

# Procesos evapo-difusivos en el sistema superficie libre y borde de grano en hielo

C. L. Di Prinzio R. Pereyra y O. B. Nasello<sup>(1)</sup>

Facultad de Matemática Astronomía y Física. Universidad Nacional de Córdoba. Medina Allende y Haya de la Torre. (5000) Córdoba. Argentina.  
(1) Inv. de CONICET

Se estudió el proceso de formación de la cuña que se produce en la intersección del borde de grano de un bicristal de hielo puro con desorientación cristalina  $\langle 10\bar{1}0 \rangle / 60^\circ$  y la superficie libre, en función de la temperatura. Los resultados obtenidos muestran que la formación de la cuña puede ser explicada por difusión sobre la superficie para temperaturas mayores de  $-10^\circ\text{C}$ . Se analizó este efecto en relación con la presencia de una capa cuasi-líquida en la superficie del hielo.

The grain boundary groove in ice bicrystalline sample, with the crystalline misorientation  $\langle 10\bar{1}0 \rangle / 60^\circ$ , was studied, as a function of the temperature. The results shown that for temperatures of at to  $-12^\circ\text{C}$  the groove formation is dominated by surface diffusion and not by evaporation. This effect was related to the presence of a quasi-liquid layer on the ice surface.

## Introducción:

Cuando un borde de grano (BG) emerge a la superficie libre de la muestra, esta se deforma produciendo una cuña por difusión superficial o por evaporación dependiendo en general de las condiciones físicas impuestas. Mullins (1957) (1958)[1][2] y Aristov y col. (1974)[3] determinaron que la evolución temporal del ancho  $\delta$  de esta cuña depende del coeficiente de difusión superficial  $D_s$  cuando el proceso es por difusión y de la presión de vapor en equilibrio de la fase sólida con la gaseosa para una superficie plana  $p_0$ , cuando es por evaporación. En ambos procesos  $\delta$  depende además de la temperatura y de parámetros físicos de la superficie como la energía de la misma, la energía del BG y el plano cristalino que forma la superficie. En general el coeficiente de difusión superficial de los materiales es muy poco conocido, mientras que la presión de vapor se conoce exactamente. Es así que en los casos en que la cuña se forma por difusión superficial, el estudio de su velocidad de crecimiento permitiría conocer valores característicos de la superficie.

En hielo resultados experimentales y teóricos demuestran que para temperaturas cercanas al punto de fusión la superficie presenta características similares a la de los líquidos. Sin embargo, las características de esta capa son poco conocidas y los resultados encontrados por los diferentes autores no concuerdan. Por ejemplo, Fletcher (1962) [4], demostró teóricamente que sobre el plano (0001), la estructura de la superficie del hielo podía ser considerada como una capa cuasi-líquida cuyo espesor disminuye con la temperatura siendo despreciable a  $-5^\circ\text{C}$ . Furukawa Y y col. (1987)[5], midieron el ancho de la capa cuasi-líquida, entre el hielo y el vapor de agua en equilibrio, mediante técnicas de elipsometría. Estos autores encontraron capa cuasi-líquida sobre el plano prismático, para temperaturas mayores de  $-4^\circ\text{C}$  y sobre el plano basal, para temperatura mayores a los  $-2^\circ\text{C}$ .

Mizuno y Hanafusa (1987) [6] estudiaron la superficie del hielo usando resonancia magnética nuclear. y encontraron que la capa-cuasi-líquida cambia notablemente su espesor entre 0 y  $-10^\circ\text{C}$ .

En este trabajo se estudió como evoluciona en el tiempo el ancho de la cuña que se forma en el BG de un bicristal de hielo puro con desorientación cristalina  $\langle 10\bar{1}0 \rangle / 60^\circ$ , para diferentes temperaturas, con el objeto establecer cual es el mecanismo de su generación y su relación con la existencia de la capa cuasi-líquida.

## Materiales y Método:

Se creció una muestra bicristalina de hielo puro (conductividad eléctrica de  $0.3\mu\text{S}$ ) con desorientación  $\langle 10\bar{1}0 \rangle / 60^\circ$  siguiendo el método descrito anteriormente (Di Prinzio y col (1987)[7]). La muestra fue pulida mediante un micrótopo frío de modo que su superficie (plano cristalino  $(10\bar{1}0)$ ), donde emergía en forma vertical el BG, quedara lo mas plana posible y sin demasiados poros o defectos. Inmediatamente después de pulida la muestra fue colocada dentro de un recipiente hermético y transparente y termostatazada a  $-0.7^\circ\text{C}$ ,  $-2.3^\circ\text{C}$ ,  $-4.5^\circ\text{C}$ ,  $-6.5^\circ\text{C}$ ,  $-7.0^\circ\text{C}$ ,  $-10^\circ\text{C}$ ,  $-11^\circ\text{C}$  y  $-12^\circ\text{C}$ .

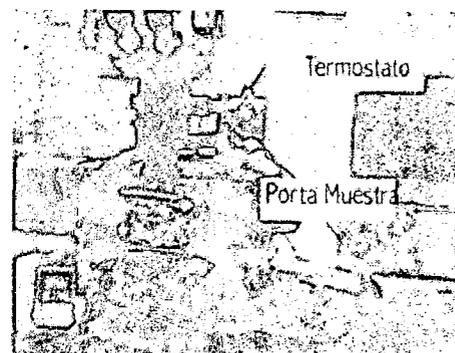


Figura 1: Equipo completo utilizado para la experiencia.

Para mantener la temperatura de la muestra dentro de un margen de  $0.2^\circ\text{C}$ , se utilizó una cámara con doble pared por entre la cual se hacia circular etilenglicol proveniente de un baño térmico regulado (ver figura 1).

A cada temperatura, la muestra fue observada en un macroscopio con campo oscuro por el lapso de aproximadamente 60 minutos. Durante ese período de tiempo se tomaron fotografías de la cuña sobre el BG, a intervalos de 10 minutos, registrándose así su evolución. En la figura 2 se presentan, a modo de ejemplo, las fotografías iniciales y finales ( $t=60\text{min}$ ) para la muestra termostatzada a las temperaturas  $-2.3^\circ\text{C}$ ,  $-4.5^\circ\text{C}$  y  $-10^\circ\text{C}$ . Como podemos ver en ellas la cuña sobre el BG aparece como una línea blanca o negra, es decir de diferente contraste con la superficie de la muestra. Debemos notar además que sobre la superficie aparecen irregularidades propias del tratamiento de pulido.

Las fotografías de la muestra y de la escala obtenidas por este método fueron digitalizadas y los contrastes de las fotografías fueron aumentados en un 50%. El valor del ancho de la cuña para cada muestra y temperatura se determinó midiendo varias veces y en diferentes porciones del BG, el ancho de la línea que el mismo dejaba en la fotografía. Es de hacer notar que para cada temperatura solo se evaluaron las fotografías pertenecientes a un mismo rollo fotográfico, para mantener uniforme el contraste.

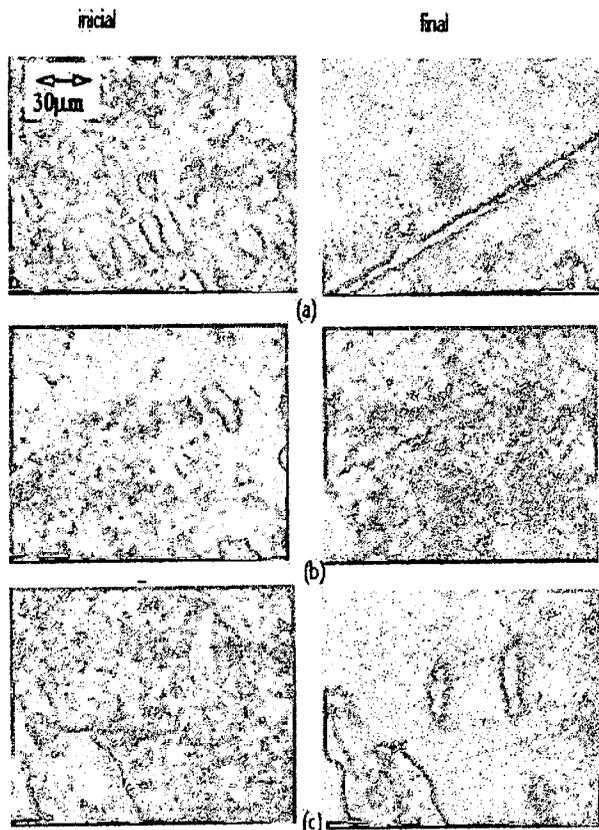


Figura 2: Fotografías del groove del BG para las temperaturas (a)  $-2.3^\circ\text{C}$ , (b)  $-4.5^\circ\text{C}$  y (c)  $-10^\circ\text{C}$ .

### Resultados y Discusión:

En la figura 3(a) se representan los valores de  $\delta$  en función del tiempo, con sus respectivos errores, para las temperaturas de  $-0.75^\circ\text{C}$ ,  $-2.3^\circ\text{C}$ ,  $-4.5^\circ\text{C}$ ,  $-6.5^\circ\text{C}$ ,  $-7.0^\circ\text{C}$ , mientras que en la figura 3(b) se representan los mismos para las temperaturas  $-9^\circ\text{C}$ ,  $-10^\circ\text{C}$ ,  $-11^\circ\text{C}$  y  $-12^\circ\text{C}$ .

En estas figuras se observa que los valores iniciales del ancho de la cuña no son nulos. Esto es una consecuencia del crecimiento del mismo en el tiempo que se tarda en colocar la muestra en el recipiente transparente y enfocar el macroscopio. En la figura 3(a) se observa que el ancho de la cuña no varía considerablemente con el tiempo no superando en general  $14\mu\text{m}$  en 60 minutos y que para cada temperatura el crecimiento del mismo presenta algunas diferencias. En particular podemos notar que a  $-4.5^\circ\text{C}$  el ancho crece más rápidamente que a otras temperaturas. En la figura 3(b) se nota que el ancho varía poco con la temperatura.

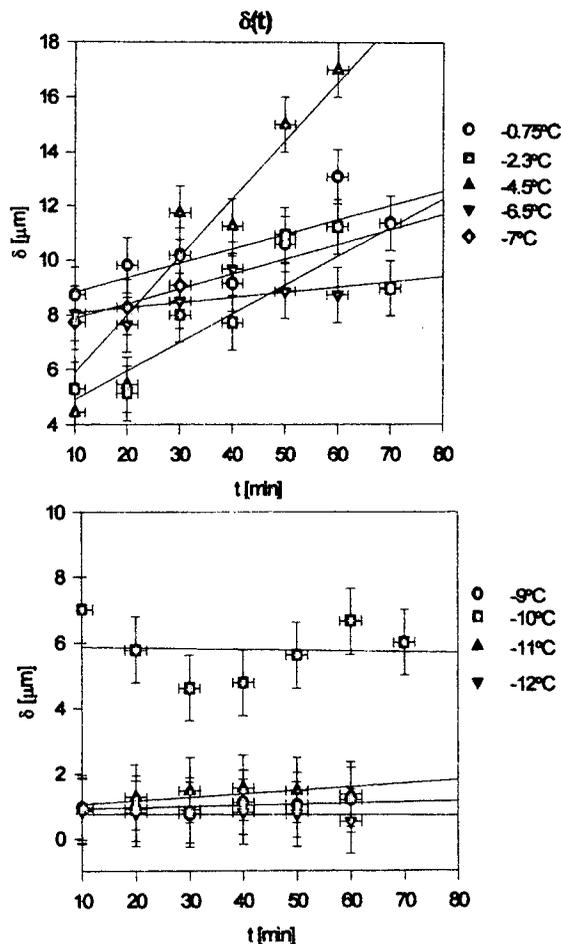


Figura 3: Valores de  $\delta(t)$  en función del tiempo para diferentes temperaturas. (a)  $-0.75^\circ\text{C}$ ,  $-2.25^\circ\text{C}$ ,  $-4.5^\circ\text{C}$ ,  $-6.5^\circ\text{C}$ ,  $-7^\circ\text{C}$  (b)  $-9^\circ\text{C}$ ,  $-10^\circ\text{C}$ ,  $-11^\circ\text{C}$ ,  $-12^\circ\text{C}$

Mullins determinó la dependencia del ancho de la cuña,  $\delta(t)$  con el tiempo cuando la cuña crece por difusión y por evaporación. Para cada caso obtuvo:

- Difusión superficial:

$$\delta(t) = 4.6(Bt)^{\frac{1}{4}} \text{ con } B = \frac{D_s v \sigma_s \Omega^2}{kT} \quad (1)$$

donde  $D_s$  es el coeficiente de difusión superficial,  $\Omega$  volumen atómico,  $v$  número de átomos por unidad de

área,  $k$  constante de Boltzmann,  $T$  temperatura absoluta y  $\sigma_s$ , energía superficial.

- Evaporación

$$\delta(t) = 2 * 1.13 (At)^{\frac{1}{2}} \text{ con } A = \frac{p_0 \Omega^2}{(2\pi M)^{\frac{1}{2}} (kT)^{\frac{3}{2}}} \quad (2)$$

donde  $p_0$  es la presión de vapor en equilibrio con el sólido y  $M$  masa molecular.

De estas ecuaciones se deduce que si la cuña crece por difusión se cumple:

$$\frac{\partial \delta(t)}{\partial t} \frac{\delta(t)^3}{(4.6)^4} = B \quad (3)$$

y por evaporación se cumple:

$$\frac{\partial \delta(t)}{\partial t} \frac{\delta(t)}{2(1.13)^2} = A \quad (4)$$

Para analizar los resultados experimentales, para cada temperatura, calculamos los valores experimentales de  $\frac{\partial \delta}{\partial t}$  y los valores iniciales de  $\delta(t)$  y, a través de la

ecuaciones (3) y (4), obtuvimos valores experimentales de B y A, respectivamente. Los resultados obtenidos se muestran en la segunda y tercera columna de la tabla 1. En las columnas 4 y 5 de esta tabla se dan los valores de B y A (con dos cifras significativas) obtenidos usando las ecuaciones (1) y (2) con los parámetros dados en el apéndice. Es de hacer notar que el coeficiente de difusión superficial utilizado es el coeficiente de difusión del agua sobreenfriada ya que consideramos que la superficie puede tener una estructura cuasi-líquida.

Comparando las columnas 2 y 4 de la tabla se observa que en todas las temperaturas los valores difieren en mas de dos ordenes de magnitud. Mientras que si comparamos las columnas 3 y 5 vemos que hasta la temperatura de  $-9^{\circ}\text{C}$  los valores de B son muy similares. Para temperaturas mas bajas los valores de B experimentales son 3 ordenes de magnitud inferiores.

**Tabla: Valores de A y B experimentales y calculados para diferentes temperaturas.**

T [°C]	A [ $10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ ]	B [ $10^{-28} \text{ m}^4/\text{s}$ ]	A <sub>exp</sub> [ $10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ ]	B <sub>exp</sub> [ $10^{-28} \text{ m}^4/\text{s}$ ]
-0.7	8.8	4.1	3±1	(1.0±0.3)10 <sup>1</sup>
-2.3	7.8	3.8	3±1	(5±2)
-4.5	6.4	3.6	6±2	(7±4)
-6.5	5.4	3.2	1±1	(4±1)
-7.0	5.2	3.1	2±1	(8±3)
-9.0	4.3	2.9	(2±1)10 <sup>-2</sup>	(1.0±0.5) 10 <sup>-3</sup>
-10.0	4.0	2.7	0.0±0.5	0.0±0.4
-11.0	3.6	2.6	(6±1) 10 <sup>-2</sup>	(4±3)10 <sup>-3</sup>
-12.0	3.3	2.5	0.0±0.3	0.0±0.4

Comparando las columnas 2 y 4 de la tabla se observa que en todas las temperaturas los valores difieren en mas de dos ordenes de magnitud. Mientras que si comparamos las columnas 3 y 5 vemos que hasta la temperatura de  $-9^{\circ}\text{C}$  los valores de B son muy similares. Para temperaturas mas bajas los valores de B experimentales son 3 ordenes de magnitud inferiores.

Estos resultados nos indican que el proceso de formación de la cuña en el BG en general es manejado por difusión y no por evaporación. Este hecho podría explicarse teniendo en cuenta la existencia de una capa cuasi líquida sobre la superficie. En efecto, como mencionamos anteriormente, numerosos autores, consideran que sobre la superficie del hielo existe una capa cuasi-líquida que va desapareciendo a medida que la temperatura disminuye. Esta capa líquida en equilibrio con su vapor impediría la evaporación directa del hielo y el proceso de formación de la cuña debajo de la misma estaría manejado por difusión superficial con un coeficiente de difusión muy similar al del agua líquida sobreenfriada. El cambio observado a partir de  $-9^{\circ}\text{C}$  podría asociarse a un cambio en la estructura de la superficie del hielo a esa temperatura, asociado a la desaparición de la capa cuasi líquida. En

efecto, de acuerdo con trabajos previos (4,5,6), a temperaturas próximas a  $-9^{\circ}\text{C}$  la capa líquida tiende a desaparecer. Así cuando dicha capa es lo suficientemente pequeña el coeficiente de difusión disminuiría notablemente reduciendo en consecuencia el parámetro B dado por la ecuación (1).

#### Apéndice :

Parámetros experimentales (en sistema MKS y con 2 cifras significativas) para hielo puro[8]:

$$\begin{aligned} \Omega &= 3.6 \cdot 10^{-29} \\ \nu &= 3.3 \cdot 10^{18} \\ \sigma_s &= 10 \cdot 10^{-4} \\ M &= 3.3 \cdot 10^{-26} \end{aligned}$$

Para la presión se usó la ecuación obtenida en [9]:

$$p_0(T) = ae^{\frac{-b}{kT}}$$

donde  $k$  es la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura absoluta. Los valores de  $a$  y  $b$  tomados son:

$$a = (2.24 \pm 0.05)10^{-4}$$

$$b = (4.57 \pm 0.03)10^{-20}$$

Para el coeficiente de difusión de la superficie del hielo presente en la ecuación (1) se usó una tabla del texto [9] donde se representa el coeficiente de difusión del agua sobreenfriada ya que consideramos que la superficie puede estar con una estructura cuasi-liquida. Considerando una expresión de la forma:

$$D(T) = D_0 e^{-\frac{Q}{kT}}$$

Ajustando los datos se obtuvo los valores de los parametros  $D_0$  y  $Q$  :

$$D_0 = (1.97 \pm 0.02)10^{13} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$Q = (9.09 \pm 0.01)10^{-20} \text{ J/mol}$$

**Agradecimientos:** Este trabajo se realizó gracias a los aportes económicos del CONICET, CONICOR, SECyT-UNC y a la ayuda técnica del Sr. José Barcelona.

#### Referencias:

1. Mullins, W.W., J. Applied Phys., vol.28(3),pp.333, (1957)
2. Mullins W.W, Acta metall, 6,414,(1958).
3. Aristov V. Y., Fradkov V. Y., Shvindlerman L. S. Phys. Met. Metall 45(5),83, (1958)
4. Fletcher, Phl.Mag.7,255-69, (1962).
5. Furukawa Y, Yamamoto M y Kuroda T, J. Of Physics, C1, 3, tome 48, pag 495,( 1987)
6. Mizuno Y. Y Hanafusa N., T, J. Of Physics, C1, 3, tome 48, pag 511,(1987)
7. Di Prinzio C.L., Ceppi E.A.y Nasello O.B., Anales AFA, San Luis, pag211,(1989).
8. Ice Physics, P. Hobbs, Pergamon Press, 1974.
9. Atmospheric Physic, Iribarne J.V. y Cho H. R., D. Reidel Publishing Company, (1980).
10. Water and comprehensive treatise, vol 7, edited by Felix Franks, Plenum Press, NewYork-London,1990.