

EFFECTO SUPERFICIAL SOBRE LA MIGRACIÓN DE BG EN BICRISTALES.

PARTE II: ESTUDIO EXPERIMENTAL.

C. L. Di Prinzio y O.B. Nasello¹

Facultad de Matemática Astronomía y Física. Universidad Nacional de Córdoba.
Ciudad Universitaria. (5000) Córdoba.

RESUMEN

En la parte I se presentó la ecuación de movimiento de los bordes de grano (BG) bajo la influencia de la superficie. En el presente trabajo se estudia el movimiento de BG en muestras bicristalinas de hielo puro bajo la presencia de un groove superficial. Los bicristales empleados, que obedecen a las ecuaciones de movimiento antes encontradas, poseen una desorientación cristalina fija y dos partes móviles, con la configuración de Sun y Bauer y diferentes inclinaciones. La desorientaciones cristalinas estudiadas fueron de $\langle 10\bar{1}0 \rangle / 60^\circ$ y $\langle 10\bar{1}0 \rangle / 82^\circ$. Se encontró que el movimiento de los BG, que presentaba un comportamiento intrínseco y otro extrínseco, podía explicarse mediante la teoría antes descripta. Analizando solamente la etapa inicial o intrínseca del movimiento de los BG de cada parte de los bicristales, se realizó un estudio de la migración de los BG con la inclinación. Se encontró que BG con igual inclinación tienen movilidades diferentes, estando esto posiblemente relacionado con la ubicación de los planos basales.

In part I the GB motion equation of a GB and the corresponding surface groove were solved for GB's with the Sun and Bauer configuration. In the present work the results obtained are applied to study GB migration in ice bicrystals. The analyzed samples have a GB with two regions presenting the Sun and Bauer configuration, each of them with an equal GB inclination. The studied GB's had crystalline misorientations $\langle 10\bar{1}0 \rangle / 60^\circ$ and $\langle 10\bar{1}0 \rangle / 82^\circ$. The results obtained show that the GB motion presented two stages, intrinsic and extrinsic, which can be explained with the theory presented in part I. Analysing only the intrinsic stage the dependence of the GB motion with the GB inclination was studied. It was found that GB's with equal inclination can show different mobility. It is concluded that this result may be a consequence of differences in the relative orientation of the basal planes respect to the motion direction.

INTRODUCCIÓN:

El estudio del movimiento de bordes de grano (BG) puede hacerse en bicristales con la configuración de Sun y Bauer⁽¹⁾.

En un BG con la configuración de Sun y Bauer, como se muestra en la figura 1, la coordenada $a(t)$ evoluciona en el tiempo siguiendo la ecuación⁽²⁾:

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

donde:

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

$$\gamma_{bg}^{eff} = \left(\gamma_{bg} + \frac{\partial^2 \gamma_{bg}}{\partial \beta^2} \right) \quad (3)$$

y

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

siendo γ_{bg} energía superficial del BG y M la movilidad del mismo. Dicha ecuación contempla solo influencia de la variación de γ_{bg} con la inclinación del BG y no efectos superficiales.

En la parte I⁽³⁾ se encontró la ecuación de movimiento de un BG, con la configuración de Sun y Bauer cuando el mismo está afectado por el groove superficial. En el caso que la formación del groove se deba principalmente a difusión superficial se demostró que la coordenada $a(t)$ indicada en la fig 1 evoluciona siguiendo la siguiente ecuación:

$$a^2(t) = 8 \overline{M\gamma_{bg}^{eff}} F(\alpha) H(m) \quad (5)$$

con

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

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

donde, δ es el semi-ancho de la muestra, M es la movilidad del BG y $c_1 = \frac{4(B)'''}{\gamma_s \vartheta_s^2}$ con $\vartheta_s = \arcsen \left(\frac{\gamma_s}{2\gamma_{bg}} \right)$ y

$B = \frac{D\gamma_s \Omega^2}{kT}$ (D coeficiente de difusión superficial, ν área del plano superficial, Ω volumen atómico, k constante de Boltzmann, T temperatura absoluta y γ_s energía

¹ CONICET

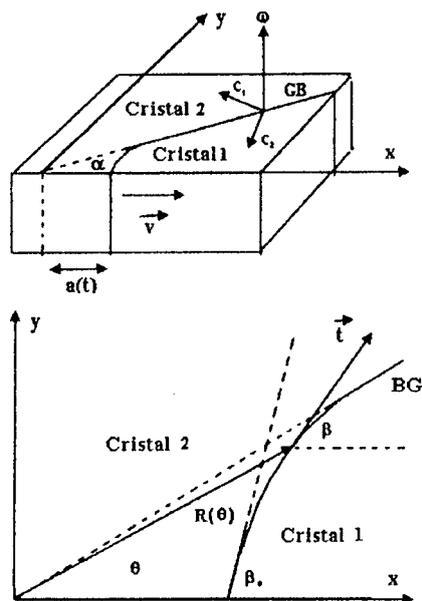


Figura 1: Bicristal con la configuración de Sun y Bauer

superficial del plano donde emerge el BG). Se demostró además que para tiempos de recocido $t \ll t_{cri}$

$$t_{cri} = \left(\frac{c_1 \delta}{M} \right)^{\frac{4}{3}} \quad (6)$$

la influencia del groove es despreciable y la ecuación (5) se reduce a la ecuación (1) En consecuencia vimos que se puede definir un régimen intrínseco, al período de tiempo donde es válida la ecuación (1), y régimen extrínseco, en el período donde es importante la influencia del groove.

En el caso de bicristales de hielo, en la parte I, vimos además que para tiempos de recocido $t < 700hs$ el groove cuyo crecimiento se debe principalmente a difusión superficial puede tener una influencia apreciable.

En nuestro laboratorio hemos estudiado la migración de BG en hielo de diferentes tipos, Tilt y Mixed, en muestras bicristalinas con desorientación cristalina alrededor de los eje $\langle 10\bar{1}0 \rangle$, $\langle 0001 \rangle$ y $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. En general la evolución de los límites de grano podía describirse por la ecuación (1) y los resultados obtenidos en estos casos fueron presentados en trabajos previos.⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾ Algunas muestras, sin embargo, no presentaron una relación lineal entre $a^2(t)$ y t , pudiendo en estos casos estar el movimiento del BG influenciado por la presencia del groove superficial. Debemos destacar que efectos de esta naturaleza fueron mostrados en otros trabajos realizados en hielo, aunque sin embargo los autores no dieron ninguna explicación al fenómeno observado. Por ejemplo, Hondoh e Higashi⁽⁷⁾ estudiaron la migración de BG en bicristales de hielo puro durante aproximadamente 120hs a temperaturas de recocido de -

2°C. Para ello utilizaron bicristales con diferentes desorientaciones cristalinas alrededor del eje $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ y con la configuración de Sun y Bauer. Los valores de $a^2(t)$ en función t presentados no seguían una relación lineal. Estos autores separaron las curvas en dos etapas,

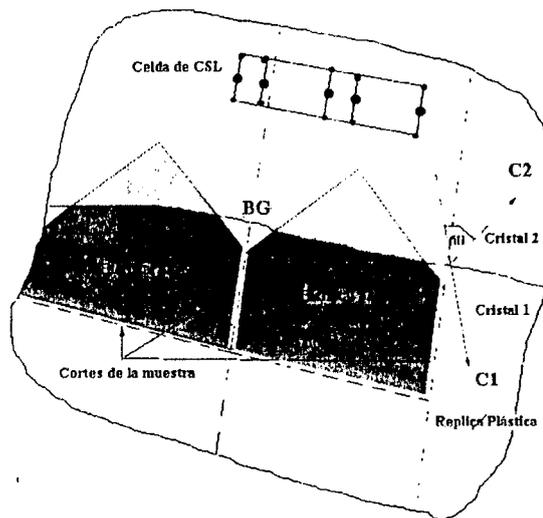


Figura 2: Muestra esquemática del bicristal S, con el BG, las muestras bicristalinas extraídas, la ubicación de los ejes cristalográficos principales y la CSL correspondiente.

ajustándolas a cada una de ellas por una relación lineal, pero sin embargo no propusieron ningún mecanismo para explicar el cambio de régimen observado.

En este trabajo presentamos resultados experimentales de migración de BG en hielo, donde las curvas $a^2(t)$ son claramente no lineales. Los resultados obtenidos son analizados utilizando la ecuación (5), con el objeto de estudiar tanto la influencia del groove como la de la inclinación de los BG. Las variaciones de la energía de los BG con la inclinación del mismo serán analizadas utilizando los criterios geométricos presentados por Sutton y Balluffi⁽⁸⁾, utilizando las redes de sitios de coincidencia correspondiente al hielo encontradas por Gonzalez y col⁽⁹⁾

PARTE EXPERIMENTAL:

Los bicristales de hielo fueron crecidos mediante el método experimental descrito por Nasello y col⁽⁴⁾ con las desorientaciones cristalinas de $\langle 10\bar{1}0 \rangle / 60^\circ$ y $\langle 10\bar{1}0 \rangle / 82^\circ$, a las que denominaremos S y N, respectivamente. El agua utilizada tenía una conductividad eléctrica de $0.33 \mu S$.

Cada bicristal se fotografió y luego se cortó en tres partes perfectamente individualizadas. De una de ellas se obtuvo una réplica plástica, a fin de determinar la desorientación cristalina y la inclinación del BG, mientras que con las otras partes se prepararon las muestras.

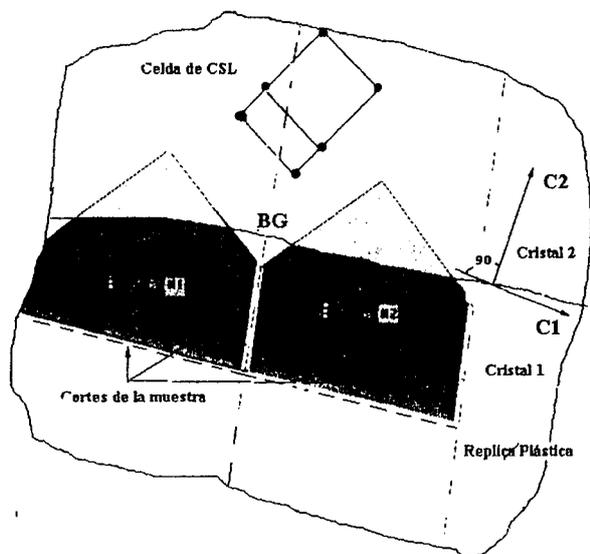


Figura 3: Idem figura 2 para el bicristal N.

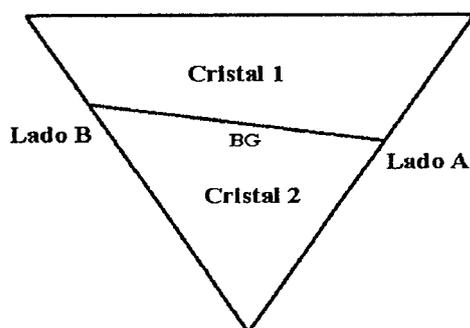


Figura 4: Esquema simplificado de un BG de un bicristal con las distintas partes observadas del mismo.

En las figuras 2 y 3 se presenta un esquema de los bicristales S y N donde se detalla el BG, las regiones donde las muestras fueron extraídas, y la ubicación de los ejes cristalográficos principales. En los mismos esquemas se presenta la celda de coincidencia (CSL), obtenidas por Gonzalez y col, de la red de sitios de coincidencia más densa cercana a la desorientación cristalina experimental. Para el caso del bicristal S la desorientación más cercana con una red CSL es la $\langle 10\bar{1}0 \rangle / 62.2^\circ$ y para el N resultó ser la $\langle 10\bar{1}0 \rangle / 88.8^\circ$.

Las muestras bicristalinas fueron cortadas de forma tal que el BG formara ángulos agudos con dos superficies libres tal como se muestra en la figura 4. Ambos lados del BG tienen la configuración de Sun y Bauer y fueron estudiados separadamente. Mediante esta nueva forma de configurar el BG se pueden estudiar simultáneamente el movimiento del mismo para una misma desorientación cristalina del bicristal, pero diferente inclinación del BG.

La muestras fueron encapsuladas sumergidas en aceite de siliconas y termostalizadas a -6°C . La evolución de ambos lados del BG se siguió mediante fotografías periódicas realizadas con luz polarizada, utilizando un Macroscopio Leika con cámara fotográfica incluida, por el término de 900hs. Para el bicristal S se estudió solo una muestra denominada S_1 ya que la S_2 no tenía el BG vertical y para el bicristal N se estudió la muestra N_1 por la misma razón anterior.

RESULTADOS EXPERIMENTALES:

La forma adoptada por cada bicristal estudiado no cambió a lo largo de todo el tiempo de recocido. El borde de grano de cada bicristal se digitalizó y se obtuvieron mediante un proceso computarizado los ángulos α y β_0 (ver figura 1). Además se calculó el valor de $F(\alpha)$, mediante la ecuación 4.

Para cada bicristal se analizó el movimiento del BG de cada lado midiendo la coordenada "a" para diferentes tiempos de recocido t. A modo de ejemplo, en la tabla 1 se presentan los valores de "a" y t correspondientes al bicristal S_1 , para los lados A y B y en la figura 5 se muestra $a^2(t)$ vs t para el mismo bicristal. En la figura 5 se observa que el lado A presenta dos comportamientos. Entre las 0hs y 150hs la migración es rápida y la curva $a^2(t)$ puede ajustarse por una recta. En el resto del tiempo observado, la migración es mucho mas lenta. En el lado B, sin embargo, la curva general de $a^2(t)$ puede ajustarse por una recta de muy baja pendiente. Este comportamiento se observó también en la muestra N_1 .

Tabla 1: Valores de "a" y t correspondiente al bicristal S_1 , para los lados A y B.

| S_1 | | |
|--------|------------|------------|
| t [hs] | a_A [mm] | a_B [mm] |
| 0 | 0 | 0.25 |
| 23 | 1.30 | 0.25 |
| 49.5 | 1.30 | 0.25 |
| 71.5 | - | 0.25 |
| 96.0 | 1.47 | 0.25 |
| 109.5 | 1.47 | - |
| 139.5 | 1.60 | 0.25 |
| 167.5 | 1.60 | - |
| 238.5 | - | 0.25 |
| 331.5 | 1.65 | 0.25 |
| 407.0 | 1.65 | 0.25 |
| 667.0 | 1.90 | 0.28 |

Tabla 2: Valores de las pendientes P de los lados de los bicristales analizados, en sus dos comportamientos (I: y II), α , β y $F(\alpha, \beta)$

| Bicristal | Lado | P_i [$10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$] | α | β | $F(\alpha, \beta)$ |
|-----------|------|--|----------|---------|--------------------|
| S_1 | A | 0.18 | 50 | 70 | 0.22 |
| | B | 0 | 45 | 75 | 0.21 |
| N_1 | A | 0.08 | 50 | 73 | 0.26 |
| | B | 0 | 43 | 85 | 0.73 |

Con las curvas de a^2 vs t se obtuvo para cada lado de los bicristales la pendiente inicial P_1 . Estos valores se presentan en la tabla 2. En esta tabla se presentan, además, los valores de α , β_0 y $F(\alpha)$ para cada lado del bicristal. Se puede notar que los valores de α son aproximadamente todos iguales a 45° . El valor del factor de magnificación de

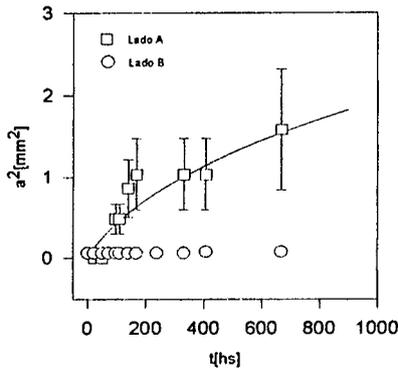


Figura 5 :Valores de " a^2 " en función del tiempo t para el bicristal S_1 . La línea continua corresponde a la curva de ajuste empleando la ec (5)

Sun y Bauer $f(\alpha)$ correspondiente a $\alpha=45^\circ$ y $\beta_0=90^\circ$ es de 0.5. El valor de $F(\alpha)$ obtenido para los BG con β_0 cercano a 90° es 0.7, es decir, mayor al valor anterior. Este hecho pone de manifiesto la diferencia en la forma del BG con la forma de equilibrio de Sun y Bauer y en consecuencia una variación importante de la energía del borde de grano con la inclinación.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES:

Efecto del groove

Considerando que los cambios de comportamiento mostrados en la figura 5 se deben al efecto del groove se procedió a estimar los valores de t_{cri} a partir de la ecuación (6). Para ello se procedió de igual forma que la descrita en la Parte I. Es decir, con los valores de P_1 y $F(\alpha)$, a partir de la ecuación (1) se obtuvieron los valores de $\overline{M\gamma_{bg}^{eff}}$. M se estimó como $M = \frac{\overline{M\gamma_{bg}^{eff}}}{\gamma_{bg}^{eff}}$ considerando

$\gamma_{bg}^{eff} \approx q\gamma_{br}$. Teniendo en cuenta la forma y ubicación de las celdas de coincidencia mostradas en las figuras 2 y 3, y de acuerdo con (3), para el bicristal S_1 se tomó $q=10$ mientras que para el bicristal N_1 , $q=5$. Los valores de t_{cri} así obtenidos se muestran en la tabla 3. En esta tabla se dan los valores de los espesores de las muestras (2δ) correspondientes a cada caso.

Con estos mismos valores se procedió a calcular los valores teóricos de a^2 vs t dados por la ecuación 5. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 5 mediante una línea continua.

Los resultados mostrados en la tabla 3 y figura 5 nos indican que los cambios observados en las curvas a^2 vs t pueden ser, satisfactoriamente, explicados considerando la influencia del groove superficial. Según vimos en la parte I, si el BG está afectado por la presencia del groove para $t \ll t_{cr}$ las curvas $a^2(t)$ podrían ajustarse satisfactoriamente por una recta. Los resultados presentados en la sección anterior muestran que para el caso de los lados A se observaba un cambio de comportamiento para $t \sim 150$ hs, lo cual coincide aproximadamente con el t_{cri} correspondiente. Para los lados B en las 900hs de recocido no se observó ningún cambio de régimen, lo cual es compatible con valores de t_{cri} reportados en la Tabla 3. En consecuencia podemos concluir que los valores de $\overline{M\gamma_{bg}^{eff}}$ dados en la Tabla 3 corresponden a los valores intrínsecos de las muestras analizadas.

Tabla 3: Valores de δ , t_{cri} y $\overline{M\gamma_{bg}^{eff}}$ para cada bicristal.

| Bicristal | Lado | 2δ (mm) | $\overline{M\gamma_{bg}^{eff}}$ [$10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$] | t_{cri} (hs) |
|-----------|------|-------------------|--|-------------------|
| S1 | A | 3.55 | 4.09 | 107 |
| | B | 3.55 | 0 | ∞ |
| N1 | A | 3.05 | 1.60 | 121 |
| | B | 3.05 | 0 | ∞ |

Efecto de la inclinación:

Con los valores de $\overline{M\gamma_{bg}^{eff}}$ intrínseco de los BG estudiados podemos analizar ahora la influencia de la inclinación sobre la migración de los mismos.

Las figuras 2 y 3 muestran los lados A y B de cada muestra bicristalina con desorientación cristalina $\langle 10\bar{1}0 \rangle / 60^\circ$ y $\langle 10\bar{1}0 \rangle / 82^\circ$ respectivamente. En la figura 2 puede verse que la celda CSL está ubicada casi simétricamente respecto del BG. Esto hace que los lados A y B del bicristal tengan cerca los mismos planos densos de la CSL. A pesar de esta simetría los valores de $\overline{M\gamma_{bg}^{eff}}$ para cada lado resultaron distintos, siendo los del lado A mayores que los del lado B. En la figura 3 se observan las mismas características que la figura 2.

Este resultado experimental demuestra que la migración de BG en hielo es fuertemente dependiente de la inclinación del BG.

En un trabajo previo, las variaciones de $\overline{M\gamma_{bg}^{eff}}$ fueron explicadas considerando que al tener los BG distinta inclinación respecto de la CLS correspondiente, las variaciones de $\overline{M\gamma_{bg}^{eff}}$ se debían sólo a variaciones de γ_{bg}^{eff} . En el presente caso vemos que para cada muestra, S ó N, los BG de los dos lados están ubicados en forma similar respecto de la CLS correspondiente. Vemos así que las diferencias entre los valores de $\overline{M\gamma_{bg}^{eff}}$ correspondientes a cada muestra, no pueden atribuirse a

variaciones en $\overline{\gamma_{bg}^{eff}}$. Por lo tanto las mismas sólo se pueden justificar si los valores de M para cada caso son diferentes.

Gleiter⁽¹⁰⁾, desarrolló un modelo de estructura de BG en el cual supone que cada cara de un mismo BG está formada por escalones. Estos escalones pasarían principalmente por los planos más densos de la red real. Así la cara del BG que este más próxima a un plano denso del cristal tendrá una densidad menor de escalones que las otras. En el caso de BG en hielo los escalones pasarían por planos [0001]. En la figura 2 y 3 se muestra la ubicación del plano [0001] para cada lado del bicristal. Para ambas desorientaciones cristalinas estudiadas, se observa que el BG del lado A tendría una densidad de escalones alta hacia donde el mismo se mueve, mientras que para el BG del lado B esta densidad sería baja. La movilidad de un BG depende del flujo neto de átomos que atraviesan el BG⁽⁸⁾. Así la cara del BG ubicada en el cristal que está reduciendo su tamaño, cuando tiene una densidad de escalones mayor, se evaporaría mas rápido que cuando tiene una densidad baja. En consecuencia en el primer caso la movilidad sería mayor. Esto explicaría porque la movilidad de los BG en el lado A es mas alta que la de los BG del lado B. Es entonces posible pensar que las diferencias observada en $\overline{M\gamma_{bg}^{eff}}$ entre los lado A y B se deban a la variación de la movilidad M con la inclinación y la orientación del BG respecto del cristal que esta creciendo. Siendo en el caso del hielo la movilidad del BG

es mas alta si los planos [0001] del cristal que esta creciendo son aproximadamente paralelos al BG.

REFERENCIAS:

1. Sun R.C. y Bauer C. L., Acta Metall. 18,635, (1970).
2. Di Prinzio C. L., Gonzalez Kriegel B. J. y Nasello O.B., Acta Metall et Mater., 43(6), (1995).
3. Di Prinzio y col, Anales AFA, presente volumen, Parte I
4. Nasello O.B., Di Prinzio C. L. y Levi L., Physics and Chemistry of ice, Hokkaido, Japan, 206, (1992).
5. Di Prinzio C. L., Kreigel Gonzalez B. J. y Nasello O.B. (1995), Scripta Metall.33(12),1889,(1995).
6. Di Prinzio y col., J. Phys. Chem., en publicación.
7. Hondoh T. y Higashi A., Phyl. Mag.A, 39,2,137,(1979).
8. Sutton A. P. y Balluffi R. W., Interfaces in Crystalline materials. Clarendon Press. Oxford (1995).
9. Gonzalez Kriegel B. J., Di Prinzio C. L. y Nasello O.B., J. Phys. Chem., en publicación
10. Gleiter H., Acta Metall., 18,23,(1970).

AGRADECIMIENTOS:

Este trabajo fue hecho con el aporte de CONICOR, CONICET y Fundación Antorchas.

CEILAP
CITEFA - CONICET
ZUFRIATEGUI Y VARELA
1603 - VILLA MARTELLI
REPUBLICA ARGENTINA