

# COEFICIENTES DE DIFUSIÓN SUPERFICIAL EN PLANOS PRISMÁTICOS Y BASALES EN HIELO PURO Ih.

Di Prinzio C. L.<sup>(1)</sup> y Nasello O. B.<sup>(1)(2)</sup>

1-Facultad de matemática Astronomía y Física de la Universidad Nacional de Córdoba.  
Medina Allende s/n. Ciudad Universitaria. Córdoba (5000) Argentina.

2-Investigadora del CONICET.  
[carlos@roble.fis.uncor.edu](mailto:carlos@roble.fis.uncor.edu)

Se prepararon bicristales de hielo puro con desorientaciones cristalinas  $\langle 11\bar{2}0 \rangle / 45^\circ$ ,  $\langle 0001 \rangle / 45^\circ$  y  $\langle 10\bar{1}0 \rangle / 60^\circ$ , cortadas con la configuración de Sun y Bauer. Las muestras bicristalinas fueron recocidas a temperatura de  $-6^\circ\text{C}$ , durante un período de tiempo de 1400hs aproximadamente. Se observó que los bordes de grano migraban y se producía una cuña en la intersección del mismo con la superficie libre de la muestra. Se estudió la cinética de migración de los bordes de grano teniendo en cuenta la formación de dicha cuña. Se determinó la movilidad de los bordes de grano y el coeficiente de difusión superficial para los planos cristalinos  $(11\bar{2}0)$ ,  $(0001)$  y  $(10\bar{1}0)$ . Los resultados experimentales fueron comparados con otros anteriormente reportados y se los relacionó con las características de la superficie del hielo a temperaturas cerca del punto de fusión.

The grain boundary migration was studied on pure ice bicrystalline samples. Bicrystals with crystalline disorientations  $\langle 11\bar{2}0 \rangle / 45^\circ$ ,  $\langle 0001 \rangle / 45^\circ$  and  $\langle 10\bar{1}0 \rangle / 60^\circ$  were prepared with the Sun and Bauer configuration and annealed at  $-6^\circ\text{C}$  during approximately 1400hs. The grain boundary migration was influenced by the thermal groove formed at the intercession of the free surface of the sample with the grain boundary. Samples were analyzed taking into account this effect, and the grain boundary mobility, and the surface diffusion coefficient for  $(11\bar{2}0)$ ,  $(0001)$  and  $(10\bar{1}0)$  crystalline planes were determined. The experimental results were compared with those obtained by other authors and were related with the ice surface properties near of the melting point.

## 1. INTRODUCCIÓN

La influencia de la superficie libre de la muestra en la migración de bordes de Grano (BG) en muestra bicristalinas ha sido estudiada por diversos autores [1-2]. En general, se muestra que el movimiento del BG es espasmódico, es decir el BG es frenado hasta el estancamiento por la cuña superficial en crecimiento, pero posteriormente se libera de dicha cuña reiniciando su movimiento.

En trabajos previos [3-5], mostramos que en bicristales con la configuración de Sun y Bauer [6] (ver figura 1), cuando se considera que la cuña en el borde de grano crece por difusión superficial y que la energía del BG varía con la inclinación, la coordenada del BG  $a(t)$ , en cada etapa viene dada por:

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

donde:

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

$$m = \left( \frac{t}{t_{cri}} \right)^{\frac{1}{4}}$$

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

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

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

$$F(\alpha) = \left( \frac{\pi}{2} - \alpha \right) \frac{R^2(0)}{\int_0^{\alpha} R^2(\theta) d\theta} \quad (4)$$

Con  $R(\theta)$ ,  $\alpha$  y  $\beta$  definidos en la figura 1,  $D$  coeficiente de difusión superficial,  $v$  número de átomos por unidad de área del plano superficial,  $\Omega$  volumen atómico,  $k$  constante de Boltzmann,  $T$  temperatura absoluta,  $\gamma_s$

energía de la superficie libre,  $M$  movilidad del BG y  $\gamma_{bg}$  energía del BG.

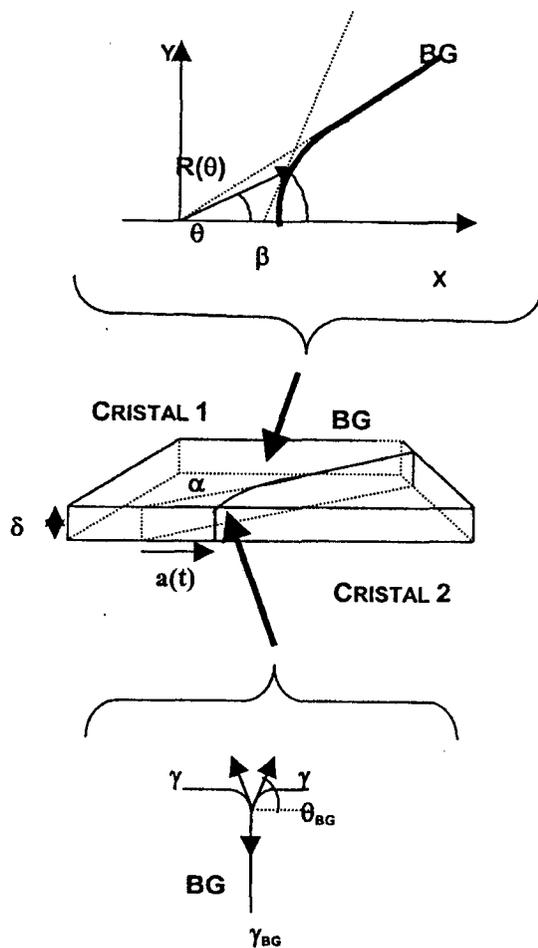


Figura 1: Esquemas de diferentes partes del bicristal estudiado

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

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

Es decir el BG se mueve libre de la influencia de la superficie [7].

De la Ec. (1) se observa que el movimiento del borde de grano depende tanto de las características del borde de grano, a través de los valores de  $\gamma_{gb}$  y  $M$ , como de la superficie libre de la muestra a través de  $D$  y  $\gamma_s$ . En hielo muchas de sus propiedades son muy dependientes de caras cristalinas involucradas. En efecto, por ejemplo, Furukawa y col (1974) [8] estudiaron mediante técnica de elipsometría la superficie del hielo. Entre los resultados hallados se puede destacar que la superficie del hielo presenta una capa cuasi-líquida cerca del punto de fusión. El espesor de esta capa depende de la temperatura y del plano cristalino superficial, siendo a una dada temperatura mayor en los planos prismáticos que en los basales. Ketchman y Hobbs (1972) [9] y Suzuki y Kuroiwa (1974)

[10] estudiaron la energía de las superficies del hielo y la de los bordes de grano. En general encontraron que los planos basales tienen aproximadamente la mitad de energía que los prismáticos y que la energía de los bordes de grano depende fuertemente de la desorientación cristalina. En consecuencia, de la Ec. (1) es de esperar la evolución temporal del borde de grano en hielo dependa marcadamente de los planos cristalinos que forman el bicristal.

En general en la literatura existente sobre hielo no se encuentran datos de valores de  $M$  y  $D$  correspondientes a distintos planos cristalinos. Por lo cual, en este trabajo se realizaron experiencias de recocido isotérmico empleando tres bicristales de hielo puro con diferentes orientaciones a fin de analizar, empleando las Ec 1-5, la variación de la movilidad del borde de grano con la desorientación cristalina y las diferencias en el coeficiente de difusión superficial de los planos cristalinos ( $11\bar{2}0$ ),  $(0001)$  y  $(10\bar{1}0)$ .

## 2. DISEÑO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS OBTENIDOS:

Se prepararon bicristales de hielo puro con diferentes desorientaciones cristalinas cortadas con la configuración de Sun y Bauer y los mismos se denominaron A, B, C y D. Las muestras A y B corresponden al bicristal  $\langle 0001 \rangle / 45^\circ$  y distinta inclinación del BG, la muestra C corresponde al bicristal con orientación  $\langle 11\bar{2}0 \rangle / 45^\circ$  y la muestra D corresponde al bicristal con orientación  $\langle 10\bar{1}0 \rangle / 60^\circ$ .

Todas las muestras fueron recocidas a  $-6^\circ\text{C}$  y colocada en un recipiente transparente con aceite de siliconas. Las muestras A, B, y C fueron estudiadas durante un período de tiempo de 1400hs y la muestra D durante 800hs. En cada muestra a medida que transcurría el tiempo se observaba y fotografiaba el movimiento y cavamiento de los BG, en la parte de arriba y debajo de la muestra (Up y Down respectivamente), a intervalos de tiempo de 24 hs aproximadamente.

De las fotografías se obtuvieron valores de  $a(t)$  para cada muestra y parte. En general, se notó que el movimiento del BG era espasmódico.

Para cada etapa y parte del borde de grano, de las curvas  $a^2(t)$  vs  $t$ , se calculó la pendiente inicial  $P_i$  que, de acuerdo a Ec. (5), es aproximadamente igual a  $2(\overline{M\gamma})_{eff} F(\alpha)$ . Posteriormente, usando este valor de  $2(\overline{M\gamma})_{eff} F(\alpha)$ , se encontró el valor de  $t_{cri}$  que mejor ajusta los valores experimentales de  $a^2(t)$  de acuerdo a la expresión dada por la Ec. (1).

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

En el presente trabajo para calcular  $\overline{M}$  correspondiente a cada muestra se procedió de la siguiente manera:

A partir de la pendiente inicial de las curvas  $a^2(t)$  vs  $t$  se determinó  $2(\overline{M\gamma})_{eff} F(\alpha)$ .  $F(\alpha)$  se determinó experimentalmente usando su definición dada en la Ec (4). El producto  $(\overline{M\gamma})_{eff}$  se aproximó por:

$$(\overline{M\gamma})_{eff} = \overline{M} \overline{\gamma}_{eff} \quad (12)$$

donde  $\overline{\gamma}_{eff}$  es una energía efectiva media del borde de grano.  $\overline{\gamma}_{eff}$  se expresó como:

$$\overline{\gamma}_{eff} = q\gamma_{gb} \quad (13)$$

De acuerdo a Di Prinzio y col [5],  $q$  es un parámetro que depende del tipo de borde de grano, de la inclinación y de la desorientación de los cristales adyacentes. Sin embargo, debido a que no se conocía su valor, en general, se consideró  $q=1$ , es decir se consideró que los BG son isotropos.

Para las muestra A y B, de acuerdo con Ketchaman y Hobbs, se consideró  $\gamma_{gb} = 33 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2$ , mientras que para las muestras C y D se consideró  $\gamma_{gb} = 65 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2$ .

En la Figura 2, se muestran los resultados experimentales obtenidos en el presente trabajo para  $(\overline{M\gamma})_{eff}$ ,  $\overline{M}$  y  $D$ . (Es de notar que, para hacer los cálculos de  $D$ , en todos los casos la energía de los planos superficiales del hielo en aceite de silicona  $\gamma_s$  fue considerado como  $86 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2$ . Este valor fue determinado previamente en nuestro laboratorio. Para los demás datos se utilizaron los valores dados en el Apéndice.

En la figura 2a se incluyeron además los valores de  $(\overline{M\gamma})_{eff}$  obtenidos por Nasello y col.(1992)[11], Di Prinzio (1995) [12] y Guzman y col (2000)[13].

### 3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN:

#### 3.1 Valores de $(\overline{M\gamma})_{eff}$ característicos:

En la figura 2a se observa que, para una misma desorientación cristalina, dentro de la dispersión experimental, los valores de  $(\overline{M\gamma})_{eff}$  obtenidos en el presente trabajo concuerdan con los obtenidos anteriormente. Sin embargo, debemos notar que los valores de  $(\overline{M\gamma})_{eff}$  encontrados en este trabajo son en general más altos que los encontrados en trabajos previos. Esta tendencia se puede explicar si se tiene en cuenta que en este trabajo el valor de  $(\overline{M\gamma})_{eff}$  se obtuvo a partir de la pendiente inicial  $P_i$  muy cercana al origen de tiempo en la curva  $a^2(t)$  vs.  $t$ . En los trabajos previos, exceptuando [13], sin embargo, el valor de  $(\overline{M\gamma})_{eff}$  se obtenía de la recta de ajuste de  $a^2(t)$  vs.  $t$ , en donde se

incorporaban todos los valores obtenidos, aún aquellos donde el frenado ya podría haber comenzado a actuar.

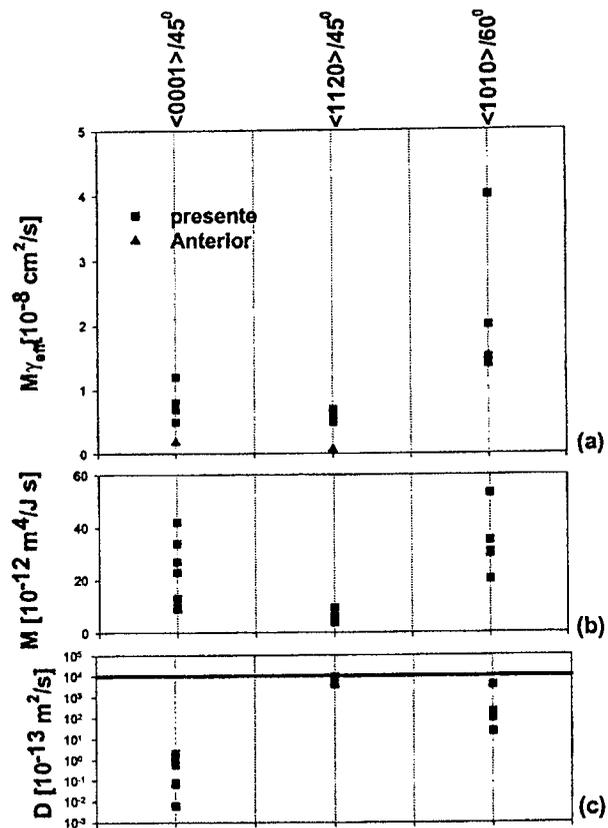


Figura 2: Valores experimentales obtenidos con bicristales de hielo puro y desorientaciones cristalinas  $\langle 11\bar{2}0 \rangle / 45^\circ$ ,  $\langle 0001 \rangle / 45^\circ$  y  $\langle 10\bar{1}0 \rangle / 60^\circ$ , de. a) difusividad efectiva media de los BG  $(\overline{M\gamma})_{eff}$ , b) Movilidad de los BG  $M$  y c) Coeficiente de difusión superficial  $D$  del los planos perpendiculares a las direcciones indicada. La línea llena corresponde al valor del coeficiente de difusión del agua sobreenfriada a  $-6^\circ\text{C}$ .

En la figura 2a se observa además que, para cada orientación, la variación de los valores de  $(\overline{M\gamma})_{eff}$  puede ser de hasta un orden de magnitud. En efecto, para la desorientación cristalina  $\langle 0001 \rangle / 45^\circ$  los valores de  $(\overline{M\gamma})_{eff}$  varían entre  $0.5$  y  $1.2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ , para la desorientación  $\langle 10\bar{1}0 \rangle / 60^\circ$  los valores de  $(\overline{M\gamma})_{eff}$  están comprendidos entre  $4$  y  $1.5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$  y para la desorientación cristalina  $\langle 11\bar{2}0 \rangle / 45^\circ$  los valores de  $(\overline{M\gamma})_{eff}$  están entre  $0.5$  y  $0.7 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Como se demuestra en trabajos previos [4-5], si se tiene en cuenta la dependencia de la energía del BG con la inclinación del mismo,  $\overline{\gamma}_{eff}$  podría diferir notablemente de  $\gamma_{gb}$ . En consecuencia sería  $q \neq 1$  y los valores de  $(\overline{M\gamma})_{eff}$  podrían ser muy diferentes. Vemos así que la dispersión

en  $(M\gamma)_{eff}$  podría explicarse teniendo en cuenta la dependencia de  $\gamma_{gb}$  con la inclinación del borde de grano.

Finalmente, en la Fig. 2a se observa que los valores de  $(M\gamma)_{eff}$  correspondientes a la muestra con desorientación  $\langle 10\bar{1}0 \rangle / 60^\circ$  son en general superiores a los de las otras muestra.

### 3.2 Valores de movilidad de los bordes de grano:

La Fig. 2b muestra los valores de Movilidad de los bordes de grano obtenidos. En esta figura se observa que valores de M de cada muestra difieren entre sí, pero todos se encuentran entre 4 y  $50 \cdot 10^{-12} \text{ m}^4/\text{Js}$ . Como en todos los casos M se obtuvo a partir de las Ec. (12) y (13) usando  $q=1$ , entonces la dispersión observada en  $(M\gamma)_{eff}$  fue trasladada directamente a M. De conocerse la inclinación del BG y la dependencia de la energía del BG con este parámetro, los valores de q podrían haberse calculado y en consecuencia la dispersión de los valores de M podría haber sido menor. Vemos así que, si bien los valores de  $(M\gamma)_{eff}$  pueden tener una dependencia con la inclinación y la desorientación del BG, los presentes resultados indican que M no depende marcadamente de la estructura del BG.

### 3.3 Coeficiente de difusión

En la figura 2c se presentan los valores obtenidos del coeficiente de difusión D. En esta figura, la recta horizontal marca el valor del coeficiente de auto difusión en agua sobre-enfriada a  $-6^\circ\text{C}$  [15]. En este gráfico puede notarse que existe para cada desorientación cristalina una gran dispersión en los valores experimentales de D. Dentro de la dispersión encontrada los valores de D obtenidos a partir de las muestras con desorientaciones  $\langle 10\bar{1}0 \rangle / 60^\circ$  y  $\langle 11\bar{2}0 \rangle / 45^\circ$  son similares y cercanos al del agua líquida. Sin embargo, aún con la dispersión obtenida se observa que las muestras con desorientación  $\langle 0001 \rangle / 45^\circ$  presentan un coeficiente de difusión inferior a las anteriores, cercano al volumétrico. ( $1 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ )

Estos resultados nos muestran que sobre los planos  $(10\bar{1}0)$  y  $(11\bar{2}0)$  pueden considerarse que existe una capa cuasi-líquida, ya que el coeficiente de difusión de los mismos es cercano al del agua líquida. El plano (0001), sin embargo, no presenta dicha capa debido a que su coeficiente de difusión es cercano al coeficiente de difusión volumétrico. Estos resultados están en concordancia con los obtenidos por Furukawa (1989). En efecto, este autor encontró que a  $-6^\circ\text{C}$  capa cuasi-líquida en los planos prismáticos pero no en los basales.

### APÉNDICE:

Datos experimentales para hielo puro expresados en MKS [14]:

$$\Omega = 3.6 \cdot 10^{-29}$$

$$v = 3.3 \cdot 10^{18}$$

$$M = 3.3 \cdot 10^{-26}$$

**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 y al personal del taller de precisión de FaMAF, Daniel Vicente y Ramón Nieto, por su apoyo técnico.

### REFERENCIAS:

1. Mullins W.W., J. Applied Phys., 28 (3), 333, (1957)
2. Aristov V. Y., Fradkov V. Y., Shvindlerman L. S. Phys. Met. Metall 45(5), 83, (1958)
3. O.B. Nasello, C.L. Di Prinzio and B.J. González Kriegel (1995) Scripta Metallurgica, vol33, N°12, pp1889-1894.
4. O.B. Nasello and C.L. Di Prinzio. "Grain Growth in Pollicrystalline Materials III. Edited by H. Weiland, Adams and A.D. Rollett. The Minerals, Metals & Materials Society (1998)
5. Di Prinzio C.L. y Nasello O.B. Anales AFA vol 9 pp 292-295 (1997).
6. Sun R. C. And Bauer C. L. (1970), Acta Metallurgica vol.18, N°6, pág.635-38.
7. Di Prinzio C.L., González Kriegel B.J. y Nasello. O.B. (1995), Acta Metallurgica et Materialia. Vol.43 No.6 pp 2269-2273.
8. Furukawa Y, Yamamoto M y Kuroda T, J. Of Physics, C1, 3, tome 48, 495,( 1987)
9. Ketcham W. and Hobbs P. Phil. Mag. 19,1161,(1969).
10. Suzuki S., Kuroiwa D. (1972), "Grain boundary energy and grain boundary groove angles in ice". Journal of Glaciology, vol.11, Nro.62, pág.265-77.
11. Nasello O.B, Di Prinzio C.L and Levi L., Physics and Chemistry of Ice, 206, edited by N. Maeno and T. Hondoh, Hokkaido University Press, Sapporo (1992).
12. Di Prinzio C.L., González Kriegel B.J. y Nasello. O.B. (1993) Anales de AFA, vol 5 pp.357-360.
13. Guzman P., Di Prinzio C. L. y Nasello O. B., Anales AFA 2000. Vol 12 pp232-235.
14. Ice Physics, P. Hobbs, Pergamon Press, 1974.
15. Water and comprehensive treatise, vol 7, edited by Felix Franks, Plenum Press, NewYork-London.(1982).