

ESTUDIO DE LA EVOLUCIÓN SUPERFICIAL DE UN BORDE DE GRANO EN HIELO PURO POR PROCESOS EVAPO-DIFUSIVOS.

STUDY OF THE EVOLUTION OF GRAIN BOUNDARY PROFILE ON THE SURFACE OF ICE BY EVAPO-DIFFUSIVE PROCESSES

M. Lado ^a, D. Stoler ^a, G. Aguirre Varela ^{a,b} y C. L. Di Prinzio ^{a,b}

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

^b IFEG-CONICET (Instituto de Física "Enrique Gaviola") Universidad Nacional de Córdoba. Medina Allende y Haya de la Torre. (5000) Ciudad Universitaria. Córdoba. Argentina

Recibido: 20/09/18; aceptado:21/02/19

En este trabajo se estudió la evolución del surco que forma el borde de grano cuando emerge a una superficie libre, en presencia de diferentes procesos de transporte de materia. Mediante el uso de un microscopio confocal se obtuvo la profundidad de un surco en el borde de grano en una muestra de hielo con orientación $\langle 10\bar{1}0 \rangle / 50^\circ$ a temperatura de -5°C luego de mantenerla 3 h en un ambiente con aire seco. Los resultados experimentales fueron ajustados correctamente considerando un proceso de transporte de materia gobernado mayoritariamente por difusión gaseosa.

palabras claves: hielo, borde de grano, difusión gaseosa

In this work, we studied the evolution of the groove that forms the grain boundary (BG) when it emerges to a free surface, in the presence of different processes of matter transport. The depth of a groove of the BG was obtained in an ice sample with orientation $\langle 10\bar{1}0 \rangle / 50^\circ$ at -5°C for 3 h in dry air, by using a confocal microscope. The experimental results are fitted correctly with a process of transport of matter governed mainly by gaseous diffusion.

keywords: ice, grain boundary, gas diffusion

I.INTRODUCCIÓN:

Un borde de grano (BG) es una región entre dos cristales de un mismo material¹. Cuando un BG emerge a la superficie libre de un material genera un surco (denominado groove) debido al equilibrio entre las tensiones de la superficie libre (γ_s) y la tensión del BG (γ_{bg}) (ver Figura1).

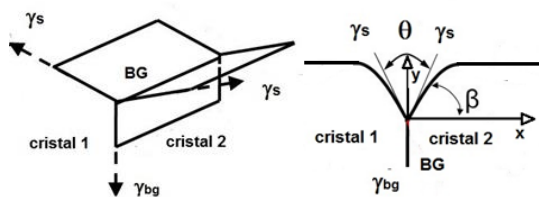


Figura 1: Esquema del BG y superficie libre. Energía del BG γ_{bg} y γ_s energía de la superficie libre. θ es el ángulo diedral entre las tensiones superficiales y β es el ángulo que forma la tensión de la superficie libre del cristal 2 con la horizontal. (el perfil presentado corresponde al mecanismo de evaporación condensación)

El surco se puede formar mediante cinco mecanismos posibles. Como se ilustra en la Figura 2, estos mecanismos son:

- 1) Difusión superficial^{2,3,4}
- 2) Difusión volumétrica⁴

- 3) Evaporación libre^{3,4}
- 4) Evaporación-condensación^{2,4,5}
- 5) Difusión gaseosa^{4,6}

Estos mecanismos de transporte están también presentes en el sinterizado de dos esferas⁷

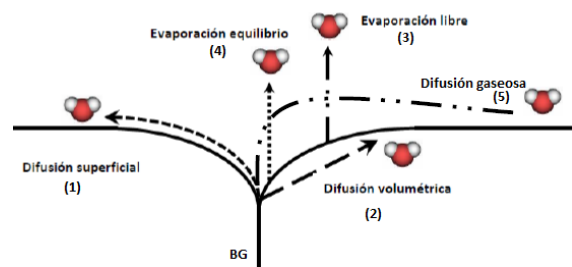


Figura 2: Mecanismos físicos posibles intervinientes en el proceso de formación del surco[2-6] (el perfil presentado es a modo de ejemplo y corresponde al mecanismo de evaporación condensación solamente)

Mullins en 1957 describió la forma adoptada por la superficie libre de los cristales adyacentes al BG cuando el surco se forma por evaporación-condensación o por difusión superficial. Esto es, considerando el efecto de cada mecanismo en forma independiente². En las ecuaciones asumí que la superficie libre y el BG son isotrópicos y por lo tanto todas sus propiedades físicas no

varían con la orientación cristalina. También considero que el BG y la superficie libre tienen un espesor dado por el volumen atómico, y que los procesos de transporte sobre y desde la superficie involucran átomos individuales.

El surco formado, solamente, por evaporación-condensación adopta un perfil $y_e(x, t)$ dado por la ecuación:

$$\frac{\partial y_e}{\partial t} = A \frac{\partial^2 y_e}{\partial x^2} \quad (1)$$

donde $A = \frac{p_o \gamma \Omega^2}{(2\pi M)^2 (kT)^2}$, x es la coordenada horizontal del surco (ver Figura 1), t es el tiempo, Ω volumen molecular, γ la energía de la superficie sólido-gas, p_o la presión de vapor de saturación, k constante de Boltzmann, T temperatura en Kelvin y M la masa molecular. Las condiciones iniciales y de contorno para $y_e(x, t)$ son: $y_e(x, t)=0$, $\frac{\partial y_e}{\partial x}(0, t) = tg(\beta)$ y $\frac{\partial^3 y_e}{\partial x^3}(0, t) = 0$.

La profundidad p del surco evoluciona de la siguiente manera:

$$p(t) = 1,13m(At)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

donde m es la tangente de β (ver Figura 1)

Por otro lado, si el surco se forma solamente por difusión superficial el perfil $y_d(x, t)$ está dado por la ecuación:

$$\frac{\partial y_d}{\partial t} = -B \frac{\partial^4 y_d}{\partial x^4} \quad (3)$$

donde $B = \frac{D_s \gamma \Omega^2 v}{(kT)}$, v es el número de moléculas por unidad de superficie, D_s es el coeficiente de difusión superficial². Las condiciones iniciales y de contorno de $y_d(x, t)$ son iguales a la $y_e(x, t)$.

En este caso el surco presenta un máximo a cada lado del BG. Dichos máximos están separados una distancia a y la profundidad p del surco medida desde dichos máximos evolucionan de la siguiente manera:

$$a(t) = 4,6(Bt)^{\frac{1}{4}} \quad (4)$$

$$p(t) = 0,967m(Bt)^{\frac{1}{4}} \quad (5)$$

Binh y col presentaron una teoría de formación del surco del BG por evaporación libre (vacío) y por difusión superficial, actuando simultáneamente³. Aunque el trabajo no es claro, reportan que la evolución del perfil $y_v(x, t)$ está determinada por la ecuación:

$$\frac{\partial y_v}{\partial t} = -E - B \frac{\partial^4 y_v}{\partial x^4} \quad (6)$$

donde $E = \frac{p_o \Omega}{(2\pi M k T)^{\frac{1}{2}}}$ (los otros parámetros ya fueron especificados).

Estos autores, considerando condiciones iniciales y de contorno para $y_v(x, t)$ iguales a las de $y_e(x, t)$ encontraron una solución para la ecuación (6) mediante el método de diferencia finita. Sin embargo, y al igual que reportó Srinivasan, S. R. en 1980⁸, sus resultados y conclusiones no pudieron ser reproducidos y verificados en este trabajo.

En particular, la ecuación (6) admite una solución analítica dada por:

$$y_v(x, t) = Et + y_d(x, t) \quad (7)$$

y puede verse fácilmente que el ancho y la profundidad del surco evolucionan igual a lo descrito por las ecuaciones (4) y (5) respectivamente.

La difusión gaseosa o difusión volumétrica en una fase externa^{4,6-9} se produce cuando las moléculas de una región de la superficie del material con mayor curvatura se mueven hacia otra parte con menor curvatura a través de la fase gaseosa.

Al igual que con el proceso difusivo, el perfil presenta máximos a cada lado del BG. La profundidad del surco desde uno de dichos máximos evoluciona como^{4,6,10}:

$$p(t) = 1.01 m(Rt)^{\frac{1}{3}} \quad (8)$$

donde $R = \frac{D_g \gamma \Omega^2 p_o}{(kT)^2}$, D_g es el coeficiente de difusión gaseosa de vapor en aire.

El surco del BG en hielo en una atmósfera de aire seco, fue estudiado en trabajos anteriores utilizando el método de la réplica plástica^{11,12,13}. La réplica plástica de la superficie del hielo fue observada en un microscopio confocal y mediante las características geométricas del surco del BG se pudo determinar la energía relativa del BG. Sin embargo, algunas características físicas dependen del solvente usado para las réplicas plásticas. También el surco del BG fue estudiado directamente usando un microscopio óptico pero la forma del surco del BG no pudo ser determinada directamente^{14,15}. En este trabajo se observa por primera vez directamente el perfil de un surco del BG en hielo puro con un microscopio confocal en una atmósfera de aire seco. Este estudio permite

determinar la forma, profundidad y ancho del surco de un BG directamente. Esto permitió evaluar el efecto de los siguientes procesos físicos de transporte: difusión superficial, evaporación libre, evaporación-condensación y difusión gaseosa. Los efectos de la difusión volumétrica no fueron considerados porque son varios órdenes de magnitud inferiores a los efectos de la difusión superficial⁷.

II. RESULTADOS EXPERIMENTALES:

Una muestra bicristalina con BG tipo tilt simétrico con una desorientación $\langle 10\bar{1}0 \rangle / 50^\circ$ fue obtenida siguiendo la técnica desarrollada por Nasello y col¹⁶⁻¹⁷. La superficie libre de la muestra bicristalina fue pulida mediante un micrótopo en una cámara frigorífica a -10°C (ver Figura 3a). La muestra fue colocada en un termostato a -5°C y el mismo fue ubicado sobre la platina del microscopio confocal (Láser Olympus LEXT OLS4000 3D) (ver Figura 3b). La muestra fue mantenida durante 3 h en un ambiente seco con silica gel y una fotografía fue tomada del surco.

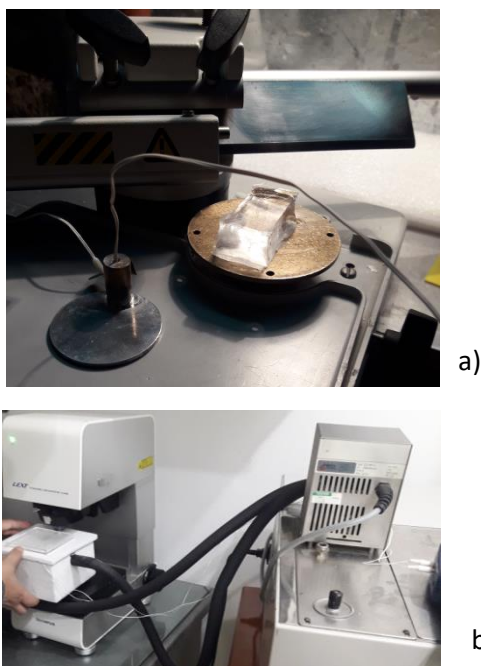


Figura 3: a) Muestra de hielo bicristalina sobre portamuestra del micrótopo en cámara frigorífica a -10°C . b) termostato sobre platina del microscopio confocal, criostato marca LAUDA®

En la Figura 4a se muestra una imagen tridimensional (3D) del surco de la muestra a -5°C . En la Figura 4b se presenta una imagen bidimensional (2D) de la imagen anterior.

En la Figura 4b se puede notar que las superficies a los costados del BG son muy rugosas debido a la fuga de moléculas de la superficie del hielo al ambiente seco y por la difusión superficial. Se puede ver que cerca del BG las líneas de rugosidad de la derecha están más densamente distribuidas que las del lado izquierdo. Esto permite buscar una zona en el lado izquierdo del BG donde no hay líneas. En dicha zona se tomó el perfil del surco del BG (línea AB).

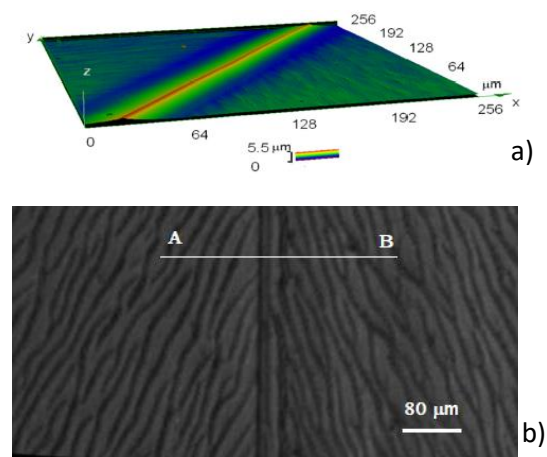


Figura 4: a) Imagen 3D del surco de la muestra bicristalina -5°C , b) vista 2D de la muestra:

En la Figura 5a se presenta el perfil total del surco sobre la línea AB marcada en la imagen 2D de la Figura 4 b. En la Figura 5b se presenta el perfil sólo de la parte izquierda del surco, con las escalas adecuadas. Debido a la extrema rugosidad detectada en el lado derecho se usó en este estudio solamente el perfil de la izquierda. Se puede notar en la Figura 5b que el perfil presenta un máximo a una distancia desde el BG comprendida entre los $8\ \mu\text{m}$ y los $15\ \mu\text{m}$ mientras que la profundidad del surco está entre $3\ \mu\text{m}$ y $4\ \mu\text{m}$.

III. DISCUSIÓN:

Los parámetros característicos de los diferentes procesos físicos de transportes se calcularon utilizando los parámetros para hielo a -5°C (ver Apéndice).

Con estos valores se calcularon las profundidades que se alcanzarían considerando por separado los procesos de difusión superficial (ecuación 2), evaporación condensación (ecuación 6) y difusión gaseosa (ecuación 10).

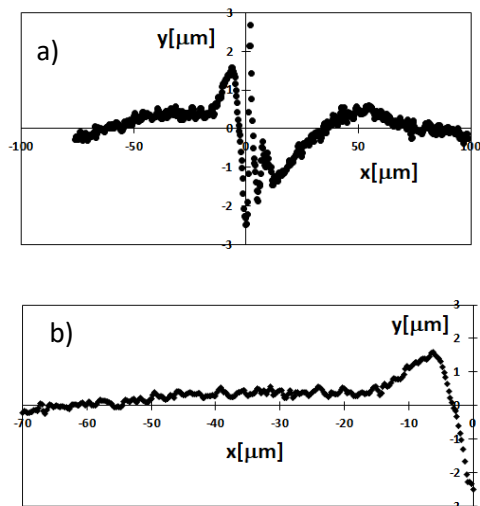


Figura 5: a) perfiles total del surco a -5°C. b) lado izquierdo del perfil del surco

Todos ellos para un intervalo de tiempo de 3 h. Los resultados se presentan en la Tabla 1. Para el caso de evaporación libre el surco no se forma ya que toda la superficie del hielo se evapora uniformemente.

Tabla 1: Valores de los parámetros específicos de cada proceso de transporte y profundidad alcanzada en cada caso.

Proceso de transporte físico	Parámetro físico	Valor de profundidad p [μm]
Difusión superficial (B)	$1,5 \times 10^{-19} \text{ cm}^4/\text{s}$	$0,36 \pm 0,01$
Difusión gaseosa (R)	$1,5 \times 10^{-19} \text{ cm}^3/\text{s}$	$3,3 \pm 0,1$
Evaporación-condensación (A)	$6,6 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$	24 ± 2
Evaporación libre (E)	$0,06 \text{ m/s}$	-

Se puede observar que el proceso de evaporación condensación produciría una profundidad ocho veces mayor que la encontrada en el experimento. Por otro lado, debemos decir que durante el experimento no se podía alcanzar la presión de vapor de equilibrio, por lo cual no se cumplía con las hipótesis del proceso de evaporación-condensación. Siendo esta situación más próxima a una evaporación libre, que como se dijo antes, no produce un incremento de profundidad neta del surco. Esto indicaría que debemos descartar este proceso en la explicación de los presentes resultados.

La difusión superficial produce muy poco cavado del surco del BG, siendo el mismo diez veces inferior al observado luego de las 3 h que duró el experimento. Esto desalienta considerar a este proceso como determinante del cavado que se observó, aunque puede permanecer activo.

Es claro que no se pueden separar los efectos de los procesos arriba citados y que el cavado del surco se produce a través de la combinación de todos, aunque el proceso que aparece como mayor responsable del cavado es el de difusión gaseosa.

IV.REFERENCIAS:

1. P. Sutton y R. W. Balluffi Acta Met, 35, 2177, (1987).
2. Mullins, W. W. Theory of thermal grooving. Journal of Applied Physics, 28(3), 333-339.(1957).
3. Binh, V. T., Moulin, Y., Uzan, R., & Drechsler, M. Grain boundary grooving under the influence of evaporation (or corrosion). Surface Science, 79(1), 133-156.(1979).
4. Aristov, V. Y., Fradkov, V. E., & Shvindlerman, L. S. Detachment of the migrating grain-boundary half-loop from an adsorbed impurity cloud. SOV. PHYS. SOL. ST., 22(6), 1055-1059.(1980).
5. Mullins, W. W. Flattening of a nearly plane solid surface due to capillarity. Journal of Applied Physics, 30(1), 77-83.(1959).
6. Mullins, W. W. "Grain boundary grooving by volume diffusion." Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers 218.2 354-361.(1960):
7. Kingery, W. D., & Berg, M. Study of the initial stages of sintering solids by viscous flow, evaporation-condensation, and self-diffusion. Journal of Applied Physics, 26(10), 1205-1212.(1955).
8. Srinivasan, S. R. Comments on "grain boundary grooving under the influence of evaporation (or corrosion)" by VU thienBinh ET AL. Surface Science Letters, 91(2-3), L32-L34.(1980).
9. Robertson, W. M. Thermal Etching and Grain-Boundary Grooving Silicon Ceramics. Journal of the American Ceramic Society, 64(1), 9(1981).
10. Boyne, A. Modeling Evolution of Defect Structures in Surface

- Roughening and Irradiation Hardening (Doctoral dissertation, The Ohio State University). (2011).
11. Di Prinzio, C., Druetta, E., y Nasello, O. B. (2013). Estudio de la evolución del groove en muestras de hielo bicristalino bajo condiciones de evaporación, con AFM a través de réplicas plásticas., *Anales AFA*, (2011) 23(1). Pag165-170
 12. E. Druetta, O. B. Nasello, C. L. Di Prinzio, Experimental Determination of $\langle 10\bar{1}0 \rangle / \Psi$ Tilt Grain Boundary Energies in Ice *Journal of Materials Science Research*; Vol. 3, No. 1, (2014).
 13. C. L. Di Prinzio y R. Pereyra, "Molecular Dynamics Simulations of $\langle 10\bar{1}0 \rangle / \psi$ Tilt grain boundaries in ice", *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, vol24, N4, pp1-10, (2016).
 14. Di Prinzio C. L., Lenton J. L., Gonzalez Kriegel B. J. y O. B. Nasello, Método experimental para determinar el "groove" del borde de grano en muestras de hielo, *Anales AFA*, (1997) vol 8 pag95-98
 15. Di Prinzio C. L. Pereyra R. y Nasello O. B., Procesos evapo-difusivos en el sistema superficie libre y borde de grano en hielo, *Anales AFA*; vol. 11 p. 163 – 165.
 16. Nasello, O.B.; Di Prinzio, C. L. Anomalous effects of hydrostatic pressure on ice surface self-diffusion. *Surface Science*, 2011, vol. 605, no 11, p. 1103-1105.
 17. Nasello, O. B., C. L. Di Prinzio, and P. G. Guzmán. "Grain boundary properties of ice doped with small concentrations of potassium chloride (KCl)." *Journal of Physics: Condensed Matter* 19.24 (2007): 246218.
 18. Hobbs P. *Ice Physics*, Oxford University Press, (1974).
 19. Washburn, E. W. The vapor pressure of ice and of water below the freezing point. *Monthly Weather Review*, 52(10), 488-490.(1924).
 20. Nasello, O. B., de Juarez, S. N., & Di Prinzio, C. L. Measurement of self-diffusion on ice surface. *Scripta Materialia*, 56(12), 1071-1073.(2007).
 21. Pruppacher, H. R., & Klett, J. D. *Microphysics of Clouds and Precipitation*: Reprinted 1980. Springer Science & Business Media (pag 155).(2012).

AGRADECIMIENTOS:

Este trabajo fue posible gracias a la colaboración de José Barcelona y del apoyo económico de

SeCyT (Secretaria de Ciencia y técnica de la UNC).

APÉNDICE

Hobbs P. (1974)[18] establece que:

$$\Omega = 3,6 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$$

$$v = 3,29 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-2}$$

$$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

$$\gamma_s = 109 \cdot 10^{-3} \text{ J m}^{-2}$$

$$\gamma_b = 65 \cdot 10^{-3} \text{ J m}^{-2}$$

$$M = 3,29 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

Para la presión se usó la ecuación obtenida por Washburn, y col¹⁹:

$$p_o(T) = A_o e^{\frac{-LM}{RT}}$$

donde el valor A fue ajustado, L calor latente de sublimación, R constante de los gases y m masa molar del agua.

Sus valores tomados son:

$$A_o = (4,2 \pm 0,2) \cdot 10^{12} \text{ Pa}$$

$$L = 2,83 \cdot 10^6 \text{ J kg}^{-1}$$

$$R = 8,11 \text{ J K}^{-1}$$

$$m = 0,018 \text{ kg}$$

Para el coeficiente de difusión superficial del hielo se usaron los datos de Nasello y col²⁰.

$$D_s(T) = D_o e^{\frac{-Q}{kT}}$$

$$D_o = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ y } Q = 3,84 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

Para el coeficiente de difusión gaseosa del hielo se usaron los datos de Hall y Pruppacher²¹

$$D_v(T) = 0,211 \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1,94} \left(\frac{p}{p_o} \right)$$

T_0 es la temperatura de fusión del hielo en kelvin. D_v está expresado en $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$.