaciones con alto Σ podrían, en algunas situaciones, tener energías similares a aquellas especiales con bajo valor de Σ .

En la Fig. 1 se muestra la energía relativa de los bordes de grano en hielo, en función de la desorientación alrededor de $[10\bar{1}0]$, reportada por Suzuki *et al.* y se indican las desorientaciones con $\Sigma < 75$. En esta figura se observan una serie de mínimos los cuales no corresponden en su totalidad a desorientaciones con $\Sigma < 50$ pero sí con desorientaciones que poseen $\Sigma < 75$. Vemos así que los resultados obtenidos en el presente trabajo permiten interpretar el menos, cualitativamente, estos valores de energía de borde de grano.

En la Fig. 2 se muestra, a manera de ejemplo, la proyección de la red tridimensional simplificada de un cristal con la red de coincidencia para la desorientación $[10\bar{1}0]/44.4^\circ$. Las direcciones a_1 y c_1 corresponden a los ejes a y c de la red simplificada mostrada y las direcciones a_2 y c_2 indican los ejes

Angulo	11.7	15.5	17.4	23.1	26.3	27.5	30.4	34	36.2	38.6	44.4	48
Caso	B	B	B	B	A	B	A	B	A	A	B	A
Σ	97	115	-	25	-	106	58	35	83	110	14	145
d_A	4.03	3.01	3.32	2.51	3.6	4.24	3.82	1.72	6.49	3.01	2.66	4.93
d_C	4.96	7.4	7.16	2.04	8.87	5.17	3.13	4.2	2.64	7.44	1.08	6.07

Angulo	49.3	50	52.2	54.1	57.1	62.9	66.3	70	71.1	78.4	85.1	88.8
Caso	B	A	A	B	A	B	A	A	A	A	B	A
Σ	-	-	62	126	35	11	106	72	147	10	84	48
d_A	3.6	9.53	2.28	5.59	4.23	0.95	7.21	3.51	6.07	1.57	2.33	2.9
d_C	8.82	3.64	5.59	4.36	1.71	2.37	3.03	4.27	4.97	1.27	5.44	3.6

Tabla I. Valores de desorientación $[10\bar{1}0]$, con sus correspondientes tipos de rotaciones Σ , d_A y d_C

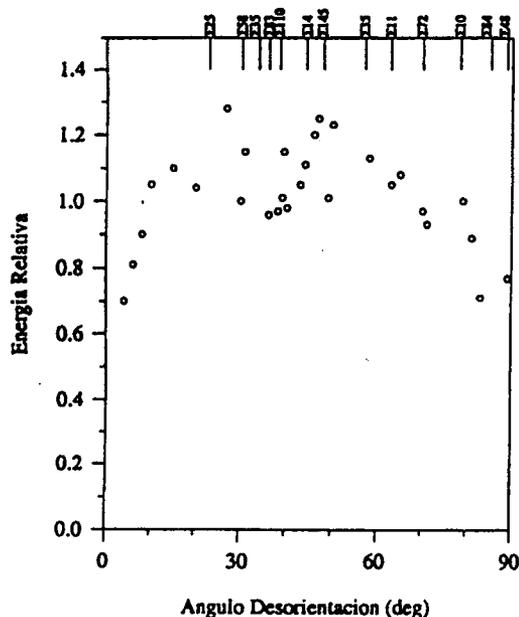


Fig. 1: Valores de Energía relativa de borde de grano medidos por Suzuki et al. y valores de Σ , para ciertas desorientaciones especiales.

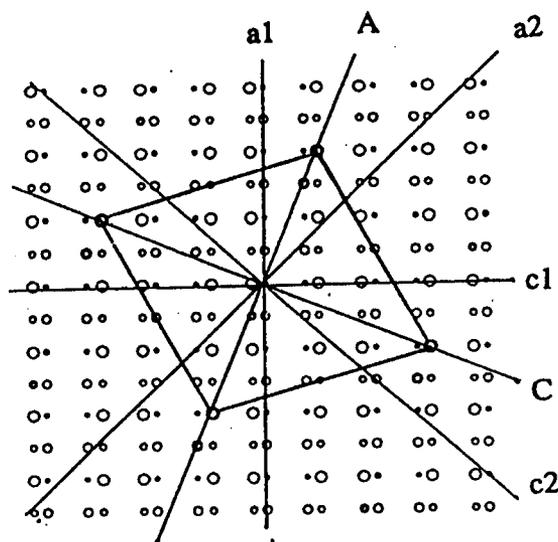


Fig. 2: Proyección de la red simplificada para la desorientación $[10\bar{1}0] / 44.4^\circ$.

a y c de la red simplificada rotada. En la figura se observa que las direcciones A y C , que corresponden a los planos más densos de la CLS , son paralelas a las bisectrices de los ángulos entre los ejes $a_1 - a_2$ y $c_1 - c_2$ respectivamente.

El análisis de las redes de sitios de coincidencia mostró que las celdas de estas redes podían agruparse en los seis tipos diferentes que se mues-

tran en la Fig. 3. En la Tabla II se presentan para las desorientaciones con $\Sigma < 50$ el tipo de celda, la clase de rotación y las componentes de los vectores base de la red y la de los vectores del motivo expresado en unidades de a . Las componentes de los vectores del motivo en la dirección $[10\bar{1}0]$ son indicadas por el número de plano normal al cual pertenecen, considerándose plano 0 al situado sobre el

Angulo [β] rot. celda	Σ	d_A	d_B	Vectores Base			Vectores de motivo \vec{b}_j ($j = \text{plano}, i = n^\circ \text{ de vector}$)								
				1010	\vec{a}	\vec{c}	1			2			3		
							i	\vec{a}	\vec{c}	\vec{a}	\vec{c}	\vec{a}	\vec{c}	\vec{a}	\vec{c}
23.1 (B) II	25	2.51	2.04	0 0 $\sqrt{3}$	-8 -1 0	-1 3 0	1	-	-	-4	-1/2	9/2	1	-1/2	3/2
34.0 (B) I(b)	35	1.72	4.20	0 0 $\sqrt{3}$	-1 16 0	2 3 0	1	2	α	8	1.5	-1/2	1	7.5	2.5
44.4 (B) III	14	2.66	2.16	0 0 $\sqrt{3}$	1 -3 0	2 1 0	1	-	-	-1	1.5	-0.5 α	-2.5	-0.5	β
57.1 (A) I(a)	35	4.23	1.71	0 0 $\sqrt{3}$	3 8 0	1 9 0	1	-5	5.5	2	2+ β	0.5	1.5	1.5	0.5
62.0 (B) I(a)	11	0.95	2.37	0 0 $\sqrt{3}$	-1 8 0	1 3 0	1	1	α	4	1.5	3.5	2	0.5	1- β
78.4 (A) II	10	1.57	1.27	0 0 $\sqrt{3}$	-1 -3 0	2 1 0	1	-	-	-2	1.5	-0.5	β	-2.5	2- β
88.8 (A) I(a)	48	2.90	3.60	0 0 $\sqrt{3}$	-8 5 0	5 3 0	1	-2	7+ α	3	5- β	-1.5	4	2.5	1.5
							2	-	-	1	5.5	-0.5	3+ α	-4.5	6- β

Tabla II. Valores de desorientación $[10\bar{1}0]$, con sus correspondientes vectores de red de sitios de coincidencia y de sus motivos. $\alpha \cong 0.6124$ y $\beta \cong 0.2041$.

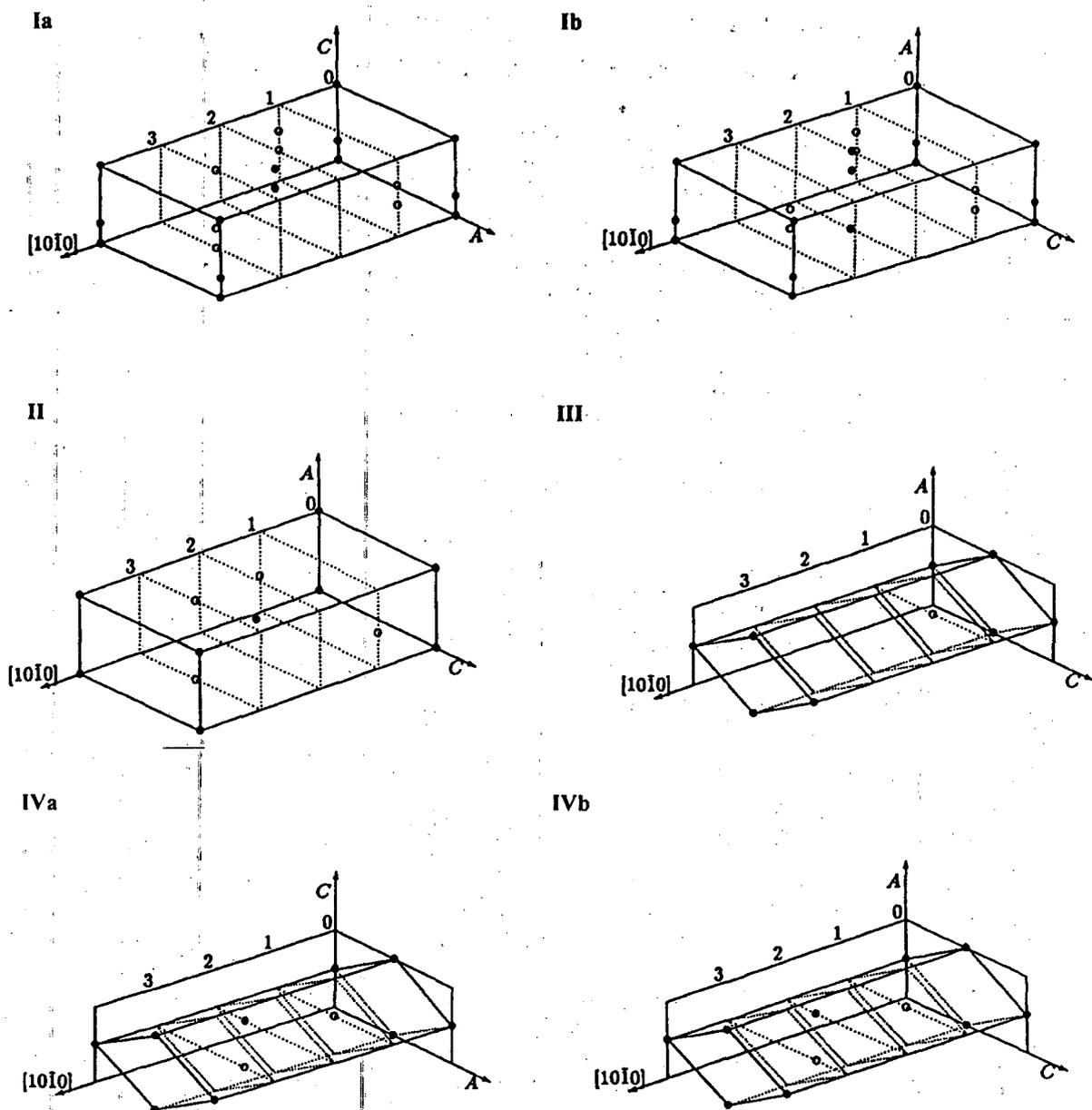


Fig. 3: Tipos de celdas de red de sitios de coincidencias. a) Ia, b) Ib, c) II, d) III, e) IVa y f) IVb.

plano definido por las direcciones A y C (ver Fig.3). Si se comparan las celdas unidad de la CLS mostradas en la Fig. 3, con las obtenidas por Hondo e Higashi se observa que las mismas no concuerdan. Este comportamiento muestra que la red hexagonal simple, si bien permite evaluar valores correctos de Σ , no permite encontrar la celda unidad de la CLS correspondiente al hielo. En consecuencia, para realizar estudios de propiedades de borde de grano en hielo, utilizando la teoría de CLS deberá utilizarse

siempre la CLS obtenida con la red de hielo.

REFERENCIAS

1. Ranganathan S. Acta Cryst., Vol 21, 197 (1966).
2. Brandon. Acta Met., Vol 14, 1479 (1966).
3. Kobashashi, T, y Y. Furukawa. J. of Glaciology, Vol 28, 21 (1975).
4. Hondo, T. y A. Higashi. J. of Glaciology, Vol 21, 629 (1978).
5. Hobbs, P. V. Ice Physics, Oxford Univ. Press (1974).