

ANÁLISIS TEÓRICO DEL EFECTO DEL CLORURO DE POTASIO SOBRE EL MOVIMIENTO DE BORDES DE GRANO HIELO

Di Prinzio C. L.¹, Gonzalez Kriegel B. J., y Nasello O. B.¹

Facultad de Matemática Astronomía y Física. Universidad Nacional de Córdoba.
Medina Allende s/n . Ciudad Universitaria. (5000) Córdoba.

Email: diprinzio@famaf.unc.edu.ar

En este trabajo se adaptó la teoría de migración de borde de grano con impurezas, desarrollada por J. W. Cahn, para describir los resultados experimentales obtenidos en la migración de bordes de grano en muestras bicristalinas de hielo contaminadas con ClK . Las concentraciones de las muestras estudiadas eran de 1 y 10 $\mu\text{mol/l}$ y el rango de temperaturas de -5°C a -20°C . El modelo describe satisfactoriamente la disminución de la movilidad de los bordes de grano con el aumento de impurezas y el aumento de la energía de activación asociada a la migración de bordes de grano contaminados. Se observa que para reproducir los valores experimentales el ancho del BG debe cambiar de $\delta = 2 \bullet 10^{-8} \text{ m}$ para $T \geq -15^{\circ}\text{C}$ a $\delta = 5 \bullet 10^{-10} \text{ m}$ para temperaturas menores

The migration theory for doped grain boundary, developed by J. W. Cahn, was modified to describe the experimental grain boundary migration results in potassium chloride (ClK) doped ice samples. The ClK concentration in the analyzed ice samples were 1 y 10 $\mu\text{mol/l}$ and the temperatures range was between -5°C and -20°C . The model describes satisfactory the decrease of the grain boundary mobility with the impurity concentration and the increase of the activation energy associated to the doped grain boundary migration. The grain boundary mobilities agree with the experimental values if the grain boundary thickness is considered $\delta = 2 \bullet 10^{-8} \text{ m}$ for $T \geq -15^{\circ}\text{C}$ and

$\delta = 5 \bullet 10^{-10} \text{ m}$ for below temperatures .

Key Word: ice, Grain Boundary, Mobility , Structure, solute drag

I. INTRODUCCIÓN

El estudio del efecto de las impurezas en el movimiento de los límites de grano en hielo, y de cómo éstas modifican los parámetros físicos que caracterizan a los bordes de grano (BG) es de gran importancia en glaciología.

El hielo acumulado en los glaciares contiene impurezas pertenecientes a épocas pasadas en concentraciones que dependen de la profundidad y localización. Valores típicos son $1 \mu\text{mol l}^{-1}$ [1]. Las muestras extraídas de los glaciares pueden dar información de lo ocurrido en el clima desde hace mas de 100000 años hasta la fecha. Esto nos indica que el hielo glaciar ha estado almacenados miles de años. En general la temperatura de los glaciares por debajo de los 10 m no varia significativamente con la profundidad. Todo esto nos dice que los hielos glaciares han sufridos recocidos isotérmicos por largos períodos de tiempo. Durante este tiempo en el glaciar han ocurrido procesos físicos tales como crecimiento de grano y recristalización. Estos procesos ocurren por movimiento de los bordes de grano , el cual como es ampliamente conocido, depende fuertemente del contenido de impurezas.

La movilidad de los BG en hielo es muy baja, y se necesita realizar recocidos a muy largo plazo (mayor

que tres meses) para obtener resultados confiables. Por esta razón, en la literatura existen pocos antecedentes sobre la influencia de las impurezas en la estructura y el movimiento de los límites de grano en hielo. Recientemente, en un trabajo previo [2], reportamos las primeras experiencias de migración en muestras de hielo contaminado con concentración de cloruro de potasio (ClK), similares a las encontradas en los glaciares y mostramos que los resultados de estas experiencias podían ser cualitativamente explicadas por teorías de migración de límites de grano con impurezas. [3-7].

Las teorías de migración de límites de grano con impurezas han sido corroboradas en una gran variedad de materiales [3]. En estas teorías se introducen parámetros físicos de los BG e interacciones de las impurezas con los BG de las cuales, en hielo, existe poca información.

Con el objeto conocer si estas teorías pueden ser aplicadas al hielo y además obtener mas información sobre las variables microscópicas que regulan la interacción entre los BG y las impurezas, en el presente trabajo se adaptó el modelo de migración de BG con impurezas desarrollado inicialmente por JW Cahn (1962)[5] para ser aplicados al hielo y los resultados fueron comparados con los resultados

experimentales encontrados por Nasello y col (2007) [2].

II MODELO DE MIGRACIÓN DE BG CONTAMINADOS:

De acuerdo con las teorías desarrolladas para estudiar la migración de los límites de grano en materiales dopados, cuando el BG se mueve, en estado estacionario, por efecto de una fuerza impulsora P_i (fuerzas de capilaridad, fuerzas por diferencia de energía volumétrica, etc.), las impurezas producen una fuerza de frenado P_s independientemente del signo de la energía G de interacción entre las impurezas y el BG. La fuerza impulsora total actuando sobre un BG con impurezas es:

$$P = P_i + P_s \quad (1)$$

$$\text{siendo } P_i = \frac{v_{bg}}{M} \quad (2)$$

donde M es la movilidad de un BG puro y v_{bg} es la velocidad del borde de grano normal a la superficie por él definida.

De acuerdo con J.W Cahn [5], cuando la velocidad v_{bg} , y la concentración de las impurezas en el volumen, c_0 , son bajas entonces, la fuerza de frenado P_s de las impurezas es:

$$P_s \approx \alpha v_{bg} c_0 \quad (3)$$

donde α es un parámetro definido como:

$$\alpha = 4N_v kT \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sinh^2 \left[\frac{G(x)}{2kT} \right]}{D(x)} dx \quad (4)$$

Siendo N_v la inversa del volumen atómico. D el coeficiente de difusión volumétrico de las impurezas al BG, k la constante de Boltzman y T la temperatura.

Las impurezas son muy poco solubles en hielo, por lo cual son segregadas fuertemente a la superficie. En efecto, en hielo el coeficiente de partición $p = \frac{c_b}{c_0}$, en general, es mucho mayor que 10 [8]. Además, de acuerdo con [7b] y [8] el coeficiente de partición puede escribirse como:

$$p = e^{\frac{G}{kT}} \quad (5)$$

Por lo tanto, si se tiene en cuenta que la impurezas en el BG están en una región pequeña de ancho δ , entonces la Ec. (4) puede ser aproximada por:

$$\alpha \approx N_v (kT) e^{\frac{|G|}{kT}} \frac{\delta}{D} = N_v (kT) p \frac{\delta}{D} \quad (6)$$

Tal como se expresa en [7a], si E y S son la entalpía y entropía de interacción de la impurezas con el BG de ec (5), resulta:

$$p = e^{\frac{G}{kT}} = p_0 e^{\frac{E}{kT}} \quad (7)$$

$$\text{con } p_0 = e^{-\frac{S}{k}}$$

Escribiendo el coeficiente de difusión D como :

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{kT}} \quad (8)$$

(Q = energía de activación de la difusión de las impurezas) y reemplazando en (6) resulta :

$$\alpha \approx \frac{N_v}{D_0} (kT) p_0 e^{\left[\frac{Q+E}{kT} \right]} \delta \quad (9)$$

Así, considerando M_c tal que $P = M_c v_{bg}$ de ec (1-3) y (9) se obtiene

$$M_c = \frac{M}{(1 + \alpha c_0 M)} \quad (10)$$

$$M_c \approx \frac{M}{1 + c_0 M \frac{N_v}{D_0} (kT) p_0 e^{\left[\frac{Q+E}{kT} \right]} \delta} \quad (11)$$

Además, si se cumple:

$$c_0 M \frac{N_v}{D_0} (kT) p_0 e^{\left[\frac{Q+E}{kT} \right]} \delta \gg 1 \quad (12)$$

entonces se obtiene :

$$M_c \approx \left[c_0 \frac{N_v}{D_0} (kT) p_0 e^{\left[\frac{Q+E}{kT} \right]} \delta \right]^{-1} \quad (13)$$

Esta última expresión para M_c es muy similar a las encontradas por [3-7] y establece que los BG contaminados que cumplen con las condiciones:

$$a) \left| \frac{G(x)}{kT} \right| \gg 1 \quad (14)$$

$$b) c_o M \frac{N_v}{D_0} (kT) p_0 e^{\left[\frac{Q+E}{kT} \right]} \delta \gg 1 \quad (15)$$

tienen una movilidad M_c que es inversamente proporcional a la concentración de impurezas. La expresión (13) sin embargo no concuerda exactamente ni con la expresión dada por Cahn [3], ni la dada en [7a]. La ec (13) muestra en una sola expresión la dependencia de M_c con el ancho del BG tal como lo predice [3] y que la energía de activación del proceso viene dado por $Q+E$ tal como se reporta en [7a].

III CÁLCULO DE LA MOVILIDAD PARA EL HIELO CONTAMINADO CON CIK:

Para calcular la movilidad M_c dada por ec (13) primero debemos comprobar si ec. (15) se cumple para el caso de las de las muestras analizadas en [2].

Para realizar los cálculos usamos :

1. Las concentraciones de CIK, c_o , utilizadas en [2]

$$\begin{aligned} c_o - &= 1 \mu\text{mol} / l \\ c_o + &= 10 \mu\text{mol} / l \end{aligned} \quad (16)$$

2. La energía de activación de todo el proceso, es decir $(E + Q)$ en ec (13), de acuerdo a [2] 1

$$E + Q = 2,2 \text{ eV} \quad (17)$$

3. La Movilidad del hielo puro dado en [10]

$$M = M_o \exp\left(-\frac{Q_{bg}}{KT}\right) \quad (18)$$

con $M_o = 2.2 \text{ m}^4 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $Q_{bg} = 0.53 \text{ eV}$.

4. El coeficiente de difusión dado por [10,11]

$$D_o = 1.1 \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \text{ y } Q = 0.65 \text{ eV} \quad (19)$$

5. El coeficiente de partición p , lo obtenemos suponiendo que a 0°C el coeficiente de partición entre el sólido y el líquido y entre el sólido y el BG coinciden y utilizamos el valor de p en el líquido dado en [8].

$$p = 407 \quad (20)$$

6. El ancho de la región donde las impurezas interactúan con el BG, utilizamos el estimado por Alley R. W. y col. [9]

$$\delta = 10^{-9} \text{ m} \quad (21)$$

Con estos valores obtenemos que la expresión dada por la ec. (15) es del orden de 1, por esta razón para comparar los datos experimentales con los teóricos usamos directamente la expresión dada por la ec (11).

Al representar los datos experimentales por ec (11) y el conjunto de valores citados anteriormente vemos que los valores de movilidad teórica son algo superior a los obtenidos experimentalmente.

Al analizar los valores de las constantes utilizadas vemos que el valor mas incierto de todos los usados es δ . En efecto, Alley R. W. y col. [9] estimaron el ancho del BG con impurezas como 10^{-9} m a una temperatura de -53°C . La muestras contaminadas estudiadas en este trabajo están a una temperatura por encima de los -20°C por lo cuál el valor de δ podría ser mayor.

Dejando sólo δ como variable de ajuste de los datos experimentales, obtenemos el ajuste que se muestra en la figura 1, considerando los siguientes valores de δ

$$\begin{aligned} \delta &= 2 \cdot 10^{-8} \text{ m} \quad T \geq -15^\circ\text{C} \\ \delta &= 5 \cdot 10^{-10} \text{ m} \quad T = -20^\circ\text{C} \end{aligned} \quad (22)$$

En la figura 1 vemos que los valores experimentales y teóricos concuerdan satisfactoriamente. Para realizar este ajuste hemos utilizados los valores de δ dados por ec (22), una la energía de activación de todo el proceso de 2,2eV y una energía de activación de la difusión de las impurezas de 0,65 eV, de donde se deduce que la entalpía de interacción entre las impurezas y el BG es 1,55 eV.

Los valores de δ resultantes del ajuste, pueden explicarse satisfactoriamente bien con teoría desarrollada por Benatov L y Wettlaufer J. S.(2004) [13]. En efecto, estos autores estudian teóricamente como varía la estructura del BG según la temperatura, el nivel de impurezas y la concentración de defectos (cargas eléctricas libres). El modelo teórico presentado predice que los BG contaminados con CLNa cambian abruptamente a capa líquida a una temperatura crítica menor que 0°C la cual depende fuertemente del contenido de impurezas y la concentración de defectos en el BG. Usando p dado por ec (7) se obtiene que a las temperatura y concentraciones estudiadas en [2] las concentraciones de impurezas en el BG variaban entre (1 y 1000) $10^3 \mu\text{mol}/l$. Si usamos un valor $\delta \approx 10^{-8} \text{ m}$ tendríamos una concentración por unidad de área en el BG de 10^{-2} a $10 \mu\text{mol}/\text{m}^2$. Estos valores

¹ notar que en [2] hay un error de impresión. Donde dice 1,2eV debe decir 2,2 eV

son del orden de los máximos valores de concentración en el BG estudiados en [13]. En estas condiciones, de la fig. 1 mostrada en [13], se deduce que los BG contaminados con ClNa a las temperatura estudiadas en este trabajo tienen un ancho de $\sim 10^{-8}$ m. Por lo tanto, es razonable pensar que en los BG contaminados con ClK, puedan tener una transición similar a la observada en [13] a una temperatura de alrededor de -15°C .

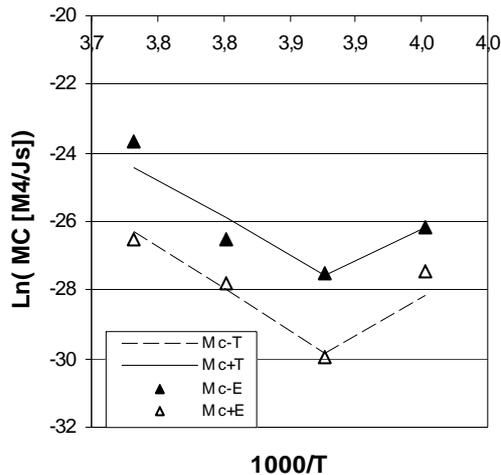


Figura 1: Valores de movilidad M_c para BG en hielo puros y contaminado con ClK. Mc_E y Mc_+E corresponden a los valores experimentales obtenidos en [2] con c_0 1 y 10 $\mu\text{mol/l}$ respectivamente. Mc_T y Mc_+T corresponden a los valores de movilidad dados por la ecuación (9) para las concentraciones volumétricas de 1 y 10 $\mu\text{mol/l}$ respectivamente.

IV RESUMEN

En el presente trabajo hemos adaptado la teorías de migración de BG con impurezas a para obtener la movilidad de los BG en hielo dopado con concentraciones del orden de $1\mu\text{mol/l}$. Partiendo de las ecuaciones desarrolladas por Cahn en 1962 [5] hemos obtenido una expresión para M_c muy similar a las reportadas por [3 y 7], en cuanto muestra que los BG contaminados tienen una movilidad M_c que es inversamente proporcional a la concentración de impurezas. Sin embargo, la expresión encontrada para M_c muestra en una sola expresión la dependencia de M_c con el ancho del BG tal como lo predice [3] y con una energía de activación ($Q + E$), tal como se reporta en [7a]. (Q = energía de activación de la difusión de las impurezas, E = entalpía de interacción de la impurezas con el BG)

La movilidad teórica obtenida fue evaluada usando: para la movilidad de los BG en hielo puro los valores dado por [10], para la difusión de impurezas los resultados dado por [11 y 12] y para el coeficiente de partición del CLK a 0°C el valor de por [8]. La movilidad así obtenida se utilizó para ajustar los resultados experimentales obtenidos en [2]. Se observó

que los valores experimentales se pueden ajustar correctamente con los valores teóricos considerando la energía de activación de las impurezas con el BG $Q = 1,67\text{ eV}$ y el ancho del BG

$$\delta = 2 \cdot 10^{-8} \text{ m} \quad T \geq -15^{\circ}\text{C}$$

$$\delta = 5 \cdot 10^{-10} \text{ m} \quad T = -20^{\circ}\text{C}$$

Este último resultado nos indica que en los BG estudiados existe un cambio en su estructura a temperaturas del orden de -15°C .

Comparando los concentraciones usadas en el trabajo analizado, con las utilizadas por [13] en sus cálculos teóricos, se infiere que en las muestras dopadas con CLK estudiadas, el cambio de estructura podría ser una transición de BG líquido $T \geq -15^{\circ}\text{C}$ a BG sólido a $T < -15^{\circ}\text{C}$.

REFERENCIAS:

- Barnes P R F y Wolff E W 2004 *J. Glaciol.* **50** 311
- Nasello O B, Di Prinzio C L, Guzmán P G. *J. Phys.: Condens. Matter* **19** (2007) 246218 (8pp)
- Sutton A P y Balluffi R W 1995 *Interfaces in Crystalline Materials* (Oxford: Clarendon)
- Lucke K y Detert K 1957 *Acta Metall.* **5** 628
- Cahn J W 1962 *Acta Metall.* **10** 789
- Westengen H y Ryum N 1978 *Phil. Mag.* **A 38** 3279
- Gottstein G. y Shvindlerman L. S. *Grain Boundary migration in metals, Thermodynamics, kinetics and Application*, CRC series in materials Science and technology, editor briant Ralph (1999) 7.a. p140 7.b. p133.
- Gross G.W., Wong PM, Humes K, 1977, *J Chem Phys*;67:5264 Alley R.B.,
- Alley R.B., Perepezko, J.H. y Bentley C.R. 1986, *Journal of Glaciology*;32:424
- Nasello O B, Di Prinzio C L and Guzmán P G 2005 *Acta Mater.* **53** 4863
- Petrenko V.F., Whitworth R.W. 1999, *Physics of Ice*, Oxford University Press, pp182.
- Hobbs P., *Ice Physics*, Oxford (1974).
- Benatov L, Wettlaufer J.S., *Physical Review E* (2004) vol 70, 061606

AGRADECIMIENTOS: Este trabajo fue financiado con fondos de la SeCyT-UNC y CONICET. Agradecemos la colaboración técnica del Sr. José Barcelona.