

# ENSANCHAMIENTO DE UN SURCO SUPERFICIAL EN HIELO PURO

## FLATTENING OF A SCRATCH ON ICE PURE SURFACE

D. Stoler<sup>a</sup>, M. Lado<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: 28/11/18; aceptado: 10/04/19

mail: carlosdiprinzio@gmail.com

En este trabajo se estudió la evolución del ancho de una raya (surco) trazado sobre la superficie de una muestra de hielo bicristalina, mediante una hoja metálica, en dirección casi ortogonal al borde de grano (BG). Para realizar las mediciones, se mantuvo la muestra de hielo sumergida en aceite de siliconas ultrapuro a  $-5^{\circ}\text{C}$  para de evitar que se produzca la evaporación y aislar de esta manera el efecto de la difusión superficial. Se tomaron fotografías del surco en forma periódica, aproximadamente durante 100 horas, mediante una cámara fotográfica acoplada a un microscopio óptico. A partir de estas imágenes se estudió la evolución del ancho de la raya. Finalmente se determinó el coeficiente de auto difusión superficial del hielo a  $-5^{\circ}\text{C}$ .

Palabras claves: superficie, difusión, hielo

In this work the evolution of the width of a line (groove) traced on the surface of a sample of bi-crystalline ice, by means of a metallic sheet, in a direction almost orthogonal to the grain edge (BG) was studied. To perform the measurements, the sample of ice submerged in ultrapure silicone oil was maintained at  $-5^{\circ}\text{C}$  to prevent evaporation from occurring and isolate the effect of surface diffusion in this way. Photographs of the groove were periodically taken, approximately for 100 hours, using a camera coupled to an optical microscope. From these images the evolution of the line width was studied. Finally, the ice self-diffusion coefficient was determined at  $-5^{\circ}\text{C}$ .

Keywords: surface, diffusion, ice

### I. INTRODUCCIÓN:

El hielo es encontrado en la atmosfera en diferentes formas como nieve, granizo, etc. o en diferentes lugares como en las nubes, en las montañas o en los polos<sup>1</sup>. El hielo puede absorber contaminantes atmosféricos y transportarlos de un lugar a otro<sup>2</sup>. El primer contacto del hielo con gases contaminantes es a través de la superficie y bordes de grano<sup>3</sup>. Las propiedades superficiales o de los bordes de grano del hielo han sido estudiadas por numerosos autores a fin de poder determinar parámetros físicos necesarios para cuantificar la interacción del hielo con los contaminantes<sup>4</sup>. La movilidad de los bordes de grano en muestras de hielo puro y contaminado<sup>5</sup> o el coeficiente de difusión en muestras de hielo a presión controlada<sup>6</sup>, son algunos de los ejemplos de cantidades físicas necesarias para estudiar el comportamiento del hielo.

Un fenómeno de interés que ocurre en la superficie del hielo es el de auto-difusión, el cual puede ser estudiado a través de la evolución temporal de marcas o estructuras presentes sobre la superficie del hielo. Por ejemplo: el surco de un borde de grano (BG), protuberancias y rayas u otras marcas. Todas estas estructuras evolucionan mediante mecanismos de transporte de masa tales como: evaporación-condensación, difusión superficial<sup>7</sup>, difusión volumétrica o difusión gaseosa<sup>8</sup>.

La evolución de rayas presentes en la superficie de un material fue descriptateóricamente por King y Mullins<sup>9</sup>. Estos autores consideraron solamente el transporte de materia por difusión superficial, despreciando la difusión volumétrica. En particular, aplicaron sus resultados a perfiles de surcos  $z(x, t)$  cuyas transformadas de Fourier espaciales pudieran ser descriptas mediante un desarrollo de Taylor de segundo orden; esto es  $z(x, t)$  relativamente suave. Por las características del modelo propuesto se tiene que el primer término del desarrollo de Taylor es cero (debido a la conservación de la masa ya que solo se produce difusión de un sitio a otro de la superficie sin "escape" a la fase gaseosa). Si además se considera que el perfil  $z(x, t=0)$  es simétrico, el término de primer orden es nulo. Con esta condición el primer término no nulo del desarrollo de Taylor es el de segundo orden, siendo este independiente del tiempo. Finalmente, considerando del desarrollo de Taylor solamente el término correspondiente al segundo momento y suponiendo un material con energía superficial isotrópica, encontraron que el ancho  $a(t)$  y la profundidad del surco  $p(t)$  evolucionan de la siguiente manera:

$$a_{KM} = 6,90 (B t)^{1/4} \quad (1)$$

$$p_{KM}(t) = 0,0487 \alpha (B t)^{-3/4} \quad (2)$$

donde  $\alpha$  es el coeficiente del segundo orden del desarrollo de Taylor ( invariante) y  $B$  es un parámetro que guarda la 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  $T$  es la temperatura absoluta.

Se puede ver que en  $t = 0$  el ancho y la profundidad que se obtienen usando las ecuaciones (1) y (2) son cero e “infinita” respectivamente. En su trabajo, King y Mullins aclaran este punto haciendo notar que el parámetro  $t$  que aparece en las ecuaciones (1) y (2) es un tiempo “ficticio”, que tiene su origen en un valor de tiempo  $t_0$  a partir del cual el modelo considerado que arroja las ecuaciones (1) y (2) comienza a describir adecuadamente el fenómeno físico.

En este trabajo se estudia experimentalmente la evolución por difusión de rayas presentes en la superficie de un bi-cristal de hielo, que tienen direcciones casi ortogonales al BG.

## II. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se utilizó una muestra de hielo bi-cristalina producida mediante el método descrito por Nasello y Di Prinzio<sup>3</sup>. Luego de realizar un pulido de la superficie de la muestra, utilizando un micrótopo, se la dispuso de tal manera de producir rayas aproximadamente ortogonales al BG presente y rápidamente se sumergió en una celda con aceite de silicona, la cual se cerró herméticamente, evitando de esta manera la evaporación y la difusión gaseosa.

La celda conteniendo la muestra bi-cristalina se introdujo en un recinto cuya temperatura se puede controlar, el cual está instalado en un microscopio. La temperatura del sistema se mantuvo a  $(-5 \pm 1)^\circ\text{C}$  durante el transcurso del experimento, para esto se utilizó un sistema refrigerante LAUDA®. (Ver Figura 1)



(a)



(b)



(c)

Figura 1: a) Muestra de hielo en el micrótopo b) muestra de hielo sumergido en aceite de silicona dentro de la celda hermética, c) Montaje experimental

Mediante una cámara digital acoplada al microscopio y automatizada mediante el programa AstralImage Camera Vid® se siguió, mediante fotografías periódicas, la evolución de la superficie de la muestra, esto es de las rayas presentes, durante aproximadamente 100 horas.

## III. ANALISIS DE LAS FOTOGRAFIAS

El análisis de las fotografías se realizó mediante el programa ImageJ®. Primeramente, las fotografías color tomadas mediante la cámara, se pasaron a imágenes en tonos de grises. Luego se seleccionó una región de la superficie, que tuviera rayas, por arriba del BG y otra por debajo del BG y se determinó el perfil de tonos grises correspondiente. Esto se realizó para el conjunto de fotografías que se realizaron en el experimento (siempre considerando la misma zona de la foto). En la Figura 2 se presenta una de las fotografías analizadas en donde puede verse una raya central muy notable y el BG.



Figura 2: Raya central y BG.

Para homogeneizar los cambios en el perfil de grises debidos a la no uniformidad de la iluminación, en cada

fotografía se determinó la curva media de iluminación y se la restó al perfil de grises. En la Figura 3 se presenta a modo de ejemplo un perfil de grises, la curva media de iluminación y el perfil de grises corregido. Podemos distinguir claramente que el mínimo central corresponde a la raya central.

Para determinar las longitudes deseadas se estableció para cada fotografía la equivalencia pixel-mm, para esto se uso una escala de 500µm con una apreciación de 10µm.

A partir de los perfiles de grises corregidos, se estudió la evolución temporal del “ancho” de la raya central en la zona de arriba y debajo del BG.

### III. RESULTADOS

En la Figura 4 se presentan los resultados de la medición del ancho  $a$  de la línea central, en la zona por arriba (zona 1) y por debajo (zona 2) del BG en función del tiempo. Para mejorar la visualización del comportamiento con el tiempo, se presentan los logaritmos naturales de las cantidades, normalizadas con los valores  $a_0$  y  $t_0$  son el ancho y el tiempo (suficientemente largo) para los cuales se considera que la evolución está bien descrita mediante la ecuación (1).

Los coeficientes de los ajustes se presentan en la TABLA 1. La ecuación genérica es:

$$\ln\left(\frac{a^i}{a_0^i}\right) = k^i \ln\left(\frac{t}{t_0}\right) + f^i \quad (4)$$

El índice  $i$  representa la zona estudiada y los valores  $a_0^i$  y  $t_0^i$  son el ancho y el tiempo de normalización considerados; estos fueron los correspondientes a una hora de iniciados los experimentos.

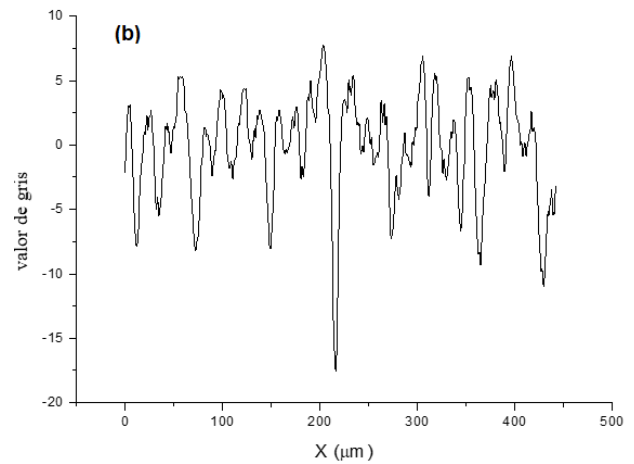
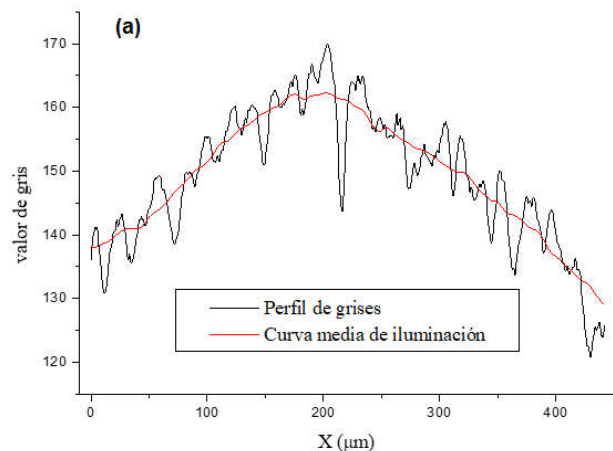


Figura 3: a) Perfil de grises para toda la superficie en la región de arriba del BG con la curva media de iluminación, b) Perfil de grises corregido de la figura 3a).

TABLA 1

	Coefficientes	R <sup>2</sup>
$k^1$	0,23 ± 0,02	0,8981
$f^1$	-0,04 ± 0,06	
$k^2$	0,22 ± 0,01	0,9214
$f^2$	0,01 ± 0,03	

Como se puede observar ambos coeficientes  $f^i$  son indistinguibles con cero, mientras que las pendientes son indistinguibles entre sí. Luego, la variación del ancho  $a$  de la raya con el tiempo, tanto en la zona 1 como en la zona 2, se puede describir mediante la siguiente ecuación:

$$a^i(t) = a_0^i \left(\frac{t}{t_0}\right)^{k^i} \quad (5)$$

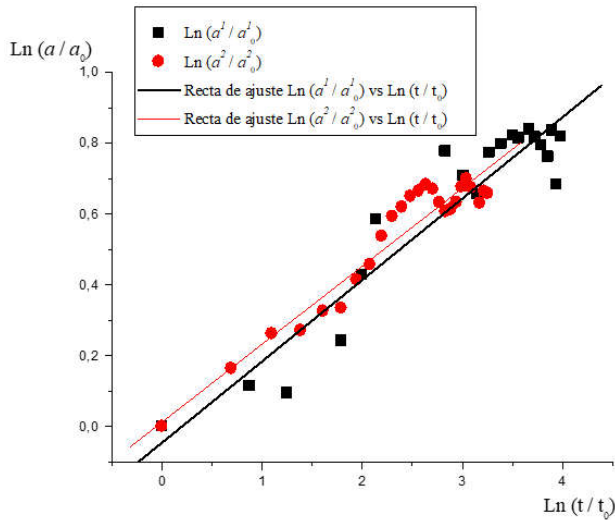


Figura 4: Evolución temporal de ancho  $a^i$ , para cada zona. Las líneas corresponden a los ajustes

#### IV. DISCUSION Y CONCLUSIONES:

En la Figura 4 se puede ver que el ancho de la “raya central” evoluciona siguiendo una ley potencial con el tiempo; esto es, tanto en la zona 1 como en la zona 2. Se encontraron valores indistinguibles para los exponentes correspondientes a cada zona; esto podría estar indicando que la influencia de la orientación cristalina del hielo es menor que las incertezas de las mediciones reportadas en este trabajo. Además, sugeriría que la presencia del BG y de las otras “rayas” superficiales, tendrían poca influencia en la evolución del ancho de la raya central. Finalmente, se puede decir que el ajuste que representa a los resultados de las mediciones reportadas en este trabajo es:

$$a^i(t) = a^i_0 \left( \frac{t}{t_0} \right)^k$$

Con  $k = 0,23 \pm 0,02$

Como se puede ver el valor de  $k$  es indistinguible con el exponente reportado por King y Mullins para la evolución del ancho de una “raya” ( $\frac{1}{4}$ ). Comparando la ecuación de ajuste que se encontró en este trabajo y la ecuación (1) se obtiene:

$$\frac{a^i_0}{3600^k} = 6,90 (B)^{1/4}$$

Usando la ecuación anterior, los parámetros físicos del apéndice y considerando la forma funcional de  $B$ , se determinaron sendos “coeficientes de difusión”  $D_i$ . Los resultados se presentan en la TABLA 2.

TABLA 2

$B_1$ ( $m^4 s^{-1}$ )	$(1,0 \pm 0,9) 10^{-26}$
$D_1$ ( $m^2 s^{-1}$ )	$(3 \pm 2) 10^{-9}$
$B_2$ ( $m^4 s^{-1}$ )	$(3 \pm 1) 10^{-26}$
$D_2$ ( $m^2 s^{-1}$ )	$(9 \pm 2) 10^{-9}$

Los valores de  $D_i$  son comparables al reportado por Nasello y Di Prinzio<sup>6</sup>, quienes determinaron el coeficiente de difusión a partir de mediciones de BG en hielo. El valor que reportan estos investigadores es:  $2,110^{-9} m^2 s^{-1}$ , que es indistinguible con el valor  $D_1$ . Debemos notar que las zonas estudiadas tienen diferentes estructuras cristalinas y ese hecho produce en general propiedades físicas diferentes<sup>11,12,13</sup>. Aunque, como se dijo más arriba, los valores de los exponentes son indistinguibles entre sí y con el valor teórico, se debe notar que ambos son menores que el reportado por King y Mullins. También se debe tener en consideración que los coeficientes de difusión que se reportan en este trabajo son mayores que los reportados por Nasello y Di Prinzio a partir de los datos de la evolución de un BG. Estas diferencias podrían estar asociadas al cambio de los planos cristalinos.

Finalmente, se puede decir que el estudio de la evolución de una raya en la superficie del hielo es una buena herramienta para el estudio de la difusión superficial. Este método y sus resultados previos pueden ser generadores de futuros estudios como el efecto de la temperatura y los contaminantes sobre la difusión superficial.

#### REFERENCIAS:

- Hobbs PV. Ice physics. Oxford University Press; 2010 May 6.
- Bartels-Rausch T, Jacobi HW, Kahan TF, Thomas JL, Thomson ES, Abbatt JP, Ammann M, Blackford JR, Bluhm H, Boxe C, Dominé F. A review of air-ice chemical and physical interactions (AICI): liquids, quasi-liquids, and solids in snow. Atmospheric chemistry and physics. 2014 Feb 12;14(3):1587-633
- Krausko J, Runstuk J, Neděla V, Klán P, Heger D. Observation of a brine layer on an ice surface with an environmental scanning electron microscope at high pressures and temperatures. Langmuir. 2014 May 9;30(19):5441-7.
- Petrenko, Victor F., and Robert W. Whitworth. Physics of Ice. OUP Oxford, 1999.
- 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.
6. Nasello O. B., Di Prinzio C. L., (2011): Anomalous effects of hydrostatic pressure on ice surface self-diffusion, *Surface Science*, 605, 1103-1105.
  7. W.W. Mullins, (1957): Theory of Thermal Grooving. *J Appl. Phys*, 28, 33.
  8. W. W. Mullins, (1960), Grain boundary grooving by volume diffusion. *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers* 218.2 354-361.
  9. R. T. King and W.W. Mullins (1962): Theory of the decay of a surface scratch to flatness. *Acta Metallurgica*, 10, 601-606.
  10. Mullins WW. Flattening of a nearly plane solid surface due to capillarity. *Journal of Applied Physics*. 1959 Jan;30(1):77-83.
  11. Asakawa H, Sazaki G, Nagashima K, Nakatsubo S, Furukawa Y. Two types of quasi-liquid layers on ice crystals are formed kinetically. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2016 Feb 16;113(7):1749-53.

12. Di Prinzio, C. L., and O. B. Nasello. "Study of grain boundary motion in ice bicrystals." *The Journal of Physical Chemistry B* 101.39 (1997): 7687-7690.
13. Nasello, Olga, Carlos L. Di Prinzio, and Laura Levi. "Grain Boundary Migration in Bicrystals of Ice." *Physics and Chemistry of Ice* (1992): 206.

#### **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).

#### **APENDICE:**

Parámetros experimentales para hielo puro.

Hobbs<sup>1</sup> establece que:

$$\Omega = 3.6 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$$

$$v = 3.29 \cdot 10^{18} \text{ 1/m}^2$$

$$k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/}^\circ\text{K}$$

$$\gamma = 109 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2$$

$$M = 3.29 \cdot 10^{-26} \text{ Kg}$$