

MOVIMIENTO ESPASMÓDICO DE BORDES DE GRANO EN HIELO

Herrera M.¹, Di Prinzio C.L² y Nasello O. B^{2,3}

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

En el presente trabajo se estudió el movimiento de bordes de grano en muestras bicristalinas de hielo puro bajo la influencia de la superficie. Los bicristales empleados poseen la desorientación cristalina de $\langle 10\bar{1}0 \rangle / 60^\circ$ y el borde de grano emerge con un ángulo agudo a ambos lados de la muestra. Se analizó el movimiento de ambos lados del borde de grano, durante un recocido de 800hs a -5°C . Se observó un movimiento espasmódico de los bordes de grano, caracterizado por periodos de movimiento seguidos por periodos de estancamiento del mismo. Utilizando el modelo de migración anisotrópica de borde de grano bajo el efecto de la superficie libre obtenido por Di Prinzio y col (1998), y una posible relación funcional de la energía del borde de grano con la inclinación, se encontraron valores de movilidad de los bordes de grano y coeficientes de difusión superficial con una dispersión relativa inferior al 40%.

Ice grain boundary migration was studied on four samples, with different grain boundary inclination, obtained from the same $\langle 10\bar{1}0 \rangle / 60^\circ$ bicrystal. The motion of different grain boundaries, annealed at -5°C during 800hs, was registered. The experimental data were analyzed applying the results obtained by Di Prinzio y col.(1998) for grain boundary migration in anisotropic materials with superficial effects. Using a model for the grain boundary energy as a function of the GB inclination, values of the grain boundary mobility and the superficial diffusion coefficient were determined with a standard deviation less to 40%.

1. INTRODUCCIÓN:

En trabajos previos [1][2] se ha mostrado que la coordenada $a(t)$ de un BG en la configuración de Sun y Bauer [3](ver figura 1), cuando se tiene en cuenta efectos superficiales y la variación de la energía del borde de grano con la inclinación, evoluciona de la siguiente manera:

Inicialmente de acuerdo :

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

donde:

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

$$t_{cri} = \left(\frac{c_1 \epsilon}{2M} \right)^{\frac{4}{3}} m = \left(\frac{t}{t_{cri}} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (3)$$

$$c_1 = \frac{4(B)^{1/4}}{\gamma_s \vartheta_s^2}$$

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

$$M\gamma_{bg}^{eff} = \frac{\int_{\pi/2}^{\alpha} M\gamma_{bg}^{eff} d\beta}{(\pi/2 - \alpha)}, \quad (4)$$

$$\gamma_{bg}^{eff} = \left(\gamma_{bg} + \frac{\partial^2 \gamma_{bg}}{\partial \beta^2} \right)$$

$$F(\alpha) = \left(\frac{\pi}{2} - \alpha \right) \frac{R^2(0)}{\int_0^{\pi/2} R^2(\theta) d\theta} \quad (5)$$

Con t tiempo, D coeficiente de difusión superficial, v número de átomos por unidad de área del plano superficial, Ω volumen atómico, constante de Boltzmann, T temperatura absoluta, γ_s energía superficial del plano donde emerge el BG, γ_{bg} energía del BG, ϵ espesor de la muestra.

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 y su movimiento puede detenerse. Luego de un tiempo " τ " el BG puede liberarse del efecto de esta cuña y el proceso se reinicia.

Es fácil demostrar que para $m \ll 1$, la ecuación (1) tiende a la ecuación obtenida por Di Prinzio y col [2].:

$$a^2(t) - a_0^2(t) = 2M\gamma_{bg}^{eff} F(\alpha) t \quad (6)$$

De las Ecs (3), se observa que, si se conoce el valor de t_{cri} y el valor de M , se puede encontrar el valor experimental del coeficiente de difusión superficial D , valor que en el caso del hielo se dispone de muy pocos datos, ya que las demás variables se pueden extraer de la bibliografía.

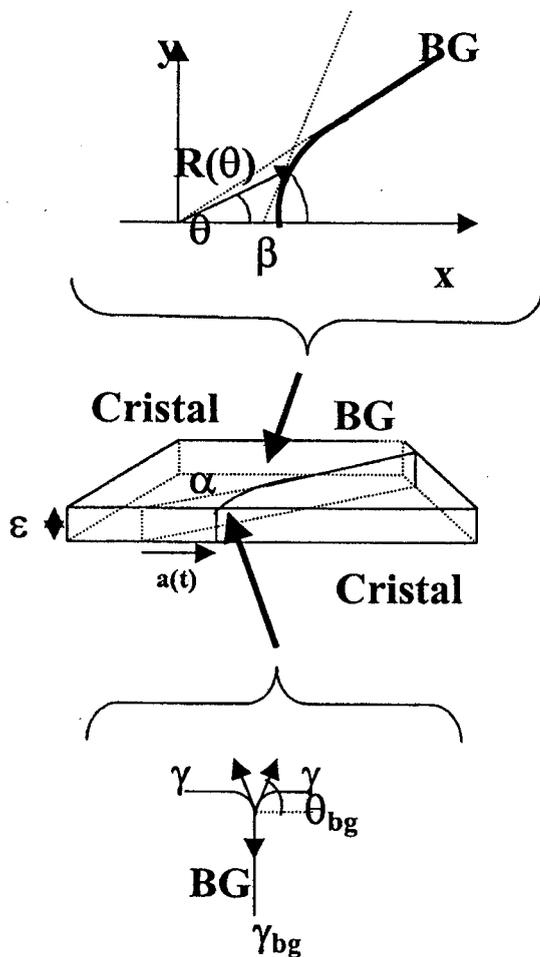


Figura 1: Esquemas de diferentes partes del bicristal estudiado con las variables involucradas

Guzmán y col (1999) [4] y [1] empleando esta teoría obtuvieron valores de M y D a partir de los resultados experimentales por ellos obtenidos. Para ello, obtuvieron curvas $a^2(t)$ vs t , y a partir de ellas se calculó la pendiente inicial P_i que, de acuerdo a Ec(6), es aproximadamente igual a $2(\overline{M\gamma})_{eff} F(\alpha)$. Posteriormente, usando este valor, se encontró el valor de t_{cri} que mejor ajustaba los valores experimentales de $a^2(t)$ de acuerdo a la expresión dada por la ecuación (1). Para calcular el valor de M correspondiente a cada muestra se procedió de la siguiente manera: A partir de P_i se determinó $2(\overline{M\gamma})_{eff} F(\alpha)$. Se calculó $F(\alpha)$ y el producto $(\overline{M\gamma})_{eff}$ se aproximó por:

$$(\overline{M\gamma})_{eff} = qM\gamma_{gb} \quad (7)$$

De la Ec (4) se puede ver que q depende de la variación de la energía del BG con la inclinación ($\gamma_{\gamma\beta}(\beta)$) y del rango de integración, es decir α . En general, $\gamma_{\gamma\beta}(\beta)$ no se conoce y en los trabajos previos antes mencionados se utilizaron distintos valores de q , los cuales eran posibles de acuerdo con la teoría, pero no se realizó ninguna estimación de los mismos.

Analizando las ecuaciones dadas en Ec.(3) se puede observar que los valores de D obtenidos por el método antes descrito dependen fuertemente del valor asignado a q .

Los valores de q se podrían obtener siguiendo un método similar al descrito en el trabajo de Di Prinzio y col (1997)[5]. En efecto, en este trabajo para interpretar la variación de $(\overline{M\gamma})_{eff}$ con la inclinación del BG se modeló $\gamma_{\gamma\beta}(\beta)$ utilizando la red de sitios de coincidencia CSL, y considerando $M = cte$. se calculó, usando la Ec. (4), la variación de $(\overline{M\gamma})_{eff}$ con la inclinación del BG.

El objetivo de este trabajo es estudiar la migración de bordes de grano en bicristales con la misma desorientación y con inclinaciones conocidas, de forma tal de predecir experimentalmente valores posibles de q , utilizando un método similar al descrito en [5]. De esta manera se pretende acotar los posibles errores en la determinación de D y verificar así la predictibilidad del método empleado para estudiar el coeficiente de difusión de la superficie del hielo.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL:

Se creció un bicristal con la desorientación cristalina $\langle 10\bar{1}0 \rangle / 60^\circ$, siguiendo el método descrito por Di Prinzio y col (1995)[5]. El bicristal fue obtenido de agua ultrapura con conductividad $0.3\mu S$. La figura 2 muestra al bicristal original y la ubicación de los ejes "c" de cada cristal, de la celda de coincidencia y de las muestras bicristalinas cortadas. En dicha figura se señala el nombre dado a cada bicristal y lado estudiado.

Todas las muestras fueron recocidas a $-5^\circ C$ y colocada en un recipiente transparente con aceite de siliconas y estudiadas durante un periodo de 800hs. En cada muestra y lado, a intervalos de tiempo de 24 hs aproximadamente, se observaba y fotografiaba el movimiento de los bordes de grano en la parte de arriba y debajo de la muestra (Up y Down respectivamente).

De las fotografías se determinó $a(t)$, α y se evaluó $F(\alpha)$ de acuerdo a su definición dada en Ec. (5). ϵ se determinó experimentalmente antes de colocar la muestra en aceite de siliconas, siendo en todos los casos $\epsilon = 8mm$

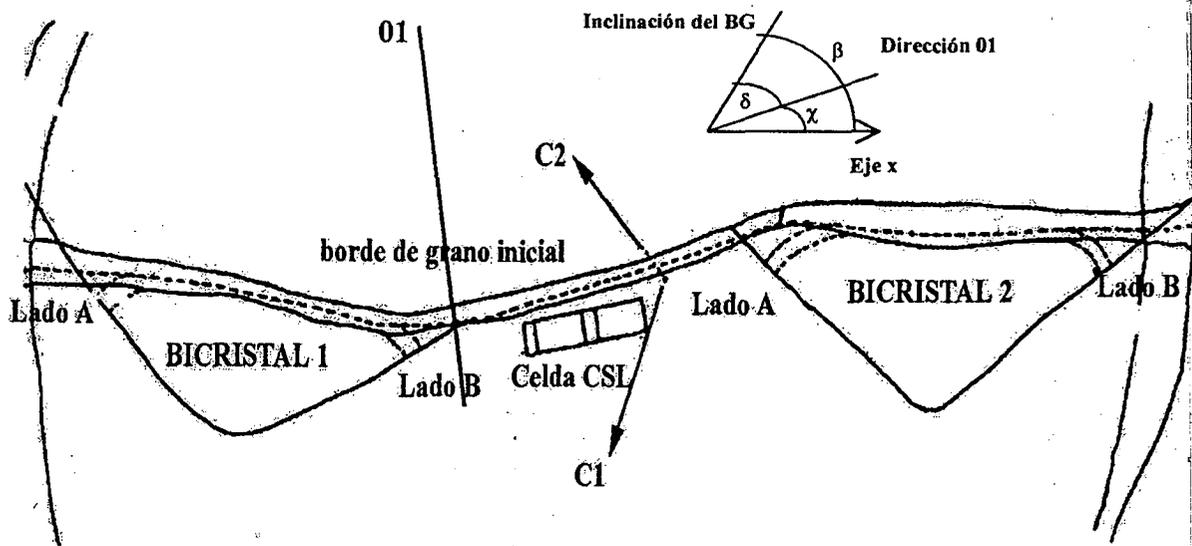


Figura 2: Muestra bicristalina original con la ubicación y forma de los bicristales extraídos.

TABLA 1

Bicristal	1								2			
	A				B				A		B	
Lado	UP		DOWN		UP		DOWN		UP	DOWN	UP	DOWN
Etapa	1	2	1	2	1	2	1	2	1	1	1	1
P_i $10^{-3} \frac{mm^2}{s}$	50	62	28	26	38	42	42	69	7.2	3.7	28.7	12.2
α	44	44	35	35	32	32	30	30	42	40	36	43
$F(\alpha)$	1.1	1.1	0.9	0.9	1	1	1.6	1.6	0.5	0.5	0.75	0.35
$\overline{M\gamma}_{eff}$ $10^{-12} \frac{m^2}{s}$	6	8	4	5	6	6	6	4	2	1	5	5
δ	100				140				120		140	
q	1	1	1	1	1	1	1	1	0.4	0.4	1	1
t_{crit} [hs]	7	6	10	9	6	6	7	7	4	2	8	1
M $10^{-12} \frac{m^4}{Js}$	88	109	66	62	82	90	92	67	77	40	82	74
D $10^{-9} \frac{m^2}{s}$	2	4	1	0.8	0.7	0.7	2	1	2	1	2	2

3. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

Los resultados encontrados muestran que el movimiento del BG de grano es espasmódico, observándose en general 2 etapas. Haciendo un procedimiento idéntico al descrito anteriormente y usando los valores de las constantes que se detallan en el apéndice, se obtuvieron para cada muestra, lado y etapa los valores de P_i , $\overline{M\gamma}_{eff}$, t_{cri} , M , y D , los cuales están detallados en la tabla 1. En esta tabla también se da el valor de δ que se definirá mas adelante.

Inicialmente, para hacer los cálculos en todos los casos se consideró $q=1$. Los valores de coeficientes de difusión D obtenidos para todos casos, a excepción del lado B bicristal 2, estaban comprendido entre $0,7$ y $4 \cdot 10^{-9}$ m^2/s . El lado B del bicristal 2 presentaba valores de D un orden de magnitud menor. Esta dispersión es imposible de justificar ya que todas las muestras tienen aproximadamente el mismo plano cristalino superficial ($10\bar{1}0$) y por ende deben tener aproximadamente el mismo valor de D . Según Furukawa y col. [7] el plano prismático ($10\bar{1}0$) a $T=-5^\circ C$ tiene asociada una capa llamada cuasi-líquida con propiedades similares a la del agua líquida, por lo cual su coeficiente de difusión puede ser cercano al del agua líquida ($1 \cdot 10^{-9}$ m^2/s , Franks [8]). Así el valor del lado B bicristal 2 puede ser el incorrecto.

Los valores de movilidad $\overline{M\gamma}_{eff}$ son en general bastante parecidos y coincidentes, sin embargo, en la tabla 1 se observa que el bicristal 2 lado B tiene los valores de $\overline{M\gamma}_{eff}$ mas alejados del promedio general.

Podemos en principio pensar que el valor de q para este lado es distinto al resto de los lados. Para poder fundamentar esta suposición haremos un cálculo similar al realizado en [5].

De acuerdo con [5] proponemos para $M\gamma(\chi)$ (χ ángulo entre cada punto del BG y el plano mas denso de la red de sitios de coincidencia) la función mostrada en la figura 3.

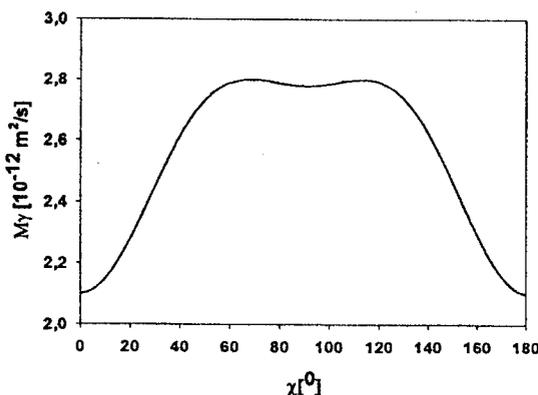


Figura 3: Valores de $M\gamma(\chi)$ propuestos (χ ángulo entre cada punto del BG y el plano mas denso de la red de sitios de coincidencia)

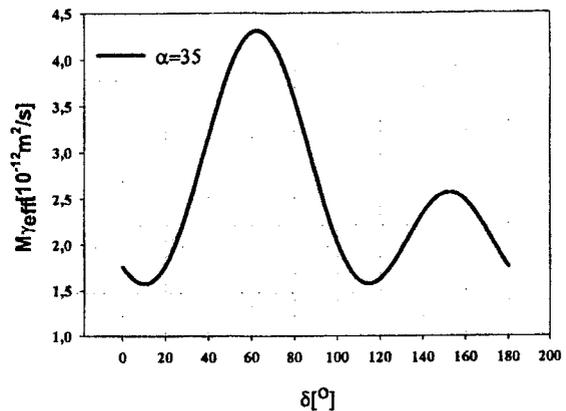


Figura 4: Valores calculados de $\overline{M\gamma}_{eff}$ vs δ .

A partir de la Ec 4 calculamos el valor de $\overline{M\gamma}_{eff}$ en función de δ , suponiendo $M=cte$ y $\alpha = 35^\circ$. El ángulo δ según Di Prinzio y col (1995) es el ángulo entre la superficie libre de la muestra (eje x en la figura 1) y el plano mas denso de la celda de CSL. El resultado se muestra en la figura 4.

Los valores de los ángulos δ correspondientes a cada lado analizado se dan en la tabla 1. En esta tabla se observa que el bicristal 2 lado B tiene $\delta = 120^\circ$ mientras que en todos los otros lados δ es 100 o 140° .

En la figura 4 vemos que los valores de $\overline{M\gamma}_{eff}$ cuando δ es 100 y 140° son casi iguales y cuando δ es igual a 120° esta cerca del valor mínimo. Sabiendo entonces que el bicristal 2 lado B tiene un valor de δ de 120° es razonable que su $\overline{M\gamma}_{eff}$ sea mas pequeño que el del resto de los lados analizados y en consecuencia podemos asignarle a q un valor menor que la unidad.

Si tomamos para el lado B del bicristal 2 el valor de $q = 0,4$, en la tabla 1, vemos que todos los valores experimentales de D se encuentran entre $0,7$ y $4 \cdot 10^{-9}$ m^2/s . Con este cambio en el valor de q , se observa también que los valores de M tienen una dispersión menor al 40%.

Los resultados encontrados muestran así que teniendo valores de q totalmente concordantes con una posible variación de γ con la inclinación del BG, se obtienen valores de D cercanos (dispersión menor al 40%). Esto demuestra que, a pesar de la gran dispersión de datos que siempre esta presente en este tipo de experiencias, el método empleado es totalmente adecuado para obtener valores confiables de coeficiente de difusión superficial.

4. RESUMEN

- Se estudió el movimiento de 4 BG con la desorientación cristalina $\langle 10\bar{1}0 \rangle / 60^\circ$ y distinta inclinación, pertenecientes a bicristales obtenidos de un único bicristal. Todos los bicristales fueron sometido a un recocido de hasta 800 hs a $-5^\circ C$.

- Se observó un movimiento de los límites de grano de tipo espasmódico debido a la interacción entre el BG y la superficie principal.
- Se aplicó la teoría desarrollada previamente[1] para migración de BG en materiales anisotrópicos para obtener valores de movilidad del BG M y coeficiente de difusión superficial D .
- Se mostró que, no considerando el efecto de la inclinación en la migración de los BG, es decir considerando en Ec.(7) $q=1$, los valores encontrados de D no coincidían.
- Se propuso la misma relación funcional de la energía del borde de grano con la inclinación utilizada en [5] y así se dedujeron valores de q compatibles con las muestras utilizadas. Con ellos se encontraron valores de movilidad de los bordes de grano y coeficientes de difusión superficial con una dispersión relativa inferior al 40%.
- Se concluye que, a pesar de la gran dispersión de resultados que siempre está presente en este tipo de experiencias, el método previamente desarrollado [1] permite obtener valores confiable tanto de M como D .

APÉNDICE: Datos usados para realizar los cálculos en unidades MKS

$\Omega = 3.6 \cdot 10^{-29}$, $\nu = 3.3 \cdot 10^{18}$ [10], $\gamma_{gb} = 65 \cdot 10^{-3}$ ([7]),
 $\gamma_s = 86 \cdot 10^{-3}$ corresponde a la energía de la superficie del hielo en contacto con la silicón. (Este valor fue determinado previamente en nuestro laboratorio.)

AGRADECIMIENTOS: Este trabajo ha sido posible gracias a los subsidios otorgados por el CONICET, Agencia Córdoba Ciencia SE y SECyT-UNC. Agradecemos la colaboración del Sr. José Barcelona por su apoyo técnico y al taller de precisión de FaMAF.

Referencias

- 1- Di Prinzio C.L. y Nasello. O.B. Scripta Materialia, Vol 39. N° 11 (1998) pp 1617-1622.
- 2- Di Prinzio C.L., González Kriegel B.J. y Nasello. O.B, Acta Metallurgica et Materialia. (1995), Vol.43 No.6 pp 2269-2273
- 3- Sun R. C. And Bauer C. L. Acta Metallurgica (1970), vol.18, N°6, pág.635-38.
- 4- Guzman P., Di Prinzio C. L. y Nasello O. B., Anales AFA (2000) Vol 12 pp232-235.
- 5- Di Prinzio, B. J. Gonzalez Kriegel, O.B. Nasello, J. Phys. Chem. B (1997), 101, pp.6243-6246.
- 6- Gonzalez Kriegel B. J., Di Prinzio C. L., Nasello O.B., J. Phys. Chem. B (1997), 101, pp.6243-6246.
- 7- Ketchman W. and Hobbs P. Phil. Mag. (1969).19,1161
- 8- Furukawa Y., Yamamoto M. y Kuroda T., (1987) J. of Physics, C1, 3, tome 48, 495.
- 9- Franks F. Water and comprehensive treatise, vol 7, Plenum Press, NewYork-London. (1982).
- 10- Hobbs P. Ice Physics, Pergamon Press, (1974).