

INFLUENCIA DE LA PRESIÓN EN LA MIGRACIÓN DE BORDES DE GRANO EN HIELO PURO

Guzmán P.G.¹, Di Prinzio C. L.² y Nasello O.B.^{2,3}

1. Becaria de la AGENCIA CÓRDOBA CIENCIA S.E.
2. Facultad de Matemática Astronomía y Física de la Universidad Nacional de Córdoba.
Medina Allende s/n (5000) Córdoba, Argentina.
- 3 Investigador del CONICET.
pgguzman@roble.fis.uncor.edu

Se estudió la influencia de la presión hidrostática sobre la migración de bordes de grano en hielo, recocidos a -5°C durante 2000 hs. Se emplearon muestras bicristalinas de hielo puro con desorientación $\langle 10\bar{1}0 \rangle / 60^{\circ}$ en la configuración de Sun y Bauer. Las muestras fueron sumergidas en aceite de silicona y sometidas a presión atmosférica (0.1 MPa) y a una presión de 10 MPa. Se observó que la cuña, que se produce en la intersección del BG y la superficie principal de la muestra, frena el movimiento del BG, siendo este efecto mayor en las muestras sometidas a mayor presión. Se encontró que el movimiento neto del BG en la muestra a 10 MPa, es 2 o 3 veces mayor que en la muestra a 0.1 MPa. Se analiza los posibles cambios de la superficie del hielo con el aumento de la presión.

The effect of Hydrostatic Pressure on ice grain boundary migration was studied. Pure ice bicrystals with crystalline misorientation $\langle 10\bar{1}0 \rangle / 60^{\circ}$ annealed at -5°C during 2000 hours under atmospheric pressure (0.1 MPa) and pressure of 10 MPa were analyzed. Results show that the grain boundary is dragged by the groove formed at the intersection of the GB with the surface, being the effect more pronounced at higher pressure. They also indicate that pressure increases GB motion by a factor two or three. The effect of pressure on the ice surface is discussed.

1. INTRODUCCIÓN:

En glaciología es de particular interés conocer la influencia de la presión en el proceso de crecimiento de grano en hielo. En efecto, en los glaciares la variación del tamaño de los grano de hielo con la profundidad se debe al fenómeno de crecimiento de grano que se produce bajo la presión que ejerce el hielo de las capas superiores. Por otra parte el tamaño de los granos de hielo en las distintas profundidades de los glaciares contribuye de manera significativa en las propiedades mecánica de los mismos[1].

Azuma e Higashi (1983)[2] son, a nuestro entender, los únicos autores que estudiaron experimentalmente el crecimiento de grano en muestras de hielo policristalino sometidas a presión hidrostática. Estos estudios fueron realizados en muestras policristalinas de hielo Antártico y de hielo obtenido en el laboratorio. Las muestras analizadas, en consecuencia, contenían tanto burbujas de aire como impurezas en cantidades no establecidas. Es bien conocido que ambos elementos influyen sustancialmente en el movimiento de grano [3], por lo cual estos resultados no permiten establecer claramente la influencia individual de la presión en el crecimiento de grano en hielo.

El estudio del movimiento de límites de grano en muestras bicristalinas ha mostrado ser una herramienta de gran utilidad para entender la influencia individual de los distintos factores que controlan el movimiento de los límites de grano. El objetivo del presente trabajo es emplear los métodos utilizados anteriormente, para estudiar la influencia de la presión en la movilidad de los límites de grano en hielo.

2. MÉTODO

2.a Justificación teórica

De acuerdo con Di Prinzio y Nasello (1998)[4], si se tiene en cuenta la variación de la energía de los BG con la inclinación de los mismos y además, la influencia de la interacción entre el BG y la superficie de la muestra, la coordenada $a(t)$ de un bicristal cortado con la configuración de Sun y Bauer (1970)[5](ver figura 1) evoluciona de la siguiente manera:

Inicialmente de acuerdo a:

$$a^2 - a_0^2 = 2M\gamma_{bg}^{eff} F(\alpha)H(m) \quad (1)$$

donde:

$$H(m) = 4 t_{cri} \left[m - \frac{1}{6} \ln \frac{(m+1)^3}{m^3+1} - \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\arctg \frac{2m-1}{\sqrt{3}} - \frac{\pi}{6} \right) \right] \quad (2)$$

$$m = \left(\frac{t}{t_{cri}} \right)^{\frac{1}{4}}; \quad t_{cri} = \left(\frac{c_1 \delta}{2M} \right)^{\frac{4}{3}}; \quad c_1 = \frac{4(B)^{1/4}}{\gamma_s \vartheta_s^2}$$

$$B = \frac{Dv\gamma_s \Omega^2}{kT}; \quad \vartheta_s = \arcsen \left(\frac{\gamma_{bg}}{2\gamma_s} \right)$$

$$\overline{M\gamma_{bg}^{eff}} = \frac{\int_{\pi/2}^{\alpha} M\gamma_{bg}^{eff} d\beta}{(\pi/2 - \alpha)}, \gamma_{bg}^{eff} = \left(\gamma_{bg} + \frac{\partial^2 \gamma_{bg}}{\partial \beta^2} \right) \quad (3)$$

$$F(\alpha) = \left(\frac{\pi}{2} - \alpha \right) \frac{R^2(0)}{\int_{\alpha}^0 R^2(\theta) d\theta} \quad (4)$$

con M y γ_{bg} movilidad y energía del BG, D coeficiente de difusión superficial, δ espesor de la muestra, ν número de átomos por unidad de área del plano superficial, Ω volumen atómico, K constante de Boltzmann, T temperatura absoluta y γ_s energía superficial del plano donde emerge el BG. R , α y β están definidos en la figura 1.

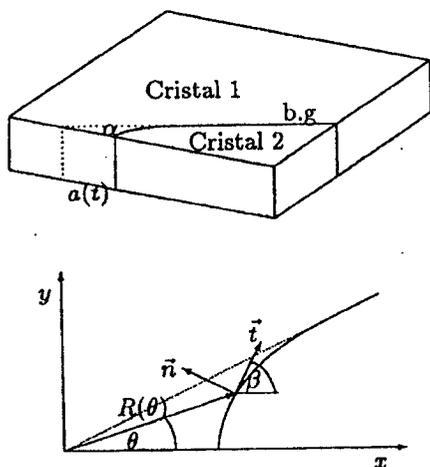


Figura 1: Bicristal con la configuración de Sun y Bauer, en donde se puede visualizar el parámetro $a(t)$ y α , β y $R(\theta)$, en el esquema inferior.

Posteriormente el movimiento del BG sufre un frenado cada vez mayor, debido a la cuña que se produce en la intersección del BG con la superficie libre de la muestra. Luego de un tiempo " τ " el BG se libera del efecto de esta cuña y el proceso se reinicia.

Es fácil demostrar que para $m \ll 1$, la Ec.(1) se aproxima por:

$$a^2 - a_0^2 \approx 2\overline{M\gamma_{bg}^{eff}} F(\alpha)t \quad (5)$$

Así para cada etapa, de las curvas $a^2(t)$ vs t , se puede calcular la pendiente inicial P_i que, de acuerdo a Ec.(5), es aproximadamente igual a $2\overline{M\gamma_{bg}^{eff}} F(\alpha)$. A partir de este valor, determinando el valor de $F(\alpha)$, se puede estimar el valor de M . Posteriormente, usando este valor de $2\overline{M\gamma_{bg}^{eff}} F(\alpha)$, se puede encontrar el valor de t_{cri} que mejor ajusta los valores experimentales de $a^2(t)$ de acuerdo a la expresión dada por la ecuación (1).

Finalmente conociendo M y t_{cri} , de las expresiones dadas en la Ec.(2), se puede además encontrar el valor experimental del coeficiente de difusión superficial D , ya que las demás variables se pueden extraer de la bibliografía.

2b. Diseño experimental

Se obtuvieron dos muestras bicristalinas de hielo puro con una desorientación cristalina de $\langle 10\bar{1}0 \rangle / 60^\circ$ siguiendo el método descrito por Di Prinzio (1995)[6]. Las muestras utilizadas tenían el mismo espesor $\delta = 4,5mm$ y fueron recocidas a $-5^\circ C$ durante 2000 hs, una a presión atmosférica (0.1MPa) y la otra a una presión de $110 [Kg/cm^2]$ ($\sim 10 MPa \approx 100 atm.$).

La muestra a estudiar bajo presión atmosférica fue encapsulada en aceite de silicona y colocada en un termostato. Cada 24 hs, aproximadamente, la muestra era sacada del termostato y observada en un macroscopio refrigerado. Debido a que el borde de grano no era perpendicular a la superficie principal, se tomaban fotografías de las imágenes de la parte superior e inferior del borde de grano (UP Y DOWN).

Para hacer los estudios de la influencia de la presión se diseñó y construyó el dispositivo cuyo esquema se muestra en la figura 2.

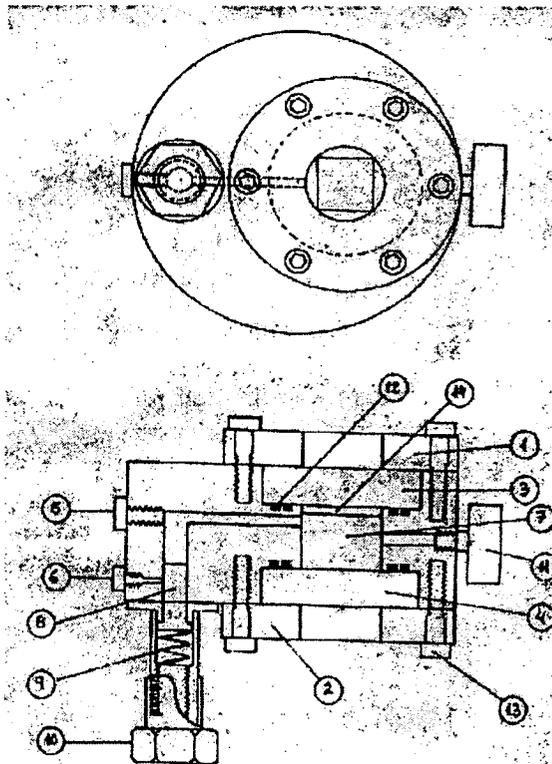


Figura 2: Dispositivo empleado para ejercer presión a las muestras. 1-2-Tapas, 3-4-Ventanas de acrílico, 5-6-Tornillos purgadores, 7-Cámara de Trabajo, 8-émbolo, 9-Resorte para mantener presión constante, 10-Tornillo con escala micrométrica, 11-Manómetro, 12-Arosellos para cierre hermético, 13-Tornillos para cierre de tapas, 14-Muestra.

El cuerpo principal de este dispositivo es de acero inoxidable, para evitar la contaminación de las muestras y las ventanas son de acrílico transparentes para poder visualizar la muestra durante todo el proceso sin sacarlas del recinto. El sistema de pistón y resorte permite ejercer la presión requerida hasta un máximo de $150[\vec{Kg}/cm^2]$. La cámara de trabajo se llena con aceite de silicona para evitar la evaporación de la muestra.

Durante las experiencias, todo el sistema se colocó en cámara fría termostatzada a $-5^{\circ}C$. Con una cámara fotográfica con un zoom de magnificación se registraron las imágenes de la parte superior e inferior del borde de grano (UP Y DOWN), primero cada 12hs y después cada 24 hs.

En todos los casos, de las fotografías se determinó "a(t)" y el ángulo α (ver fig.1). El factor $F(\alpha)$ se aproximó por el factor $f(\alpha)$ dado por Sun y Bauer (1970)[4].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De la ec.5 se puede observar que, cuando las muestras son de igual espesor, comparar los cocientes $a^2(t)/F(\alpha)$ vs. t permite visualizar directamente distintas propiedades intrínsecas de las muestras analizadas. Por ello en las figuras 3 y 4 se presentan los valores de $a^2(t)/F(\alpha)$ vs. t para las muestras puras recocidas a $-5^{\circ}C$ a presión atmosférica y a 10 MPa, respectivamente.

En estas figuras se indican los posibles errores cometidos durante las mediciones. A la izquierda se muestra el período completo de recocido y a la derecha solo las 600 primeras horas.

Estas figuras muestran que, a partir de ~ 600 hs en las muestras a presión atmosférica y ~ 300 hs en las muestras a 10 MPa, el movimiento de los BG se acelera rápidamente y luego comienza a frenarse hasta que se detiene completamente. Es decir en estos casos se ve claramente que el BG se ha liberado de la cuña superficial y que posteriormente por efecto de la misma se frena totalmente. En la figura 4 también se ve claramente que en la parte Up del BG se produce uno de estos cambios a las 1400 hs de recocido. Por comparación, podría decirse que este salto también está en parte Down aunque si uno ve esta gráfica aisladamente este salto no se identifica inmediatamente. Un caso similar ocurre a las ~ 300 hs en la muestra sin presión, aunque en este caso el salto se ve claramente en la parte Down pero es totalmente dudoso en la parte Up. Vemos así que el movimiento de BG es de tipo espasmódico como lo predice la teoría, aunque no en todos los casos las etapas

se pueden distinguir claramente. Por otra parte, en estas figuras se observa que, a excepción del salto a 600 hs en la muestra sin presión adicional, en todos los otros saltos el movimiento del BG se estanca rápidamente.

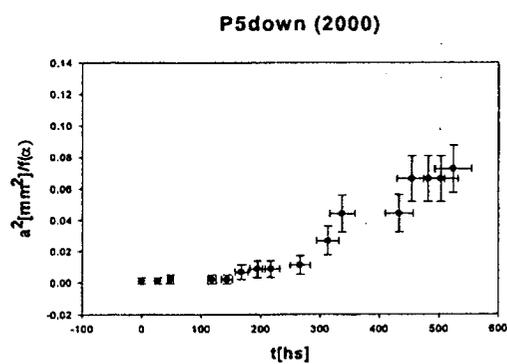
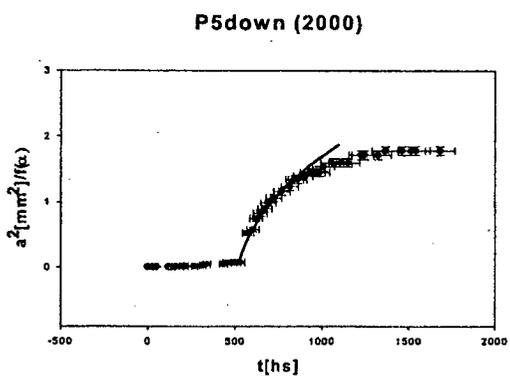
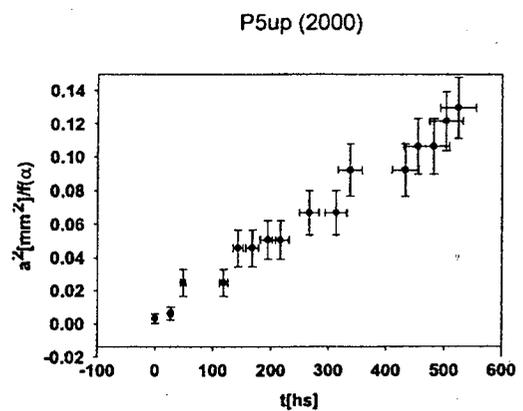
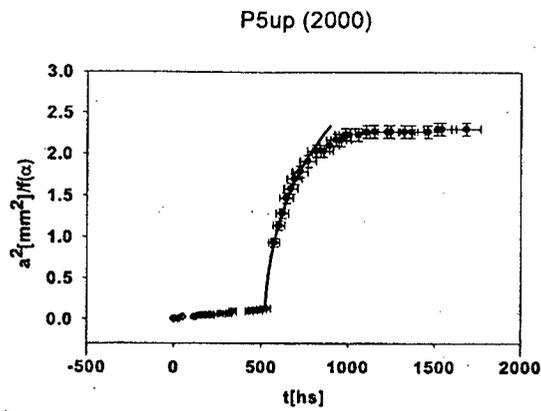
Las ecuaciones presentadas en la sección 2, son solamente válidas para los primeros tiempos de recocido luego de que el BG se libera de la cuña y antes que este se frene totalmente, así solo en el caso del salto a 600 hs en la muestra sin presión tenemos suficientes datos para ajustarlos por las curvas dadas por las Ec.2. Las curvas de línea continua que se muestran en la figura 3 corresponden al ajuste realizado. Los resultados obtenidos para M y D son:

	M $\left[\frac{m^4}{Jseg} \right]$	D $\left[\frac{m^2}{seg} \right]$
<u>Up</u>	$34 \cdot 10^{-12}$	$2 \cdot 10^{-9}$
<u>Down</u>	$10 \cdot 10^{-12}$	$3 \cdot 10^{-9}$

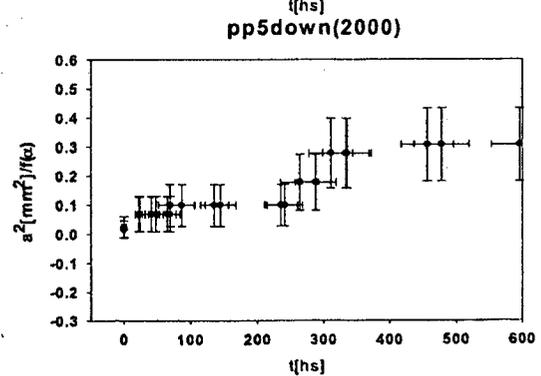
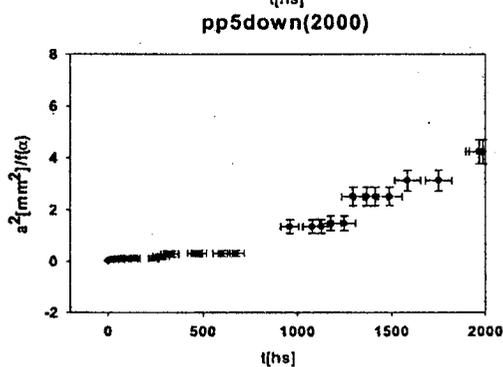
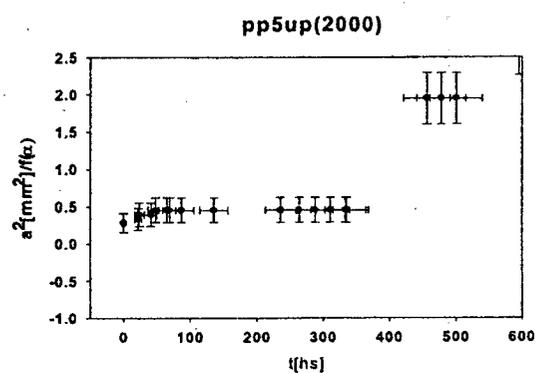
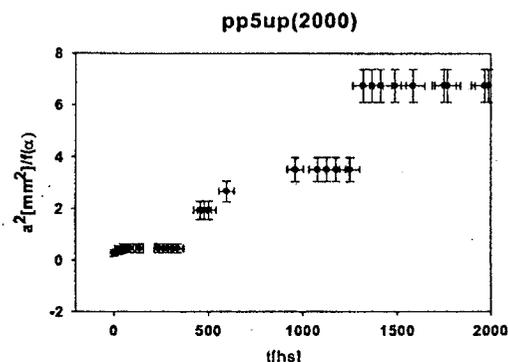
Estos valores del coeficiente de difusión son cercanos al del agua sobreenfriada a $-5^{\circ}C$ y son totalmente similares a los obtenidos en trabajos previos[4][7]. Este resultado, al igual a los anteriores, indica que a estas temperaturas sobre las caras prismáticas del hielo existe una capa desordenada con propiedades similares a la del líquido (capa cuasi líquida).

Vemos así que no podemos obtener valores de movilidad y coeficiente de difusión superficial para las muestras sometida a una presión de 10 MPa. Sin embargo, si comparamos la figura 3 con la 4, observamos que el movimiento neto del BG en las muestras a 10 MPa es 2 o 3 veces mayor que las muestras a presión atmosférica, en concordancia con lo obtenido por Azuma e Higashi [2]. Por otra parte en estas figuras también se observa que bajo presión los períodos en los cuales el BG no se mueve son mayores. Estos resultados nos indican que la presión favorece la formación de la cuña superficial, lo cual es una clara evidencia del aumento del coeficiente de difusión superficial con la presión.

Finalmente, de las figuras 3 y 4 se observa que en las partes Up el BG se mueve más que en las partes Down. Estas diferencias podrían atribuirse a que el hielo flota en el aceite de siliconas por lo que las partes Up de las superficies de las muestras están en contacto con el acrílico del porta muestra, mientras que las Down con el aceite de siliconas. En efecto, como hemos notado, el movimiento del BG se ve notablemente influenciado por la cuña superficial, la cual depende fuertemente de las interfaces en contacto a través de γ_s y D.



Figuras 3: Se presentan los valores de $a^2(t)/f(\alpha)$ vs. t para la muestra pura recocida a -5°C y sometida a presión atmosférica (0.1 MPa) en sus partes Up y Down. Las figuras de la izquierda corresponden al periodo total de 2000 hs, mientras que las de la derecha muestran de manera ampliada las primeras 600 hs de recocido.



Figuras 4: Idem figura 3 para las muestras a 10 MPa.

4. RESUMEN Y CONCLUSIONES

- Se ha estudiado el movimiento de los límites de grano en bicristales con la configuración de Sun y Bauer [5] sometidos a presiones hidrostáticas de 0.1 MPa y 10 MPa y recocidos a -5°C .
- Se ha observado que en las muestras a 10 MPa el movimiento neto del BG es 2 o 3 veces mayor que en la muestra a 0.1 MPa.
- Se ha notado, claramente, que la cuña que se produce en la intersección del BG y la superficie principal de la muestra, frena el movimiento del BG, siendo este efecto mayor en las muestras sometidas a mayor presión.
- Se han obtenidos valores de Movilidad y coeficiente de difusión superficial solo en las muestra recocidas a presión atmosférica. Los valores encontrados de $M \sim 10^{-11} \text{ m}^4/\text{J}/\text{seg}$ y $D \sim 10^{-9} \text{ m}^2/\text{seg}$, concuerdan con resultados anteriores [4][7].
- Se ha notado que la presión favorece la formación de la cuña superficial, lo cual es una clara evidencia del aumento del coeficiente de difusión superficial con la presión.
- Se concluye, que a -5°C , el aumento observado del movimiento de los límites de grano en hielo con la presión se debe a la influencia de la misma, tanto en la movilidad de los BG como en la superficie del hielo. Este efecto podría no observarse a temperaturas inferiores, por lo cual se programa extender estos estudios a otras temperaturas.

AGRADECIMIENTOS: Este trabajo fue realizado gracias a los aportes financieros del CONICET, AGENCIA CORDOBA CIENCIA S.E. y SECyT-UNC. Se agradece la colaboración del Sr. José Barcelona por su apoyo técnico y al personal del taller de la facultad.

APÉNDICE: Constantes utilizadas en el presente trabajo (Hobbs P.V.(1974) [8]):

$$\gamma_{bg} = 65 \times 10^{-3} \text{ [J/m}^2 \text{]},$$

$$\nu = 1.09 \times 10^{19} \text{ [1/m}^2 \text{]},$$

$$\Omega = 3.6 \times 10^{-29} \text{ [m}^3 \text{]}$$

$\gamma_s = 86 \times 10^{-3} \text{ [J/m}^2 \text{]}$ (corresponde a la energía de la superficie del hielo en contacto con la silicona. Este valor fue determinado previamente en nuestro laboratorio)

Referencias:

- 1- D.I.Benn y D.J.A Evans *Glaciers & Glaciation*. (1998) John Wiley & Sons NY.
- 2- Azuma Nobuhiko and Higashi Akira, *J. Phys Chem.* (1983), 87, 4060-4064.
- 3- Sutton A.P. y Balluffi R. W., (1995), *Interfaces in crystalline Materials*, Clarendon Press, Oxford.
- 4- Di Prinzio C. L. y Nasello O. B., (1998) *Scripta Metallurgica et Materialia*, vol. 33, N^o. 12, pp. 1889.
- 5- Sun R. C. y Bauer C. L. (1970), *Acta Metallurgica* Vol. 18, N^o.6, Pág. 635-38.
- 6- Di Prinzio C. L., Tesis doctoral "Migración y Estructura de Bordes de Grano en Muestras Bicristalinas de Hielo Puro", FaMAF (1995).

- 7- Guzmán P.G., Di Prinzio C.L. y Nasello O.B., "Interacción entre la superficie y la migración de un borde de grano en hielo puro y contaminado con ClK". *Anales de AFA* (2000) Vol 12 pp 232-235.
- 8- Hobbs P. V (1974) *Ice Physics*, Clarendon Press. Oxford.