

# RECRISTALIZACIÓN EN HIELO PURO Y DOPADO.

**A.C. Carreras, D. A. Pedernera y L.E. Arena\***

Facultad de Matemática, Astronomía y Física (FaMAF) - Universidad Nacional de Córdoba  
Ciudad Universitaria - (5010) - Córdoba - Argentina  
e-mail: carreras@mate.uncor.edu

En el presente trabajo se estudian las primeras etapas de la evolución del tamaño medio de los cristales en muestras policristalinas de hielo, obtenidas por medio de una transformación de fase sólido-sólido. Las muestras obtenidas por esta técnica presentan zonas libres de burbujas y zonas con burbujas. Se utilizan policristales puros (concentración de impurezas menor que 0,04 ppm) y dopados con 0,08 ppm de NaCl. La evolución temporal del tamaño medio de los cristales se estudia mediante el método de réplicas plásticas. Se observa que las etapas de relajación de tensiones residuales ocurrirían antes de las 45 hs de recocido isotérmico a  $-12^{\circ}\text{C}$ , para las zonas con y sin burbujas. Las etapas de relajación de tensiones consisten en un aumento importante del tamaño de grano seguido de una disminución del mismo, por nucleación de los cristales. Se encuentra, además, que las burbujas no afectan notablemente las etapas de relajación de tensiones. Asimismo, las muestras dopadas podrían relajar las tensiones antes que las muestras puras. Este último resultado está en concordancia con observaciones realizadas en crecimiento de grano que indican que pequeñas concentraciones de impurezas disueltas pueden aumentar la velocidad de crecimiento de grano en más de un orden de magnitud.

The first stages of the evolution of the crystals average size in polycrystalline ice samples are studied. The samples are obtained through a solid-solid phase transformation. These samples present zones with bubbles and zones without them. Pure polycrystals (impurities concentrations less than 0,04 ppm) and doped polycrystals with 0,08 ppm NaCl are used. The temporal evolution of the crystals average size is determined by means of the plastic replicas method. The results show that the recovery stages of residual strains would happen before 45 hours of isothermic annealing at  $-12^{\circ}\text{C}$ , for both the zones with and without bubbles. The recovery stages of residual strains consist in an important increase of the grain size followed by a decrease of it, because of the nucleation of crystals. Furthermore, the bubbles don't have a remarkable influence in these recovery stages of residual strains. Likewise, the doped samples could relax strains before the pure ones. This result is in concordance with the observations made in grain growth that low soluble impurities concentrations can increase the grain growth velocity in more than an order of magnitude.

## Introducción

El crecimiento de grano en hielo (migración de los bordes de grano sólo por capilaridad) es estudiado por sus aplicaciones a la física de los granizos y de los hielos glaciares. Las velocidades de migración de los bordes de grano en hielo son muy bajas, cuando avanzan sólo por capilaridad. Como ejemplo, el tamaño medio de grano de un cristal de hielo recocido a  $-2^{\circ}\text{C}$ , si tiene un diámetro medio,  $D$ , inicial de 1 mm puede duplicarse en 334 hs, mientras que si  $D$  es de 0.1 mm, el tamaño se duplica en 3 hs. Por esta razón para poder estudiar el crecimiento de grano, en un lapso de tiempo razonable, es fundamental que los policristales de hielo tengan un tamaño medio de grano pequeño. De las técnicas que se encuentran en la literatura, la que permite obtener menor tamaño medio de grano ( $D \sim 200 \mu\text{m}$ ) es la de nucleación de cristales por cambios de fase sólido-sólido (ver Nasello et al.<sup>1</sup> y Arena y Nasello<sup>2</sup>). En este trabajo el método se llamará "policristalización". Se ha observado que, durante las primeras horas de recocido isotérmico, una muestra obtenida por policristalización modifica su estructura mediante la relajación de tensiones residuales debidas a las presiones aplicadas para obtener los cambios de fases.

En general, una muestra que tiene tensiones residuales las relaja, durante el recocido isotérmico, mediante procesos de recuperación y recristalización primaria. Según Cahn<sup>3</sup>, la recuperación es el proceso que involucra el movimiento de defectos sin migración de los bordes de grano de alto ángulo; por lo tanto, la

estructura cristalina del material deformado permanece inalterada, mientras la densidad de defectos disminuye y su distribución cambia. Por otro lado, el cristal puede eliminar sus tensiones por medio de la migración de los bordes de grano de alto ángulo y la nucleación de nuevos cristales libres de tensiones. Este último mecanismo, que cambia la estructura policristalina, se denomina recristalización primaria. Una vez terminada esta última etapa, los bordes de grano pueden migrar sólo por capilaridad, y en este caso se habla de "crecimiento de grano".

El objetivo del presente trabajo es estudiar y caracterizar las primeras etapas de recuperación y recristalización primaria de las muestras obtenidas por policristalización y establecer el efecto de una impureza soluble, en bajas concentraciones, y/o de inclusiones gaseosas (burbujas) en estas etapas de relajación de tensiones residuales. Además se desea estimar el tiempo en que comenzaría la recristalización secundaria o etapa de crecimiento de grano donde los bordes migran impulsados sólo por capilaridad.

## Método experimental

Se preparan policristales de hielo puro y dopado con 0,08 ppm ( $4 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ) de NaCl, mediante el método de policristalización por cambios de fase, (Nasello et al.<sup>1</sup> y Arena y Nasello<sup>4</sup>). Este método consiste en crecer un monocristal con la pureza deseada y someterlo a una serie de transformaciones de fase sólido-sólido, mediante la aplicación de presiones uniaxiales entre 0 y 5 kbar, a

la temperatura aproximada de  $-60^{\circ}\text{C}$ . Las presiones aplicadas permiten nuclear cristales que inicialmente tienen un tamaño medio del orden o menor que  $150\ \mu\text{m}$ . En la figura 1 se observan dos microfotografías de láminas delgadas de estos policristales, en la cual pueden observarse zonas libres de burbujas y zonas con burbujas. La primera de ellas, indicada con *a*, es observada con luz transmitida y las manchas oscuras indican la presencia de grupos de pequeñas burbujas; la segunda fotografía, *b*, es vista entre polarizadores cruzados que permiten distinguir los cristales por diferencia de colores grises. Debe notarse que los cristales de las zonas con burbujas tienen menor tamaño que los de las zonas libres de burbujas.

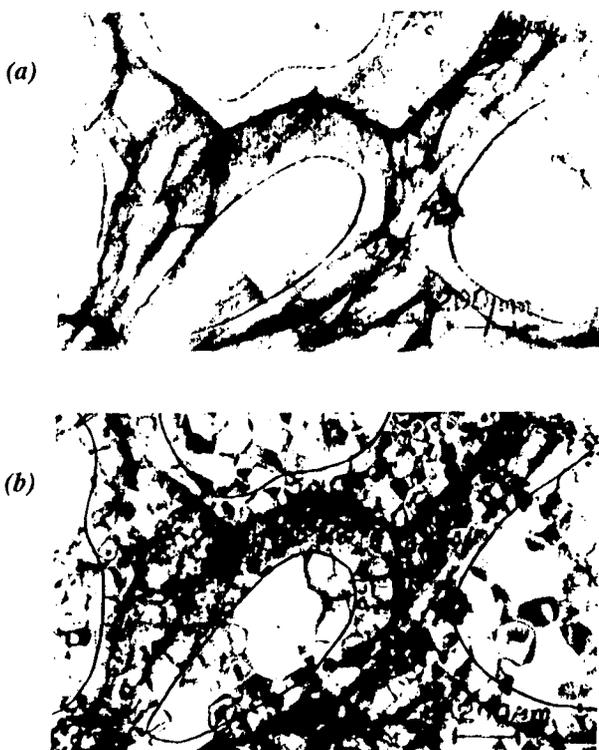


Figura 1. Microfotografías de láminas delgadas de policristales de hielo observadas: (a) con luz transmitida y (b) entre polarizadores cruzados. Las zonas limitadas por líneas curvas están libres de burbujas.

Una vez obtenidos, los policristales son sometidos a un recocido isotérmico a  $-12^{\circ}\text{C}$ . La evolución del tamaño medio de los cristales es revelada mediante la técnica de réplicas plásticas desarrollada por Higuchi<sup>5</sup>. Para esto, a diferentes tiempos de recocido, se extrae una capa exterior del cristal, se pule la superficie con micrótopo y se aplica una delgada capa de formvar al 4% (polivinil formvar disuelto en 1-2 dicloroetano). Una vez evaporado el solvente se extrae la réplica de la superficie del hielo. El tamaño medio de los cristales es determinado mediante la observación microscópica de las réplicas y la medición del área media de los mismos.

Las réplicas plásticas en muchos casos permiten revelar, además de los bordes de grano, las dislocaciones que afloran a la superficie del hielo (Higuchi<sup>5</sup>). La figura

2 muestra una microfotografía de una réplica plástica de la superficie del hielo. En ésta se observan, en dos granos diferentes, puntos oscuros y rayas que corresponden al afloramiento de dislocaciones de tornillo en los planos próximos al basal y al piramidal respectivamente.

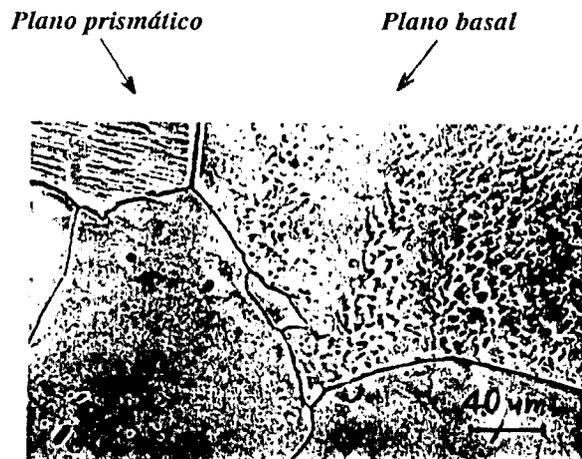


Figura 2. Microfotografía de una réplica plástica de la superficie de un policristal de hielo donde se observa el afloramiento de dislocaciones.

## Resultados y discusión

En el presente trabajo se analizan por separado, las zonas con y sin burbujas de los policristales obtenidos. En la figura 3 se muestra la evolución temporal del área media de los cristales para un policristal de hielo dopado, libre de burbujas, recocido 1200 hs a  $-12^{\circ}\text{C}$ . Curvas similares pueden obtenerse para hielo puro con y sin burbujas (ver Nasello et al.<sup>1</sup>). En el gráfico de la figura 3 se observa que, después de un período de cambios bruscos, comienzan etapas en que el tamaño medio de grano crece linealmente con el tiempo.

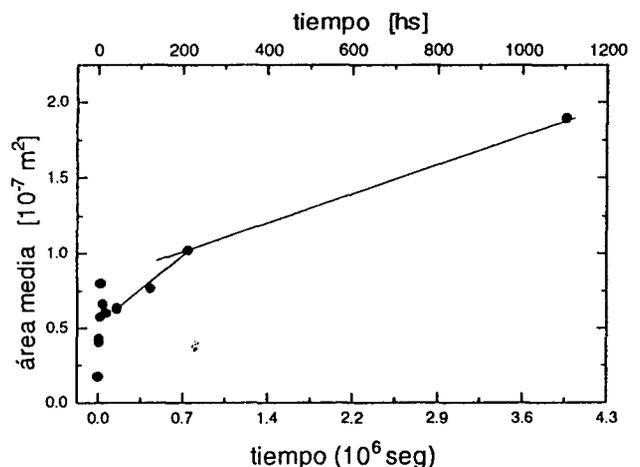


Figura 3. Evolución temporal del área media de los cristales para 1200 hs de recocido isotérmico de un policristal libre de burbujas dopado con 0.08 ppm de NaCl.

Las pendientes de las curvas de estas etapas toman los valores típicos de crecimiento de grano, para muestras policristalizadas, que han sido discutidos en trabajos anteriores (Nasello et al.<sup>1 y 7</sup> y Arena et al.<sup>6</sup>). El primer

período de cambios, que culmina antes de las 50 hs de recocido, es el de interés en este trabajo, ya que corresponde a la recuperación de tensiones.

El gráfico de la figura 4 muestra la evolución temporal de las áreas medias de los cristales, para las zonas libres de burbujas, de las muestras puras y dopadas durante las primeras 150 hs de recocido a  $-12^{\circ}\text{C}$ . Un gráfico similar a éste, pero correspondiente a las zonas que tienen burbujas, se da en la figura 5. En ambas curvas de dichos gráficos, durante las primeras 30 hs de recocido, se observa un aumento importante del área media de los cristales seguida de una disminución del tamaño medio de grano. Cada una de estas etapas está indicada, en las figuras 4 y 5, con 1 y 2 respectivamente. En la etapa 1, es importante el efecto de la migración de bordes de grano de alto ángulo, impulsados por las tensiones acumuladas; mientras que en la 2, la nucleación de nuevos cristales es el fenómeno predominante. Después de este período de tiempo, en la etapa 3, se da un aumento suave del tamaño medio de grano en las muestras puras y dopadas libres de burbujas (figura 4) y un estancamiento del mismo en las que contienen burbujas (figura 5).

Para cada etapa de los gráficos de las figuras 4 y 5, es posible definir el parámetro "velocidad de cambio de área,  $V$ ", tal que

$$V = \frac{dA}{dt}$$

donde  $A$  es el área media de los cristales y  $t$  el tiempo de recocido isotérmico. En las tablas 1 a y b, se muestran los valores de  $V$ , determinados a partir de las pendientes de cada etapa de las curvas de las figuras 4 y 5, para policristales puros y dopados con y sin burbujas. En estas tablas se presentan, además, los tiempos aproximados en los que comienza cada etapa.

Al comparar las velocidades  $V$  de la etapa 1 de las muestras puras y dopadas (tabla 1) se encuentra que las dopadas, independientemente de la existencia o no de las burbujas, tienen velocidades 3 veces menores que las puras. Además, las velocidades  $V$  de las muestras con burbujas (puras y dopadas) son menores que las libres de burbujas, en un factor 10. Estas primeras observaciones pueden explicarse si se considera que, en la etapa de recuperado, los policristales dopados "relajan" mayor energía que los puros libres de inclusiones. En metales se observa, en general, que la energía que puede acumular un cristal crece con la temperatura de fusión del mismo (Martin y Doherty<sup>8</sup>). Esto indicaría que crece con la fuerza de las ligaduras moleculares, observación que puede ser aplicada directamente al hielo dopado. Además, se ha observado que el agregado de pequeñas concentraciones de impurezas del tipo hidróxidos (como el KOH) y de ácidos (como el HCl) ablanda el hielo (Hobbs<sup>9</sup> y Petrenko y Whitworth<sup>10</sup>). Se sabe que algunos tipos de impurezas proveen al hielo de los defectos que facilitan la migración de las dislocaciones y por lo tanto la eliminación de energía de deformación. Es razonable pensar que, a bajas concentraciones, el NaOH tiene un comportamiento similar al del KOH; por lo tanto, el agregado de NaCl al hielo facilitaría la eliminación de

energía de deformación. Por otro lado, las zonas que contienen burbujas deberían tener relativamente menos energía de deformación acumulada, ya que las burbujas podrían actuar como mecanismo de relajación de tensiones residuales.

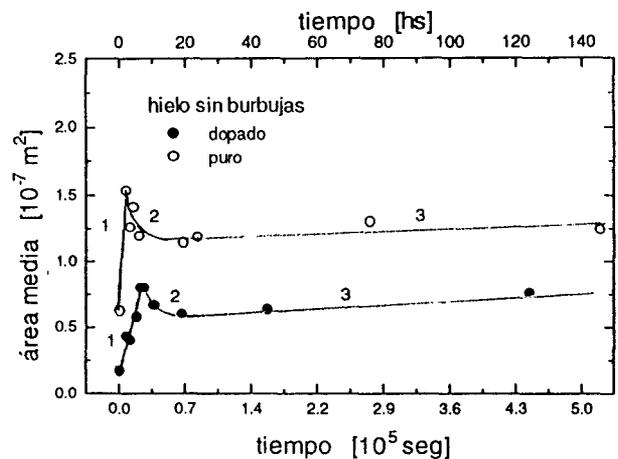


Figura 4: Evolución temporal del área media de los cristales, para las zonas libres de burbujas correspondientes a muestras puras y dopadas durante las primeras 150 hs de recocido a  $-12^{\circ}\text{C}$ .

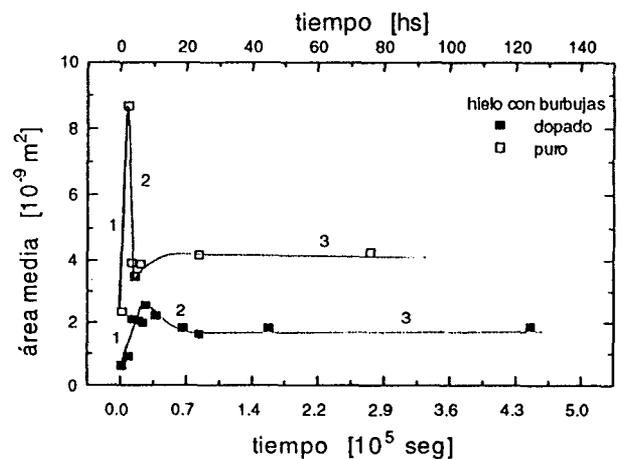


Figura 5: Ídem figura 4 para zonas con burbujas

Las muestras puras (con y sin burbujas) comienzan la segunda etapa siempre antes que las muestras dopadas. El tiempo de recocido en que comienza esta etapa es de aproximadamente 3 hs para las puras y 8 hs para las dopadas (ver figuras 4 y 5 y tabla 1). Esto puede explicarse suponiendo, como se dijo anteriormente, que las muestras puras tienen mayor energía de deformación acumulada y teniendo en cuenta, como es razonable esperar, que contienen menor cantidad de núcleos que las dopadas.

En la etapa 2, la velocidad de disminución del área media de los cristales es mayor en un factor 5 en los cristales puros que en los dopados (ver tabla 1). Además es mayor en las muestras libres de burbujas que en las que tienen burbujas, también en un factor 5. Nuevamente esta observación puede explicarse en términos de la

diferente capacidad de acumular energía de deformación que tienen las muestras puras y dopadas.

TABLA 1- valores de la velocidad de cambio de área  $V$  y del tiempo  $t_i$  en el que comienzan las diferentes etapas de evolución del tamaño medio de grano para muestras puras y dopadas: (a) libres de burbujas y (b) con burbujas.

(a)

SIN BURBUJAS	PURAS			DOPADAS			
	ETAPA	1	2	3	1	2	3
$V [10^{-6} \text{ mm}^2 / \text{s}]$	8	-2.5	0.04	3	-0.4	0.05	
$t_i [\text{hs}]$	0	3	20	0	8	17	

(b)

CON BURBUJAS	PURAS			DOPADAS			
	ETAPA	1	2	3	1	2	3
$V [10^{-6} \text{ mm}^2 / \text{s}]$	0.6	-0.4	*	0.2	-0.08	*	
$t_i [\text{hs}]$	0	3	15	0	7	27	

\*no apreciable

De acuerdo con las figuras 4 y 5, la etapa 2 de nucleación de nuevos cristales culminaría, en todos los casos, antes de las 30 hs de recocido. Así, después de este tiempo, los cristales deberían haber relajado las tensiones residuales. Las réplicas plásticas de la superficie del hielo proveen información acerca del estado de tensiones del cristal a través de las huellas de dislocaciones que afloran a la superficie. Sólo en las réplicas plásticas realizadas entre las 6 y las 25 hs en muestras dopadas y entre las 6 y las 43 hs en las puras se observa una importante densidad de huellas de dislocaciones y de granos recristalizados. En la figura 6a se puede observar una microfotografía representativa de este período, donde se ven granos pequeños en el seno de uno grande (granos recristalizados) y huellas de dislocaciones (que consisten en líneas cortas y curvadas). Estas huellas corresponderían a dislocaciones que afloran a un plano aproximadamente basal y que migran por la superficie del hielo durante el tiempo de realización de la réplica. Debe notarse además que los bordes de grano de los cristales son tortuosos, ya que presentan una gran cantidad de "puntos de anclado". Por otro lado, en la microfotografía b de la figura 6, que pertenece a una muestra recocida 60 hs, los bordes de grano son suaves y además la superficie de la réplica no muestra huellas de dislocaciones. El hecho de que los bordes comiencen a observarse suaves en un tiempo anterior en las muestras dopadas (25 hs) que en las puras (45 hs) indicaría que estas últimas pueden relajar sus tensiones después de las dopadas. Esta observación está de acuerdo con las realizadas en crecimiento de grano (ver Jellinek y Gouda<sup>11</sup> y Achával et al.<sup>12</sup>) donde se observa que a altas temperaturas de recocido, las impurezas aumentan la velocidad de migración de los bordes de grano en hielo, ya que los procesos difusivos son más importantes en las muestras dopadas que en las puras.

De acuerdo con lo expuesto, en las etapas 1 y 2 se da un proceso de recristalización primaria, que comprende la migración de los bordes de grano de alto

ángulo (etapa 1) y la nucleación de nuevos cristales (etapa 2). Por lo tanto, no se observaría una etapa de recuperación pura (migración de defectos sin migración de bordes); a pesar de que, como se discutió anteriormente, en la segunda etapa, las réplicas de las muestras puras y dopadas revelan movimiento de dislocaciones, que es el fenómeno que identifica un proceso de recuperación de tensiones.

Después de las etapas 1 y 2 de recristalización primaria, las muestras evolucionan como se ve en la figura 3. Las velocidades de crecimiento calculadas (ver tabla 1), para las muestras recocidas hasta 250 hs, son del orden de  $10^{-8} \text{ mm}^2/\text{s}$  para hielo puro y dopado libre de burbujas; mientras que, resulta despreciable para hielo con burbujas ya que estas últimas inhiben el crecimiento de grano (Nasello et al.<sup>1</sup> y Arena et al.<sup>2</sup>). Debe notarse además que, de acuerdo con los resultados de diferentes autores (Jellinek y Gouda<sup>11</sup> y Achával et al.<sup>12</sup>), las velocidades de crecimiento de grano, aquí encontradas, resultan mayores en las muestras dopadas que en las puras.

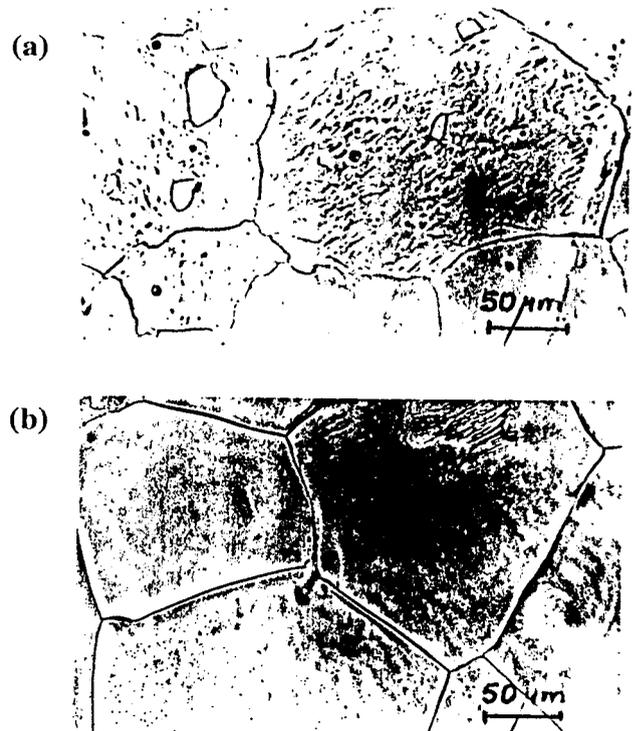


Figura 6. Microfotografías de réplicas plásticas de policristales de hielo donde se observa (a) granos recristalizados y huellas de dislocaciones y (b) bordes suaves y superficie de la réplica libre de dislocaciones. Corresponden a hielo puro y libre de burbujas, recocido a  $-12^\circ\text{C}$ , durante 15 y 60 hs respectivamente.

## Conclusiones

Los policristales obtenidos por la técnica de policristalización evolucionan en el tiempo con las siguientes características:

1. Durante el proceso de recristalización primaria, los cristales sufren, en una primera etapa, un aumento notable del tamaño medio de grano seguida, en una segunda etapa, de una disminución del mismo por

nucleación de cristales. En esta segunda etapa se observa, además, una alta densidad de huellas de dislocaciones y bordes de grano tortuosos.

2. El agregado de una pequeña concentración de impurezas solubles a las muestras (0.08 ppm de NaCl) disminuye la cantidad de energía de deformación que la muestra puede acumular y aumenta las velocidades de recristalización primaria. Respecto de las burbujas, puede considerarse que éstas actúan como mecanismos de relajación de tensiones residuales.
3. Después de la recristalización primaria, los bordes de grano se suavizan y comienzan las etapas típicas de crecimiento de grano. Los cristales libres de burbujas adquieren velocidades de cambio de área de  $4 \cdot 10^{-8}$  y  $5 \cdot 10^{-8}$  mm<sup>2</sup>/s para hielo puro y dopado respectivamente; mientras que los cristales con burbujas no cambian su área media en el tiempo.
4. El tiempo de recocido estimado para la finalización de la relajación de tensiones residuales de las muestras, recocidas a -12°C, es de 45 hs.

#### Referencias

1. Nasello O., Arena L. y Levi L. *Physics and Chem. of Ice*, 206-211 (1992).
2. Arena, L.E. y Nasello O.B. *J.Chem. Phys. B.* 101, 32, 6109-12 (1997).
3. Cahn, J.W. *Physical metallurgy*. Ed. R.W. Cahn and P.Haasm. (3a. Edición), Amsterdam. North Holland (1983).
4. Arena, L.E. y Nasello O.B. *Polycrystalline Ice Obtainment Technique*. *Anales del Cong. Intern. de Tecnología en Materiales y Metales*. Brasil (en prensa).
5. Higuchi, K., *J. Glaciol* 3, 131-2 (1957).
6. Arena, L. Nasello, O. y Ceppi, E. *Anales AFA* vol.1, 214-216 (1989).
7. Nasello, O. Arena, L. E. y Diprinzio, C. *Materials Science Forum*, Vols.94-96, pp 779-984 (1991).
8. Martin y Doherty, *Stability of Microstructure in Metallic Systems*. Cambridge University Press. Cambridge, USA (1976).
9. Hobbs, P. *Ice Physics*, Claredon Press, Oxford (1974).
10. Petrenko V. y Whitworth W. *Special Report 94.4, CREEL, Hanover, USA* (1994).
11. Jellinek, H. y Gouda, V. *Phys. Stat. Sol.* 31, 413 (1969).
12. Achával, E. M., Nasello, O. B. y Ceppi, E. A., *Journal de Physique Colloque C1*, s. 3, Tomo 48 (1987).

#### Agradecimientos

- Al Sr. José Barcelona por su labor fotográfica.
- A los alumnos de FAMAF-UNC Florencia Parisi, Natalia Boris, Fernando Cucchiatti, Guillermo García, Leandro Cismondi y Marcelo Arcidiácono por su colaboración en la obtención de las muestras.
- Al CONICET y CONICOR por el financiamiento.
- A la Dra. Olga Nasello por la lectura crítica de este trabajo.