

EFECTO DE LA INCLINACIÓN SOBRE LA ENERGÍA RELATIVA DEL BORDE DE GRANO EN HIELO PURO

EFFECT OF INCLINATION ON PURE ICE GRAIN BOUNDARY RELATIVE ENERGY

D. Stoler ^a, E. Druetta ^a, R. Pereyra ^{a,b}, C.L. Di Prinzio ^{a,b}

^a Facultad de Matemáticas, Astronomía y Física (FaMAF) – Universidad Nacional De Córdoba Av. Medina Allende s/n, Ciudad Universitaria – Prov. Córdoba – Argentina

^b Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) – Instituto de Física Enrique Gaviola (IFEG) – Universidad Nacional De Córdoba Av. Medina Allende s/n, Ciudad Universitaria – Prov. Córdoba – Argentina
X5016LAE Córdoba, Argentina.
e-mail:carlosdiprinzio@gmail.com

Recibido: 26/11/16; aceptado: 17/11/17

En este trabajo se midió la energía relativa γ_{bg}/γ_s del borde de grano (BG) (γ_{bg} energía del BG y γ_s energía de la superficie libre), en una muestra con desorientación $\langle 0001 \rangle / 10^\circ$. La muestra fue estudiada a -18°C y el BG de la misma presentaba diferentes inclinaciones. Los valores de γ_{bg}/γ_s fueron determinados a partir de una réplica plástica de la superficie del bicristal usando un microscopio confocal. Se agregaron en este trabajo, los datos de γ_{bg}/γ_s para las muestras con desorientación $\langle 10-10 \rangle / 60^\circ$ y $\langle 10-10 \rangle / 45^\circ$. Los datos de γ_{bg}/γ_s son comparados entre sí y relacionados con el modelo de CSL para hielo Ih. Se encontró una marcada correlación entre el modelo CSL y la energía de los BG.

Palabras clave: energía de borde de grano, hielo, cristal.

In this paper the grain boundary (GB) relative energy γ_{bg}/γ_s has been measured (γ_{bg} GB energy and γ_s free surface energy) in pure ice bicrystalline sample with crystal disorientation $\langle 0001 \rangle / 10^\circ$. The bicrystal has been studied at -18°C and the GB presented different inclinations. The γ_{bg}/γ_s values were determined from a crystal surface plastic replica using a confocal microscope. The values of γ_{bg}/γ_s of bicrystalline sample with crystal disorientations $\langle 10-10 \rangle / 60^\circ$ and $\langle 10-10 \rangle / 45^\circ$ have been added in this work. The data of γ_{bg}/γ_s are compared between themselves and related with the CSL model for Ih ice. A marked correlation between the CSL and the GB energy has been found.

Keywords: grain boundary energy, ice, crystal.

I. INTRODUCCIÓN

Características del hielo polar

La energía de los bordes de grano (BG) en hielo juega un rol muy importante en el crecimiento de grano en hielo polar. El crecimiento de grano es responsable del tamaño de los cristales en el hielo y en consecuencia este proceso es responsable de la deformación almacenada en el hielo¹⁻² y de la distribución o difusión de impurezas sólidas o solubles³ entre otros fenómenos.

Mucho se ha intentado a fin de poder modelar el crecimiento de hielo polar⁴⁻⁵. Di Prinzio⁶ comenzó simulando crecimiento de grano usando algoritmo de Monte Carlo para muestra policristalinas con partículas inmóviles. También se utilizó esta simulación para estudiar muestras de hielo polar de GISP2⁷. Sin embargo las simulaciones de crecimiento de grano necesitan datos experimentales para ser aplicadas a muestras de hielo polar que no han sido medidas suficientemente hasta el presente. Uno de los datos necesarios es la energía de los bordes de grano o energía interfacial sólida.

Los cristales de hielo tiene una estructura hexagonal caracterizada por un eje basal "c" ($\langle 0001 \rangle$), y dos ejes prismáticos "a" ($\langle 11-20 \rangle$) y "b" ($\langle 10-10 \rangle$) (ver figura

1). La constante $c/a=1.6281$ donde $a=4.5181\text{Å}$ y $c=7.3560\text{Å}$ son los parámetros de red del hielo Ih.

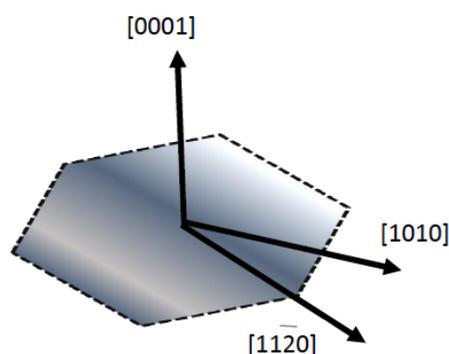


Figura 1. Estructura hexagonal del hielo y sus ejes principales, que son el eje basal "c" ($\langle 0001 \rangle$), y dos ejes prismáticos "a" ($\langle 11-20 \rangle$) y "b" ($\langle 10-10 \rangle$)

Los bicristales de hielo están formados por dos cristales rotados por un eje de rotación $\langle hklm \rangle$ y por un ángulo Ψ .

En general se ha notado que los cristales de hielo polar orientan su eje "c" respecto de la vertical del lugar

a medida que más profundo se encuentran. El estudio de este comportamiento se denomina “fabric” y el mismo es más intenso en las capas más profundas del hielo polar debido a la presión del hielo mismo. Debido a esto es muy importante obtener datos de la energía de los bordes de grano (BGs) para bicristales con eje de rotación $\langle 0001 \rangle$.

Energía relativa de los bordes de grano (γ_{bg}/γ_s)

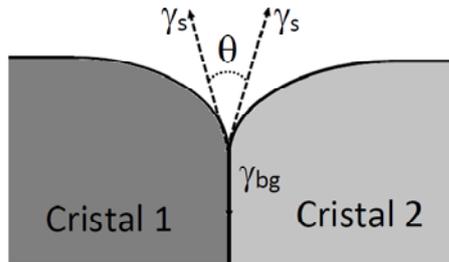


Figura 2. Cuña que forma el BG al emerger a la superficie del hielo y las tensiones superficiales γ_{bg} , γ_s .

El BG cuando emerge a la superficie forma una cuña (llamada “groove”) como puede verse en la figura 2. Si γ_s es isotrópica tenemos:

$$\gamma_{bg} = 2\gamma_s \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (1)$$

Donde θ es el ángulo entre las dos tangentes a la superficie a ambos lados del BG (ver figura 2). Podemos en general considerar que la energía superficial γ_s es isotrópica⁸ por lo cual en este trabajo usaremos la ecuación (1).

Druetta E. y col.⁸ comenzaron a estudiar sistemáticamente la energía relativa de los BGs en hielo γ_{bg}/γ_s (cociente entre la energía de BG γ_{bg} y la energía superficial γ_s). Ellos estudiaron γ_{bg}/γ_s para BGs pertenecientes a bicristales con la desorientación $\langle 10-10 \rangle / \Psi$ donde Ψ es el ángulo entre los ejes “c” de cada cristal. Encontraron que γ_{bg}/γ_s dependía fuertemente de la temperatura, de desorientación cristalina y notablemente de la inclinación del BG.

Di Prinzio y col.⁹ siguieron estudiando la energía relativa de los BGs en hielo γ_{bg}/γ_s para muestras puras y contaminadas con ClK (cloruro de potasio).

Se encontró también una fuerte dependencia de la concentración de impurezas, la inclinación del BG y la temperatura sobre la energía relativa de los BGs en hielo γ_{bg}/γ_s .

Modelo numérico de la estructura y energía del Borde de grano: Dinámica Molecular en bicristales de hielo

Los resultados encontrados por Druetta y col.⁸ y por Di Prinzio y col.⁹, han sido comparados con experimentos computacionales usando dinámica molecular en bicristales de hielo puro. Di Prinzio y col.¹⁰, determinaron la energía relativa de los BGs en

bicristales de hielo con BG simétricos mediante dinámica molecular usando GROMACS¹¹. Un bicristal era fabricado computacionalmente poniendo en contacto dos cristales de hielo con desorientaciones conocidas y BG simétrico era generado. Mediante dinámica molecular usando el código antes mencionado se movían las moléculas de agua para llegar a obtener después de algunos pasos una configuración de equilibrio en el BG. El código media la energía del BG y daba la estructura final del mismo. Solo los BGs simétricos pueden ser estudiados usando esta técnica por lo cual su potencial es limitado. En general se observó que las estructuras de los BGs cambiaban muy poco de la configuración inicial del bicristal simétrico de hielo, por lo cual la estructura del BG está muy relacionada con la estructura rígida inicial.

Red de sitios coincidentes (CSL)

La estructura y características físicas de un BG cualquiera puede ser inferida por medio de la teoría de la red de sitios coincidentes (coincidence site lattice CSL).

La CSL se basa en calcular los sitios coincidentes o comunes a dos redes cristalinas rotada entre sí (desorientación cristalina) alrededor de un eje fijo y un ángulo fijo con un sitio en común.

Se considera como desorientaciones cristalinas “especiales” a aquellas desorientaciones cristalinas que tienen una alta densidad volumétrica de sitios coincidentes Σ . Los planos de esa red llamados “especiales” son identificados por tener alta densidad planar de sitios coincidentes Γ y/o ser simétricos.

La CSL aplicada a hielo Ih fue obtenida por Kriegel B.J y col.¹². Los autores han presentado los valores de Σ y Γ para las desorientaciones cristalinas “especiales” para las rotaciones alrededor de los ejes $\langle 10-10 \rangle$, $\langle 11-20 \rangle$ y $\langle 0001 \rangle$. Brandon¹³ determinó que una desorientación cristalina sigue siendo “especial” si la diferencia entre el ángulo de desorientación experimental y el valor teórico obtenido por la teoría CSL es menor que la cantidad $\Delta\Psi_B = 15^\circ/\Sigma^{1/2}$.

Como podemos ver en la bibliografía¹⁴⁻¹⁵, el criterio de Brandon¹³ sobre las desorientaciones “especiales” es ampliamente usado para establecer cuáles BGs deberían tener menor energía. En el trabajo de Goodhew y Balluffi¹⁶ se puede ver que los BGs siguen siendo “especiales” cuando los mismos están aproximadamente alejados hasta $\Delta\alpha = 5^\circ$ (donde α es la inclinación del BG) de un BG simétrico o “especial”. Basados en el criterio de Brandon¹³ y en el trabajo de Goodhew y Balluffi¹⁶ se puede calcular una nueva red de sitios casi coincidentes denominada NCSL (near coincident sites lattice) En este trabajo se presentan los resultados de la energía relativa de los BGs pertenecientes a muestras bicristalinas de hielo puro con desorientación cristalina alrededor del eje $\langle 10-10 \rangle$ con ángulos de 45° y 60° (obtenidas por Druetta y col.⁸ y Di Prinzio y col.⁹), y alrededor del eje $\langle 0001 \rangle$ con ángulos de 10° (presentadas en este trabajo). La energía en cada

muestra fue determinada en función de la inclinación (α) del BG (ver figura 5). Dichos resultados son comparados con la inversa de la densidad planar Γ de la NCSL.

II. MÉTODOS

Obtención de datos experimentales

En este trabajo se fabricó una muestra bicristalina de hielo con una desorientación $\langle 0001 \rangle / 10^\circ$, usando el método descrito en los trabajos de Di Prinzio y col^{9, 18, 19}. El bicristal tenía un BG tipo tilt y el mismo presentó diferentes inclinaciones. El bicristal se obtuvo rotando 10° entre sí dos semillas monocristalinas de hielo con el eje "c" perpendicular a la superficie (Figura 3). Las semillas fueron colocadas en un aparato especial con agua a 0°C y al cabo de 24hs se obtenía la muestra bicristalina. Debemos tener en cuenta que el método experimental de fabricación de bicristales permite controlar la desorientación entre los cristales que conforman la muestra, pero no permite controlar la inclinación del BG. Son muy pocas las muestras fabricadas que presentan un BG con diferentes inclinaciones. En este trabajo además de analizar el bicristal fabricado se agregan los datos obtenidos en bicristales $\langle 10\text{-}10 \rangle / 45^\circ$ y $\langle 10\text{-}10 \rangle / 60^\circ$, que fueron estudiados previamente por Di Prinzio y col⁹. Para determinar la desorientación de los bicristales se replicó la superficie del hielo mediante la colocación de una película plástica de Fomvar al 3% en 1-2 dicloroetano (llamada réplica plástica). El método empleado fue descrito por Iguchi²⁰ y el mismo fue utilizado en los trabajos^{9, 18, 19}. El error en el ángulo de desorientación fue de 2° y el ángulo de inclinación (α) fue determinado con un error de 2° .

En la figura 3 se presentan a modo de ejemplo la réplica plástica de $\langle 0001 \rangle / 10^\circ$. Los ejes "a" tienen un subíndice 1 y 2 indicando los cristales 1 y 2 respectivamente.

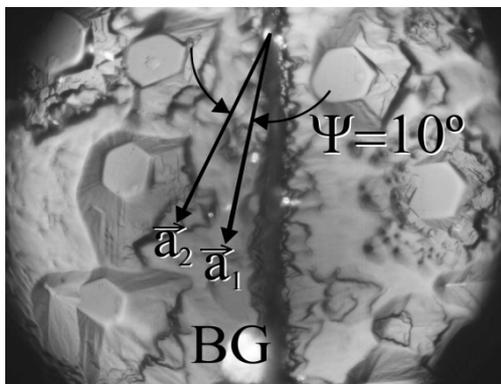


Figura 3. Réplica plástica de $\langle 0001 \rangle / 10^\circ$

Para estudiar la cuña del BG en el bicristal, la superficie del mismo fue nuevamente pulida y mantenida a -18°C durante 3 horas. Pasado ese tiempo

se replicó la superficie para copiar la cuña que el BG formaba al emerger a la superficie del hielo^{8,9}.

Las réplicas plásticas fueron observadas en un microscopio confocal Láser Olympus LEXT OLS4000 3D a fin de determinar el ángulo θ (ver ecuación 1).

En la figura 4 se muestra una imagen 3D de la cuña de la muestra $\langle 0001 \rangle / 10^\circ$ y un perfil de la misma.

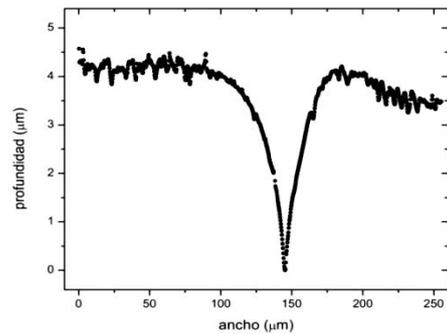
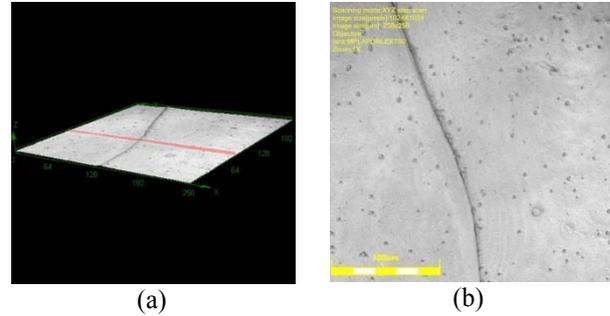


Figura 4. (a) Imagen 3D de una réplica, está invertida para apreciar la forma de la superficie del hielo. (b) Proyección plana de la imagen izquierda (c). Perfil obtenido de la cuña sobre la línea trazada en (a).

Cálculo numérico de la densidad planar (Γ) de la NCSL en los BG con diferentes inclinaciones (α) del BG

Para encontrar el número de sitios casi coincidentes sobre el BG (n) se realizaron varios programas en FORTRAN. Primero se determinaron las posiciones de todos los átomos de oxígeno de un cristal de hielo Ih de forma prismática rectangular con las siguientes dimensiones en cada eje: 2 nm en dirección X, 32 nm en dirección Y y 32 nm en dirección Z (figura 5(a)).

Luego, se recorta a este cristal en forma de cilindro de radio 15 nm alrededor de un eje que pasa por el punto central (figura 5(b)). Distinguimos w una dirección paralela al eje z (figura 5(b)). Se hacen dos copias de este cristal y se rota a éstos alrededor del eje X un ángulo $\psi/2$, uno en sentido horario y otro en sentido antihorario (figura 5(c)(d)). Se los superpone y se mantienen las posiciones relativas constantes, de modo que los ejes w forman el ángulo ψ (figura 5(e)). Se rotan ambos cristales juntos (sin que cambie el ángulo ψ) de modo que el eje de simetría forme un ángulo α con en el eje Z (figura 5(f)).

Finalmente, con una tolerancia de 0.02 nm, se busca cuáles átomos de oxígeno de cada uno de los dos cristales están en el plano XZ, es decir aquellos átomos cuyas coordenadas Y están entre $-0,02$ nm y $0,02$ nm. El número de átomos que cumplen esta condición son n_1 y n_2 respectivamente.

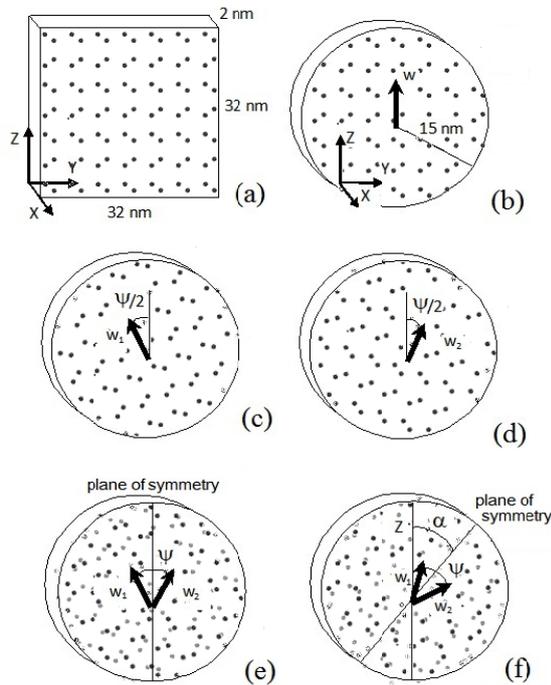


Figura 5. Esquemas de los monocristales y bicristales de hielo utilizados para obtener el número de sitios de coincidencia en el BG

Una vez identificados los átomos que están en el plano se procede a lo siguiente: Si dos de esos átomos (de distintos cristales) que están en el plano XZ se hayan a una distancia menor que 0,02 nm, se considera que coinciden y se los cuenta como puntos del sitio de coincidencia. El número total de átomos que cumplen esta condición lo definimos n . El valor de la densidad planar $\Gamma = n/A$ donde A es siempre $2 \times 32 \text{ nm}^2$ (ver figura 5(a)).

En el caso particular de este trabajo el eje X fue el eje "b" en el caso de $\langle 10-10 \rangle / 45^\circ$ y $\langle 10-10 \rangle / 60^\circ$ y el eje "c" en caso de $\langle 0001 \rangle / 10^\circ$. Los ejes w_1 y w_2 fueron en el primer caso los ejes "c" y en el segundo caso los ejes "a".

III. ANALISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Mediciones de la energía relativa γ_{bg}/γ_s en función de la inclinación

En la figura 3 podemos ver que el BG presenta distintas inclinaciones (α). Para cada inclinación que presentó el BG se midió la para las muestras bicristalinas $\langle 10-10 \rangle / 45^\circ$, $\langle 10-10 \rangle / 60^\circ$, y $\langle 0001 \rangle / 10^\circ$ con el BG tipo tilt. En la figura 6 se presentan los

resultados experimentales hallados de γ_{bg}/γ_s en función de α . En las mismas figuras se han agregado el valor de $1/\Gamma$ (en unidades de Å) para cada valor de inclinación del BG (α) promediada en intervalos de 5° .

Analizando los gráficos de la figura 6 se puede deducir que los valores de γ_{bg}/γ_s obtenidos para las muestras $\langle 10-10 \rangle / 45^\circ$ y $\langle 10-10 \rangle / 60^\circ$ varían entre 1,6 a 0,2 aproximadamente mientras que en la muestra $\langle 0001 \rangle / 10^\circ$ los valores de γ_{bg}/γ_s varían solo entre 0,6 a 0,3 aproximadamente.

También puede verse que el valor medio de γ_{bg}/γ_s para $\langle 10-10 \rangle / 60^\circ$ es de 1,0 y para $\langle 10-10 \rangle / 45^\circ$ es 0,7 mientras que en el caso de $\langle 0001 \rangle / 10^\circ$ es 0,45.

Con lo visto en las 3 muestras podemos notar que las muestras con eje de rotación alrededor del eje $\langle 10-10 \rangle$ tienen más variabilidad de γ_{bg}/γ_s y mayor valor promedio que la muestra con rotación alrededor del $\langle 0001 \rangle$. Los resultados demuestran que los BG pertenecientes a bicristales con desorientaciones alrededor del eje $\langle 0001 \rangle$ poseen menor γ_{bg}/γ_s que los BG de bicristales con desorientaciones alrededor del eje $\langle 10-10 \rangle$.

Debemos aclarar que en las muestras con eje de rotación alrededor del eje $\langle 10-10 \rangle$, la superficie está formada por un plano prismático $\{10-10\}$, y en las muestras con eje de rotación alrededor del eje $\langle 0001 \rangle$, la superficie está formada por un plano basal $\{0001\}$. Se ha reportado que el plano basal tiene un valor de γ_s ligeramente menor que un plano primático²¹. Por lo tanto, podemos deducir de los resultados de γ_{bg}/γ_s en ambos tipos de muestras que γ_{bg} es menor en la muestra con eje de rotación alrededor del eje $\langle 0001 \rangle$.

Nasello y col.¹⁸ y Di Prinzio¹⁹ habían encontrado también que los BG de bicristales con desorientaciones alrededor del eje $\langle 10-10 \rangle$ presentaban mayor difusividad que los BG de bicristales con desorientaciones alrededor del eje $\langle 0001 \rangle$ a diferentes temperaturas. Como la difusividad es el producto de la movilidad del BG (M) y la energía del BG (γ_{bg}) podríamos deducir en primera aproximación con los resultados encontrados en este trabajo, que la movilidad de los BG de bicristales con desorientaciones alrededor del eje $\langle 10-10 \rangle$ es mayor que la correspondiente a los BG de bicristales con desorientaciones alrededor del eje $\langle 0001 \rangle$ para toda temperatura por debajo del punto de fusión del hielo.

También la variabilidad del cociente de las energías γ_{bg}/γ_s es mayor en muestras bicristalinas con eje de desorientación $\langle 10-10 \rangle$.

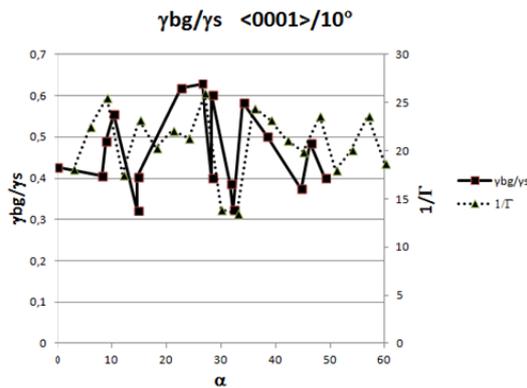
Aplicación del modelo de CSL a BG en hielo:

Podemos ver que en la muestra $\langle 10-10 \rangle / 60^\circ$ el valor de γ_{bg}/γ_s cambia notablemente con la inclinación observándose un mínimo en $\alpha = 0^\circ$ y 60° donde se encuentran los planos "especiales o simétricos" para esa desorientación cristalina. Es de esperar que estos planos tengan baja energía y además alto valor de Γ . Para la muestra de $\langle 10-10 \rangle / 45^\circ$ podemos ver un comportamiento similar donde los planos simétricos tiene baja energía y alto Γ . Para la muestra de

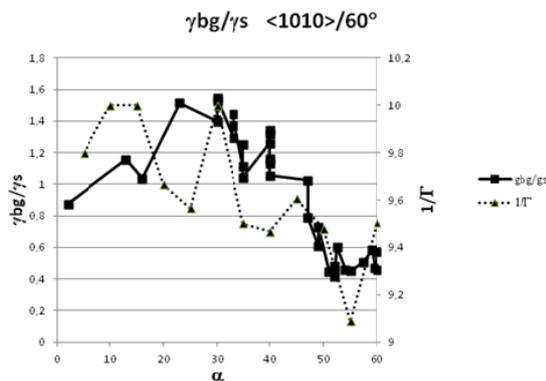
$\langle 0001 \rangle / 10^\circ$ observamos que γ_{bg}/γ_s varía con la inclinación y hay mínimos en $\alpha = 0^\circ, 15^\circ$ y 30° y posiblemente en 45° . Los valores de 0° y 30° corresponden a BG simétricos con alta densidad Γ . Los valores de 15° y 45° no corresponden a BG simétricos, pero tienen alto Γ también. Esto indica que la teoría de CSL puede detectar BG de baja energía simétricos y asimétricos.

Complementariamente en los gráficos de la figura 6, se agregaron en cada muestra los valores de $1/\Gamma$ los cuales pueden verse que se comportan muy similares a los valores de γ_{bg}/γ_s . Para poder ver la correlación entre γ_{bg}/γ_s y $1/\Gamma$ se realizó un ajuste por cuadrados mínimos y se calculó el coeficiente de correlación R^2 . Los pares de valores usados en estos gráficos de γ_{bg}/γ_s y $1/\Gamma$ fueron los que correspondían al mismo valor de α dentro de un error de 5° . Esta elección fue basada en el trabajo de Goodhew y Balluffi¹⁶ donde los BG siguen siendo “especiales” cuando los mismos están aproximadamente hasta 5° alejados de un BG simétrico o “especial” lo que significa $\Delta\alpha=5^\circ$ (donde α es la inclinación del BG).

(a)



(b)



(c)

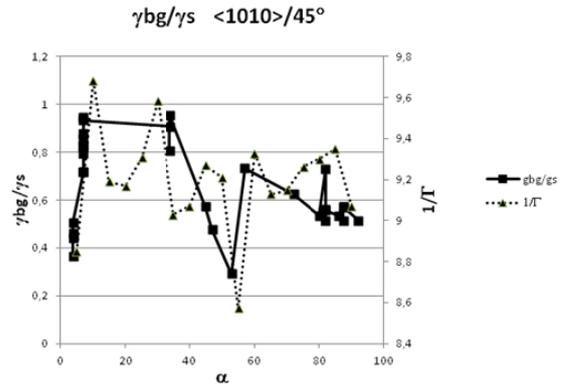


Figura 6. Valores de γ_{bg}/γ_s para las muestras bicristalinas (a) $\langle 0001 \rangle / 10^\circ$, (b) $\langle 10-10 \rangle / 60^\circ$ y (c) $\langle 10-10 \rangle / 45^\circ$ con el borde de grano tipo tilt.

Los valores de R^2 son mayores a 0,6 por lo cual podemos considerar γ_{bg}/γ_s y $1/\Gamma$ están fuertemente correlacionados²². En la figura 7 se presenta a modo de ejemplo el gráfico de entre γ_{bg}/γ_s y $1/\Gamma$, la recta de ajuste por teoría de cuadrados mínimos y el coeficiente de correlación R^2 , para la muestra $\langle 0001 \rangle / 10^\circ$.

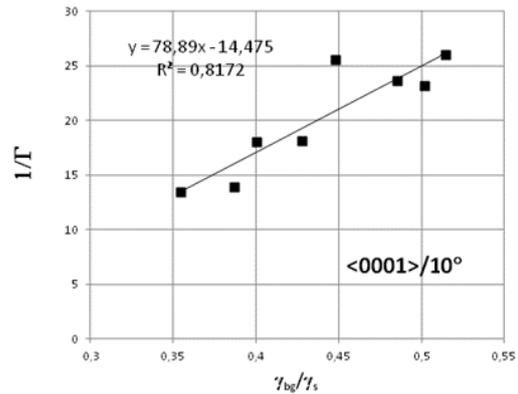


Figura 7. Valores de γ_{bg}/γ_s en función de $1/\Gamma$ para la muestra bicristalina $\langle 0001 \rangle / 10^\circ$.

Esto demuestra que en los casos estudiados los valores mínimos de γ_{bg}/γ_s pueden ser predichos por los valores mínimos de $1/\Gamma$.

Conclusiones

En este trabajo se encontraron las siguientes conclusiones:

- 1) La técnica de la réplica plástica combinada con la microscopía confocal arroja resultados experimentales muy valiosos para el estudio de la energía relativa de BG en hielo.
- 2) Se observó que la energía relativa de los BG varía con la inclinación en la muestra con desorientación $\langle 0001 \rangle / 10^\circ$ igual que anteriormente se había observado en $\langle 10-10 \rangle / 45^\circ$ y $\langle 10-10 \rangle / 60^\circ$ ¹³.

- 3) El valor medio de γ_{bg}/γ_s es mayor en BG tilt en muestras con desorientación $\langle 10-10 \rangle/\Psi$ que en la muestra $\langle 0001 \rangle/10^\circ$.
- 4) La variabilidad de la energía γ_{bg}/γ_s es mayor en muestras bicristalinas con eje de desorientación $\langle 10-10 \rangle$ que en la muestra bicristalina con eje de desorientación $\langle 0001 \rangle$.
- 5) Se comprobó que los valores de γ_{bg}/γ_s y $1/\Gamma$ están fuertemente correlacionados. Esto demuestra que en los casos estudiados los valores mínimos de γ_{bg}/γ_s pueden ser predichos por los valores mínimos de $1/\Gamma$. Di Prinzio y col.¹⁰ estudiaron mediante dinámica molecular la energía relativa (γ_{bg}/γ_s) para BGs tilt simétricos con desorientación $\langle 10-10 \rangle/\Psi$ a -18°C . En este trabajo se encontró que las moléculas de agua se desplazaban muy poco de su posición original debido posiblemente al carácter orientacional de los enlaces entre ellas, en esa característica podríamos encontrar el éxito en la correlación entre γ_{bg}/γ_s y $1/\Gamma$.

IV. REFERENCIAS

- 1 - G. Durand, A. Persson, D. Samyn, A. Svensson, "Relation between neighbouring grains in the upper part of the NorthGRIP ice core, Implications for rotation recrystallization", *Earth Planet. Sci. Lett.* **265**, 666-671, (2008).
- 2 - Tison J. L., Thorsteinsson T., Lorrain R. D., Kipfstuhl J., "Origin and development of textures and fabrics in basal ice at Summit, Central Greenland", *Earth and Planetary Science Letters*, **125**, 421-437, (1994).
- 3 - Weiss J., Vidot J., Gay M., Arnaud L., Duval P., Petit J. R. "Dome Concordia ice microstructure: Impurities effect on grain growth". *Ann. Glaciol.* **35**, 552-558, (2002).
- 4 - Thorsteinsson, T., "Fabric development with nearest-neighbor interaction and dynamic recrystallization", *Journal of Geophysical Research Solid Earth*, **107 B1**, 1-13(2014).
- 5 - Castelnau, O., Duval P., Lebensohn R.A., Canova G.R, "Viscoplastic modeling of texture development in polycrystalline ice with a self-consistent approach: Comparison with bound estimates", *Journal of Geophysical Research*, **101(B6)**, 13851-13868 (1996).
- 6 - Di Prinzio C. L., Druetta E., Nasello O. B., "More about Zener drag studies with Monte Carlo simulations" *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **21** 025007, (2013).
- 7 - Di Prinzio C. L., Nasello O. B., "Ice core dating model from grain elongation", *Polar Science*, **5**, 319, (2011).
- 8 - Druetta E., Nasello O. B., Di Prinzio, C. L. "Experimental Determination of $\langle 10-10 \rangle/\Psi$ Tilt Grain Boundary Energies in Ice", *Journal of Materials Science Research*; **3**, 69-76, (2014).
- 9 - Di Prinzio C. L., Druetta E., Nasello O. B., "Effect of Temperature and Potassium Chloride impurity on the relative 1010 tilt grain boundary and surface free energies in ice", *Journal physical chemistry B* **118** 13365 – 13370, (2014).
10. Di Prinzio C. L., Pereyra R., "Molecular Dynamics Simulations of $\langle 10-10 \rangle/\psi$ Tilt grain boundaries in ice", *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, **24**, N4, 1-10, (2016).
11. <http://www.gromacs.org/>
- 12 - Gonzalez Kriegel- B. J., Di Prinzio C. L., Nasello O. B., "Exact Coincidence Site Lattice in Ice Ih", *Journal Physical Chemistry*, 101,6243-6246, (1997).
- 13 - Brandon- D. G., " The structure of high-angle grain boundaries" *Acta Metall.* **14**, 1479, (1966).
- 14 - Sutton P., Balluffi R. W, "On geometric criteria for low interfacial energy" *Acta Met*, **35**, 2177, (1987).
- 15 - Palumbo G., Aust K. T., Lehockey E. M., Erb U. Lin, P., "On a more restrictive geometric criterion for "special" CSL grain boundaries" *Scripta Met.*, **38**, 1685-1690, (1998).
- 16 - Goodhew P. J., Tan T.Y., Balluffi R.W., "Low energy planes for tilt grain boundaries in gold", *Acta Metallurgica*, **26**, 4, 557-567, (1978).
- 17 - Di Prinzio C. L., Druetta E., Nasello O. B., "Estudio de la evolución del groove en una muestra de hielo bicristalino bajo condiciones de evaporación con AFM a través de réplicas plásticas", *Anales de AFA* **23**, No 1: Montevideo, (2012).
- 18 Nasello O. B., Di Prinzio C. A. Levi L. " Grain boundary migration in bicrystals of ice", *Physics and Chemistry of ice*. Hokkaido University Press. 206-211, (1992).
- 19 - Di Prinzio C. L., Nasello O. B. Ceppi E. A., "Migración de límites de grano en hielo I: estudio en bicristales". *Anales de AFA*, **1**, 211-213, (1989).
- 20 - Higuchi, K. "A new method for recording the grain-structure of ice". *Journal of Glaciology*, **3**(22), 131-132 (1957).
- 21 Ketcham, W.M., Hobbs, P.V. "An experimental determination of the surface energies of ice". *Philosophical Magazine*, **19(162)**, 1161-1173. (1969).
- 22 - Heiman G.W., en *Basic Statistics for the Behavioral Sciences*, 7th Edition, Buffalo State College, ISBN-10:1133956521, ISBN-13:9781133956525, 504 Pages, (2014)

Agradecimientos: Este trabajo fue posible gracias a la colaboración de José Barcelona y del apoyo económico de la secretaria de Ciencia y Técnica de la UNC.