

INTERACCIÓN ENTRE LA SUPERFICIE Y LA MIGRACIÓN DE UN BORDE DE GRANO EN HIELO PURO Y CONTAMINADO CON CIK.

Guzmán PG¹, 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 y Haya de la Torre, (5000) Córdoba, Argentina.

3 Investigador del CONICET.

pguzman@roble.fis.uncor.edu

Se prepararon bicristales de hielo puro y contaminado con 3.10^{-9} M de CIK con la desorientación cristalina de $\langle 10\bar{1}0 \rangle / 60^\circ$. Se estudió la migración del borde de grano en la configuración de Sun y Bauer, para las temperaturas -5°C , -10°C , -15°C y -20°C durante 170 días. Los resultados experimentales fueron ajustados utilizando la teoría de migración de bordes de grano en presencia de la cuña producida en la intersección del borde de grano y la superficie libre de la muestra. De los resultados obtenidos se determinó la movilidad y el coeficiente de difusión de la superficie de la muestra en función de la temperatura. Los valores de movilidad obtenidos para ambos tipo de muestras presentan una ley de Arrhenius en todo el rango de temperatura estudiado con una energía de activación de 1.4 eV. El coeficiente de difusión decrece bruscamente con la temperatura pasando de valores cercanos al del agua líquida a -5°C a valores en el sólido a -20°C . Los valores de difusión correspondientes a las muestras contaminadas en general son superiores a los de las muestras puras. Los resultados obtenidos son concordantes con la hipótesis de una capa cuasi líquida en la superficie del hielo.

Pure and 3.10^{-9} M of CIK doped ice bicristals with crystalline misorientation $\langle 10\bar{1}0 \rangle / 60^\circ$ and Sun and Bauer configuration were prepared and annealed at -5°C , -10°C , -15°C and -20°C temperatures during 170 days. The grain boundary migration was analyzed using the theory developed for the migration of a grain boundary interacting with the wedge formed at the intersection of grain boundary and the sample free surface. The mobility and the diffusion coefficient of the sample surface in function of the temperature were determined. The values of the grain boundary mobility obtained for both type of samples show an Arrhenius law with an activation energy of 1.4 eV. The obtained diffusion coefficients show a decrease with the temperature going from values close to liquid water at -5°C to the solid at -20°C . The diffusion values of doped sample are generally higher than pure sample. The obtain results agree with the hypothesis of a quasi-liquid layer at the ice surface.

1. INTRODUCCIÓN:

De acuerdo con Aristov y col. (1978)[1] cuando un borde de grano (BG) migra en contacto con la superficie libre de la muestra, el cavamiento que se produce entre el BG y esta superficie (en inglés conocido como "groove") influye sobre el movimiento del mismo. Estos autores encontraron que cuando la superficie libre de la muestra es plana, el BG se mueve libremente. A medida que el groove crece el BG se frena. Cuando su parte central empieza a separarse de la parte central del BG, el BG tiene la posibilidad de separarse del groove, quedando así en la posición inicial y produciéndose de esta forma un movimiento de tipo espasmódico. Di Prinzio y Nasello (1998)[2], teniendo en cuenta la teoría desarrollada por Aristov y col. encontraron que en el período τ entre dos separaciones sucesivas del BG y el groove, la ecuación de movimiento de un límite de grano con la configuración de Sun y Bauer[3] (ver figura 1), con una energía del BG que depende con la inclinación del mismo y en el caso de un groove formado por difusión superficial viene dada por:

$$a^2 = 8\overline{M}\gamma_{bg}^{eff} F(\alpha)H(m) \quad (1)$$

con

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

$$F(\alpha) = \left(\frac{\pi}{2} - \alpha \right) \frac{R^2(0)}{\int_0^{\theta} R^2(\theta) d\theta} \quad (3)$$

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

en la cual;

$$m = \left(\frac{M}{\delta c_1} \right)^{1/3} t^{1/4} \quad (5)$$

$$c_1 = \frac{4(B)^{1/4}}{\gamma_s \mathcal{G}_s} \quad (6)$$

$$B = \frac{Dv\gamma_s\Omega^2}{KT} \quad (7)$$

$$\mathcal{G}_s = \arcsen \left[\frac{\gamma_s}{2\gamma_{bg}} \right] \quad (8)$$

M movilidad, γ_{bg} energía del BG, D coeficiente de difusión superficial, δ espesor de la muestra, v 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.

De la ecuaciones (1)-(8) se puede ver que el tiempo t_{**} que tarda la muestra en reducir la pendiente inicial de la curva $a^2(t)$ vs. t a la mitad, resulta ser :

$$t_{**} = 16t_{**} \quad (9),$$

donde

$$t_{cr} = \left(\frac{c_i \delta}{M} \right)^4 \quad (10)$$

En el presente trabajo se estudió la migración de los bordes de grano en muestras de hielo puras y contaminadas con CIK en experiencias de recocido isotérmico, con el objeto de determinar, a través de las ecuaciones presentadas, la variación con la temperatura y el contenido de impureza de la movilidad de los BG y el coeficiente de difusión superficial

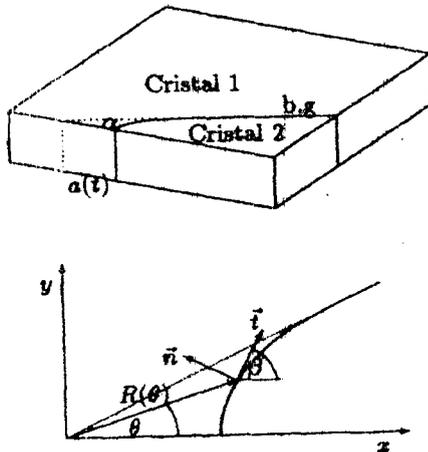


Figura N° 1: Bicristal con la configuración de Sun y Bauer.

2. DISEÑO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS OBTENIDOS:

Se trabajó con muestras de bicristales puros y contaminados con CIK, con una desorientación cristalina de $\langle 1010 \rangle / 50^\circ$ y cortadas con la configuración de Sun y Bauer [3] (ver Fig.1). Los bicristales contaminados fueron obtenidos a partir de una semilla bicristalina de hielo inmersa en 2 litros de una solución de $1.25 \cdot 10^{-6}$ M de CIK. Se siguió un método similar al descrito por Di Prinzio (1995)[4], pero agitando continuamente el líquido para asegurar que en los primeros tres centímetros de crecimiento la concentración del bicristal fuera uniforme. De acuerdo con Gross et al.(1977)[5] la concentración del bicristal sería de aproximadamente $3 \cdot 10^{-9}$ M.

Las muestras fueron encapsuladas en aceite de silicona y colocadas en termostatos a -5°C , -10°C , -15°C y -20°C por un tiempo de hasta 4000 hs. A medida que transcurría el tiempo fueron sacadas de los termostatos en forma individual y las imágenes de las partes superior e inferior de las muestras (UP Y DOWN), producidas por un microscopio, fueron fotografiadas.

Mediante un proyector de diapositivas, se ampliaron las fotografías y para cada muestra se determinó la evolución temporal de la distancia a indicada en la Fig. 1.

A modo de ejemplo en las figuras N°2 y 3 se presentan los valores de $a^2(t)$ vs. t correspondientes a las muestras puras y contaminadas parte UP y DOWN respectivamente recocidas a -15°C . En ambas figuras se

especifica cada valor medido con su error y las curvas de ajuste obtenidas empleando la ec (1).

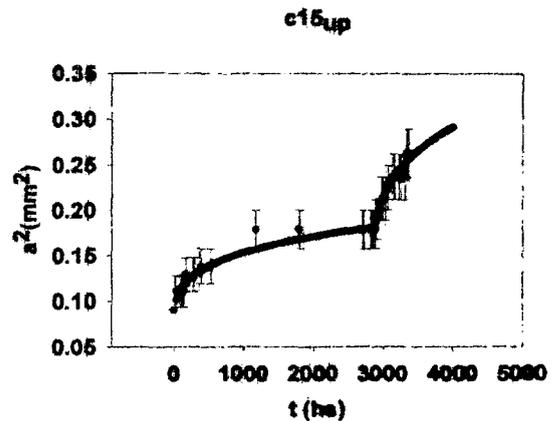


Figura N° 2: Representación de $a^2[\text{mm}^2]$ vs. $t[\text{hs}]$, correspondiente a la muestra contaminada a -15°C , parte UP, con sus curvas ajustadas en cada etapa.

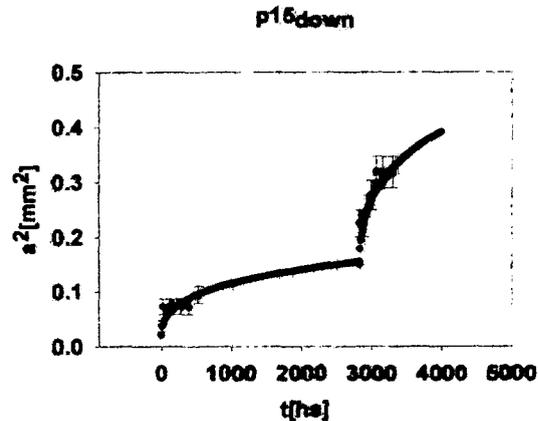


Figura N° 3: Representación de $a^2[\text{mm}^2]$ vs. $t[\text{hs}]$ correspondiente a la muestra pura a -15°C , parte DOWN, con sus curvas ajustadas en dos etapas.

En estas figuras se observa que el movimiento del BG es espasmódico tal como lo predice la teoría. Es decir, vemos que el movimiento del BG se va frenando lentamente pero luego se acelera bruscamente y el proceso se reinicia. En general se ha observado que existe una correspondencia en cuanto al movimiento entre las partes up y down, generalmente cuando en una de ellas se verifica un salto en el movimiento en la otra también.

Para obtener las curvas de ajuste tal como las mostradas en las Fig. 3 y 4, en cada etapa se determinó el valor de la pendiente inicial de las curvas a^2 vs t la cual de acuerdo a las ec 1-8 es $2\overline{M}\gamma_{\sigma}F(\alpha)$. Midiendo α , $F(\alpha)$ se aproximó por el valor $f(\alpha)$ dado por Sun y Bauer (1970)[3]. Así se obtuvo el valor experimental de $\overline{M} = \overline{M}\gamma_{\text{eff}} / \gamma_{\text{eff}}$. Se utilizaron como parámetros de ajuste a Q, definido a través de $\overline{\gamma}_{\sigma} = Q\gamma_{\sigma}$, y t_{ca} definido en ec. 10. Así utilizando, los valores de δ medidos

experimentalmente y los de las otras constantes los que se detallan en el apéndice I se pudo estimar el valor del coeficiente de difusión superficial D , el cual no es un valor conocido para la superficie del hielo.

De acuerdo con Di Prinzio et al. (1995) el valor de Q depende de la variación de la energía del borde de grano con la inclinación del mismo y variaciones pequeñas de energía pueden dar valores grandes de Q si estas se producen muy rápidamente. En general los valores de Q usados en los ajustes han estado en el intervalo $[0.25, 4]$ y excepcionalmente en un caso se usó $Q=10$ y en otro $Q=6$. Estos valores son totalmente adecuados a las variaciones de energía esperadas en la desorientación usada [4].

En las figuras 4 y 5 se grafican los valores obtenidos de M vs. $1000/T$ y los de D vs. T para todas las muestras estudiadas. En la figura 4 se incluye además los valores obtenidos por Di Prinzio et al (1995)[5] para las muestras con la orientación $\langle 10\bar{1}0 \rangle / 45^\circ$ y 60° .

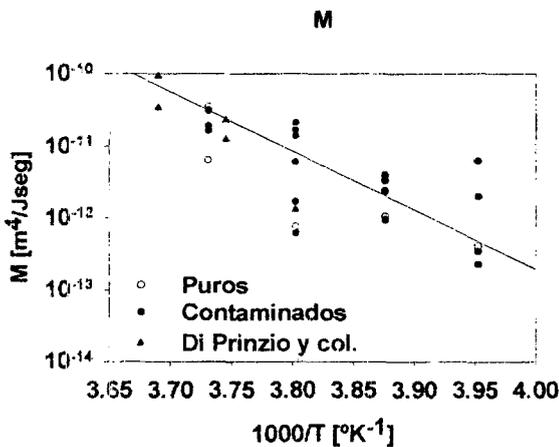


Figura N° 4 : Representación del M vs. $1000/T$, para todas las muestras estudiadas.

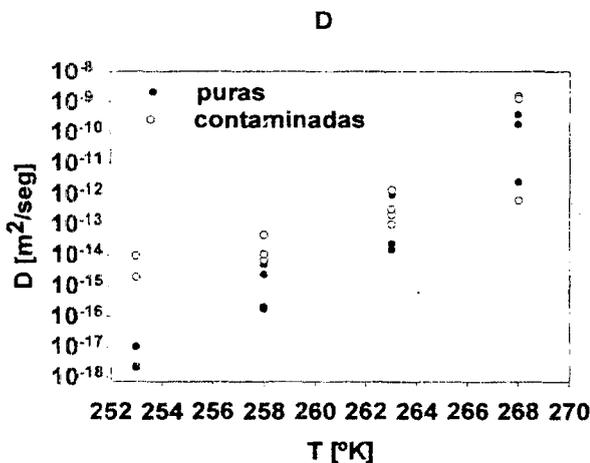


Figura N° 5 : Representación del D vs. T para todas las muestras estudiadas.

En la figura 4 se observa que para $T \leq -15^\circ\text{C}$ dentro del error experimental, las movilidades de las muestras

puras y contaminadas coinciden entre sí y también con los valores reportados por Di Prinzio et al (1995)[4].

Para $T = -20^\circ\text{C}$ las muestras contaminadas presentan una movilidad superior a las puras. Es de hacer notar que el punto eutéctico del CIK en agua es -10.7°C por lo tanto los presentes resultados muestran que aún a temperaturas por debajo del eutéctico en hielo las impurezas pueden aumentar la movilidad de los BG, al igual que lo observado por Arena (1995)[6] en muestra contaminadas con ClNa. Este efecto confirma la hipótesis que el aumento de la movilidad de los límites de grano por la presencia de las impurezas puede deberse a la formación de mayor número de defectos en la zona del BG dando lugar al desarrollo de una pequeña capa cuasi-líquida, pero no a una verdadera fusión del límite de grano.

En la fig. 4 se observa también que las movilidades de las muestras puras en general disminuyen con la temperatura en un modo compatible con una ley de Arrhenius con una energía de activación de 1.4 eV.

Finalmente, en figura 5 muestra que los valores obtenidos para el coeficiente de difusión de D decrecen bruscamente con la temperatura pasando de valores de $D \approx 10^{-9} \text{ [m}^2/\text{seg}]$ a -5°C a $D \approx 10^{-18} \text{ [m}^2/\text{seg}]$ a -20°C . Estos valores son cercanos al del agua líquida a -5°C y a los del sólido a -20°C . Los valores de D correspondientes a las muestras contaminadas son en general superior a las puras.

3. RESUMEN Y CONCLUSIONES:

Los resultados obtenidos muestran los siguientes hechos sobresalientes:

- El movimiento de bordes de granos en hielo que interactúan con la cuña superficial se realiza en etapas, es decir es espasmódico, tal como lo predicen las teorías desarrolladas por Aristov y col.(1978)[1] y Mullins (1957)[7](1958)[8].

- A través del ajuste de los datos experimentales con las ecuaciones presentadas en este trabajo (ec. 1-8) se ha podido determinar valores de movilidad de los bordes de grano y del coeficiente de difusión superficial.

- Los valores de movilidad obtenidos para ambos tipo de muestras (puras y contaminadas) presentan una ley de Arrhenius en todo el rango de temperaturas estudiado con una energía de activación de 1.4 eV.

- El coeficiente de difusión decrece bruscamente con la temperatura pasando de valores cercanos al del agua líquida a -5°C a los valores en el sólido a -20°C . Estos resultados serían concordantes con la hipótesis de una capa cuasi-líquida en la superficie del hielo que disminuye a medida que la temperatura decrece.

- Los valores de difusión correspondientes a las muestras contaminadas en general son superiores a los de las muestras puras, lo que estaría indicando que aún a las bajas concentraciones utilizadas el soluto favorece la formación de una capa cuasi líquida en el hielo.

AGRADECIMIENTOS:

Este trabajo fue realizado gracias a los aportes financieros del CONICET, CONICOR y SECYT-UNC. Se agradece la colaboración del Sr. José Barcelona por su apoyo técnico.

Referencias:

[1]- Aristov V. Y., Fradkov. V. y Y Shvindlerman L.S., Phys. Met. Metall. Vol.45, pp. 83-94 (1978).

[2]- Di Prinzio C. L. y Nasello O. B., Scripta Metallurgica et Materialia, vol. 33, Nro. 12, pp. 1889, (1998).

[3]- Sun R. C. y Bauer C. L. (1970), Acta Metallurgica vol. 18, Nro.6, Pág. 635-38.

[4]- Di Prinzio C. L., Tesis doctoral "Migración y Estructura de Bordos de Grano en Muestras Bicristalinas de Hielo Puro", FaMAF (1995).

[5]- Gross G. W., Wong P.M., Humes K. (1977), Journal of chemical physics, vol.65.Nro.11,1

[6]- Arena, Lucía. Tesis doctoral "Crecimiento de grano en hielo puro", FaMAF (1995).

[7]- Mullins W. W., J. Applied Physics, 1957, vol.3, pp. 123.

[8]- Mullins W. W., Acta metall., 6, 414 (1958).

[9]- Hobbs P. V (1974) Ice Physics, Clarendon Press. Oxford.

APENDICE I:

Constantes utilizadas en el presente trabajo (Hobbs P.V.(1974)[9]):

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

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

$$\gamma_s = 86 \times 10^{-3} [J / m^2]$$

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