

# CINÉTICA DE UNIONES TRIPLES EN HIELO PURO Y DOPADO CON CLK

Filipin F.<sup>1</sup>, Di Prinzio C.L.<sup>2</sup> y Nasello O. B.<sup>2,3</sup>

(1) Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales,  
 Universidad Nacional de Catamarca, San Fernando de Catamarca, Argentina.  
 (2) Facultad de Matemática Astronomía y Física de la Universidad Nacional de Córdoba,  
 Medina Allende y Haya de la Torre, (5000) Córdoba, Argentina.  
 (3) Investigador del CONICET.  
carlos@roble.fis.uncor.edu

Se estudió la cinética del movimiento de uniones triples en tricristales de hielo puro y contaminado con CLK ( $10^{-6}$  Molar en volumen) recocidos durante 24hs a temperatura de  $-5^{\circ}\text{C}$ . Los datos experimentales fueron analizados mediante la teoría desarrollada por Verhasselt J.Ch y se obtuvieron valores de la movilidad de la unión triple y del borde de grano. En general no se notó diferencia significativa en la movilidad de los bordes de grano y de las uniones triples de la muestra pura y contaminada.

The kinetics of grain boundary triple junctions were studied in pure and in CLK  $10^{-6}\text{M}$  doped ice annealed at  $-5^{\circ}\text{C}$  for 24 h. The experimental results were analyzed with S Verhasselt J.Ch's theory and grain boundary and triple junction mobilities were obtained. Similar results were found in pure and doped ice.

## 1. INTRODUCCIÓN:

En trabajos desarrollados recientemente [1][2], se ha mostrado que el crecimiento de grano en muestra policristalinas depende tanto de la movilidad del borde de grano como de las uniones triples. En general, en la literatura se han reportado muchas mediciones de la movilidad de los bordes de grano pero no así de las uniones triples.

La movilidad específica de las uniones triples fue presentada por primera vez por Verhasselt J.Ch. y col. (1998) [3]. Dichos autores describieron el movimiento en estado estacionario de un sistema de borde de grano con una unión triple, como el mostrado en la figura 1.

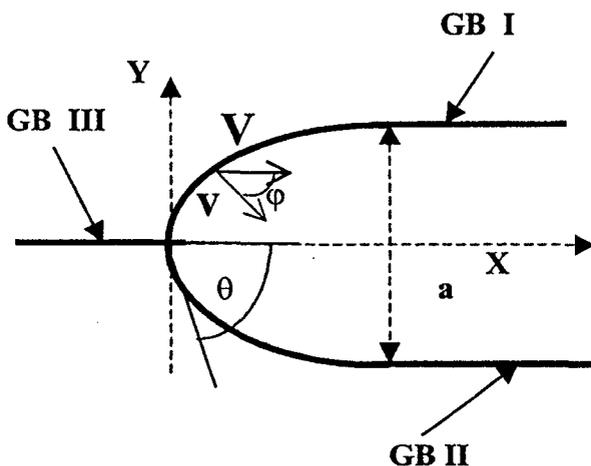


Figura 1: Geometría del sistema bordes de grano-únión triple.

Los bordes de grano de este sistema son perpendiculares al plano del diagrama y la unión triple se desplaza paralela al eje x.

Los tres bordes del sistema son considerados con movilidad  $m^{GB}$  y energía  $\sigma$  iguales. Los bordes de grano I y II son simétricos respecto al eje x y el borde de grano III coincide con el eje x.

Estos autores consideraron que los bordes de grano I, II y III se mueven por acción de la fuerza de capilaridad P por lo tanto su componente normal de la velocidad  $v_n$  es:

$$v_n = m^{GB} P = m^{GB} \sigma K \quad (1)$$

donde K es la curvatura de los mismos.

En estado estacionario, la unión triple se mueve con una velocidad V constante igual a:

$$V = m^{TJ} P^{\theta} = m^{TJ} (2\sigma \cos\theta - \sigma) \quad (2)$$

donde  $m^{TJ}$  es la movilidad de la unión triple y  $\theta$  es el semi-ángulo entre el borde de grano I y II. Como los bordes de grano y la unión triple forman un sistema rígido entonces el mismo se moverá a lo largo del eje x con velocidad constante V. Como consecuencia de esta afirmación entonces la componente de la velocidad de los bordes de grano a lo largo del eje x y la velocidad de la unión triple deben ser iguales. La componente x de la velocidad de los bordes de grano se relaciona con V de la siguiente manera:

$$v_n = V \cos \varphi \quad (3)$$

Remplazando (3) en (1) se tiene:

$$m^{GB} \sigma K = V \cos \varphi \quad (4)$$

Los bordes de grano I y II son idénticos y sus formas pueden ser descriptas en el plano x-y por una función  $y(x)$ , mientras que el borde de grano III es recto.

Expresando la curvatura  $K$  y el ángulo  $\varphi$  en función de  $y(x)$  (Mullins (1959)[4]) de la Ec. 4 resulta:

$$\frac{d^2y}{dx^2} = \frac{V}{m^{GB}\sigma} \cdot \frac{dy}{dx} \left[ 1 + \left( \frac{dy}{dx} \right)^2 \right] \quad (5)$$

Considerando  $V$  constante y considerando las siguientes condiciones de contorno:

$$\begin{aligned} y(0) &= 0 \\ y'(0) &= \operatorname{tg}(\theta) \\ y(\infty) &= a \end{aligned} \quad (6)$$

Resolviendo la Ec. 5 resulta:

$$y(x) = \frac{a}{2\theta} \left( \theta - \frac{\pi}{2} \right) + K K K + \frac{a}{2\theta} \arccos \left[ \exp \left( -\frac{2\theta}{a} + \ln \operatorname{sen} \theta \right) \right] \quad (7)$$

si se cumple que:

$$\frac{V}{m^{GB}\sigma} = \frac{2\theta}{a} \quad (8)$$

Así de las Ecs. 2 y 8 se tiene que:

$$\Lambda = \frac{m^{TJ} a}{m^{GB}} = \frac{2\theta}{2 \cos \theta - 1} \quad (9)$$

El valor de  $\Lambda$  es una medida de la influencia de la unión triple en la migración del sistema. En general se pueden distinguir 2 casos:

1)  $\Lambda \rightarrow 0$ ; el ángulo  $\theta$  tiende a cero y el movimiento de todo el sistema es gobernado por la movilidad de la unión triple. Cuando  $\theta \rightarrow 0$  de Ec. 2 resulta:

$$V = m^{TJ} \sigma \quad (10)$$

2)  $\Lambda \rightarrow \infty$ ;  $\theta$  tiende al valor del equilibrio termodinámico:

$$\theta_{eq} = \arccos \left( \frac{1}{2} \right) = 60^\circ \quad (11)$$

y el movimiento es controlado por  $m^{GB}$ . De Ec. 8 resulta:

$$V = \frac{2\theta_{eq} m^{GB} \sigma}{a} \quad (12)$$

Szubayco U. y col (1998) [5] estudiaron tricristales de Zn, con la geometría mostrada en la figura 1, recocidos a temperaturas entre 330°C y 405°C. Se encontró que, a bajas temperaturas,  $\Lambda$  es del orden de la unidad y el

movimiento de todo el sistema es controlado por la movilidad de la unión triple. A altas temperaturas la movilidad de la unión triple es mayor que la movilidad del borde de grano y todo el sistema es gobernado por el movimiento del borde de grano.

Protasova S.G. y col.(2000) [6] investigaron el movimiento de las uniones triple en tricristales de Al de alta pureza. Los resultados experimentales demuestran la influencia de la unión triple es particularmente fuerte a temperaturas bajas. A altas temperaturas el movimiento del sistema es menos afectado por la unión triple y por lo tanto, efectivamente es controlado por la movilidad del borde de grano.

En este trabajo se estudiará la cinética del movimiento de las uniones triples en tricristales de hielo puro y contaminado con  $10^{-6}M$  de ClK con la configuración utilizada por Verhasselt J.Ch. Al igual que en trabajos previos en metales se investigará por primera vez la movilidad de la unión triple y su relación con la movilidad de los bordes de grano en muestras de hielo.

## 2. MATERIAL Y MÉTODO:

Se obtuvieron tricristales de hielo puro y contaminado con  $10^{-6}M$  de ClK partir de muestras policristalinas con la correspondiente pureza. Cada muestra fue cortada mediante una cuchilla caliente, de forma tal que los bordes de grano tuvieran la forma dada por la figura 1, y sus caras fueron pulidas mediante un micrótopo ubicado en el interior de una cámara frigorífica. Las muestras fueron colocadas en recipientes herméticos de acrílico transparente llenos de aceite de siliconas, a fin de evitar la evaporación del hielo, y fueron mantenidas a  $-5^\circ C$  mediante un termostato. El termostato estaba diseñado de manera que la muestra de hielo podía ser continuamente vista a través de un macroscopio.

La evolución de las uniones triples se fotografió mediante una cámara digital, por el término de aproximadamente 24hs.

Utilizando rutinas de procesamiento se midió sobre cada foto las posiciones  $x_s(t)$  e  $y_s(t)$  de la unión triple respecto a un sistema de referencia arbitrario y determinó el ángulo característico  $\theta$ .

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

En las figura 2 se representa el ángulo característico  $2\theta$  correspondiente a la muestra pura en función del tiempo de recocido. Se observa que luego de las primeras 5 horas de recocido,  $2\theta$  se mantiene aproximadamente constante con una variación menor  $4^\circ$ . Para la muestra contaminada se observó un comportamiento similar, aunque el ángulo característico mostró una variación de hasta  $9^\circ$  luego de las 5 primeras horas.

En las figuras 3 y 4 se representan a modo de ejemplo las coordenada  $x_s(t)$  e  $y_s(t)$  en función del tiempo de recocido para la muestra pura. Como vemos para tiempos comprendidos entre 5 y 12 hs,  $v_y$  y  $v_x$  se mantienen constantes. Un comportamiento similar se observa en la muestra de hielo contaminado. Vemos así que los

tricristales estudiados satisfacen las hipótesis de la teoría de Verhasselt J.Ch, donde la unión triple debe moverse con velocidad constante y la forma de la union triple no debe alterarse en el tiempo.

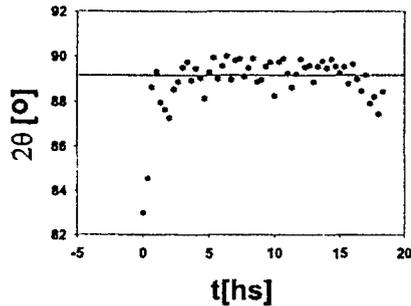


Figura 2: Evolución temporal de  $2\theta$  observada en el tricristal puro.

Utilizando las componentes de la velocidad se calculó el módulo de la velocidad  $V$  correspondiente a la muestra pura y contaminada. De las fotografías se midió la distancia  $a$  entre los dos bordes de grano paralelos. Con estos valores, considerando  $\sigma = 65 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2$ , y utilizando las Ecs. 8 y 9, se calculó  $\Lambda$  y los valores de movilidad de los bordes de grano y de las uniones triples. En la tabla 1 se presentan los valores encontrados de  $\theta$ ,  $V$ ,  $a$ ,  $\Lambda$ ,  $m^{GB}$  y  $m^{TJ}$  para ambas muestras.

Analizando los valores mostrados en la Tabla 1 para las muestra pura y contaminada podemos destacar:

a) Los valores de  $\Lambda$ ,  $m^{GB}$  y  $m^{TJ}$ , dentro del error experimental, son iguales en las muestras puras y contaminadas. Esto refleja que la cantidad de contaminante utilizado no afecta la estructura de los bordes de grano y de las uniones triples y consecuentemente sus propiedades físicas.

b) Los valores de movilidad de borde de grano en ambas muestras fue del orden de  $10^{-11} \text{ m}^4/\text{Js}$ . Estos resultados experimentales son concordantes con los obtenidos por Guzmán y col (2000) [7]. En este trabajo se estudio la migración de bordes de grano en muestras bicristalinas de hielo puro y contaminado con  $10^{-6}\text{M}$  de ClK. Los valores de movilidad encontrados por dichos autores, a temperatura de  $-5^\circ\text{C}$ , estaban comprendidos entre  $10^{-11}$  y  $10^{-12} \text{ m}^4/\text{Js}$ .

c) En ambas muestras se observa que el parámetro  $\Lambda$  es aproximadamente igual a 3. Esto refleja que en ambos casos el borde de grano migra mas lento que la unión triple. En consecuencia se puede concluir que a la temperatura estudiada en este trabajo el crecimiento de grano en policristales de hielo es gobernado por los bordes de granos.

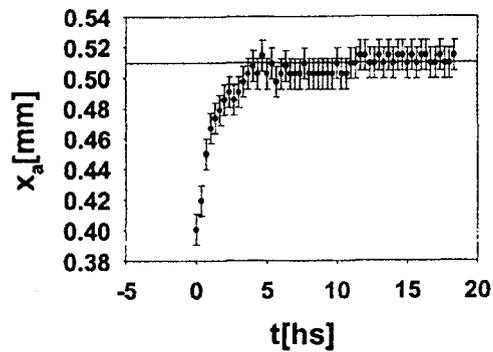


Figura 3: Evolución temporal de la coordenada  $x$  de la unión triple observada en el tricristal puro.

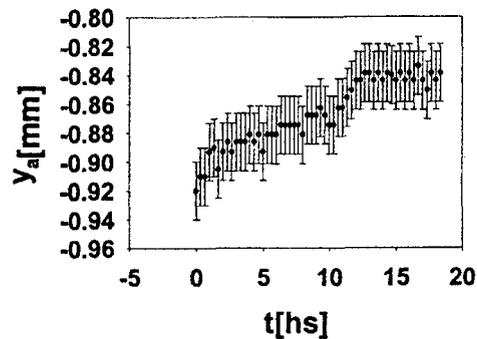


Figura 4: Idem figura 4 para la coordenada  $y$

TABLA 1

	Tricristal	
	Puro	Contaminado
$\theta$ [°]	44±1	43±4
$V$ [ $10^{-7} \text{ cm/s}$ ]	1.1±0.3	0.9±0.5
$a$ [mm]	0.123	0.135
$\Lambda$	3.5±0.2	3.2±0.3
$m^{GB}$ [ $10^{-12} \text{ m}^4 / \text{Js}$ ]	15±4	11±3
$m^{TJ}$ [ $10^{-8} \text{ m}^3 / \text{Js}$ ]	4±1	3±1

**AGRADECIMIENTOS:** Este trabajo ha sido posible gracias a los subsidios otorgados por el CONICET, AGENCIA CÓRDOBA CIENCIAS S.E. y SECyT-UNC. Agradecemos la colaboración del Sr. José Barcelona y al personal del taller de precisión de FaMAF, Daniel Vicente y Ramón Nieto, por su apoyo técnico

**Referencias:**

- 1 - Kinderlehrer D., Liu Ch, Manolache F., Taasan S, (1998), "Grain Growth in Pollicrystalline Materials III. Edited by H. Weiland, Adams and A.D. Rollett. The Minerals, Metals & Materials Society pag 437
- 2 - Cahn J. Y Kalonji G., (1999), J. Phys. Chem. Solids, 55, 1022
- 3 - Verhasselt J.Ch , Gottstein G., Modolov D.A., y Shvindlerman L.S., (1998), Acta Metallurgica et Materialia. Vol 47, N° 3 887-892.
- 4 - Mullins W.W., (1957), J. Applied Physics, 28,333
- 5 - Czuayco U., Sursaeva V.G., Gottstein G, Shvindlerman L.S., (1998), Acta Materialia, vol46, N° 165863-5871
- 6 - Protasova S.G., Gottstein G., Modolov D.A., Sursaeva V.G. y Shvindlerman L.S., (2001), Acta Metallurgica et Materialia. vol49, 2519-2525.
- 7 - Guzman G, Di Prinzio C. L., Nasello O. B. Anales AFA (2000) Vol 12 pp232-235.