

ESTUDIO DE LA MIGRACIÓN DEL BORDE DE GRANO EN UN TRICRISTAL DE HIELO PURO CON BURBUJAS

STUDY OF THE GRAIN BOUNDARY MIGRATION IN A TRICRISTAL PURE ICE WITH BUBBLES

P.I. Achával^a y C. L. Di Prinzio^{a,b}

^a FAMAF (Facultad de Matemática Astronomía, Física y Computación) - Universidad Nacional de Córdoba
Medina Allende y Haya de la Torre - Ciudad Universitaria - (5000) Córdoba - Argentina
^b IFEG-CONICET (Instituto de Física "Enrique Gaviola") - Universidad Nacional de Córdoba
Medina Allende y Haya de la Torre - Ciudad Universitaria - (5000) Córdoba - Argentina

Recibido: 17/12/18; aceptado: 15/08/19

En este trabajo se estudió la migración de una unión triple de Bordes de Grano (BG) en una muestra de hielo puro con burbujas a $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante casi 3 hs. Esto permitió hacer un seguimiento del BG y su interacción con las burbujas presentes. La evolución de la unión triple fue registrada mediante sucesivas fotografías obtenidas con un microscopio óptico LEICA®. Simultáneamente, se realizaron simulaciones numéricas mediante Monte Carlo para obtener algunos parámetros físicos característicos de la migración de BG en hielo.

Palabras claves: hielo, borde de grano, Monte Carlo.

In this paper the migration of a grain triple junction in a pure ice sample with bubbles at $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ was studied for almost 3 hs. This allowed tracking the progress of the Grain Boundary (BG) and its interaction with the bubbles. The evolution of the grain triple junction was recorded from successive photographs obtained with a LEICA® optical microscope. Simultaneously, numerical simulations were carried out using Monte Carlo to obtain some physical parameters characteristic of the BG migration on ice.

Keywords: ice, grain boundary, Monte Carlo.

I. INTRODUCCIÓN:

Ya es sabido que el hielo encontrado en los polos tiene impurezas solubles, impurezas sólidas, burbujas y otro tipo de contaminantes^{1,2}. Estas burbujas tienen en su interior el aire que existía hace miles de años sobre la tierra³. Los paleoclimatólogos usan las burbujas para poder estudiar cambios en la composición del aire en épocas pasadas y relacionarlos con los cambios atmosféricos actuales⁴.

Las burbujas dentro del hielo se originan cuando el aire atmosférico es atrapado por la nieve que se deposita en el manto de hielo polar. Las mismas van siendo transportadas a las profundidades del hielo polar debido a la acumulación de la nieve en la superficie y su tamaño lentamente se va reduciendo⁵. En los primeros 100 metros de profundidad, el hielo se llama firn y tiene mucho aire en canales de diferentes tamaños y formas. Por la presión del hielo, a partir de los 100 metros, el aire se transforma en burbujas y ese fenómeno es denominado close-off (cierre).

El hielo polar está formado por cristales de hielo que van aumentando su tamaño con el tiempo y la profundidad^{6,7}. El tamaño de los granos depende de la cantidad de impurezas, de la temperatura, y de la cantidad, tamaño y forma de las burbujas⁸⁻¹⁰.

Algunos estudios¹¹⁻¹² han sido realizados a fin de poder determinar cómo se mueven las burbujas en el hielo y cómo las mismas afectan al crecimiento de grano en las capas polares.

Recientemente, Roessiger y col. (2014)¹¹ estudiaron, mediante una simulación numérica, el efecto de las burbujas sobre el crecimiento de grano en hielo. Encontraron que las burbujas reducen este crecimiento de

grano (CG). Arena y col. (1997)⁸ estudiaron también muestras de hielo de laboratorio con y sin burbujas. Se encontró, en general, que las burbujas cambian la movilidad de los bordes de grano (BG). Los datos sobre el tamaño y distribución de los cristales así como el tamaño y distribución de las burbujas fueron obtenidos a partir de réplicas plásticas. Este método de las réplicas plásticas consiste en pulir la superficie del hielo y, después de unos minutos, depositar sobre la misma una capa de plástico (solución de 5% en peso de Fomvar en 1-2 dicloroetano). El plástico, una vez seco, produce una copia de los bordes de grano y de las burbujas que hay sobre la superficie pulida. Este método permitió a los autores poder estudiar la evolución promedio del tamaño de grano y de las burbujas para un intervalo regular de tiempo. A partir de lo expuesto, se puede inferir que es imposible obtener la evolución de una misma burbuja o de un mismo cristal ya que para cada observación debe pulirse la superficie nuevamente destruyendo la información anterior.

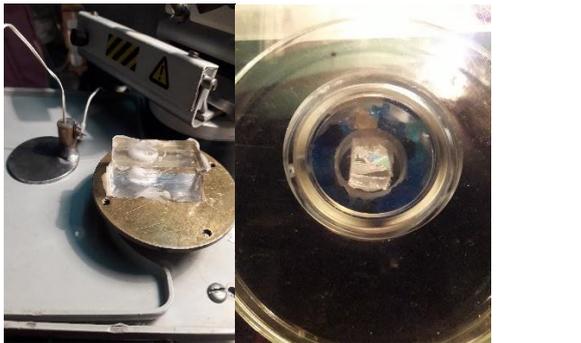
Muy pocos datos se tienen de cómo una burbuja interacciona con el BG y afecta la migración del mismo. En este trabajo se presenta un estudio sobre la migración de una unión triple de borde de grano en una muestra de hielo puro con burbujas a $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$. La migración de la unión triple fue observada mediante un microscopio óptico LEICA®, sin alterar la muestra de hielo, durante intervalos regulares de tiempo.

Los resultados experimentales fueron relacionados con una simulación numérica de migración de una unión triple de granos con burbujas usando un algoritmo de Monte Carlo (MC). Estos datos computacionales y experimentales

permitieron poder encontrar parámetros fundamentales en la migración de BG en hielo.

II. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se realizaron experimentos utilizando una muestra de hielo tricristalina que se obtuvo según el método propuesto por Nasello y Di Prinzio (2011)¹³. La superficie de la muestra tricristalina se pulió mediante un micrótopo (Figura 1a) e inmediatamente se sumergió en un recipiente con aceite de silicona que se cerró herméticamente, para evitar evaporación o difusión gaseosa, como se muestra en la Figura 1b.



(a) (b)



(c)

Figura 1: 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 tricristalina se introdujo en una celda cuya temperatura se puede controlar. Esta, a su vez, se ubicó sobre la base de la platina de un microscopio LEICA®. 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 2,5 horas, tomando fotografías con una cámara digital acoplada al microscopio y automatizada mediante el programa Astra Image Camera Vid, cada 30 minutos.

En la Figura 2 se muestra una secuencia de la unión triple a 0h, 0,5 h, 1h, 1,5h, 2h, 2,5h. Las imágenes fueron rotadas, recortadas y tratadas digitalmente con el software ImageJ®. Todas estas modificaciones no afectaron la posición de los BGs ni de las burbujas.

Se puede ver, a partir de la secuencia, que las burbujas se mantienen inmóviles en el volumen mientras que se

mueven en el BG. En general, las burbujas en el BG acompañan el movimiento del BG y, en la secuencia, no se observa que éstas abandonen el BG. Se puede ver también que las burbujas grandes ubicadas en la parte inferior de las fotos son atravesadas por el BG.

III. MÉTODO DE MONTE CARLO APLICADO A UNA UNIÓN TRIPLE CON BURBUJAS MÓVILES

La simulación del crecimiento del tricristal tridimensional (3D) con MC usa los mismos algoritmos que se emplean en muestras policristalinas bidimensionales (2D)¹⁶⁻¹⁷ y en 3D¹⁴⁻¹⁵.

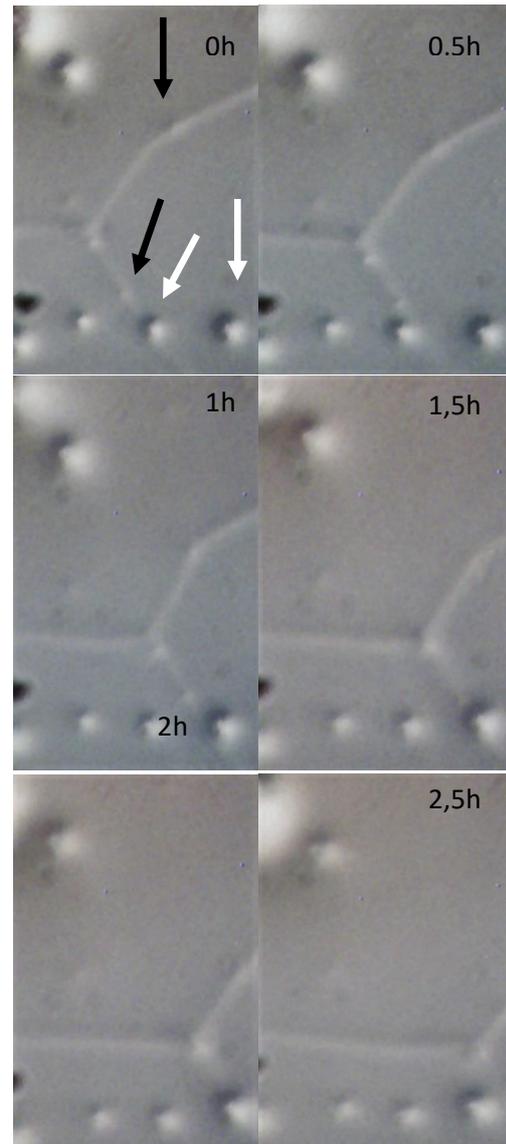


Figura 2: Secuencia de fotos de la unión triple para 0h, 0,5h, 1h, 1,5h, 2h, 2,5h - Las flechas negras indican pequeñas burbujas que migran con el BG y no lo abandonan. Con flechas blancas se indican burbujas grandes que están en el volumen, permanecen inmóviles y no acompañan al BG en su movimiento. El tamaño de la flecha corresponde a $50\text{ }\mu\text{m}$.

Inicialmente, se crea un tricristal dentro de una matriz de Q sitios ($N_x \times N_y \times N_z = Q$) donde los sitios i tienen una orientación única $S_i > 0$ (ver figura 3). Fue difícil elegir una configuración inicial del tricristal que se pareciera a la

forma original de la muestra de hielo. En este modelo, los cristales 1, 2 y 3 tienen orientación $S_i = 1, 2$ y 3 respectivamente, y las burbujas $S = 0$ (ver en la figura 3).

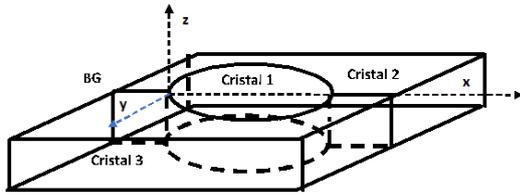


Figura 3: Tricristal construido para simular la muestra de hielo y un sistema de coordenadas x-y-z.

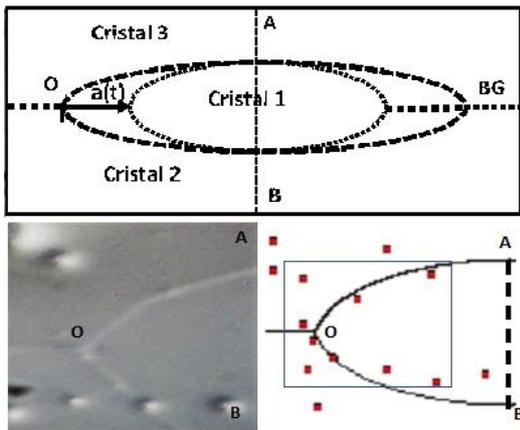


Figura 4: a) Esquema del tricristal de la figura 2 en 2D y en dos etapas de migración. Posición original de la unión triple O y su desplazamiento $a(t)$. La parte de la izquierda del tricristal es analizada para simular la unión triple de BGs. b) Imagen del tricristal original con burbujas, c) La parte dentro del rectángulo en la mitad izquierda del tricristal construido representa la zona visible de la unión triple de hielo puro.

El algoritmo sigue los siguientes pasos para sitios que pertenecen a uno de los cristales:

a) La energía total del tricristal W está dada por:

$$W = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^Q \sum_{j=1}^V J(1 - \delta_{S_i S_j}) \quad (1)$$

con S_i y S_j orientaciones de los sitios de la red i y j respectivamente, J energía de interacción entre sitios, Q número de sitios de red, V número de vecinos al sitio i , y δ función delta de Kronecker. En forma aleatoria se elige un sitio de la red perteneciente a un grano denominado i con una orientación S_i . Mediante la ecuación (1) se calcula la energía alrededor del sitio i :

$$W_i^{in} = \sum_{j=1}^V J(1 - \delta_{S_i S_j}) \quad (2)$$

donde el supra índice in significa etapa inicial.

b) Luego se reemplaza la orientación del sitio i (S_i) por una orientación (S_j) del sitio j obtenido aleatoriamente de sus vecinos que pertenecen a un grano.

c) Se calcula nuevamente la energía del sitio i W_i^{fi} donde el supra índice fi significa "final".

d) Luego se calcula la diferencia de energías:

$$\Delta W_i = W_i^{fi} - W_i^{in} \quad (3)$$

Si la ecuación (3) resulta negativa o nula el cambio se produce permanentemente, y si es positiva se calcula una probabilidad P dada por:

$$P = e^{\frac{-\Delta W_i}{kT}} \quad (4)$$

donde k es la constante de Boltzman y T es la temperatura del tricristal. Para permitir que el sistema produzca cambios por activación térmica, se elige un número aleatorio M entre 0 y 1 y se compara con P . Si P es más grande que M entonces se hace el cambio de S_i por el S_j , en caso contrario no.

Las reglas que rigen el movimiento de las burbujas móviles son las siguientes:

a) Se determinó la orientación $S = 0$ para las burbujas y se mantuvo su concentración fija a lo largo de la simulación^{8,9}. Las posiciones iniciales estuvieron de acuerdo a la foto inicial de la muestra tricristalina de hielo. Las burbujas fueron representadas por cubos de lados 3 pixels (nombre utilizado para referenciar una unidad en la muestra). Todas tenían el mismo tamaño a pesar de que en la muestra original no lo tienen.

b) Se eligió al azar un sitio w de la muestra y se verificó que el mismo tuviera $S = 0$ o, lo que es lo mismo, que el sitio perteneciera a una burbuja o a parte de ella.

c) Para mover las burbujas se debía, primero, asegurar que el sitio elegido al azar, w , perteneciera al centro geométrico de la burbuja.

d) Además, era necesario establecer si la burbuja estaba dentro de un grano (G), en un borde de grano (BG) o sobre el límite de la muestra.

e) No todas las burbujas sobre el BG eran movidas en un paso de MC (MCS). Al ser elegida una burbuja en el BG se calculaba un número aleatorio XX . Si ese número era menor a una dada probabilidad P , dada por la formula (4) con $\Delta W = 1,6KT$, entonces la burbuja elegida era movida.

f) Debe aclararse que si la burbuja estaba en el BG y el sitio vecino elegido aleatoriamente producía un movimiento de la burbuja sobre el límite de la muestra, se prohibía ese estado y se elegía un nuevo sitio vecino de manera aleatoria.

g) La burbuja en un BG se movía siempre que permaneciera en el BG y se encontrara ubicada en el centro del BG (figura 5).

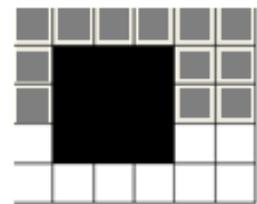


Figura 5: Proyección 2D de una burbuja móvil centrada en el BG (negro) entre un cristal superior (gris) y un cristal inferior (blanco). Los cuadrados son pixeles y, en este trabajo, el lado de la burbuja considerada fue de 3 pixeles.

IV. AJUSTES DE PARÁMETROS DEL MODELO:

Se utilizó el programa de crecimiento de grano en 3D, en una muestra de $200 \times 100 \times 7$ pixel³ con partículas móviles y con energía de BG uniforme. Se le impuso a todos los sitios que no pudieran moverse en la dirección z. De esta manera se obtuvo una simulación en 2D. Esto se hizo ya que las fotos obtenidas de la muestra estaban en 2D y mostraban un campo focal amplio donde se podían ver burbujas en foco o fuera de foco. El valor de J utilizado fue de kT .

Se simuló un tricristal sin burbujas y un tricristal con burbujas de acuerdo a la configuración del tricristal de hielo original. En cada paso se fue registrando el valor de “a” y la cantidad de partículas en el BG. En la figura 6 se presentan las simulaciones del tricristal siguiendo los pasos descriptos anteriormente.

Para poder dimensionar los pixeles a distancias reales se relacionó el tamaño de una burbuja promedio real ($\approx 10 \mu\text{m}$) con el tamaño de 3 pixeles de una burbuja simulada. También se dimensionó los MCS a tiempo real usando la migración de un círculo 2D con el algoritmo de Monte Carlo.

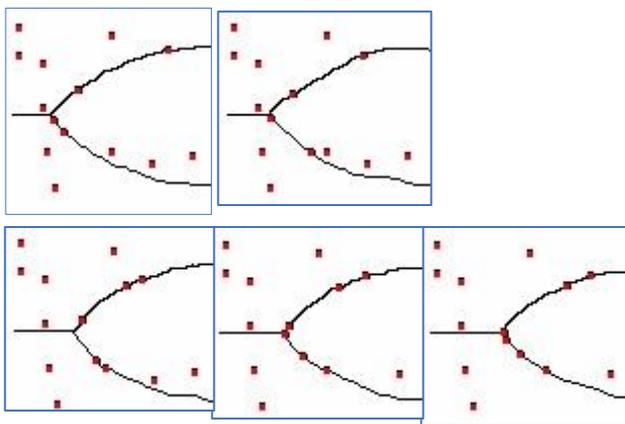


Figura 6: Evolución de un tricristal 2D a 0, 2000, 4000, 6000, 8000 y 12000 MCS.

Es sabido que el cuadrado del radio de un círculo (R) es proporcional al tiempo, y la constante de proporcionalidad es $2M\gamma$, donde $M\gamma$ es la difusividad del BG^{18,19}. Para la temperatura estudiada el valor promedio entre todas las muestras bicristalinas analizadas por Nasello y col. (1992)¹⁹ es: $M\gamma = 1,7 \times 10^{-8} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$.

Por lo tanto, resulta entonces que $\text{MCS} = 2 \times 10^{-4} \text{ h}$

A partir de la figura 6 se puede afirmar que la configuración final a 12000 MCS representa, aproximadamente, la foto del tricristal a 2,5h.

Con la correspondencia entre los parámetros computacionales y reales se puede comparar la coordenada “a” en la simulación y la obtenida de la medición desde las fotos reales. En la figura 7 se presentan ambas coordenadas para cada caso. Se puede observar que la correlación entre datos simulados y reales es muy buena, indicando que fue correcta la elección de la configuración del tricristal usado en la simulación y que fue adecuado el mecanismo de interacción entre burbuja y BG.

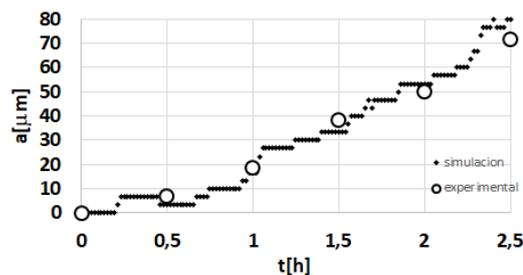


Figura 7: Evolución de la coordenada “a” del tricristal simulado y del tricristal de hielo real con burbujas.

V. CONCLUSIONES:

El tipo de estudio realizado en este trabajo es muy escaso en las investigaciones en hielo y la técnica empleada para estudiar crecimientos de grano y migraciones de BG en hielo es realmente muy novedosa. Es por esta razón que se abordó esta tarea y se pretende seguir profundizando en el tema.

En este trabajo se observó la migración de una unión triple en hielo con burbujas durante un período de tiempo. Para reproducir las observaciones experimentales se mantuvieron inmóviles las burbujas en el volumen y se les permitió moverse en el BG. Se analizaron cuáles eran los mecanismos de interacción del BG con las burbujas, y se incorporaron algunas de las características de estas interacciones a un modelo computacional usando el Método de Monte Carlo. Además, se forzó a las burbujas móviles a que acompañaran al BG siempre centradas. Eso se basa en las fotografías tomadas por Gow⁵.

A pesar de no representar en su totalidad el comportamiento de las burbujas, la simulación previa representó muy bien el comportamiento real de la muestra tricristalina. Faltaría agregar al modelo burbujas de diferentes tamaños.

Trabajos futuros están apuntados a mejorar el algoritmo de acuerdo a los datos experimentales extraídos por medio de esta técnica.

AGRADECIMIENTOS:

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

REFERENCIAS:

- 1 - Krachler M., Zheng J., Koerner R., Zdanowicz C., Fisher D. and Shotyck W., “Increasing atmospheric antimony contamination in the northern hemisphere: snow and ice evidence from Devon Island, Arctic Canada”, *Journal of Environmental Monitoring*, **7** (12), 1169-1176 (2005).
- 2 - Durand G., Weiss J., Lipenkov V., Barnola J.M., Krinner G., Parrenin F., Delmonte B., Ritz C., Duval P., Rothlisberger R., Bigler M., “Effect of impurities on grain growth in cold ice sheets”, *Journal of Geophysical Research*, **111**, F01015 (2006).
- 3 - Severinghaus J.P., Sowers T., Brook E.J., Alley R.B. and Bender M.L., “Timing of abrupt climate change at the end of the Younger Dryas interval from thermally fractionated gases in polar ice”, *Nature*, **391** (6663), 141 (1998).

- 4 - Severinghaus J.P. and Brook E.J., "Abrupt climate change at the end of the last glacial period inferred from trapped air in polar ice", *Science*, **286** (5441), 930-934 (1999).
- 5 - Gow A.J., "On the rate of growth of grains and crystals in south polar firn", *Journal of Glaciology*, **8**, 241-252 (1969).
- 6 - Alley R.B., Perepezko J.H., Bentley C.R., "Grain Growth in polar ice: I. Theory", *Journal of Glaciology*, **32**, 415-424 (1986a).
- 7 - Alley R.B., Perepezko J.H., Bentley C.R., "Grain Growth in polar ice: II. Application", *Journal of Glaciology*, **32**, 425-433 (1986b).
- 8 - Arena L., Nasello O.B., Levi L., "Effect of bubbles on grain growth in ice", *Journal of Physical Chemistry B*, **101**, 6109-6112 (1997).
- 9 - Arnaud, L., J.M. Barnola, P. Duval. in "Physics of Ice Core Records", Hondoh, T., Ed., Hokkaido University Press, Sapporo (2000), 285-305.
- 10 - Arnaud L., Gay M., Barnola J.M., Duval P., "Imaging of firn and bubbly ice in coaxial reflected light: a new technique for the characterization of these porous media", *Journal of Glaciology*, **44**, 326-332 (1998).
- 11 - Roessiger J., Bons P.D. and Faria S.H., "Influence of bubbles on grain growth in ice", *Journal of Structural Geology*, **61**, 123-132 (2014).
- 12 - Azuma N., Miyakoshi T., Yokoyama S. and Takata M., "Impeding effect of air bubbles on normal grain growth of ice", *Journal of Structural Geology*, **42**, 184-193 (2012).
- 13 - Nasello O.B. and Di Prinzio C.L., "Anomalous effects of hydrostatic pressure on ice surface self-diffusion", *Surface Science*, **605**, 1103-1105 (2011).
- 14 - Di Prinzio C.L., Druetta E., and Nasello O.B., "More about Zener drag studies with Monte Carlo simulations", *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, **21** (2): 025007 (2013).
- 15 - Choudhury S., and Jayaganthan R., "Monte Carlo simulation of grain growth in 2D and 3D bicrystals with mobile and immobile impurities", *Materials Chemistry and Physics*, **109** (2-3), 325-333 (2008).
- 16 - Anderson M.P., Srolovitz D.J., Grest G.S. and Sahni P.S., "Computer simulation of grain growth: I. Kinetics", *Acta Metallurgica*, **32** (5), 783-791 (1984).
- 17 - Srolovitz D.J., Anderson M.P., Sahni P.S. and Grest G.S., "Computer simulation of grain growth: II. Grain size distribution, topology, and local dynamics", *Acta Metallurgica*, **32** (5), 793-802 (1984).
- 18 - Di Prinzio C.L. and Nasello, O.B., "Study of grain boundary motion in ice bicrystals", *The Journal of Physical Chemistry B*, **101** (39), 7687-7690 (1997).
- 19 - Nasello O.B., C.L. Di Prinzio and L. Levi. in "Physics and Chemistry of Ice", Hokkaido University Press, Sapporo (1992), p 206.