

FORMAS DEL SURCO DEL BORDE DE GRANO EN LA SUPERFICIE DE HIELO PURO SHAPE OF GRAIN BOUNDARY GROOVE ON PURE ICE SURFACE

C. L. Di Prinzio^{1,2}, D. Stoler¹, P. I. Achával¹ y G. Aguirre Varela^{*1,2}

¹FAMAF (Facultad de Matemática Astronomía, Física y Computación), Universidad Nacional de Córdoba, Medina Allende y Haya de la Torre, (5000) Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina.

²IFEG-CONICET (Instituto de Física "Enrique Gaviola"), Universidad Nacional de Córdoba, Medina Allende y Haya de la Torre, (5000) Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina.

Recibido: 03/04/2020; Aceptado: 14/08/2020

En este trabajo se estudió la evolución del surco que forma el borde de grano cuando emerge a una superficie libre, en presencia de diferentes procesos de transporte de materia. Mediante el uso de un microscopio confocal se obtuvo la forma del surco del borde de grano en una muestra de hielo con orientación $\langle 10\bar{1}0 \rangle / 50^\circ$ a temperatura de -5°C ; luego de mantenerla 3 h en un ambiente con aire seco. Las formas y las profundidades del surco del borde de grano, obtenidas experimentalmente, a periodos de tiempo regulares, fueron ajustadas satisfactoriamente considerando un proceso de transporte de materia desarrollado por Srinivasan y Trivedi. En dicho modelo el transporte de materia es gobernado mayoritariamente por difusión gaseosa y no por la difusión superficial.

Palabras clave: hielo, borde de grano, difusión gaseosa.

In this work we studied the evolution of the groove that forms the grain boundary (BG) when it emerges to a free surface, in the presence of different processes of matter transport. By using a confocal microscope, the shape of the grain edge groove was obtained in an ice sample with orientation $\langle 10\bar{1}0 \rangle / 50^\circ$ at -5°C ; after keeping it 3 h in an environment with dry air. The shapes and depths of the grain boundary groove obtained experimentally, at regular time periods, were satisfactorily fitted considering a process of transport of matter developed by Srinivasan and Trivedi. In this model the transport of matter is mainly ruled by gaseous diffusion and not by surface diffusion.

Keywords: ice, grain boundary, gas diffusion.

<https://doi.org/10.31527/analesafa.2020.31.4.112>

ISSN 1850-1168 (online)

I. INTRODUCCIÓN

El hielo, que está presente en nuestro planeta en forma de nieve, granizo, glaciares, hielos polares, etc., puede absorber gases de origen atmosférico como también aerosoles sólidos, en ambos casos podría tratarse de contaminantes atmosféricos (Bartels-Rausch y col., 2014 [1]). Los gases son absorbidos a través de la superficie en contacto con la atmósfera circundante y, en este sentido, se tiene poco conocimiento de la cinética de la difusión superficial. Los surcos superficiales asociados a bordes de grano (groove) son lugares con gran capacidad para absorber (Krauskoy y col., 2014 [2]). Así, la superficie del hielo y en particular los bordes de grano (BG) emergentes, sufren cambios morfológicos que están gobernados por procesos de transporte superficial y han sido estudiados por numerosos autores, en particular para cuantificar la interacción del hielo con los contaminantes (Petrenko, V. y Whitworth R., 1999 [3]).

Mullins [4] en 1959 y más tarde King y Mullins [5] en 1962, estudiaron la evolución de una raya sobre una superficie de un material metálico por los procesos de difusión superficial (1), difusión volumétrica (2), evaporación libre (3), evaporación-condensación (4) y difusión gaseosa (5).

La región alrededor de los bordes de grano (BG) que emergen a dicha superficie también se va modificando por dichos procesos físicos y forma lentamente una cavadura o

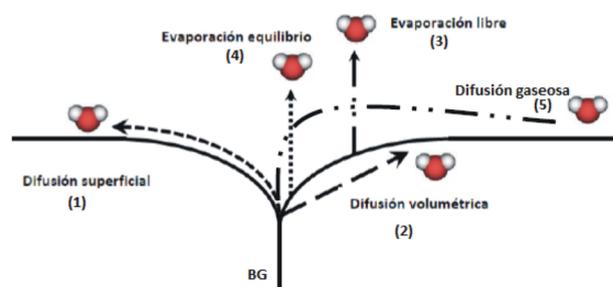


FIG. 1: Esquema de los procesos físicos presentes en la formación del surco del BG.

surco, como puede verse en la Fig. 1. Mullins [6] presentó la teoría sobre la formación de la cavadura del BG por difusión superficial y evaporación-condensación. Estudiando el surco del BG en cobre, Mullins y Shewmon [7], presentaron una formulación teórica de la evolución temporal del surco del BG, considerando los procesos de difusión gaseosa y difusión superficial, reportando una ecuación trascendente para la descripción del ancho del surco. En este trabajo se puede ver por primera vez el efecto de dos procesos actuando en forma simultánea en la formación del surco del BG.

Posteriormente, Srinivasan y Trivedi [8], describieron en forma analítica la formación del surco del BG como un efecto conjunto entre difusión superficial y difusión volumétrica también en metales.

* pachaval@famaf.unc.edu.ar carlosdiprinzio@gmail.com

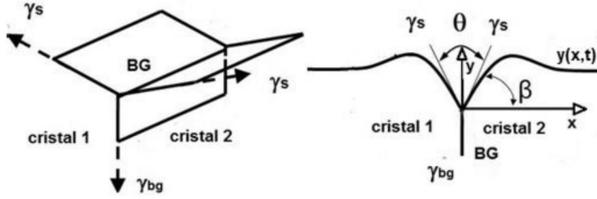


FIG. 2: Surco del BG entre dos cristales.

Mullins [4] estableció que el mecanismo de difusión volumétrica y el de difusión gaseosa se describen por ecuaciones equivalentes en las que sólo se debe considerar el coeficiente de difusión adecuado. Así, siguiendo la línea de análisis de Mullins, Srinivasan y Trivedi [8], se pueden usar sus resultados para describir el efecto conjunto de la difusión superficial y la difusión gaseosa en hielo. Luego, el perfil $y(x,t)$ del surco del BG a un tiempo t y en una posición x (ver Fig. 2) está dado por:

$$y(x,t) = m(Bt)^{1/4} \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{1}{k^2} \left[e^{(-k^4 - pk^3)} - 1 \right] \cos(ku) dk \quad (1)$$

donde

$$u = \frac{x}{(Bt)^{1/4}}; \quad B = \frac{D_s v \Omega^2 \gamma}{kT}; \quad A = \frac{D_g \Omega \gamma}{T}$$

$$m = \tan(\beta); \quad \sin(\beta) = \frac{\gamma_{BG}}{2\gamma_s}; \quad \theta = \pi - 2\beta;$$

y definimos:

$$p = \left[\frac{(At)^{1/3}}{(Bt)^{1/4}} \right]^3. \quad (2)$$

En las ecuaciones anteriores, Ω es el volumen atómico, γ es la energía superficial, γ_{BG} es la energía superficial del BG, D_s es el coeficiente de difusión superficial, D_g es el coeficiente de difusión gaseoso, v es el número de átomos por unidad de área, k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura en grados Kelvin.

El parámetro p establece una relación entre ambos procesos físicos, el de difusión gaseosa y el de difusión superficial. La Ec. (1) resulta muy complicada para ser evaluada analíticamente por lo cual para cálculos computacionales Srinivasan y Trivedi consideraron dos casos:

Caso 1: $p \ll 1$

$$y(x,t) = m(Bt)^{1/4} Z^s \quad (3)$$

donde

$$Z^s = u + \frac{1}{2\pi} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(-1)^l u^{2l}}{(2l)!} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n p^n}{n!} \Gamma\left(\frac{3n+2l+1}{4}\right).$$

Caso 2: $p \gg 1$

$$y(x,t) = m(At)^{1/3} Z^g \quad (4)$$

donde

$$Z^g = v + \frac{1}{2\pi} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(-1)^l v^{2l}}{(2l)!} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n q^n}{n!} \Gamma\left(\frac{4n+2l+1}{3}\right).$$

siendo $v = \frac{x}{(At)^{1/3}}$ y $q = \frac{1}{p^{4/3}}$.

Tobin e Itagaki [9, 10], estudiaron el surco formado por un alambre caliente sobre la superficie del hielo. Estos autores interpretaron los resultados teniendo en cuenta los diferentes procesos físicos actuantes. Concluyeron que no había un proceso dominante en la formación del surco superficial. Nasello y col. [11] estudiaron el ensanchamiento de un surco en la superficie del hielo dominado por difusión superficial y valores del coeficiente de auto-difusión superficial fueron determinados. El surco del BG ha sido estudiado en diferentes trabajos experimentales, desarrollados por Di Prinzio y col. [11-19]. Recientemente Lado y col. [15], estudiaron el surco del BG en hielo con un microscopio confocal en un ambiente con sílica gel. En ese trabajo sólo se midió la profundidad y el ancho del surco del BG luego de un intervalo de tiempo de 3 h y se la comparó con las profundidades teóricas considerando cada uno de los mecanismos de transporte por separado. Los autores concluyeron que el mecanismo de transporte dominante era el de difusión gaseosa.

En este trabajo se presentan resultados de mediciones usando muestras bicristalinas de hielo en las que se registraron las formas adoptadas por el surco del BG durante un periodo de 3 h en un ambiente con sílica gel y -5°C . Dichas formas fueron analizadas con la teoría desarrollada por Srinivasan y Trivedi [8] (procesos de difusión superficial y gaseosa actuando simultáneamente).

II. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Una muestra bicristalina con BG inclinado (*tilt*) simétrico con una desorientación $\langle 10\bar{1}0 \rangle / 50^\circ$ fue obtenida siguiendo la técnica desarrollada por Di Prinzio y col. [11, 12]. La superficie libre de la muestra bicristalina fue pulida mediante un micrótopo en una cámara frigorífica a -10°C (ver Fig. 3a). La muestra fue colocada en una celda criogénica a -5°C y la misma fue ubicada sobre la platina del microscopio confocal Láser Olympus LEXT OLS4000 3D (ver Fig. 3b). La muestra fue mantenida durante 3 h en un ambiente seco con sílica gel y se tomaron fotografías del surco del BG cada 15 minutos aproximadamente, por un periodo de 3 h.

En la Fig. 4a se muestra una imagen tridimensional (3D) del surco del BG en la muestra a -5°C . En la Fig. 4b se presenta una imagen bidimensional (2D) de la imagen anterior.

A modo de ejemplo se presenta en la Fig. 5, los perfiles de un corte de la muestra por la línea A-B de la Fig. 4b, para diferentes tiempos en el intervalo $[0, 3 \text{ h}]$ aproximadamente. En esta figura se puede notar que la zona a la izquierda del BG está fuertemente afectada por un hueco en la superficie del bicristal de hielo. Sin embargo, la zona de la derecha no parece estar afectada. En este trabajo solo se analizaron los perfiles de la zona derecha del BG, a fin de poder estudiar sus características morfológicas y físicas.

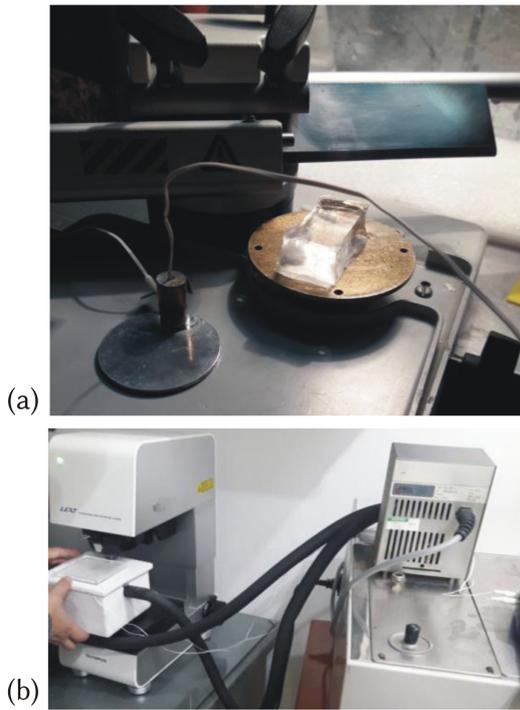


FIG. 3: (a) Muestra de hielo bicristalina sobre porta muestras del micrótopo en cámara frigorífica a -10°C . (b) Celda criogénica sobre platina del microscopio confocal, criostato marca LAUDA®.

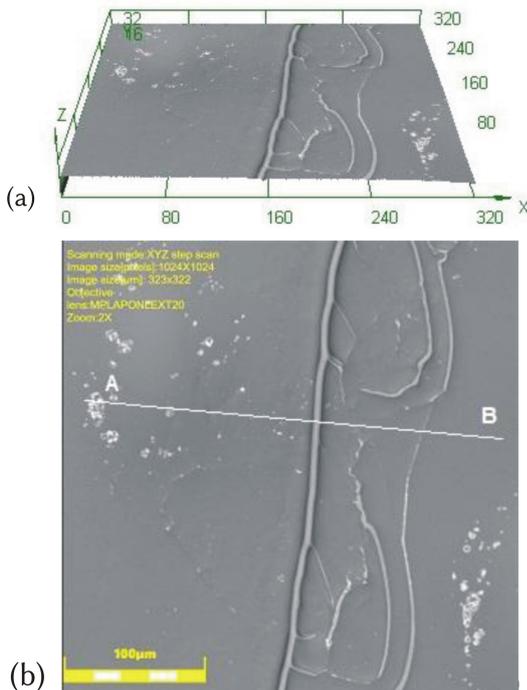


FIG. 4: (a) Imagen 3-D del surco de la muestra bicristalina -5°C (escala en μm). (b) vista 2-D de la muestra.

En la Fig. 6a se presentan los perfiles derechos del surco del BG correspondientes a la sección A-B, presentados Fig. 5.

Utilizando los parámetros físicos del hielo que se presentan en el Apéndice, se calculó p dado por (2). Para la medición inicial $p \approx 5$ y para la medición final $p \approx 6$. Resulta por lo tanto en estos casos que la ecuación más convenient-

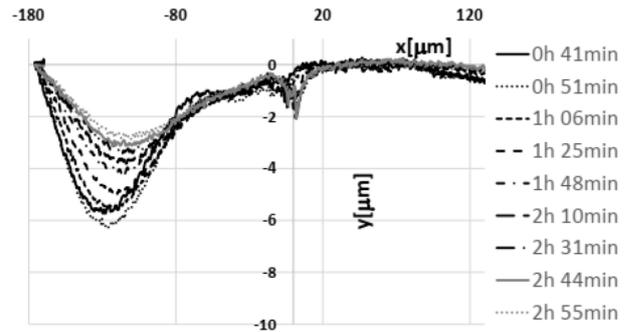


FIG. 5: Perfil superficial de la sección A-B a diferentes tiempos y $T = -5^{\circ}\text{C}$.

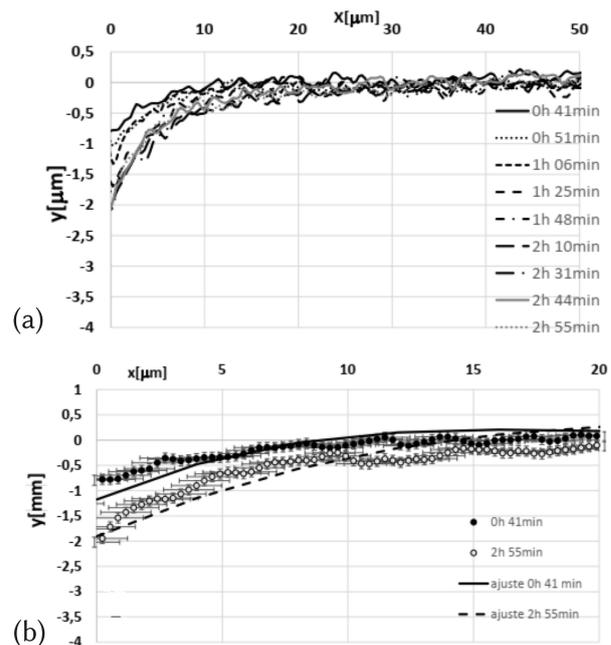


FIG. 6: (a) Perfil derecho del surco del BG a distintos tiempos. (b) Ajuste numérico del perfil para 41 min y para 2 h con 55 min.

te para describir los datos experimentales es la (4) donde $p \gg 1$. En la Fig. 6b se presenta el perfil medio inicial a 41 min del pulido de la muestra y el perfil medio final a 2 h con 55 min, con los ajustes correspondientes según la Ec. (3). Los perfiles medios en cada caso fueron obtenidos promediando sobre un espesor de $10 \mu\text{m}$ del surco de BG en torno a la sección A-B. De esta manera se suavizó el perfil estudiado, eliminando “ruido” propio del instrumento. Se puede ver que la Ec. (4) ajusta razonablemente los datos experimentales.

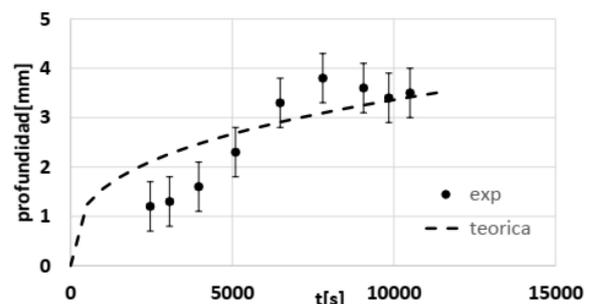


FIG. 7: Profundidad del surco del BG a distintos tiempos.

También de la Fig. 6a se midieron las profundidades de los perfiles obtenidos, que se presentan en la Fig. 7. El ancho del perfil a diferentes tiempos no fue tomado en cuenta en el análisis por estar poco definido.

En la misma figura se presenta la evolución temporal de la profundidad obtenida a partir de la Ec. (4) haciendo $x = 0$. Como se puede ver los datos experimentales ajustan razonablemente.

III. CONCLUSIÓN

Se observó el proceso completo de formación del surco a lo largo de 3 h aproximadamente. Se registraron las formas adquiridas por la superficie en la vecindad del BG y se midió la profundidad del surco en función del tiempo. Se comprobó que, al igual que lo reportado por Lado y col. [13], la difusión gaseosa domina el proceso de evolución temporal del surco. También se pudo observar que el coeficiente de difusión gaseosa que mejor representa nuestro experimento es igual al reportado por Hall y Pruppacher [20] y usado por numerosos autores en sus publicaciones.

APÉNDICE

Hobbs P. [21] establece que:

$$\begin{aligned}\Omega &= 3,6 \times 10^{-29} \text{ m}^3 \\ \nu &= 3,29 \times 10^{18} \text{ m}^{-2} \\ k &= 1,38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1} \\ \gamma_s &= 109 \times 10^{-3} \text{ Jm}^{-2} \\ \gamma_b &= 65 \times 10^{-3} \text{ Jm}^{-2} \\ M &= 3,29 \times 10^{-26} \text{ kg}.\end{aligned}$$

Para la presión se usó la ecuación obtenida por Washburn, y col. [22]:

$$p_0(T) = A_0 e^{-\frac{LM_0}{RT}} \quad (\text{A.1})$$

donde el valor A_0 fue ajustado, L es el calor latente de sublimación, R es la constante de los gases y M_0 es la masa molar del agua.

Los valores tomados son:

$$\begin{aligned}A_0 &= (4,2 \pm 0,2) \times 10^{12} \text{ Pa} \\ L &= 2,83 \times 10^6 \text{ J kg}^{-1} \\ R &= 8,11 \text{ J K}^{-1} \\ M_0 &= 0,018 \text{ kg}.\end{aligned}$$

Para el coeficiente de difusión superficial del hielo se usaron los datos de Nasello y col. [11].

$$D_s(T) = D_0 e^{-\frac{Q}{kT}} \quad (\text{A.2})$$

$$D_0 = 1,4 \times 10^{-4} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ y } Q = 3,84 \times 10^{-20} \text{ J}.$$

Para el coeficiente de difusión gaseosa del hielo se usaron los datos de Hall y Pruppacher [20]

$$D_v(T) = 0,211 \left(\frac{T}{T_0}\right)^{1,94} \left(\frac{p}{p_0}\right), \quad (\text{A.3})$$

T_0 es la temperatura de fusión del hielo en Kelvin y D_v está expresado en $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$.

REFERENCIAS

[1] T. Bartels-Rausch, H.-W. Jacobi, T. F. Kahan, J. L. Thomas, E. S. Thomson, J. Abbatt, M. Ammann, J. R. Blackford, H. Bluhm, C. Boxe y col. A review of air-ice chemical and

physical interactions (AICI): liquids, quasi-liquids, and solids in snow. *Atmos. Chem. Phys.* **14**, 1587-1633 (2014).

- [2] J. Krausko, J. Runstok, V. Neděla, P. Klán y D. Heger. Observation of a brine layer on an ice surface with an environmental scanning electron microscope at higher pressures and temperatures. *Langmuir* **30**, 5441-5447 (2014).
- [3] V. F. Petrenko y R. W. Whitworth. *Physics of ice* (Clarendon Press, 1999).
- [4] W. W. Mullins. Flattening of a nearly plane solid surface due to capillarity. *J. Appl. Phys.* **30**, 77-83 (1959).
- [5] R. T. King y W. W. Mullins. Theory of the decay of a surface scratch to flatness. *Acta Metall.* **10**, 601-606 (1962).
- [6] W. W. Mullins. Theory of thermal grooving. *J. Appl. Phys.* **28**, 333-339 (1957).
- [7] W. W. Mullins y P. G. Shewmon. The kinetics of grain boundary grooving in copper. *Acta Metall.* **7**, 163-170 (1959).
- [8] S. R. Srinivasan y R. Trivedi. Theory of grain boundary grooving under the combined action of the surface and volume diffusion mechanisms. *Acta Metall.* **21**, 611-620 (1973).
- [9] K. Itagaki y T. M. Tobin. Mass transfer along an ice surface observed by a groove relaxation technique. *J. Glaciol.* **12**, 121-127 (1973).
- [10] T. M. Tobin y K. Itagaki. Mass transfer along ice surfaces observed by a groove relaxation technique. *Isotopes and Impurities in Snow and Ice*, 34 (1975).
- [11] O. B. Nasello, S. Navarro de Juarez y C. L. Di Prinzio. Measurement of self-diffusion on ice surface. *Scr. Mater.* **56**, 1071-1073 (2007).
- [12] C. L. Di Prinzio, E. Druetta y O. B. Nasello. Estudio de la evolución del groove en muestras de hielo bicristalino bajo condiciones de evaporación, con AFM a través de réplicas plásticas. *Anales AFA* **23**, 165-170 (2013).
- [13] C. L. Di Prinzio, D. Stoler, G. A. Varela y M. Lado. Ensamblamiento de un surco superficial en hielo puro. *Anales AFA* **30**, 31-35 (2019).
- [14] O. B. Nasello, S. Navarro de Juarez y C. L. Di Prinzio. Difusión superficial en hielo. *Anales AFA* **18**, 313-316 (2006).
- [15] M. Lado, D. Stoler, G. Aguirre Varela y C. L. Di Prinzio. Estudio de la evolución superficial de un borde de grano en hielo puro por procesos evapo-difusivos. *Anales AFA* **30**, 10-14 (2019).
- [16] C. L. Di Prinzio, J. L. Lenton, B. J. Gonzalez Kriegel y O. B. Nasello. Método experimental para determinar el "groove" del borde de grano en muestras de hielo. *Anales AFA* **8**, 95-98 (1997).
- [17] C. L. Di Prinzio y O. B. Nasello. Coeficientes de difusión superficial en planos prismáticos y basales en hielo puro Ih. *Anales AFA* **13**, 158-161 (2002).
- [18] C. L. Di Prinzio, R. Pereyra y O. B. Nasello. Procesos evapo-difusivos en el sistema superficie libre y borde de grano en hielo. *Anales AFA* **11**, 163-166 (2000).
- [19] P. G. Guzmán, C. L. Di Prinzio y O. B. Nasello. Interacción entre la superficie y la migración de un borde de grado en hielo puro y contaminado con CIK. *Anales AFA* **12**, 232-235 (2001).

- [20] H. R. Pruppacher y J. D. Klett. *Microphysics of clouds and precipitation* pag. 155 (Springer Science & Business Media, 2012).
- [21] P. V. Hobbs. *Ice Physics* (Oxford University Press, London, UK, 1974).
- [22] E. W. Washburn. The vapor pressure of ice and of water below the freezing point. *Mon. Wea. Rev.* **52**, 488-490 (1924).