

# DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE DE AUTO-DIFUSIÓN SUPERFICIAL DEL HIELO Ih

## DETERMINATION OF THE SUPERFICIAL SELF-DIFFUSION COEFFICIENT IN Ih-ICE

D. Stoler<sup>a</sup>, M. Lado<sup>a</sup>, R. Perdomo Arcila<sup>a</sup>, G Aguirre Varela<sup>a,b</sup>, C. L. Di Prinzio<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación  
Universidad Nacional de Córdoba (FaMAF-UNC),

<sup>b</sup>Instituto de Física Enrique Gaviola (IFEG-CONICET)

Recibido: 29/09/18; aceptado: 13/02/19

En este trabajo se estudió la evolución del ancho del surco formado por la intersección del borde de grano (BG) en una muestra de hielo bicristalina con la superficie libre de la misma. La muestra de hielo estudiada tenía una desorientación cristalina desconocida y fue sumergida en aceite de siliconas ultra puro a  $-5^{\circ}\text{C}$  a fin de evitar procesos de evaporación. Se tomaron fotografías del surco cada 17 minutos durante 100 horas con un microscopio óptico y con estas imágenes se determinó la evolución del ancho del surco. Mediante ese estudio se pudo medir el coeficiente de autodifusión superficial del hielo a  $-5^{\circ}\text{C}$ .

*Palabras claves: Borde de grano, difusión, hielo*

In this work the evolution of the groove in a bicrystalline ice sample was studied. The groove is formed by the intersection of the grain boundary (BG) with the free surface. The ice sample studied had arbitrary misorientation angle and was immersed in ultra pure silicone oil at  $-5^{\circ}\text{C}$  in order to avoid evaporation processes. Photographs of the groove was taken every 17 minutes for 100 hours with an optical microscope and the evolution of the groove was determined with these images. The coefficient of superficial self-diffusion of ice at  $-5^{\circ}\text{C}$  has been measured.

*Keywords: grain boundary, diffusion, ice*

### I. INTRODUCCIÓN:

Las actividades humanas ya han modificado la composición química de la atmósfera natural incluso en las regiones muy remotas del mundo. El estudio de la precipitación sólida y acumulada en las capas de hielo polar en los últimos cientos de miles de años proporciona una herramienta única para la obtención de información sobre la composición de la atmósfera preindustrial y su variabilidad natural en el pasado<sup>1,2</sup>. El estudio de las propiedades superficiales del hielo a temperaturas cercanas al punto de fusión aporta información relevante en procesos de transporte de contaminantes atmosféricos que son de interés en la física atmosférica y glaciología<sup>3,4</sup>. Un fenómeno de interés que ocurre en la superficie del hielo es el de auto-difusión (transporte de moléculas de agua sobre el hielo), el cual puede ser estudiado a través de la evolución temporal de la forma del surco del borde de grano (BG). El surco del BG puede formarse mediante mecanismo tales como: evaporación-condensación, difusión en la superficie<sup>5</sup>, difusión volumétrica o difusión gaseosa<sup>6</sup>.

Mullins<sup>1</sup>, estudio en forma teórica la forma adoptada por la superficie libre de un material en la cercanía de un borde de grano. En ese trabajo se consideraron solamente efectos de evaporación-condensación y efectos de difusión superficial. Este trabajo se puede en general aplicar a muchos materiales y en este caso se lo aplicaremos al hielo puro. Si la energía de la superficie del hielo se considera isotrópica y la energía del BG aproximadamente independiente de la orientación y/o de la desorientación

cristalográfica de los cristales adyacentes, la forma que adopta la cuña en la superficie sólo considerando la auto-difusión superficial tiene una forma característica (ver Figura 1).

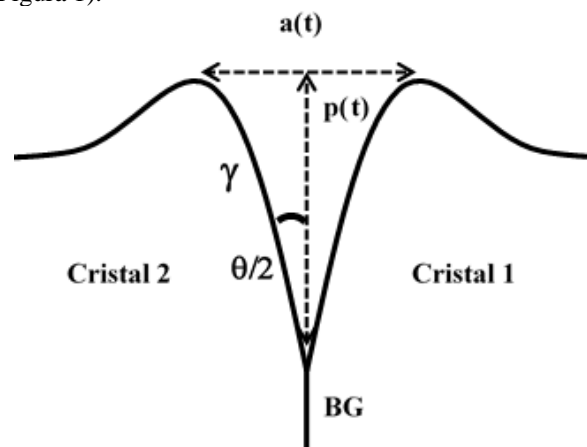


Figura 1: Forma del surco formado entre el BG y la superficie libre de la muestra de hielo.

Por simetría, la forma de la cuña a derecha e izquierda del BG es la misma y ambas superficies forman un ángulo  $\theta$ . Mullins<sup>5</sup> determinó que el semi-ancho  $a$  y la profundidad del surco  $p$  evolucionan de la siguiente manera:

$$a(t) = 2,3 (Bt)^{\frac{1}{4}} \quad (1)$$

$$p(t) = 0,967m(Bt)^{\frac{1}{4}} \quad (2)$$

-----  
carlosdiprinzio@gmail.com

donde  $m$  es la tangente del ángulo  $\theta$ ,  $B$  es un parámetro que guarda siguiente relación con el coeficiente de auto-difusión superficial  $D_s$ :

$$B = \frac{D_s \gamma \Omega^2 v}{(kT)} \quad (3)$$

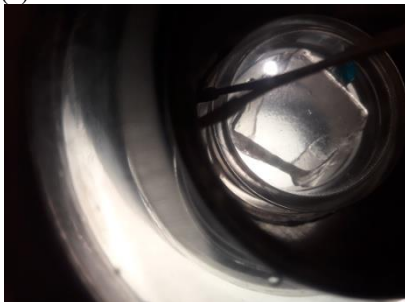
donde  $\Omega$  es el volumen atómico,  $\gamma$  es la energía superficial por unidad de área,  $v$  es el número de átomos por unidad de área,  $k$  es la constante de Boltzman y  $T$  la temperatura en grados kelvin.

## II. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se realizaron experimentos utilizando una muestra de hielo bicristalina elaborada según el método propuesto por Nasello y Di Prinzio<sup>7</sup>. La superficie de la muestra bicristalina se pulió mediante un micrótopo (Figura 2a) e inmediatamente se sumergió en un recipiente con aceite de silicona. El recipiente se cerró herméticamente para evitar evaporación o difusión gaseosa como se muestra en la Figura 2b.



(a)



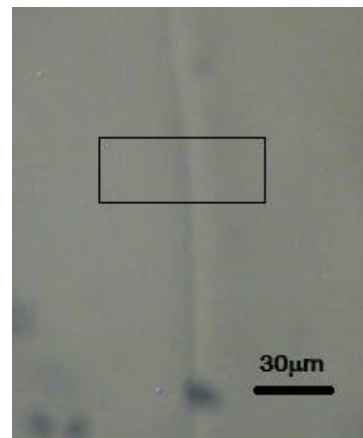
(b)



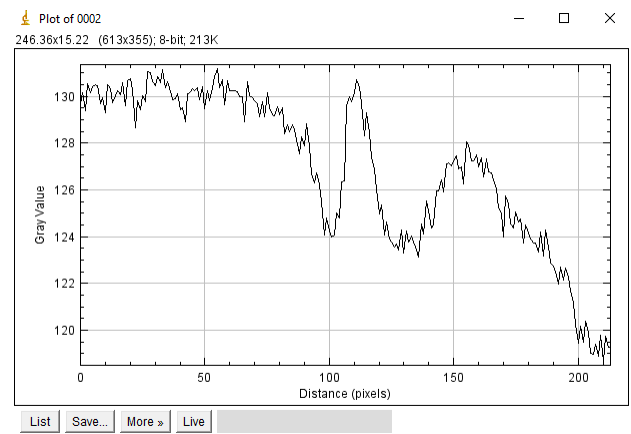
(c)

Figura 2: a) Muestra de hielo en el micrótopo b) muestra de hielo sumergido en aceite de silicona dentro del recipiente hermético, c) Montaje experimental

El recipiente con la muestra bicristalina se introdujo en una celda de temperatura controlable, la cual se ubicó sobre la base de la platina de un microscopio. Se dispuso el dispositivo para que la temperatura de la celda se mantuviera constante en  $-5\text{ }^\circ\text{C}$ . Para esto se utilizó un sistema refrigerante LAUDA®, mediante el cual se hizo circular etilenglicol que provenía del sistema refrigerante. Se estudió la evolución del surco durante 100 horas, tomando fotografías mediante una cámara digital acoplada al microscopio y automatizada mediante el programa Astra Image Camera Vid®. Las fotografías del surco se tomaron cada 17 minutos.



(a)



(b)

Figura 3: a) Foto del surco a las 50hr b) Perfil del surco usando el software ImajeJ®

En la Figura 3a se muestra el surco del BG a las 50 horas. Mediante el programa ImageJ® se trazó el perfil de tonos de grises de la foto en el área mostrada. El resultado se presenta en la Figura 3b. Se puede ver el surco, representado por el pico central. El semi-ancho del surco

se identificó con el semi- ancho de ese pico, esto es la mitad de la distancia entre los mínimos adyacentes al pico central  $a_e$ . Usando una escala en milímetros se pudo hacer una relación entre pixeles y mm. A cada foto obtenida se le hizo este análisis fotográfico. De esta manera se obtuvo la evolución temporal del ancho del surco.

### III. RESULTADOS Y CONCLUSIÓN:

En la Figura 4a se presenta la distancia  $a_e$  en función del tiempo. Se puede ver que  $a_e$  crece con el tiempo pero su velocidad de crecimiento va disminuyendo. También se presenta la curva dada por:

$$a_e(t) = a_{e1} \left( \frac{t}{t_1} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (4)$$

Donde  $a_{e1}$  es el semi-ancho que se observa al tiempo  $t_1$ . Para esto se usó un par de los valores medidos que dan cuenta de los resultados. Podemos ver que los datos experimentales son mejor ajustados en la etapa inicial por la ecuación (4) que en la etapa final del experimento. Notamos además que los datos experimentales obtenidos del perfil de grises tienen mayor dispersión cuando más ancho se vuelve el surco del BG. Esta dispersión está asociada a la dificultad que se tiene en determinar el semi-ancho a tiempos largos. Hay una notable tendencia a la ecuación (4) por parte de los datos experimentales iniciales sin embargo la dificultad observada en la determinación del semi-ancho a tiempos largos produce una visible dispersión a tiempos largos. Para analizar de otra forma los datos experimentales y verificar que los mismos tienen un comportamiento similar al descrito por la ecuación (4) se graficó  $\ln(a_e)$  vs  $t$ , como se puede ver en la Figura 4b. El comportamiento de los resultados se describió mediante la relación lineal siguiente:

$$\ln\left(\frac{a_e}{a_{e0}}\right) = c \ln\left(\frac{t}{t_{e0}}\right) + b \quad (5)$$

donde  $a_{e0}$  y  $t_{e0}$  son el primer par de valores medido. Los valores de los parámetros son:

$$b = (-0,51 \pm 0,09) \quad \text{y} \quad c = (0,25 \pm 0,02)$$

El ajuste tiene un coeficiente de regresión  $R^2 = 0,80276$ . Como se puede ver la pendiente es indistinguible con el valor  $\frac{1}{4}$ . En concordancia con lo observado en la Figura 4a. Estos resultados estarían indicando que la asociación entre el perfil de grises y el surco del BG es razonable y que el proceso por el que evoluciona el surco podría ser el de difusión superficial.

Para completar la asociación se identificó en el ajuste lineal el valor del parámetro  $B$  que aparece en la ecuación

(1). Para esto se reescribió la ecuación (5):

$$a_e = a_{e0} \left( \frac{t}{t_0} \right)^c e^b \quad (6)$$

El parámetro  $B$  viene dado por:  $B = \frac{1}{t_0} \left( a_{e0} \frac{e^b}{2,3} \right)^4$

A partir de los datos se obtuvo:

$$B = (1,2 \pm 0,5) 10^{-26} \text{m}^4 \text{s}^{-1}$$

Con este valor y usando la ecuación (3) se calculó un valor del coeficiente de difusión  $D_s$ , usando los parámetros físicos reportados en el apéndice. Se obtuvo el valor:

$$D_s = (3 \pm 1) 10^{-9} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$$

Este valor de  $D_s$  es comparable al reportado por Nasello y Di Prinzio, quienes usaron un método muy similar<sup>8</sup>. Estos autores determinaron el coeficiente de difusión a partir de la medición del tiempo en el cual el surco alcanzó un ancho aproximado de  $10 \mu\text{m}$  y usando la ecuación (3). Aunque no reportan la evolución del surco, encontraron un valor de  $2,1 10^{-9} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ .

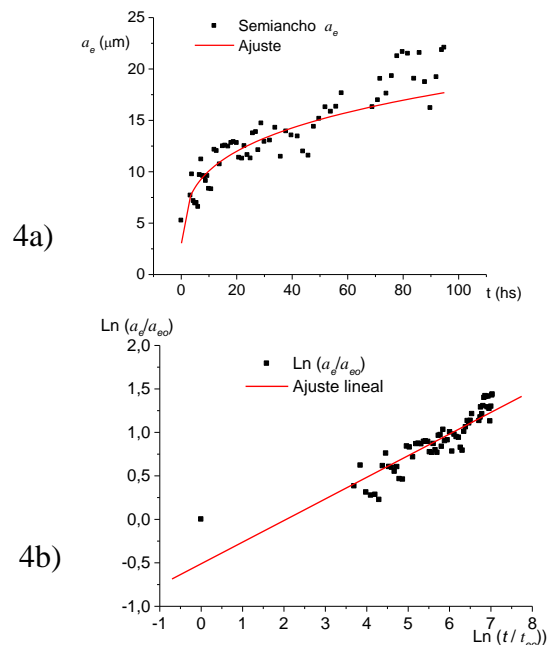


Figura 4: a) evolución temporal del semi ancho  $a_e$ , la línea roja corresponde al ajuste dado en la ecuación (4) b) línea roja ajuste logarítmico descrito en la ecuación (5).

En este trabajo se ha desarrollado un método para poder estudiar la formación del surco del BG e identificar el mecanismo físico que lo produce. Mullins<sup>5</sup> determinó que en el caso de que la muestra sufriera evaporación-condensación, el ancho se comporta siguiendo una ecuación similar a la ecuación (1) pero con un exponente igual a 1/2 y en otro trabajo<sup>6</sup>, el mismo autor determinó que el exponente por difusión volumétrica era 1/3. Robertson, W. M.<sup>9</sup> presentó la evolución del ancho del surco por diferentes mecanismos de transporte y cada uno responde a una ley similar a la dada por la ecuación (1) pero con diferentes exponentes. En este trabajo la muestra de hielo fue colocada en aceite de siliconas ultrapuro a fin de evitar la evaporación-condensación y el mecanismo de transporte dominante fue la difusión superficial. Sin embargo, la muestra puede ser estudiada en otras condiciones físicas y de esta manera poder identificar el proceso de transporte por el simple análisis del exponente. En nuestro experimento la desorientación cristalina del bicristal no fue determinada sin embargo debemos aclarar que el coeficiente de difusión podría depender de esta variable. Por lo tanto, este método experimental desarrollado en este trabajo permitiría estudiar el coeficiente de difusión superficial del hielo a diferentes temperaturas, con diferentes condiciones de impurezas, y también con diferentes planos cristalinos superficiales.

## REFERENCIAS:

1. Alley, R. B., et al., Abrupt increase in Greenland snow accumulation at the end of the Younger Dryas event, *Nature*, 362, 527-529, 1993.
2. Barrie, L. A., Arctic air chemistry: An overview, In *Arctic Air Pollution*, edited by B. Stonehouse, pp. 5-23, Cambridge Univ. Press, New York, 1986.
3. Dibb, J. E., The accumulation of 2mpb at Summit, Greenland since 1885, *Tellus*, 44, 72-79, 1992.
4. Dibb, J. E., and S. I. Whitlow, Recent climate anomalies and their impact on snow chemistry at South Pole, 1987-1994, *Geophys. Res. Lett.*, 23, 1115-1118, 1996.

5. W.W. Mullins, (1957): Theory of Thermal Grooving. *J Appl. Phys*, 28, 33.
6. W. W. Mullins, (1960), Grain boundary grooving by volume diffusion. *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers* 218.2 354-361.
7. Nasello, O. B., C. L. Di Prinzio, and P. G. Guzmán. "Grain boundary properties of ice doped with small concentrations of potassium chloride (KCl)." *Journal of Physics: Condensed Matter* 19.24 (2007): 246218.
8. Nasello O. B., Di Prinzio C. L., (2011): Anomalous effects of hydrostatic pressure on ice surface self-diffusion, *Surface Science*, 605, 1103-1105.
9. Robertson, W. M. Thermal Etching and Grain-Boundary Grooving Silicon Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 64(1), 9(1981).
10. Hobbs P. *Ice Physics*, Oxford University Press, (1974).

## AGRADECIMIENTOS:

Este trabajo fue posible gracias a la colaboración de José Barcelona y del apoyo económico de SeCyT (Secretaría de Ciencia y técnica de la UNC).

## APÉNDICE

Parámetros experimentales para hielo puro:

Hobbs<sup>10</sup> establece que:

$$\begin{aligned}\Omega &= 3.6 \cdot 10^{-29} \text{m}^3 \\ v &= 3.29 \cdot 10^{18} \text{1/m}^2 \\ k &= 1.38 \cdot 10^{-23} \text{J}^\circ\text{K} \\ \gamma &= 109 \cdot 10^{-3} \text{J/m}^2 \\ M &= 3.29 \cdot 10^{-26} \text{Kg}\end{aligned}$$