

Estudio de la energía relativa de los bordes de grano en hielo aplicando microscopía confocal 3D

Esteban Druetta

*Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación
Universidad Nacional de Córdoba*

Director: Carlos Leonardo Di Prinzio



<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

... “En algún punto perdido del universo, cuyo resplandor se extiende a innumerables sistemas solares, hubo una vez un astro en el que unos animales inteligentes inventaron el conocimiento. Fue aquél el instante más mentiroso y arrogante de la historia universal.”

Friedrich Nietzsche

Agradecimientos

A Marcela, mi compañera, y a mis queridos Pupi, María José, Sofía, Clara, Coti y Franchesca ... sin ellos nada sería posible.

Por supuesto que quien merece una atención especial en estos agradecimientos es “el Charly”, ¡Gracias a él estoy acá! Él fue quien me abrió las puertas y a lo largo de estos años ha sido generoso con sus actitudes, con sus conocimientos y con su paciencia. Creo que es un gran compañero y por eso un miembro fundamental del grupo. Siempre está preocupado para que nos vaya bien a todos y tiene muy claro que la construcción del conocimiento tiene un sentido colectivo.

A Olga, nuestra referencia conceptual, humilde y siempre presente, empujando para delante, criticando y profundizando en la discusión teórica y el análisis de los resultados.

Al Rolo por su “Gromacs” respaldando los resultados experimentales..., a José porque siempre está atento a nuestros pedidos y gracias a él podemos usar el laboratorio!, a Eldo por sus críticas y recomendaciones finales, a Guille, Damián, Lucía, Raúl, Analía y Pastor por su colaboración y buena onda.

A todo el grupo gracias por su acompañamiento, no puedo dejar de decir que siempre primó la cordialidad, el respeto y el clima de compañerismo.

¡A todos ...MUCHAS GRACIAS!!!

RESUMEN

La razón entre la energía libre de un borde de grano con la energía libre superficial γ_{bg}/γ_s puede ser determinada midiendo el ángulo diedro que se forma en la intersección de los bordes de grano con la superficie libre. En este trabajo las intersecciones de los bordes de grano con la superficie libre del hielo fueron copiadas por medio de réplicas plásticas y los detalles topográficos fueron revelados con un microscopio confocal 3D. Los valores de γ_{bg}/γ_s fueron determinados para bicristales de hielo alta pureza y contaminados con cloruro de potasio (KCl), recocidas a -5°C y a -18°C . Las muestras estudiadas fueron bordes de grano tipo tilt $\langle 1\bar{1}00 \rangle/\Psi$, con Ψ entre 10° y 90° . Las concentraciones de KCl usadas fueron 1 y 10 $\mu\text{mol/L}$, y la conductividad del hielo puro fue de 0.3 μS . También fueron determinadas las energías relativas de $\langle 1\bar{1}00 \rangle/60^\circ$ y $\langle 1\bar{1}00 \rangle/45^\circ$ para diferentes inclinaciones de los bordes de grano. Todos los valores obtenidos de γ_{bg}/γ_s fueron analizados y comparados usando la teoría de la red de sitios coincidentes (CSL coincidence site lattice). Para las muestras puras y contaminadas recocidas a -18°C , se evidencia una importante variación de γ_{bg}/γ_s con la inclinación del borde de grano. En general se observa una correspondencia remarcable entre la inversa de densidad planar Γ de la CSL y γ_{bg}/γ_s . Los resultados muestran también que el incremento de la temperatura y de la concentración de impurezas cambian significativamente la razón γ_{bg}/γ_s .

ABSTRACT:

The ratio of the grain boundary free energies to the surface free energies γ_{bg}/γ_s can be determined by measuring the root angles of the grooves formed at the intersection of the grain boundary with the free surface. The grooves were copied by plastic replicas, and the topographic details were revealed with a laser confocal 3D microscope. Values of γ_{bg}/γ_s were determined for high purity and potassium chloride (KCl) doped ice bicrystals annealed at -5 and -18 °C. The studied samples were $\langle 1\bar{1}00 \rangle/\Psi$ tilt grain boundaries with ψ between 10 and 90° . The used KCl concentrations were 1 and 10 $\mu\text{mol/L}$, and the conductivity of the pure ice was 0.3 μS . $\langle 1\bar{1}00 \rangle/60^\circ$ and $\langle 1\bar{1}00 \rangle/45^\circ$ grain boundary relative energies were also determined for different grain boundary inclinations. All the γ_{bg}/γ_s obtained values were analyzed and compared using the CSL (coincidence site lattice) theory. For pure and doped samples annealed at -18 °C, an important variation of γ_{bg}/γ_s with the grain boundary inclination was found. In general, a remarkable correspondence between CSL the inverse of planar density Γ and γ_{bg}/γ_s was observed. Results also showed that the increase of temperature and the impurity changes significantly γ_{bg}/γ_s .

ÍNDICE GENERAL

	Índice General	V
I	Introducción	1
	I.1. Hielo Atmosférico	8
	I.2. Bordos de Grano.	11
	I.2.1. Estructura de los Bordos de Grano.	13
	I.2.2. Energía de los Bordos de Grano.	20
	I.2.3. Formación de la cuña superficial.	27
II	Procedimiento Experimental	33
	II.1. Obtención de Monocristales.	33
	II.2. Obtención de Bicristales.	35
	II.3. Obtención de muestras de alta pureza y contaminadas con KCl . . .	39
	II.4. Método de la réplica plástica.	39
	II.5. Análisis de las réplicas.	45
	II.5.1 Microscopio Confocal.	53
III	Resultados	60
	III.1. Muestras Puras.	60
	III.2. Muestras Contaminadas con KCl.	65
IV	Discusión	72
V	Conclusiones	88
	Referencias.	91
	Apéndice A1. Tablas de datos	99

Apéndice A2. Análisis de perfiles en muestras seleccionadas. 108

INTRODUCCIÓN

En 1960 la Universidad de Chicago publicó “A History of Metallography” [1], un reporte sobre el descubrimiento de la estructura interna de los metales y otros materiales. En este libro se presenta una reseña del desarrollo de la fotografía a la mitad del siglo diecinueve y el subsecuente registro fotográfico de un amplio rango de macro y micrografías metalográficas. Las secciones metálicas que son pulidas y químicamente atacadas presentan surcos que se cavan en la superficie libre de los sólidos (etching), dividiendo dominios de diferentes orientaciones cristalográficas llamadas granos, muestran claramente la naturaleza policristalina de muchos materiales de ingeniería [2]. Estos surcos visibles o “grooves” revelan las posiciones de las superficies que separan dichos granos, a estas superficies las llamamos Bordes de Grano (en adelante BG), y representan una región de transición, en la cual los átomos están corridos de sus posiciones regulares del cristal interior [3, 4].

La técnica de observación de los BG es la misma que se utilizó a partir de la primera mitad del siglo 20 en metales y aleaciones (y tiempo después en hielo) a través del etching de una superficie pulida; y las mediciones de la energía del BG se llevan a cabo generalmente observando la geometría de la superficie en la intersección de las interfaces, asumiendo que se encuentran en equilibrio termodinámico [5]. Claro está que el conocimiento actual de la estabilidad, morfología y propiedades de los bordes e interfaces descansa en fundamentos sólidos basados en la evidencia experimental derivada de las observaciones de alta resolución.

En metales la deformación, la corrosión y la fragilidad están directamente relacionadas con la energía y movilidad de los BG [6, 7]. Ambas, energía y movilidad dependen sensiblemente de la geometría de los BG, es decir de los parámetros de orientación cristalográfica de los granos vecinos que forman el BG y de la inclinación del plano del BG. Esta dependencia es la piedra angular del concepto de ingeniería de BG.

Por ser el hielo un sólido cristalino, también los BG determinan en él muchas de sus propiedades físicas, y para su análisis se utilizan las mismas teorías y técnicas que en metales o aleaciones, sin embargo, el conocimiento de estas propiedades tiene aplicaciones diferentes, una de ellas es el estudio de la atmósfera terrestre.

En la atmósfera, el hielo se presenta en forma de cristales (nieve) y granizo. El hielo glaciar se va formando a través del proceso llamado “sinterización” de la nieve acumulada que se explica a continuación: las temperaturas bajo cero predominantes en los glaciares aseguran que lejos de fundirse, cada capa de nieve en la superficie, que cae habiendo recogido durante su viaje partículas de polvo y aerosoles contenidos en el aire, es enterrada debajo de la siguiente. Los estratos inferiores son comprimidos por el peso de las precipitaciones que caen sobre ella, aumentando su densidad, y lentamente se transforman, pasando por una estructura intermedia porosa conocida como “firn”, para terminar en hielo de alta densidad. Durante este proceso los poros del firn se cierran y pierden conectividad formando burbujas (“close up”) que atrapan en su interior gas atmosférico [8-12] e impurezas tales como sedimentos [13], partículas volcánicas [14], polen [15,16], etc. Esto hace que los hielos polares o glaciares sean un reservorio de variables climáticas de la historia de la tierra ya que las capas de nieve se han ido depositando secuencialmente pudiendo alcanzar más de tres kilómetros sobre las tierras continentales. En la base del casquete glaciar el hielo puede tener de 100 a 500 mil años de antigüedad pasando a través de las cuatro últimas glaciaciones del Pleistoceno. La contaminación presente en el hielo y la profundidad a la que se encuentra guardan una relación directa con la escala de tiempo y de esta manera los cambios climáticos de cientos de miles de años pasados pueden ser ubicados cronológicamente. De las perforaciones profundas en las capas de hielos polares se extraen núcleos o testigos de hielo que constituyen un conjunto único de registros que permiten describir cambios en el clima pasado y su composición atmosférica [14-25]. Por lo tanto, es necesario establecer una correlación entre profundidad y edad para una correcta interpretación del clima, por un lado, y determinar el tipo de impurezas existentes a cada profundidad para conocer composición química de la atmósfera pasada [26, 27], por otro. Para la correlación profundidad–edad el método más directo consiste en contar las capas anuales a lo largo del núcleo de hielo [28], sin embargo, regularmente las capas anuales no pueden resolverse. También las distribuciones de los componentes de traza se encuentran

alteradas significativamente por la rápida difusión a través de los BG y de las venas líquidas a lo largo de las uniones triples durante el deslizamiento de las capas de hielo [29-33]. Cuando esto ocurre es necesario recurrir a modelos numéricos de flujo, que se nutren de parámetros empíricos como la energía del BG o la velocidad de migración entre otros, que tienen en cuenta los cambios internos que ocurren en el hielo natural, por ello la comprensión de estos procesos es de principal importancia.

Podemos considerar que ocurren tres procesos diferentes en las capas de hielo natural [34]: (i) crecimiento de grano normal impulsado por la reducción de la energía libre del borde de grano. Como predijo teóricamente Alley y col [35], se observó un crecimiento lineal del área promedio de grano en las capas de hielo superiores en varias regiones de la Antártica y Groenlandia [36, 37]. (ii) Rotación recristalización, que es la formación de nuevos granos debida a la subdivisión de estos. Debido a la deformación heterogénea dentro de un grano, las dislocaciones tienden a organizarse y agruparse para formar sub-bordes (poligonización). Las desorientaciones entre sub-granos aumenta y el sub-borde se convierte en un borde de grano completo. Este proceso de rotación recristalización comienza alrededor de los 400 m de profundidad y a partir de esto se explicó el tamaño estacionario de grano observado por debajo de los 400 m a lo largo del NorthGRIP ice core. La división de los granos incrementa el número de bordes de grano con bajo ángulo de desorientación [38]. (iii) Migración recristalización es la migración rápida de los BG entre núcleos de dislocaciones libres y granos deformados. Se observa en las capas más profundas a temperaturas superiores a -10° C y afecta fuertemente la microestructura y la distribución de los ejes c [39].

Además, estos procesos están afectados por la presencia de contaminantes. Los glaciares contienen distintos tipos de impurezas, con concentraciones que dependen de su ubicación y profundidad, aunque los valores de concentración típicos están alrededor de los $1\mu\text{mol l}^{-1}$ [40]. La incorporación de átomos de impurezas al sólido ocupando sitios de red de hielo sólo ocurre cuando los átomos extraños tienen el tamaño correcto para entrar en la estructura, formando un enlace químico del mismo tipo y con una carga apropiada para mantener la neutralidad electrostática. Las impurezas que reúnen estas características para el hielo son poco comunes. Debido a que el radio iónico y atómico del flúor y el nitrógeno es similar al del oxígeno los compuestos F^{-} , HF , NH_4^{+} y NH_3 son los candidatos más

probables, pero en todos los casos la sustitución es limitada: Harrison y Tiller [41] estimaron que para la mayoría de los solutos en hielo el coeficiente de partición de solutos en equilibrio k_0 (donde $k_0 = X_A^s/X_A^l$ donde X_A^s y X_A^l son las fracciones molares del soluto A en el sólido y en el líquido respectivamente) es menor a 10^{-4} . Es decir que, aunque argumentos termodinámicos puedan sugerir que en equilibrio una cantidad finita de impurezas puedan existir en la estructura del hielo, esta cantidad es muy pequeña y para muchos casos puede considerarse una sustancia pura. Sin embargo, bajas concentraciones de impurezas tienen una gran influencia sobre la estructura y movilidad de los BG. A pesar de esto, pocos estudios experimentales han sido llevados a cabo en hielo para investigar el efecto de las impurezas sobre el movimiento y la energía del BG. Jellinek and Gouda [42] realizaron experimentos en capas delgadas de hielo dopado con $10^4 \mu\text{mol l}^{-1}$ de NaCl. Ellos encontraron que, por debajo de $-10,5^\circ\text{C}$ la tasa de crecimiento de grano fue menor que para el hielo puro, mientras lo contrario resultó cierto para mayores temperaturas. De Achaval y col. [43] realizaron experimentos de crecimiento de grano usando muestras de hielo policristalinas cilíndricas, obtenidas de una solución de agua pura y NaCl, NH_4OH y HF con concentraciones alrededor de 10^2 a $10^5 \mu\text{mol l}^{-1}$ y templadas a temperaturas en el rango de -2 a -16°C . Estos autores hallaron que las impurezas incrementan la velocidad de migración, y asociaron este comportamiento con un cambio en la estructura del BG producido por los átomos del soluto. Para bajas concentraciones de impurezas Alley y col. [35] presentaron un análisis teórico de cómo las impurezas pueden modificar el movimiento del BG en el hielo glaciario y concluyeron que el NaCl en concentraciones de $1 \mu\text{mol l}^{-1}$ puede reducir la velocidad de migración. En el presente, muchos glaciólogos consideran que las trazas de impurezas están exclusivamente en los BG y las uniones triples; y que para temperaturas por encima del punto eutéctico las soluciones ácidas forman un sistema de venas a lo largo de las uniones triples, es decir que la concentración de impurezas en los BG es suficientemente alta para producir la fusión del hielo. Nasello y col. [44] observaron el comportamiento de la migración del BG para el caso de bajas concentraciones de cloruro de potasio (KCl) en hielo (a temperaturas de templado mayores a -20°C), y se encontró que, se redujo la velocidad de migración además de mostrar una dependencia sistemática con la concentración. También observaron posibles cambios en la estructura del BG a partir de -10°C aproximadamente.

El cloruro de potasio (KCl) además de ser fácil de preparar y poco contaminante para el laboratorio, es una de las sales que precipita al congelarse el agua de mar y va quedando en bajas concentraciones en la solución salina a medida que se forma el hielo marino [45]. Al igual que el cloruro de sodio o sal común (NaCl), y las impurezas que no son incorporadas a la red cristalina, el KCl se encuentra en la superficie y las interfaces como los BG, donde existen defectos estructurales. Como mencionamos, uno de los efectos más notables de la presencia de estas sales es que producen una reducción de la temperatura de fusión de la fase líquida (el punto eutéctico de una solución de KCl es de $-10,7^{\circ}\text{C}$), por lo que puede coexistir con el hielo sólido a temperaturas muy bajas dependiendo de la concentración, y esto permite por ejemplo la existencia de canales líquidos o venas líquidas dentro de la estructura del hielo. Si bien ya se han estudiado fenómenos en hielo como difusión superficial, migración de BG y crecimiento de grano con contaminantes [46, 43, 47], y con KCl en particular [44], nunca se realizaron mediciones de la energía del BG.

Por lo tanto, podemos ver que en todos los procesos internos del hielo, sea o no contaminado, que son necesarios conocer para una correcta interpretación del clima pasado, están involucrados los BG y su energía. Sin embargo, a pesar de su importancia existen pocos trabajos sobre la dependencia de la energía del BG en hielo con la desorientación cristalográfica (Ψ), la concentración de impurezas o la temperatura.

El primer trabajo importante referido a energía de borde de grano en hielo fue escrito por Ketcham y Hobbs (KH) en 1969 [48]. Ellos usaron un método experimental directo para determinar las magnitudes de las energías libres superficiales de las interfaces hielo-vapor de agua, hielo-agua y hielo-hielo (esto es el BG) a 0°C . Dicho método consiste en medir el ángulo de la cuña o groove que se forma en la intersección de la superficie libre con el BG que llamamos ángulo diedro (y lo denotamos con θ). Para ello fabricaron réplicas plásticas de la superficie del hielo (con una solución polimérica llamada polivinilformal o Fomvar) que luego metalizaron para determinar θ usando un microscopio interferométrico. Las energías superficiales se determinaron para diferentes orientaciones cristalográficas entre granos adyacentes, es decir para distintos ángulos de desorientación Ψ entre los ejes c de la estructura hexagonal (hcp) de cada uno, (que, como veremos, no es suficiente para especificar completamente la desorientación entre granos adyacentes [49]). Los resultados obtenidos por KH muestran que los ángulos θ , y en consecuencia las

energías del BG, varían relativamente poco para Ψ entre 20° y 150° , con un ángulo promedio de $\theta = (145 \pm 2)^\circ$.

Luego del trabajo de KH, Suzuki y Kuroiwa (SK) en 1972 [50] midieron los ángulos θ en muestras tricristalinas de hielo templadas a -5°C . Las orientaciones cristalográficas fueron controladas variando los ejes c de los cristales adyacentes. Ellos replicaron la cuña del BG presionando una capa metálica de $0,3 \mu\text{m}$ sobre la superficie del hielo y luego midieron el ángulo θ usando también un microscopio interferométrico. Sus resultados muestran que θ presenta poca variación para Ψ entre 20 y 70° y entre 110 y 160° ($\theta = 135^\circ \pm 5^\circ$), pero se incrementa rápidamente cuando Ψ tiende a 0 , 90 o 180° . También midieron las mismas muestras usando réplicas plásticas como KH. En general observaron que los ángulos medidos sobre las réplicas plásticas fueron levemente mayores ($\sim 10^\circ$) que los medidos sobre el film metálico. Las diferencias observadas se atribuyeron al efecto de corrosión química causado por el solvente usado en la producción de la réplica plástica. Ellos no consideraron significativa esas diferencias y concluyeron que sus resultados fueron consistentes con los obtenidos por KH.

Los valores de energía del BG reportados por KH y SK no muestran dependencia alguna con la desorientación Ψ al margen de los BG de bajo ángulo. Es conveniente notar que estos autores estudiaron la energía del BG a temperaturas de -5 y 0°C . Hoy sabemos que los BG pueden sufrir transformaciones estructurales similares a la superficie hielo-vapor a temperaturas cercanas al punto de fusión por la existencia de una capa líquida en la superficie del hielo [51; 52, 29]. Por lo tanto, las energías determinadas por KH y SK pudieron ser afectadas por la presencia de esta capa líquida.

La energía del BG también puede analizarse a partir de observaciones dinámicas: La migración de un BG es un proceso complejo que depende de muchos factores, como es detallado por Sutton y Baluffi [53]. Por ejemplo, depende del contenido de impurezas de la muestra, de la energía del BG en la desorientación y la inclinación de los cristales adyacentes, de la interacción entre el BG y la superficie de la muestra. Los estudios del movimiento del BG en muestras bicristalinas son muy adecuados para analizar dichas dependencias dado que casi todos los factores mencionados pueden ser controlados. Sun y Bauer [54] desarrollaron un método para estudiar el movimiento de los BG en muestras bicristalinas cuando la energía del BG es independiente de la inclinación y los efectos

superficiales son despreciables, Hondho & Higashi (1979) [55] usaron esta técnica para estudiar la migración anisotrópica y el facetado de BG de ángulos grandes. Ellos concluyeron que las facetas son los planos de alta densidad de la red de sitios coincidentes, mientras mayor la densidad menor la energía de la faceta; y que los BG tienen una fuerte tendencia a ubicarse paralelos a las facetas de baja energía. Cuando el BG no es paralelo a una faceta de baja energía se mueve más rápido que cuando lo es.

Di Prinzio y Nasello [56, 57] generalizaron el método de Sun y Bauer para BG cuya energía depende de su inclinación y determinaron la influencia de la superficie en la migración del BG [58].

La teoría de redes de sitios coincidentes (CSL) [59] ha sido ampliamente utilizada para estudiar la estructura de los BG. Las muestras cristalinas con altos valores de Σ (la recíproca de la densidad de sitios coincidentes de la celda primitiva) fueron usadas primero para caracterizar los BG con propiedades especiales. Sin embargo, luego se encontró que no todos los BG con baja energía tienen valores altos de Σ , y se mostró que la orientación de los planos de los bordes dentro de la CLS y la densidad planar de sitios coincidentes, Γ , son herramientas con más sentido físico para reconocer BG con bajas energías. Si bien son conocidos los cuestionamientos sobre la validez de la teoría CLS, “la aproximación CLS conserva su posición como piedra angular de la investigación en bordes de grano”, como mencionan Davies y Randle [60]. La teoría CLS ha sido usada satisfactoriamente en hielo por Kobashashi y Furukawa [61-63], Hondho y Higashi (1979) [55], y Di Prinzio y Nasello (1997) [64] para interpretar algunos BGs con propiedades especiales.

En lo que respecta a las técnicas de observación de la morfología de la superficie de los sólidos, varios son los métodos que permiten la observación directa, como la microscopía electrónica de barrido (SEM, scanning electron microscopy) y la microscopía de fuerza atómica (AFM, atomic force microscopy), y además de estas, al hielo también se lo puede observar con imágenes por resonancia magnética (MRI, magnetic resonance imaging) y microscopía de fluorescencia. Aunque la MRI permite investigar la estructura interior de un BG en muestras congeladas, su resolución está limitada al orden submilimétrico y no tiene selectividad superficial. La técnica de Crío SEM es en general una herramienta poderosa para estudiar la morfología de las superficies, sin embargo la sublimación del hielo impide la visualización de la superficie real. Un estudio reciente con

un SEM ambiental permitió tomar imágenes de BG en hielo a una presión reducida de 100kPa. Para la visualización selectiva del BG se requiere la incorporación de un elemento pesado como el uranio [65]. La microscopía de fluorescencia permite la visualización selectiva de los BG porque incorpora al hielo en formación una tinta fluorescente que por ser expulsada hacia las interfaces como cualquier contaminante, las ilumina, pudiendo ser observadas con un microscopio óptico simple o un microscopio confocal [66]. En cualquiera de los casos la resolución está limitada por la longitud de onda de la luz con la que se ilumina la muestra que está en el orden submicrométrico.

El objetivo de este trabajo es estudiar experimentalmente la energía del BG (interface hielo-hielo) relativas a la energía de la superficie libre (interface hielo-vapor), para muestras bicristalinas, siguiendo el método directo desarrollado por Ketcham y Hobbs, es decir midiendo el ángulo diedro a través de réplicas plásticas; pero, a diferencia de KH, las analizaremos con un microscopio confocal que nos permite obtener una imagen tridimensional del groove. A partir de esto se estudiarán las variaciones de la energía relativa con la desorientación cristalográfica, la inclinación y la concentración de impurezas para dos temperaturas -18°C y -5°C . La elección de estas temperaturas se debe a que a -5°C podremos observar el efecto de la capa líquida sobre la superficie del hielo, es decir, cómo afecta a la geometría del groove, y por lo tanto a la energía del BG cuando comparamos con las medidas a -18°C que no presentan capa líquida; y cuál es su relación con el drástico cambio observado por Nasello y col [44] en la estructura del BG a temperaturas mayores a -10°C . Se usó la teoría simplificada de Herring para obtener las variaciones relativas de energía superficial (γ_{bg}/γ_s) y los resultados fueron analizados usando las redes de sitios coincidentes calculadas en el trabajo de G Kriegel y col [67]. En este sentido apuntamos a establecer cuáles son los BG especiales en hielo que tienen bajas energías.

I.1. HIELO ATMOSFÉRICO.

El hielo es un sólido molecular que tiene 14 fases sólidas diferentes [68] pero el que se encuentra en la atmósfera y en los glaciares es el hielo hexagonal llamado comúnmente hielo Ih. La estructura cristalina básica fue propuesta por Pauling en 1935. Los átomos de oxígeno forman una red hexagonal con una estructura o motivo similar a la wurtzita (forma

hexagonal del sulfato de zinc-ZnS). Cada átomo de oxígeno tiene cuatro primeros vecinos en los vértices de un tetraedro regular. Los átomos de hidrógeno forman la molécula de agua con el oxígeno más cercano a través de enlaces covalentes y, a su vez, estas moléculas están ligadas a otras mediante enlaces puentes de hidrógeno. La celda unitaria de la estructura I_h se muestra en la Figura I.1.

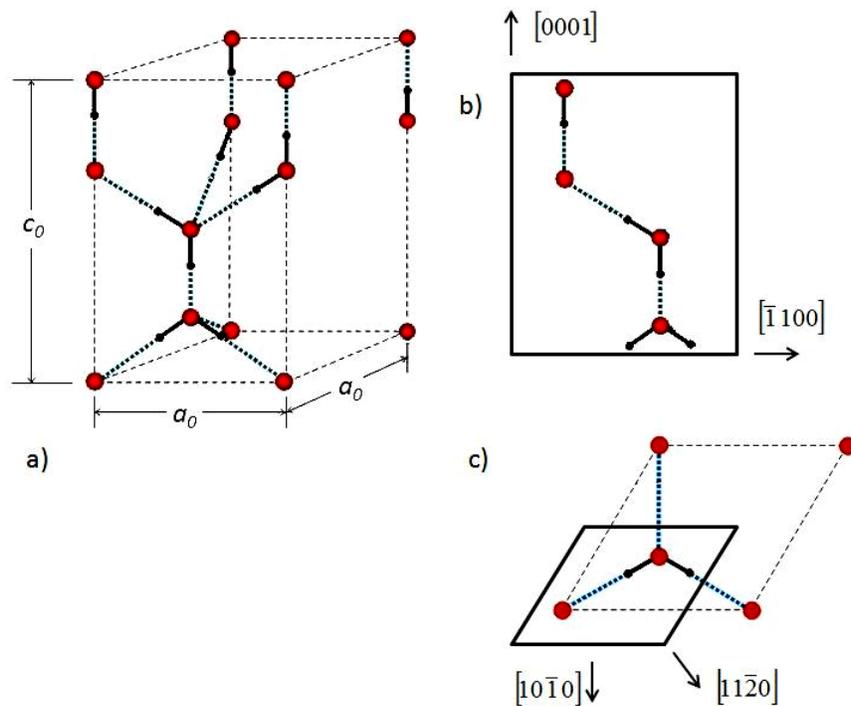


Figura I.1: Celda unitaria del hielo I_h a) enmarcada en un prisma de base romboidal, b) vista lateral y c) vista superior del motivo. Los puntos rojos representan átomos de oxígeno, los negros de hidrógeno y las líneas punteadas los puentes de hidrógeno. Los vectores de red correspondientes indican la orientación de la celda.

Las dimensiones de la celda o parámetros de red para una temperatura típica de -20°C son $a_0 = 4,5169 \text{ \AA}$ y $c_0/a_0 = \sqrt{8/3}$. Cuando se caracteriza una red hexagonal, es conveniente usar cuatro vectores unitarios como base, en vez de tres, como se ilustra en la Figura I.2. El eje hexagonal $\vec{c} = [0001]$, perpendicular al plano del hexágono o plano basal, y tres vectores perpendiculares a \vec{c} pertenecientes al plano basal, que son \vec{a}_1 , \vec{a}_2 y \vec{a}_3 , o sus combinaciones lineales $\vec{a} = [11\bar{2}0]$ y $\vec{b} = [1\bar{1}00]$.

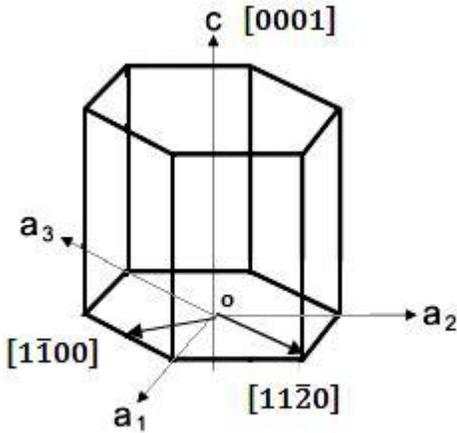


Figura I.2: Sistema de coordenadas para redes hexagonales

Índices de Miller-Bravais

La orientación de un plano o la dirección de una línea en la red hexagonal del hielo pueden especificarse a través de lo que se conoce como índices de Miller-Bravais [69].

En el caso de un plano, los índices están basados en las intersecciones que dicho plano tiene con los cuatro ejes \vec{a}_1 , \vec{a}_2 y \vec{a}_3 y \vec{c} . Para medir donde se producen estas intersecciones se toma como origen el punto o (intersección de los vectores de la Figura I.2), y como unidades de longitud las dimensiones a_0 y c_0 de la celda primitiva (Figura I.1); por ejemplo para un plano que corta al eje \vec{c} a una distancia $c_0/2$, decimos que tiene una intersección a $1/2$ del eje \vec{c} .

Para determinar los índices de Miller-Bravais de un plano hay que seguir los siguientes pasos

- Determinar las intersecciones del plano con cada uno de los ejes \vec{a}_1 , \vec{a}_2 y \vec{a}_3 y \vec{c} en términos de las unidades de distancias
- Calcular los números recíprocos de dichas intersecciones
- Los números recíprocos se reducen a los menores enteros que mantengan la misma razón, y los cuatro números se encierran entre paréntesis en orden.

Si un plano es paralelo a uno de los ejes la intersección es en el infinito por lo tanto el número recíproco es cero. Si un plano corta a uno de los ejes del lado negativo del origen, se coloca un signo menos sobre el índice correspondiente. Cuando encerramos idénticos índices de un plano, pero entre corchetes (siempre que alguno de los índices sea 0), nos

referimos a vectores perpendiculares a dicho plano. Por ejemplo los planos como (0001) son planos basales (perpendiculares al eje $\vec{c} = [0001]$); los planos (10 $\bar{1}$ 0) son caras prismáticas; los planos normales a los ejes a como por ejemplo el (11 $\bar{2}$ 0) se llaman planos a, y planos como (1 $\bar{1}$ 01) son caras piramidales (Figura I.3). Hay que notar que los tres primeros índices de un plano (hkil) están relacionados por la expresión $i = -(h + k)$.

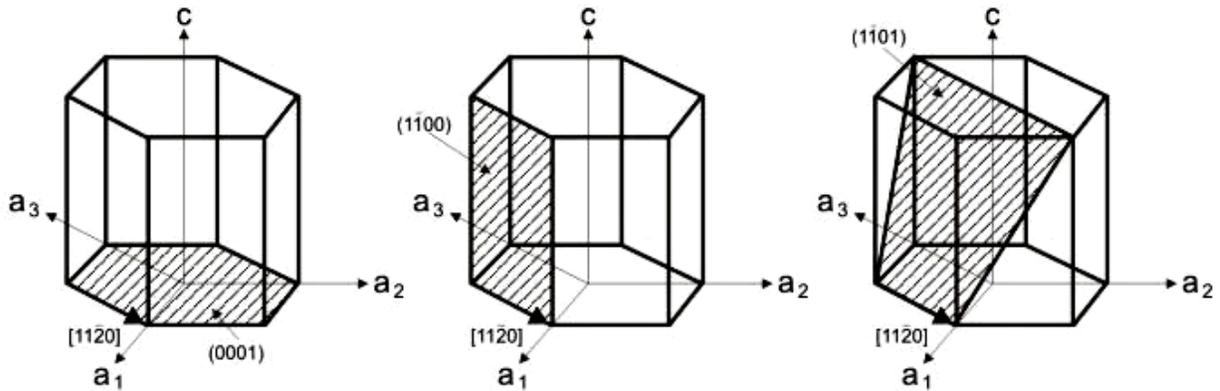


Figura I.3: Índices de Miller Bravais para los planos basal (izquierda), prismático (1 $\bar{1}$ 00) (centro) y piramidal (derecha).

La ventaja de esta notación de cuatro índices es que todos los puntos físicamente equivalentes (en el caso de simetría hexagonal) pueden obtenerse reordenando los tres primeros índices, por ejemplo los vértices de un hexágono tienen coordenadas del tipo $\frac{1}{3}[11\bar{2}0]$, o bien $\frac{1}{3}[1\bar{2}10]$, o bien $\frac{1}{3}[\bar{2}110]$, etc.

Una familia de direcciones es un grupo de direcciones equivalentes en la red y se representa con las coordenadas de uno de los ejes entre brackets, por ejemplo $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ representa la familia de direcciones equivalentes perpendiculares al plano prismático (1 $\bar{1}$ 00). De la misma manera un grupo de planos equivalentes se representan entre llaves.

I.2. BORDES DE GRANO.

Como dijimos anteriormente un borde de grano en un material cristalino sólido es una región que separa dos cristales (o granos) de la misma fase. En general las interfaces como los BG representan una discontinuidad cristalográfica con un ancho promedio menor a 2 diámetros atómicos [4, 70] aunque, algunas veces, pueden ser difusos extendiéndose un número apreciable de espacios interplanares [3, 71].

Para describir un BG cristalográficamente deben especificarse algunas variables. Generalmente un BG puede ser caracterizado completamente por cinco parámetros

independientes o grados de libertad macroscópicos. Tres de ellas especifican la orientación mutua de los granos contiguos. Esta orientación relativa o *desorientación* es representada por una rotación alrededor de un eje o (2 grados de libertad), y un ángulo Ψ (1 grado de libertad). La ubicación del BG entre los granos desorientados es definida por la normal n al plano del BG (2 grados de libertad). Siguiendo esta caracterización, podemos describir completamente y sin ambigüedades cualquier BG a través de la notación $\Psi^\circ[h_0k_0l_0], (h_{nA}k_{nA}l_{nA})$, donde $o = [h_0k_0l_0]$ es el eje de rotación común a los dos granos, y la normal n al plano del BG se referencia a uno de los granos, en este caso el grano A (ver Figura I.4)

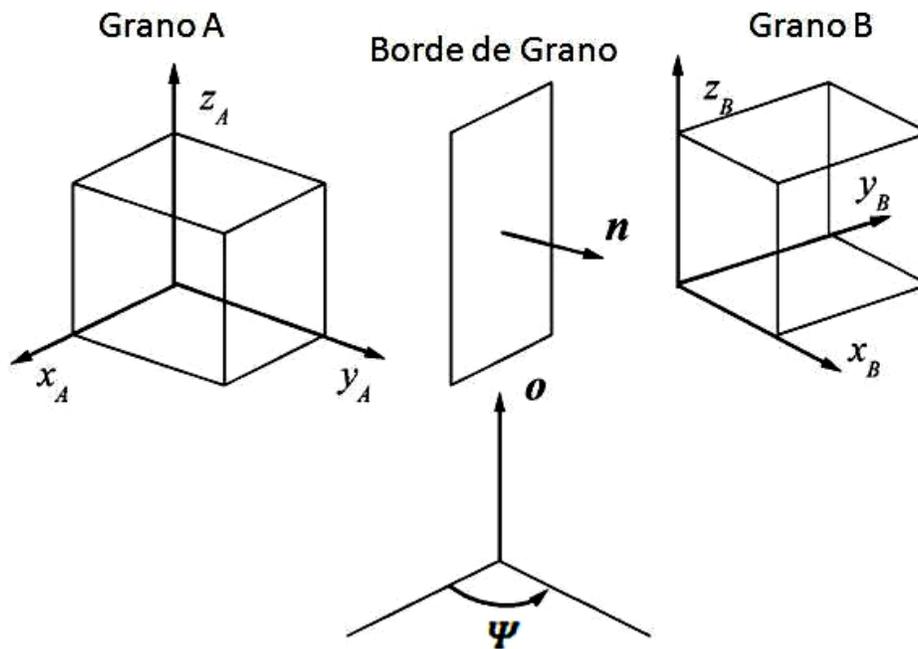


Figura I.4: Variables que definen un BG x_A, y_A, z_A y x_B, y_B, z_B son los ejes de las coordenadas paralelas a las direcciones cristalográficas de los granos A y B respectivamente; o es el eje de rotación y Ψ es el ángulo de rotación (*desorientación*) entre los granos. El vector n determina la orientación del plano del BG

El hecho de que sean cinco los grados de libertad necesarios para describir completamente un BG implica la existencia de un gran número de BG diferentes. Por lo tanto, es razonable categorizar los BG en grupos de acuerdo a las relaciones entre los grados de libertad individuales. Por ejemplo la relación entre el eje de rotación, o , y la normal al plano del BG, n , nos lleva a la definición de bordes de grano *tilt* ($o \perp n$) y bordes de grano *twist* ($o \parallel n$); las interfaces que no coinciden con alguna de estas relaciones pertenecen al grupo de bordes de grano *mixtos*, en los que podemos encontrar las componentes *tilt* y *twist* considerando dos rotaciones sucesivas alrededor de ejes

perpendiculares, uno paralelo y otro perpendicular al plano BG [3]. Cuando el plano del BG es plano de simetría especular de las redes cristalinas de los dos granos, tiene los mismos índices de Miller desde el punto de vista de cualquiera de los granos contiguos. Este borde es llamado *simétrico* y su notación puede ser simplificada como $\Psi^\circ[h_0k_0l_0], \{h_nk_ni_nl_n\}$. Los demás BG son *asimétricos*.

En este trabajo para referirnos a un BG especificamos su tipo (tilt o twist) y damos el ángulo de desorientación con las coordenadas de la familia de direcciones equivalentes al eje de rotación, por ejemplo uno de nuestros BG es tilt con un ángulo de rotación $\Psi = 60^\circ$ alrededor del eje prismático $[1\bar{1}00]$, entonces lo denominamos $\langle 1\bar{1}00 \rangle / 60^\circ$.

I.2.1. Estructura atómica de los bordes de grano.

Como mencionamos previamente los átomos en un BG están desplazados de las posiciones regulares que ocupaban dentro del cristal. Desde el punto de vista de la estructura atómica podemos distinguir dos grupos: BG de bajo ángulo y BG de alto ángulo.

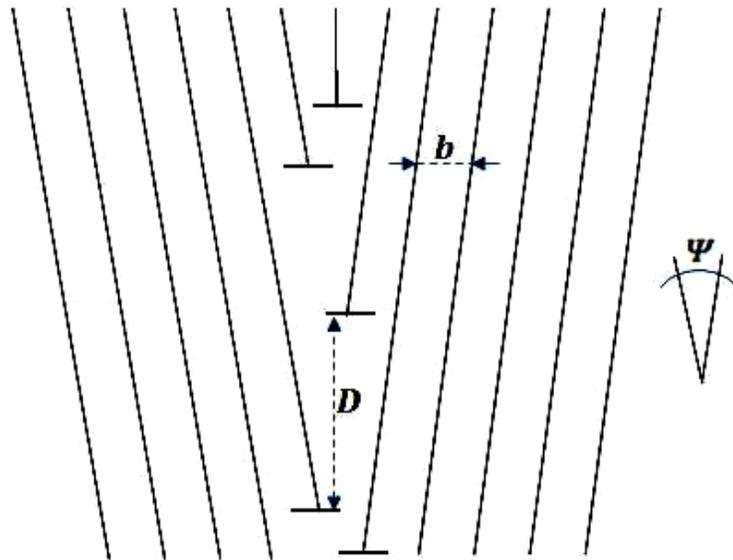


Figura I.5: Esquema de un BG de bajo ángulo.

Bordes de grano de bajo ángulo

Son aquellos en los que el ángulo de desorientación Ψ entre dos granos contiguos es lo suficientemente pequeño para que su desorientación pueda ser acomodada por un arreglo de dislocaciones. Los BG tilt están formados por dislocaciones de borde, mientras que los BG twist por dislocaciones del tipo tornillo [3, 72, 73].

El ángulo Ψ está relacionado con el módulo del vector de Burgers $|\mathbf{b}|$ y la distancia entre dislocaciones D (Figura I.5) por la expresión

$$\text{sen} \frac{\Psi}{2} = \frac{|\mathbf{b}|}{2D} \quad (\text{I.1})$$

Para Ψ pequeño $\text{sen} \left(\frac{\Psi}{2} \right)$ puede ser aproximado por $\Psi/2$, por lo tanto $\Psi \approx |\mathbf{b}|/D$.

La energía de un BG de bajo ángulo puede derivarse de la teoría del elástico continuo. La energía de una dislocación de borde separada una distancia D de otra del mismo tipo, puede expresarse como

$$E_{edg} = \frac{\mu b^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{D}{r_0} + E_c \quad (\text{I.2})$$

donde μ es el módulo de corte, ν es la razón de Poisson, r_0 y E_c son el radio y la energía del núcleo de la dislocación. Suponiendo que $r_0 \approx |\mathbf{b}|$ y que el número de dislocaciones por unidad de longitud sea $n = 1/D \approx \Psi/|\mathbf{b}|$ podemos escribir al energía de un BG de bajo ángulo por unidad de área como

$$\sigma_{BA\text{tilt}} = \frac{\Psi}{|\mathbf{b}|} \left[\frac{\mu b^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{1}{\Psi} + E_c \right] = \Psi(A - B \ln \Psi) \quad (\text{I.3})$$

ecuación debida a Read y Shockley [74], donde $A = E_c/|\mathbf{b}|$ y $B = \mu b^2/4\pi(1-\nu)$.

A medida que incrementamos Ψ , D decrece de tal manera que las dislocaciones se superponen y no son distinguibles, por lo que la teoría de dislocaciones no puede usarse más para describir la estructura del BG. Generalmente se asume que el límite para una exitosa aplicación del modelo de dislocaciones está entre 13° y 15° [75], que corresponde aproximadamente al valor $D \approx 4|\mathbf{b}|$. En hielo esto fue estudiado por Susuki y Koroiwa [50], quienes determinaron que el intervalo de validez de la ec. (I.3) es Ψ de 0 a 15° .

Bordes de grano de alto ángulo

Para describir los arreglos atómicos correspondientes a BG de alto ángulo se ha desarrollado el *modelo de unidades estructurales* [76-83], basado en la estructura de los BG de los metales simples. De acuerdo con este modelo un BG de alto ángulo está formado por unidades estructurales repetidas que representan arreglos particulares de un número de átomos limitado. Ashby y col. [83] describen siete poliedros convexos como los objetos básicos que forman las unidades estructurales. La mayoría de los BG consisten en combinaciones de las unidades estructurales simples. Un ejemplo bidimensional puede verse en la Figura I.6.

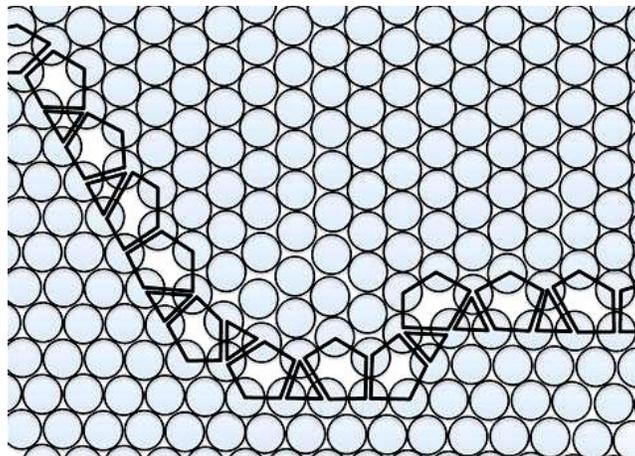


Figura I.6: Ilustración del modelo de unidades poliédricas para un BG entre 2 cristales representados por esferas densamente empaquetadas. El borde está compuesto por pentágonos y triángulos.

Los autores usan el modelo de esferas duras para mostrar que los BG tilt y twist, simétricos y asimétricos, pueden representarse de esta manera. Una de las ventajas de este modelo es que nos provee de una descripción simple del empaquetamiento atómico local en el borde, basado en un pequeño número de bloques estructurales básicos. Asumiendo que a cada unidad poliédrica se le puede asignar una energía, se puede aproximar la energía de cualquier BG simplemente sumando la energía de sus componentes.

Basándonos en consideraciones geométricas, como el arreglo atómico de un BG difiere del arreglo del cristal interior (bulk), decimos que los BG tienen mayor energía. Un BG con baja energía sugiere que su arreglo atómico es parecido al del bulk. Los BG compuestos de unidades estructurales simples y que presentan un mínimo local en la

energía libre son llamados *singulares* [3]. Los BG cuya estructura es una combinación de dos o más bloques estructurales, tienen altas energías y se los denomina *generales*.

Los BG denominados *especiales* son aquellos que exhiben extremos marcados en alguna propiedad dependiente de la orientación, por ejemplo la tensión de fractura, difusividad, propensión a la segregación, tasa de migración, etc. Los BG *singulares* son *especiales* pero no a la inversa.

Red de Sitios Coincidentes

Consideremos que dos granos están desorientados un ángulo Ψ , rotados alrededor de un eje o ; si superponemos estos cristales algunos sitios atómicos coincidirán: dichos sitios son los llamados *sitios coincidentes*. Estos sitios coincidentes están dispersos regularmente por todo el bicristal creando una “superred” llamada *red de sitios coincidentes* (CSL por coincident site lattice).

Históricamente el primer modelo usado para la identificación de los BG especiales fue el *modelo de red de sitios coincidentes*, propuesto en 1949 por Kronberg y Wilson [84]. Está basado en la suposición simple de que la energía de un BG es baja cuando la coincidencia de las posiciones atómicas en los dos cristales contiguos es alta y que el BG se ubique en un plano de la red de coincidencia, porque el número de enlaces que se han roto a través del BG es pequeño [85]. Esto es comprensible si aceptamos que el mínimo de energía libre de Gibbs del sistema corresponde al estado de cristal perfecto, en el que los átomos se ubican en sus posiciones de red. Por lo tanto, un BG tendrá menor energía mientras más átomos coincidan con las posiciones de red.

En la Figura I.7 se ilustran cuatro CSL obtenidas por rotaciones alrededor del eje [100] en una red cúbica. El valor recíproco de la densidad volumétrica de sitios coincidentes, Σ , es un parámetro importante para caracterizar la CSL. Tomando una celda elemental podemos definir el valor de Σ como

$$\Sigma = \frac{n^{\circ} \text{ total de sitios en una celda elemental}}{n^{\circ} \text{ de sitios coincidentes en una celda elemental}} \quad (\text{I.4})$$

Otro parámetro importante para caracterizar la red CSL es la densidad superficial de sitios coincidentes de los planos laterales y diagonales de la celda unidad de la CSL, que se

denomina Γ [86], que se calcula como el número de sitios coincidentes en el plano, dividido el área (en unidades de a_0c_0)

Debido al carácter puramente geométrico de la CSL, cualquier pequeña variación de la desorientación respecto del BG singular resulta en un cambio drástico de los sitios coincidentes y en consecuencia, un cambio en el valor de Σ . Por otro lado esas variaciones pequeñas de la desorientación usualmente no significan un cambio sustancial de las propiedades del BG porque su estructura se cambia introduciendo dislocaciones individuales. Por lo tanto es razonable relacionar el carácter de dichos bordes de variaciones pequeñas con los bordes singulares correspondientes y definir el rango de existencia de las CSL de bajo Σ a pesar de las desviaciones de la coincidencia verdadera.

Este rango está caracterizado por una desviación angular máxima, ν_m , para la que se supone que se conserva el carácter del borde por adición de un arreglo secundario de dislocaciones. Es así como la densidad de dislocaciones está relacionada con Σ [87]. La relación entre ν_m y Σ se introduce empíricamente como

$$\nu_m = \frac{\nu_0}{\Sigma\xi} \quad (\text{I.5})$$

Generalmente es aceptado que $\nu_0 \approx 15^\circ$ como límite angular para BG de bajo ángulo. El criterio de Brandon [88] es el mayormente aceptado y usa el valor $\xi = 1/2$. Otros autores usan distintos valores, por ejemplo Ishida y McLean [89] $\xi = 1$, Deschamps y col [90] $\xi = 2/3$ y Palumbo y col. [91] $\xi = 5/6$.

Está ampliamente aceptado que valores bajos de Σ corresponden a BG *especiales* [92-94]; sin embargo, como mencionamos anteriormente, Σ es un criterio estrictamente geométrico y su valor caracteriza exclusivamente a la orientación mutua entre dos cristales contiguos. No provee información sobre la estructura atómica del BG o su energía: el plano del BG puede cambiar su orientación mientras el valor de Σ permanece constante. Esta es la razón por la que algunas veces falla como parámetro característico para la clasificación de los BG [3, 95, 96]. Sin embargo, la aproximación CSL todavía es usada para caracterizar BG y en muchos estudios estructurales [97, 98].

Sutton y Balluffi [99] hacen una revisión de los criterios geométricos usados en la literatura, que sirven para determinar si un BG es singular o de baja energía. Entre los más usados se destacan: (i) bajo valor de la recíproca de la densidad volumétrica de sitios

coincidentes Σ , y (ii) alta densidad planar de sitios coincidentes Γ . Como acabamos de remarcar, al referirnos a criterios geométricos estamos diciendo que no se tienen en cuenta las interacciones entre los átomos de la interface, sólo están basados en las características cristalográficas del bicristal. La conclusión Sutton y Balluffi es que ninguno de los criterios admite un uso generalizado y su rango de validez y poder predictivo dependen del tipo de material analizado.

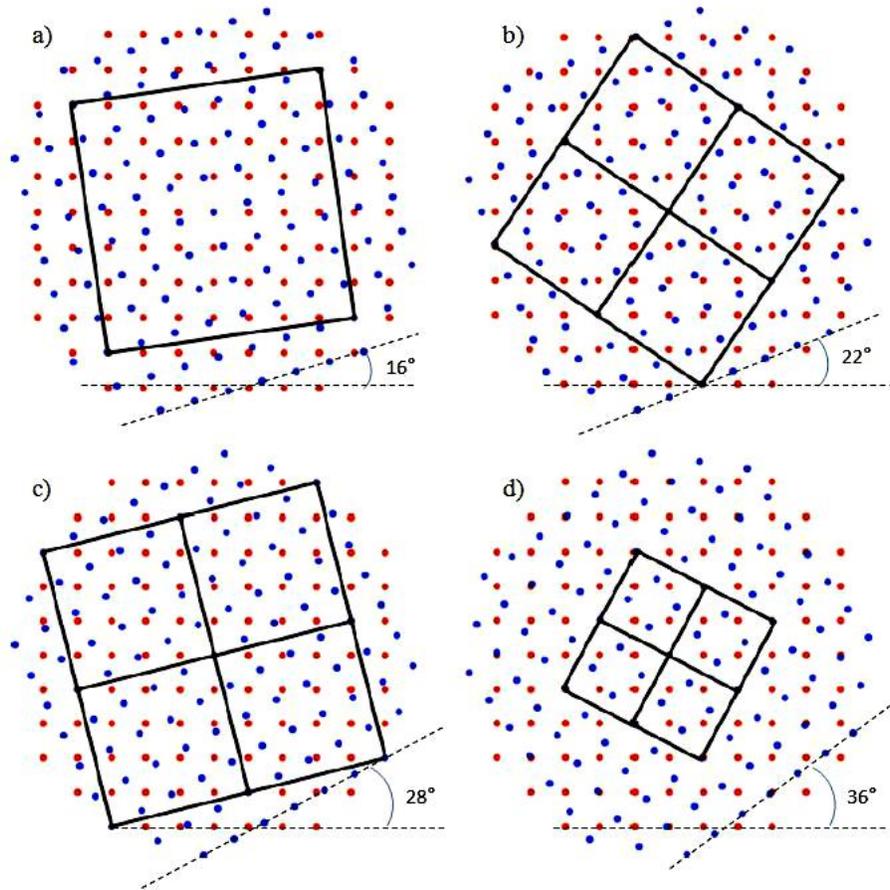


Figura 1.7: Configuraciones de CSL obtenidas por rotaciones de la red cúbica azul alrededor del eje común [100] perpendicular al plano de la hoja. a) 16° con $\Sigma = 25$, b) 22° con $\Sigma = 13$, c) 28° con $\Sigma = 17$ y d) 36° con $\Sigma = 5$. Los cuadrados negros se dibujaron para indicar las unidades repetidas de la CLS.

Para el caso particular del hielo Ih ideal, las CSL con $\Sigma < 50$ fueron estudiadas computacionalmente para todas las desorientaciones posibles alrededor de los ejes \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} [68]. Estos autores obtuvieron para cada CLS, la representación gráfica de las celdas unidad, los índices de Miller de los planos de la CLS y los valores de Σ y Γ .

En este trabajo los vectores base \vec{a}'_1 , \vec{a}'_2 , \vec{a}'_3 de cada CSL fueron expresados en términos de los vectores primitivos usados para la red del hielo \vec{a}_1 , \vec{a}_2 y \vec{c} , es decir $\vec{a}'_l =$

$i\vec{a}_1 + j\vec{a}_2 + k\vec{a}_3$ con i, j, k enteros; y las posiciones de los átomos del motivo de la CSL son $\vec{m}_i = l\vec{a}'_1 + m\vec{a}'_2 + n\vec{a}'_3$; l, m, n números racionales con denominador 24. En la Figura I.8 se muestra un esquema de una celda de la CSL y en la Tabla I.1 se presentan los ángulos de desorientación Ψ rotados alrededor del eje prismático \vec{b} , para los cuales existe una CSL con $\Sigma < 50$, además se muestra el valor de Σ correspondiente y los índices de Miller de los planos de la celda con su respectiva densidad Γ .

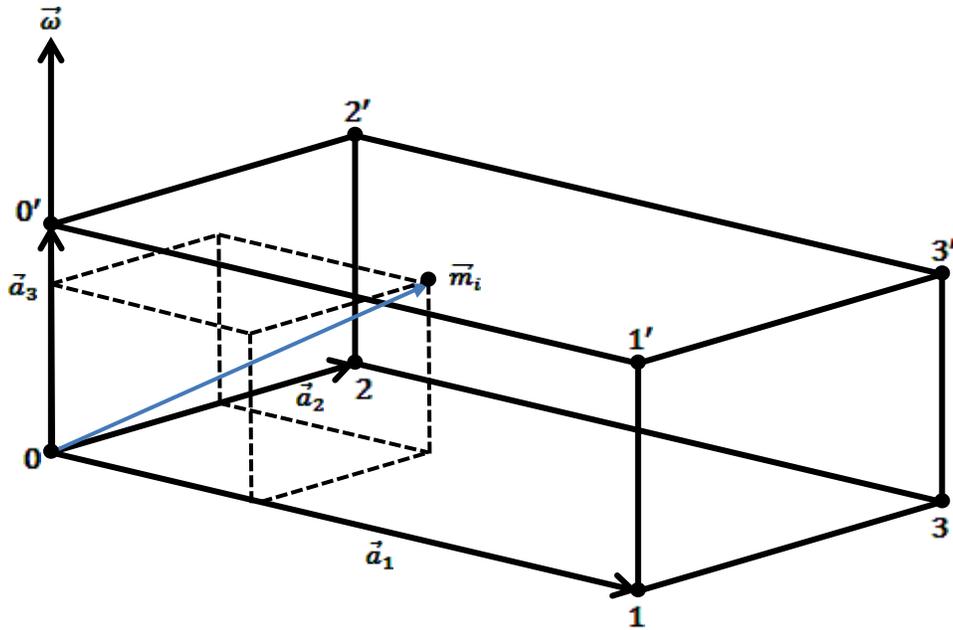


Figura I.8: Esquema de una celda CSL, 0123 son los vértices de la celda.

I.2.2. Energía de los Bordos de Grano.

Como los BG representan una clase general de interfaces, su tratamiento termodinámico debe ser consistente con la termodinámica de las interfaces, por ejemplo, con la termodinámica de las superficies libres que está completamente desarrollada. Sin embargo, en contraste con las superficies libres existen una variedad muy grande de BG diferentes debido a la presencia del otro cristal que está en contacto.

Por otra parte, los BG son defectos cristalinos de no equilibrio y parecería cuestionable usar la termodinámica de equilibrio para describir sus estados y procesos. Para analizar la aplicabilidad de los métodos de la termodinámica de equilibrio a los BG, en primer lugar es necesario dar el significado exacto de la afirmación que estamos haciendo de que el BG es

un objeto de no equilibrio en un sistema finito. El equilibrio de un sistema con interfaces, en particular, con bordes de grano, se logra si el potencial termodinámico correspondiente, considerando las restricciones aplicadas al sistema, tiene un mínimo [100]. Si consideramos que la tensión superficial de una superficie en equilibrio es positiva, un mínimo de potencial termodinámico puede ser alcanzado si el área de la superficie se hace igual a cero. Consecuentemente se requieren un número definido de restricciones para la existencia de cualquier superficie en equilibrio.

Tabla I.1: Ángulo de desorientación Ψ , Σ , índices de Miller y valores de Γ de las CSL para rotaciones alrededor del eje $(1\bar{1}00)$.

Ψ	Σ	01	02	03	12
°		Indices- Γ_{01}	Indices- Γ_{02}	Indices- Γ_{03}	Indices- Γ_{12}
23.07	25	$\frac{\{3\bar{6}32\}}{\{3\bar{6}32\}}$ 0.3771	$\frac{\{\bar{1}2\bar{1}1\bar{6}\}}{\{\bar{1}2\bar{1}1\bar{6}\}}$ 0.4619	$\frac{\{\bar{1}2\bar{1}9\}}{\{2427\}}$ 0.1969	$\frac{\{\bar{2}427\}}{\{\bar{1}2\bar{1}9\}}$ 0.1969
34.05	35	$\frac{\{\bar{1}2\bar{1}1\}}{\{\bar{1}2\bar{1}1\}}$ 0.5521	$\frac{\{\bar{3}6332\}}{\{\bar{3}6332\}}$ 0.2254	$\frac{\{\bar{1}2\bar{1}34\}}{\{\bar{1}2\bar{1}6\}}$ 0.1104	$\frac{\{\bar{1}2\bar{1}6\}}{\{\bar{1}2\bar{1}34\}}$ 0.1104
44.42	14	$\frac{\{\bar{3}634\}}{\{\bar{3}634\}}$ 0.3563	$\frac{\{\bar{1}2\bar{1}8\}}{\{\bar{1}2\bar{1}8\}}$ 0.8729	$\frac{\{\bar{1}2\bar{1}6\}}{\{\bar{1}2\bar{1}1\}}$ 0.2760	$\frac{\{\bar{1}2\bar{1}1\}}{\{\bar{1}2\bar{1}6\}}$ 0.2760
57.12	35	$\frac{\{9\bar{1}8916\}}{\{9\bar{1}8916\}}$ 0.2254	$\frac{\{\bar{1}2\bar{1}6\}}{\{\bar{1}2\bar{1}6\}}$ 0.5521	$\frac{\{48411\}}{\{1211\}}$ 0.1104	$\frac{\{\bar{1}2\bar{1}1\}}{\{48411\}}$ 0.1104
62.96	11	$\frac{\{\bar{1}2\bar{1}2\}}{\{\bar{1}2\bar{1}2\}}$ 0.9847	$\frac{\{\bar{3}6316\}}{\{\bar{3}6316\}}$ 0.4020	$\frac{\{\bar{1}2\bar{1}9\}}{\{2427\}}$ 0.1969	$\frac{\{\bar{2}427\}}{\{\bar{1}2\bar{1}9\}}$ 0.1969
78.46	10	$\frac{\{\bar{3}638\}}{\{\bar{3}638\}}$ 0.5963	$\frac{\{\bar{1}2\bar{1}4\}}{\{\bar{1}2\bar{1}4\}}$ 0.7303	$\frac{\{\bar{1}2\bar{1}6\}}{\{\bar{1}2\bar{1}1\}}$ 0.2760	$\frac{\{\bar{1}2\bar{1}1\}}{\{\bar{1}2\bar{1}6\}}$ 0.2760
88.83	49	$\frac{\{\bar{5}10516\}}{\{\bar{5}10516\}}$ 0.3299	$\frac{\{\bar{3}6310\}}{\{\bar{3}6310\}}$ 0.2694	$\frac{\{\bar{1}2\bar{1}13\}}{\{4843\}}$ 0.1407	$\frac{\{4843\}}{\{\bar{1}2\bar{1}13\}}$ 0.1407

Las restricciones pueden ser de carácter termodinámico, si se determinan parámetros del sistema como volumen, energía, presión etc., o de carácter geométrico si se fijan puntos o líneas a través de las cuales debe pasar la superficie.

La principal diferencia entre interfaces y bordes de grano en términos termodinámicos está determinada por las propiedades de los volúmenes que dividen. Es decir, cada lado de un BG tiene la misma fase y difieren solamente por la orientación espacial. Si no hubiera una dirección preferencial, las propiedades termodinámicas de ambos lados serían las mismas. Desde el punto de vista termodinámico se puede decir que un BG representa un

caso de interface “degenerada”. Si solamente condiciones termodinámicas fueran impuestas sobre un sistema, podrían existir interfaces en equilibrio, pero no BG en equilibrio.

Debido a esta degeneración la existencia de condiciones de contorno termodinámicas solamente es insuficiente para que los BG alcancen el equilibrio. Sin embargo la presencia de un BG requiere también ciertas restricciones geométricas. Por ejemplo un BG puede fijarse a la superficie por cavaduras térmicas (thermal grooves). Entonces, bajo esas condiciones los BG están en equilibrio con los volúmenes adyacentes y pueden ser estudiados por la termodinámica de equilibrio.

La primera descripción termodinámica de las interfaces fue propuesta por Gibbs [101]. Su tratamiento laborioso fue reemplazado por uno equivalente pero más directo desarrollado por John Cahn [102].

Para introducir las funciones de estado termodinámico de los BG, consideremos un sistema abierto formado por 2 granos, de k componentes, en la misma fase, que difieren exclusivamente en sus orientaciones cristalinas separadas por un borde de grano plano. La característica termodinámica fundamental de una superficie es su tensión superficial γ . Entonces el trabajo realizado en un incremento reversible del área superficial A , δA es

$$\delta W = \gamma \delta A \quad (I.6)$$

Si este proceso tiene lugar en un sistema a temperatura T constante, volumen V constante y potenciales químicos μ_i de las componentes invariantes ($i = 1, 2, \dots k$, donde k es el número de componentes) entonces

$$\delta W = d\Omega_{T,V,\mu_i} \quad (I.7)$$

donde

$$\Omega = F - \sum_i \mu_i N_i \quad (I.8)$$

es el llamado gran potencial de Gibbs, F es la energía libre de Helmholtz y N_i el número de átomos de la componente i .

De las ecuaciones (I.6) y (I.7) se sigue que en un sistema con una superficie

$$d\Omega = -pdV - SdT - \sum_{i=1}^k N_i d\mu_i + \gamma dA \quad (I.9)$$

p es la presión del sistema y S la entropía. Como el potencial de Gibbs es

$$G = U - TS + PV + \gamma A = \sum_{i=1}^k N_i \mu_i + \gamma A \quad (\text{I.10})$$

(U es la energía interna del sistema), entonces el potencial Ω es

$$\Omega = -pV + \gamma A \quad (\text{I.11})$$

De acuerdo con el teorema de pequeñas variaciones de los potenciales termodinámicos la energía superficial puede expresarse como

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p,\mu_i} = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial A} \right)_{T,V,\mu_i} \quad (\text{I.12})$$

La ecuación (I.12) expresa, probablemente, la más importante representación de la energía del BG por unidad de área como la variación de la energía libre de Gibbs del sistema con la variación del área del BG a temperatura y presión constantes en un sistema cerrado.

Es evidente que los BG son defectos que tienen un exceso de energía libre por unidad de área, ya que si se pule la superficie de un sólido y se calienta a temperaturas menores pero próximas a la de fusión, o se le aplica un agente químico (estos procesos se denominan ataque térmico o químico respectivamente -thermal o chemical etching), el material cerca del BG es preferentemente removido, dejando a la vista la red interfacial interna (Figura I.9).

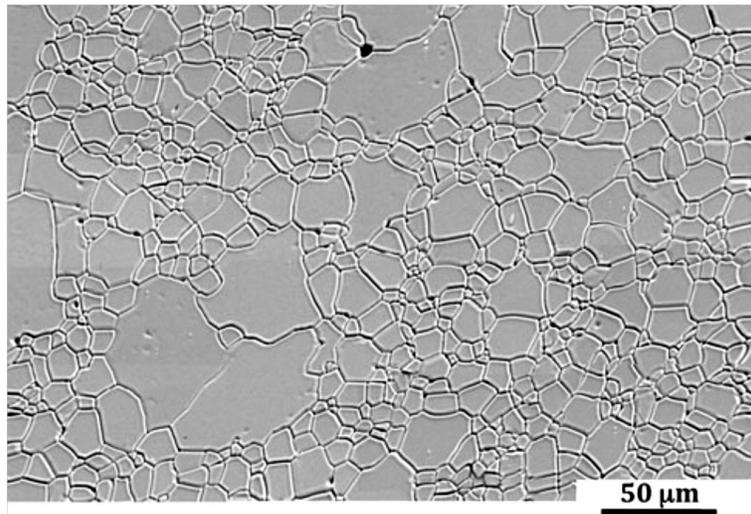


Figura I.9: Imagen SEM de la superficie de un sólido. luego del proceso de surcado térmico. Por el exceso de energía el material difunde alejándose del BG y la topografía crea un contraste en la imagen que marca las ubicaciones donde los BG intersecan a la superficie.

Para hacer una estimación de ese exceso de energía promedio para un BG, podemos imaginar que construimos la interface primero creando 2 superficies libres y luego

uniéndolas para formar el borde. La energía necesaria para crear las 2 superficies libres será 2 veces la tensión superficial γ_s . Sin embargo la energía del BG será menor debido a la energía de ligadura (B) ganada cuando 2 superficies se juntan y nuevos enlaces se forman. La energía del BG es entonces

$$\gamma_{bg} = 2\gamma_s - B \quad (\text{I.13})$$

Podemos suponer que en la interface se restablecen entre el 50 y el 75% de los enlaces, por lo tanto

$$\frac{1}{2}(2\gamma_s) \leq B \leq \frac{3}{4}(2\gamma_s) \Leftrightarrow \gamma_s \leq B \leq \frac{3}{2}\gamma_s \quad (\text{I.14})$$

que combinada con la ec. (I.13) resulta

$$\frac{1}{2}\gamma_s \leq \gamma_{bg} \leq \gamma_s, \text{ o bien } \frac{1}{2} \leq \frac{\gamma_{bg}}{\gamma_s} \leq 1 \quad (\text{I.15})$$

lo que nos daría cotas inferior y superior para la energía relativa teniendo en cuenta los porcentajes de enlaces restablecidos.

El exceso de energía de un BG es el que provee de la fuerza impulsora necesaria para el crecimiento de grano. A medida que un grano colapsa y desaparece, el tamaño de grano promedio aumenta y la fuerza impulsora disminuye, llegando al punto en el que cada vez se hace más difícil remover un BG, alcanzando un estado de equilibrio.

Determinación de la energía del BG

Las mediciones de energía de BG son llevadas a cabo observando la geometría en las intersecciones de las interfaces interiores a un cristal, asumiendo que están en equilibrio termodinámico [5]. Herring [103] describió el equilibrio entre fuerzas interfaciales en una línea triple de la siguiente forma

$$\gamma_{bg,i} \vec{t}_i + \frac{\partial \gamma_i}{\partial \beta} \vec{n}_i = 0 \quad (\text{I.16})$$

La ecuación (I.16), referida a la Figura I.10, es una sumatoria sobre las 3 interfaces donde $\gamma_{bg,i}$ es la energía de la interface o BG i -ésimo; y representa un balance vectorial de las fuerzas tangenciales (\vec{t}_i) y normales (\vec{n}_i) a las interfaces. Las fuerzas tangenciales, mostradas con flechas sólidas, tiran hacia afuera de la unión triple. Las fuerzas normales o torques, mostradas con flechas de trazos, resultan de la variación de la energía del BG con la inclinación del mismo. Si el diferencial de energía con respecto al ángulo de rotación β

es grande, habrá una fuerza normal para rotar el borde en la dirección que disminuya su energía. Para que la unión esté en equilibrio, las seis fuerzas deben estar balanceadas y esto se refleja en la ecuación (I.16)

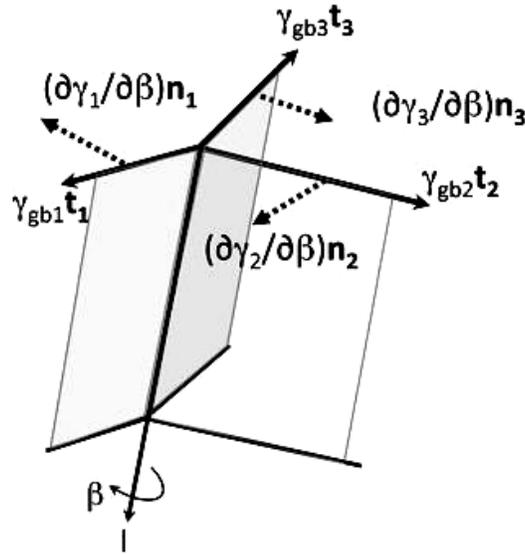


Figura I.10: Ilustración del balance de energías interfaciales en una unión triple, donde se definen los vectores tangencial y normal de la relación de Herring

La ecuación de Herring puede ser simplificada de varias maneras y se pueden hacer muchas mediciones de la energía de los BG usando esas simplificaciones. Por ejemplo, si asumimos que los términos diferenciales son suficientemente pequeños para ser ignorados, entonces sólo necesitan ser balanceadas las fuerzas tangenciales. En este caso resultan dos ecuaciones en las direcciones x e y. Resolviéndolas llegamos a la forma simplificada de la ec. (I.16), a la que nos referimos usualmente como la ecuación de Young que nos permite determinar la energía relativa del BG midiendo solamente los ángulos diedros entre cristales de distinta orientación (ver Figura I.11).

$$\frac{\gamma_{bg1}}{\text{sen}(\vartheta_{2,3})} = \frac{\gamma_{bg2}}{\text{sen}(\vartheta_{1,3})} = \frac{\gamma_{bg3}}{\text{sen}(\vartheta_{1,2})} \quad (\text{I.17})$$

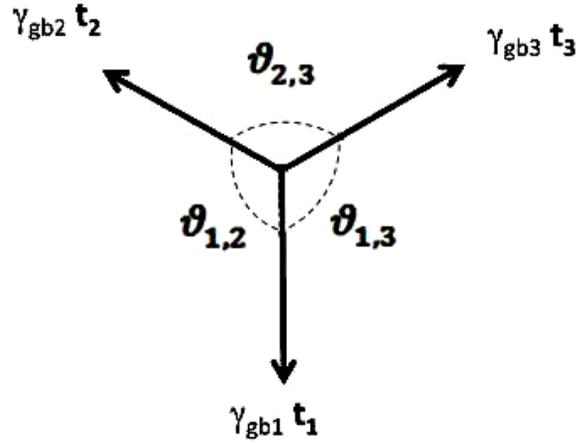


Figura I.11: Cuando los términos de torque se ignoran sólo se deben balancear las tensiones

Para el caso en que sólo haya un BG en contacto con una superficie libre, situación en la cual se produce una cavadura o cuña que llamamos “groove” (ver sección siguiente) cuando la energía superficial es anisotrópica [104], podemos modificar la ec (I.17) de la siguiente forma

$$\frac{\gamma_{bg}}{\text{sen}(\theta)} = \frac{\gamma_{der}}{\text{sen}(\theta_{izq})} = \frac{\gamma_{izq}}{\text{sen}(\theta_{der})} \quad (\text{I.18})$$

Donde γ_{bg} , γ_{izq} y γ_{der} son las tensiones superficiales del BG y de la superficie libre de los costados izquierdo y derecho del BG respectivamente, θ es el ángulo correspondiente a $\vartheta_{2,3}$ al que nos referimos como ángulo diedro, θ_{izq} y θ_{der} son los ángulos a izquierda y derecha del BG y son suplementarios a $\vartheta_{1,2}$ y a $\vartheta_{1,3}$ respectivamente (ver Figura I.12).

La ecuación de Young puede simplificarse aún más si asumimos que las energías correspondientes a la superficie libre son iguales, es decir $\gamma_{izq} = \gamma_{der} = \gamma_s$, por lo cual resulta $\theta_{izq} = \theta_{der}$. De esta manera el balance de las fuerzas verticales resulta en la ecuación de Mullins [105]. Esta simplificación es válida ya que las γ_s en hielo presentan variaciones menores a un 10% respecto de la orientación de la superficie libre

$$\frac{\gamma_{bg}}{\gamma_s} = 2 \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (\text{I.19})$$

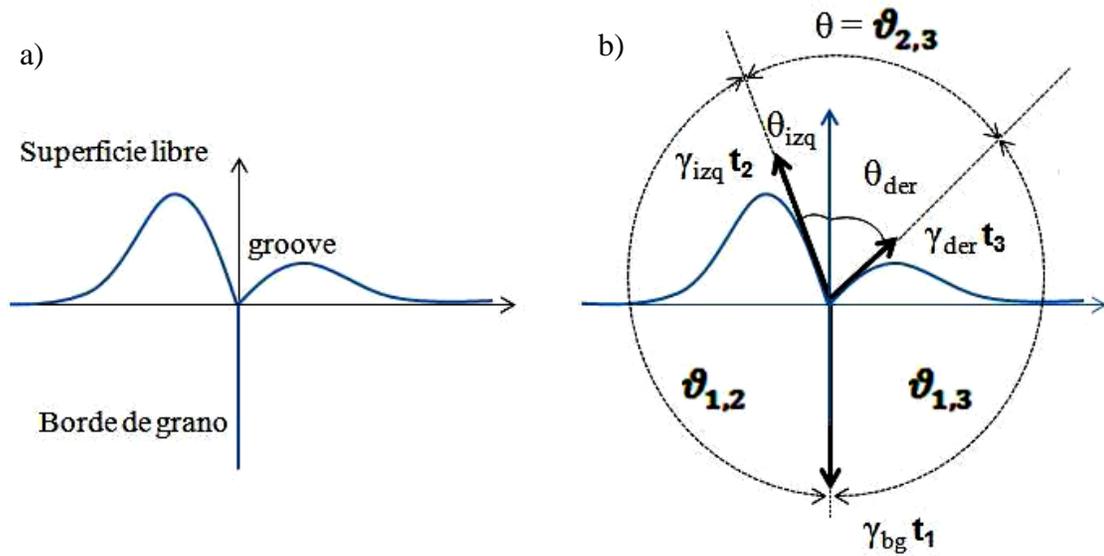


Figura I.12: a) Perfil del groove cuando el BG está en contacto con una superficie libre, b) Balance de tensiones superficiales y definición de los ángulos θ , θ_{izq} , θ_{der} , para el caso de energía superficial anisotrópica.

En este caso, sólo la medición del ángulo diedro (θ) del BG permite estimar la energía relativa del BG respecto de la superficie (Figura I.13).

I.2.3. Formación de la cuña superficial (Thermal Grooving).

Como habíamos dicho, cuando un BG estacionario emerge para interceptar la superficie libre de un policristal a temperaturas próximas a la de fusión, ésta se curva produciendo una cuña a la que comúnmente llamamos como en inglés "groove". Entonces, si las propiedades de las interfaces libres no dependen de su orientación, podemos decir que el groove se desarrolla tal que la resultante de las dos tensiones superficiales y la del BG se anulen a lo largo de la línea de intersección como lo expresa la ec (I.19).

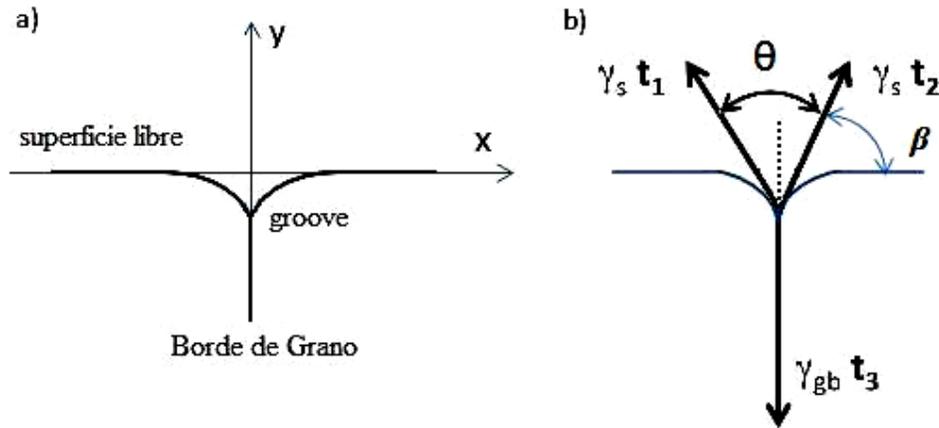


Figura I.13: a) Perfil del groove con energía superficial isotrópica sobre la superficie libre, b) balance de tensiones superficiales

El rápido establecimiento del ángulo de equilibrio por migración atómica en la región infinitesimal de la intersección produce una cuña aguda cuyos costados tienden a aplanarse por evaporación preferencial o por difusión superficial [106]. Este aplanamiento es perpetuo y fuerza al groove a hacerse más profundo con el tiempo manteniendo constante el ángulo de equilibrio. La causa inmediata del aumento de la evaporación y de la deriva de material es la forma convexa de los costados del groove y no el BG propiamente dicho.

Mullins [106] obtiene las ecuaciones diferenciales que definen el perfil superficial del groove cuando predomina la evaporación-condensación, y cuando la difusión superficial es dominante en base a las siguientes suposiciones:

- El sistema es cerrado y contiene a un policristal en un estado de cuasi equilibrio con su vapor.
- Las propiedades de una interface son independientes de su orientación con respecto a los cristales adyacentes.
- El valor absoluto de todas las pendientes que adquiere la superficie al curvarse en el groove es pequeño comparado con la unidad. Esta restricción es equivalente a la afirmación siguiente

$$\frac{\gamma_{bg}}{2\gamma_s} = \text{sen}(\beta) \approx \text{tg}(\beta) \quad (\text{I.20})$$

que se deduce de la ec. (I.19) reemplazando $\theta = \pi - 2\beta$ siendo β el ángulo que forman los costados del groove con la horizontal (Figura I.13)

- El proceso de grooving es descrito adecuadamente usando conceptos macroscópicos como curvatura de una superficie y energía libre superficial. Cualquier efecto proveniente de la naturaleza atómica de los cristales y de las imperfecciones cristalinas se ignoran.

Perfil del groove debido a la evaporación-condensación.

Por simplicidad representamos al groove como una superficie que es paralela al eje z tal que es completamente especificada por su perfil en un plano $z = cte$. La ecuación del perfil será $y(x,t)$ donde x e y son las coordenadas cartesianas y t el tiempo (Figura I.13.a). Si un segmento de la superficie del groove con curvatura K , definida positiva para un perfil saliente convexo, fuera aislado, la presión de vapor p en equilibrio (asumiendo que es un gas ideal), está dada por la fórmula de Gibbs-Thompson

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = K \frac{\gamma_s \Omega}{kT}, \quad (\text{I.21})$$

Donde p_0 es la presión de vapor en equilibrio con una superficie plana ($K = 0$), γ_s es la energía superficial por unidad de área, Ω es el volumen molecular, k la constante de Boltzmann y T la temperatura. Solamente al principio, cuando el groove tiene una profundidad de algunos átomos p/p_0 es cercano a uno. Por lo tanto, llamando $\Delta p = p - p_0$ podemos aproximar el primer miembro de la ec (I.21)

$$\frac{\Delta p}{p_0} = K \frac{\gamma_s \Omega}{kT}. \quad (\text{I.22})$$

El número de átomos emitidos por segundo por centímetro cuadrado (n) por una superficie en equilibrio con su vapor de presión p está dado por la teoría cinética de los gases por la expresión $n = p/(2\pi M kT)^{1/2}$, donde M es el peso molecular y el coeficiente de evaporación ha sido tomado igual a la unidad. De ésta expresión y de la ec. (I.22) podemos ver que un segmento de superficie con curvatura K emite un flujo de átomos que excede lo emitido por un plano (n_0) en una cantidad

$$n - n_0 = \frac{\Delta p}{(2\pi M kT)^{1/2}} = K \frac{p_0 \gamma_s \Omega}{(2\pi M)^{1/2} (kT)^{3/2}} \quad (\text{I.23})$$

Ahora bien la densidad de vapor sobre el groove debería ser igual a la de una superficie plana por dos razones: por debajo del punto de fusión, el camino libre medio de los átomos en el vapor es grande comparado con el ancho efectivo del groove; y la pendiente pequeña de los costados del groove previenen de cualquier efecto de atrapamiento resultante de los átomos que viajan de un elemento de superficie del groove a otro. Por lo tanto, el flujo que impacta en la superficie del groove será n_0 , y la ec. (I.23) nos da la pérdida neta de átomos por unidad de área por unidad de tiempo de un segmento curvo de groove. Multiplicando esta expresión por $-\Omega$, obtenemos la siguiente expresión para la razón del avance r_n de un elemento de superficie a lo largo de la normal desde el centro de curvatura:

$$r_n = -AK, \quad (\text{I.24})$$

donde $A = p_0 \gamma_s \Omega^2 / (2\pi M)^{1/2} (kT)^{3/2}$. Una simple proyección de la velocidad $\partial y / \partial t$ nos da la relación

$$r_n = (1 + y'^2)^{-1/2} (\partial y / \partial t), \quad (\text{I.25})$$

donde la prima denota la derivada con respecto a x . Usando la definición para la curvatura

$$K = -y'' / (1 + y'^2)^{-3/2} \quad (\text{I.26})$$

igualando esta expresión y la ec. (I.24) y aplicando la condición $|y'| \ll 1$, obtenemos la ecuación diferencial que describe los cambios debido a la evaporación-condensación

$$\frac{\partial y}{\partial t} = Ay'' \quad (\text{I.27})$$

Esta ecuación tiene una solución bien conocida [107]: considerando un perfil simétrico cuya configuración inicial consiste en un BG a lo largo del eje negativo de las y , y la superficie a lo largo del eje x (como en la Figura I.13.a) sujeto a condiciones de borde $y(x, 0) = 0, y'(0, t) = tg\beta = m$, el perfil $y(x, t)$ para $x \geq 0$ es

$$y(x, t) = -2m(At)^{1/2} \operatorname{ierfc} \frac{x}{2(At)^{1/2}} \quad (\text{I.28})$$

donde ierfc es la función error integral. La forma del perfil independiente del tiempo puede mostrarse convenientemente haciendo $2(At)^{1/2} = 1$, tal que la ec. (I.28) quede $y = -m \text{ierfc}(x)$ (Figura I.14).

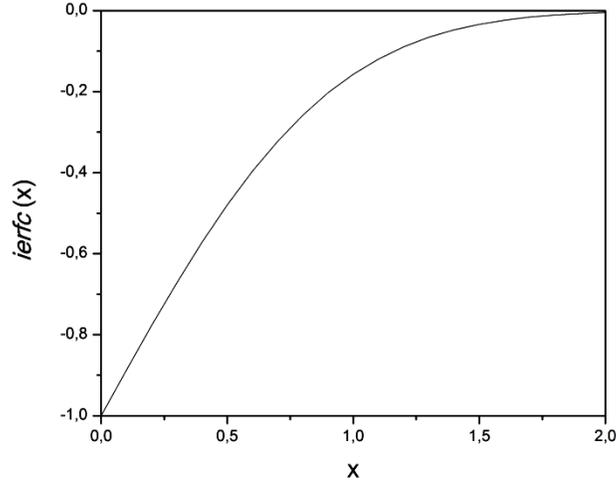


Figura I.14: Forma del perfil normalizado debido a la evaporación

Perfil del groove debido a la difusión superficial.

Asumimos que la difusión superficial es el único proceso activo. Sea $\mu(K)$ el incremento de potencial químico por átomo que es transferido desde un punto de curvatura cero a un punto de curvatura K sobre la superficie. Puede mostrarse que [108]

$$\mu(K) = K\gamma_s\Omega, \tag{I.29}$$

Los gradientes de potencial químico a lo largo de la superficie pueden asociarse a los gradientes de curvatura. Dichos gradientes producirán una deriva de los átomos superficiales con una velocidad promedio dada por la relación de Nernst-Einstein [109]

$$V = -\frac{D_s}{kT} \frac{\partial \mu}{\partial s} = -\frac{D_s \gamma_s \Omega}{kT} \frac{\partial K}{\partial s} \tag{I.30}$$

donde D_s es el coeficiente de difusión superficial y s es la longitud de arco del perfil. La corriente superficial J de átomos es el producto de V por el número de átomos por unidad de área ν

$$J = -\frac{D_s \gamma_s \Omega \nu}{kT} \frac{\partial K}{\partial s}. \quad (\text{I.31})$$

Si tomamos la divergencia superficial de $-J$ se obtiene el incremento en el número de átomos por unidad de área y de tiempo. Como antes, esto puede ser convertido en la rapidez del movimiento r_n de un elemento de superficie a lo largo de su normal multiplicando por Ω . De la ec. (I.31) se obtiene

$$r_n = -\frac{D_s \gamma_s \Omega^2 \nu}{kT} \frac{\partial^2 K}{\partial s^2} \quad (\text{I.32})$$

Podemos expresar la ec.(I.32) en términos de $y(x,t)$ sustituyendo las expresiones (I.25) y (I.26) y usando la relación $\partial/\partial s = (\partial x/\partial s)(\partial/\partial x)$. El resultado, válido para pendientes arbitrarias, es

$$\frac{\partial y}{\partial t} = -B \frac{\partial}{\partial x} \left[(1 + y'^2)^{-1/2} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{y''}{(1 + y'^2)^{3/2}} \right) \right], \quad (\text{I.33})$$

Donde $B = D_s \gamma_s \Omega^2 \nu / kT$. Si usamos la aproximación por pendiente pequeña la ec. (I.33) queda

$$\frac{\partial y}{\partial t} = -B y'''' \quad (\text{I.34})$$

Para resolver este problema consideramos la solución simétrica al igual que para el caso anterior. La ec (I.34) debe resolverse para $y(x,t)$ sujeto a las siguientes condiciones de borde

$$y(x, 0) = 0 \quad (\text{I.35})$$

$$y'(0, t) = t g \beta = m \quad (\text{I.36})$$

$$y'''(0, t) = 0 \quad (\text{I.37})$$

La última condición es la aproximación por pendiente pequeña de la ec (I.31).

Puede mostrarse que la solución de la ec.(I.34) sujeta a las condiciones (I.35) a (I.37) puede escribirse como

$$y(x, t) = m(Bt)^{1/4} Z \left[\frac{x}{(Bt)^{1/4}} \right], \quad (\text{I.38})$$

donde Z puede desarrollarse como serie de potencias. Definiendo $u = x/(Bt)^{1/4}$

$$Z(u) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n u^n \quad (\text{I.39})$$

cuyos coeficientes a_n [106] determinan una función o perfil normalizado (haciendo $(Bt)^{1/4} = 1$) $Z(x) = y/m$, como el de la Figura I.15

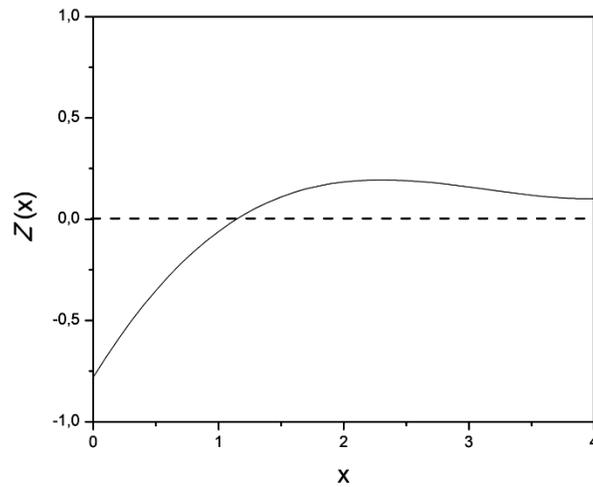


Figura I.15: Perfil normalizado debido a difusión superficial

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Nuestro objetivo es determinar la energía relativa del BG para una serie de bicristales del tipo tilt $\langle 1\bar{1}00 \rangle / \Psi$, es decir que las desorientaciones relativas Ψ se lograron rotando alrededor del eje $\vec{b} = [1\bar{1}00]$ que es perpendicular a la superficie libre de las muestras.

II.1 Obtención de Monocristales: Tanto monocristales como bicristales deben tener la mayor pureza posible, por lo tanto antes de comenzar su elaboración todos los instrumentos de uso, y especialmente las celdas, son lavados varias veces primero con agua destilada y luego con agua ultrapura del sistema de purificación Milli-Q, de 0,33 μS de conductividad.

La obtención de monocristales, es un proceso iterativo de ensayo error, que se logra haciendo crecer hielo en una celda fabricada para dicho fin tantas veces como sea necesario. El procedimiento es el siguiente: dentro de la celda cilíndrica se vierten 2 litros de agua de Milli-Q y se la coloca en un freezer a -20°C . Luego de 4 a 8 hs, se extrae el bloque cilíndrico de hielo cuyo espesor varía de acuerdo al tiempo de formación del hielo (Figura II.1), y se le realizan distintos cortes (Figura II.2), unos perpendiculares al eje del cilindro, otros en dirección radial y otros perpendiculares al radio. Estos cortes o muestras se observan entre polaroids cruzados (Figura II.3) para localizar los granos más extensos, y luego a través del método de la réplica plástica (ver sección II.4 a) se determina la orientación cristalina de dichos granos. Cuando la orientación es la deseada, para nuestro caso particular con eje \vec{b} perpendicular a la superficie, se separa el grano de la muestra lo mejor que se pueda, realizando nuevos cortes. Estos granos aislados monocristalinos, generalmente son de bajo espesor por lo tanto es necesario hacerlos crecer conservando su orientación cristalina para lograr un monocristal que sirva como semilla de los bicristales que se harán crecer a partir de éste. El crecimiento controlado que conserva la orientación cristalina de un monocristal se logra con la celda de crecimiento de la Figura II.7, similar al procedimiento que se explica en la sección II.3.



Figura II.1: Extracción del bloque de hielo cilíndrico de la celda para la obtención de monocristales.



Figura II.2: Realización de los cortes al bloque de hielo.



Figura II.3: Observación de un corte con polaroids cruzados. La línea que divide la zona iluminada de la oscura es el BG

II.2 Obtención de bicristales

Para lograr que una muestra bicristalina reúna todas las condiciones y sean óptimas para su estudio es necesario realizar un lento y cuidadoso proceso que involucra el uso de una celda de crecimiento fabricada para tal fin (Figura II.4). Se trata de un recipiente acrílico cilíndrico con tapa, de unos 15 cm de diámetro y 7 cm de altura aproximadamente, con resistencias de calentamiento distribuidas de manera circular en todas sus caras y dos contactos térmicos (o bornes) de bronce en el centro de la base que salen fuera hacia abajo, haciendo las veces de pie de la celda que apoya en la fuente fría. De esta manera los bornes son los puntos más fríos del dispositivo a partir de los cuales el hielo crece, y además pueden girarse independientemente el ángulo que sea necesario por medio de las manivelas que tienen soldadas, este ángulo se cuantifica con la ayuda de la escala graduada.



Figura II.4. Celda para crecimiento de monocristales y bicristales, vistas superior y lateral.

Toda la manipulación de los hielos se realiza dentro de la cámara frigorífica que para este tipo de tareas se fija a una temperatura de -12°C .

Para crecer un bicristal debemos contar previamente con una muestra monocristalina, obtenida a partir del procedimiento detallado previamente, a la que se le efectúa un corte alargado, aproximadamente rectangular, con sierra circular, como muestra la Figura II.5, con la longitud necesaria para cubrir ambos contactos térmicos de la celda de la Figura II.4 (de 3 a 4 cm aproximadamente).

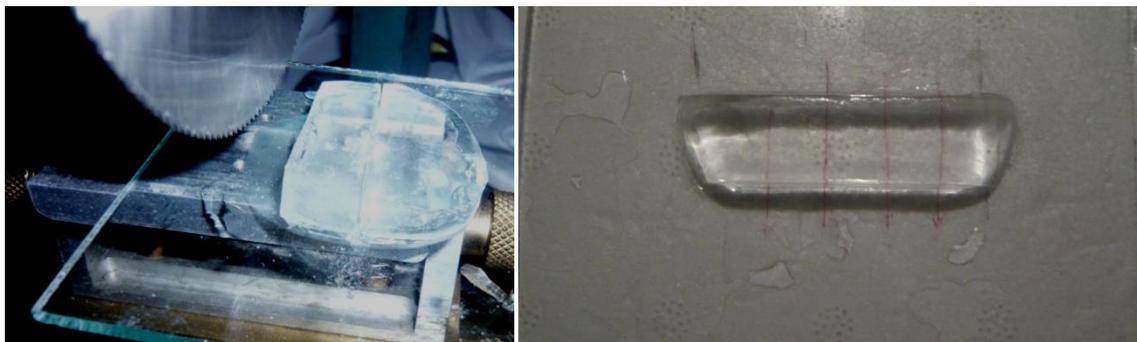


Figura II.5. Izquierda: corte del monocristal con sierra circular. Derecha semilla cortada con la dirección del eje c marcada en el portamuestras.

El bicristal se fabrica siguiendo el procedimiento siguiente: colocamos la celda de crecimiento en el freezer una hora a -20°C durante una hora para que alcance el equilibrio térmico, adherimos la sección alargada de monocristal a los 2 bornes (Figura II.6 a) y una vez lograda una fuerte adhesión, luego de 10 minutos aproximadamente, cortamos la semilla con un calentador metálico plano a lo largo de la mediatriz del segmento que une los contactos metálicos (Figura II.6 b), se extrae el agua resultante de la fusión del hielo quedando dos monocristales semejantes separados (Figura II.6 c), cada uno adherido a un borne metálico. Se esperan 10 minutos para lograr nuevamente una fuerte adhesión

posiblemente debilitada por el corte con calor, para luego rotar con las manivelas de la celda cada una de las mitades monocristalinas y obtener la orientación relativa que se quiera (Figura II.6 d). Al girar los brazos variamos el ángulo Ψ que forman los ejes c de los cristales alrededor del eje \vec{b} , por lo tanto esta configuración experimental permite obtener muestras con BG tilt $\langle 1\bar{1}00 \rangle / \Psi$. Por último llenamos la celda con 500 cm³ de agua Milli-Q a una temperatura de algunas décimas de grado Celsius cuidando que en la misma no se hayan formado cristales de hielo. Todas las caras del recipiente cilíndrico son calentadas por alambres resistivos independientes entre sí (base, lateral y tapa de la celda) conectadas a una fuente de corriente continua variable, cuyas temperaturas se regulan tratando de evitar cualquier tipo de nucleación y favorecer solamente el crecimiento de la semilla, esto es, para que el crecimiento del hielo sea únicamente desde el centro hacia afuera, haciendo fluir todo el calor de solidificación a través de los bornes y los brazos metálicos. Luego de 24 hs se obtiene un bicristal de 2 a 3cm de espesor (Figura II.6 e).

La determinación de los voltajes aplicados a cada uno de los circuitos (base, lateral y tapa) para permitir el crecimiento óptimo de la semilla es completamente empírica. En base a la temperatura del ambiente donde se produce la semilla (que como dijimos es un freezer a -20°C), se van estableciendo los voltajes en función de la calidad de la muestra obtenida, en un proceso iterativo de ensayo-error. De esta manera los voltajes óptimos y sus correspondientes corrientes resultantes pueden verse en la Tabla II.1

Tabla II.1: Valores de voltaje y corriente óptimos para la obtención de las muestras bicristalinas.

	V (volts)	I (amperes)
Base	5	0,45
Lateral	11,45	0,75
Tapa	13,1	0,95

Muchas veces se producen estas nucleaciones externas y la muestra no sale bicristalina, por ello es necesario revisar su orientación luego de obtenida. Rápidamente sabremos si es bicristalina observándola a través de polaroids cruzados, pero para una determinación precisa debemos realizarle una réplica plástica (ver método de la réplica plástica).

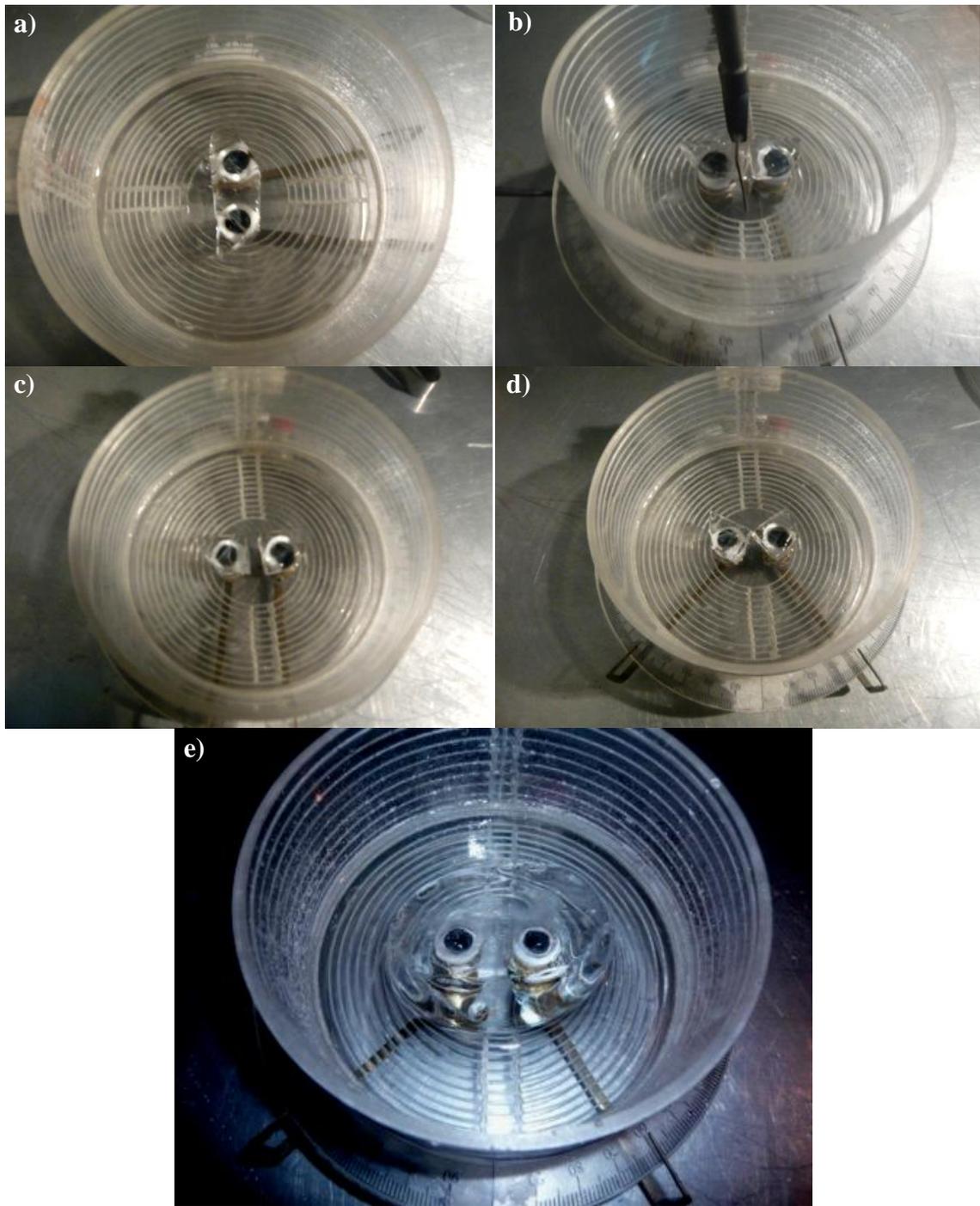


Figura II.6. Secuencia: a) adhesión de la semilla a los bornes, b) corte con calentador, c) monocristales semejantes separados, d) manivelas giradas que determinan el ángulo Ψ , e) muestra bicristalina resultante

II.3 Obtención de muestras de alta pureza y contaminadas con Cloruro de Potasio.

Para obtener bicristales tilt $\langle 1\bar{1}00 \rangle / \Psi$ de alta pureza hacemos uso de los bicristales elaborados previamente con el método descrito en la sección anterior, seleccionando aquellos que reúnan las condiciones de orientación cristalina adecuada y el ángulo relativo Ψ entre granos que deseemos. Una nueva celda de crecimiento se utiliza para éste fin. Como se puede ver tiene 30 cm de diámetro y una capacidad de 2500 cm³ aproximadamente, también tiene resistencias de calentamiento, pero con un sólo contacto térmico fijo de bronce, y en la tapa unas paletas giratorias que sirven para agitar el agua en forma circular alrededor del contacto térmico (Figura II.7). Las muestras de alta pureza (o contaminadas) se logran siguiendo un procedimiento similar al descrito antes que consiste en colocar la celda 1 hora dentro del freezer a una temperatura de -25°C, luego se pega una semilla bicristalina seleccionada al contacto térmico y se esperan diez minutos para que adhiera (Figura II.8 a y b). Posteriormente se llena con 2 litros de agua ultrapura, o 2 litros de una solución de cloruro de potasio (KCl) con concentraciones de 1 o de 10 µmol/L para el caso de las contaminadas, a una temperatura muy próxima a 0°C evitando que se produzcan pequeños núcleos de hielo. Por último se tapa la celda y se conectan las paletas giratorias y las resistencias de calentamiento a la fuente variable. A lo largo de todo el proceso de crecimiento del hielo (de 24 hs) la agitación circular que producen las paletas homogeniza la distribución de impurezas en agua delante de la interface de hielo, permitiendo así su crecimiento con una distribución de impurezas cuasi constante y 100 veces menor [110]. El hielo resultante tiene forma aproximadamente semiesférica (Figura II.8 c).

II.4 Método de la réplica plástica.

Usamos la réplica plástica con dos propósitos distintos: a) para determinar la orientación cristalina de cada uno de los granos que componen el bicristal, y b) para registrar la topografía de la superficie del hielo luego de su tratamiento, con el objeto de analizarla posteriormente a temperatura ambiente.



Figura II.7. Izquierda: celda de crecimiento de alta pureza, en el centro de la base puede notarse el contacto térmico donde se adhieren las semillas. En la parte superior se ha colocado una regla de 30 cm de largo para apreciar la escala. Derecha: Tapa de la celda con paletas giratorias.

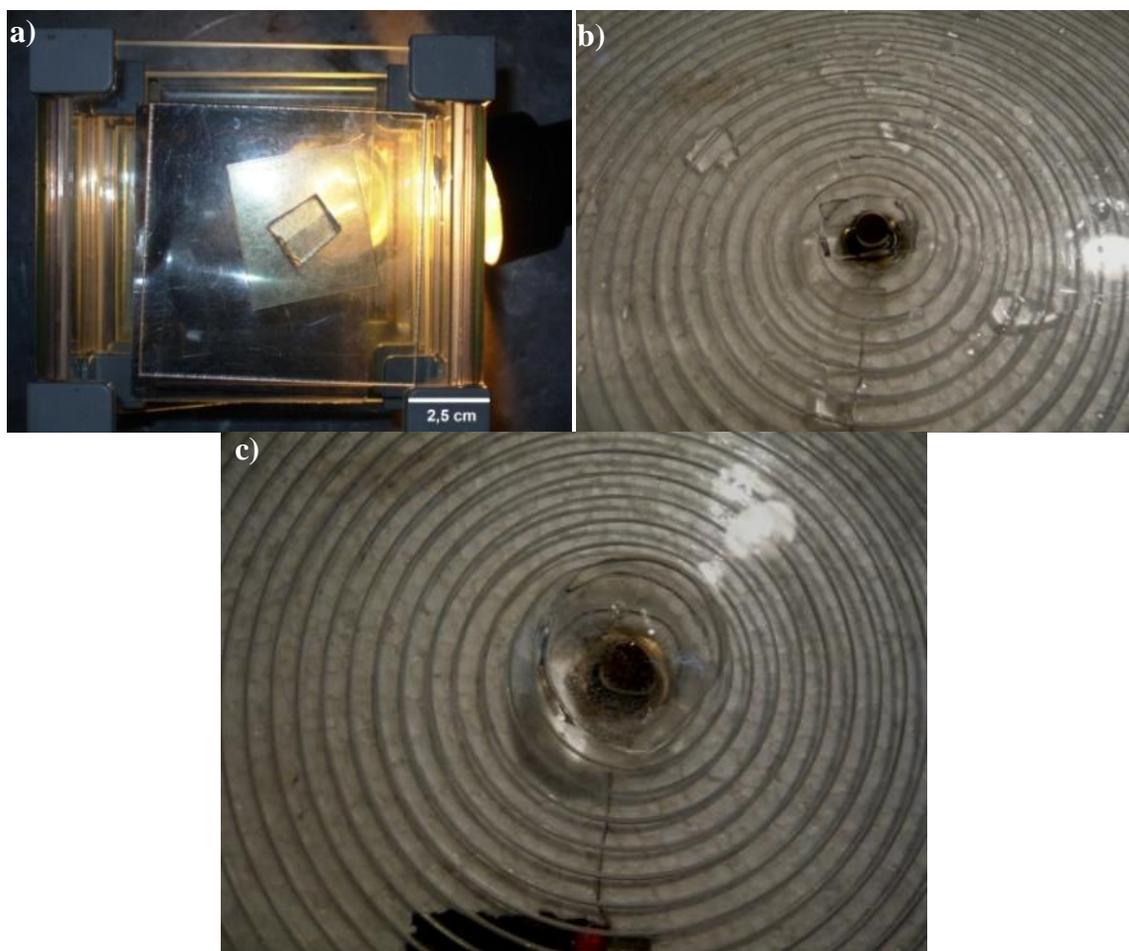


Figura II.8. a) Semilla bicristalina vista a través de polaroids cruzados, b) semilla adherida al borne y c) muestra de hielo resultante

a) *Réplica para la determinación de la orientación cristalina:* La formación de figuras de ataque superficiales (surface etch pits), es un método muy conocido y usado para determinar estructuras cristalinas, orientaciones y tamaños en muchas sustancias

metálicas y no metálicas [70]. El método depende del hecho de que la evaporación preferencial o disolución química ocurre en sitios particulares o en las imperfecciones presentes sobre la superficie de un cristal. Schaefer [111] descubrió que sobre una superficie de hielo pulida emergen las figuras de ataque simplemente por la exposición de la muestra a una atmósfera subsaturada con respecto al hielo por debajo de los 0°C. Sin embargo la rápida evaporación del hielo las destruye antes de que sea posible examinarlas bajo un microscopio. Higuchi [112] fue el primero en desarrollar una técnica confiable para formar distintas figuras de ataque sobre la superficie del hielo e investigar sus propiedades. La técnica consiste en pulir la superficie del hielo con un micrótopo dejándola perfectamente plana y transparente como vidrio, y cubrirla con una solución de polivinil formal (Formvar) al 1% en 1-2 dicloroetano (Figura II.10 a y b). Cuando el solvente se evapora, queda sobre la superficie una película plástica delgada, con poros distribuidos al azar, por donde se evapora el hielo formando las figuras de ataque. Los bordes de grano se evaporan selectivamente durante dicho proceso. Las figuras de ataque tienen formas diferentes dependiendo de las distintas proyecciones posibles sobre el plano superficial de los cortes entre la superficie y una columna hexagonal, es decir de la orientación de los ejes cristalográficos \vec{c} y \vec{a} con respecto a la superficie de la muestra (Figura II.9). Higuchi [113] describe un método general para determinar la orientación del cristal de hielo a partir de la forma de cada tipo de figura de ataque. Por ejemplo la figura de ataque tipo I de la Figura II.9 corresponde a la superficie de la muestra coincidente con un plano basal, es decir perpendicular al eje c , la figura de ataque V corresponde a la superficie de una muestra perpendicular al eje a y la figura de ataque IV a la superficie de una muestra coincidente con un plano prismático es decir perpendicular al eje \vec{b} que es la orientación cristalina de las muestras que se estudian en este trabajo.

Como a medida que transcurre el tiempo las figuras de ataque comienzan a aumentar su tamaño y pierden definición, es conveniente detener este avance y registrar la imagen de la superficie a nivel microscópico. Es por ello que luego de 15 minutos de haber aplicado el formvar al 1% y haber dejado la muestra a -10°C en un ambiente con seco con silicagel, cubrimos nuevamente con una capa un poco más abundante de formvar al 4% en 1-2 dicloroetano. Esta capa disuelve la anterior y llena uniformemente toda la superficie,

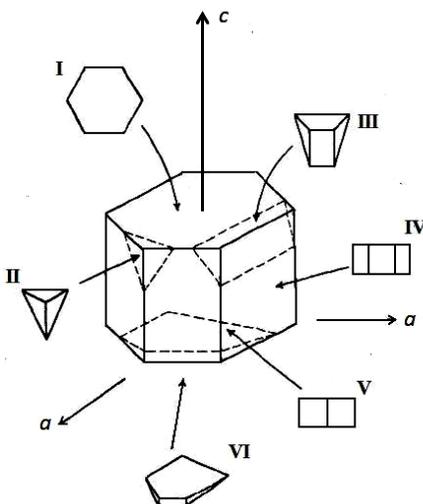


Figura II.9. Esquemas de varias formas posibles para las figuras de ataque térmico (etch pits)

produciendo una réplica plástica de la misma, es decir una imagen tridimensional de la superficie del hielo que tiene grabadas las figuras de ataque.

Una vez evaporado completamente el solvente (luego de 4 hs aproximadamente) se retira la película de formvar de la superficie del hielo (Figura II.10 c) y se la coloca sobre un vidrio (Figura II.10.d) para su posterior observación en un microscopio óptico (Figura II.10.e). Como la película es muy delgada y está fuertemente adherida al hielo debemos despegarla cuidadosamente con la ayuda de pinzas intentando no romperla; y como una vez retirada tiende a arrugarse o doblarse sobre sí misma la sujetamos al vidrio desde los extremos con cinta.

La Figura II.11 muestra distintos ejemplos de réplicas con figuras de ataque obtenidas siguiendo el método descrito en muestras de diferentes ángulos de desorientación Ψ .

b) *Réplica para el estudio de la geometría del groove*: luego de que el proceso de obtención de la muestra bicristalina (descrito anteriormente) resulta exitoso, es decir que los granos del bicristal tengan la orientación cristalográfica deseada y que el plano del BG sea perpendicular a la superficie libre, procedemos a su preparación para obtener la réplica de la superficie donde se forma el groove que luego analizaremos con un microscopio confocal. Dentro de la cámara frigorífica a -18°C (o a -5°C) se corta la muestra semiesférica con sierra circular para dejar la superficie plana y luego se la pule con micrótomo, se determina con polaroids cruzados la posición del BG y se la marca en el

vidrio portamuestras. Volvemos a pulir y la colocamos dentro de una caja con silicagel (Figura II.12 a, b y c) para favorecer el grooving por evaporación (ver sección II.3),

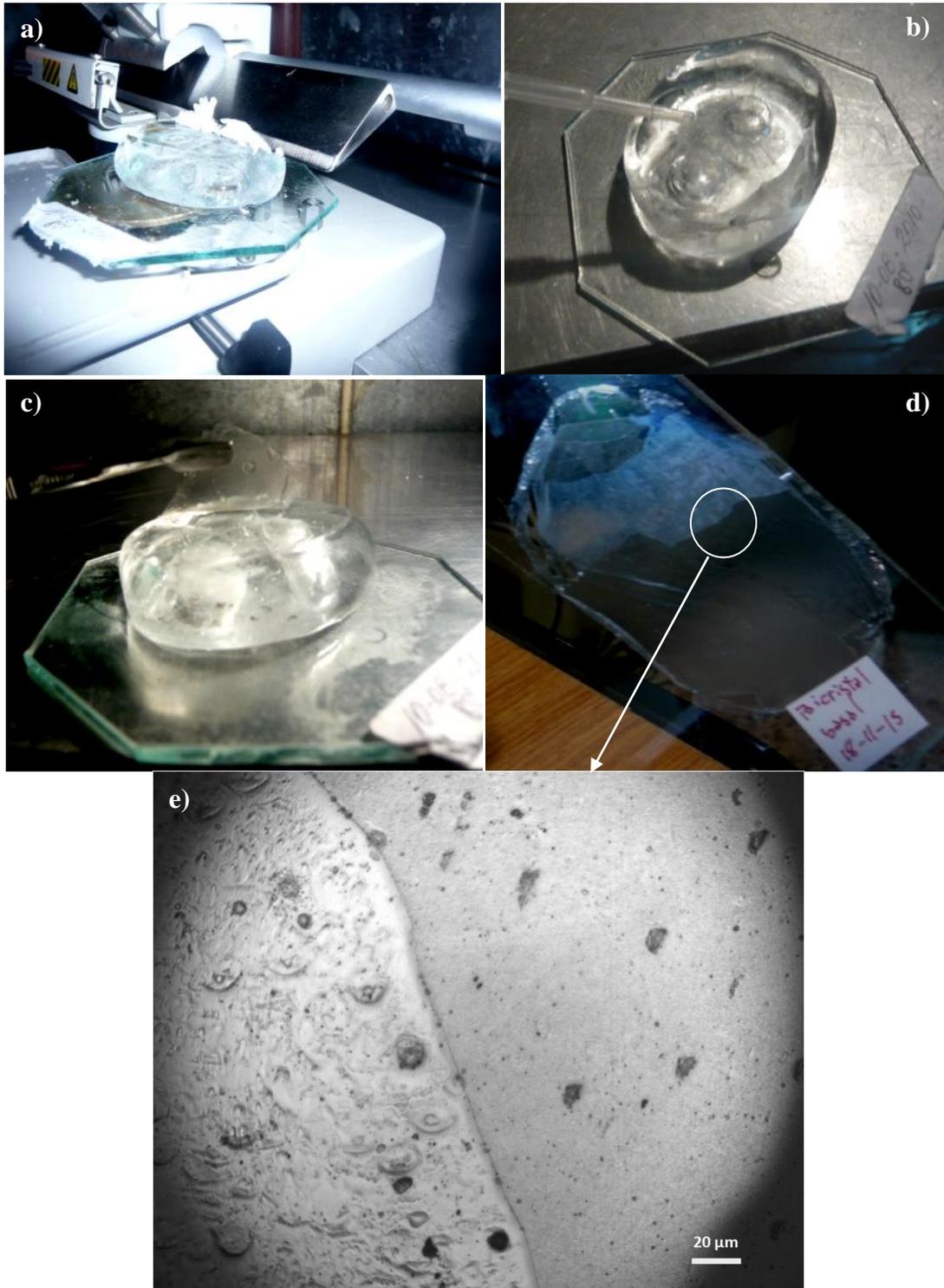


Figura II.10. Procedimiento para la obtención de la réplica plástica: a) pulimos la muestra con micrótopo, b) aplicamos formvar, c) retiramos la película plástica, d) réplica adherida al vidrio, e) imagen microscópica de la réplica, el pequeño segmento que se observa en la parte inferior derecha indica la escala y corresponde a 20 μm

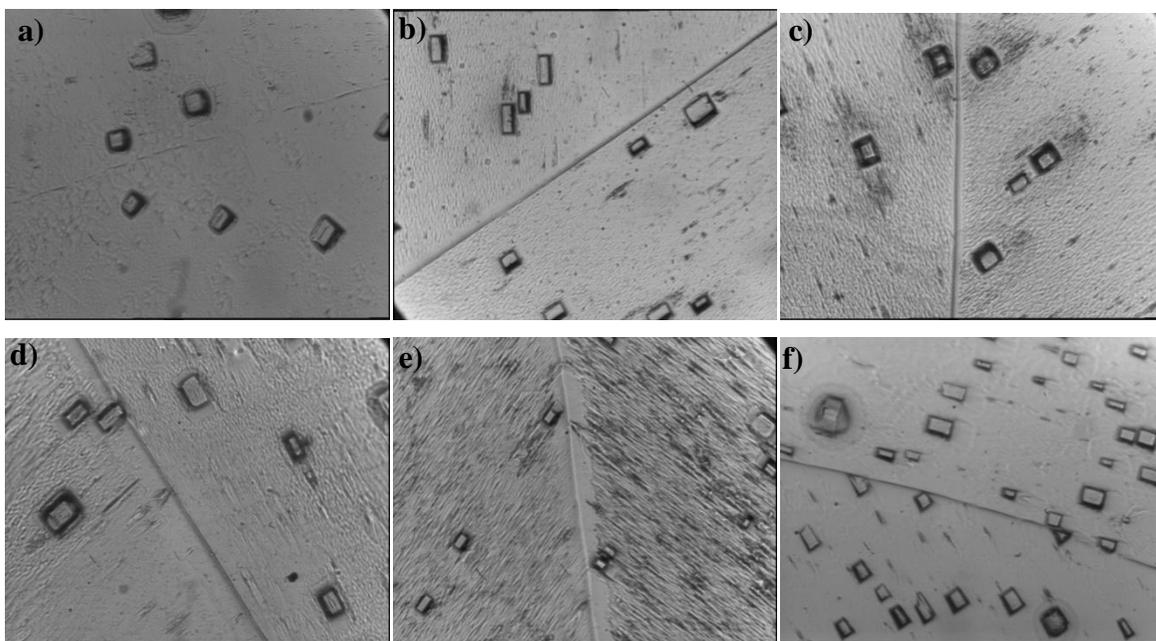


Figura II.11: Imágenes de distintas réplicas con figuras de ataque para determinar la orientación cristalina. a) y b) $\Psi = 60^\circ$. c) $\Psi = 70^\circ$, d) $\Psi = 80^\circ$, e) $\Psi = 90^\circ$ y f) $\Psi = 40^\circ$

y todo esto se introduce en un termo dentro de la cámara frigorífica (Figura II.12 d) donde se mantiene fija la temperatura ya sea a -18°C o -5°C . Luego de tres horas a temperatura constante, tiempo al que llamamos de *templado* o *recocido*, se cubre la superficie de interés con 0,5 ml de la solución de formvar al 4%, dentro de un anillo de acrílico de 1,5 cm de diámetro, a la misma temperatura de la muestra (Figura II.12 e), y volvemos a introducir la muestra en el termo para secar el solvente. Luego de 24 hs se retira el anillo con la película plástica lista para ser medida. Este procedimiento asegura que, por aplicar idéntico volumen de solución, el tiempo de secado es igual para todas las muestras, por lo que el ataque químico es el mismo; de la misma manera por la temperatura constante el ataque térmico también es igual para todas las muestras. Por lo tanto las diferencias observadas en las mediciones serán debidas exclusivamente a diferencias entre las muestras.

Cuando evapora el solvente la película plástica queda adherida a la superficie del hielo y al anillo a lo largo de su perímetro, lo cual facilita la extracción de la réplica ya que al quitar el anillo, con una leve palanca, sale con la película adherida quedando como un tambor (Figura II.12 f), reduciendo el esfuerzo sobre el material plástico que queremos analizar.

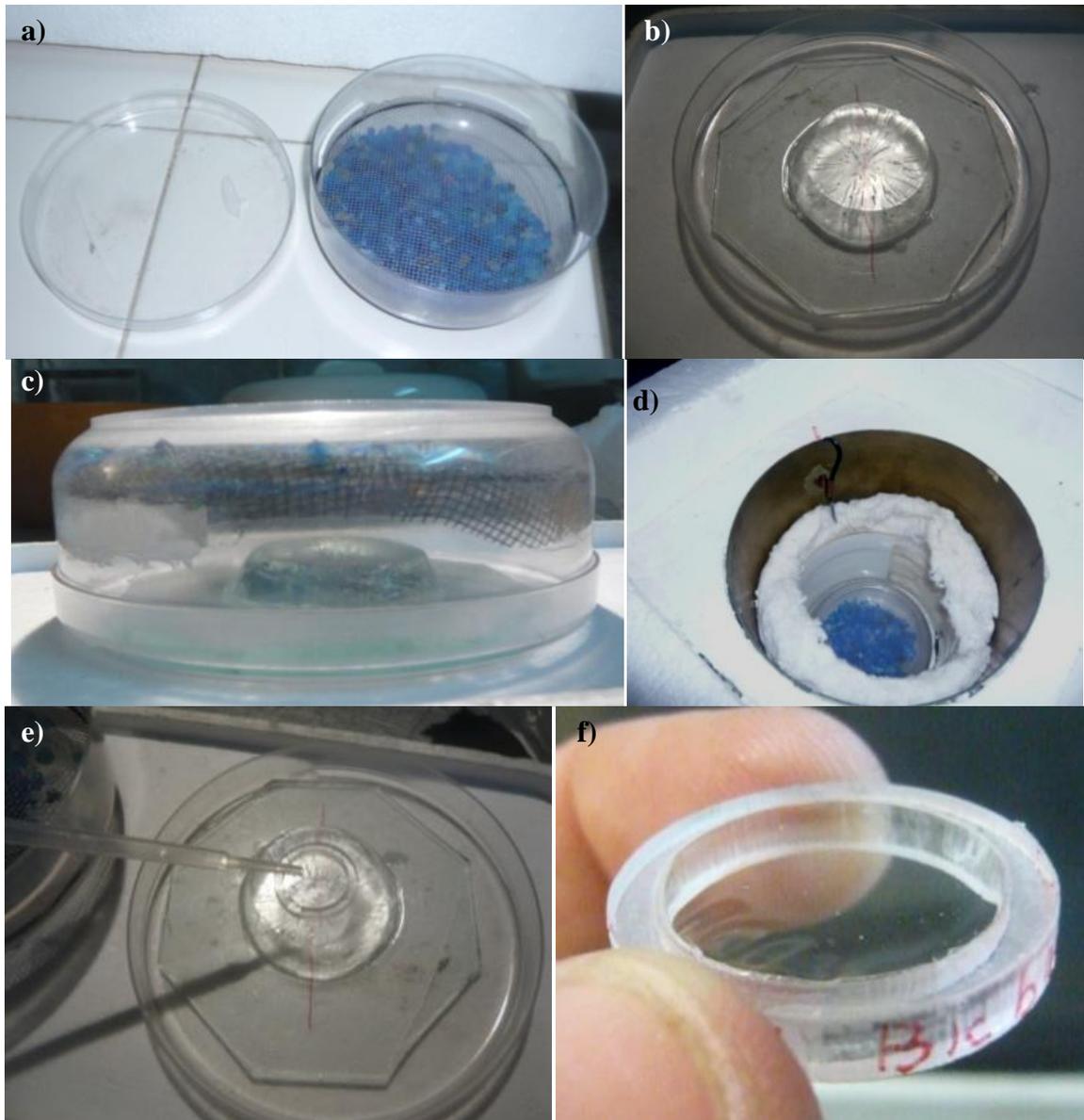


Figura II.12. a) Celda para templar las muestras y favorecer la evaporación con silicagel, b) muestra pulida con el plano del BG marcado en el portamuestras, lista para ser templada, c) muestra dentro de la celda, d) celda dentro del termo, e) aplicación de formvar al 4% dentro del anillo luego de tres horas de templado, f) detalle del anillo con la réplica plástica

II.5 Análisis de las réplicas.

Para determinar las características morfológicas del groove como su ancho y profundidad se analizaron las réplicas con distintas metodologías que fueron mejorando con la utilización de nuevos equipos:

a) *Estereometría*. La primera de las técnicas utilizadas fue el método conocido como *estereometría* [114, 115] que permite, entre otras capacidades, calcular las alturas relativas

de las protuberancias o huecos superficiales a través de dos fotografías (llamadas *par estéreo*) tomadas con un microscopio óptico convencional, a distintos ángulos fijos, basado en el hecho de que los cambios en los niveles de grises de las imágenes están relacionados fundamentalmente con los cambios en la pendiente y no con cambios en la altura. La primera etapa para obtener los datos de altura consiste en encontrar los correspondientes valores de disparidad (paralaje) entre las dos imágenes de un par estéreo. El principal problema de esta técnica yace en la dificultad de obtener rápidamente, para la imagen completa, valores de disparidad confiables, es decir, encontrar los puntos coincidentes en ambas imágenes. Esta dificultad se salva utilizando el programa EZEImage que, a través del algoritmo de Sun [116] nos da el grado de correlación entre los puntos seleccionados. Para utilizar correctamente el programa y obtener valores correctos de altura uno de los cuidados a tenerse en cuenta es que el eje de inclinación de la muestra o eje de tilt debe ser perpendicular al eje óptico y el centro de la imagen deberá ser el punto eucéntrico. Esto permite que los puntos correspondientes estén sobre la misma línea barrida en las imágenes del par estéreo. En función de esto se diseñó una plataforma portamuestras giratoria que se adaptó al objetivo de nuestro microscopio óptico con ángulos de tilt de $\pm 13,5^\circ$ (Figura II.13).

Los resultados preliminares de las alturas, medidas en réplicas plásticas realizadas en esta ocasión con Formvar al 4%, presentaron en algunos casos grandes variaciones dentro de un mismo sector del groove, por lo que fue necesario corroborar los datos. Para ello realizamos mediciones sobre un surco realizado en acrílico que se asemeja a la geometría que necesitamos medir en la superficie de los hielos, y las comparamos con el valor obtenido, sobre el mismo surco, con un rugosímetro de alta resolución (Talysurf i120). El perfil que resulta con este último método se muestra en la Figura II.14 con una profundidad de $(14,2 \pm 0,1) \mu\text{m}$.

Nuestras mediciones con estereometría resultaron, al igual que en la gran cantidad de análisis previos, con incertezas del orden de las dimensiones del surco. Era necesario mejorar la técnica o cambiar por una más precisa.

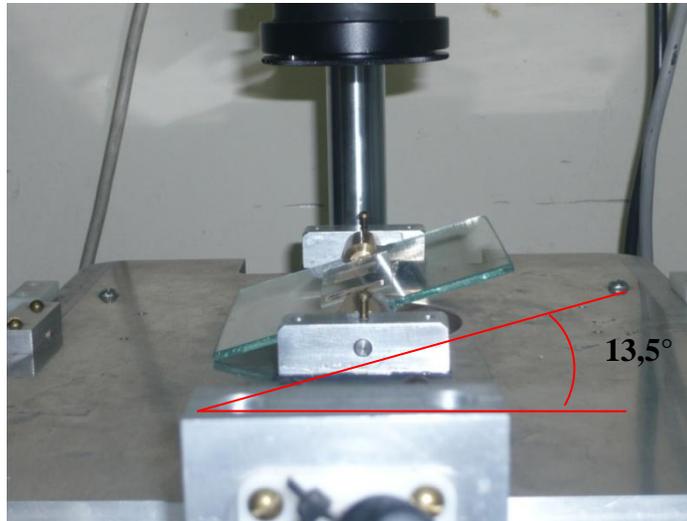


Figura II.13: Portamuestras giratorio ubicado en el eje óptico del microscopio

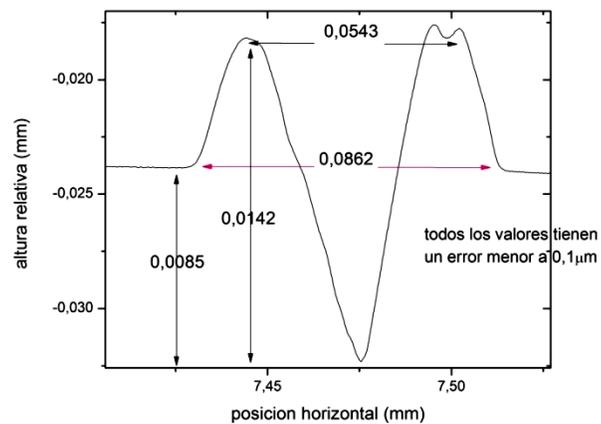


Figura II.14: Perfil de un surco realizado en acrílico medido con rugosímetro

b) *Rugosímetro*. El segundo método de análisis fue utilizando un rugosímetro o palpador (TR200 de Time Group Inc.) la forma en que estos instrumentos miden es a través de una aguja palpadora que percibe las deformaciones en superficie y las transforma en señales eléctricas, por medio de un capacitor variable o un material piezoeléctrico que se deforma elásticamente.

c) *AFM*. Para el tercer método de análisis utilizamos un microscopio de fuerza atómica (en inglés Atomic Force Microscope -AFM). La microscopía de fuerza atómica es una de las técnicas dedicadas a la caracterización de superficies a escala nanométrica, basada en los conceptos desarrollados por Binning y Roher [117-119].

Básicamente consiste en la obtención de imágenes topográficas de una superficie plana, por medio de una punta que la recorre y la va “barriendo” manteniendo controlada la distancia entre la superficie y la punta. Los átomos en el extremo de la punta experimentan una fuerza muy débil debido al solapamiento de sus orbitales electrónicos con los de los átomos de la superficie de la muestra. Esta fuerza sobre la punta produce una deflexión del cantiléver que puede ser medida con detectores ópticos, capacitivos o de efecto túnel (Figura II.17). La imagen topográfica obtenida corresponde a los valores de altura medidos $z(x,y)$. Cada valor de altura está asociado a un par de coordenadas (x,y) de la superficie, y la imagen puede describirse por una matriz. La validez y precisión de las propiedades de la superficie alcanzadas vía AFM están influenciadas por factores determinantes como la punta, el tipo de barrido y el procedimiento de análisis de datos, entre otras.

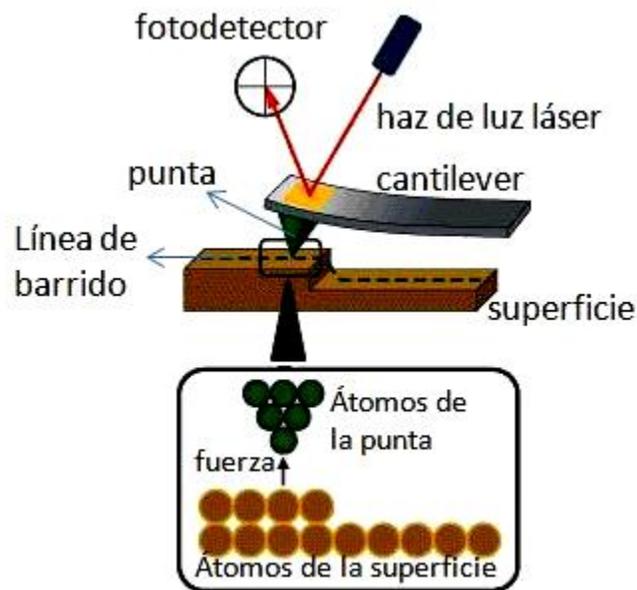


Figura II.17: Esquema de funcionamiento de un AFM.

Las puntas usadas para los barridos sobre nuestras réplicas tienen un diámetro de 10 nm, que permiten alcanzar incertezas del orden de los nanómetros en las medidas de las alturas (o profundidades). Los modos de barrido posibles son tres: contacto con la

superficie, no contacto con la superficie, y un modo intermedio o intermitente en el que la punta va “saltando” sobre la superficie entre posiciones de contacto y no contacto. Para evitar daños tanto de las muestras como de las puntas y obtener un mejor detalle de la superficie se operó en el modo intermitente.

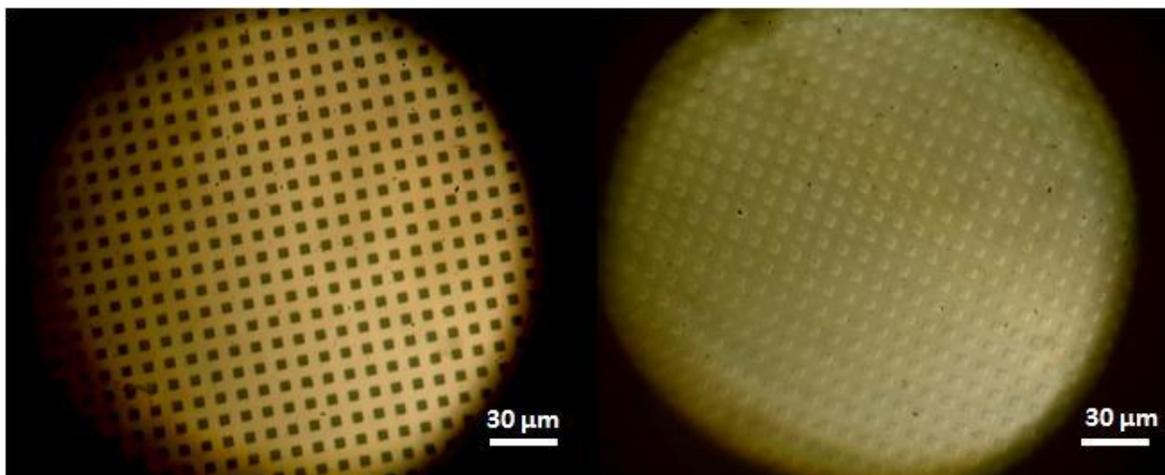


Figura II.18: Izquierda fotografía de la grilla tomada con un microscopio con magnificación 10x. Derecha: fotografía de la réplica de la grilla con idéntica magnificación.

En primer lugar se procedió a verificar con AFM la calidad de nuestras réplicas de formvar 4%. Para ello se utilizó una grilla de calibración de silicio que es un arreglo periódico de prismas de base cuadrada de $5\ \mu\text{m}$ de lado y $120\ \text{nm}$ de altura separados $5\ \mu\text{m}$ entre sí, a la cual se le tomó una réplica tal cual lo hacemos con las superficies de los hielos (Figura II.18). Luego se adquirieron las imágenes respectivas con AFM (Figura II.19 a y b), y de ellas se extrajeron los perfiles. El perfil de la grilla corresponde al sector comprendido entre 2 prismas similar a un hueco entre 2 cajones (Figura II.19 c), el otro perfil es el de un prisma de la réplica correspondiente a un cajón en la grilla (Figura II.19 d). Como puede notarse la imagen de la grilla por AFM es más nítida que su equivalente en formvar. De los perfiles extraídos notamos que la réplica está más delgada (Figura II.20) lo que puede ser debido al esfuerzo realizado sobre la réplica para despegarla de la grilla o a la viscosidad propia de la solución formvar al ocupar los cajones de la grilla; sin embargo tanto la altura como las pendientes se mantienen similares. Por lo tanto podemos decir que el formvar al 4% en 1-2 dicloroetano reproduce fielmente la superficie que replica.

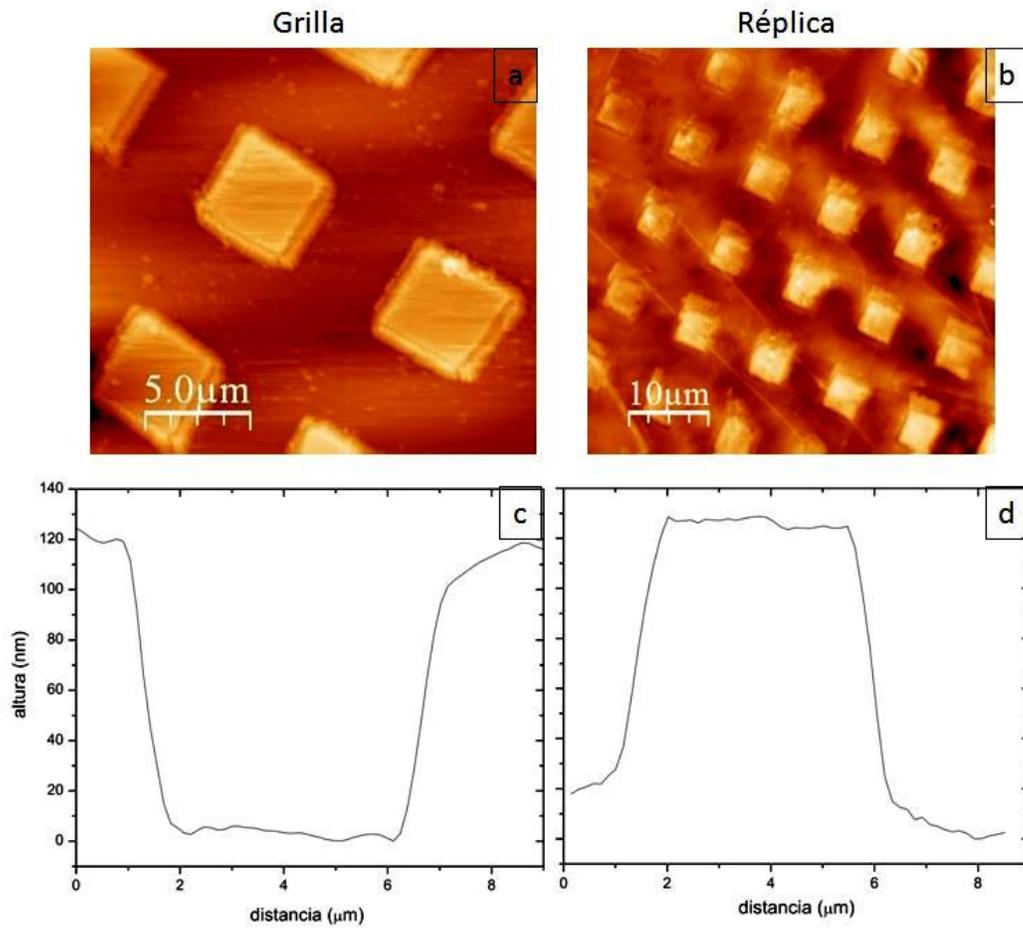


Figura II.19: a) y b) Imágenes obtenidas con AFM de la grilla de calibración y de su réplica en formvar respectivamente, c) perfil de un cajón de la grilla y d) perfil de un escalón de la réplica.

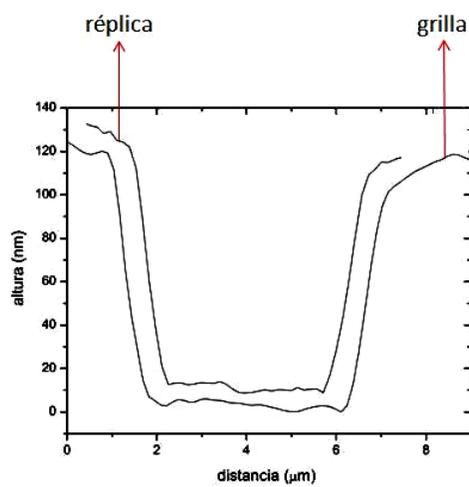


Figura II.20: Superposición de las Figura II.19 c y d, de la grilla y su réplica.

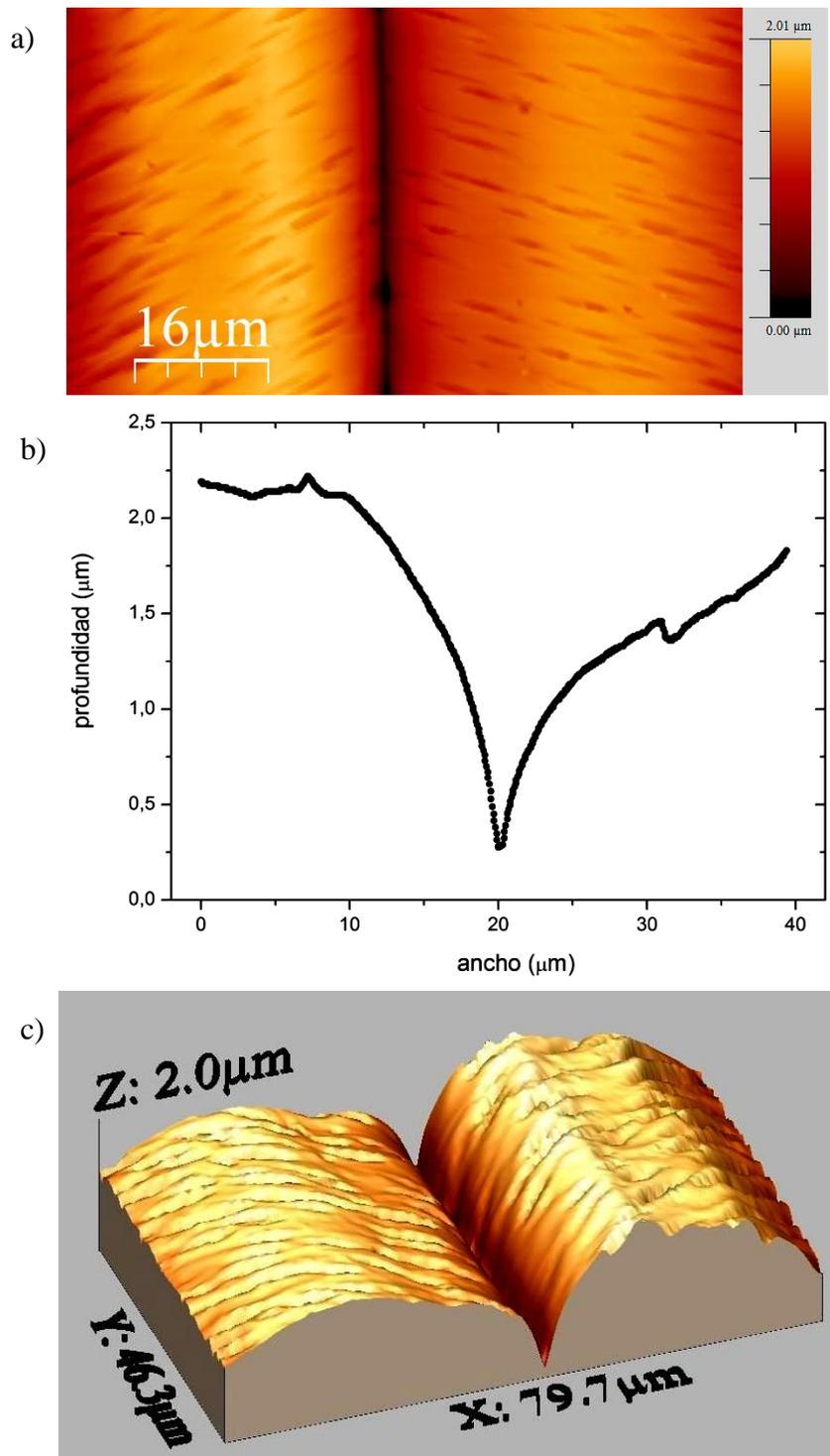


Figura II.21: a) Imagen tomada con el AFM Bruker para la muestra $\langle 1\bar{1}00 \rangle / 40^\circ$, b) perfil extraído de una línea horizontal de la imagen anterior, c) representación tridimensional de a).

Se utilizaron 2 equipos AFM diferentes, el primero de ellos marca Nanonics, modelo “Multiview 2000”, y el segundo marca Bruker modelo “Innova” y se realizaron numerosas

mediciones con ambos instrumentos, un ejemplo de imagen obtenida se muestra en la Figura II.21.

La principal dificultad encontrada fue la fuerte dependencia de la imagen obtenida con la punta utilizada, tanto para un mismo equipo, como entre equipos distintos, lo que hace muy difícil la reproducibilidad de los resultados. También los largos períodos de tiempo que lleva una medición debido no sólo al tiempo de barrido propiamente dicho, sino también a la puesta a punto previa del equipo con la optimización de los parámetros para la obtención de una buena imagen (velocidad de barrido, integración, diferencial, etc.), además del hecho de que las muestras que de más de $6\ \mu\text{m}$ de altura no pueden ser medidas ya que superan el alcance del instrumento en el caso del Brucker, y de que en algunos casos réplicas se rayan o rompen por el contacto con la punta, fueron las causas por las que intentamos otra técnica de medición, que en ese momento ya estaba disponible: la microscopía confocal.

II.5.1 Microscopio Confocal: Un microscopio confocal es un microscopio convencional al cual se le incrementa la resolución bloqueando la luz proveniente de planos diferentes al plano focal, esto se logra mecánicamente interponiendo pequeños orificios al paso del haz de luz llamados pinholes (Figura II.22); de esta manera se alcanza una mayor discriminación en profundidad (*depth discrimination*), reduciendo la altura z del plano imagen o sección óptica, ganando así mayor nitidez y contraste en la imagen resultante. A medida que el diámetro del pinhole se agranda, la cantidad de luz que puede bloquear disminuye y la sección óptica aumenta; en el límite cuando no se usa pinhole, el seccionamiento óptico desaparece y la imagen se hace equivalente a la de un microscopio convencional.

El seccionamiento óptico es el que permite la adquisición de distintas imágenes para valores de z muy próximos entre sí, lo cual es logrado con movimientos mecánicos que permiten pasos de decenas de nanómetros y, a partir de una pila o conjunto de secciones ópticas, realizar una reconstrucción tridimensional de lo observado (Figura II.23).

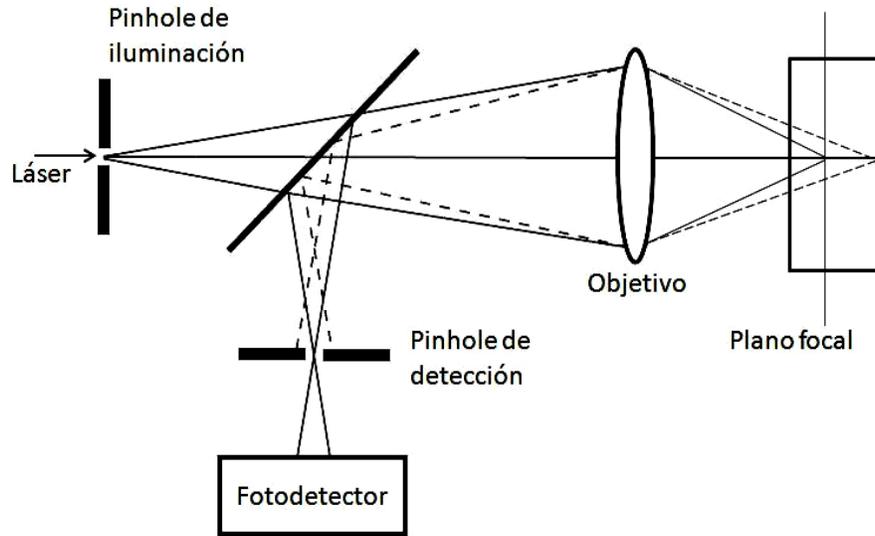


Figura II.22: Esquema de un microscopio confocal. Puede notarse que los haces de luz provenientes de un plano diferente al plano focal no llegan al detector gracias al pinhole de emisión

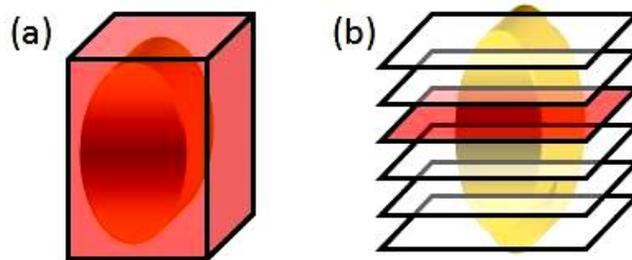


Figura II.23: Seccionamiento óptico: a) el microscopio convencional toma la imagen de un volumen grande del que se recibe toda la iluminación, b) el confocal permite tomar la imagen de una sección delgada del volumen iluminado llamada sección óptica.

En la microscopía confocal de reflexión la imagen es formada por el reflejo del láser que incide sobre la superficie de la muestra y no con la luz que proviene de la muestra (fluorescencia) como ocurre en la microscopia confocal convencional. Empleando la reflexión es posible obtener la topografía del material semejante a lo que sería una imagen obtenida en un microscopio electrónico de barrido, con la gran ventaja de que no es necesario realizar una preparación previa de la muestra con baños metálicos o vacíos. Si la muestra es capaz de reflejar el láser entonces es posible de obtener su topografía.

La microscopía confocal de reflexión es un método no destructivo en la adquisición de imágenes y ha ido ganando terreno en los últimos años en el estudio de superficies de materiales opacos, duros o semiduros. Las muestras a observar no necesitan un tratamiento previo por lo que representa un aspecto muy atractivo para materiales cuyo procesamiento

previo afecta directamente el parámetro que se pretende analizar o simplemente porque evita la adulteración de la muestra.

El microscopio confocal de reflexión usado fue un Olympus Lext OLS4000 3D (Figura II.24), emplea un láser de corta longitud de onda (405 nm) que, combinado con precisos movimientos motorizados del barrido del lente objetivo y de eliminación mecánica de luz proveniente de planos desenfocados, permite obtener imágenes de alta resolución lateral (120 nm) y axial (10 nm). Configurado correctamente, un microscopio confocal de reflexión puede servir como un perfilómetro óptico sin contacto aunque con mayor resolución.

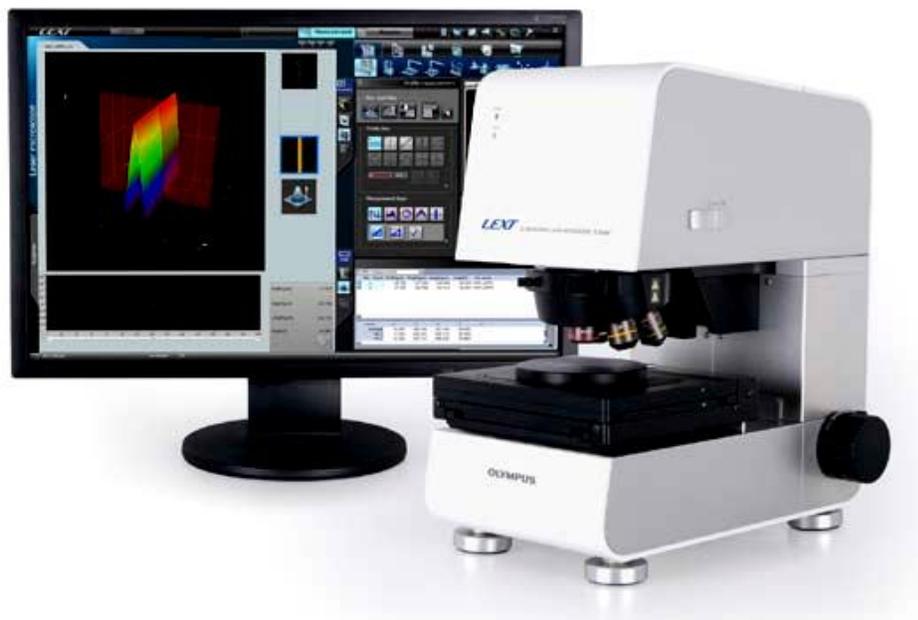


Figura II.24: Microscopio Confocal Olympus OLS4000

El microscopio confocal de reflexión toma dos imágenes en cada adquisición 3D, la imagen del reflejo del láser sobre la muestra (imagen confocal) y la imagen a color de la muestra adquirida por una cámara digital. La información topográfica de la imagen está contenida en la imagen confocal, que está formada por la pila de imágenes, como se explicó antes.

El procedimiento seguido para la determinación de los ángulos diedros (θ) a partir de la topografía de la réplica es el siguiente: primero se realiza una fotografía completa, que es un mosaico compuesto de varias imágenes de la muestra con un objetivo de 5x donde se

puede observar todo el groove (Figura II.25). Luego seleccionamos las distintas zonas donde mediremos el detalle de la geometría de la superficie. En cada zona se toman imágenes con una lente objetivo de 50x con pasos de 60 nm de movimiento axial (en z). En cada imagen el láser barre una determinada cantidad de área de la muestra y la intensidad reflejada es llevada a los píxeles finales seleccionados en los parámetros de adquisición. La imagen confocal final es en blanco y negro la que puede posteriormente ser pseudocoloreada con diferentes gradientes o tonalidades de colores y brillos. En la Figura II.26 podemos ver la imagen tridimensional de la réplica plástica del groove de una muestra y su proyección plana obtenidas de acuerdo con el procedimiento explicado.

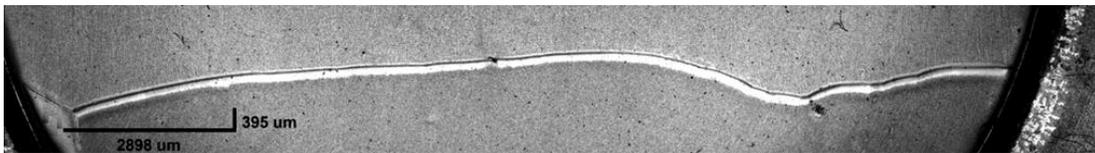


Figura II.25: Imagen completa del “groove” donde pueden apreciarse los cambios de inclinación α .

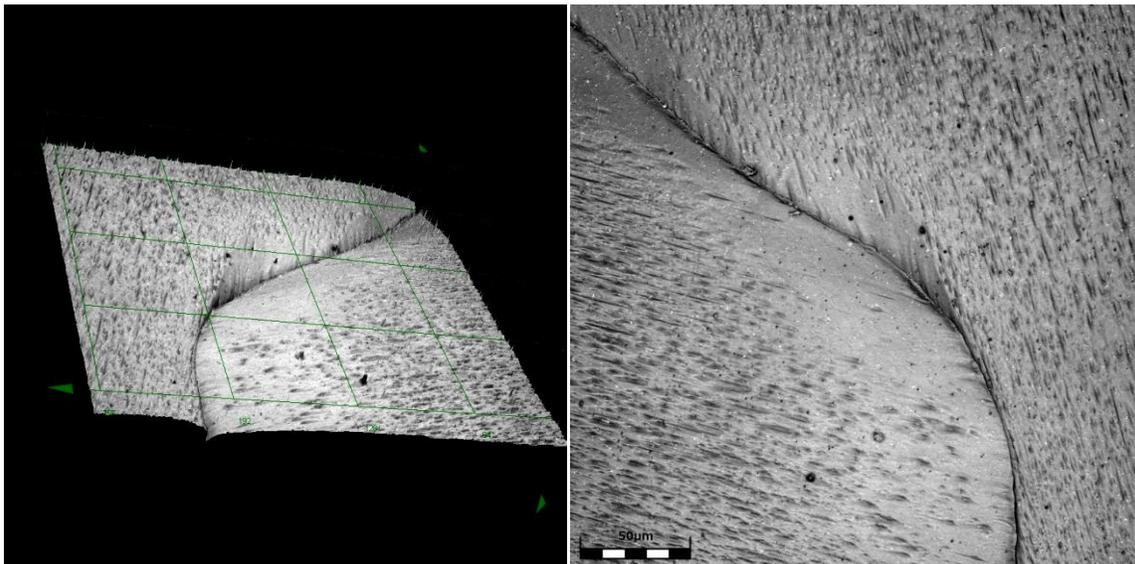


Figura II.26: Izquierda, imagen 3D de una réplica, está invertida para apreciar la forma de la superficie del hielo Derecha, proyección plana de la imagen izquierda.

El software permite trazar una línea a lo largo de cualquier dirección dentro de la imagen plana de la Figura II.26 (derecha) y obtener su perfil en alturas (Figura II.27). A partir de los perfiles podemos determinar el valor del ángulo diedro θ ec (I.19), que es la magnitud necesaria para el cálculo de la energía. El método adoptado para el cálculo de θ

consiste en determinar las pendientes de cada uno de los costados del groove, haciendo dos ajustes lineales (Figura II.28).

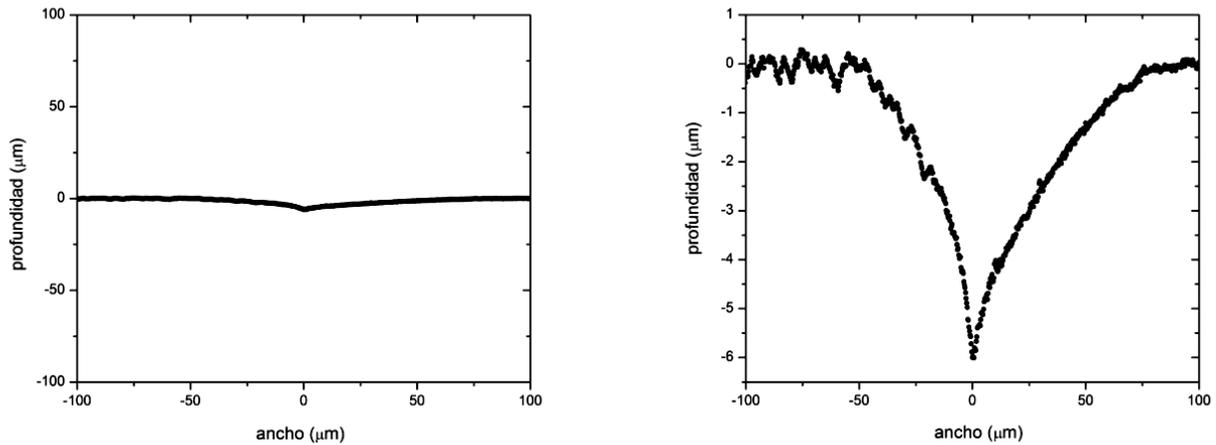


Figura II.27: Izquierda: Perfil del groove con idénticas escalas horizontal y vertical, lo que nos da una idea de su apariencia real. Como puede verse se trata de una pequeña hendidura en la superficie. Derecha: El mismo perfil con la escala vertical ajustada para observar el detalle de la geometría del groove.

Para la determinación del ángulo de desorientación cristalina (Ψ) y el ángulo de inclinación (α) se utilizan las fotos de las réplicas obtenidas de acuerdo al método descrito en II.4. Si bien ya tenemos una estimación Ψ , puesto que se movieron las manivelas de la celda de crecimiento al generar las muestras (sección II.2), la medición se realiza sobre la imagen siendo Ψ el menor de los ángulos que forman los ejes \vec{c} sobre el plano prismático de ambos granos. Al ángulo de inclinación α lo definimos como aquel que se forma entre el BG y la bisectriz de Ψ (ver Figura II.29). En la Figura II.30 al igual que en la Figura II.25 y la Figura II.26 puede verse otro ejemplo de cómo el BG va cambiando su inclinación.

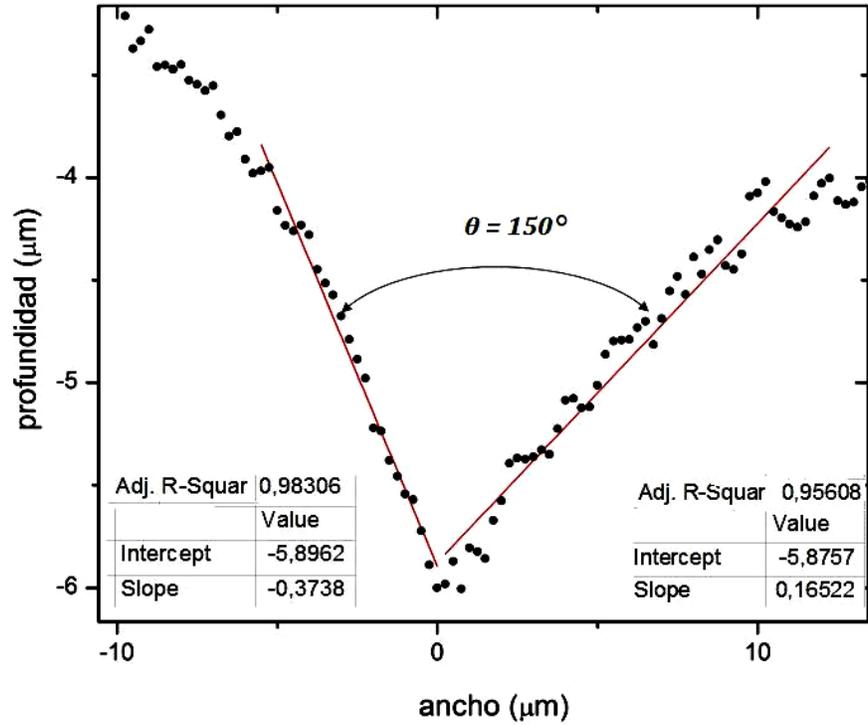


Figura II.28: Detalle del cálculo del ángulo diedro θ . La figura muestra un acercamiento de la Figura II.27 derecha, donde se ven los puntos próximos al vértice del groove que se utilizan para el ajuste. En las tablas insertadas se observan a modo ilustrativo los datos del ajuste lineal para cada uno de los costados del groove.

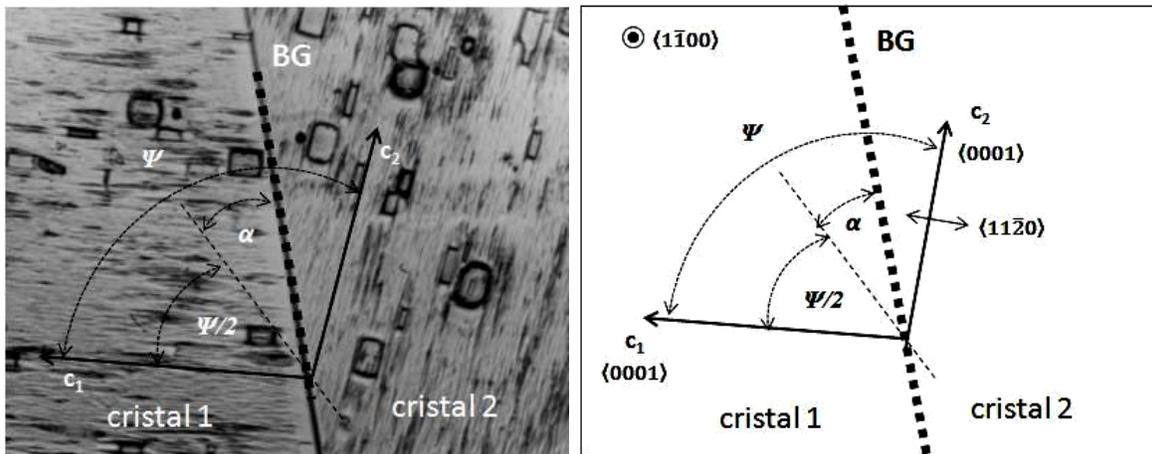


Figura II.29: Muestra con BG $\langle 1\bar{1}00 \rangle / 80^\circ$. Izquierda: fotografía de la réplica plástica en donde las figuras de ataque nos indican las orientaciones cristalinas y el BG. Derecha: Representación esquemática en la que se indican los ángulos Ψ y α ; c_1 y c_2 correspondientes a los ejes $\langle 0001 \rangle$ de cada cristal y el eje común $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ perpendicular al plano de la figura. Los ejes prismáticos $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ son perpendiculares a $\langle 0001 \rangle$ y están en el mismo plano.

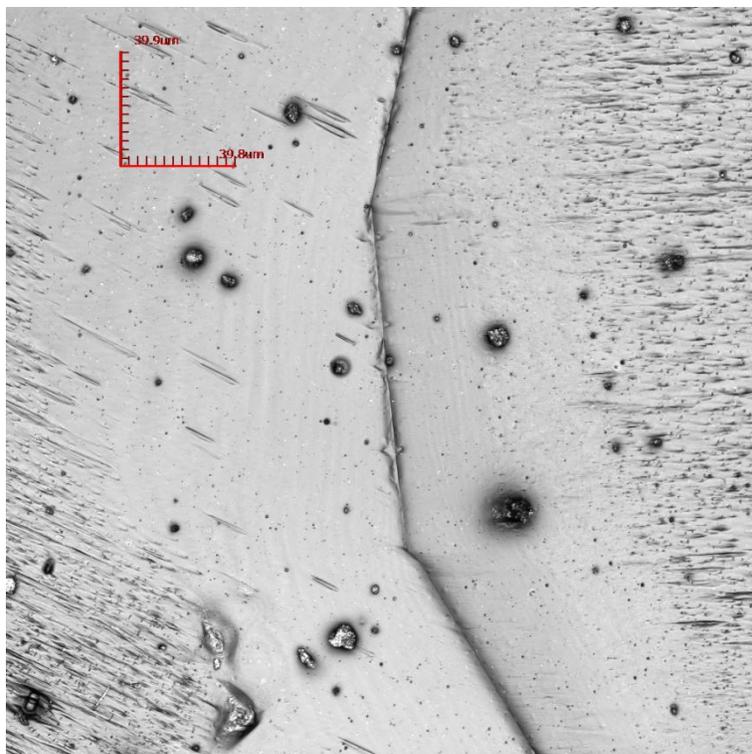


Figura II.30: Imagen del groove mostrando distintos ángulos de inclinación α , en una zona de la muestra $\langle 1\bar{1}00 \rangle / 30^\circ$. (La escala indica $39,8 \mu\text{m}$)

A los fines de optimizar la calidad de las réplicas se probaron 2 solventes distintos para el Formvar al 4%, 1-2 dicloroetano y cloroformo. Elegimos una muestra de hielo puro con $\Psi = 60^\circ$ para ser replicada en idénticas condiciones (a -18°C y con 3 hs de templado) con ambas soluciones y se determinó el ángulo diedro θ para cada caso. Los resultados pueden verse en la Tabla II.2 y no se observan diferencias significativas. Sin embargo la réplica en 1-2 dicloroetano es más delgada y transparente que la de cloroformo, lo cual permite tomar mejores imágenes con el microscopio confocal; por esta razón todas las réplicas se hicieron en 1-2 dicloroetano.

Tabla II.2. Valores de θ obtenidos de la misma muestra a partir de réplicas de formvar en 1-2 dicloroetano y cloroformo

1-2 dicloroetano	Cloroformo
$154 \pm 2^\circ$	$158 \pm 2^\circ$

III.

RESULTADOS

Se determinó la energía relativa del BG para una serie de bicristales de hielo del tipo tilt $\langle 1\bar{1}00 \rangle / \Psi$, en muestras puras y contaminadas con cloruro de potasio (KCl), para valores de Ψ desde 10° a 90° , para dos temperaturas de templado -18°C y -5°C ; y en particular la dependencia de la energía relativa del BG con la inclinación para dos desorientaciones $\Psi=60^\circ$ y $\Psi=45^\circ$.

Como se muestra en la Figura II.25 para cada muestra, la réplica del groove obtenida mide más de un centímetro de longitud, por lo tanto se extraen por muestra las imágenes confocales necesarias para poder registrar todos las inclinaciones α distintas; y de cada imagen confocal los perfiles para determinar el ángulo diedro θ que le corresponde a cada α , para una misma desorientación Ψ . De acuerdo con lo dicho los ángulos α y Ψ se midieron sobre las imágenes con el software ImageJ haciendo estadística sobre un total de entre 15 y 20 mediciones de ángulos sobre una misma réplica. La desviación estándar resultó de 1° para todos los casos. Los valores de Ψ y α analizados se muestran en la tablas AI.1 a 3 del apéndice A1.

III.1. Muestras puras.

En esta sección se presentan los valores de γ_{BG}/γ_S para muestras bicristalinas puras templadas durante 3 hs a -18°C y -5°C para Ψ entre 10° y 90° .

- Templadas a -18°C . Los valores de energía relativa γ_{BG}/γ_S a -18°C con su correspondiente desviación estándar, obtenidos de la ec. (I.19), se muestran en la Figura III.1. Podemos ver que el rango de valores de energía relativa oscila entre 0,05 y 1,55. También se observan muchos puntos medidos correspondientes a la misma orientación Ψ , y a la vez para cada Ψ una gran dispersión en los valores de γ_{BG}/γ_S que no se puede atribuir a los errores de medición. La cantidad de puntos medidos para cada Ψ depende de las inclinaciones (α) que presenta cada muestra, es decir de cuántas veces se curve el BG a

lo largo de su recorrido (ver por ejemplo la Figura II.25), y esa curvatura depende de la formación del bicristal particular.

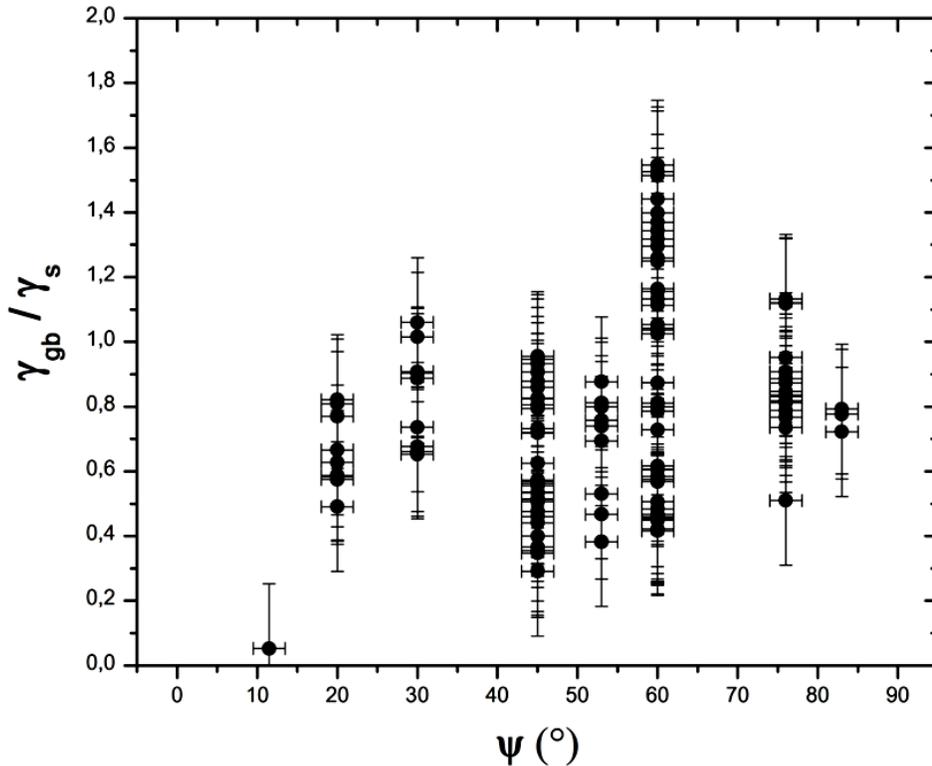


Figura III.1. Valores de γ_{BG}/γ_s para BG tilt $\langle 1\bar{1}00 \rangle/\Psi$ en muestras de hielo puro templadas a -18°C

Si agregamos en otro eje la variable de inclinación α del BG podemos observar el comportamiento de la energía para las desorientaciones con mayor dispersión, $\Psi = 60^\circ$ y $\Psi = 45^\circ$, en las figuras III.2 y III.3. La Figura III.2 muestra que los valores máximo y mínimo de la energía relativa resultan con una diferencia de 1 orden de magnitud. También en la Figura III.2 se observa un mínimo local en $\alpha = 0^\circ$ (BG simétrico), y para α a partir de 45° la gráfica muestra un comportamiento constante alrededor de $(0,5 \pm 0,1)$. El valor máximo está alrededor de los 30° . Este máximo tiene un valor de energía relativa de $(1,6 \pm 0,2)$

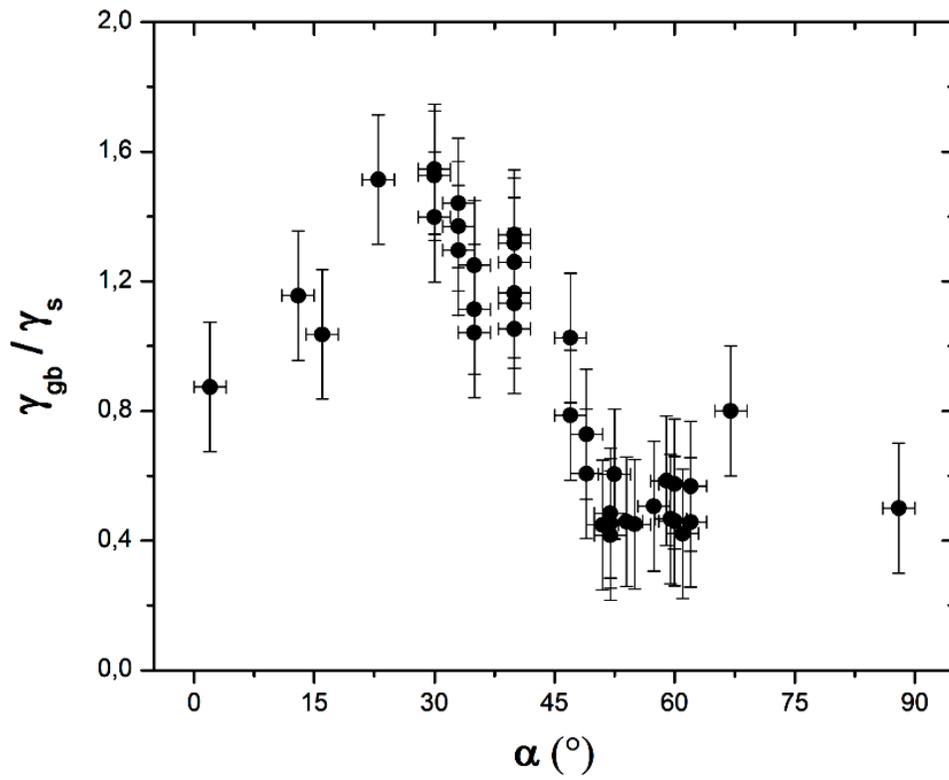


Figura III.2. Valores de γ_{BG}/γ_S como función de la inclinación α para un BG tilt $\langle 1\bar{1}00 \rangle/60^\circ$ en muestras de hielo puro templadas a -18°C

La Figura III.3 muestra un comportamiento muy similar al de la Figura III.2. La energía relativa del BG tiene un mínimo para $\alpha = 0^\circ$, y a partir de 45° es constante también alrededor de $(0,5 \pm 0,1)$. Para α entre 10° y 30° la gráfica tiene sus valores máximos y muestra una tendencia creciente y, si bien no tenemos los datos intermedios, podríamos suponer que alcanzaría un valor mayor alrededor de 20° .

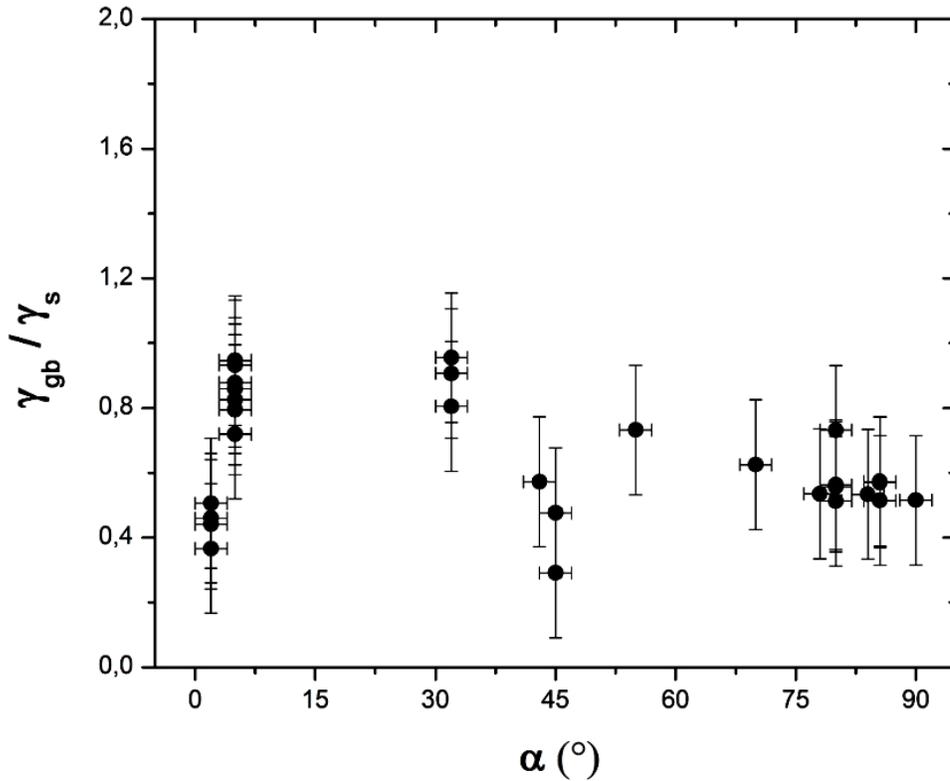


Figura III.3. Valores de γ_{BG}/γ_S como función de la inclinación α para un BG tilt $\langle 1\bar{1}00 \rangle / 45^\circ$ en muestras de hielo puro templadas a -18°C

- Templadas a -5°C . Los valores de energía relativa γ_{BG}/γ_S a -5°C con su correspondiente desviación estándar, obtenidos de la ec. (I.19) para otro conjunto de muestras, se presentan en la Figura III.4. A diferencia de lo mostrado en la Figura III.1 tenemos menor cantidad de puntos medidos para cada orientación, es decir que en este caso los BG se curvan menos por lo que tenemos menos valores de inclinación α . Ahora el rango de valores cubierto por las energías relativas va desde 0,07 a 1, un 63% menor que para -18°C , y oscilan aproximadamente alrededor de 0,5. Como puede notarse la

orientación $\Psi = 60^\circ$ es la que mayor cantidad de mediciones y mayor dispersión presenta.

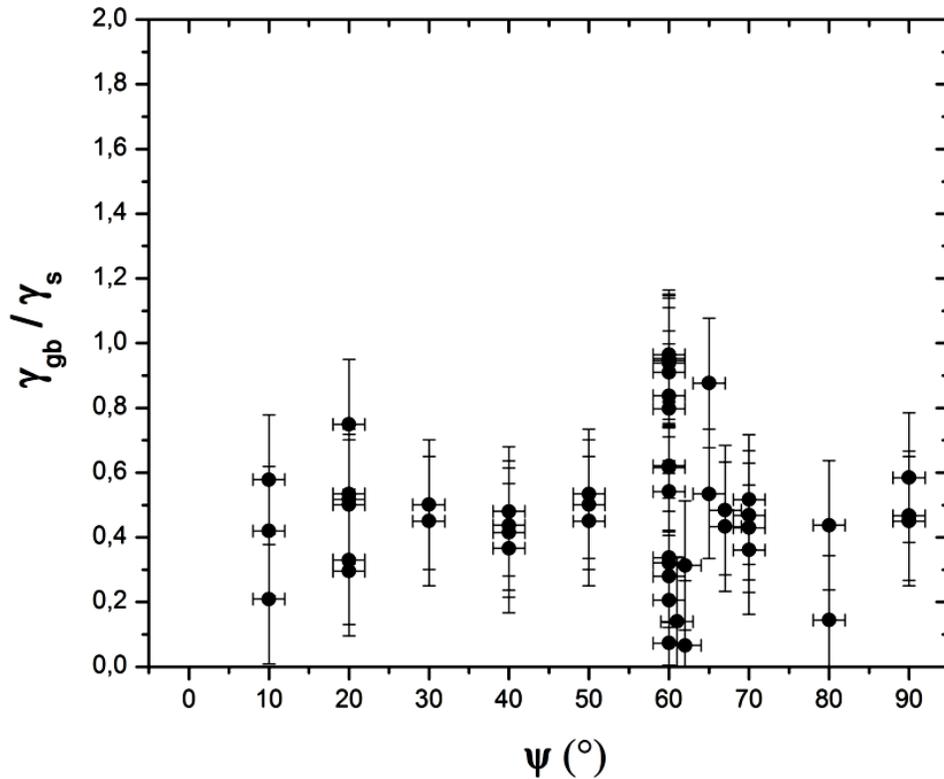


Figura III.4: Valores de γ_{BG}/γ_S para BG tilt $\langle 1\bar{1}00 \rangle/\Psi$ en muestras de hielo puro templadas a -5°C

En la Figura III.5 se presentan los valores de γ_{BG}/γ_S como función de α , para la muestra pura $\langle 1\bar{1}00 \rangle/60^\circ$. Podemos ver un comportamiento similar al de la Figura III.2 que corresponde también a una muestra con $\Psi = 60^\circ$ pero en este caso templada a -5°C , es decir muestra una tendencia creciente entre 15° y 30° y luego se estabiliza alrededor de un valor constante que en este caso es de $(0,2 \pm 0,1)$. Por lo tanto, para casi todas las inclinaciones los valores de energía relativa a -5°C son menores que los correspondientes a -18°C de la Figura III.2.

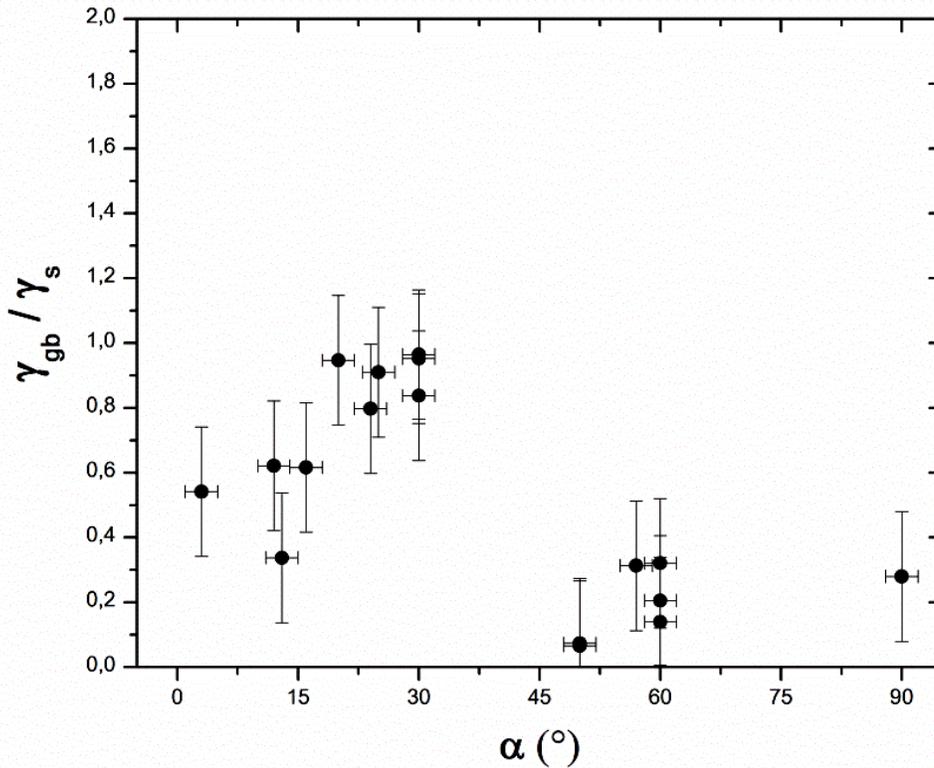


Figura III.5. Valores de γ_{BG}/γ_S como función de la inclinación α para un BG tilt $\langle 1\bar{1}00 \rangle/60^\circ$ en muestras de hielo puro templadas a -5°C

III.2. Muestras contaminadas con KCl.

Para analizar el efecto de los contaminantes sobre la geometría de la superficie y por lo tanto sobre la energía relativa, se doparon muestras con bordes de grano tilt $\langle 1\bar{1}00 \rangle/\Psi$ haciéndolas crecer a partir de soluciones acuosas con concentraciones de 1 y 10 $\mu\text{mol/L}$ de KCl de acuerdo con el método descrito en la sección II.3.

Los valores de energía relativa γ_{BG}/γ_S obtenidos de la ec. (I.19), para muestras con 1 $\mu\text{mol/L}$ de KCl templadas a -18°C con su correspondiente desviación estándar en función de la desorientación, se presentan en la Figura III.6. En este nuevo conjunto extenso de datos podemos notar, al igual que para los casos puros a -18 y -5°C , la marcada dispersión para cada ángulo de desorientación Ψ , (a pesar de que esta serie no está completa por la ausencia de $\Psi = 20^\circ, 80^\circ$ y 90°). Sin embargo, no se observa un cambio significativo del

rango de valores de energía relativa para cada desorientación respecto de su equivalente puro a -18°C , salvo para $\Psi = 60^{\circ}$.

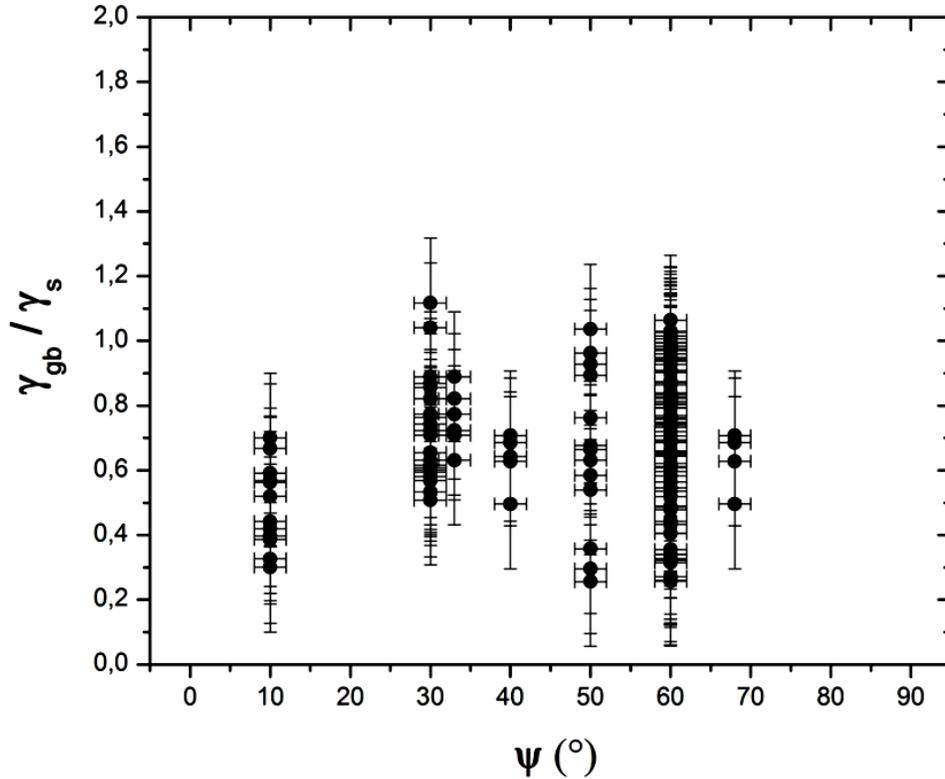


Figura III.6: Valores de γ_{BG}/γ_S para BG tilt $\langle 1\bar{1}00 \rangle/\Psi$ en muestras de hielo contaminadas con $1 \mu\text{mol/L}$ templadas a -18°C

En la Figura III.7 se muestran los valores de energía relativa γ_{BG}/γ_S en función de α para muestras con $1 \mu\text{mol/L}$ de KCl templadas a -18°C , para $\Psi = 60^{\circ}$. Puede observarse que las variaciones de la energía relativa con α tienen el mismo comportamiento que para las muestras puras, creciente entre 15° y 30° y luego a partir de 45° estabilizándose alrededor de un valor constante que en este caso es de $(0,7 \pm 0,1)$, comparable con el que presenta la muestra similar con $\Psi = 60^{\circ}$, pura a -18°C y sensiblemente mayor que para la misma a -5°C .

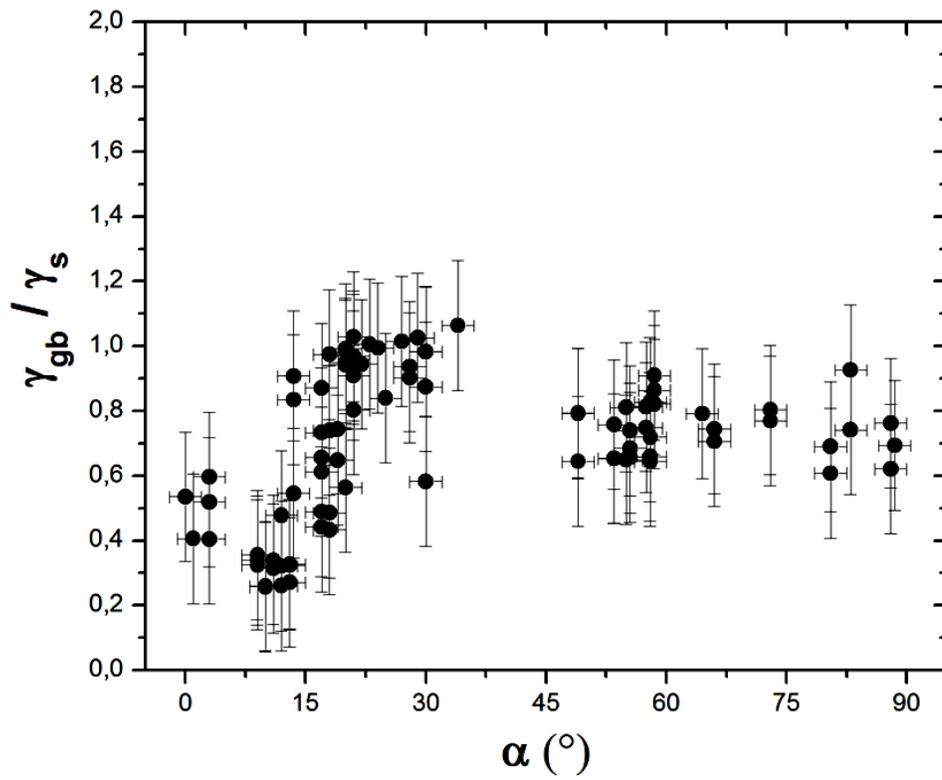


Figura III.7. Valores de γ_{BG}/γ_S como función de la inclinación α para un BG tilt $(1\bar{1}00)/60^{\circ}$ en muestras de hielo contaminado ($1 \mu\text{mol/L}$ de KCl) templadas a -18°C

La Figura III.8 es una fotografía de la réplica de la cual se extrajeron los perfiles para calcular las energías relativas de una muestra contaminada con $10 \mu\text{mol/L}$ templada a -18°C correspondiente a la desorientación $\Psi = 60^{\circ}$. Esta imagen muestra cómo el groove aparece y se desvanece en su recorrido producto de la presencia de capa líquida en la superficie, que deja ver el surco para algunas inclinaciones; es decir que sólo para algunos valores de α puede distinguirse el groove y permite determinar su topografía, lo que también es una evidencia de que la estructura del BG todavía depende de la inclinación. Podemos suponer que este desvanecimiento del groove por tramos se debe a una heterogeneidad de la concentración de impurezas a lo largo de su recorrido, que varía decreciendo del centro a los bordes de la muestra por el efecto de la segregación a través de estos canales. En la Figura III.9, podemos observar la gráfica de energía relativa γ_{BG}/γ_S en función de α , para una esta misma muestra. Puede notarse que a pesar de los cambios en la inclinación los valores con se mantienen aproximadamente constantes alrededor de un

valor promedio de $(0,4 \pm 0,1)$, salvo por dos puntos alrededor de los 25° de inclinación que se incrementan levemente, y que corresponden al intervalo creciente de energías relativas para muestras con esta desorientación. Por lo tanto, cuando la geometría del groove es medible se ve claramente que los valores experimentales son prácticamente los mismos, es decir no cambian significativamente con la inclinación.

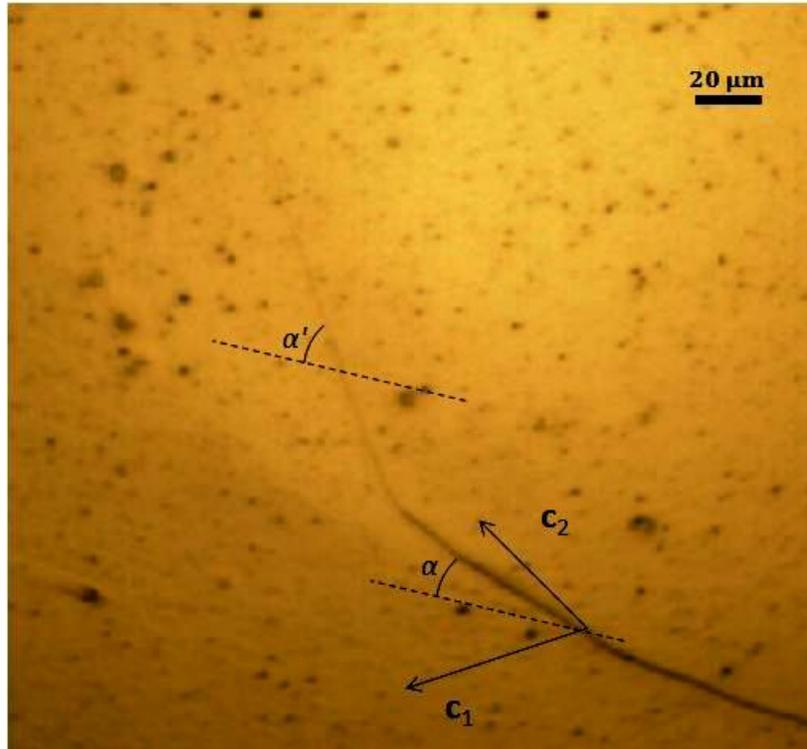


Figura III.8. Groove del BG $\langle 1\bar{1}00 \rangle / 60^\circ$ con una concentración de $10 \mu\text{mol/L}$ de KCl a -18°C . Las líneas de puntos indican la bisectriz de Ψ y se muestran 2 valores distintos de la inclinación α .

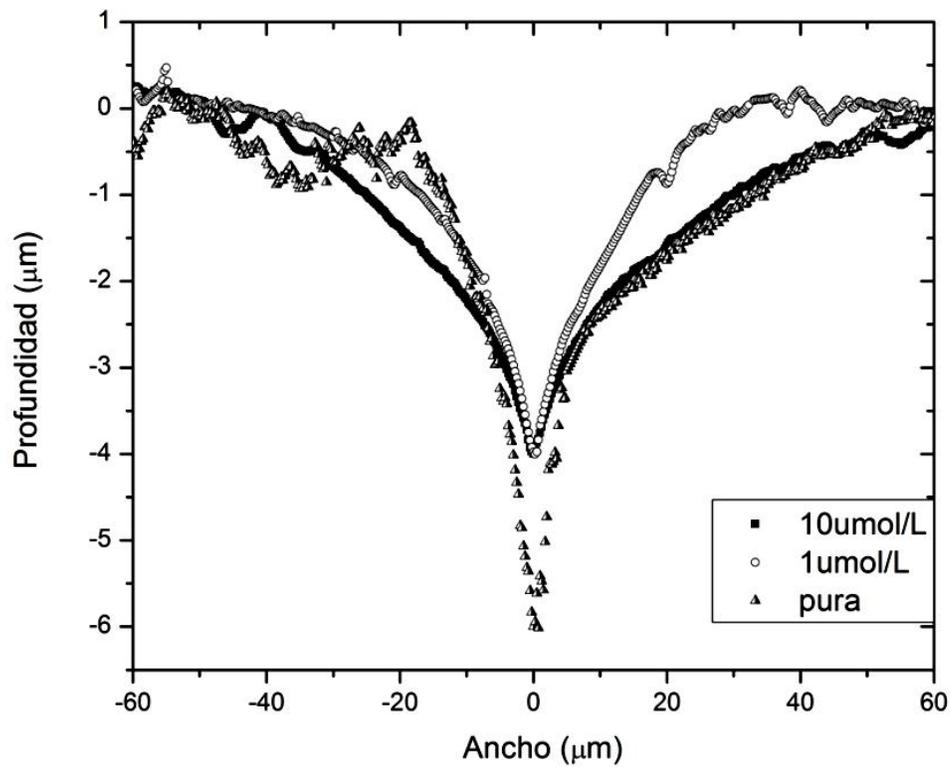


Figura III.10: Efecto de la concentración sobre la forma del groove a -18°C para bordes de grano tilt $\langle 1\bar{1}00 \rangle / 60^{\circ}$

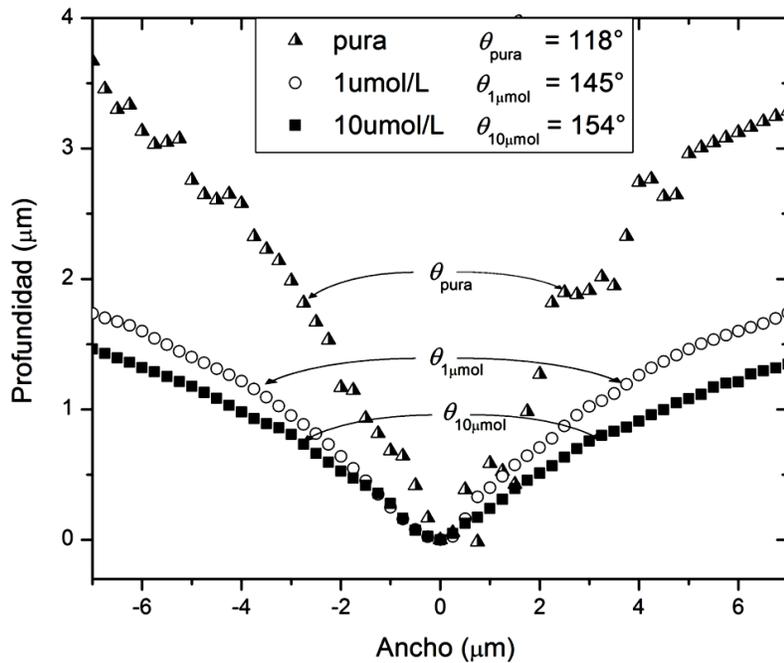


Figura III.11: Superposición de los perfiles de la Figura III.10 con los valores de los ángulos diedros correspondientes a $\alpha = 15^{\circ}$

A -5°C y con KCl las réplicas fueron muy difíciles de medir puesto que la superficie del hielo parece estar líquida y su réplica resulta transparente, con grooves poco distinguibles sobre todo para la muestra con mayor concentración de impurezas. La Figura III.12 muestra cómo el groove cambia su forma cuando se aumenta la concentración de impurezas a la temperatura de -5°C . Entre las muestras pura y contaminada con $1\ \mu\text{mol/L}$ (cuando puede medirse) no hay cambios significativos en la geometría, pero para el caso de $10\ \mu\text{mol/L}$ la cuña desapareció y se observa un perfil completamente aplanado y ancho.

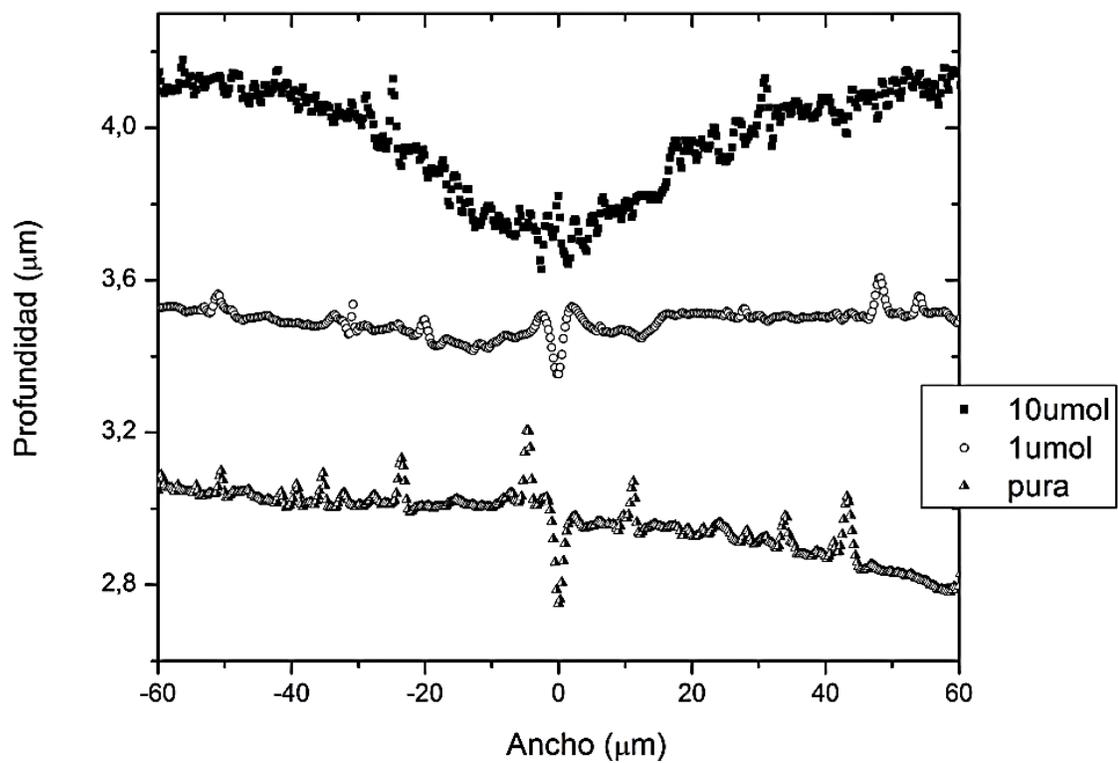


Figura III.12: Efecto de la concentración sobre la forma del groove a -5°C para bordes de grano tilt $\langle 1\bar{1}00 \rangle / 60^{\circ}$

IV.

DISCUSIÓN

Como dijimos al comienzo, este trabajo desarrolla el método de medición directa de la energía de los BG propuesto por Kechman y Hobbs que es el principal antecedente junto con el trabajo de Susuki y Korojwa. Sin embargo, tanto los resultados obtenidos por KH como por SK no pueden compararse con los aquí exhibidos por varias razones. En primer lugar KH realizaron sus mediciones a 0°C , temperatura para la cual, según lo que observamos, la presencia de capa líquida es muy importante y, no solo dificulta enormemente la impresión de la superficie a través de la réplica plástica sino que suaviza la forma del groove y aumenta su ángulo diedro (es decir reduce su energía); y en segundo lugar KH sólo especifican el ángulo entre los ejes c sin la desorientación entre los cristales adyacentes y sin la inclinación del BG. Por otra parte, SK, si bien miden desorientaciones cristalinas similares a las nuestras y a -5°C , lo hacen en muestras tricristalinas y obtienen las energías relativas a uno de los BG que toman como referencia, y no a la energía de la superficie libre.

Pasamos a analizar ahora nuestros resultados propiamente dichos, y lo primero que observamos es la amplia dispersión en los datos de la Figura III.1: a cada valor de desorientación Ψ le corresponde una gran cantidad de valores de energía relativa, y como mencionamos esto es debido a la fuerte dependencia de la energía con la inclinación del BG. En la Figura IV.1 comparamos las figuras III.1 y III.4, es decir las energías relativas en función de la desorientación a las dos temperaturas de templado -18°C y -5°C , para muestras puras. Si bien es menor la cantidad de datos medidos a -5°C se observa que la dependencia con la inclinación se mantiene, siendo notable la reducción de la dispersión de los datos para la mayoría de las desorientaciones, así como la disminución en el rango de energías relativas. Esto también puede apreciarse si comparamos las mediciones correspondientes a $\Psi = 60^{\circ}$ para las dos temperaturas. En la Figura IV.2 se han superpuesto las figuras III.2 y III.5, y claramente se observa cómo se han reducido los valores de energía relativa para casi todas las inclinaciones α , conservando el mismo comportamiento.

Por lo tanto el efecto de aumentar la temperatura en muestras puras se traduce en una reducción de los valores de la energía relativa y una disminución de la dispersión de estos valores para cada desorientación.

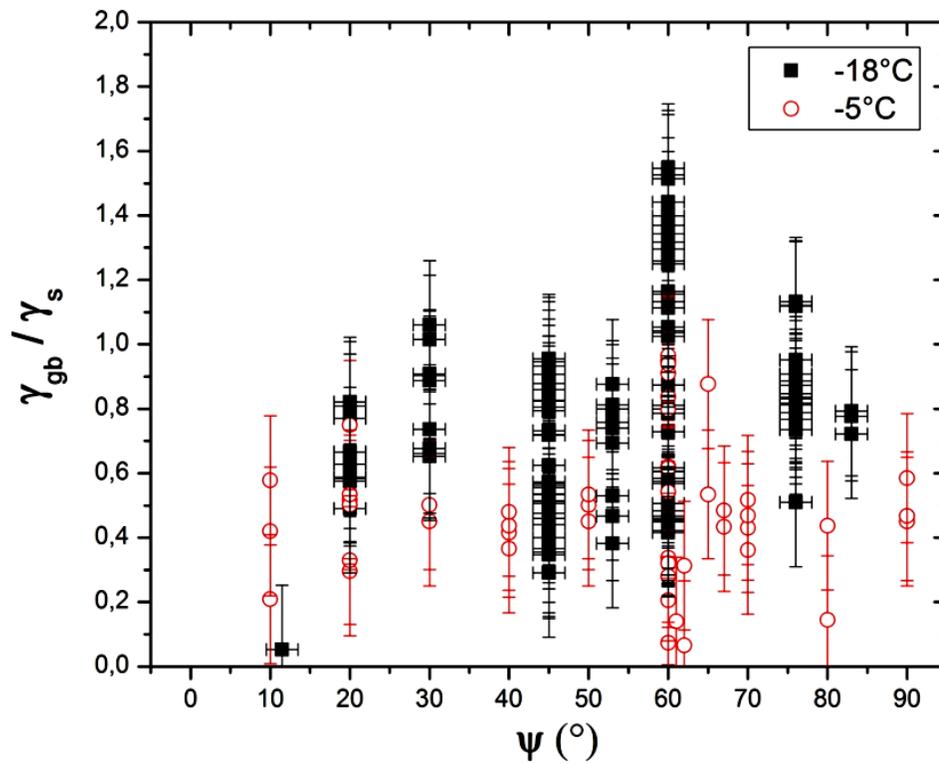


Figura IV.1: Datos de energía relativa en función de la desorientación Ψ para -18°C y -5°C en muestras puras.

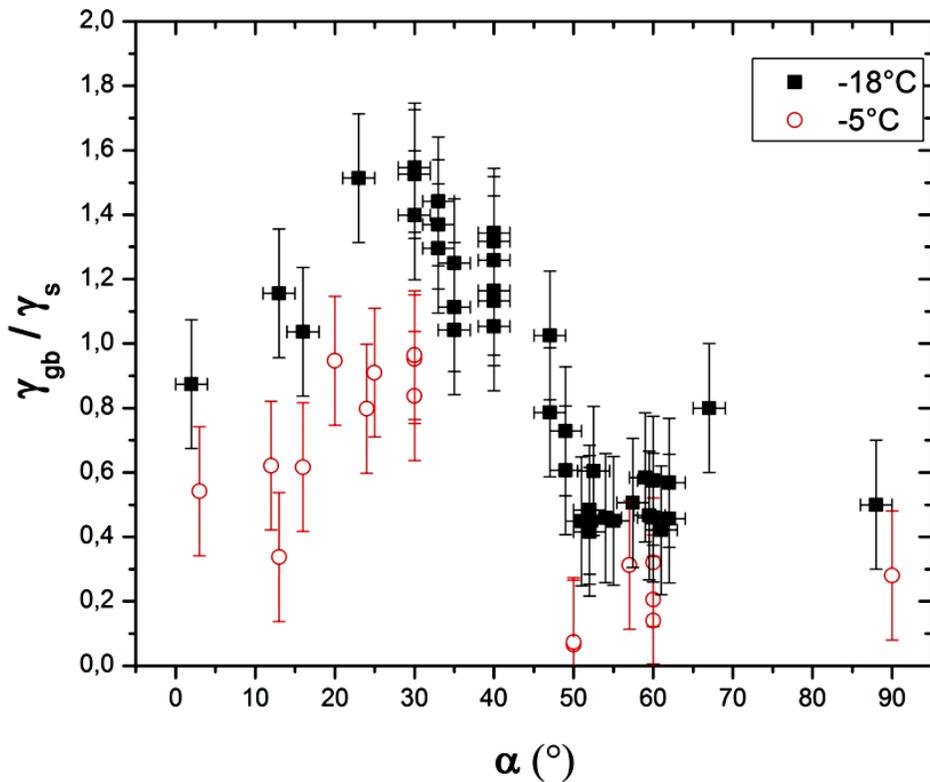


Figura IV.2: Energía relativa vs. Inclinación para muestras con desorientación $\Psi = 60^{\circ}$ a -18°C y -5°C

Podemos explicar la disminución de la dispersión (esto es, valores más próximos entre sí) de los datos a -5°C con la presencia de la capa líquida, que por difusión superficial va dejando gradualmente uniformes a los grooves, haciendo que el ángulo diedro θ aumente y sea cada vez más parecido para las distintas inclinaciones entre sí (a pesar de esto sigue aún manteniendo la dependencia con la inclinación). Cuando θ aumenta la energía relativa decrece. Considerando la reducción del rango de valores de energía relativa observado, y basados en el hecho de que la tensión superficial decrece con el aumento de temperatura [120], si la energía relativa γ_{BG}/γ_S decrece, entonces podríamos concluir que la energía absoluta del BG, γ_{BG} , también decrece a medida que aumenta la temperatura.

Otro aspecto para destacar es la amplitud del rango de energías relativas para las muestras puras a -18°C , que como se menciona en el capítulo de Resultados, es de 1 orden de magnitud para $\Psi = 60^{\circ}$. Nasello y col. [121] mostraron que, a -10°C en muestras puras,

una variación en la energía del BG con la inclinación del BG en un factor de aproximadamente 2 causa cambios significativos en la velocidad de migración del BG. Los resultados aquí presentados muestran que a -18°C la dependencia de la energía relativa con la inclinación del BG es más importante de lo que se suponía. Como las variaciones del tamaño de grano con la profundidad de los glaciares están gobernadas por los movimientos de los BG; estos resultados deberían ser tenidos en cuenta al analizar los hielos glaciares.

El hecho de que cambie la inclinación del plano del BG nos indica que cambian sus características geométricas (representadas por los índices de Miller, o por la densidad de sitios de la red de sitios coincidentes) y su estructura atómica, debido a las variaciones de los enlaces en la interface, y por todo esto también cambia su energía. En general para cualquier material son variados los criterios geométricos para determinar si un BG es de baja energía (ver “red de sitios coincidentes” del capítulo I), pero no hay un criterio absoluto, todos tienen una validez limitada y dependen en gran medida del material que se está analizando. Vamos a poner en consideración la aplicabilidad de los 2 criterios nombrados por Sutton y Balluffi para nuestros bicristales de hielo. El primero de estos criterios (i) dice que una interface es de baja energía si la recíproca de la densidad volumétrica de sitios coincidentes (Σ) es baja: La Figura IV.3 es similar a la III.1, pero en ella indicamos cuáles son los puntos que corresponden a BG simétricos y el valor de Σ para cada desorientación de acuerdo con la Tabla I.1, teniendo en cuenta el criterio de Brandon (ec. (I.5)) para determinar el rango angular de tolerancia dentro del cual Σ puede considerarse la misma. Claramente podemos notar que el mínimo absoluto de energía corresponde a $\Psi = 10^{\circ}$, debido a que es un BG de bajo ángulo. Pero para aquellos con $\Psi > 15^{\circ}$ comparando los BG simétricos, el hecho de tener menor Σ no implica menor energía relativa.

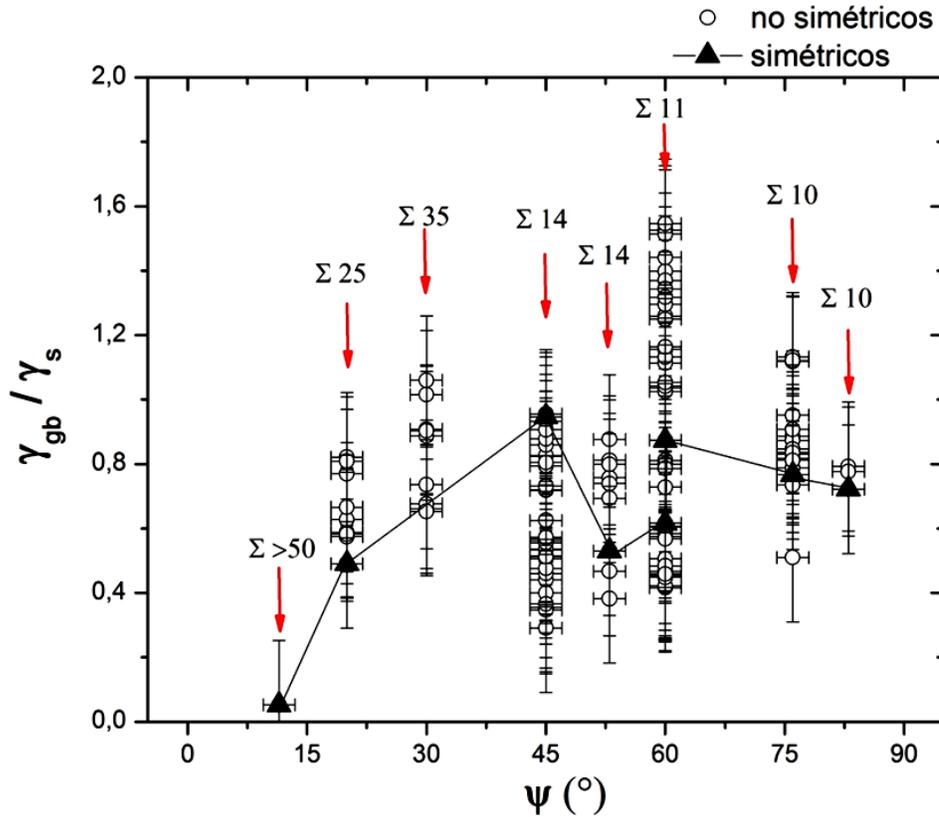


Figura IV.3: Valores de γ_{BG}/γ_S para BG tilt $\langle 1\bar{1}00 \rangle/\Psi$ en muestras de hielo puro templadas a -18°C . Se han destacado los valores de energía relativa para los BG simétricos con triángulos negros y el valor de Σ correspondiente a cada desorientación.

El segundo de los criterios mencionados es el (ii) que relaciona valores altos de la densidad planar de sitios coincidentes Γ con BG de baja energía. En la Tabla I.1 se muestran los valores de Γ obtenidos de simulaciones computacionales por González y col. [68] para los planos de las CSL correspondientes a las desorientaciones Ψ cuando el eje de rotación perpendicular a la superficie es $\vec{b} = \langle 1\bar{1}00 \rangle$. Nuestros valores experimentales de Ψ estudiados en detalle son $\Psi = (60 \pm 2)^\circ$ y $\Psi = (45 \pm 2)^\circ$ con la misma dirección perpendicular, por lo tanto las redes CSL de las muestras son aproximadamente las mismas que las calculadas teóricamente por Gonzalez y col, para $\Psi = 57,12^\circ$ y $\Psi = 44,42^\circ$ (ver en Tabla I.1 filas 2 y 3). De esta manera, cuando el BG de las muestras coincide con alguno de los planos de su red CSL, esto es, tiene la misma inclinación que los planos de la celda unitaria esperaríamos una disminución de la energía del BG por el aumento de Γ .

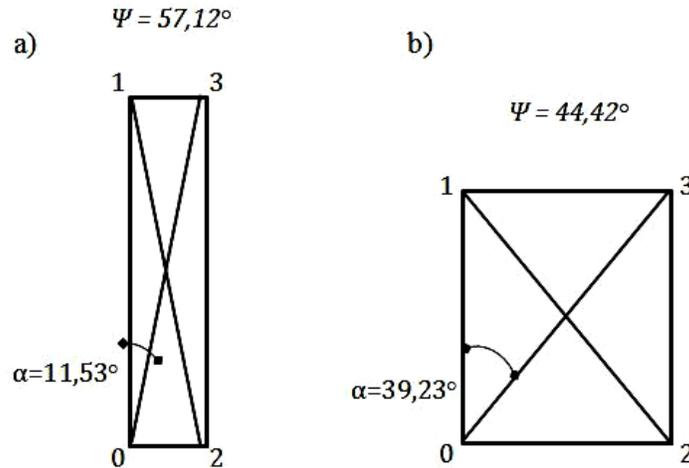


Figura IV.4: Esquema de las celdas unitarias de las CSL para las desorientaciones a) $\Psi = 57,12^\circ$ y b) $\Psi = 44,42^\circ$.

La Figura IV.4 nos muestra el esquema de las celdas unitarias para las desorientaciones $\Psi = 57,12^\circ$ y $\Psi = 44,42^\circ$, en ella se indican los vértices numerados siguiendo la notación de la Figura I.8 y la Tabla I.1, y los ángulos que forman los planos diagonales con el plano simétrico 01. Los valores de Γ sólo son tres, dos correspondientes a los planos simétricos 01 y 02 ($\alpha = 0$ y 90°), y el tercero es un punto doble ya que al mismo ángulo le corresponden los dos planos diagonales 03 y 12 ($\alpha = 11,53^\circ$ y $39,23^\circ$ para $\Psi = 57,12^\circ$ y $\Psi = 44,42^\circ$ respectivamente). Puede notarse que los planos menos densos son los diagonales. Para analizar la correlación entre energías relativas y densidad superficial Γ se superpusieron los valores de $1/\Gamma$ de la Tabla I.1 a las figuras III.2 y III.3. En las figuras IV.5 y IV.6 podemos ver esta superposición y que la correlación existente es muy buena, lo que indicaría que la energía relativa decrece cuando la densidad de átomos que ocupan puntos equivalentes en los cristales a cada lado de los BG aumenta. Ahora bien, considerando que la energía superficial γ_S debe ser uniforme para la misma muestra, si la relativa decrece lo hace también la energía absoluta del BG γ_{BG} ; con lo cual podríamos decir que los BG con una densidad alta de sitios coincidentes son buenos candidatos a tener baja energía; y por lo tanto el segundo criterio aplicaría.

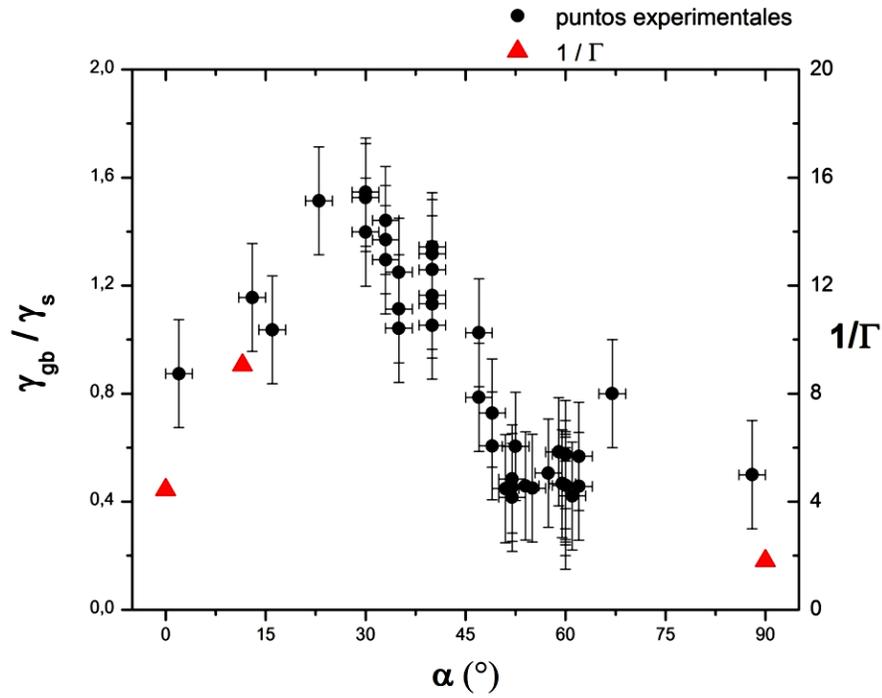


Figura IV.5: Valores experimentales de γ_{BG}/γ_S como función de la inclinación α para un BG tilt $(1\bar{1}00)/60^\circ$ en muestras de hielo puro templadas a -18°C superpuestas con valores de $1/\Gamma$

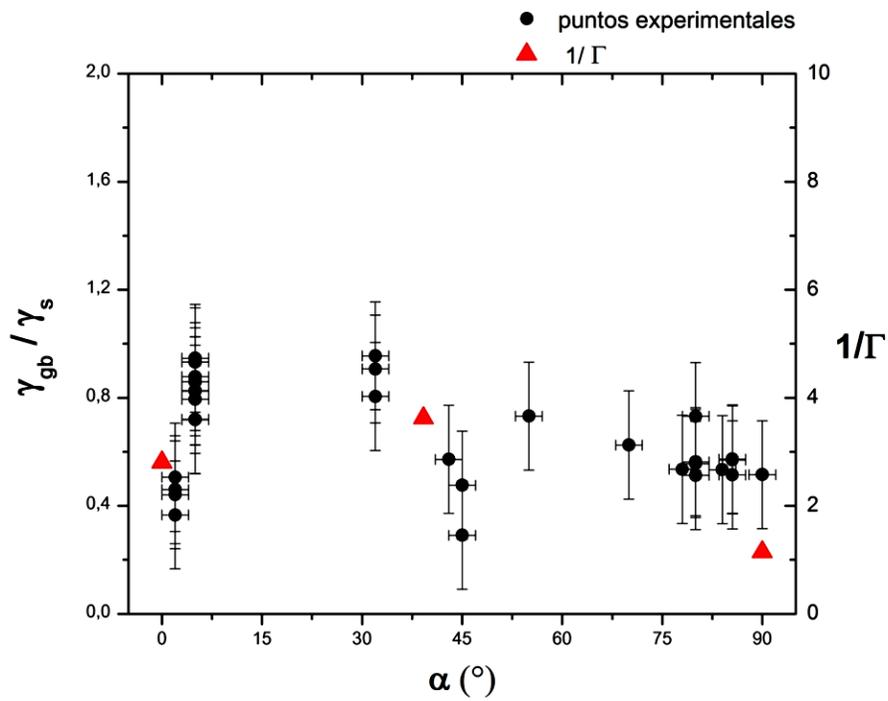


Figura IV.6: Valores experimentales de γ_{BG}/γ_S como función de la inclinación α para un BG tilt $(1\bar{1}00)/45^\circ$ en muestras de hielo puro templadas a -18°C superpuestas con valores de $1/\Gamma$

En la Figura IV.7 observamos todas las inclinaciones especiales que puede tener el BG en una muestra bicristalina con desorientación $\Psi= 57,12^\circ$ (cuyo equivalente experimental es $\Psi= 60^\circ$), el BG se indica con línea de puntos gruesa y los ejes principales de cada cristal con flechas. En la Figura IV.7 a) están las 3 inclinaciones de la CSL (indicadas en la Figura IV.4 a, y en la Figura IV.5 con triángulos rojos) cuya energía relativa, como vimos, se correlaciona muy bien con $1/\Gamma$. En la Figura IV.7 b), cuando $\alpha \approx 30^\circ$, el BG coincide con el plano prismático $\{11\bar{2}0\}$ de uno de los cristales (en este caso el cristal 2, que es un plano no indexado del cristal 1), y el valor experimental de $(1,6 \pm 0,2)$ de energía relativa que le corresponde es el máximo global, lo que indicaría que la energía de ligadura (B) entre el plano prismático y el otro no indexado tiene su valor mínimo, es decir que el porcentaje de enlaces restablecidos entre ambas superficies es mínimo, por lo que γ_{BG} podría ser aproximadamente $2\gamma_S$ (ver pág. 22, sección I.3.2 Energía de los Bordes de Grano).

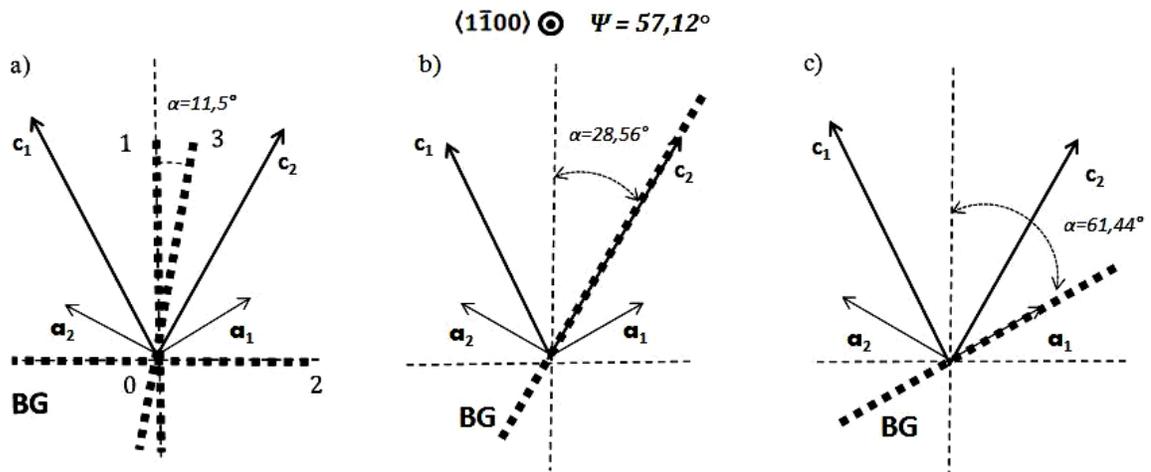


Figura IV.7: Orientaciones del BG correspondientes a las inclinaciones especiales para $\Psi= 57,12^\circ$, el BG se indica en línea de puntos gruesa, a) BG coincidente con los planos de la celda unitaria de la CSL- se aclara su numeración-, b) BG coincidente con el plano prismático del cristal 2, c) BG coincidente con el plano basal del cristal 1.

Por otro lado, los datos experimentales de esta muestra con $\Psi= 60^\circ$ presentan un mínimo local importante para α entre 50 y 60° que no corresponde a ningún plano de la CSL. Sin embargo si fuera posible tener en cuenta a todo el sólido, es decir al conjunto de celdas unitarias que lo componen, podrían existir otros planos densos y, por lo tanto, de baja energía, diferentes a los de la celda unitaria. Esta hipótesis fue verificada a través de una simulación en la que, sobre un volumen de hielo bicristalino con desorientación $\langle 1\bar{1}00 \rangle / 60^\circ$, se calcula la densidad de átomos de oxígeno que tiene un plano que corta

perpendicularmente al bicristal, para todas las inclinaciones α , de 0 a 90° . Se trata de un volumen cilíndrico de 15 nm de radio y 32 nm de altura cuya cara circular es la $\{1\bar{1}00\}$, perpendicular al eje x y los planos para los cuales se calcula la densidad son paralelos a xz, como lo indica la Figura IV.8.

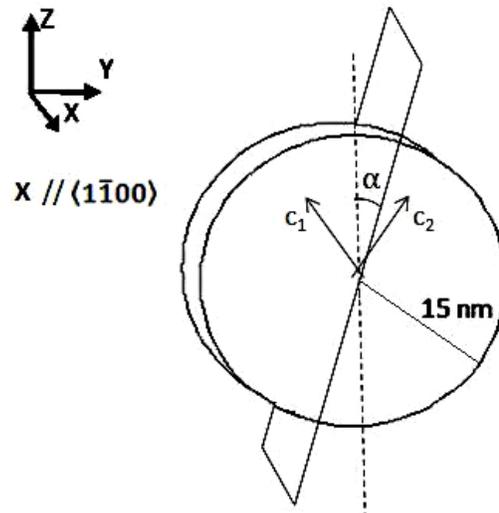


Figura IV.8: Esquema del bicristal usado en la simulación para calcular Γ

El cálculo de $1/\Gamma$ se ejecutó en pasos de $\alpha = 0,01^\circ$, y se realizó un promedio móvil para α cada 5° . Estos resultados superpuestos con los valores medidos se muestran en la Figura IV.9. Aquí puede verse notablemente como los datos de la simulación tienen un mínimo pronunciado en $\alpha = 55^\circ$, lo que indicaría que estamos en presencia de un plano particular de alta densidad, a pesar de no ser uno de los planos de la CSL. También se replica excelentemente el máximo global $\alpha = 30^\circ$, el resto de los valores se correlacionan muy bien, salvo para el caso de α entre 70 y 85° para los que no tenemos datos experimentales.

Por último, cuando el BG coincide con el plano basal $\{0001\}$ del cristal 1 (Figura IV.7 c), con $\alpha \approx 60^\circ$ el valor experimental de energía relativa correspondiente continúa en la zona del mínimo global que explicamos arriba, debido probablemente a la proximidad con el ángulo del plano del cristalino particular cuya inclinación es en promedio $\alpha = 55^\circ$.

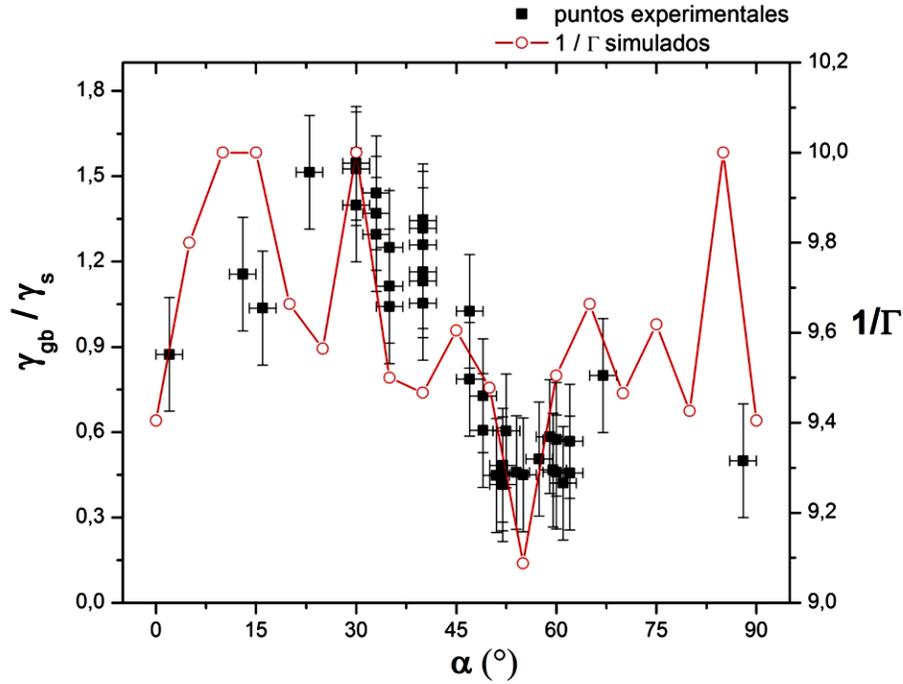


Figura IV.9: Superposición de los datos simulados con los experimentales para $\Psi = 60^\circ$

Podemos hacer un análisis similar para las inclinaciones del BG en las muestras con $\Psi = 44,42^\circ$ (cuyo equivalente experimental es $\Psi = 45^\circ$). En la Figura IV.10 vemos los valores de α para las inclinaciones especiales. La Figura IV.10 a) muestra las direcciones

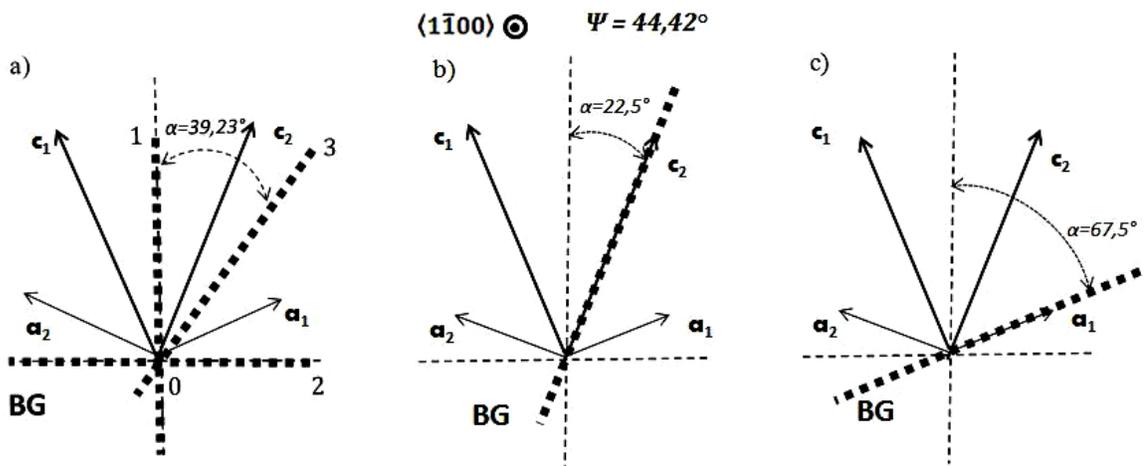


Figura IV.10: Orientaciones del BG correspondientes a las inclinaciones especiales para $\Psi = 44,42^\circ$, el BG se indica en línea de puntos gruesa, a) BG coincidente con los planos de la celda unitaria de la CSL- se aclara su numeración-, b) BG coincidente con el plano prismático del cristal 2, c) BG coincidente con el plano basal del cristal 1.

de los planos de la celda unitaria de la CSL para los cuales la energía relativa está bien correlacionada con $1/\Gamma$, como lo muestra la Figura IV.6 (con triángulos rojos). Alrededor de $\alpha \approx 23^\circ$ (Figura IV.10 b) el BG coincide con el plano prismático $\{11\bar{2}0\}$ de uno de los cristales, y por analogía con el caso anterior esperaríamos un máximo, pero no tenemos los datos experimentales correspondientes ya que no se encontraron muestras con valores de inclinación del BG entre 10 y 30° . Y cuando el BG coincide con el plano basal $\{0001\}$ del cristal 1 (Figura IV.7c), con $\alpha \approx 68^\circ$ el dato experimental de energía relativa correspondiente permanece en una zona de valores intermedios. Para completar el análisis, realizamos la comparación entre los datos experimentales y los simulados (Figura IV.11) y observamos una excelente correspondencia.

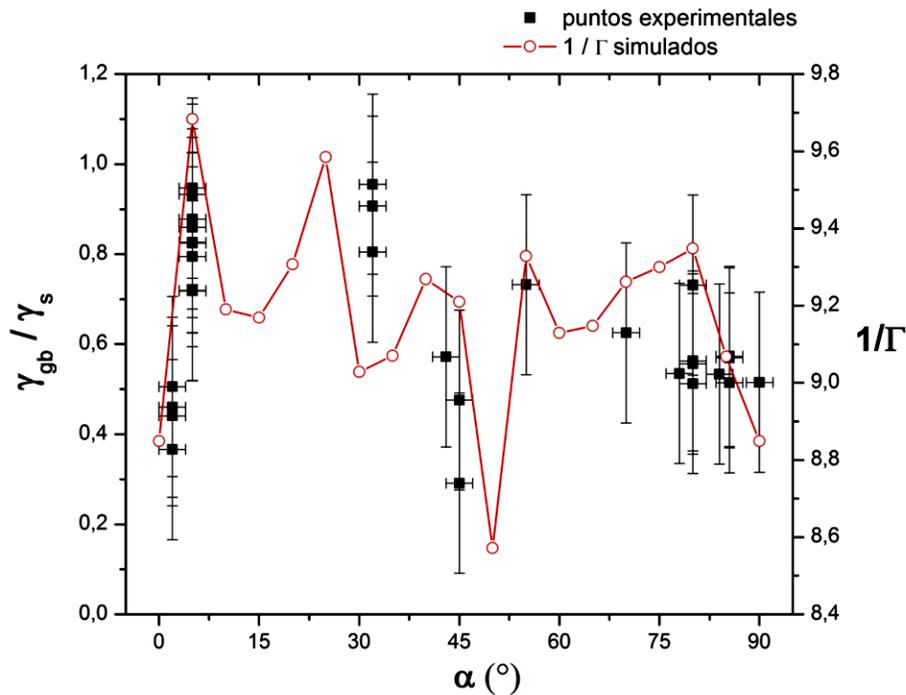


Figura IV.11: Superposición de los datos simulados con los experimentales para $\Psi = 45^\circ$

Los datos simulados presentan el máximo de energía relativa que esperábamos alrededor de $\alpha \approx 25^\circ$ por los escasos enlaces restablecidos entre el plano prismático y otro no indexado; y un mínimo global correspondiente a un plano denso con $\alpha \approx 50^\circ$, que no es un plano de la red CSL y como en el caso anterior suponemos que es por el efecto del

crystal completo, que se correspondería con los datos experimentales que tienen una tendencia decreciente en ese rango.

Para analizar el comportamiento de la energía relativa de los BG cuando las muestras están contaminadas y compararlas con las puras, comenzamos mostrando la Figura IV.12 en la que están combinados los datos experimentales obtenidos para las muestras puras y contaminadas con $1\mu\text{mol/L}$ de KCl (de las figuras III.1 y III.6). A pesar

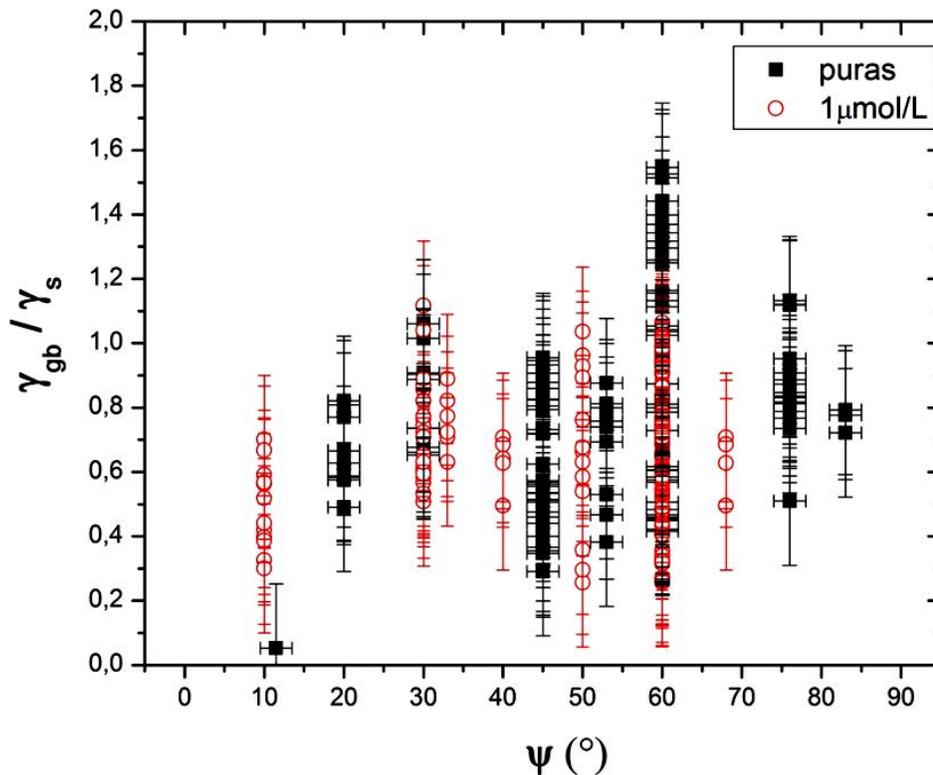


Figura IV.12: Datos de energía relativa en función de la desorientación Ψ para muestras puras y contaminadas con $1\mu\text{mol/L}$ a -18°C .

de que para las contaminadas tenemos menos desorientaciones medidas, es claro que se mantiene una fuerte dependencia con la inclinación al igual que en las muestras puras. Sin embargo no se observa una reducción o aumento de los valores de energía relativa respecto de las muestras puras; lo que suponemos ocurre porque la concentración de impurezas no es lo suficientemente grande.

Con el propósito de comparar el comportamiento de las muestras con desorientación $\Psi = 60^\circ$ respecto de las distintas concentraciones de impurezas practicadas, en la Figura

IV.13 hemos superpuesto las figuras III.2, III.7 y III.9 a las que se les ha agregado una poligonal para remarcar las tendencias. Se puede observar claramente que la muestra bicristalina crecida a partir de la solución más concentrada ha reducido el valor de energías relativas respecto a los casos puros y de $1\mu\text{mol/L}$ de concentración, manteniendo un comportamiento aproximadamente constante. Mientras que la muestra de $1\mu\text{mol/L}$ tiene un comportamiento mixto ya que para inclinaciones menores a 15° los valores de energía relativa son similares a los de la muestra más contaminada, luego, entre 15° y 45° aproximadamente entra en una región de valores intermedios, mientras que a partir de 45° se asemeja a la muestra pura.

Esta reducción gradual de los valores de energías relativas con el incremento de la concentración de impurezas sería equivalentemente a lo que ocurre al aumentar la temperatura, es decir que también genera una disminución de la energía superficial, que es

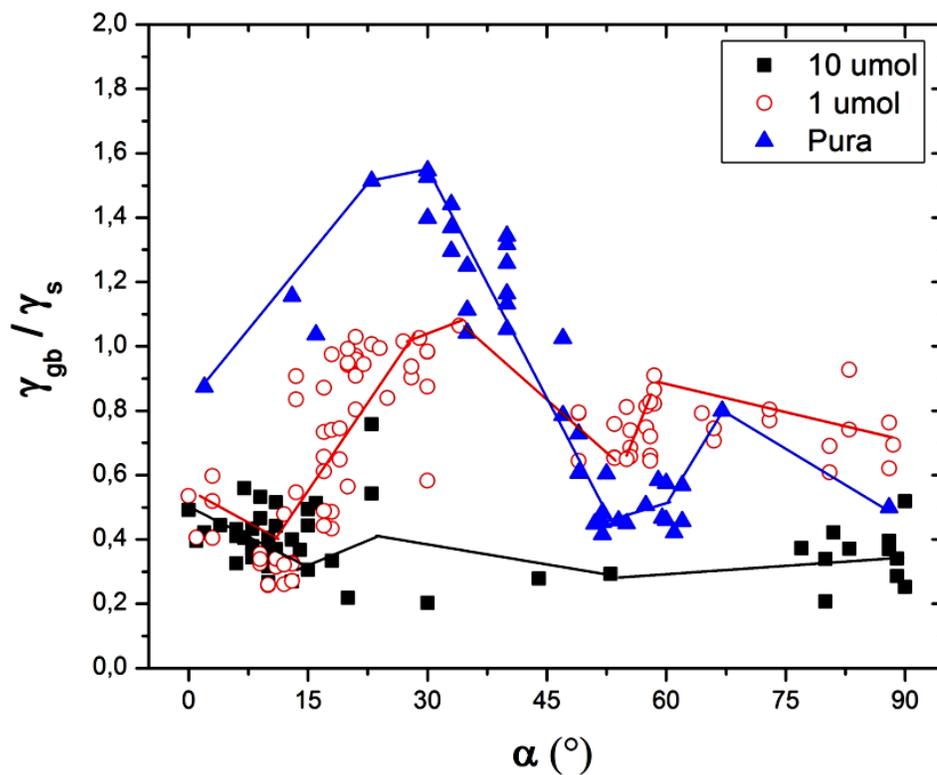


Figura IV.13: Comparación de las energías relativas entre las distintas concentraciones de impurezas a -18°C , para las muestras con desorientación $\Psi = 60^\circ$

lo que se observa para una gran variedad de sólidos dopados, y es consistente con el hecho de que como el soluto segrega hacia el BG, reduce la energía necesaria para remover un átomo de dicha superficie [122]. Y análogamente a lo que ocurre cuando se aumenta la temperatura, si γ_S disminuye cuando el cociente γ_{BG}/γ_S disminuye, entonces la energía del BG γ_{BG} también se reduce.

Finalmente, si para la misma desorientación $\Psi = 60^\circ$ comparamos la dependencia con la inclinación de las muestras puras a la mayor temperatura (-5°C) con las de mayor concentración de KCl ($10\ \mu\text{mol/L}$), podemos ver un comportamiento similar, con valores de energía relativa semejantes salvo para $\alpha \approx 30^\circ$ en que la muestra pura manifiesta aún la presencia de este máximo por lo que todavía la temperatura de -5°C no fue suficientemente alta para eliminar la dependencia con α , como sí ocurre para el caso contaminado.

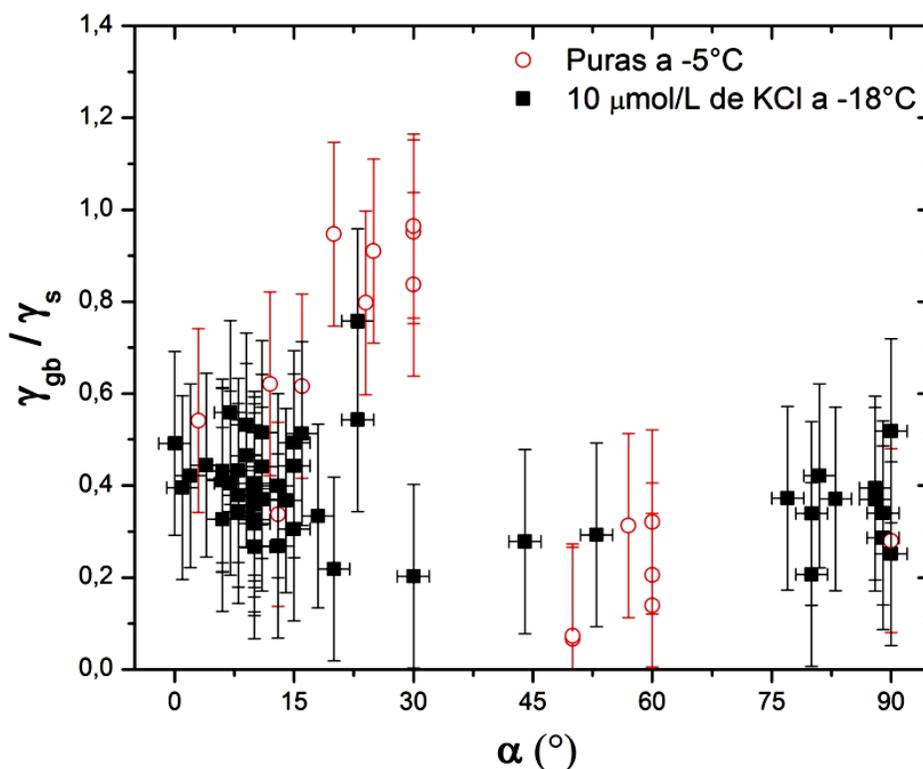


Figura IV.14: Comparación de los valores de energía relativa con la inclinación entre muestras puras a -5°C y contaminadas con $10\ \mu\text{mol/L}$ a -18°C para $\Psi = 60^\circ$

Podríamos decir entonces que el efecto de incrementar la temperatura es equivalente al de aumentar la concentración de impurezas y se traduce en la reducción de la dispersión y la disminución de las energías relativas del BG.

En las figuras IV.15, IV.16 y IV.17 combinamos las figuras III.10 y III.12 para observar el drástico efecto del aumento de la temperatura sobre la geometría del groove. Tanto en las muestras puras como en las contaminadas, se observan grandes cambios en la profundidad y el ancho, y también en la forma con la que el BG emerge a la superficie. En el detalle de las figuras IV.15 y IV.16 que corresponden a -5°C , se observa que el groove tiene forma similar al perfil que resulta cuando la formación del groove es debida a la difusión superficial, con material acumulado en los bordes (Figura I.15), mientras que a -18°C el perfil es similar al obtenido por evaporación. Este comportamiento estaría indicando un cambio de régimen en la formación de la cuña para temperaturas próximas a la de fusión: En hielos puros sobre una superficie $[1\bar{1}00]$, según Mizuno y Hanafusa [123], comienza a aparecer una capa líquida a partir de los -9°C , por lo tanto, las muestras templadas a -5°C presentarían una capa líquida superficial, y más aún si se trata de muestras contaminadas, ya que, los solutos, que son muy poco incorporados al hielo, tienen mayor concentración en la capa líquida [47], y hacen que la temperatura de fusión sea menor. Esta capa líquida en equilibrio con su vapor impide el proceso de evaporación directa del hielo, que es el predominante a temperaturas bajas, lejos del punto de fusión, por esta razón el proceso de formación del groove a -5°C sería por difusión superficial.

Por último, la Figura IV.17 evidencia que a -5°C y con una concentración de $10\ \mu\text{mol/L}$ con el método de la réplica, no puede verse el groove debido a las características cuasi líquidas de la superficie por acción de la temperatura y la alta concentración de impurezas.

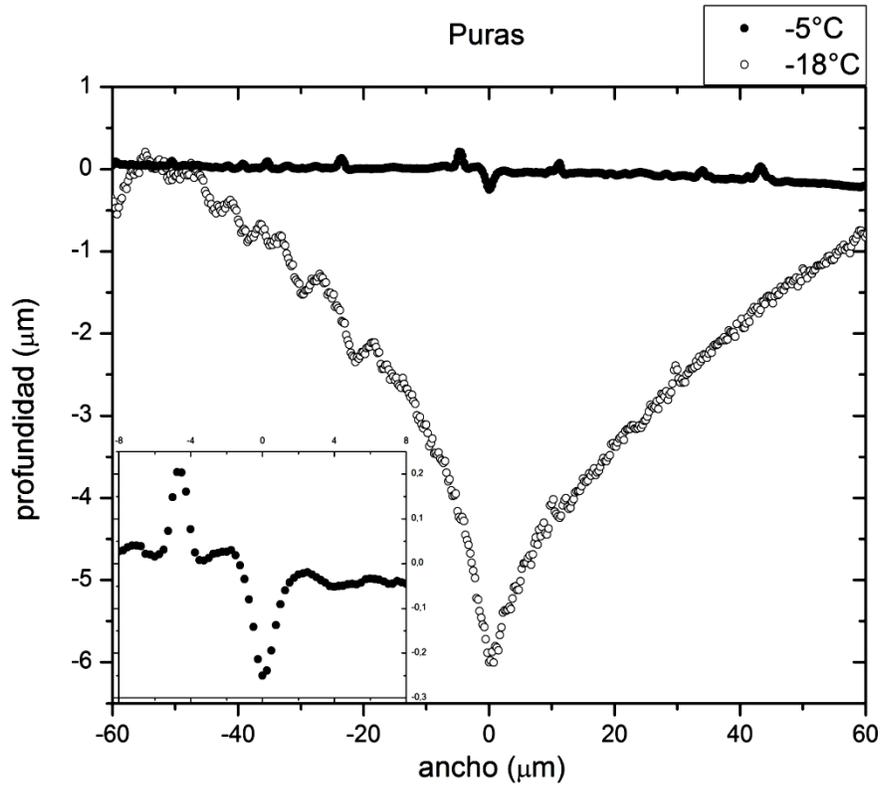


Figura IV.15: Efecto de la temperatura sobre la geometría del groove para muestras puras

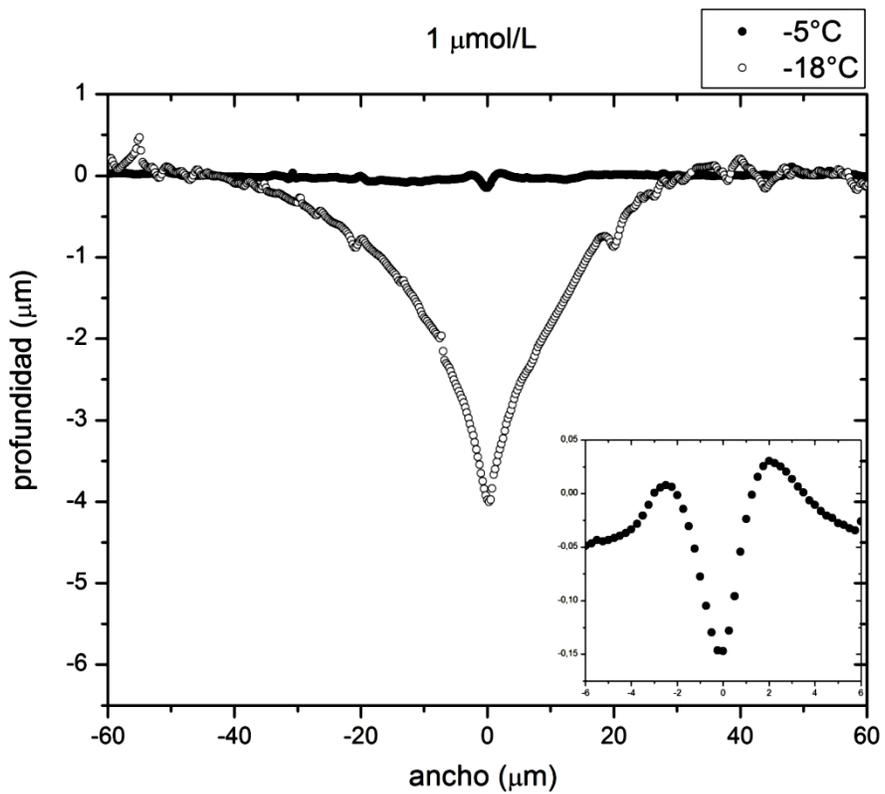


Figura IV.16: Efecto de la temperatura sobre la geometría del groove para muestras con una concentración de $1\mu\text{mol/L}$

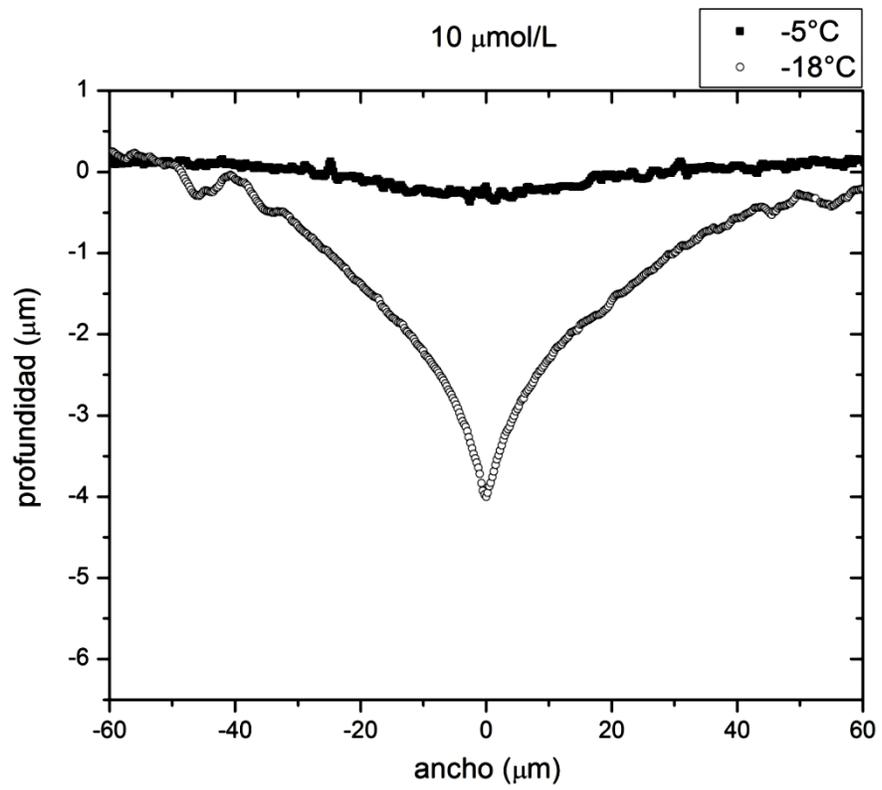


Figura IV.17: Efecto de la temperatura sobre la geometría del groove para muestras con una concentración de 10 μmol/L

CONCLUSIONES

Se determinó la energía relativa del BG para una serie de bicristales del tipo tilt $\langle 1\bar{1}00 \rangle/\Psi$, puros y contaminados con KCl, en función del ángulo de desorientación Ψ y del ángulo de inclinación α para -18°C y -5°C .

De los resultados obtenidos y la discusión anterior podemos extraer las siguientes conclusiones:

- Se observa una gran dispersión para los valores de γ_{BG}/γ_S correspondientes a la misma desorientación Ψ a -18°C , en muestras puras y contaminadas. Esta dispersión implica una fuerte dependencia de la energía relativa con la inclinación α del BG.
- En muestras puras a -18°C se observa una variación de la energía relativa de hasta un orden de magnitud en función de la inclinación. Nasello y col a -10°C , ya habían determinado una variación con la inclinación pero en un factor 2, al realizar mediciones de velocidad de migración del BG.
- El aumento de temperatura provoca una reducción de la dispersión, de los valores de energía relativa y también de la energía del BG debido a la presencia de capa líquida.
- A mayor densidad superficial de sitios de red del plano de un BG se observa menor energía relativa, es decir el segundo criterio de Sutton y Balluffi funciona para muestras de hielo.
- Cuando el BG corresponde a un plano prismático de uno de los granos del bicristal la energía relativa es alta.
- Existen planos de red densos y de baja energía que no coinciden con los planos de la CSL.
- El aumento de concentración de KCl provoca una reducción de la dispersión, de los valores de energía relativa y también de la energía del BG.

- El efecto de incrementar la temperatura es equivalente al de aumentar la concentración de impurezas y se traduce en la reducción de la dispersión y la disminución de las energías relativas del BG.

- Las muestras con contaminación intermedia, de 1 $\mu\text{mol/L}$, no presentan variaciones significativas en sus valores de energías relativas respecto de las muestras puras.

- A -5°C tanto para 1 $\mu\text{mol/L}$ como para 10 $\mu\text{mol/L}$ de KCl, se combinan el efecto de las impurezas con el de la temperatura haciendo que el groove sea casi imperceptible; y en las situaciones en que puede ser medido la energía relativa resulta muy baja es decir que el ángulo diedro es aproximadamente 180° .

- Se observa un drástico efecto en la geometría del groove cuando se aumenta la temperatura y la forma con la que emerge el groove a la superficie estaría indicando procesos de difusión superficial para temperaturas cercanas al punto de fusión.

Como futuros desafíos tenemos:

- Realizar el mismo trabajo en muestras con los planos basales paralelos a la superficie tal como es la orientación preferencial en los hielos polares profundos.
- Lograr medir la geometría del groove directamente de la superficie del hielo y no a través de réplicas, desarrollando un dispositivo que permita llevar las muestras al microscopio confocal bajo las mismas condiciones de temperatura y presión de vapor, esto permitiría la determinación del valor absoluto de la energía del BG.
- Comparar los resultados experimentales con valores que resultan de simulaciones en dinámica molecular. El programa Gromacs permite armar un bicristal con la desorientación Ψ deseada y calcular tanto la energía superficial como la densidad de sitios coincidentes del BG.

Referencias

- [1]. **Smith, C. S.** *A History of Metallography: The Development of Ideas on the Structure of Metals Before 1890*. Chicago, IL, : The University of Chicago Press, 1960.
- [2]. *Defining Grain Boundaries*. **Brandon, D.** 2010, Mater. Sci. Technol., Vol. 26, pp. 762-773.
- [3]. **Sutton, A.P. and Balluffi, R.W.** *Interfaces in Crystalline Materials*. Oxford : Clarendon Press, 1995.
- [4]. **Gleiter, H. and Chalmers, B.** High-Angle Grain Boundaries. *Progress in Materials Science*. Oxford : Chalmers, B., Christian J.W., Massalski T.B. Pergamon Press, 1972, Vol. 16, pp. 1–272.
- [5]. *Grain boundary energy anisotropy: a review*. **Rohrer, G. S.** 46, 2011, J. Mater. Sci., pp. 5881-5895.
- [6]. **Cahn, R. W.** 1998, Intermetallics , Vol. 6, p. 563.
- [7]. **Rabkin E., Klinger L., Izyumova T., Berner A., Semenov V.** 2001, Acta Mater, Vol. 49, p. 1429.
- [8]. *Law Dome CO₂, CH₄ and N₂O ice core records extended to 2000 years BP*. **C. MacFarling Meure, D. Etheridge, C. Trudinger, P. Steele, R. Langenfelds, T. van Ommen, A. Smith, and J. Elkins.** 2006, Geophys. Res. Lett, Vol. 33 L14810.
- [9]. **(ESRL), NOAA Earth System Research Laboratory.** *Atmospheric data*. U.S. Department of Commerce. National Oceanic & Atmospheric Administration . Datos atmosféricos.
- [10]. *Ice core record of the 13C/12C ratio of atmospheric CO₂ in the past two centuries*. **H. Friedli, H. Löttscher, H. Oeschger, U. Siegenthaler and B. Stauffer.** 1986, Nature, Vol. 324, pp. 237-238.
- [11]. *Supporting evidence from the EPICA Dronning Maud Land ice core for atmospheric CO₂ changes during the past millennium*. **U. Siegenthaler, E. Monnin, K. Kawamura, R. Spahni, J. Schwander, B. Stauffer, T. F. Stocker, J.M. Barnola and H. Fischer.** 2005, Tellus B, Vol. 57, pp. 51-57.
- [12]. *Orbital and millennial Antarctic climate variability over the last 800 years*. **J. Jouzel, V. Masson-Delmotte, O. Cattani, G. Dreyfus, S. Falourd, G. Hoffmann, B. Minster, J. Nouet, J. M. Barnola, J. Chappellaz, H. Fischer, J. C. Gallet, S. Johnsen, M. Leuenberger, L. Loulergue, D. Luethi, H. Oerter, F. Parrenin, G. Raisbeck, y otros.** 2007, Science, Vol. 317, pp. 793-796.
- [13]. *Historical and future black carbon deposition on the three ice caps: ice core measurements and model simulations from 1850 to 2100*. **S. E. Bauer, A. Bausch, L. Nazarenko, K. Tsigaridis, B. Xu, R. Edwards, M. Bisiaux, and J. McConnell.** 14, 2013, J. Geophys. Res.-Atmos., Vol. 118, pp. 7948–7961.

- [14]. *New aerosol measurements from the Greenland NEEM ice core.* **Bigler, M.** Vienna, Austria : s.n., April 2012. European Geosciences Union(EGU) General Assembly . p. 5780.
- [15]. *A long pollen record from lowland Amazonia; forest and cooling in glacial times.* **P. A. Colinvaux, P. E. De Oliveira, J. E. Moreno, M. C. Miller, M. B. Bush.** 5284, 1996, Science, Vol. 274, pp. 85–88.
- [16]. *Microparticle concentration variations linked with climatic change: evidence from polar ice cores.* **L. G. Thompson, E. Mosley-Thompson.** 4496, 1981, Science, Vol. 212, pp. 812–815.
- [17]. *Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica.* **Petit, J. R., Jouzel, J., Raynaud, D., Barkov, N. I., Barnola, J. M., Basile, I., Stievenard, M.** 399, 1999, Nature, pp. 429-436.
- [18]. *Ice-core evidence of abrupt climate changes.* **Alley, R. B.** 4, 2000, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, Vol. 97, pp. 1331–1334.
- [19]. *Abrupt Climate Change.* **R. B. Alley, J. Marotzke, W. D. Nordhaus, J. T. Overpeck, D. M. Peteet, R. A. Pielke, R. T. Pierrehumbert, P. B. Rhines, T. F. Stocker, L. D. Talley, and J. M. Wallace.** 5615, 2003, Science, Vol. 299, pp. 2005-2010.
- [20]. *Atmospheric CO₂ concentration from 60 to 20 kyr BP from the Taylor Dome ice core, Antarctica.* **A. Indermuhle, E. Monnin, B. Stauffer, T. F. Stocker.** 5, 2000, Geophysical Research Letters, Vol. 27, pp. 735-738.
- [21]. *The Taylor Dome Antarctic 18O record and globally synchronous changes in climate.* **P. Grootes, E. J. Steig, M. Stuiver, E. D. Waddington, D. L. Morse, M. J. Nadeau.** 3, 2001, Quaternary Research, Vol. 56, pp. 289-298.
- [22]. *Is greenhouse effect in ice of the beholder?* **R. B. Alley, C. R. Bentley, E. Borie and R. G. Kazmann.** 7, 1991, Physics Today, Vol. 44, p. 13.
- [23]. *Icing the North Atlantic (News and Views),.* **Alley, R. B.** 6674, (1998), Nature, Vol. 392, pp. 335-337.
- [24]. *Eight glacial cycles from an Antarctic ice core.* **members, EPICA Community.** 429, 2004, Nature, pp. 623–628.
- [25]. *High resolution record of northern hemisphere climate extending into the last interglacial period.* **members, North Greenland Ice Core Project.** 431, Nature, pp. 147–151.
- [26]. **Alley, R. B.** *The Two-Mile Time Machine.* s.l. : Princeton University Press, 2000.
- [27]. *Grain boundary melting in ice.* **Thomson, E. S., et al.** 138, 2013, The Journal of Chemical Physics, , Vol. 12, p. 124707.
- [28]. *A synchronized dating of three greenland ice cores throughout the Holocene.* **Vinther, B.M., et al.** 2006, J. Geophys. Res 111 (D13102).

- [29]. *Grain boundary melting in ice*. **Thomson, E. S., Hendrik Hansen-Goos, Wilen, L. A., & Wettlaufer, J. S.** 12, 2013, *The Journal of Chemical Physics*, p. 138.
- [30]. *Segregation, transport, and interaction of climate proxies in polycrystalline ice*. . **Rempel, A. W., & Wettlaufer, J. S.** 81, 2003, *Can. J. Phys.*, pp. 89-97.
- [31]. **Johnsen, S. J., Clausen, H. B., Cuffey, K. M., Hoffmann, G., Schwander, J., & Creyts, T.** Diffusion of stable isotopes in polar firn and ice: the isotope effect in firn diffusion. [ed.] T. Hondoh. *Physics of Ice Core Records*. Sapporo : Hokkaido University Press., 2000, pp. 121-140.
- [32]. *Diffusion of isotopes in the annual layers of ice sheets*. **Nye, J. F.** 148, 1998, *J. Glaciol.*, Vol. 44, pp. 467-468.
- [33]. *Possible displacement of the climate signal in ancient ice by premelting and anomalous diffusion*. **Rempel, A. W., Waddington, E. D., Wettlaufer, J. S., & Worster, M. G.** 411, 2001, *Nature*, pp. 568-55.
- [34]. *Flow-law hypotheses for ice-sheet modeling*. **Alley, R.B.** 129, 1992, *J. Glaciol.*, Vol. 38, pp. 245-256.
- [35]. *Grain growth in polar ice:I. Theory*. **Alley, R. B., Perepezco, J. H. and Bentley, C. R.** 112, 1986, *J. Glaciol.*, Vol. 32, pp. 415-424.
- [36]. *Seasonal variability in ice crystal properties at NorthGRIP: a case study around 301 m depth*. **Svensson, A., et al.** *Ann. Glaciol.*, Vol. 37, pp. 119-122.
- [37]. *Ice microstructure and fabric: an up to date approach for measuringo textures*. **Durand, G., et al.** 179, *J. Glaciol.*, Vol. 52, pp. 619-630.
- [38]. *Mapping c-axis fabrics to study physical processes in ice*. **Alley, R.B., Gow, A.J. and Meese, D.A.,** 137, 1995, *J. Glaciol.*, Vol. 41, pp. 197-203.
- [39]. *Textures and fabrics in the GRIP proyect*. **Thorsteinsson, T., Kipfstul, J. and Miller, H.** 1997, *J. Geophys. Res.* 102 (C12), 26583–26599.
- [40]. **Barnes, P. R. F. y Wolff, E. W.** 2004, *J. Glaciol.*, Vol. 50, p. 311.
- [41]. **Harrison, J.D. y Tiller, W.A.** *Controlled freezing of water in ice and snow. Processes, Properties and Applications* . [ed.] W.D.Kingery. s.l. : Cambridge, Mass.: M.I.T. Press, 1963.
- [42]. *Grain Growth in polycrystalline ice*. **Jellinek, H. H. G. y Gouda, V. K.** 1969, *Phys. Status Solidi* , Vol. 31, p. 413.
- [43]. *Grain growth in laboratory prepared ice: solute effects*. **de Achaval, E. M., Nasello, O. B. and Ceppi, E. A.** 3, 1987, *Journal de Physique*, Vol. 48, pp. C1-283.
- [44]. *Grain boundary properties of ice doped with small concentrations of Potassium Chloride (KCl)*. **Nasello, O. B., Di Prinzio, C. L. and Guzman, P. G.** 2007, *J. Phys.:* *Condens. Matter* 19 (2007) 246218 (8pp).

- [45]. *The brine content of sea ice measured with a nuclear magnetic resonance spectrometer.* **Richardson, C. y Keller, E.F.** 43, 1966, J. Glaciol., Vol. 6, pp. 89-100.
- [46]. *Concentration dependent solute redistribution at the ice–water phase boundary. III. Spontaneous convection. Chloride solutions.* **Gross G.W., Wong P. M, Humes K.** 1977, Journal Chemical Physics, Vol. 67, pp. 5264-5274.
- [47]. *Effect of impurities on grain growth in cold ice sheets.* **Durand, G., et al.** 2006, Journal of Geophysical Research, Vol. 111, p. F01015.
- [48]. *An Experimental Determination of the Surface Energies of Ice.* **Ketcham, W. M., y Hobbs P. V.** 19, 1969, Philosophical Magazine, pp. 1161-1173.
- [49]. *Why ice age ice is sometimes soft. .* **Paterson, W. S. B.** Cold Reg. Sci. and Tech., 20, 75-98.
- [50]. *Grain-Boundary Energy and Grain-Groove Angles in Ice.* **Suzuki, S. Y. and Kuroiwa, D.** 1972, J. Glaciol, Vol. 11, pp. 265-277.
- [51]. *Abrupt grain boundary melting in ice.* **Benatov, L. & Wettlaufer, J. S.** 2004, Physical Review E, 70, 061606.
- [52]. *The physics of premelted ice and its geophysical consequences.* **Dash, J. G., Rempel, A. W. and Wettlaufer, J. S.** 2006, Reviews of Modern Physics, 78(3), 695-741.
- [53]. **Sutton, A. P. y Balluffi, R. W.** *Interfaces in crystalline materials.* s.l. : Clarendon Press, 1995.
- [54]. **Sun, R. C. y Bauer, C. L.** 1970, Acta Metall. 18, 635 .
- [55]. *Anisotropy of migration and faceting of large-angle grain boundaries in ice bicrystals.* **Hondoh, T.y Higashi, A.** Phil. Magazine A, 39, 138-145.
- [56]. **L., Di Prinzio C., J., Kreigel Gonzalez B. and B., Nasello O.** 1995, Scripta Metall. 33, 1889 .
- [57]. **Di Prinzio C. L., Kreigel Gonzalez B. J. and Nasello, O. B.** Acta Metall. Mater. 43, 2269 (1995).
- [58]. *Surface effect on the boundary migration in bicrystals.* **Di Prinzio, C. L. y Nasello, O. B.** 11, 1998, Scripta Materialia, Vol. 39, pp. 1617-1622.
- [59]. *On the geometry of coincidence site lattices.* **Ranganathan, S.** 1966, Acta Crystallogr. , Vol. 21, p. 197.
- [60]. *Grain boundary engineering and the role of the interfacial plane.* **Davies, P. y Randle, V.** 2001, Materials Science and Technology, 17(6), 615-626.
- [61]. *On twelve-branched snow crystals.* **Kobayashi, T. y Furukawa, Y.** 1975, Journal of Crystal Growth, 28, 21-28.

- [62]. *Epitaxial relationships during the formation of three-dimensional snow dendrites.* **Kobayashi, T y Furukawa, Y.** 1978, Journal of Crystal Growth, 45, 48-56.
- [63]. *On twinned structures in snow crystals.* . **Kobayashi, T., et al.** 1976, Journal of Crystal Growth, 32, 233-249.
- [64]. *Study of grain boundary motion in ice bicrystals.* **Di Prinzio, C. L.y Nasello, O. B.** 1997, Journal of Physical Chemistry B, 101, 7687-7690.
- [65]. *Observation of a Brine Layer on an Ice Surface with an Environmental Scanning Electron Microscope at Higher Pressures and Temperatures.* **Krausko, J., et al.** 2014, Langmuir 30, 5441–544.
- [66]. *Fluidic Grooves on Doped-Ice Surface as Size-Tunable Channels.* **Arinori Inagawa, Makoto Harada y Tetsuo Okada.** 2015, Nature Scientific Reports.
- [67]. *Exact Coincidence Site Lattice in Ice Ih.* **B. J. Gonzalez Kriegel, C. L. Di Prinzio, O. B. Nasello.** 101, 1997, J. Phys. Chem. B , pp. 6243-6246.
- [68]. **Petrenko V. F., Whitworth R. W.** *Physics of Ice.* New York : Oxford University Press, 1999.
- [69]. **Hobbs, P.** *Ice Physics.* Oxford : Clarendon Press, 1974.
- [70]. **Randle, V.** *The Measurement of Grain Boundary Geometry .* Bristol : Institute of Physics Publications, 1993.
- [71]. **Wolf, D.** 68, 1990, J. Appl. Phys., p. 3221.
- [72]. **Burgers, J.M.** 1940, Proc. Phys. Soc., Vol. 52, p. 23.
- [73]. **Taylor, G.I.** 1934, Proc. Roy. Soc. A , Vol. 145, p. 362.
- [74]. **Read, W. T. and Shockley, W.** 1950, Phys. Rev., Vol. 78, p. 275.
- [75]. **Brandon, D. G.** 1966, Acta Metall., Vol. 14, p. 1479.
- [76]. **Bishop, G. H. and Chalmers, B.** 1968, Scripta Metall., Vol. 2, p. 133.
- [77]. **Hasson, G.C., et al.** 1972, Surf. Sci., Vol. 31, p. 115.
- [78]. **Hasson, G.C., et al.** 1972, Phys. Stat. Sol. (a), Vol. 2, p. 551.
- [79]. **Sutton, A.P.** 1982, Philos. Mag. A, Vol. 46, p. 171.
- [80]. *On the Structure of Tilt Grain Boundaries in Cubic Metals II. Asymmetrical Tilt Boundaries.* **Sutton, A.P. and Vitek, V.** 1983, Philos. Trans. R. Soc. Lond. A, Vol. 309, pp. 37-54.
- [81]. *On the Structure of Tilt Grain Boundaries in Cubic Metals I. Symmetrical Tilt Boundaries.* **Sutton, A.P. and Vitek, V.** 1983, Philos. Trans. R. Soc. Lond. A, Vol. 309, pp. 1-36.

- [82]. *On the Structure of Tilt Grain Boundaries in Cubic Metals. III. Generalizations of the Structural Study and Implications for the Properties of Grain Boundaries.* **Sutton, A.P. and Vitek, V.** 1983, Philos. Trans. R. Soc. Lond. A, Vol. 309, pp. 55-68.
- [83]. **Ashby, M.F., Spaepen, F. and Williams, S.** 1978, Acta Metall., Vol. 26, p. 1674.
- [84]. **Kronberg, M.L. and Wilson, F.H.** 1949, Trans. AIME, Vol. 185, p. 501.
- [85]. **Fletcher, N.H.** Crystal interface models – a critical survey. [ed.] H. Herman. *Advances in Materials Research.* Nueva York : Wiley, 1971, Vol. 5, pp. 281-314.
- [86]. **Paidar, V.** 1988, Czech. J. Phys. A, Vol. 38, p. 131. In Czech.
- [87]. **Finnis, M.W.** 1998, Phys. Stat. Sol. (a), Vol. 166, p. 397.
- [88]. **Brandon, D.G., et al.** 1964, Acta Metall., Vol. 12, p. 813.
- [89]. **Ishida, Y. and McLean, M.** 1973, Philos. Mag., Vol. 27, p. 1125.
- [90]. **Deschamps, M., Baribier, F. and Marrouche, A.** 1987, Acta Metall. , Vol. 35, p. 101.
- [91]. **Palumbo, G., et al.** 1998, Scripta Mater. , Vol. 38, p. 1985.
- [92]. **Watanabe, T.** 1984, Res. Mech. , Vol. 11, p. 47.
- [93]. **Gottstein, G. and Shvindlerman, L.S.** *Grain Boundary Migration in Metals: Thermodynamics, Kinetics, Applications.* Boca Raton : CRC Press, 1999.
- [94]. **Palumbo, G. and Aust, K.T.** Special properties of grain boundaries. [ed.] S. Yip D. Wolf. *Materials Interfaces: Atomic-Level Structure and Properties.* London : Chapman & Hall, 1992, pp. 191-211.
- [95]. **Rabkin, E.I., Shvindlerman, L.S. and Straumal, B.B.** 1991, Int. J. Mod. Phys. B, Vol. 5, p. 2989.
- [96]. **Randle, V.** *The Role of Coincidence Site Lattice in Grain Boundary Engineering.* London : The Institute of Materials, 1996.
- [97]. **Lojkowski, W. and Fecht, H.-J.** 2000, Prog. Mater. Sci. , Vol. 45, p. 339.
- [98]. **Shvindlerman, L.S. and Straumal, B.B.** 1985, Acta Metall., Vol. 33, p. 1735.
- [99]. *On geometric criteria for low interfacial energy.* **Sutton, A. P., & Balluffi, R. W.** 35, 1987, Acta Met, pp. 2177-2201.
- [100]. **G., Gottstein and S., Shvindlerman L.** *Grain Boundary migration in metals. Thermodynamics, kinetics, applications.* second edition. Boca Ratón : CRC Press, 2010.
- [101]. **Gibbs, J.W.** *The Scientific Papers of J. Willard Gibbs. vol. I: Thermodynamics.* London : Longmans, Green & Co., 1906.

- [102]. **Cahn, J.W.** Thermodynamics of solid and fluid surfaces. [ed.] J.M. Blakely W.C. Johnson. *Interfacial Segregation*. s.l. : ASM, Metals Park, 1979, pp. 3-23.
- [103]. **Herring, C.** [ed.] Kingston WE. *The physics of powder metallurgy*. New York : McGraw-Hill, 1951.
- [104]. *Grain boundary engineering and the role of the interfacial plane*. **P. Davies, V. Randle**. 17, 2001, Materials Science and Technology, Vol. 6, pp. 615-626.
- [105]. **Mullins, W. W.** 333, 1957, J. Appl. Phys., Vol. 28.
- [106]. *Theory of Thermal Grooving*. **Mullins, W. W.** 3, 1957, J. App. Pys., Vol. 28, pp. 333-339.
- [107]. **Carslaw, H. S. and Jaeger, J. C.** *Conduction of Heat in Solids*. London : Oxford University Press, 1947.
- [108]. **Herring, C.** *Physics of Powder Metallurgy*. [ed.] W. E. Kingston. New York : McGraw-Hill, 1951.
- [109]. **Jost, W.** *Diffusion in Solids, Liquids, Gases*. New York : Academic Press Inc., 1952.
- [110]. *Concentration dependent solute redistribution at the ice/water phase boundary. I. Analysis*. **Gross G. W., McKee C., and Wu C.** 8, 1975, J. Chemical Physics, Vol. 62, pp. 3080-3084.
- [111]. *A new method for studying the structure of glacier ice*. **Schaefer, V.J.** 1950, J. of Glaciology, pp. 441-442.
- [112]. *A new method for recording the grain structure of ice*. **Higuchi, K.** 1957, J. of Glaciology, pp. 131-132.
- [113]. *The etching of ice crystals*. **Higuchi, K.** 10, 1958, Acta Metalúrgica, Vol. 6, pp. 636-642.
- [114]. *Comprehensive study of parameters for characterizing third-dimensional surface topography III: Parameters for characterizing amplitude and some functional properties*. **Dong, W.P., Sullivan, P.J. and Stout, K.J.** 1994, Wear, Vol. 178, pp. 29-43.
- [115]. **Kamatani, Ken-ichi.** *Particle characterization in technology, Vol II Morphological Analysis*. [ed.] J.K Beddow. s.l. : CRC Press, 1984. pp. 31-50.
- [116]. *Fast stereo matching using rectangular subregioning and 3D maximum-surface techniques*. **Sun, C.** 1/2/3, april-june 2002, International Journal of Computer, Vol. 47, pp. 99-117.
- [117]. **Binning, G., Quate, C. and Gerber, Ch.** 1986, Phys. Rev. Lett., Vol. 56, p. 930.
- [118]. **Binnig, G., et al.** 1982, Phys. Rev. Lett, Vol. 49, p. 57.

- [119]. **Binnig, G. and Rohrer, H.** 1999, *Reviews of Modern Physics*, Vol. 71, p. S324.
- [120]. *A temperature-dependent surface free energy model for solid single crystals.* **Cheng, T., Fang, D. and Yang, Y.** 2017, *Applied Surface Science*, Vol. 393, pp. 364-368.
- [121]. *Temperature dependence of Pure Ice Grain Boundary Mobility.* **Nasello, O. B., Di Prinzio, C. L. and Guzmán, P. G.** 2005, *Acta Mater.*, Vol. 53, pp. 4863-4869.
- [122]. **Lejček, P.** *Grain Boundary Segregation in Metals.* s.l. : Springer: Heidelberg, 2010.
- [123]. *Studies of surface properties of ice using NMR.* **Hanafusa, Y and Mizuno, N.** C1, march 1987, *J. Phys. Colloques*, Vol. 48, pp. C1-511-C1-517.

Apéndice A1

Tablas de datos

Tabla AI.1: Valores de γ_{BG}/γ_s para BG tilt $\langle 1\bar{1}00 \rangle/\psi$ en muestras de hielo puro templadas a $-18\text{ }^\circ\text{C}$ correspondientes a la Figura III.1

$\Psi (\pm 1^\circ)$	γ_{BG}/γ_s
11,5	0,05235
45	0,36606
45	0,44075
45	0,46
45	0,71837
45	0,82462
45	0,82621
45	0,50584
45	0,85945
45	0,7943
45	0,94664
45	0,71999
45	0,87831
45	0,93277
53	0,46689
53	0,38233
53	0,87674
53	0,69387
53	0,7573
53	0,53011
53	0,81188
53	0,7991
53	0,73949
60	0,61651
60	1,39868
60	1,52656
60	0,87406
60	1,51392
60	1,1561
60	1,54595
60	1,03638
60	1,02534
76	0,81825

$\Psi (\pm 1^\circ)$	γ_{BG}/γ_s
76	0,88614
76	0,83097
76	0,76698
76	0,8736
76	0,95125
76	0,84682
76	0,90798
76	0,73463
76	0,83573
76	0,78788
76	0,81188
83	0,72162
83	0,79269
83	0,77664
76	0,51017
76	1,13246
76	1,11874
76	1,12166
60	1,11349
60	1,25915
60	1,13201
60	1,1642
60	1,29552
60	1,36957
60	1,44175
60	1,2495
60	1,04163
60	1,34374
60	1,31759
60	1,05332
60	0,81123
60	0,79992
45	0,47585

$\Psi (\pm 1^\circ)$	γ_{BG}/γ_s
45	0,29129
45	0,62534
45	0,73229
45	0,73128
45	0,57305
45	0,51427
45	0,5697
45	0,53506
45	0,90671
45	0,80473
45	0,9551
45	0,53386
45	0,51532
45	0,56301
45	0,51258
45	0,55631
45	0,18231
45	0,57194
30	0,66103
30	0,67583
30	0,88771
30	0,90798
30	1,05984
30	1,01508
30	0,73625
30	0,65279
30	0,90331
20	0,58808
20	0,57472
20	0,49061
20	0,58307
20	0,62798
20	0,66597

20	0,7702
20	0,82144
20	0,80869
60	0,50583
60	0,46689
60	0,4601
60	0,48384
60	0,41582
60	0,4533

60	0,6064
60	0,72813
60	0,78628
60	0,60474
60	0,58474
60	0,57472
60	0,4567
60	0,56803
60	0,42094

60	0,4499
60	0,4482
60	0,4584
60	0,50024

Tabla AI.2: Valores de γ_{BG}/γ_s como función de la inclinación α para un BG tilt $(1\bar{1}00)/60^\circ$ en muestras de hielo puro templadas a -18°C correspondientes a la Figura III.2

$\alpha (\pm 1^\circ)$	γ_{BG}/γ_s
30	1,39868
30	1,52656
2	0,87406
23	1,51392
13	1,1561
30	1,54595
16	1,03638
47	1,02534
35	1,11349
40	1,25915
40	1,13201
40	1,1642
33	1,29552
33	1,36957
33	1,44175
35	1,2495
35	1,04163
40	1,34374
40	1,31759
40	1,05332
88	0,50024
67	0,79992

$\alpha (\pm 1^\circ)$	γ_{BG}/γ_s
57,42	0,50583
59,5	0,46689
60	0,4601
52	0,48384
52	0,41582
52	0,4533
49	0,6064
49	0,72813
47	0,78628
52,5	0,60474
59	0,58474
60	0,57472
62	0,4567
62	0,56803
61	0,42094
55	0,4499
51	0,4482
54	0,4584

Tabla AI.3: Valores de γ_{BG}/γ_s como función de la inclinación α para un BG tilt $\langle 1\bar{1}00 \rangle/45^\circ$ en muestras de hielo puro templadas a -18°C correspondiente a la Figura III.3.

$\alpha (\pm 1^\circ)$	γ_{BG}/γ_s
2	0,36606
2	0,44075
2	0,46
5	0,71837
5	0,82462
5	0,82621
2	0,50584
5	0,85945
5	0,7943
5	0,94664
5	0,71999
5	0,87831
5	0,93277
45	0,47585
45	0,29129
70	0,62534
55	0,73229
80	0,73128
85,5	0,57305
85,5	0,51427
85,5	0,5697
78	0,53506
32	0,90671
32	0,80473
32	0,9551
84	0,53386
90	0,51532
80	0,56301
80	0,51258
80	0,55631

43	0,57194
----	---------

Tabla AI.4: Valores de γ_{BG}/γ_S para BG tilt $\langle 1\bar{1}00 \rangle/\Psi$ en muestras de hielo puro templadas a $-5\text{ }^\circ\text{C}$ correspondientes a la Figura III.4

$\Psi (\pm 1^\circ)$	γ_{BG}/γ_S
10	0,41934
10	0,20925
10	0,57829
20	0,29562
20	0,3301
20	0,51764
20	0,50076
20	0,53448
20	0,74922
30	0,50076
30	0,4499
40	0,41508
40	0,43676
40	0,36618
40	0,48016
50	0,4499
50	0,50076
50	0,53448
60	0,3375
60	0,62128
60	0,79765
60	0,54141
60	0,90993
60	0,83789
60	0,95224
60	0,9468
60	0,96461
65	0,87674
60	0,61641
60	0,07333
60	0,20562
60	0,32083
60	0,27984
60	0,93894
61	0,1394
62	0,3129

62	0,06636
65	0,53448
67	0,43288
67	0,48385
70	0,51688
70	0,42959
70	0,46813
70	0,36147
80	0,14435
80	0,43719
90	0,4499
90	0,58475
90	0,46689

Tabla AI.5: Valores de γ_{BG}/γ_s como función de la inclinación α para un BG tilt $\langle 1\bar{1}00 \rangle/60^\circ$ en muestras de hielo puro templadas a -5°C correspondiente a la Figura III.5

$\alpha (\pm 1^\circ)$	γ_{BG}/γ_s
13	0,3375
12	0,62128
24	0,79765
3	0,54141
25	0,90993
30	0,83789
30	0,95224
20	0,9468
30	0,96461
16	0,61641
57	0,3129
50	0,06636
50	0,07333
60	0,20562
60	0,32083
60	0,1394
90	0,27984

Tabla AI.6: Valores de γ_{BG}/γ_S para BG tilt $\langle 1\bar{1}00 \rangle/\psi$ en muestras de hielo contaminado (1 $\mu\text{mol/L}$ de KCl) templadas a $-18\text{ }^\circ\text{C}$, correspondientes a la Figura III.6

$\psi (\pm 1^\circ)$	γ_{BG}/γ_S
10	0,41923
10	0,59141
10	0,32665
10	0,39702
10	0,38675
10	0,30079
10	0,70041
10	0,44139
10	0,563
10	0,56802
10	0,66761
10	0,51932
30	1,04053
30	1,11693
30	0,76375
30	0,74273
30	0,60141
30	0,85629
30	0,5814
30	0,65443
30	0,56802
30	0,61637
30	0,60806
30	0,59474
30	0,86889
30	0,50751
30	0,53279
30	0,77342
30	0,72324
30	0,82143
30	0,88927
30	0,63129
30	0,70858
50	1,03605
50	0,96197
50	0,66432
50	0,58474
50	0,76214

$\psi (\pm 1^\circ)$	γ_{BG}/γ_S
50	0,53951
50	0,67583
50	0,63129
50	0,25585
50	0,92813
50	0,67583
50	0,3576
50	0,29561
50	0,89395
50	0,3576
40	0,70694
40	0,49568
40	0,68567
40	0,64287
40	0,62798
33	0,88927
33	0,63129
33	0,70858
33	0,77342
33	0,72324
33	0,82143
68	0,70694
68	0,49568
68	0,68567
68	0,62798
60	0,94207
60	0,56415
60	0,35571
60	0,25699
60	0,26034
60	0,27144
60	0,32754
60	0,32493
60	0,33935
60	0,31469
60	0,34049
60	0,32435
60	0,32156

$\Psi (\pm 1^\circ)$	γ_{BG}/γ_s
60	0,25947
60	0,96988
60	0,90926
60	0,95931
60	0,94856
60	0,99197
60	1,02945
60	0,65619
60	0,73305
60	0,74052
60	0,9747
60	0,8709
60	0,83514
60	0,90784
60	0,54627
60	0,64826
60	0,94454
60	0,90267
60	0,93741
60	0,83972
60	0,87455
60	0,74014
60	0,43305
60	0,48556
60	0,80361
60	0,74423
60	0,47827
60	0,44208
60	0,61244
60	1,00638
60	0,99449
60	1,02611
60	1,06407
60	1,01507
60	0,98259
60	0,98376
60	0,597
60	0,40486
60	0,51912

60	0,48882
60	0,40579
60	0,53553
60	0,5826
60	0,73937
60	0,68507
60	0,65694
60	0,86422
60	0,90959
60	0,82213
60	0,74841
60	0,81352
60	0,81347
60	0,79232
60	0,79411
60	0,64451
60	0,75789
60	0,65379
60	0,65282
60	0,79225
60	0,69381
60	0,69016
60	0,60808
60	0,76281
60	0,62134
60	0,74145
60	0,92704
60	0,76922
60	0,80306
60	0,70579
60	0,74456
60	0,82754
60	0,71951
60	0,65991
60	0,6498
60	0,81141
60	0,64427

Tabla AI.7: Valores de γ_{BG}/γ_S como función de la inclinación α para un BG tilt $\langle 1\bar{1}00 \rangle/60^\circ$ en muestras de hielo contaminado (1 $\mu\text{mol/L}$ de KCl) templadas a -18°C , correspondientes a la Figura III.7

α ($\pm 1^\circ$)	γ_{BG}/γ_S
28	0,90267
28	0,93741
25	0,83972
30	0,87455
18	0,74014
18	0,43305
18	0,48556
21	0,80361
19	0,74423
12	0,47827
17	0,44208
17	0,61244
23	1,00638
24	0,99449
29	1,02611
34	1,06407
27	1,01507
30	0,98259
30	0,98376
3	0,597
3	0,40486
3	0,51912
17	0,48882
1	0,40579
0	0,53553
30	0,5826
55,5	0,73937
55,5	0,68507
55,5	0,65694

58,5	0,86422
58,5	0,90959
58,5	0,82213
57,5	0,74841
57,5	0,81352
57,5	0,81347
49	0,79232
49	0,79411
49	0,64451
53,5	0,75789
53,5	0,65379
53,5	0,65282
64,5	0,79225
88,5	0,69381
80,5	0,69016
80,5	0,60808
88	0,76281
88	0,62134
83	0,74145
83	0,92704
73	0,76922
73	0,80306
66	0,70579
66	0,74456
58	0,82754
58	0,71951
58	0,65991
55	0,6498
55	0,81141
58	0,64427

Tabla AI.8: Valores de γ_{BG}/γ_S como función de la inclinación α para un BG tilt $\langle 10\bar{1}0 \rangle/60^\circ$ en muestras de hielo contaminado (10 $\mu\text{mol/L}$ de KCl) templadas a -18°C correspondientes a la Figura III.9

$\alpha (\pm 1^\circ)$	γ_{BG}/γ_S
16	0,51305
15	0,44285
15	0,44285
15	0,49333
9	0,4655
9	0,4655
9	0,53174
11	0,44168
11	0,44168
11	0,51501
6	0,41121
6	0,41344
6	0,43201
23	0,75831
20	0,21873
8	0,34345
14	0,36748
23	0,54289
6	0,32628
13	0,26886
10	0,37806
1	0,39562
7	0,40525
7	0,55905
10	0,40503
10	0,31732
10	0,35808

10	0,26727
10	0,32559
10	0,39286
0	0,49151
15	0,30542
2	0,42151
13	0,39978
4	0,44436
11	0,37048
8	0,43304
8	0,37898
30	0,20286
18	0,3336
53	0,29276
44	0,27815
88	0,39489
88	0,37007
89	0,34041
77	0,37251
89	0,2864
81	0,4214
80	0,20693
80	0,33918
90	0,25195
90	0,51886
83	0,37107

Apéndice A2

Análisis de perfiles en muestras seleccionadas

Muestra $\Psi = 50^\circ$, contaminada con $1\mu\text{mol/L}$ templada a -18°C

Imagen de la superficie

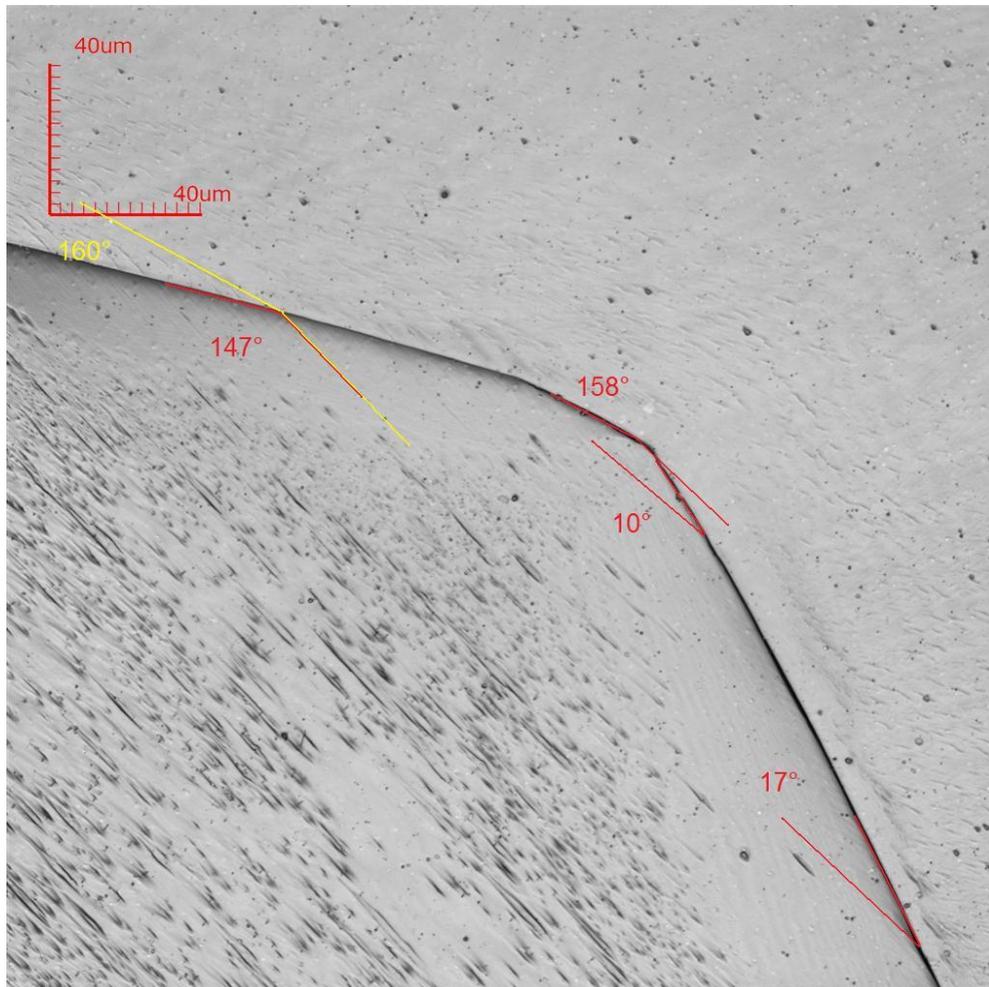
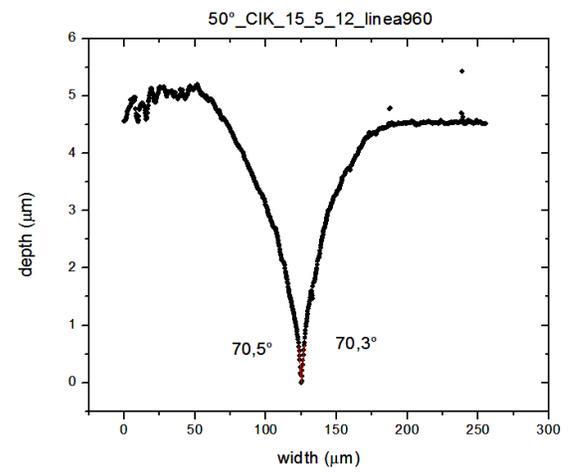
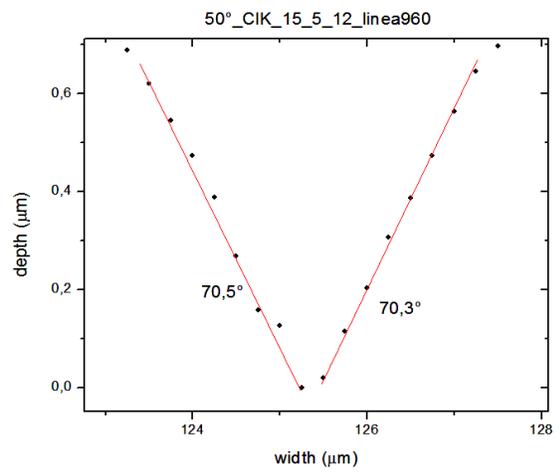
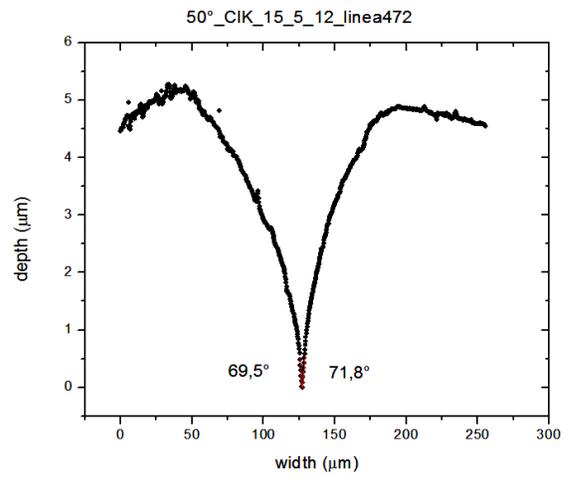
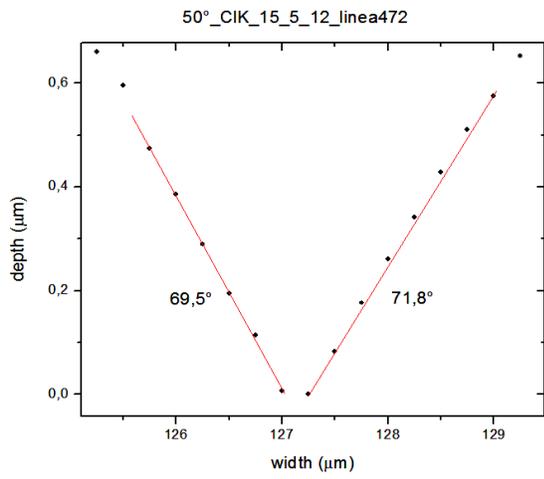
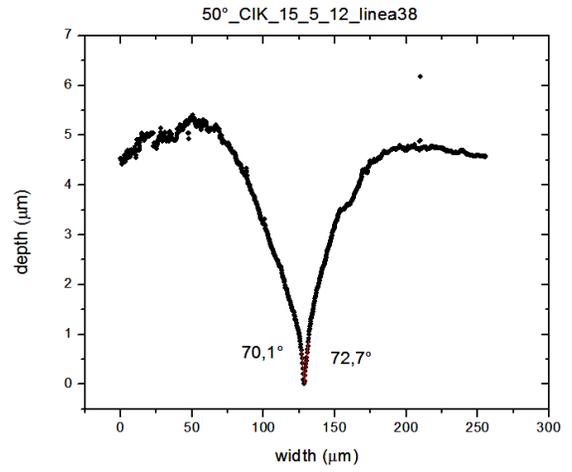
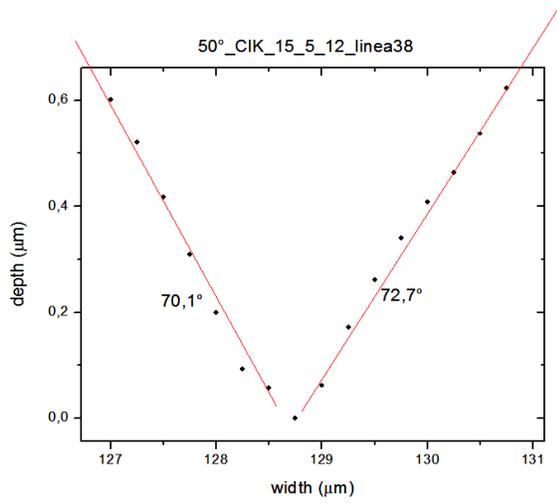


Figura A2.1: Muestra $\langle 1\bar{1}00 \rangle / 50^\circ$ contaminada con $1\mu\text{mol/L}$ templada a -18°C , pueden notarse las distintas inclinaciones del BG medidas sobre la imagen.

En los siguientes gráficos se muestra el detalle de la medición del ángulo diedro, que se obtiene sumando los ángulos indicados a cada lado del groove.



Muestra $\Psi = 83^\circ$, pura, templada a -18°C

Imagen de la superficie

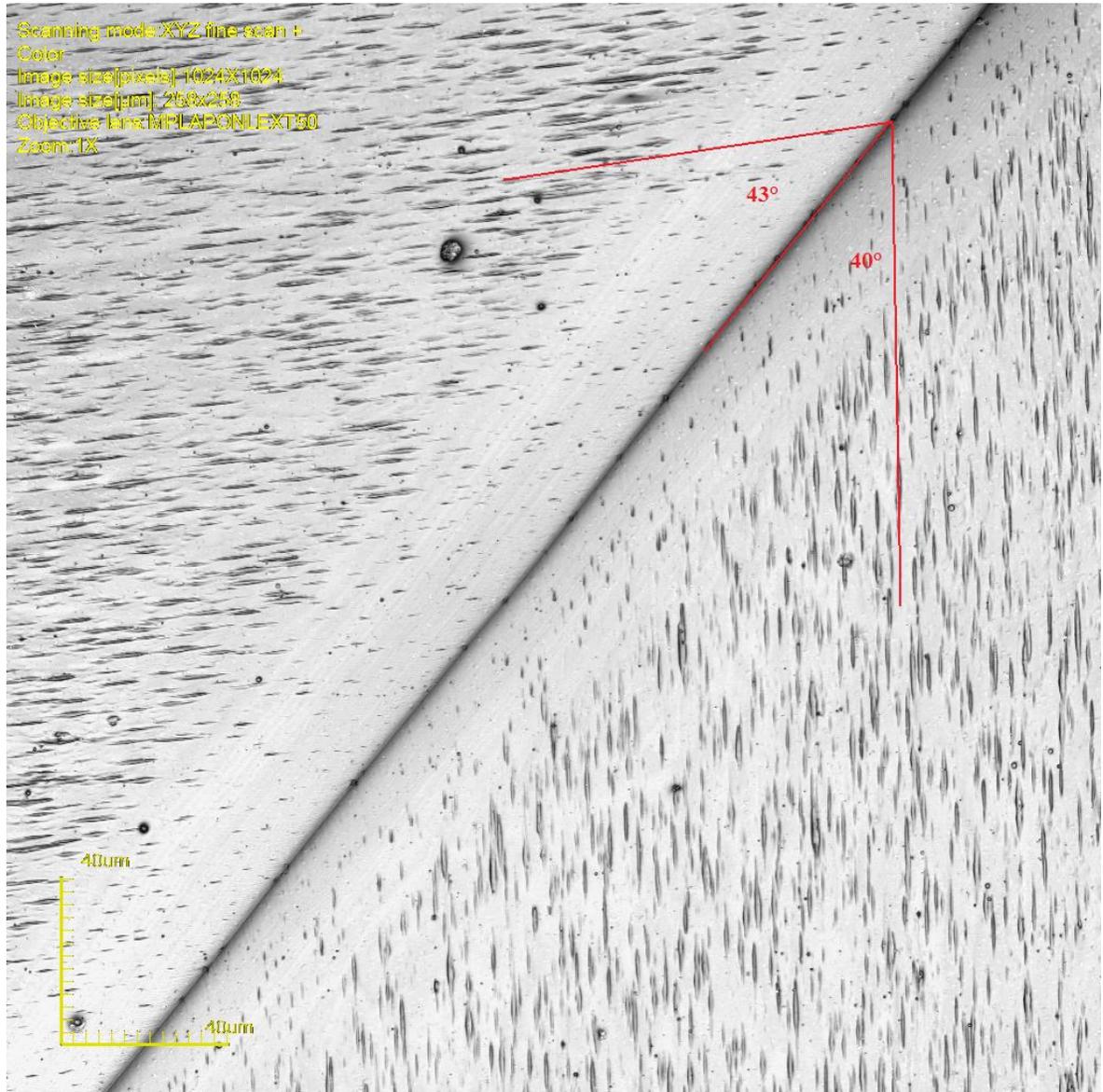


Figura A2.2: Muestra $\langle 1\bar{1}00 \rangle / 83^\circ$ pura templada a -18°C , no presenta zonas curvas esta zona del groove

De la misma manera en los siguientes gráficos se muestra el detalle de la medición del ángulo diedro, que se obtiene sumando los ángulos indicados a cada lado del groove.

