

DIFUSIÓN SUPERFICIAL EN HIELO

O. B. Nasello^{1,3}, S. Navarro de Juarez² y C. L. Di Prinzio^{1,3}

1-Facultad de Matemática, Astronomía y Física (FaMAF)(UNC) 2-Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, (UNCa)
3-Investigador CONICET

Se prepararon muestras policristalinas delgadas de hielo puro y las mismas fueron recocidas a temperatura de entre -2 y -20 °C, durante un período de tiempo de 400hs aproximadamente. Se observó la cuña formada en la intersección del borde de grano con la superficie libre de la muestra y se determinó el tiempo de formación de la cuña superficial hasta que el ancho observable era de aproximadamente $10 \mu\text{m}$. Con los valores temporales se obtuvo el coeficiente de difusión superficial del hielo en función de la temperatura. Los resultados encontrados corroboran la existencia de una capa cuasi líquida en hielo a temperaturas superiores a -15°C .

Thin pure ice polycrystalline samples were prepared and they were annealed at different temperatures between -2 and -20 °C for approximately 400 hours. A superficial groove was observed in the intersection between the grain boundary (GB) and the free surface. The time employed by the groove to grow approximately to $10 \mu\text{m}$ was used to determine the surface diffusion coefficient at the above mentioned temperatures.

The experimental results showed that the surface has a quasi liquid behavior at temperatures below -15°C .

I. INTRODUCCIÓN:

Se conoce que la superficie del hielo a temperaturas cercanas del punto de fusión presenta propiedades distintas a la del volumen. El estudio de las distintas propiedades de la superficie del hielo puede aportar datos experimentales para ayudar a interpretar fenómenos físicos que ocurren en áreas como la criobiología, la física de la baja atmósfera, la glaciología, etc. donde las temperaturas de interés están entre 0°C y -30°C .

La difusión sobre la superficie del hielo puede ser analizada mediante el estudio de la evolución temporal de la cuña que se forma en la intersección del borde de grano (BG) y la superficie libre del hielo. Este proceso puede ser estudiado cuando la cuña está ligada al BG o cuando la misma es abandonada por el BG.

Mullins (1957)[1] encontró teóricamente la evolución temporal de la cuña que se forma sobre un borde de grano que se mueve en estado estacionario. Usando esta teoría en trabajos previos [2-3] se ha mostrado como la superficie del hielo presenta características cuasi-líquidas a temperaturas cercanas al punto de fusión las cuales dependen del contenido de impurezas de las muestras.

Di Prinzio y col (1999) [2] estudiaron las cuñas ligadas al BG en un bicristal con desorientación $\langle 10\bar{1}0 \rangle / 60^\circ$ a diferentes temperaturas entre -2°C y -20°C y en un ambiente seco. Se encontró que la superficie tiene un comportamiento cuasi líquido cuando su temperatura está por encima de -5°C .

Por otro lado, Di Prinzio y col (2000)[3] estudiaron las cuñas asociadas a BG en bicristales puro y contaminados con Cloruro de potasio (ClK) con desorientación $\langle 10\bar{1}0 \rangle / 60^\circ$ a temperaturas entre 0°C y -20°C .

El comportamiento cuasi líquido de la superficie fue mas notable en las muestras contaminadas que en las muestras puras.

King R. T. y Mullins W.W. (1962) [4,5] también estudiaron como evolucionaba una marca o cuña irregular sobre la superficie.

En hielo Itagaki K. y Tobin M.(1973) [6] estudiaron la relajación de cuñas periódicas sobre la superficie libre de una muestra de hielo por técnicas interferométricas y aplicaron el modelo desarrollado por Mullins W. W. (1958) [5]. En estos estudios se investigó la transferencia de masa de moléculas de H_2O sobre el plano basal de un monocristal de hielo a -10°C . Desafortunadamente en estos experimentos, como en los anteriormente citados, problemas de evaporación-condensación impidieron la medición del coeficiente de difusión superficial

Por otro lado, estudiando el movimiento de bordes de grano en hielo en muestras sumergidas en aceite de silicona, En trabajos previos [4-6] se estimó el coeficiente de difusión superficial del hielo en los planos $[10\bar{1}0]$, $[0001]$ y $[1\bar{1}20]$ para temperatura de -5°C . Se encontró que los valores del coeficiente de difusión superficial estaban muy próximos al del agua sobreenfriada en desacuerdo con lo obtenido por Mizuno y Hanafusa (1887) [10] estudiando por resonancia magnética nuclear partículas de hielo altamente pulverizadas.

Para analizar las causas de estas diferencias encontradas, en este trabajo se estudia el tiempo de formación de una cuña superficial originada en un BG durante el proceso de crecimiento de grano en muestras policristalinas de hielo puro. La evolución de la cuña se estudió a diferentes temperaturas entre -2°C y -15°C y la muestra fue colocada en aceite de siliconas a fin de asegurar que todo el proceso observado en la cuña es producido únicamente por difusión superficial.

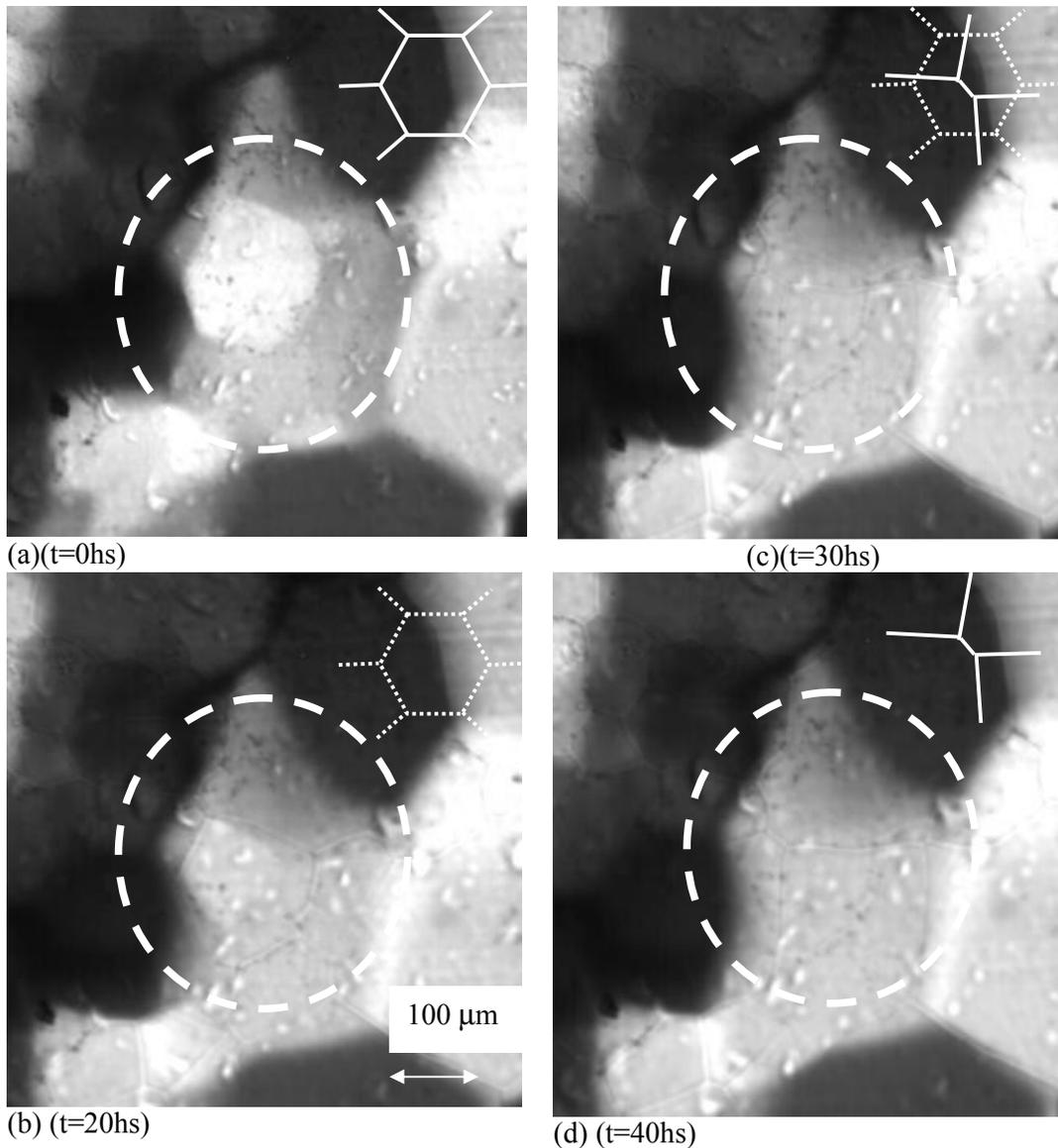


Figura 1: Área en la superficie de una muestra policristalina recocida a -2°C donde se marca, mediante un círculo de líneas punteadas, un cristal que disminuye su tamaño y deja la cuña superficial de su posición original. En la foto (a) se observa el cristal de color blanco sin cuña superficial, en la foto (b) se observa el cristal mas pequeño y la cuña superficial ubicada en la posición del BG de la foto (a). En la foto (c) el cristal ya desapareció y la cuña sigue allí y en la foto (d) se muestra como se forma una nueva cuña superficial en la misma área y la anterior cuña casi esta desaparecida. En el vértice derecho superior de las distintas figuras se presenta un esquema de la ubicación del BG. En línea de puntos se representa el BG y en líneas de puntos la cuña.

II. MATERIAL Y MÉTODO:

Agua ultra pura cuya contaminación residual estaba por debajo de los 10^{-2} ppm fue colocada sobre un vidrio esmerilado (previamente sometido a una limpieza profunda) ubicado dentro de una cámara fría a -10°C . El agua en contacto con el vidrio se congeló inmediatamente y el hielo policristalino formado fue pulido mediante un

micrótopo ubicado el interior de la misma cámara hasta que el espesor del mismo fue menor de 0.5 milímetro.

La lámina de hielo policristalina, inmediatamente luego de su obtención, fue colocada en un recipiente hermético y transparente y lleno con aceite puro de siliconas.

El recipiente fue llevado a un termostato previamente calibrado a una dada temperatura. Las temperaturas de trabajo fueron -2°C , -5°C , -10°C y -15°C

Una cámara digital montada en un microscopio tomaba fotografías de la muestra vistas entre polaroid cruzados, a intervalos regulares de 1 hora durante 400 horas aproximadamente.

En las imágenes digitales de la muestra se detectaban los BG por las diferencias de tonos de grises que se obtienen al observar las muestras entre filtros polaroid cruzados y se determinaba el tiempo transcurrido entre la detección del borde de grano y la visualización de la cuña sobre el mismo. (ver figura 1)

Para encontrar el coeficiente de difusión se utilizó la teoría desarrollada por Mullins [1]

De acuerdo con este autor la separación entre las cúspides de la marca o cuña que se forma sobre un BG evoluciona con el tiempo (proceso difusivo superficial únicamente) de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$d = 4.6(Bt)^{1/4} \quad (1)$$

donde d es la distancia entre máximos, t es el tiempo y B esta dado por:

$$B = \frac{D_s \gamma_s \Omega^2 \nu}{kT} \quad (2)$$

donde Ω es el volumen atómico, γ_s energía superficial, $\nu \equiv \Omega^{3/2}$, D_s coeficiente superficial, k constante de Boltzmann y T temperatura.

Para determinar el coeficiente de difusión se consideró que el ancho de d de la cuña cuando comienza a ser visible es del orden de $d = 10 \mu\text{m}$, lo que corresponde a tres veces la mínima apreciación de nuestro sistema digital.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

En la tabla se presentan los tiempos de formación encontrados para cada cuña y temperatura.

Temperatura [$^{\circ}\text{C}$]	Tiempo [hs]	B [$10^{-29}\text{m}^4\text{s}$]	D [$10^{-10}\text{m}^2/\text{s}$]
-2	34	18	8.3
-5	37	16	7.5
-10	90	6	3.0
-15	119	5	2.3

Utilizando la ecuación (1) y considerado que las cuñas formadas tiene un ancho aproximado de 10^{-5}m se determinó el parámetro B para cada temperatura. El coeficiente de difusión D se obtuvo a partir de la ecuación (2) utilizando los parámetros físicos para el hielo

dados en el apéndice [11]. Los valores de B y D son también presentados en la tabla.

En la figura 2 se representa los valores obtenidos del coeficiente de difusión D en función la temperatura T . Los mismos fueron presentados con el respectivo error experimental derivado de la incerteza en el ancho del cuña y en el tiempo transcurrido. A modo de comparación, en la misma figura se presentan valores del coeficiente de difusión del borde de grano D_b obtenidos por Nasello y Di Prinzio (2005)[12] y valores del coeficiente de difusión del agua sobreenfriada obtenido por Preilmerier F. X. y col (1987)[13] los cuales se especifican en el apéndice.

Los valores del coeficiente de difusión encontrado depende de la temperatura T como:

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{kT}} \quad (3)$$

Con $D_0 = 2000\text{m}^2/\text{s}$ y $Q = 0.62\text{eV}$.

En la figura 2 podemos observar que los valores del coeficiente de difusión D de la superficie encontrados son iguales los del agua sobreenfriada. Confirmando así los resultados previos obtenidos a -5°C . [7-8]

los valores obtenidos de D en el presente trabajo son 2 ordenes de magnitud superiores a los encontrados por Mizuno y Hanafusa, (1987) [10]. Esta diferencias se puede deber a que como sugiere Petrenko et al [14], las muestras analizadas por estos autores experimentaban un sinterizado durante el desarrollo de las experiencias. Esto explica porque los valores de Mizuno y Hanafusa están mas cerca del coeficiente de difusión en el BG de grano obtenido por Nasello et al (2005). que los encontrados en el presente trabajo.

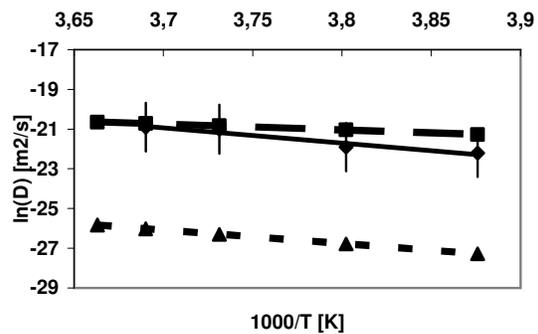


Figura 2: Valores del coeficiente de difusión superficial encontrados en este trabajo (curva continua), coeficiente de difusión del agua sobreenfriada (curva discontinua de puntos) y coeficiente de difusión sobre el borde de grano (curva discontinua de líneas)

IV. CONCLUSIONES:

En este trabajo se ha estudiado la formación de la cuña que se produce en la intersección de la superficie de una muestra de hielo policristalina y un borde de grano. La muestra de hielo fue encapsulada en un recipiente lleno de aceite de siliconas para evitar los procesos de evaporación de la superficie de la muestra, asegurando así que la formación de la cuña se produce sólo por difusión superficial.

Utilizando las ecuaciones desarrolladas por Mullins [1], se encontró que el coeficiente de difusión superficial del hielo a $T \geq -15$ °C se encuentra muy próximo a el del agua sobreenfriada. Este comportamiento difiere con el encontrado anteriormente por Mizuno y Hanafusa, (1987) (MH) [10]. Se confirma así lo reportados por diversos autores, los cuales indican que MH midieron mas las características de los BG que los de la superficie libre de la muestra.

AGRADECIMIENTOS Este trabajo fue posible a gracias a la ayuda económica recibida de Agencia Córdoba Ciencia y CONICET. Agradecemos la colaboración del Sr. José Barcelona por su apoyo técnico

APÉNDICE:

1) Constantes utilizadas en el presente trabajo (Hobbs P.V.(1974)[11]):

$$\begin{aligned}\gamma_{bg} &= 65 \times 10^{-3} [J / m^2], \\ \nu &= 1.09 \times 10^{19} [1 / m^2], \\ \gamma_s &= 86 \times 10^{-3} [J / m^2] \\ \Omega &= 3.6 \times 10^{-29} [m^3]\end{aligned}$$

2) Coeficiente de difusión a través del borde de grano D_b obtenidos por Nasello y Di Prinzio (2005)[12]

$$D = A_0 k T e^{\frac{-Q}{kT}}$$

donde $A_0 = 5.25 \times 10^{-4} m^2 / J s$ y $Q = 0.53 eV$.

3) Coeficiente de difusión del agua sobreenfriada (Preilmerier F. X. y col(1987) [13]):

$$D = D_0 T^{0.5} \left[\frac{T}{T_s} - 1 \right]^\gamma \quad (1)$$

Donde $D_0 = 8.66 \times 10^{-10} m^2 / J s$, $\gamma = 1.809$ y $T_s = 220 K$

REFERENCIAS:

1. Mullins W. W., J. Applied Physics, 1957, vol.3, pp. 123.
2. C. L. Di Prinzio R. Pereyra y O. B. Nasello "Procesos evapo-difusivos en el sistema superficie libre y BG en hielo" Aceptado para su publicación en los Anales AFA 1999.
3. C. L. Di Prinzio, Navarro S. I. Y Nasello O. B., "Análisis de la evolución del groove en cristales de hielo puro y contaminado con CLK", Anales AFA 2000.
4. King R. T. y Mullins W.W. (1962), Acta metal., vol10, pag 601.
5. Mullins W. W., Acta metall., 6, 414 (1958).
6. Itagaki K. y Tobin M.(1973), Journal of Glaciology, vol12, Nro 64, pag 121.
7. Di Prinzio C.L y Nasello O. B Coeficientes de difusión superficial en planos prismáticos y basales en hielo puro Ih". Anales AFA 2001, Vol 13 158-161
8. Di Prinzio C. L. and Nasello O. B., PCI 2002, International Conference on the Physics and chemistry of ice, St. John's, Newfoundland, Canada, July 14 - 19, 2002
9. Di Prinzio C.L. and Nasello O. B., Ice Focus, March Meeting 2002, March 18-22, Indianapolis, Indiana.
10. Mizuno Y., y Hanafusa N., Journal of Physique, 48, Colloque C1, 511.(1987)
11. Hobbs P. V (1974) Ice Physics, Claredon Press. Oxford.
12. OB Nasello, CL Di Prinzio, PG Guzmán, Acta Materialia 53 (2005) 4863-4869.
13. Preilmerier F. X., Lang E. W., Speedy R. J., Ludemann H. D., Phys. Rev Lett, (1987), 59, 1128.
14. Petrenko VF, Whitworth RW. Physics of Ice, 1st edition, Oxford University Press, 1999, chap 7, p 240