

# EFFECTO SUPERFICIAL SOBRE LA MIGRACIÓN DE BORDES DE GRANO EN BICRISTALES CON LA CONFIGURACIÓN DE SUN Y BAUER.

## PARTE I: DESARROLLO TEÓRICO.

C. L. Di Prinzio y O.B. Nasello\*

Facultad de Matemática Astronomía y Física. Universidad Nacional de Córdoba.  
Ciudad Universitaria. (5000) Córdoba.  
e-mail: carlos@roble.fis.uncor.edu

### RESUMEN

En este trabajo se estudia como influye el groove superficial sobre el movimiento de un borde de grano (BG) en un bicristal con la configuración de Sun y Bauer. Se adaptan las ecuaciones obtenidas por otros autores del movimiento de un BG en presencia de un groove superficial impulsado por una fuerza constante, para el caso de un BG con la configuración de Sun y Bauer e impulsado por fuerzas de capilaridad que dependen de la inclinación del BG.

Los resultados encontrados demuestran que el BG inicialmente se mueve independientemente del efecto de la superficie, denominándose a este período, etapa intrínseca. Luego de esta etapa inicial, el movimiento del BG es influenciado por la superficie de la muestra, dando lugar a una etapa extrínseca, la cual depende fuertemente de las características de la superficie, del espesor de la muestra y en particular de la inclinación del borde de grano.

In this work the effect of a superficial groove on the motion of grain boundaries (GB) in bicrystals with the Sun and Bauer configuration is studied. To do so, equations obtained by other authors for the motion of a GB and the corresponding groove driven by a constant force are adapted. The results obtained show that, initially, GB motion is independent of surface effects, which appear in a further stage. These two stages are called intrinsic and extrinsic, respectively. In the extrinsic stage it is shown that the GB motion depends on the surface characteristics, the sample thickness and also on the GB inclination

### INTRODUCCIÓN

La migración de un borde de grano (BG) es en general un proceso complejo que depende de muchos factores como lo detallan A. P. Sutton y R. W. Balluffi<sup>(1)</sup>. Por ejemplo, depende del contenido de impurezas presentes en la muestra, de la orientación e inclinación de los cristales adyacentes, de la forma del borde de grano, de la interacción entre el BG y la superficie de la muestra, etc. Los estudios de movimiento del BG en bicristales resultan en general muy adecuados para estudiar estas dependencias, ya que mediante los mismos se pueden controlar casi todas las variables que regulan el proceso. En particular Sun y Bauer<sup>(2)</sup> desarrollaron un método para estudiar la movilidad de los límites de grano en los casos en que la energía del BG no depende de la inclinación del mismo y los efectos superficiales sean despreciables.

En trabajos previos<sup>(3)(4)(5)</sup>, hemos generalizado el método de Sun y Bauer a los casos en que la energía de los BG dependa de la inclinación del mismo. De acuerdo a lo expresado en estos trabajos en un BG con la configuración de Sun y Bauer (ver figura 1) la coordenada  $\alpha(t)$  evoluciona en el tiempo siguiendo la ecuación

$$\alpha^2(t) = 2\overline{M\gamma_{br}^{eff}} F(\alpha) \quad (1)$$

donde:

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

y

$$F(\alpha) = \left( \frac{\pi}{2} - \alpha \right) \frac{R^2(\theta)}{\int_{\alpha}^{\pi/2} R^2(\theta) d\theta} \quad (3)$$

siendo  $\gamma_{bg}$  energía superficial del BG y  $M$  la movilidad del mismo.

Los efectos superficiales ocasionados por la interacción entre el BG y la superficie de la muestra han sido estudiados por diversos autores<sup>(6)(7)(8)</sup>, pero la ecuación de movimiento del BG teniendo en cuenta este factor ha sido resuelta en condiciones muy particulares. Por

\* CONICET

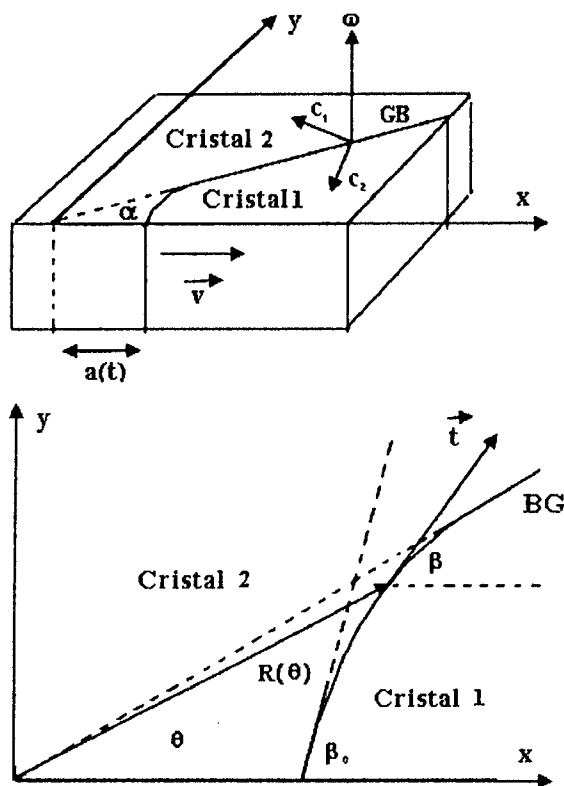


Figura 1 Bicristal en la configuración de Sun y Bauer.

ejemplo, W.W. Mullins<sup>(7)</sup> encontró la ecuación para la forma del groove (cavamiento superficial que se forma en la intersección del BG con la superficie de la muestra) para un BG en movimiento y cuando el proceso de formación del mismo es debido a difusión superficial. En este caso, cuando la velocidad del BG es constante o su movimiento es estacionario, la profundidad del groove es constante. Si el movimiento del BG está frenado la profundidad del groove crece. En este último caso la función velocidad del BG  $V_{bg}(t)$  está relacionada con la transferencia difusional de materia superficial y viene dada por:

$$V_{bg}(t) = \frac{\lambda B}{(Bt)^{3/4}} \quad (4)$$

donde  $\lambda$  es una función de magnificación dada por dicho autor y B es:

$$B = \frac{Dv\gamma_s \Omega^2}{kT} \quad (5)$$

con  $D$  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 y  $\gamma_s$  energía superficial del plano donde emerge el BG.

La distancia recorrida por el groove y el BG unido al mismo  $s(t)$ , resulta entonces:

$$s(t) = \int_0^t V_{bg}(t') dt' = 4\lambda(Bt)^{1/4} \quad (6)$$

Aristov y col.<sup>(8)</sup> estudiaron el efecto del groove sobre el movimiento del BG teniendo en cuenta las dimensiones de la muestra bicristalina. Estos autores encontraron que cuando la superficie de la muestra es plana, el BG se mueve libremente. A medida que el groove se forma el BG se frena y la parte central del groove empieza a separarse de la parte central del BG. El BG inclinado tiene la posibilidad de separarse del groove, quedando así el BG en la posición inicial, es decir en contacto con una superficie plana. Aristov y col encontraron que en el período  $\tau$  entre dos separaciones sucesivas, la ecuación de movimiento del límite viene dada por:

$$V_{bg}(t) = PM^* \quad (7)$$

con

$$M^* = \frac{M}{1 + \frac{M}{\delta A}} \quad (8)$$

donde  $V_{bg}(t)$  velocidad normal del BG,  $P$  es una fuerza impulsora externa,  $\delta$  el semi-ancho de la muestra y  $A$  la movilidad del groove.  $A$  depende del mecanismo involucrado en la formación del groove (es decir si es por difusión superficial o gaseosa o por evaporación) y de la forma del groove.

Para el caso de groove gobernado por difusión superficial se encuentra que la movilidad del mismo es:

$$A = \frac{4B}{\gamma_s \vartheta_s^2 (Bt)^{3/4}} = c_1 t^{-3/4} \quad (9)$$

con

$$c_1 = \frac{4(B)^{1/4}}{\gamma_s \vartheta_s^2} \quad (10)$$

donde  $\vartheta_s$  es:

$$\vartheta_s = \arcsen\left(\frac{\gamma_s}{2\gamma_{bg}}\right) \quad (11)$$

Resolviendo la ecuación (7) los autores encuentran que:

$$s(t) = 4MPH(m(t)) \quad (12)$$

con

$$H(m) = \left(\frac{M}{\delta c_1}\right)^{-4} \left[ m - \frac{1}{6} \ln \frac{(m+1)^3}{m^3+1} - \frac{1}{\sqrt{3}} \left( \arctg \frac{2m-1}{\sqrt{3}} - \frac{\pi}{6} \right) \right] \quad (13)$$

con:

$$m = \left(\frac{M}{\delta c_1}\right)^{1/3} t^{1/4}$$

De la ecuación (8) se puede ver además que para tiempos cortos, tal que  $\frac{M}{\delta A} \ll 1$ , la movilidad del BG no se ve afectada por la presencia del groove. Para tiempo largos la movilidad del BG es  $M \equiv A\delta$ , es decir está completamente gobernada por la movilidad del groove. De esta forma se puede definir un tiempo crítico  $t_{cri}$  tal que para este tiempo  $\frac{M}{\delta A} = 1$  y definir régimen intrínseco, al período de tiempo donde  $t \ll t_{cri}$  y régimen extrínseco, el período donde es importante la influencia del groove.

En este trabajo resolveremos el problema del movimiento de un BG en un bicristal en la configuración de Sun y Bauer bajo las suposiciones realizadas por Aristov y col., en lo que se refiere a la interacción entre el BG y el groove. Este tratamiento lo realizaremos en general para cuando  $\gamma_{bg}$  depende de la inclinación del BG

#### ECUACIÓN DE MOVIMIENTO:

De acuerdo con Aristov y col. cuando un BG interacciona con el groove y la muestra tiene un espesor  $2\delta$ , la velocidad del BG se puede expresar por las ecuaciones 7 y 8. Para obtener estas ecuaciones estos autores consideraron la fuerza de capilaridad que actúa sobre el BG debida a la curvatura del BG en la dirección perpendicular a la superficie mayor de la muestra. Por lo tanto cuando un BG tiene la configuración mostrada en la figura 1, de acuerdo con lo demostrado Di Prinzio y col.<sup>(5)</sup> la fuerza impulsora en un punto  $\vec{r}(\theta, t)$  de un BG, esta dada por

$$P = \gamma_{bg}^{eff} \frac{1}{R_1} \quad (15)$$

donde  $R_1$  corresponde a la curvatura del BG sobre la cara de la muestra donde esta formado el groove. y  $\gamma_{bg}^{eff}$  está dado por la ecuación 2. Reescribiendo (7), usando (15) tengo:

$$V_{bg} = M^* \gamma_{bg}^{eff} \frac{1}{R_1} \quad (16)$$

Si al igual que en <sup>(5)</sup> escribimos la velocidad normal al BG y  $R_1$  en función de la velocidad del BG en la intersección con la superficie de la muestra ( $v_{gb} = \frac{\partial(\theta, t)}{\partial t}$ ) y la variables geométricas del problema se puede demostrar que

$$v_{bg} = M^* \gamma_{bg}^{eff} \frac{\partial \beta}{r \partial \theta} \quad (17)$$

Resolviendo la ecuación (17) por separación de variables, considerando,  $r(\theta, t) = R(\theta)T(t)$ , para la parte  $R(\theta)$  se tiene que:

$$R^2 = M \gamma_{bg}^{eff} \left( \frac{\partial \beta}{\partial \theta} \frac{1}{\xi} \right) \quad (18)$$

donde  $\xi$  es una constante de separación.

Para  $T(t)$  resulta:

$$T^2 = \int_0^t \frac{2\xi}{1 + \frac{M}{\delta A}} dt \quad (19)$$

En consecuencia la expresión de la función posición  $r(\theta, t)$  resulta:

$$r^2(\theta, t) = 8 M \gamma_{bg}^{eff} \frac{\partial \beta}{\partial \theta} \int_0^t \frac{dt}{1 + \frac{M}{\delta A}} \quad (20)$$

la forma alternativa

$$r^2(\theta, t) = \frac{8 M \gamma_{bg}^{eff} F(\alpha) R^2(\theta)}{R^2(0)} \int_0^t \frac{dt}{1 + \frac{M}{\delta A}}$$

En el caso particular del groove formado por difusión superficial, reemplazando  $A = A(t)$  dado por ecuación (9)

se obtiene  $r^2(\theta, t) = 8 M \gamma_{bg}^{eff} F(\alpha) \frac{R^2(\theta)}{R^2(0)} H(m)$

En el caso particular  $\theta = 0$  resulta  $r(0, t) = a(t)$  con

$$a^2(t) = 8 M \gamma_{bg}^{eff} F(\alpha) H(m) \quad (21)$$

Se puede ver que cuando  $t \ll t_{cri}$  en general la ecuación (20), se reduce a la ecuación (1) y por lo tanto se puede determinar experimentalmente  $\frac{M \gamma_{bg}^{eff}}{R_1}$ . Para tiempos largos el factor integral  $H(m)$  depende de la movilidad  $M$  del BG, la cual en general no se conoce por lo cual la ecuación (21) no resulta adecuada para determinar  $\frac{M \gamma_{bg}^{eff}}{R_1}$ .

En general el  $t_{cri}$  disminuye cuando el espesor crece. Por lo tanto cuando la muestra es muy fina el valor de  $\frac{M \gamma_{bg}^{eff}}{R_1}$  es prácticamente imposible de determinar, ya que la ecuación (1) es válida solo para tiempos muy pequeños.

#### EJEMPLOS:

En esta sección utilizaremos resultados experimentales obtenidos previamente en hielo para visualizar en estos casos la forma de las curvas  $a(t)$  y el valor de parámetro  $t_{cri}$ . En el caso del hielo se puede demostrar que la contribución más importante a la formación del groove es la difusión superficial, por lo cual emplearemos la ecuación (21).

En los trabajo previos <sup>(5)(9)</sup> hemos reportados valores de  $\frac{M \gamma_{bg}^{eff}}{R_1}$  medidos experimentalmente en bicristales de hielo puro con la configuración de Sun y Bauer, en el

rango donde el efecto del groove no es apreciable. Los valores encontrados de  $\overline{M\gamma_{bg}^{eff}}$  muestran una apreciable variabilidad con la desorientación cristalina y la inclinación de BG. En particular para la temperatura de  $-2^{\circ}\text{C}$ , los valores de  $\overline{M\gamma_{bg}^{eff}}$  obtenidos para una muestra con desorientación cristalina de  $\langle 10\bar{1}0 \rangle / 60^{\circ}$  varían por la inclinación del BG entre  $2.2$  y  $0.8 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{seg}$ .

Para aplicar la ecuación (21) debemos conocer, el valor de  $M$ , además de las variables cuyos valores se dan en el apéndice,  $M$  no se ha medido directamente pero el mismo se puede estimar mediante la siguiente expresión:

$$M = \frac{\overline{M\gamma_{bg}^{eff}}}{\gamma_{bg}^{eff}} \quad (22)$$

De acuerdo con Di Prinzio y col<sup>(9)</sup> en el caso analizado se puede estimar que  $\gamma_{bg}^{eff} \approx 10\gamma_{bg}$ . Así, utilizando el

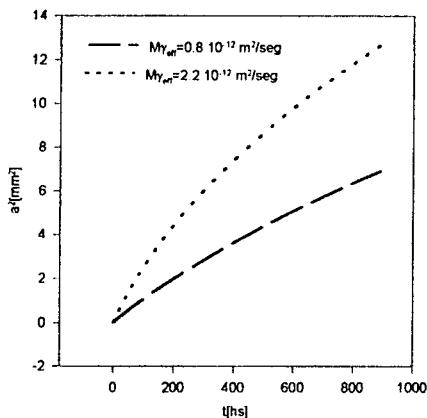


Figura 2: Valor de  $a^2$  en función del tiempo para distintos valores de  $\overline{M\gamma_{bg}^{eff}}$ .

valor de  $\gamma_{bg} = 65 \cdot 10^{-3} \text{ Joule/m}^2$  obtenido por Ketchman y Hobbs<sup>(10)</sup>, considerando  $\delta = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ mm}$ ,  $F(\alpha) = 2$  y los valores de las otras variables dados en el apéndice de acuerdo a los valores reportados por P. Hobbs<sup>(11)</sup>, se calcularon las curvas de  $a(t)$  para las dos inclinaciones. En la figura 2 se muestran los resultados obtenidos.

En ella se observa que el BG con mayor  $\overline{M\gamma_{bg}^{eff}}$  sufre más rápidamente la influencia del groove, apartándose en consecuencia de la relación lineal de  $a^2(t)$  vs  $t$

Utilizando la definición de  $t_{cri}$  dada anteriormente, se puede deducir que en el caso de un groove formado por difusión superficial resulta  $t_{cri} = \left( \frac{c \cdot \delta}{M} \right)^{\frac{4}{3}}$

Calculando  $t_{cri}$  para el mayor valor de  $\overline{M\gamma_{bg}^{eff}}$  se tiene aproximadamente 258hs, mientras que para el menor valor de  $\overline{M\gamma_{bg}^{eff}}$  se tiene 980hs.

## CONCLUSIONES:

En este trabajo se obtuvo la ecuación de movimiento de un BG de un bicristal en la configuración de Sun y Bauer, bajo la influencia del groove. Se encontró que solo en el régimen intrínseco se puede obtener el valor de  $\overline{M\gamma_{bg}^{eff}}$ . Por otro lado los ejemplos presentados para hielo muestran que en estos casos los BG con  $\overline{M\gamma_{bg}^{eff}}$  alto presentan una mayor dificultad experimental para poder ser estudiados en el régimen intrínseco, ya que el valor de  $t_{cri}$  es menor.

## APÉNDICE :

Todas las unidades están en MKS. Los valores utilizados fueron

$$D = 10^{-9}$$

$$\gamma_s = 109 \cdot 10^{-3}$$

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

$$v = (\Omega)^{\frac{-2}{3}}$$

## AGRADECIMIENTOS

Se agradece a CONICET, CONICOR y SECYT-UNC por los subsidios recibidos.

## REFERENCIAS

- 1- Sutton A. P. y Balluffi R. W., (1995). Interfaces in Crystalline materials. Clarendon Press. Oxford.
- 2- Sun R.C. y Bauer C. L., Acta Metall. 18,635. (1970).
- 3- Di Prinzio C. L., Nasello O. B. y Kreigel Gonzalez B. J., Anales AFA, vol5, 357, Rosario (1993).
- 4- Di Prinzio C. L., Kreigel Gonzalez B. J. y Nasello O.B. (1995), Scripta Metall.33(12),1889,(1995).
- 5- Di Prinzio C. L., Kreigel Gonzalez B. J. y Nasello O.B., Acta Metall and Mater., 43(6), (1995).
- 6- Mullins, W.W., J. Applied. Physics, 28(3), 333 (1957).
- 7- Mullins, W.W., Acta Metall., 6, 414. (1958).
- 8- Aristov V. Y., Fradkov V. Y. y Shvindlerman L. S., Phys. Met. Metall. 45(5), 83 (1978).
- 9- Di Prinzio C. L. y Nasello O. B., J. Physics Chemistry, 1996, en prensa.
- 10- Ketchman W. M. y Hobbs P., Phyl. Mag. vol19, 162, 1161, (1969).
- 11- Hobbs P., Ice Physics, Oxford, (1974).