



UNIVERSIDAD NACIONAL DE CORDOBA
FACULTAD DE MATEMÁTICA, ASTRONOMIA Y FÍSICA
Trabajo Especial

LICENCIATURA EN FÍSICA

ESTUDIO EXPERIMENTAL DEL CRECIMIENTO DE GRANO EN HIELO

Autora: Lucía Elizabeth ARENA

Directora: Olga B. NASELLO

Grupo: FÍSICA DE LA ATMÓSFERA

Fecha: Setiembre de 1985

INDICE

AGRADECIMIENTOS

1. INTRODUCCION	1
1.1. CRECIMIENTO DE GRANO EN HIELO	2
1.1.1. Teorías de la Migración del borde de Grano	2
1.1.2. Estudios Experimentales	5
1.2. CONCLUSIONES	14
2. TECNICAS EXPERIMENTALES	16
2.1. CONTROL DE CALIDAD DEL AGUA	16
2.1.1. Conductividad Eléctrica	17
2.1.2. Voltametría Cíclica	17
2.2. TECNICAS DE LIMPIEZA DE LOS ELEMENTOS DE LABORATORIO	20
2.2.1. Limpieza de Vidrio o Teflón	21
2.2.2. Limpieza de Superficies de Metal Inoxidable	22
2.3. METODO DE ANALISIS DE ESTRUCTURAS CRISTALINAS	23
2.3.1. Láminas Delgadas	23
2.3.2. Réplicas Plásticas.	24
3. CRECIMIENTO DEL MONOCRISTAL DE HIELO DE ALTA PUREZA	26
3.1. MONTAJE EXPERIMENTAL	28
3.1.1. Molde de Crecimiento de Monocristales	28
3.1.2. Sistema de Purificación	30
3.1.3. Control de la Velocidad de Crecimiento	31
3.1.4. Control de Gradiente de Temperatura	31
3.2. SISTEMA DE AGITACION MAGNETICA	32
3.3. CONCLUSIONES	36
4. OBTENCION DE POLICRISTALES DE HIELO	39
4.1. SISTEMA DE OBTENCION DE MUESTRAS POLICRISTALINAS	39

4.1.1. Cámara de presión uniaxial	41
4.1.2. Accesorios de la cámara de presión	46
4.2. EXPERIENCIAS REALIZADAS (RECRISTALIZACION)	48
5. EXPERIENCIAS REALIZADAS	51
5.1. CRECIMIENTO DE GRANO EN HIELO CONTAMINADO	51
5.2. CRECIMIENTO DE GRANO EN HIELO "PURO"	57
5.3. DISCUSION	62
6. CONCLUSIONES	65
APENDICE A	66
BIBLIOGRAFIA	71

AGRADECIMIENTOS

Muchas personas colaboraron aportando sus conocimientos, habilidades, instrumental, etc. para que lograra concretarse este trabajo de investigación. A todas ellas quiero expresarles mi profundo agradecimiento...

... a la Dra. Olga Nasello, por su dedicación en la dirección del Trabajo y muy especialmente por el apoyo y la amistad que me ha brindado.

... al Dr. Jorge Caranti por sus sugerencias y estímulo

... al Lic. Enrique Ceppi por su constante asesoramiento y colaboración en el diseño de los equipos

... a los miembros del Grupo de Física de la Atmósfera y a mis compañeros de tareas.

... a la Dra. Velia Solís y a la Lic. Anahí Pavessi del departameto de Fisico-Química de la FCO-UNC

... al Ing. Lanzilotto del Centro de Investigaciones de Materiales de la UNC.

... a Ing. Chiapini por sus trabajos de hermanoado.

... al Ing. Albrisi y al Sr. Cerioni de INCOAL que cromaron los elementos de la cámara de presión.

... a los miembros del taller mecánico del IMAF que hicieron realidad los equipos proyectados.

... a José y Esteban Arena por las interesantes discusiones.

... a mi familia, por su paciencia y comprensión constantes.

1. INTRODUCCION

Los importantes daños producidos por las piedras de granizo son ampliamente conocidos. En particular, una fuerte granizada puede dar como resultado la pérdida de cosechas y afectar las condiciones de fertilidad del suelo. Desde mediados de siglo, se realizan investigaciones científico-técnicas con el fin de desarrollar un método efectivo que permita controlar las tormentas graniceras. En muchos países, (como en el nuestro en la década pasada) se llevan a cabo campañas de lucha antigranizo. Cualquier método de control requiere datos sobre las condiciones de formación y crecimiento de las piedras de granizo. Estos métodos de detección pueden complementarse con el análisis de las piedras de granizo en laboratorio.

Estudiando la estructura de los granizos es posible conocer las condiciones en que éstos se forman y crecen. La densidad de las burbujas presentes en un granizo y el tamaño de los granos cristalinos que lo componen, son indicadores de la temperatura a la que creció y de el tamaño y la velocidad de las gotas que lo formaron en su recorrido en la nube.

Durante su trayectoria en la nube y hasta el momento de su recolección, las piedras de granizo pueden estar a una temperatura mayor que la de fusión del hielo, 0°C . Después de su recolección y antes de su análisis, los granizos se conservan en cámaras frías a temperaturas menores que 0°C . Es así, que desde su formación, la estructura cristalina de la piedra de granizo se puede modificar por un proceso de crecimiento de grano.

Con el fin de poder explicar estos cambios en la estructura de los granizos, es necesario realizar un estudio detallado del crecimiento de grano en hielo. En el resto de la introducción, se darán datos más precisos sobre las investigaciones, que hasta el presente, se han realizado sobre este tema.

1.1 CRECIMIENTO DE GRANO EN HIELO

Para poder utilizar el granizo como sensor de parámetros ambientales, resulta necesario conocer las variaciones que sufre su estructura cristalina con la temperatura y el tiempo. En esta sección se realizará una síntesis de los estudios teóricos y experimentales realizados sobre la cinética de crecimiento de grano en hielo.

1.1.1 Teorías de la migración del borde de grano

El borde de grano es la superficie límite entre dos monocristales en contacto, que difieren en orientación. La mayoría de los átomos que constituyen el borde están desplazados de sus posiciones de equilibrio en la red perfecta. Por esto, los átomos del borde de grano tienen, en promedio, una energía libre superior a la del cristal perfecto. De esta forma, si el límite de grano se puede desplazar a una posición de menor energía, se producirá la migración del mismo disminuyendo la energía libre del sistema. En este caso, la fuerza que impulsa el proceso se dice que es de capilaridad. Por otra parte, un borde de grano también puede separar cristales de distinta energía libre volumétrica debido, por ejemplo, a un estado diferente de tensiones. En este caso, también migrará procurando minimizar la energía libre del sistema.

Un ejemplo de migración colectiva de bordes de grano puede observarse en muestras no tensionadas y policristalinas de hielo mantenidas a una temperatura fija T (temperatura de recocido). Después de un cierto tiempo, el tamaño medio de los granos ha aumentado, esto es, los granos han crecido unos a expensas de los otros disminuyendo la superficie de separación entre cristales y minimizando la energía libre del sistema.

Mott (1948) y posteriormente Turnbull (1951), son los primeros autores que desarrollan modelos atómicos para calcular la velocidad del límite de grano en un material puro. Estos

investigadores relacionan la velocidad de el límite de grano (V) y la fuerza impulsora (P), a través de la siguiente expresión

$$V = M.P \quad (1.1)$$

donde M, la movilidad del borde de grano, es expresada en términos de parámetros atómicos. Debido a que el proceso de migración es térmicamente activado, M cumple con la ley de Arrhenius

$$M = M_0 \exp(-Q/RT) \quad (1.2)$$

Esta expresión para la movilidad vale para un amplio rango de temperaturas y distintos tipos de fuerzas impulsoras (por ejemplo: de capilaridad, de recristalización).

En una muestra libre de tensiones, la fuerza impulsora P que actúa sobre el borde de grano, será provista por la energía superficial σ . Así, según Chalmers et al, (1972)

$$P = 2 \frac{\sigma}{r}$$

donde r es el radio de curvatura del borde de grano. P recibe el nombre de fuerza de capilaridad.

Suponiendo que la velocidad de migración del borde está dada por la variación con el tiempo del diámetro medio de grano ($V = d\bar{w}/dt$), para fuerzas impulsoras de capilaridad, de (1.1) el autor antes mencionado obtiene

$$d\bar{w} = M \sigma / \bar{w} \quad (1.3)$$

donde se ha tomado $\bar{w} \approx 2r$. Integrando la ecuación (1.3) para una σ constante e isotrópica, se encuentra

$$\bar{w}^2 - \bar{w}_0^2 = k t \quad (1.4)$$

donde \bar{w}_0^2 es el diámetro inicial medio de los cristales y $k = 2 M \sigma$.

Los resultados experimentales, en general, no dan una

cinética de crecimiento del tipo $t^{1/2}$, como la que indican las expresiones anteriores, (ver Chalmers et al, 1972) . En estos casos es costumbre usar una ley del tipo

$$\bar{w} = K_n t^n \quad (1.5)$$

para describir la variación del ancho medio con el tiempo. Esta expresión coincide con la (1.4) para el caso de $n = 1/2$ y $\bar{w} \gg \bar{w}_0$.

Por otra parte, se han desarrollado una serie de modelos numéricos y analíticos que describen la migración de bordes de grano en forma colectiva. Estos modelos simulan el crecimiento de grano y permiten relacionar las constantes de la cinética K_n y n y los parámetros fundamentales de la migración (M, σ , etc). Una discusión comparativa de estos modelos se puede encontrar en Ceppi (1985).

El agregado de pequeñas cantidades de impurezas (del orden de partes por millón en metales), produce variaciones drásticas en la movilidad del límite de grano. Lucke y Detert (1957), presentan una teoría cuantitativa de la movilidad del límite de grano, teniendo en cuenta la interacción de los átomos de soluto con el borde de grano. Posteriormente, Cahn (1962) y Lucke y Stuwe (1963), refinan este modelo; pero continúan con la idea básica de Lucke y Detert de que los átomos "ven" al borde como una región donde la energía potencial de los átomos de soluto disminuye. Ambos, Cahn y Lucke y Stuwe, sugieren que la magnitud, forma y distancia de separación del perfil de soluto respecto del borde, dependen de el tipo de soluto, de la energía de interacción y de la velocidad resultante. Estos autores encuentran una relación para la velocidad de migración (V) y la fuerza impulsora (P) dada por

$$P = \frac{V}{M} + \frac{\alpha C_0 V}{1 + \beta^2 V^2} \quad (1.6)$$

donde M es la movilidad del límite en la sustancia pura, C_0

es la concentración de soluto y , α y β son parámetros que dependen de los coeficientes de difusión del soluto y de la energía de interacción del soluto con el límite de grano. La ecuación (1.6) predice la relación lineal entre P y V para materiales puros y se puede aproximar a este caso lineal con bajas concentraciones de soluto o altas fuerzas impulsoras. Un gráfico de las relaciones V vs P para distintas concentraciones se muestra en la figura 1.1.

La presencia de partículas de segunda fase afecta la movilidad del borde de grano. Las inclusiones o partículas de segunda fase, son los precipitados sólidos o líquidos y las burbujas dispersas en un cristal base. Zener analiza la fuerza de interacción entre un borde y una inclusión (Chalmers, 1972). Este autor, supone que una inclusión esférica de radio r oculta un área πr^2 sobre el borde en que está situada. Como el borde tiene una energía superficial σ , la presencia de la burbuja disminuye la energía total del sistema en $\pi \sigma r^2$. En base a estos resultados Burke (1949), reescribe la ecuación (1.3) agregando el efecto retardador de las inclusiones (efecto Zener), y obtiene

$$\frac{dr}{dt} = \frac{k}{r} - Z = K \left[\frac{1}{r} - \frac{1}{r_s} \right] \quad (1.7)$$

donde r_s es el diámetro límite en el cual el crecimiento de grano se estanca. Según Burke $r_s = d/f$, donde d es el diámetro medio de las inclusiones y f la fracción volumétrica de las mismas.

1.1.2. Estudios Experimentales

Desde mediados de siglo, se llevan a cabo investigaciones sobre el crecimiento de grano en hielo. Se estudian muestras obtenidas de granizos naturales o artificiales y de hielos crecidos en laboratorio o extraídos de glaciares y zonas polares.

A continuación se describen, en forma cronológica, las

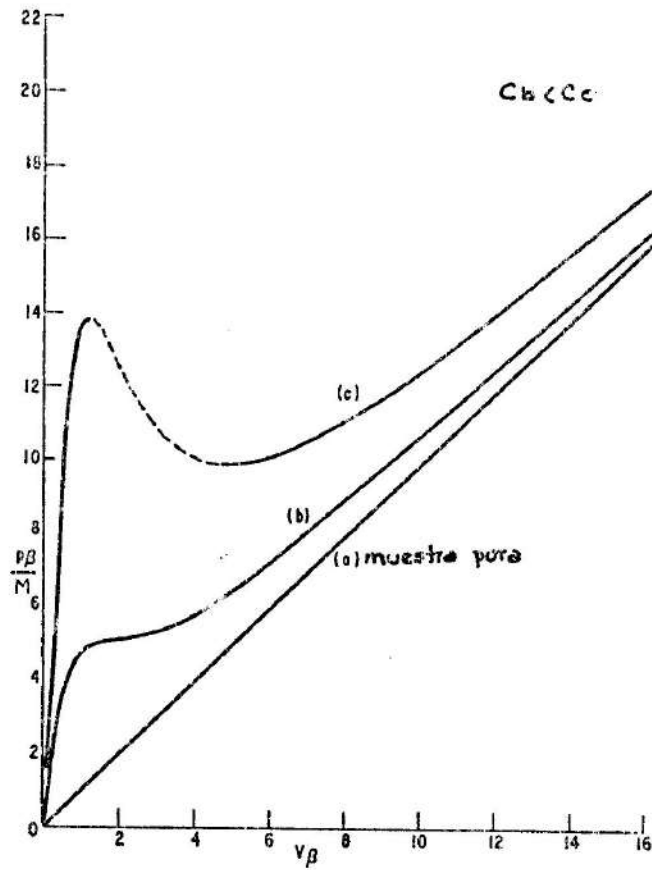


Figura 1.1 Gráfico de la relación entre la velocidad de migración del borde de grano (V), y la fuerza impulsora (P) para distintas concentraciones C de soluto. (Cahn, 1962)

investigaciones realizadas sobre el crecimiento de grano en hielo. Se destacan los métodos utilizados por distintos investigadores y los resultados por ellos obtenidos.

Carte (1961), estudia muestras de granizo naturales y artificiales que prepara en forma de láminas delgadas (con un espesor de 0,5 a 1 mm). Analiza las láminas bajo el microscopio entre polarizadores cruzados. Debido a la propiedad de birrefringencia del hielo, los cristales y los bordes de grano pueden distinguirse por diferencia de coloración. Carte estudia las muestras de granizo entre -3 y -10 °C y hace recocidos isotérmicos de hasta 40 hs. Este investigador, también fabrica láminas delgadas policristalinas de granos preferencialmente radiales que pone a recocer a temperaturas mayores de -6 °C durante tiempos máximos de 20hs. Encuentra valores para n entre 0,2 y 0,04 donde n es el exponente de la ley potencial para la cinética de crecimiento dada por la ecuación (1.5)

En 1966, Roos realiza una investigación minuciosa sobre el comportamiento de muestras delgadas de granizo. Si bien, es interesante el hecho de que utiliza largos tiempos de recocido (hasta 500hs), hace sus experiencias en un rango muy pequeño de temperaturas (0 a -1 °C). Aplicando la ecuación (1.5), este investigador encuentra, que $n = 0,05-0,14$ para recocidos de hasta 300hs. Roos realiza una serie de observaciones que se enumeran a continuación:

(1) Para largos tiempos de recocido, las burbujas de aire presentes en la muestra no afectan al movimiento de migración de los límites de grano.

(2) Roos encuentra anisotropía en el crecimiento de grano. Para verificar esta observación, prepara láminas delgadas policristalinas cuyos ejes "c" cristalográficos son perpendiculares al plano de la muestra. Del estudio de estas láminas resulta que el área media de los granos crece la mitad que en las secciones delgadas de granizos naturales, donde se supone orientación al azar.

(3) La cantidad de granos que rodean a uno dado, en promedio es 6 y con el tiempo de recocido los ángulos de intersección de tres cristales tienden al valor de 120° . Estos son los valores

esperados para el caso de energía superficial isotrópica.

(4) Roos encuentra que el crecimiento no depende de la temperatura, ni del tamaño inicial de grano. Sin embargo debe notarse que el rango de temperaturas en que este investigador trabaja es muy reducido.

Gow (1969), toma muestras de la Antártida y de Groenlandia y las analiza por el método de láminas delgadas. Como estas muestras son una especie de sinterizado de nieve, resulta necesario agregarles alguna sustancia (como anilina), para que cubra los espacios que quedan entre los cristalitas de nieve, mantenga compacta la muestra y detenga el crecimiento de grano. Suponiendo un depósito anual de nieve constante, Gow puede calcular la edad del hielo a una profundidad dada. Además, debajo de los 10m, la temperatura permanece constante a -51°C . De esta manera, Gow estudia recocidos de hasta 400 años de antigüedad. Sus investigaciones dan como resultado una ley de Arrhenius para la constante $k(T)$ de la ecuación (1.4) y obtiene

$$k(T) = K_0 \exp(-Q/RT)$$

con $K_0 = 6,6 \times 10^7 \text{ mm}^2 \text{ año}^{-1} = 2,07 \text{ mm}^2 \text{ seg}^{-1}$ y $Q = 0,9 \text{ eV}$.

En ninguna de las experiencias anteriores, se especifican las características del agua utilizada para preparar las muestras. Jellinek y Gouda (1969), son los primeros en tomar en cuenta las condiciones de pureza del agua. Estos experimentadores utilizan agua bidestilada pura y dopada con $1,7 \times 10^{-2} \text{ M}$ de ClNa ; preparan láminas delgadas por congelación de extendidos de agua sobre portaobjetos esmerilados y realizan recocidos de hasta 21 días (500 hs), en un rango de temperaturas de $0-40^{\circ}\text{C}$. A partir de la ecuación (1.5) para la cinética de crecimiento, Jellinek y Gouda obtienen los siguientes resultados

Hielo Puro	$\bar{n}=0,30$	$k_n=1,56 \times 10^3 \exp(-5600/RT) \text{ cm.días}^{-n}$
Hielo Dopado	$\bar{n}=0,25$	$k_n=3,58 \times 10^4 \exp(-7200/RT) \text{ cm.días}^{-n}$

Higashi y sus colaboradores calculan las movilidades de los bordes de grano por distintas técnicas experimentales. Así, A. Higashi (1978), utiliza el método de recristalización de un monocristal tensionado y obtiene una movilidad de $2-9 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 / \text{Dy.s.}$ Hondo e Higashi (1978), emplean el método de Sun y Bauer para estudiar la migración de un borde impulsado por la fuerza de capilaridad. Estos autores detectan anisotropía en la migración y obtienen los siguientes valores para la movilidad

$$M_{//} = 3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 / (\text{Dy.s.})$$

$$M_{\perp} \approx 50 M_{//}$$

para los casos de ejes "c" casi paralelos al borde de grano ($M_{//}$) y aproximadamente perpendiculares (M_{\perp}). La anisotropía del crecimiento de grano fue observada anteriormente por Roos (1966). El agua utilizada por Higashi et al. es bidestilada y los monocristales fueron crecidos por el método de Czchoralski.

Azuma e Higashi (1983), estudian los efectos de la presión hidrostática en el crecimiento de grano en hielo policristalino. Estos investigadores extraen muestras de la Antártida y de Geernland y además, fabrican láminas delgadas por extendido. Estas láminas, son preparadas con agua bidestilada desgasificada, y se emplea un fino polvo de hielo para lograr la nucleación de los cristalitos en el portaobjeto. Azuma e Higashi, ajustan sus datos de acuerdo con la ecuación, de Arrhenius $k = k_0 \exp(-Q/KT)$, donde Q es la entalpía de activación. A presión atmosférica, estos autores encuentran los siguientes valores para Q

Láminas Delgadas	{	Temperatura $> -5^{\circ}$ — — — — — $Q \approx 3,3 \text{ eV}$
		Bajas temperaturas — — — — — $Q \approx 0,7 \text{ eV}$
Hielos Polares	— — — — —	$Q = 0,77 \text{ eV}$

Estos investigadores aplican presiones (0,1 a 50 MPa) a las muestras de hielos polares y observan una disminución del tamaño medio de grano (a un valor entre 10 y 100 μm), debido a la recristalización que se produce durante la compresión. Azuma e Higashi analizan la cinética de crecimiento cuando

las muestras son homogéneas; ésto es, cuando sus granos son equiaxiados (poliédricos), unas 10hs después de comprimirlas. Sin embargo, observan efectos residuales de la deformación que se traducen en valores de movilidad mayores que para hielo artificial.

La estructura de los granizos naturales puede ser simulada con mucha aproximación por muestras policristalinas obtenidas por acreción de gotas de agua sobreenfriadas. Estas gotas se mueven a lo largo de un túnel de viento e impactan sobre un substrato cilíndrico rotante. Las acreciones así obtenidas, tienen características cristalinas (estructura, textura, etc.), que dependen de las condiciones de crecimiento. El propósito de las experiencias realizadas con este tipo de muestras es el de establecer la relación que existe entre los parámetros ambientales (temperatura del substrato y del aire, tamaño de las gotas, velocidad de la corriente ascendente, etc.); y las características cristalinas de las acreciones.

McCappin y Macklin (1984), hacen un estudio minucioso de cómo las características cristalinas de las acreciones se modifican cuando se las somete a recocidos isotérmicos. Estos autores hacen una revista de los resultados obtenidos por otros investigadores comparando las técnicas de análisis utilizadas. El agua que emplean para sus muestras tiene una conductividad de $9,7 \times 10^{-7} (\Omega \text{ cm})^{-1}$. Los resultados más importantes que obtienen estos investigadores se enumeran a continuación:

(1) En las acreciones, los microcristales (tamaño $< 100 \mu\text{m}$) crecen más rápido ^{debido} a la distribución de orientaciones al azar de sus cristales

(2) Se observa que las subestructuras (bordes de grano de bajo ángulo), que se encuentran en los hielos acrecidos a $T_{\text{substrato}} < 0^\circ\text{C}$, desaparecen luego de 20min de recocido a 0°C .

(3) Se pueden tener estimaciones de la temperatura ambiente a la que crece el granizo con una incerteza de $\pm 5^\circ\text{C}$ midiendo el largo y el ancho medios de los cristales por el método de réplicas plásticas, en muestras recocidas 30 min o más a 0°C .

Tabla 1.1. Síntesis de los experimentos realizados sobre crecimiento de grano en hielo.

AUTOR	AGUA	TECNICA	t _{máx.} [hs]	T (rec.) [C°]	w ₀ [um]
Carte (1961)	?	.L.D. Granizo	40	-3 a -10	500
		.L.D. policr. radiales	20	0 a -6	500
Roos (1966)	?	Idem	16 500	0 a -1	>500
Gow (1969)	?	.L.D. hielos de la Antár- tida	400 años	0 a -50	
Jellinek y Gouda (1969)	Bidestil. 10 ⁻² M de ClNa	Extendidos	500	0 a -40	>300
Azuma e Higashi (1983)	Bidestil. Desgasi- ficada.	.Extendidos .Recristaliz. hielos de la Antártida	30	0 a -10	>200 >10
McCappin y Mackin (1984)	Bidestil.	.Acreciones			>50
Levi y Prodi (1980)	?	acreciones	2700	-19	>80
Ceppi (1985)	Bidestil. dobada : HF o NH ₄ OH	Cilindros sobreenfr.	2000	0 a -10	>90

L.D. = Láminas Delgadas.

(4) Se estima que el valor de n para la ley potencial de la cinética de crecimiento de grano dada por la ecuación (1.5), depende de las condiciones de crecimiento encontrándose $0,15 < n < 0,28$ para la zona por encima de la región, microcristalina. Al respecto hay que notar que Prodi y Levi (1980) encuentran que varía en el intervalo $-0,02 < n < 0,1$.

Las investigaciones hasta aquí expuestas aportan un conjunto de resultados aislados sobre el crecimiento de grano en hielo. Un panorama más claro de la situación se puede tener observando la tabla 1.1, donde se muestran los tipos de experimentos realizados y los resultados obtenidos por los distintos autores.

Ceppi (1985), reelabora las investigaciones que se han llevado a cabo hasta el presente sobre el crecimiento de grano en hielo. Además, este investigador realiza recocidos de policristales de hielo. El método experimental utilizado por Ceppi para obtener sus muestras consiste en la congelación del agua contenida en cilindros metálicos. Los policristales así crecidos tienen forma alargada en la dirección radial. En estos policristales puede observarse la presencia de burbujas. Los cilindros de hielo se fabrican con agua bidestilada, desgasificada o dopada con HF o NH_4OH . Las observaciones más importantes que pueden extraerse del trabajo de Ceppi son

- (1) Las burbujas de aire frenan la migración y pueden estancar el crecimiento de grano a temperaturas menores que 0°C .
- (2) La cinética de crecimiento de grano en muestras que contienen burbujas de aire, es descripta en forma adecuada por la ecuación de Burke (1.7).
- (3) El parámetro k de la expresión (1.7), es proporcional a la movilidad del límite de grano y depende de las impurezas disueltas.
- (4) Ceppi observa que los valores de k medidos por otros autores, se agrupan junto a sus resultados obtenidos para temperaturas entre $-0,5$ y -10°C en una recta de pendiente $Q=2,2$ eV, ver figura 1.2. Sin embargo los puntos de Jallinek y Gouda, parecen alinearse a lo largo de una recta de pendiente

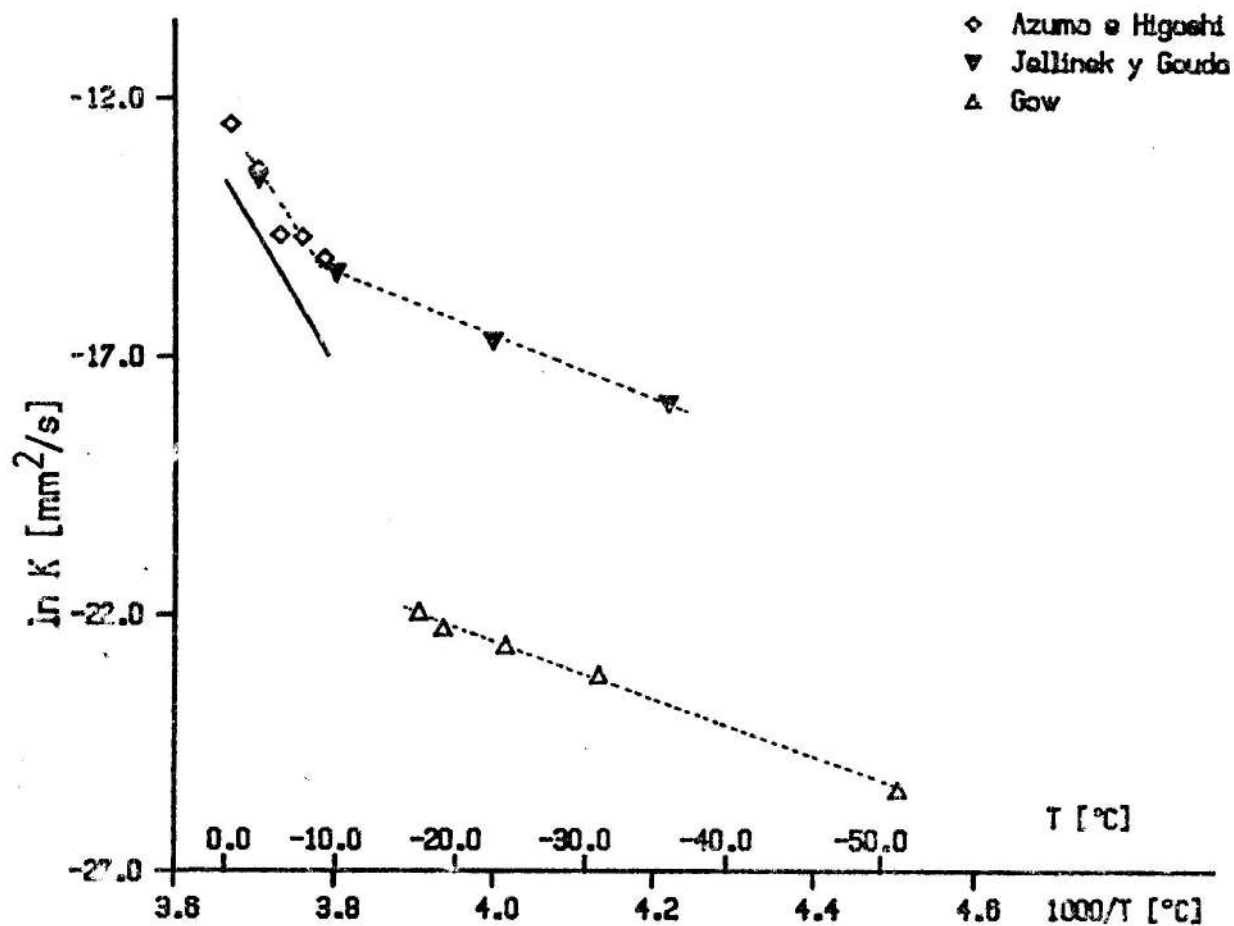


Figura 1.2. $\ln k$ en función de la inversa de la temperatura absoluta para las experiencias con hielo puro y contaminado realizado por distintos autores. (Ceppi, 1985). _____ recta calculada por Ceppi.

$Q=0,6$ eV. Estos comportamientos tienen similitud con los observados por Gordon y Vandermeer (1966) para metales, que pueden explicarse mediante la teoría de Cahn

(5) A 0°C los coeficientes de autodifusión aumentan considerablemente y las burbujas migran con el límite de grano.

(6) Para altas concentraciones de soluto, el proceso de crecimiento de grano, se aparta del comportamiento predicho por Cahn.

(7) Se define el tiempo de seguridad, como el tiempo debajo del cual las modificaciones producidas en la estructura cristalina de los granizos, debido al efecto de recocido, no afecta significativamente las conclusiones sobre las características de las nubes que les dieron origen.

1.2. CONCLUSIONES

De acuerdo con lo expuesto, puede verse que pequeñas cantidades de soluto tienen mucha importancia en el fenómeno de crecimiento de grano en hielo. Sin embargo, en las experiencias realizadas, no se ha efectuado un estricto control de la pureza de las muestras utilizadas. Por ejemplo, los hielos policristalinos considerados "puros", pueden contener hasta 10^{-5} M de aire disuelto.

Así, la finalidad de este trabajo, es la de diseñar un método que permita obtener muestras policristalinas de hielo altamente puras, adecuadas para analizar el crecimiento de grano. El estudio de la cinética de crecimiento de estas muestras, fabricadas en condiciones más controladas, contribuirá a establecer cuáles son los modelos teóricos adecuados para explicar el fenómeno de crecimiento de grano en hielo.

Las muestras a utilizar en este estudio deberán satisfacer las siguientes condiciones:

(1) Contenido de impurezas, tanto solubles como insolubles, controlado y conocido.

(2) Contenido mínimo de impurezas ($<1\text{ppm}$)

(3) Tamaño medio de grano, $w \approx 100\mu\text{m}$, para obtener resultados

apreciables en pocos días de recocido.

(4) Forma de grano sin dirección preferencial (granos poliédricos).

(5) Textura aleatoria

(6) Muestras volumétricas. Para evitar efectos de la superficie se requieren muestras con dimensiones lineales varias veces el tamaño de los cristales.

Por otra parte, como el proceso de crecimiento de grano es térmicamente activado, para conocer su energía de activación, se requiere estudiar el fenómeno a distintas temperaturas. Por ésto es necesario obtener muestras similares.

Tratando de contemplar todas las condiciones, se optó por el siguiente método de crecimiento de muestras policristalinas de alta pureza:

1- Crecimiento de un monocristal de alta pureza

2- Obtención de muestras policristalinas por recristalización del monocristal.

En los próximos capítulos se detallan las técnicas desarrolladas y resultados experimentales obtenidos con este método.

2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

En este capítulo se describen las técnicas experimentales que son utilizadas durante el desarrollo del trabajo de investigación. Estas técnicas son las de control de calidad del agua (sección 2.1), de limpieza de los elementos de laboratorio (sección 2.2) y análisis de las muestras de hielo (sección 2.3.).

2.1 CONTROL DE LA CALIDAD DEL AGUA

Uno de los objetivos del presente trabajo es el de estudiar el crecimiento de grano en muestras policristalinas de hielo de alta pureza. Al decir de "alta pureza" se hace referencia a hielos con contaminantes en cantidades menores que 1 ppm. Como dato comparativo, se debe tener en cuenta que el agua destilada contiene impurezas disueltas en cantidades de 10 ppm.

A medida que el agua utilizada es más pura, las posibilidades de contaminación relativa aumentan. Así hay que extremar los cuidados de limpieza y las condiciones de trabajo para conservar un agua de alta pureza con sus cualidades originales. Por ésta razón resulta necesario realizar un control de las condiciones de pureza de la muestra líquida a utilizar.

Los métodos que se adoptan para caracterizar la calidad del agua utilizada son:

1. Conductividad Eléctrica.
2. Voltametría Cíclica.

Conociendo la conductividad del agua y mediante el análisis de voltagramas (ver apartado 2.1.2), se tiene información sobre los tipos de impurezas (iones, materia orgánica, etc.) presentes en la muestra de agua.

Con este tipo de control se puede caracterizar la pureza de

la carga líquida que da origen a un cristal de hielo y además, fundiendo parte de la muestra de hielo, el grado de contaminación de la misma.

A continuación se dan^{los} principales características de ambos métodos de control.

2.1.1. Conductividad Eléctrica

La medición de la conductividad eléctrica del agua permite conocer la cantidad de iones disueltos en la misma. Según Eigen y De Mayer (1958) el valor teórico de la conductividad del agua es $5,45 * 10^{-8} (\Omega \text{cm})^{-1}$ y el experimental $5,7 * 10^{-8} (\Omega \text{cm})^{-1}$. Estos son valores obtenidos para agua destilada deionizada y desgasificada; la presencia de aire disuelto, eleva la conductividad del agua en dos órdenes de magnitud ($3 * 10^{-6} (\Omega \text{cm})^{-1}$).

Si bien, este método indica la cantidad de iones presentes en el agua; el mismo, no permite detectar la presencia de moléculas neutras ni caracterizar los tipos de impurezas disueltas en el agua.

A pesar de que la medición de la conductividad eléctrica, no afecta estrictamente la composición del agua, esta última puede contaminarse fácilmente al estar en contacto con la celda del conductímetro o el contenedor. Para evitar esto, es aconsejable medir la conductividad, en una muestra del agua a analizar.

2.1.2. Voltametría cíclica.

La voltametría cíclica es una técnica electroquímica, que permite detectar la presencia de materia orgánica y metales pesados, disueltos en el agua en concentraciones del orden de 10^{-7} M. Esta técnica consiste en medir la corriente que circula por una celda electrolítica que está controlada por un potencial que varía con el tiempo en forma repetitiva y lineal. El barrido de potencial en los electrodos se realiza en el rango donde no se producen desprendimientos de oxígeno e hidrógeno.

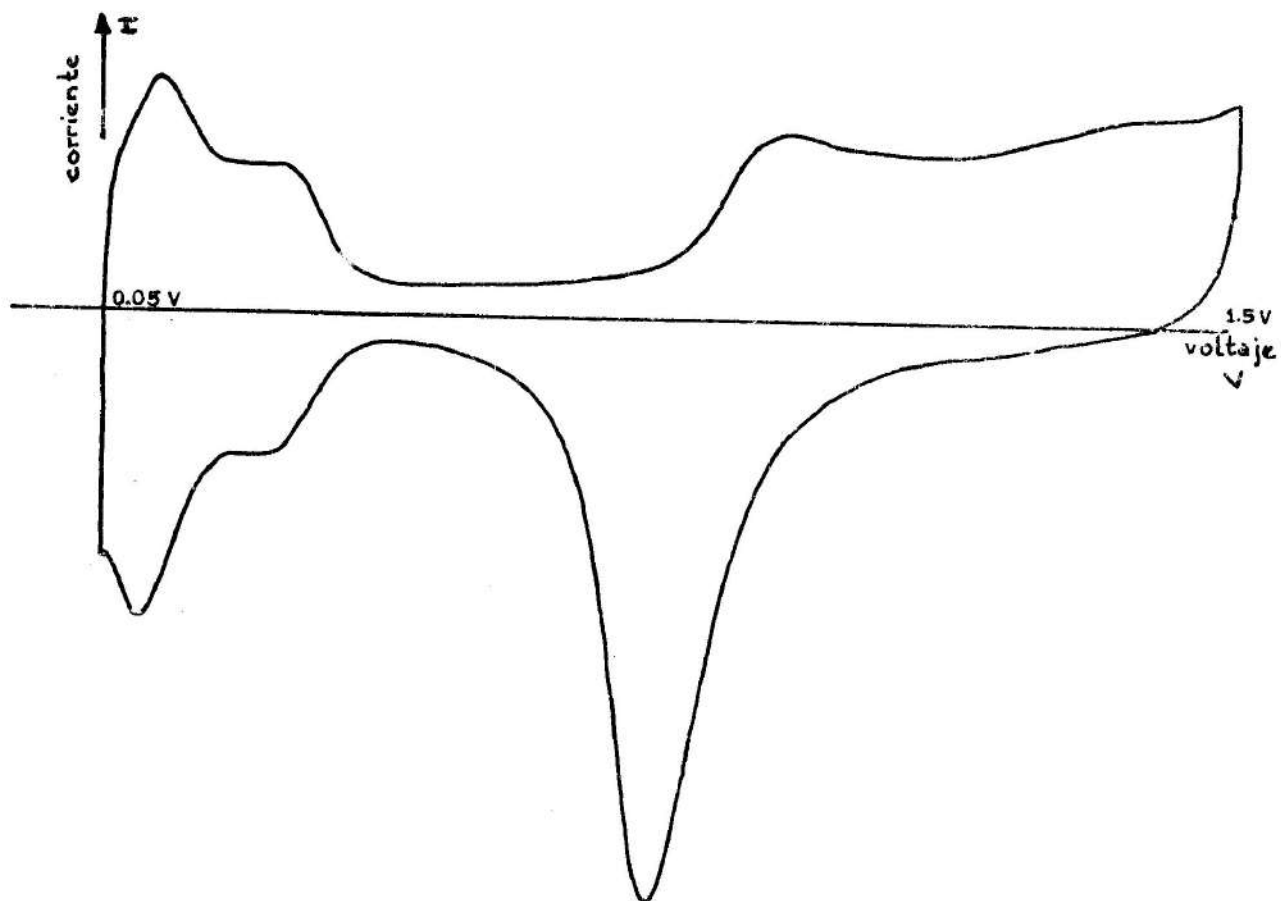


Figura 2.1(a) Voltagrama Patrón , realizado con electrodos de platino en una solución de 0,5M de HClO_4 en agua ultrafiltrada

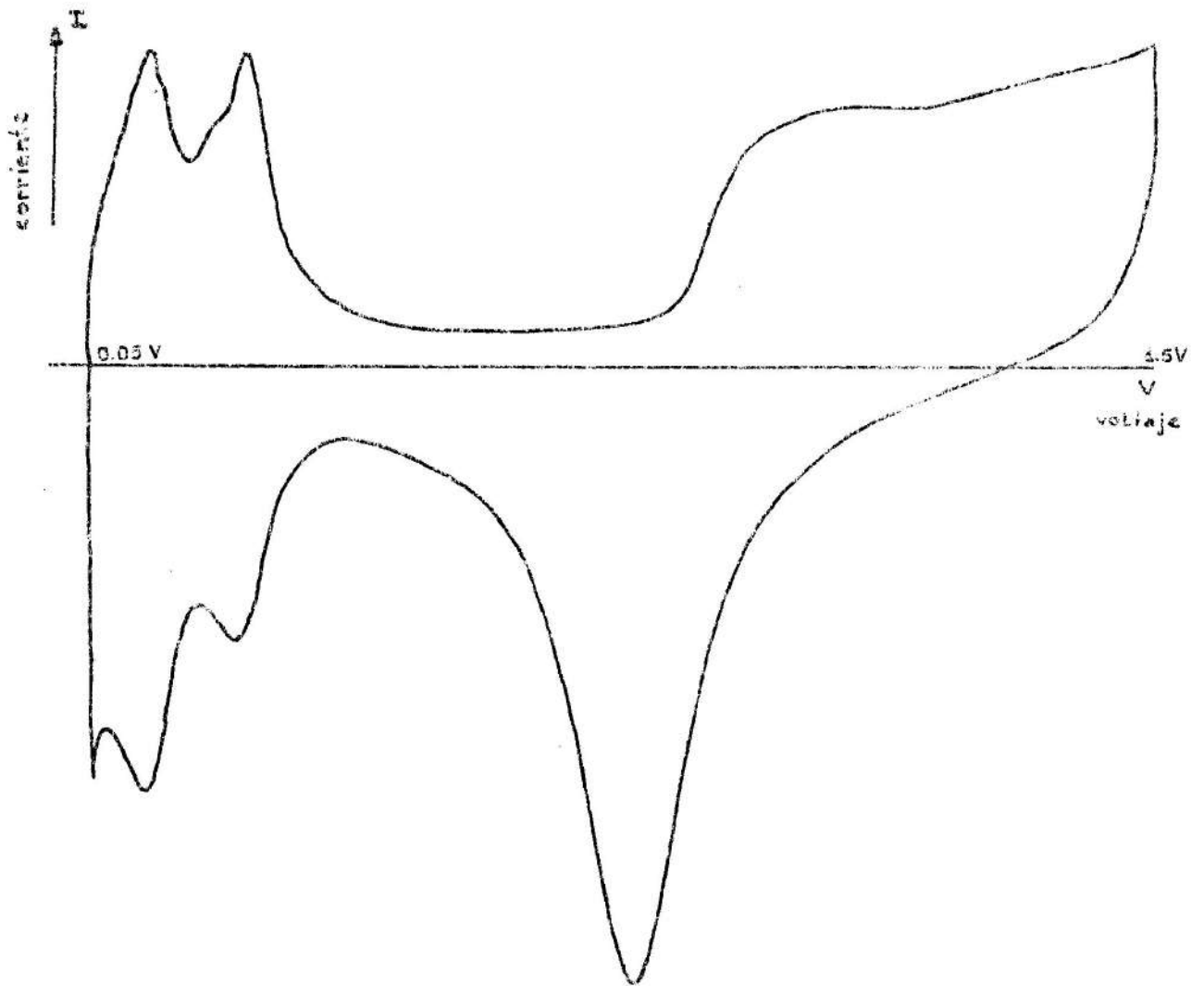


Figura 2.1(b) Voltagrama patrón, realizado con electrodo de platino en una solución de 0,5M de SO_4H_2 en agua ultrafiltrada

El gráfico de la corriente en función de el potencial (o del tiempo) se llama voltagrama. El rasgo peculiar de un voltagrama es la aparición de picos de corriente a voltajes característicos. La posición y forma de un pico de corriente depende de factores tales como la razón de barrido, el material del electrodo y la composición y concentración de los reactivos.

Los voltagramas pueden dar información sobre las cantidades y tipos de solutos disueltos (hasta $10^{-7}M$). Un estudio de esta clase, que exige la identificación del tipo de contaminante, puede resultar demasiado complicado, pues requiere el control estricto de todos los parámetros que pueden originar cambio en un voltagrama. Sin embargo, cualitativamente puede detectarse la presencia de materia orgánica o metales pesados, por comparación con un "voltagrama patrón". La figura 2.1, muestra dos voltagramas, que se tomarán como patrones, realizados con electrodos de Pt en soluciones acuosas de SO_4H_2 y ClO_4H , respectivamente. En dicha figura se observa cómo la forma de los picos de corriente tienen características diferentes en ambos casos.

A lo largo de este trabajo, sólo se pondrá interés en establecer cualitativamente, si el agua extraída tiene un voltagrama representativo igual o no al voltagrama patrón.

Los voltagramas y su análisis se realizan en el departamento de Fisico-Química de la F.C.Q. de la U.N.C. En colaboración con este departamento se pretende implementar un sistema que permita cuantificar las impurezas disueltas en el agua.

2.2. TECNICAS DE LIMPIEZA DE LOS ELEMENTOS DE LABORATORIO

La limpieza profunda de los elementos que puedan estar en contacto con el agua o el hielo, resulta esencial para la eficiencia de la técnica de obtención de muestras policristalinas de hielo de alta pureza.

La técnica empleada para limpiar los elementos de vidrio y teflón difieren de aquellas utilizados para los elementos de metal inoxidable, por lo cual se describirán en forma separada.

2.2.1. Limpieza de vidrio o teflón

El método de limpieza que se utiliza para recipientes de vidrio o teflón es el siguiente:

A. Se realiza una limpieza general con permanganato de potasio diluido en agua, al que se le agregan unas granallas de hidróxido de potasio (KOH). Esta solución se aplica caliente, a la temperatura de ebullición. Se prepara con agua no necesariamente destilada. La acción desengrasante de este compuesto es lenta, por lo que se aconseja dejarlo actuar unas 24hs. El permanganato de potasio debe renovarse cada vez que se necesite.

B. Culminada la etapa A, se sumerge el recipiente en agua oxigenada al 20% con unos mililitros de ácido sulfúrico. La acción de esta solución es instantánea e inhibe completamente a la anterior. El recipiente queda en esta etapa completamente desengrasado.

C. Como oxidante se utiliza sulfonítrica. El proceso de acción de este compuesto es lento. Se aconseja dejarlo actuar 24hs, para una limpieza general.

D. Una vez retirada la sulfonítrica, se procede a enjuagar el recipiente. El primer enjuague se realiza con agua destilada y los posteriores, con agua ultrafiltrada. Como la limpieza de la superficie de recipiente se realiza por el arrastre mecánico producido por el agua, es aconsejable efectuarla varias veces utilizando poco líquido cada vez.

Los elementos limpios deben mantenerse perfectamente tapados y enjuagarse con agua ultrafiltrada antes de ser utilizados. Si

se desea utilizar un recipiente que ha permanecido guardado limpio y bien sellado durante un cierto tiempo (no mayor de dos semanas), se pueda proceder como se indica abajo.

A1. Se coloca potasa alcohólica (solución saturada de hidróxido de potasio en alcohol al 98%). El tiempo mínimo para que actúe este compuesto es de 20min.

B1. Se enjuaga con abundante agua según las indicaciones del punto D de la limpieza general.

C1. Se sumerge el recipiente en sulfonítrica durante, al menos 15min.

D1. Se enjuaga de acuerdo con D.

Cuando se trate de limpiar los electrodos de las celdas, es necesario reducir los tiempos de limpieza para no dañar los metales. Bastan 20min de permanganato de potasio caliente y 10 min de sulfonítrica. Igualmente 5min de potasa alcohólica y sulfonítrica, si ya se ha realizado la limpieza general. Los enjuagues con agua tienen que ser realizados según D.

En el caso de los elementos de teflón, el "permanganato" debe utilizarse tibio; pues el agua muy caliente deforma el teflón.

2.2.2. Limpieza de superficies de metal inoxidable

Para la limpieza de superficies metálicas se utiliza tetracloruro de carbono o tricloroetileno. Estos compuestos actúan como desengrasantes. Para optimizar la limpieza es conveniente que los vapores de cualquiera de los compuestos se condensen sobre la superficie. De esta manera se evita que la solución contaminada entre en contacto con el elemento que se desea limpiar. Debido a que ambos desengrasantes son tóxicos, se utiliza un sistema de destilación como el que se muestra en la figura 2.2. Dentro del balón de destilación se colocan los elementos a limpiar, y los vapores del desengrasante se condensan

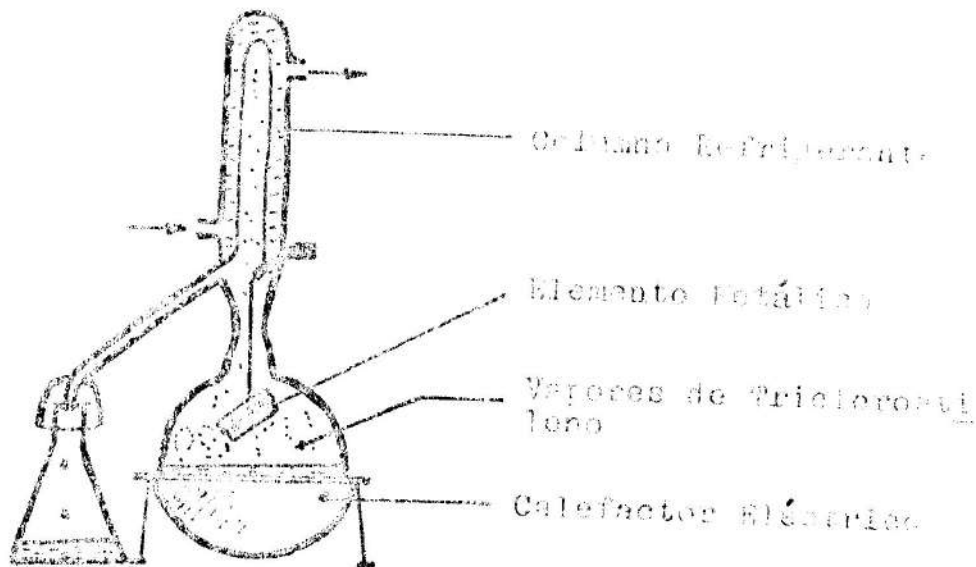


Figura 2.2. Alambique utilizado para realizar la limpieza de elementos metálicos.

en la columna refrigerante evitando así, contaminar el ambiente. Este proceso de limpieza dura 24hs.

Posteriormente los elementos se enjuagan con agua ultrafiltrada según las indicaciones de el punto B del apartado 2.2.1.

2.3 METODO DE ANALISIS DE LAS ESTRUCTURAS CRISTALINAS

Las técnicas de análisis de muestras cristalinas que se utilizan durante las experiencias de recocido, son la observación de láminas delgadas de hielo y de réplicas plásticas.

A continuación se describen las principales características de ambos métodos de análisis.

2.3.1 Láminas delgadas

El hielo es un cristal birrefringente, uniaxial y ópticamente positivo. La diferencia entre los índices de refracción de los rayos ordinario y extraordinario es de 0,0016

(para $\lambda = 5893 \text{ \AA}$ del sodio).

A pesar de que la birrefringencia de hielo comparada con la de otros materiales, es muy pequeña, esta propiedad permite analizar su estructura cristalina mediante la observación de una lámina delgada entre polarizadores cruzados (ver figura 2.3.)



Figura 2.3. Lámina delgada de una muestra policristalina de hielo observada entre polarizadores cruzados. (Gentileza de la Dra. O. Nasello)

El estado de polarización de la luz que emerge de la lámina, depende de la polarización de la luz incidente, del espesor de la lámina y de la orientación cristalina de la zona analizada.

2.3.2 Réplicas Plásticas

Higushi (1957) desarrolla una técnica de obtención y análisis de figuras de corrosión sobre la superficie del hielo. Este método, consiste en obtener una réplica plástica

de las figuras de ataque. Así, para obtener estas réplicas, se extiende sobre la superficie del hielo perfectamente pulida, una solución de 1% de Polivinil Formal (Formvar) disuelto en 1,2-Dicloroetano. Esta fina lámina de plástico posee pequeños orificios que permiten una evaporación selectiva del hielo produciendo un ataque térmico de la superficie. Después de un tiempo prudencial (antes de que las figuras de ataques, "pits", se deformen) se aplica una capa plástica más concentrada (4%) que disuelve la anterior y llena las figuras de corrosión y las cuñas que se producen en los bordes de grano.

La observación y análisis de las réplicas plásticas permiten conocer el tamaño y orientación de los granos presentes en la muestra de hielo. Un estudio detallado de la relación entre las figuras de corrosión y la orientación de los granos cristalinos se encuentra en Nasello, 1982 .

3. CRECIMIENTO DEL MONOCRISTAL DE HIELO DE ALTA PUREZA .

Los métodos de crecimiento de monocristales a partir de la fase líquida están fundamentados en la hipótesis de "estado de equilibrio" en la interfase sólido-líquida. Generalmente, la solidificación, es de tipo "normal"; ésto es, las cargas líquidas solidifican desde un extremo, con un frente plano. En la práctica , ésto requiere de un sumidero que extraiga calor del cristal y una fuente que lo suministre al líquido.

Las técnicas de crecimiento de monocristales contemplan problemas como el control de orientación, forma, composición y perfección del cristal crecido.

Para controlar la forma y la orientación del cristal se eligió el método de Jaccard. Este método, corresponde a la categoría en que la carga completa original es líquida y la solidificación comienza desde un extremo. El molde utilizado por Jaccard, tiene un eje longitudinal vertical y es introducido muy lentamente en un baño refrigerante. La solidificación comienza en un capilar ubicado en la parte más baja del molde . En este capilar se produce una selección de la orientación cristalina que permite que crezca un monocristal con el "eje c" cristalográfico perpendicular al eje del cilindro (Hobbs, 1974) La perfección del monocristal depende de la velocidad de avance de la interfase, que es controlada por un sistema de relojería.

Para controlar la pureza y perfección del cristal crecido, se diseñó un sistema (de agitación externa) que permite mantener condiciones de "mezcla completa en el líquido" con un máximo de segregación de soluto a la interfase. Este sistema controla la pureza y la perfección del cristal crecido. En el apéndice se detallan las bases teóricas del método y los cálculos comparativos de la concentración media de solutos existente en cristales sometidos a éste y otros sistemas de purificación, como el de purificación por difusión pura, etc.

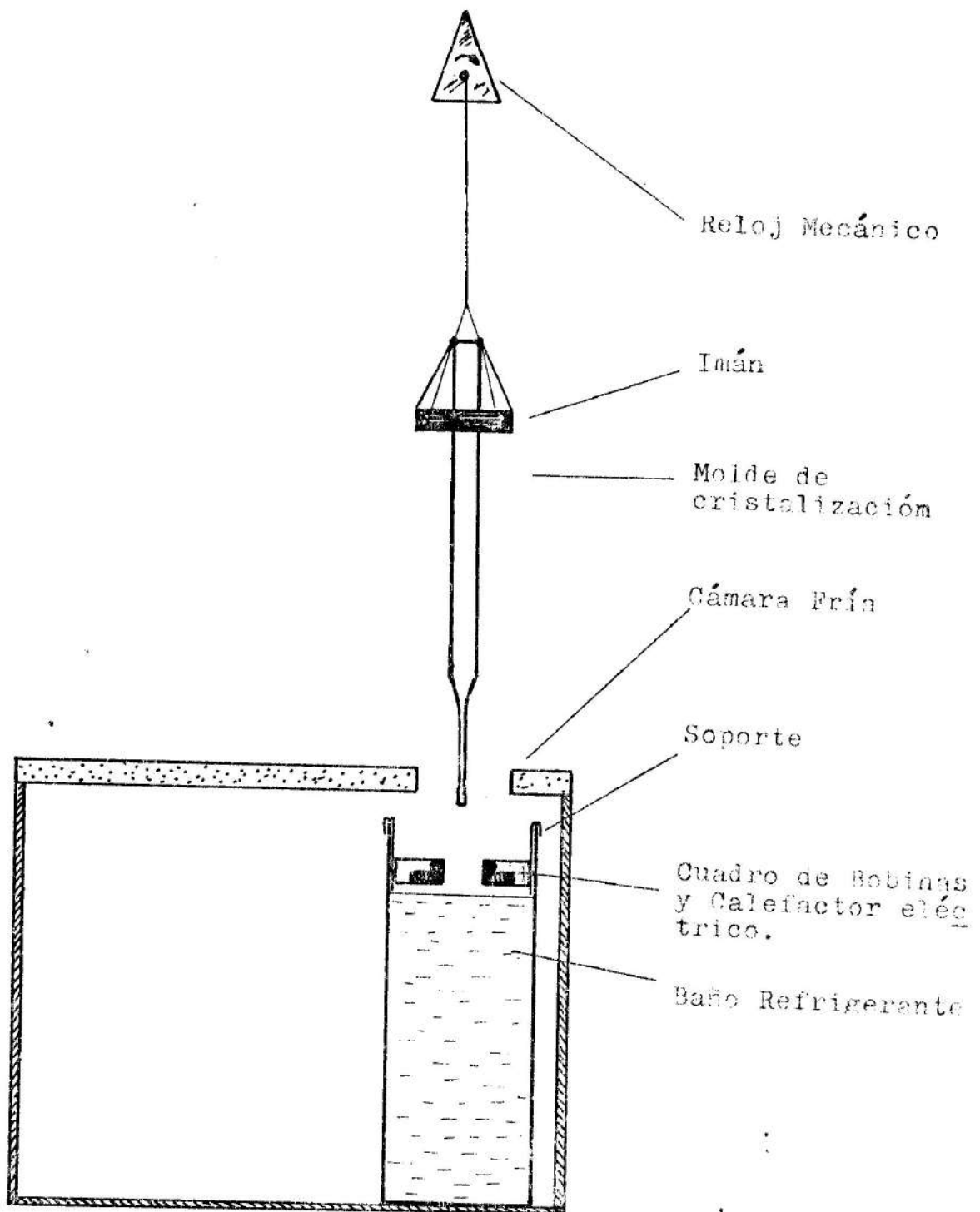


Figura 3.1. Montaje experimental del sistema de crecimiento de monocristales de alta pureza.

A continuación se da el montaje experimental necesario para la obtención de monocristales de hielo de alta pureza (MHAP).

3.1. MONTAJE EXPERIMENTAL

El sistema completo que permite obtener los monocristales de hielo de alta pureza (MHAP) se muestra esquemáticamente en la figura 3.1. Sus partes son:

1. Molde de crecimiento de MHAP
2. Sistema de purificación
3. Control de velocidad de crecimiento
4. Control de gradiente de temperatura.

3.1.1. Molde de crecimiento de monocristales

Para el diseño del molde de crecimiento de MHAP se tuvieron en cuenta las siguientes condiciones:

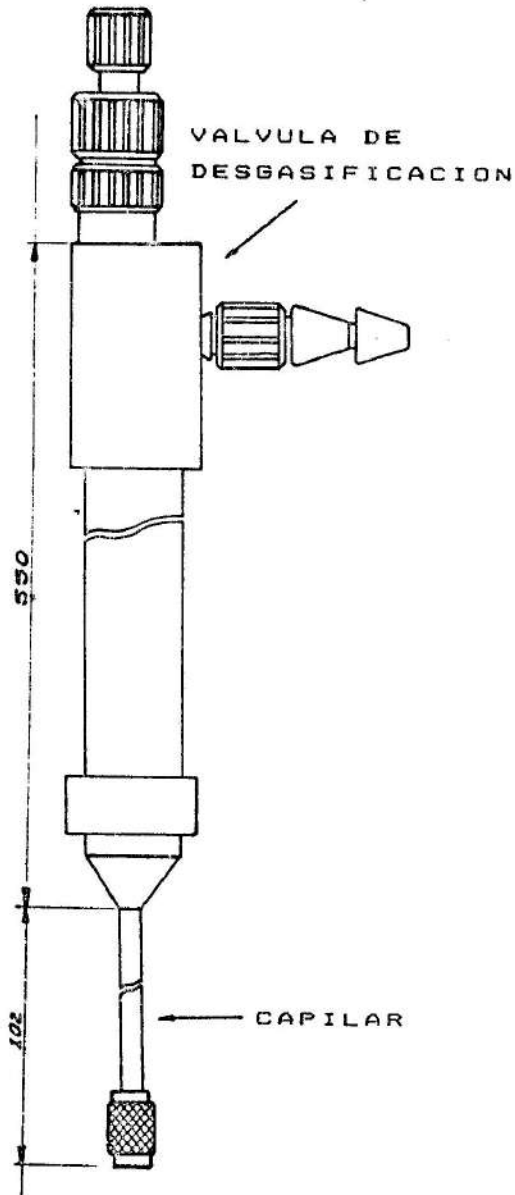
- A. Control de forma y orientación por el método de Jaccard.
- B. El efecto de la contaminación debida al molde.
- C. La contaminación producida por el medio que rodea el recipiente.
- D. La disolución de partículas de segunda fase en el hielo.
- E. Tamaño de las muestras deseado.

A continuación se indica cómo influyen cada una de estas condiciones en el diseño del tubo para crecimiento de MHAP.

El material utilizado para la construcción del recipiente es politetrafluoroetileno (teflón), debido a que es muy estable frente a agentes químicos hasta temperaturas de aproximadamente 300°C. La estabilidad del teflón frente a los agentes químicos permite realizar una limpieza profunda del recipiente antes de llenarlo con el agua ultrafiltrada.

El molde cuenta con un capilar especialmente construido, de 0,50 mm de diámetro y 10 cm de largo (ver figura 3.2). En este capilar, se produce la selección de orientación cristalina (ver Hobbs, 1974) que permite que la muestra crecida sea

(a)



(b)

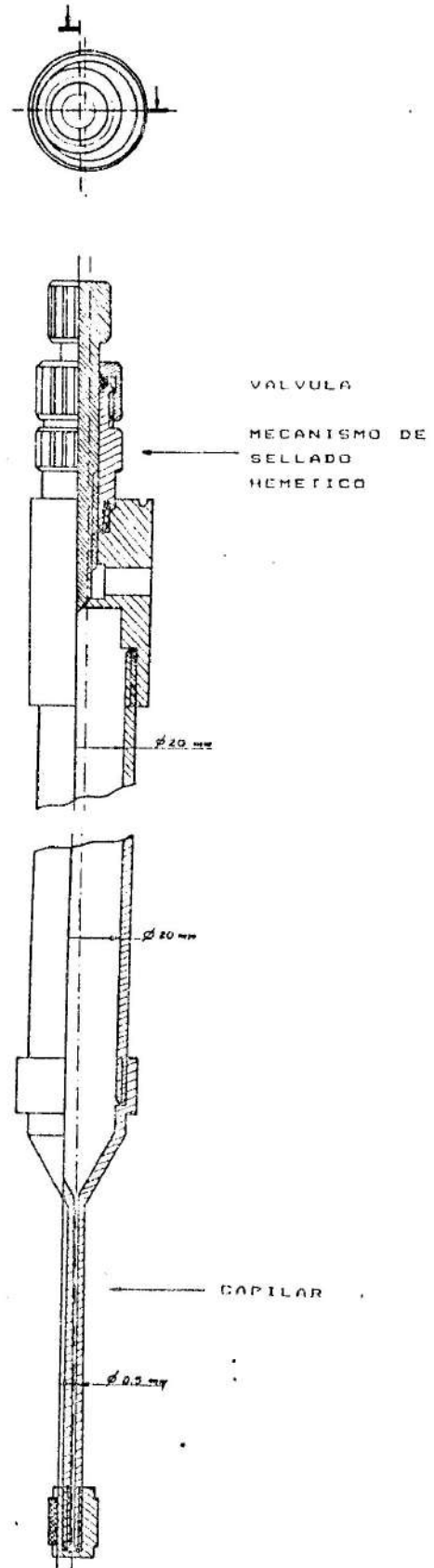


Figura 3.2. Molde de crecimiento de monocristales de alta pureza. (a) Aspecto General, (b) corte longitudinal

monocristalina. El capilar se une al resto del molde en forma gradual por medio de el cono que puede observarse en la figura 3.2.

Respecto a las dimensiones del molde (ver figura 3.2) , el diámetro queda determinado por los cilindros de teflón que se consiguen en el comercio, en este caso el diámetro interno es de 2 cm. El largo del tubo, 50 cm., es el necesario para poder obtener muestras homogéneas y puras de al menos 30 cm. Muestras de esta longitud son necesarias para el método de crecimiento de cilindros de hielo de Levi-Ceppi (1982) con cambios, que será explicado en el capítulo 5 .

En su parte superior, el molde cuenta con una tapa que permite sellarlo herméticamente y aislarlo así, del medio externo. A su vez esta tapa contiene una válvula para conectar el molde con una bomba de vacío y con un tubo de N_2 . Como muestra la figura 3.3, los encajes roscados de la trampa cuentan con anillos de caucho que realizan un perfecto sellado. A pesar de que los contactos entre dos piezas de teflón son bordes finos y cuidadosamente pulidos, la flexibilidad del tetrafluorotileno hace que las uniones no queden perfectamente selladas y se produzcan pérdidas. Para evitar estas pérdidas en las roscas con que cuenta el tubo se colocan bandas de látex. El molde así sellado soporta una presión de 0,15 Atm.

3.1.2. Sistema de purificación

Este sistema consta de dos etapas; en la primera, se reducen las sustancias gaseosas disueltas en el agua, tales como CO_2 y O , por medio del burbujeo de nitrógeno. El tiempo adecuado para desoxigenar el tubo es de 30 min.

Además , el proceso de desgasificación se completa, haciendo hervir el agua para extraer el N_2 y otros gases que puedan permanecer aún disueltos. El agua se hace hervir a temperatura ambiente, disminuyendo la presión por medio de una bomba de vacío colocada a la salida de la válvula del molde (ver figura 3.2).

La segunda etapa del sistema de purificación se aplica

durante el crecimiento del monocristal. El método empleado es el de solidificación con mezcla completa en el líquido. De acuerdo a lo expuesto en el apéndice, este método permite reducir las impurezas, en la parte inicial del monocristal, en aproximadamente dos órdenes de magnitud.

Como se desean conservar las condiciones iniciales de pureza del agua, el molde debe mantenerse herméticamente sellado; así, no pueden emplearse los agitadores convencionales que son de tipo mecánico. Se diseña, en consecuencia, un sistema de agitación magnética. Este sistema permite barrer la interfase agua-hielo mediante un buzo magnético, sumergido en el líquido, el cual gira por efecto de un campo magnético externo. En el apartado 3.2. hay más detalles sobre este sistema de agitación.

3.1.3. Control de la velocidad de crecimiento

La velocidad de avance de la interfase se controla por un sistema de relojería. Este permite introducir el molde dentro del baño refrigerante a una velocidad de 0.6 $\mu\text{m/s}$. Esta velocidad posibilita cumplir, en forma adecuada, con la hipótesis de estado de equilibrio de la interfase en crecimiento normal; Jaccard (1959) utiliza una velocidad de 0,8 $\mu\text{m/s}$.

3.1.4. Control de gradiente de temperatura.

Para el crecimiento de monocristales por el método de Jaccard, es necesario contar con una fuente y un sumidero de calor. En el presente diseño, la fuente de calor es suministrada por el medio ambiente y el sumidero es un baño refrigerante colocado en una cámara fría a temperatura fija entre -10 y -24 $^{\circ}\text{C}$. Para lograr un gradiente térmico abrupto en la interfase sólido-líquido, se utiliza además, un calefactor eléctrico. Este tiene una resistencia de 20 Ohms y puede disipar una potencia de hasta 180 vatios. El calefactor es un anillo circular de 4 cm. de diámetro cubierto por un

arrollamiento de alambre de nicrón. El anillo se monta en un bloque de resina, y se coloca aproximadamente 2 cm por encima del baño refrigerante.

3.2. Sistema de agitación magnético

El sistema de agitación cuenta con un buzo magnético que, sumergido en el líquido, gira por efecto de un campo magnético rotante externo.

El "buzo magnético" es un imán cilíndrico de 8 mm de largo y 2 mm de diámetro, que está recubierto por teflón. Como este agitador está recubierto por un material no contaminante e interactúa con el medio exterior mediante un campo magnético, las condiciones de pureza iniciales de la carga líquida permanecen invariables.

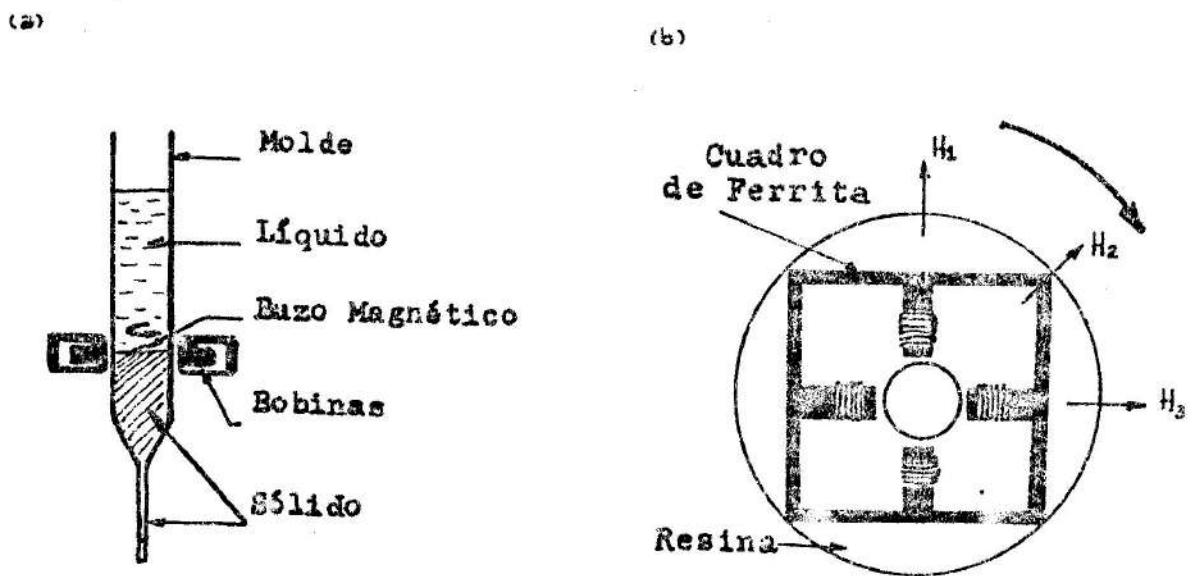


Figura 3.3. (a) Montaje del sistema de agitación magnética
(b) Cuadro de bobinas

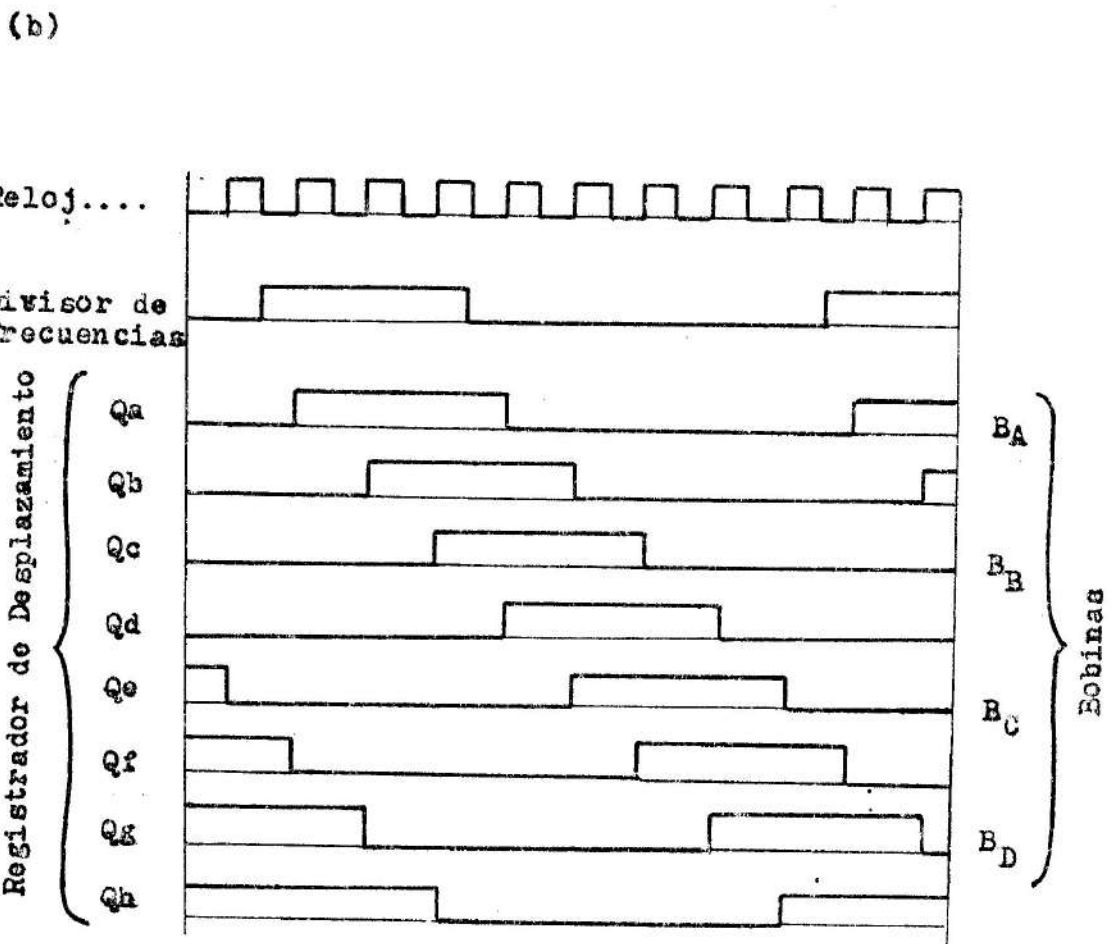
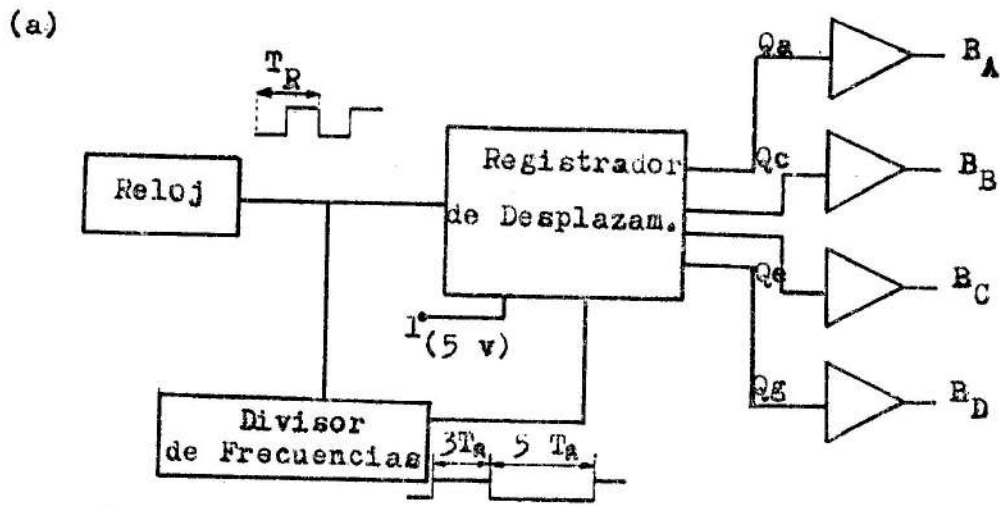


Figura 3.4. (a) Diagrama en bloques del generador de pulsos electrónicos
 (b) Desfasaje de los pulsos del divisor de frecuencias del registrador de desplazamientos.

El campo de fuerzas que hace girar el agitador es producido por un sistema de bobinas ubicadas en un bloque de resina poliéster, como indica la figura 3.3. Los núcleos de las bobinas y el marco que las rodea son de ferrita, esto permite aumentar la intensidad del campo magnético.

Las bobinas reciben pulsos eléctricos sucesivos en intervalos de 0,10 s, para generar un campo magnético rotante con una frecuencia de 10Hz. Cada bobina tiene una resistencia de 4,5 Ohm y fue construida por alambre de cobre de 0,65 mm de diámetro. En la figura 3.3, se puede observar como se acopló el cuadro de bobinas al sistema de obtención de monocristales. Las bobinas están montadas en un bloque de resina junto con el anillo calefactor del sistema de control de temperatura (3.1.4), de forma tal que la interfase sólido-líquida esté ubicada a la altura del campo magnético rotante.

En la figura 3.4 se detalla el diagrama en bloques del generador de pulsos electrónicos. El sistema consta de un multivibrador astable utilizado como reloj de sincronismo. Este alimenta un registrador de desplazamientos y un divisor de frecuencia.

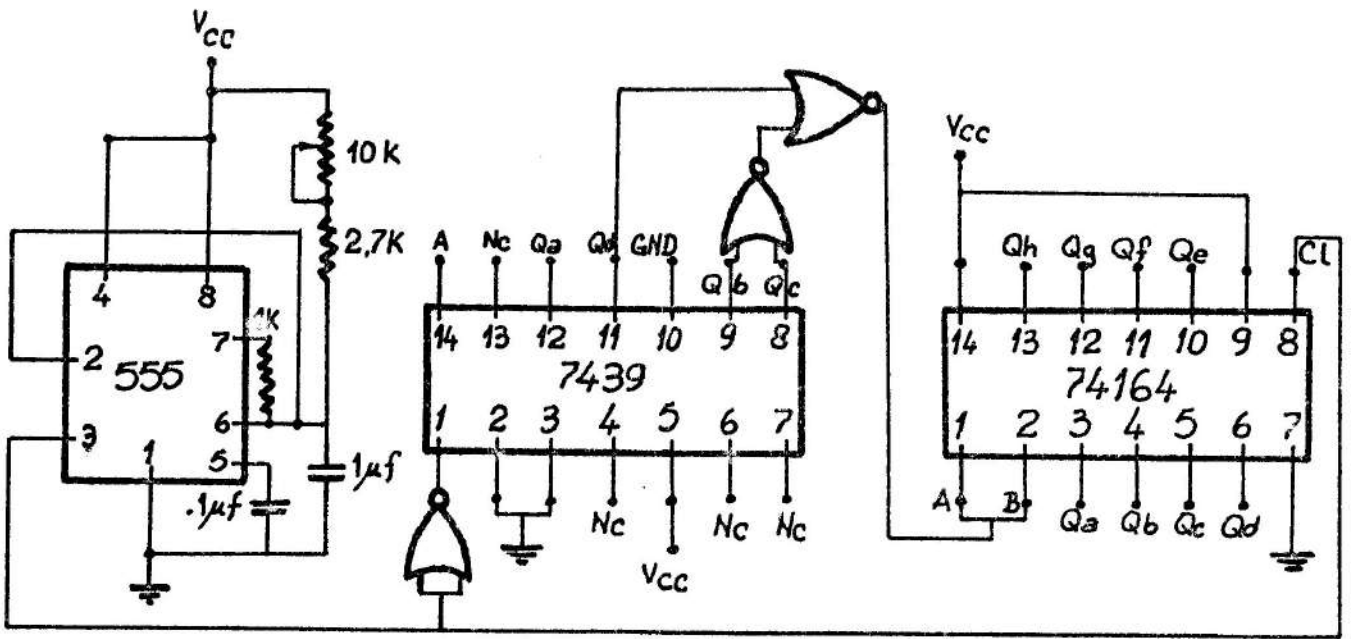
El reloj de sincronismo es un temporizador integrado ML555C. Entrega pulsos cuadrados (de 5 y 0 volt) con una frecuencia que, con ayuda de un potenciómetro, puede variarse entre 12 y 14 Hz.

El divisor de frecuencias es un contador binario SN7439. Cada pulso tiene un período correspondiente a 8 veces el del reloj de sincronismo. Su forma de onda es cuadrada y asimétrica, como se indica en la figura 3.4. Tres períodos de reloj están a 5 volts y cinco a cero.

Los pulsos de la salida del registrador de desplazamientos tienen igual forma de onda que el pulso del divisor de frecuencia. El desfase entre dos salidas consecutivas Q_i y Q_{i-1} es un período de reloj.

En la figura 3.5 se detalla el circuito electrónico del generador de pulsos. Las salidas Q_a , Q_c , Q_e , Q_g del registrador de desplazamientos, alimentan amplificadores de potencia que proveen de corriente a las bobinas

(a)



(b)

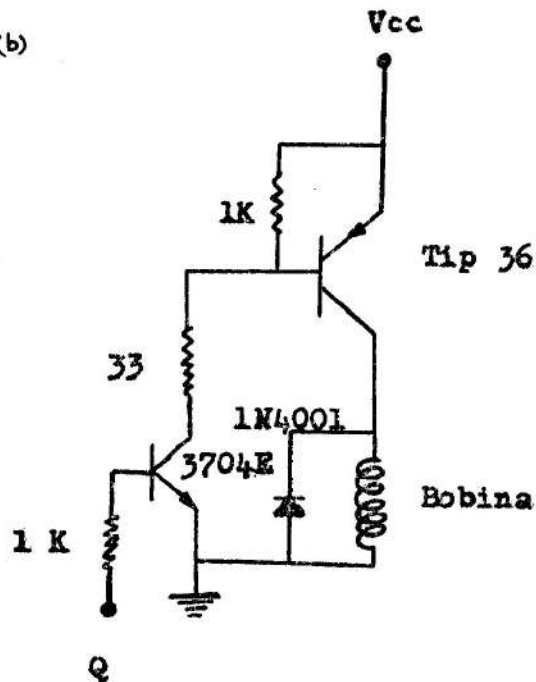


Figura 3.5. Circuito electrónico del generador de pulsos.

(a) Generador de pulsos

(b) Etapa de amplificación

correspondientes. En la figura 5.5, se observa una de estas etapas de amplificación. Las bobinas reciben los impulsos electrónicos en el orden indicado en la figura 3.4; esto es, en un primer periodo de reloj recibe un pulso la bobina B_A ; en el 2º, las bobinas B_A y B_B ; en el 3º, la bobina B_B recibe un pulso; etc..

3.3. Conclusiones

El molde de crecimiento de monocristales diseñado, permite obtener muestras cristalinas de alta pureza. En los monocristales crecidos, sin utilizar el sistema de agitación magnética, puede observarse un fenómeno de segregación de soluto a la interfase (la constante de segregación del hielo es $K \approx 0,01$. Hobbs, 1974). Esto se comprueba mediante la comparación de voltagramas obtenidos a partir de muestras de hielo de distintas zonas del molde de monocristales. En la figura 3.6, puede verse el voltagrama de la "zona del cono" del tubo cuyo estado de purificación es el mismo del voltagrama patrón correspondiente. Mientras en el gráfico de la figura 3.8, de una muestra de la "zona superior del molde", se detecta la presencia de materia orgánica.

Como se expresó anteriormente la purificación por mezcla completa en el líquido, se produce por el barrido de la interfase sólido-líquido que realiza el buzo magnético. Si bien se han realizado muchas experiencias para encontrar el estado de equilibrio del sistema, aún no se lo ha hallado. El calor entregado al sólido por la convección violenta que se genera en el líquido provoca su fusión. La convección de la carga líquida, hace que agua a la temperatura ambiente alcance la interfase y funda el hielo. Como consecuencia de esto la interfase se torna despareja, el buzo magnético queda atrapado y deja de tener efecto el sistema de purificación magnética.

Una posible solución a este problema es el empleo de un sistema de refrigeración que mantenga toda la carga a una temperatura cerca de la de fusión. La construcción de un

sistema como éste, será encarada a la brevedad.

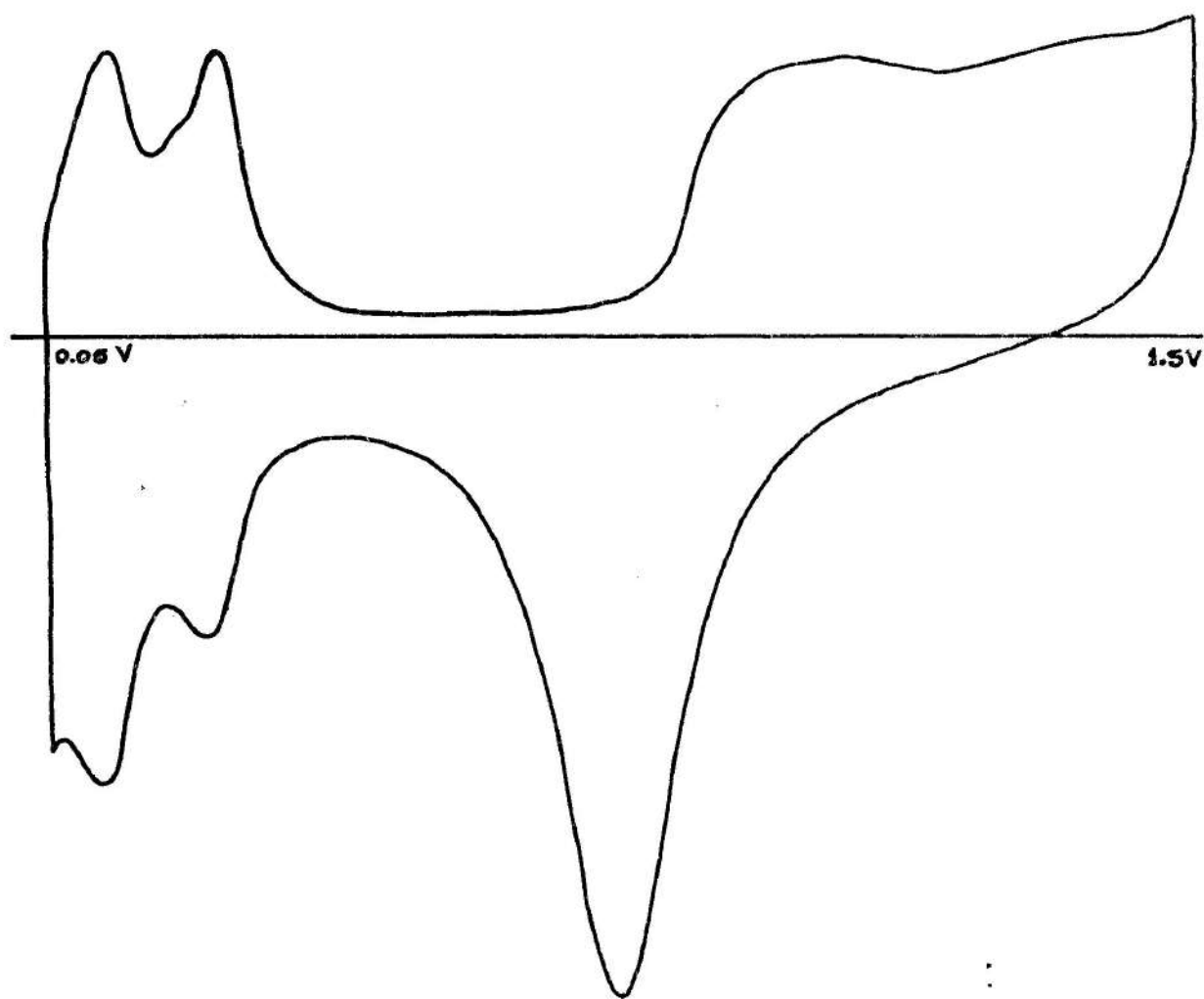


Figura 3.6. Voltagrama: muestra de hielo de la zona de comienzo del monocristal (Pt en SO_4H_2)

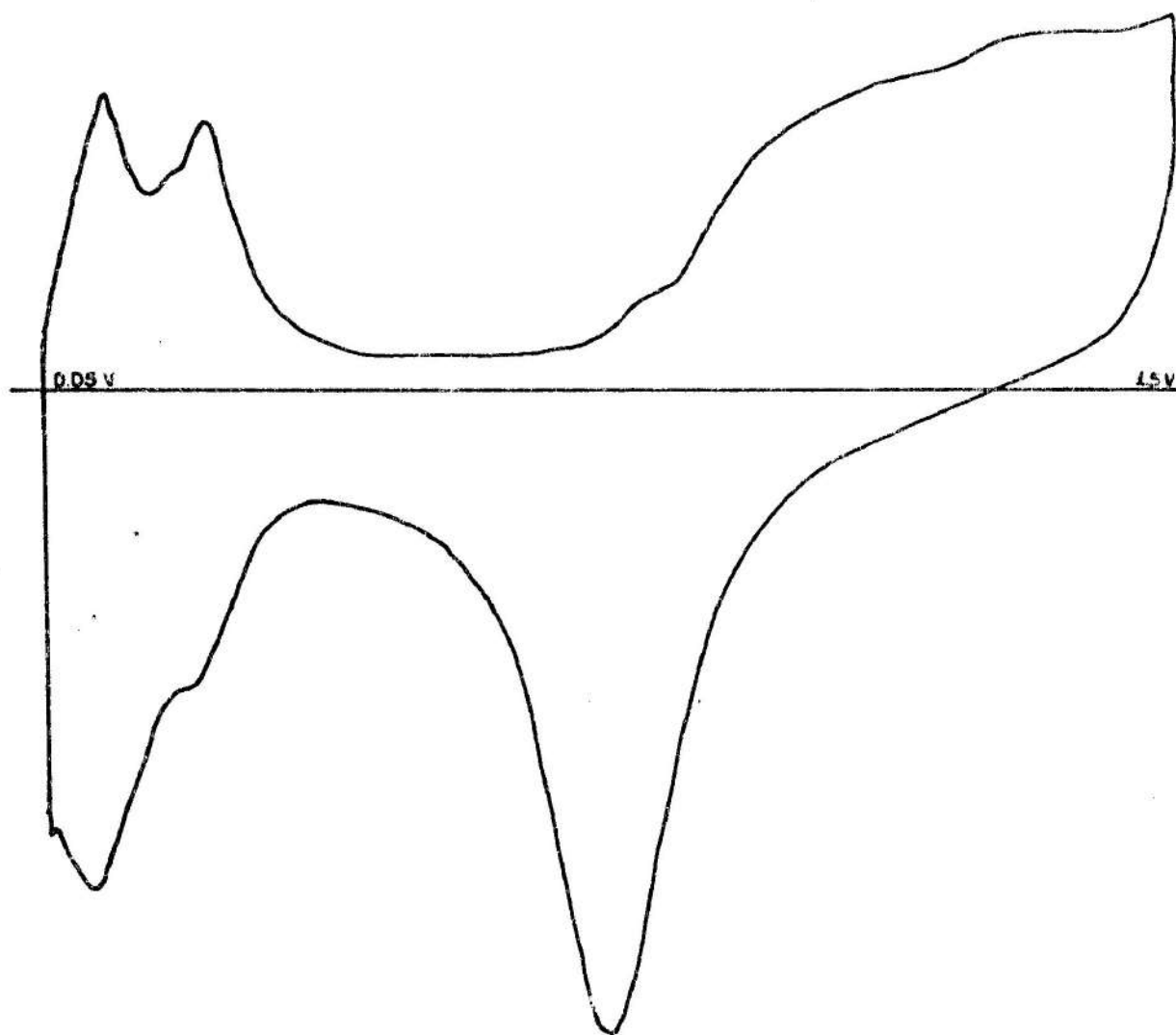


Figura 3.7. Voltagrama: muestra de hielo correspondiente a la zona superior del monocristal (Pt en SO_4H_2).

4. OBTENCION DE POLICRISTALES DE HIELO

Las muestras policristalinas de hielo se obtienen por recristalización de un monocristal de alta pureza (crecido según las indicaciones del capítulo 3). La recristalización se realiza por medio de una transformación del hielo I_h a una nueva fase alotrópica y la transformación de fase inversa. La muestra de hielo policristalina que se obtiene, tiene todas las características de pureza del monocristal que la originó.

Mediante una transformación de tipo sólido-sólido, se pueden encontrar "pequeños cristales". Como la transformación a la nueva fase alotrópica, comienza en forma aleatoria en distintos puntos de la muestra, se espera que los cristales resulten orientados al azar.

En la Figura 4.1. se muestra el diagrama de las fases sólidas del hielo (Hobbs, 1974). En esta figura, se puede ver que a bajas presiones ($\approx 4 \text{ T/cm}^2$) y a temperaturas menores que 0°C , las transformaciones de fase posibles son $I_h \rightarrow \text{agua}$, $I_h \rightarrow I_{II}$, $I_h \rightarrow I_{III}$ y de $I_h \rightarrow I_{IX}$.

4.1. Sistema de obtención de muestras policristalinas

Para obtener muestras policristalinas a partir de las transformaciones $I_h \rightarrow I_{II, III \text{ o } IX}$, se diseña y construye una cámara de presión uniaxial y un sistema de refrigeración que permite mantener la muestra sometida a presión a una temperatura entre 0°C y la correspondiente a aire líquido.

Los detalles de construcción de la cámara de presión se describen en la sección 4.1.1.

El sistema de refrigeración consiste en un recipiente cilíndrico, donde se coloca el baño refrigerante a la temperatura deseada y una estructura de bronce que permite

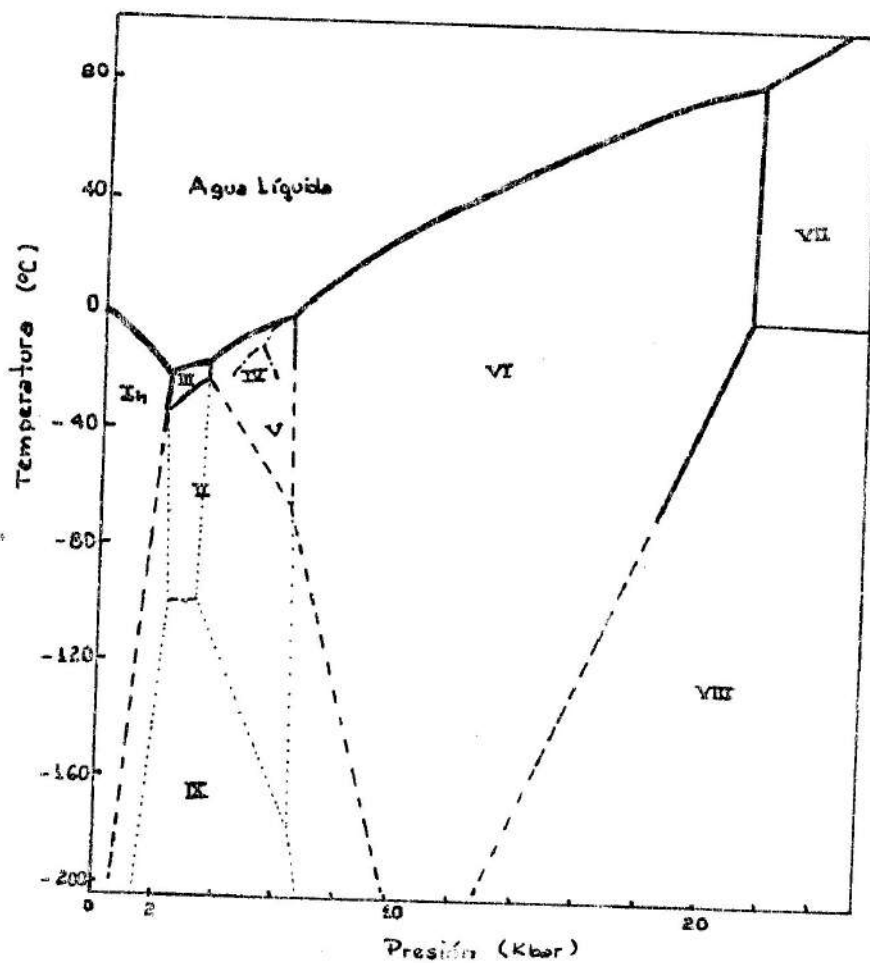


Figura 4.1. Diagrama de las fases sólidas del agua. Líneas estables medidas —, líneas metaestables medidas - - - -, extrapolaciones estables - - - - -, extrapolaciones inestables Whalley (1969), con cambios.

extraer la cámara de presión del baño una vez realizada la transformación de fase.

Todo el sistema se coloca en una prensa tal como se muestra en la figura 4.2. La prensa utilizada, es la máquina universal de ensayos que posee el Grupo de Ciencias de los Materiales del IMAF.

4.1.1. Cámara de presión uniaxial

El material empleado para la construcción de la cámara de presión debe soportar las temperaturas y presiones necesarias para realizar una transformación de fase alotrópica del hielo. Además, este material debe ser no contaminante.

Para el diseño de las dimensiones y características estructurales del pistón se tuvieron en cuenta los siguientes puntos .

- A. Resistencia de la cámara de presión a la compresión.
- B. Contaminación de la muestra debida a la cámara.
- C. Tamaño de muestra mínima deseada.
- D. Posibilidades técnicas de trabajo (fresado y rectificado del interior de la camisa)
- E. Recorrido libre de la prensa

La cámara de presión construida se muestra, en detalles, en la figura 4.3. Esta consiste en un pistón cilíndrico al cual se le puede aplicar una presión uniaxial a través de los acoples A y B. Estos acoples fueron diseñados de forma tal de evitar tensiones de corte. El acople A, además es hueco para que haya un menor flujo de calor desde la máquina de ensayo al pistón.

La cámara se construyó a partir de una barra de acero AISI 4150 de 26mm de diámetro, ya que éste fue el único acero conseguido, capaz de cumplir la condición A. Esta barra fue proporcionada por el C.I.M., donde se realizaron los

tratamientos térmicos necesarios para darle una dureza de 47Rc.

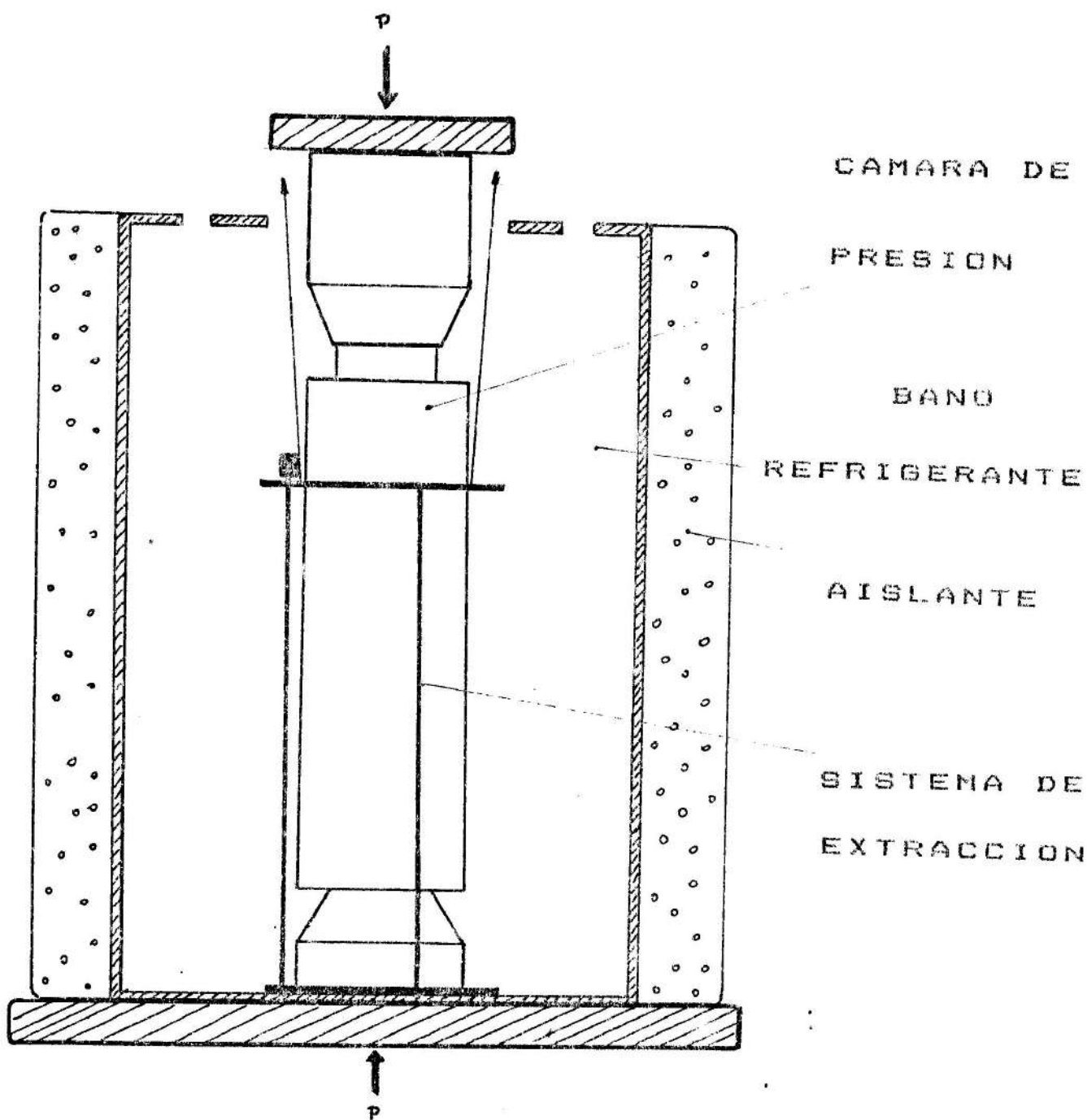


Figura 4.2. Sistema de obtención de muestras policristalinas de hielo por recristalización.

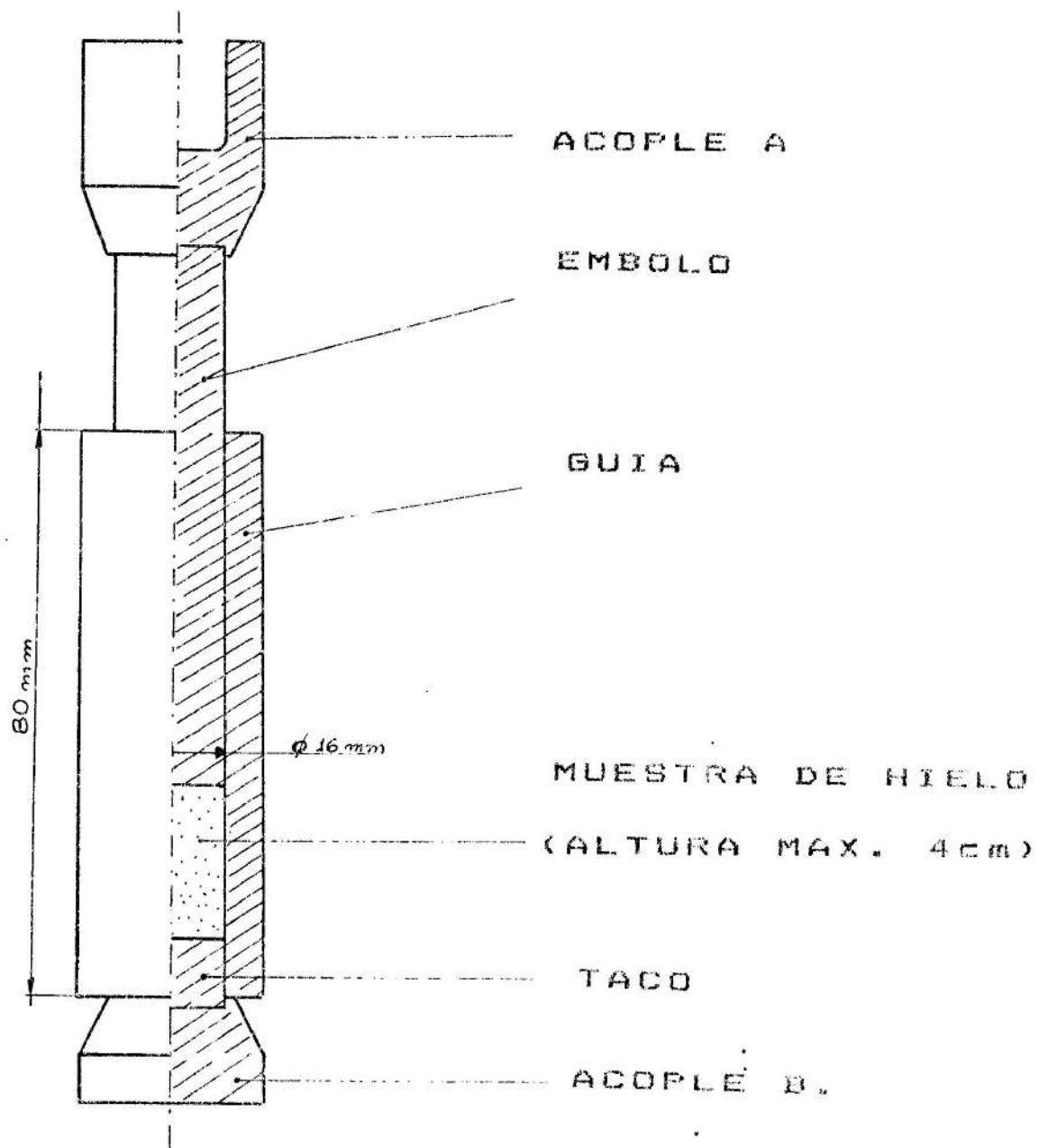


Figura 4.3. Cámara de compresión uniaxial.

Debido a que este acero no tiene características inoxidables, para satisfacer la condición B, se realizó un proceso de cromado de las partes del aparato de presión. Se empleó cromo duro que, con una dureza de 74 Rc, puede soportar perfectamente las presiones deseadas. La aleación "cromo duro", no contamina el agua y además puede soportar un proceso de limpieza profunda como la descrita en el capítulo 2.

Las dimensiones de la cámara fueron obtenidas de la siguiente forma: de acuerdo con las expresiones para calcular "el espesor de cilindros de paredes gruesas" (Mechanical Engineering Design), se cumple

$$b = a \left(\frac{1 + K}{1 - K} \right)^{1/2} \quad ; \quad K = \frac{P_i}{\sigma_t}$$

donde b : radio externo del cilindro
 a : radio interno del cilindro

P_i : presión aplicada a la pared
 σ_t : tensión de trabajo

Dado que el tamaño de la muestra de hielo deseado tiene un diámetro de 2cm, que la tensión máxima de trabajo del acero se estima en $\sigma_t = 2 \cdot 10^4$ Kg/cm² y que al menos, se desean aplicar presiones de 4Kbar, se eligieron las siguientes condiciones de diseño

diámetro interno: $\phi_i = 16$ mm
 diámetro externo: $\phi_e = 26$ mm
 Tensión Máxima: $\sigma = 4,6$ Kbar

Con estos valores se puede aplicar una presión de 4,5 Kbar con un coeficiente de seguridad de 0,5.

El largo del pistón se eligió de forma tal de cumplir las condiciones C,D y E y además, se tomaron en cuenta los siguientes factores:

A1. Al menos, un tercio de la longitud del pistón debe estar recubierto por la camisa.

B1. En una transformación $I_n \rightarrow I_{I,II,III} = I_x$, se produce un reducción del volumen de la muestra de un 20%, (Hobbs,

1974). Así, las dimensiones finales de la cámara de presión resultan:

$$\text{camisa} \begin{cases} \phi_i = 16 \text{ mm} \\ \phi_e = 26 \text{ mm} \\ L_c = 80 \text{ mm.} \end{cases}$$

(Para una muestra de Hielo de 4cm de altura máxima)

$$\text{émbolo} \begin{cases} \phi = 16 \text{ mm} \\ L = 75 \text{ mm} \end{cases}$$

A continuación se detallan los procedimientos específicos seguidos para la construcción de las partes de la cámara de presión:

(1) Torneado de las partes según se indica en el plano de la figura 4.4. Los mangos accesorios permiten sujetar las piezas durante el rectificado y lapidado.

(2) Templado y revenido. Con este procedimiento se da a la cámara de presión una dureza de 47 Rc, que equivale a una tensión $\sigma_t = 1,5 \cdot 10^4 \text{ Kg/cm}^2$.

(3) Previo enarenado, se realiza el rectificado del interior de la camisa y del émbolo. La precisión requerida para este trabajo se especifica en la tabla de la figura 4.4.

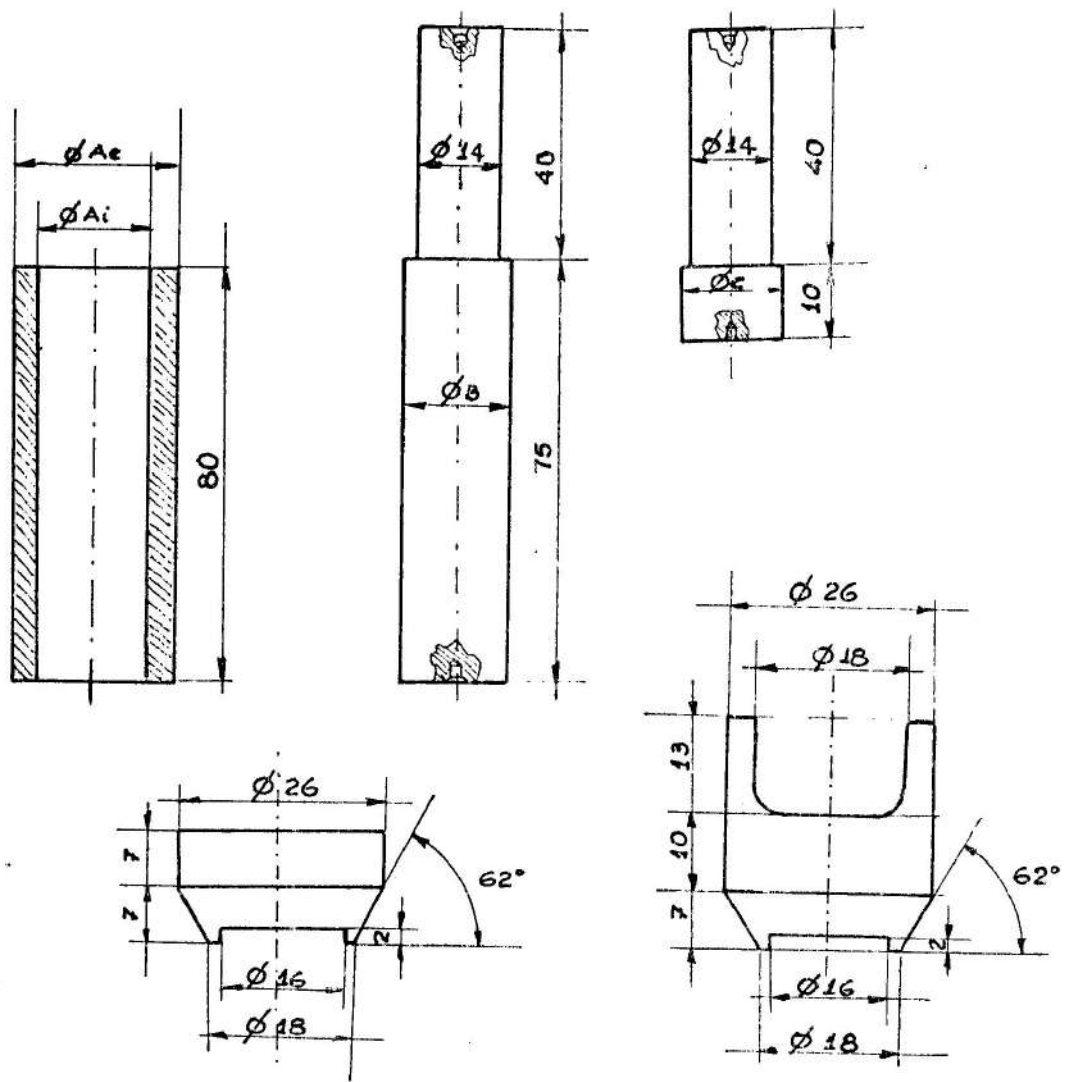
(4) Se realiza el cromado duro de las piezas con el correspondiente tratamiento térmico, para evitar tensiones internas.

(5) Se realiza un hermanado de las partes pistón-camisa, con precisión de 3 μ m.

(6) Se cortan los mangos accesorios y se rectifican y croman las caras de ambos cilindros.

Las dimensiones a que se deben ajustar las piezas en cada etapa se detallan en la figura 4.4.

Si bien el material del recipiente no es contaminante, la cámara de presión no está herméticamente sellada, y por lo



[mm]	TORNEADO	RECTIFICADO	CROMADO	HERMANADO
ϕ_{Ai}	15.7	16.10	16.00 ± 0.01	16.000 ± 0.003
ϕ_{Ae}	26.0	26.0	-	:
ϕ_B	16.3	15.98 15.97	16.03 ± 0.01	16.000 ± 0.003
ϕ_c	16.3	15.98 15.97	16.03 ± 0.01	16.000 ± 0.003

Figura 4.4. Planos de diseño y construcción de la cámara de compresión

tanto el líquido refrigerante puede contaminar la muestra. La separación de Zum con que se realizó el hermanado de las partes de la máquina, es la mínima indispensable para que estas no se "agarroten". Además, no puede darse una solución a la falta de sellado con la utilización de O-rings porque, se desea trabajar a temperaturas más bajas de la que éstos soportan. Para que la cámara no se contamine con el baño refrigerante, se puede usar una camisa que la rodee o bien un líquido refrigerante que no contamine tal como el aire líquido.

4.1.2. Accesorios de la cámara de presión

Para que las muestras monocristalinas de hielo altamente puras entren lo más exactamente posible en la camisa del pistón es necesario reducir su diámetro en 4 mm (recordar que el diámetro del molde de monocristales es de 20mm y el de la prensa es de 16mm). Para ello se diseñó un accesorio que se acopla a la máquina rotatoria (del sistema de corte de cristales de hielo del G.F.A) y que permite el torneado de los cilindros de hielo.

Para extraer la muestra de hielo recristalizado de la cámara de presión, se utiliza un "sacabocado". Este consiste en un cilindro hueco de acero que encaja perfectamente en la camisa del pistón y tiene una altura de 6cm. El sistema que permite extraer las muestras ya presionadas se detalla en la figura 4.5.

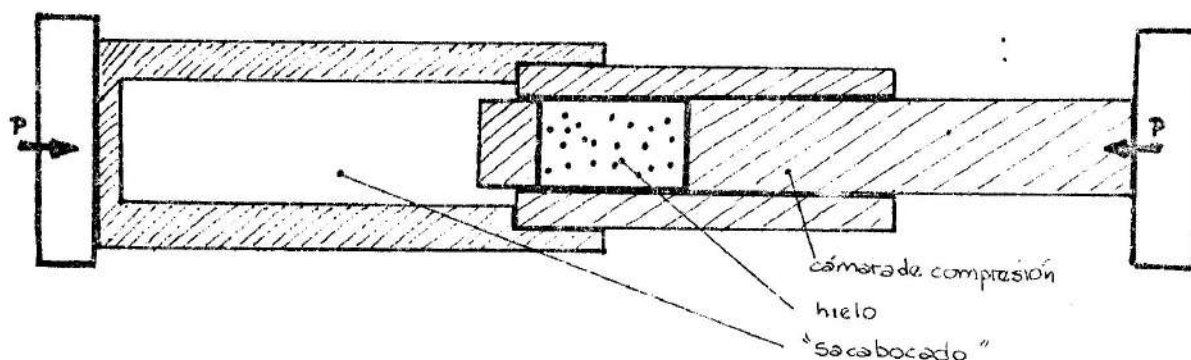


Figura 4.5. Sistema de extracción de muestras policristalinas

4.2. EXPERIENCIAS REALIZADAS

Con el sistema de compresión descrito, se realizaron experiencias de recristalización de monocristales de hielo de alta pureza. El procedimiento consistió en comprimir la muestra isotérmicamente a la temperatura de aire líquido, con una velocidad de deformación constante $V=1,8 \times 10^{-2}$ mm/s, hasta alcanzar una presión de 4,5 Kbar. Durante este procedimiento, no se observó ninguna discontinuidad en la curva P vs t (Ver figura 4.6.).

Como la transformación de fase esperada a esta temperatura (figura 4.1.) implica una reducción en volumen de aproximadamente el 20%, la curva P vs. t indica que la transformación de fase no se ha producido durante la compresión.

Posteriormente, se aumentó la temperatura a volumen constante. A la temperatura de ≈ -80 °C, se puede observar la transformación de fase. En la figura 4.6, se ve cómo al mantener el volumen de la muestra constante, la transformación se pone de manifiesto con un rápido cambio en la presión.

La transformación de fase observada puede ser tanto el cambio de fase $I_h \rightarrow I_{II}$ o I_{III} . En efecto, según Hobbs (1974), si bien a -80 °C el hielo estable es I_{II} , durante la transformación de fase se puede producir primero la fase metaestable I_{III} y posteriormente transformar de acuerdo a $I_{III} \rightarrow I_{II}$. Para conocer cual es la fase registrada, deben hacerse estudios cristalográficos del hielo obtenido. Este tipo de análisis está fuera de los objetivos del presente trabajo.

Concluida la transformación de fase, el sistema se enfría nuevamente a temperatura de aire líquido.

A esta temperatura, se liberó completamente la presión y luego, se dejó que la cámara se calentara lentamente a presión atmosférica, hasta alcanzar la temperatura de -13 °C. Se siguió este procedimiento para asegurarse de no pasar a la fase líquida, al realizar la transformación inversa I_{II} o $I_{III} \rightarrow I_h$ a

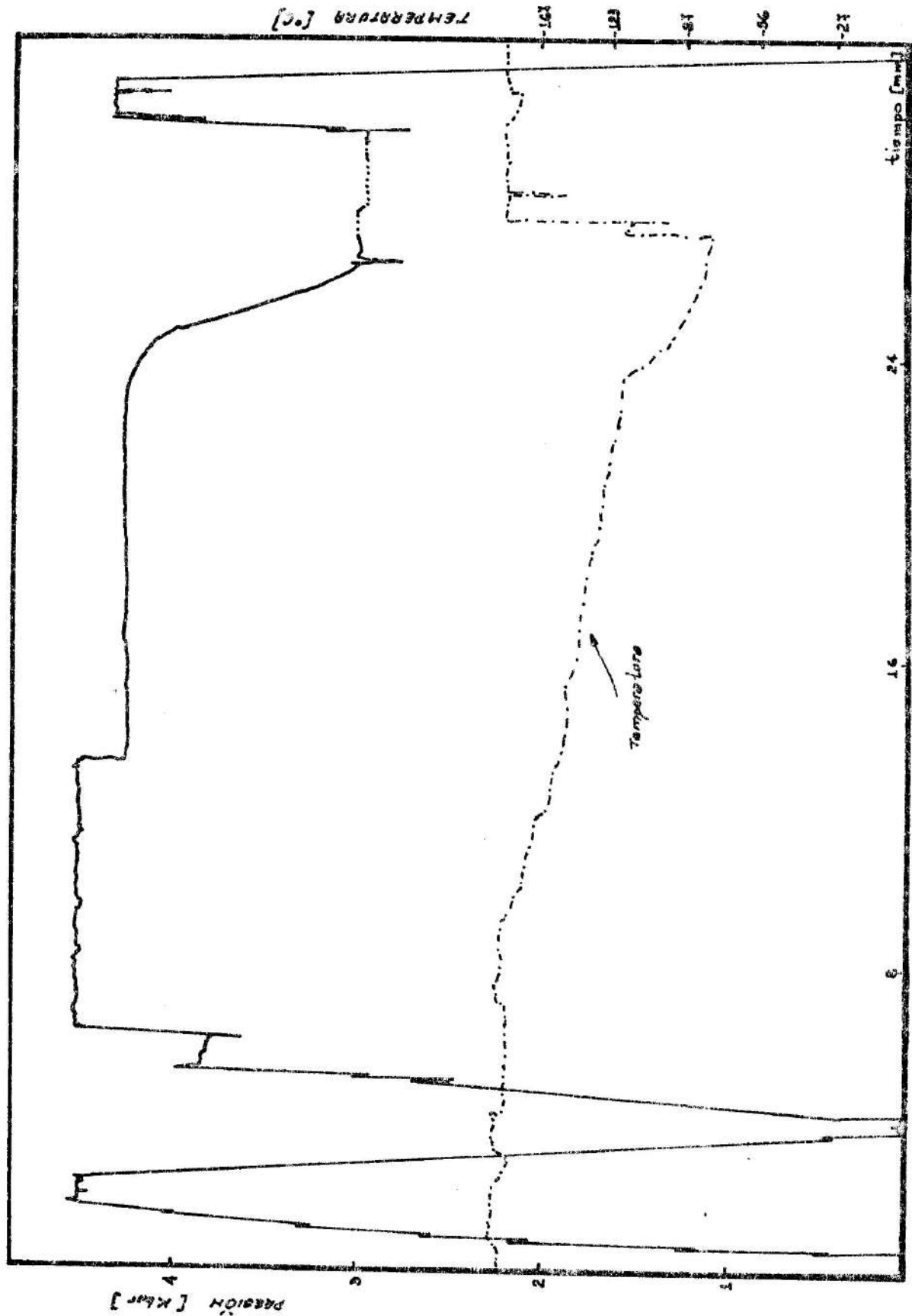


Figura 4.6. Gráfico de la presión aplicada vs. el tiempo t del trabajo de compresión.

altas presiones (Ver gráfico 4.1.).

Con esta experiencia se demuestra el buen funcionamiento del sistema de compresión. El análisis de las muestras policristalinas obtenidas se describe en el capítulo 5.

5. EXPERIENCIAS REALIZADAS

En el presente capítulo se describen las experiencias de recocido isotérmico realizadas. Debe notarse, que el propósito de estas experiencias, era el de verificar el funcionamiento del sistema de obtención de muestras policristalinas adecuadas para el estudio de crecimiento de grano en hielo. Por esta razón, no se emplearon los mejores monocristales de alta pureza, pues éstos serán utilizados para realizar un estudio sistemático de crecimiento de grano en hielo.

Una de las muestras utilizadas para este estudio se prepara según el método de recristalización por transformación de fase de un monocristal puro. El otro policristal se obtiene por la técnica de crecimiento de cilindros de Levi y Ceppi (1982) modificada. Este último espécimen de hielo se contaminó con etilenglicol.

5.1. CRECIMIENTO DE GRANO EN HIELO CONTAMINADO

En esta sección se analiza una muestra de hielo contaminada con etilenglicol.

El agua utilizada para crecer el cristal de hielo es proporcionada por el Departamento de Físico-Química de la FCQ de la UNC. Esta agua es purificada por filtrado y deionización con el sistema Milli-Q.

La medición de la conductividad eléctrica del agua indica:

$$(5,5 + 0,7) \times 10^{-9} (\Omega \text{cm})^{-1}$$

Este valor de la conductividad está en total acuerdo con el obtenido por Eigen y De Mayer (1958), para agua purificada.

De la carga líquida del molde se extrajo una muestra de 50ml con la que se preparó una solución de 0,5 M de ácido perclórico para realizar el estudio voltamétrico. El resultado

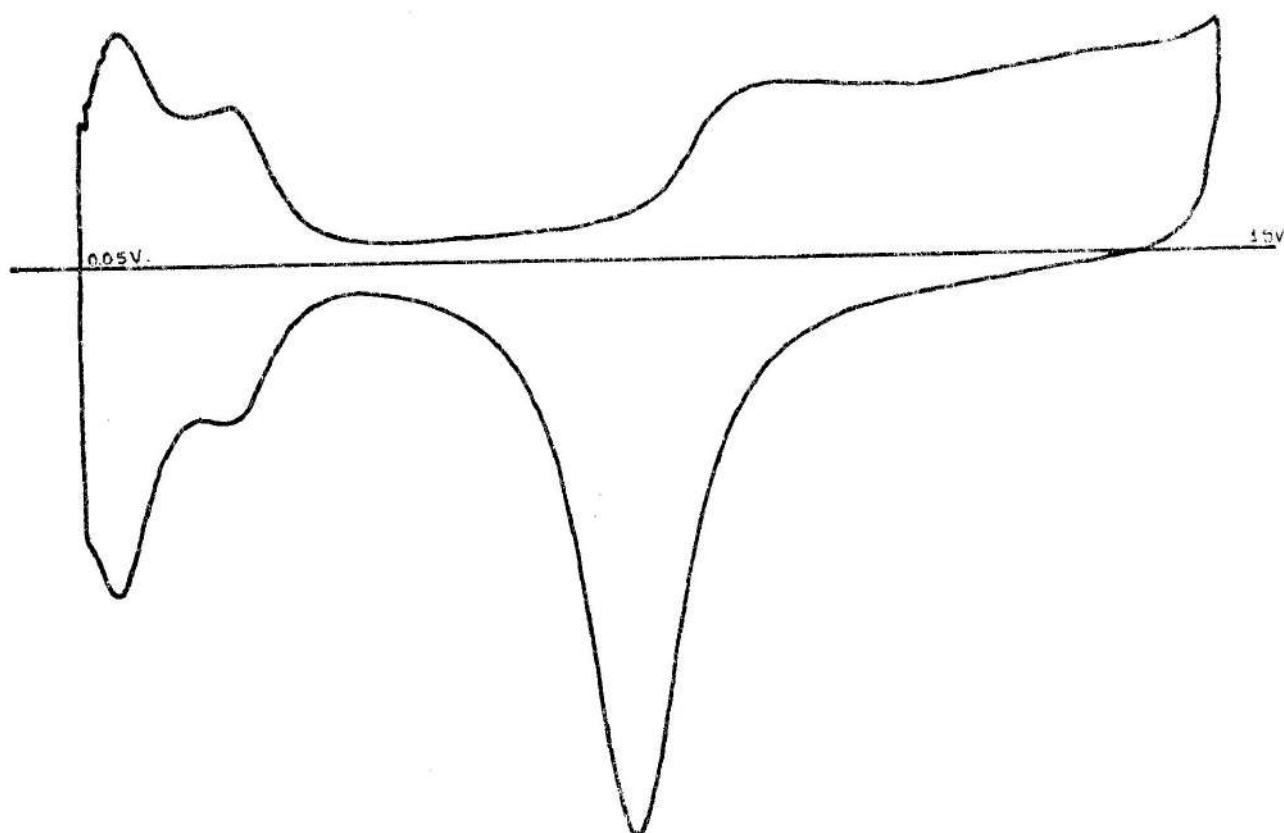


Figura 5.1. Voltagrama. Agua utilizada para el crecimiento del monocristal M1. (Pt en ácido perclórico)

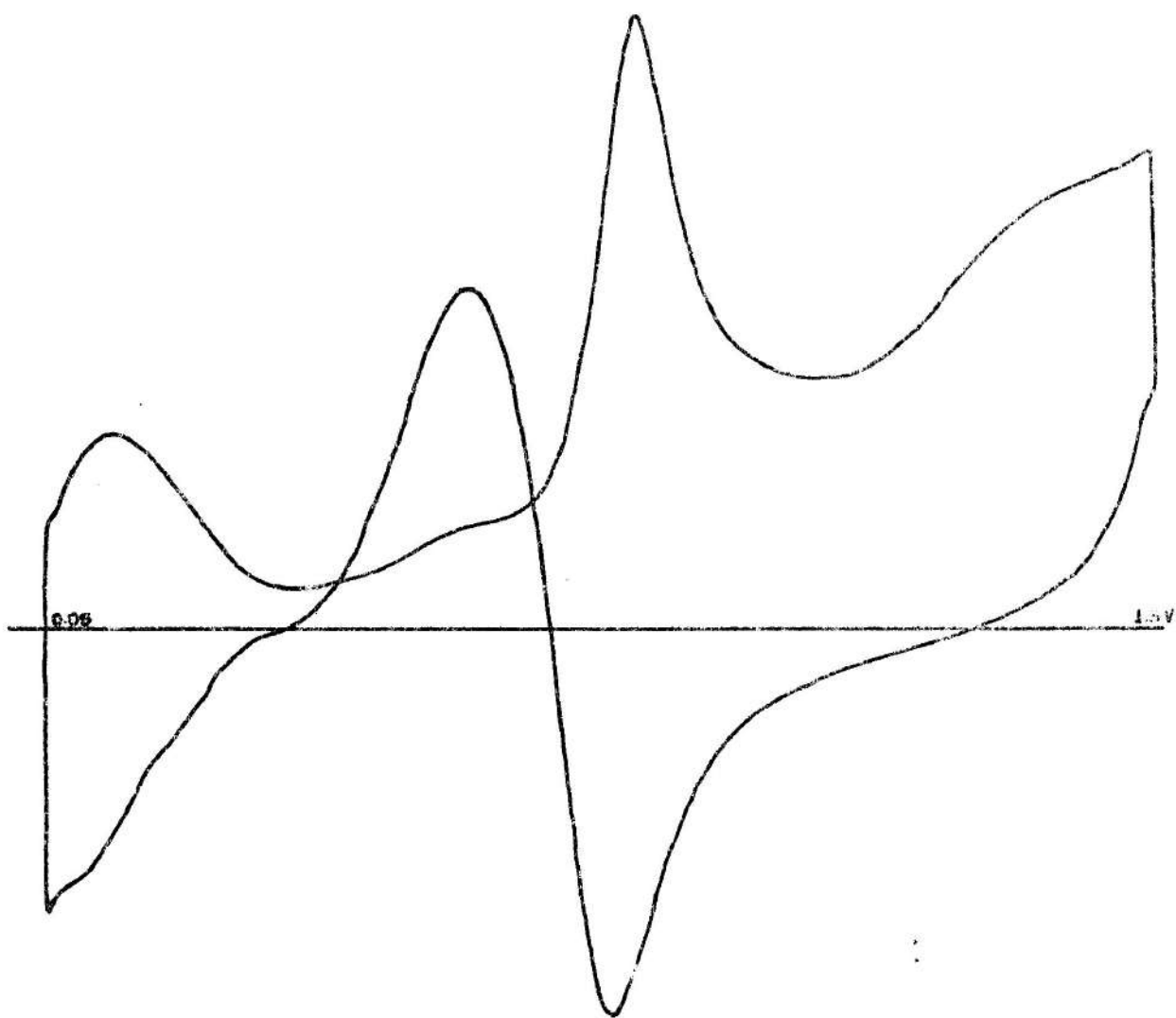


Figura 5.2. Voltograma. Muestra monocristalina M1. (Pt en ácido perclórico)

del mismo, puede observarse en la figura 5.1. En comparación con el voltagrama patrón correspondiente, se concluye que el agua utilizada no contiene ni materia orgánica, ni metales pesados dentro de los límites de detección del instrumento, $10^{-6}M$.

La carga líquida es sometida al proceso de desgasificación por burbujeo de N_2 y vacío.

El monocristal (M1), se crece según las indicaciones señaladas en la tabla 5.1, en un baño refrigerante de etilenglicol mantenido a $-20^{\circ}C$ y con el calefactor eléctrico a 50V. En este caso, no se utilizaron las bandas de látex que sellan el molde. Por esta razón, el cristal se contamina con etilenglicol.

Tabla 5.1. Condiciones de crecimiento y características del monocristal M1.

MUESTRA	CONTROL DEL AGUA	TEMP. CRECIMIENTO	VELOCIDAD CRECIMIENTO	CONTROL CRISTAL
M1	$\sigma = 5.5 \times 10^{-8} (cm^{-2}M)^{-1}$	Baño refig: $-20^{\circ}C$	0.4 $\mu m/s$	Óptico: Monocristal
	Impurezas $\approx 10^{-6}M$	Calefactor: 50V		Impurezas $\approx 10^{-6}M$ (Etilenglicol)

A partir de una muestra del monocristal M1, se realizó el voltagrama de la figura 5.2. Los picos de corriente ubicados a 0,6V y 0,85V, indican la presencia del contaminante en una concentración $C > 10^{-6}M$.

Las muestras policristalinas se crecen utilizando una variante del método de obtención de cilindros de Levi y Ceppi (1982). Para ello se coloca el monocristal en un tubo de acero inoxidable que se ha limpiado cuidadosamente. El monocristal, debe llenar perfectamente el tubo para evitar la presencia de burbujas. El resto del procedimiento consiste en colocar el tubo con la carga líquida sobreenfriada en un baño refrigerante a

-27 °C. De la muestra obtenida se cortan rodajas para el recocido isotérmico.

Las muestras obtenidas por esta técnica resultan con granos alargados y orientados en forma radial. Por el método de réplicas plásticas se analizan las muestras policristalinas a distintos tiempos de recocido. El ancho medio de los granos se mide contando el número de cristales que intersectan un hexágono, centrado en la muestra, de radio igual a la mitad del de la muestra, ($r = 4\text{mm}$). El ancho medio inicial de los cristales resulta de $410\mu\text{m}$. La orientación de los cristales resulta aleatoria y no se detecta la presencia de burbujas. En la tabla 5.2 se encuentran los valores de \bar{W} para cada tiempo de recocido, y en la figura 5.3 se muestran los valores de \bar{W}^2 vs t .

Tabla 5.2. Valores del ancho medio de los cristales en función del tiempo de recocido para las muestras M1.

MUESTRA	Temperatura [°C]						k [mm ² /s]
		t [hs]	0	108	1608	2472	
M1	-2	\bar{W} [mm]	0.41	0.51	1.33		3×10^{-6}
	-6	\bar{W} [mm]	0.41	0.51	0.59	0.35	5×10^{-8}
	-10	\bar{W} [mm]	0.41	0.42	0.57	0.53	2×10^{-8}
	-13	\bar{W} [mm]	0.41	0.44	0.44	0.52	2×10^{-8}

Si los valores experimentales para cada temperatura de recocido se ajustan según la relación lineal:

$$\bar{W}^2 = kt + \bar{W}_0^2 \quad (5.1)$$

se obtienen los valores de k dados en la tabla 5.2. las rectas trazadas en la figura 5.3 son las que resultan de este ajuste.

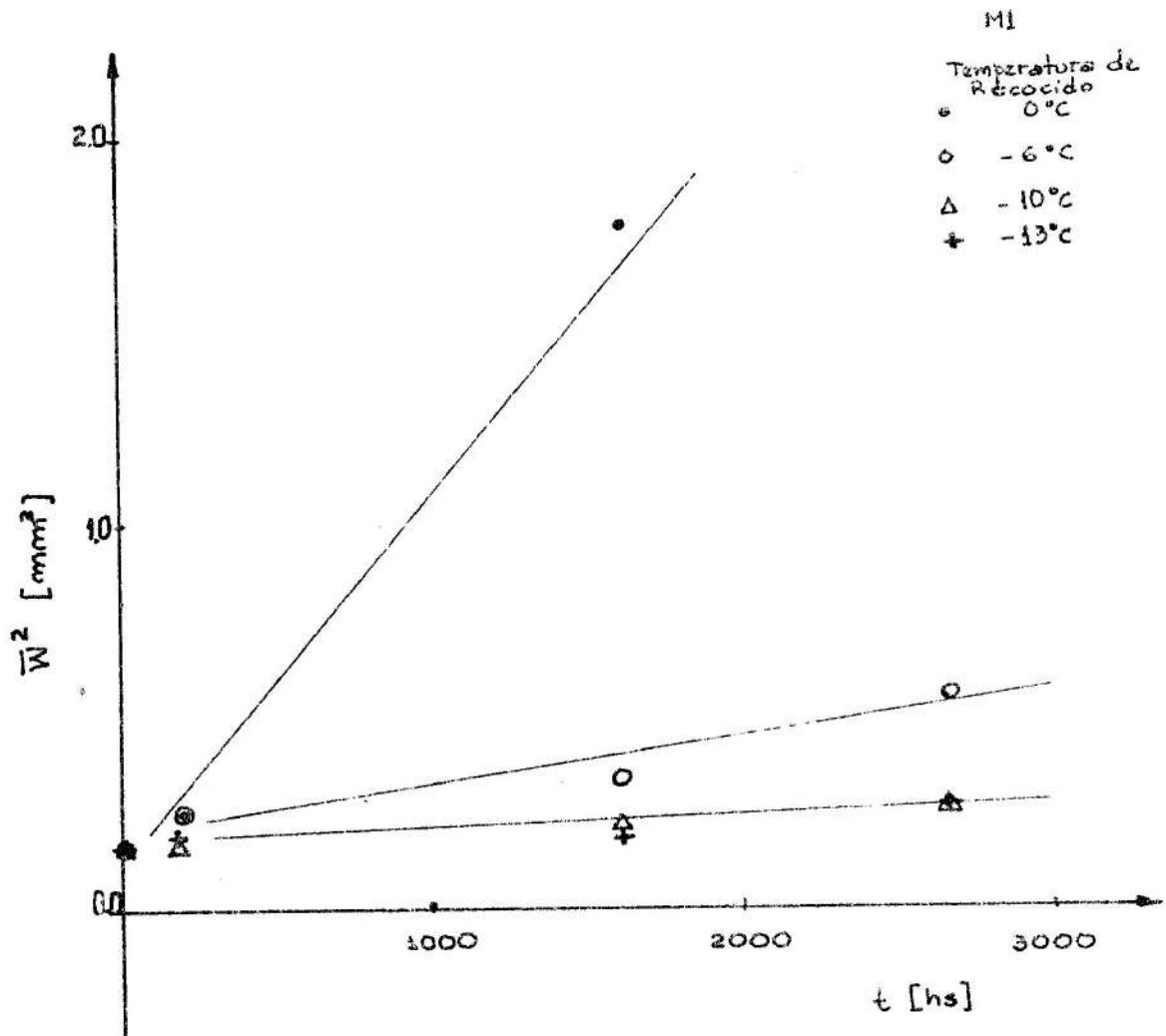


Figura 5.3. Gráficos de \bar{W}^2 vs el tiempo de recocido según el ajuste lineal (5.1)

5.2. CRECIMIENTO DE GRANO EN HIELO "PURO"

Para crecer el monocristal (M2), se utiliza el sistema descrito en el capítulo 3.

El agua utilizada para crecer el monocristal, es ultrafiltrada y sometida al proceso de desgasificación. Esta tiene una conductividad eléctrica de

$$(5,5 \pm 0,7) \times 10^{-8} (\Omega \text{cm})^{-1}$$

y el voltograma representativo de la figura 5.4. Vemos así que el agua no contiene impurezas ($c < 10^{-9} \text{M}$).

El cristal es crecido en un baño refrigerante mantenido a -20°C , con el calefactor a 50 voltios (125 vatios), y con una velocidad de descenso de $0,7 \mu\text{m/s}$.

Por el método de observación de láminas delgadas se comprueba la monocristalinidad del hielo crecido. El control de pureza del monocristal indica la presencia de materia orgánica en cantidades estimadas en $c < 10^{-4} \text{M}$ (ver figura 5.5).

En la tabla 5.3. se detallan los datos de este monocristal.

Es importante destacar que, de no haberse realizado el estudio voltamétrico, esta muestra hubiera sido considerada de hielo puro por lo cual la interpretación de los resultados resultaría muy diferente.

Tabla 5.3. Características del monocristal M2.

CRISTAL	CONTROL DEL AGUA	TEMPERECIMIENTO	VELOCIDAD CRECIMIENTO	CONTROL CRISTAL
M2	$\sigma = 5,5 \pm 0,7 \times 10^{-8} (\Omega \text{cm})^{-1}$ Impurezas $< 10^{-9} \text{M}$.	BAÑO REFR.: -20°C CALEFACTOR: 50 V.	$0,7 \mu\text{m/s}$.	Óptico: Monocrist. Impurezas $< 10^{-4} \text{M}$.

El monocristal M2 obtenido, se somete al trabajo de compresión descrito en el capítulo 4. De la muestra recristalizada, se cortan dos rodajas que se ponen a recocer a -2 y -6 °C.

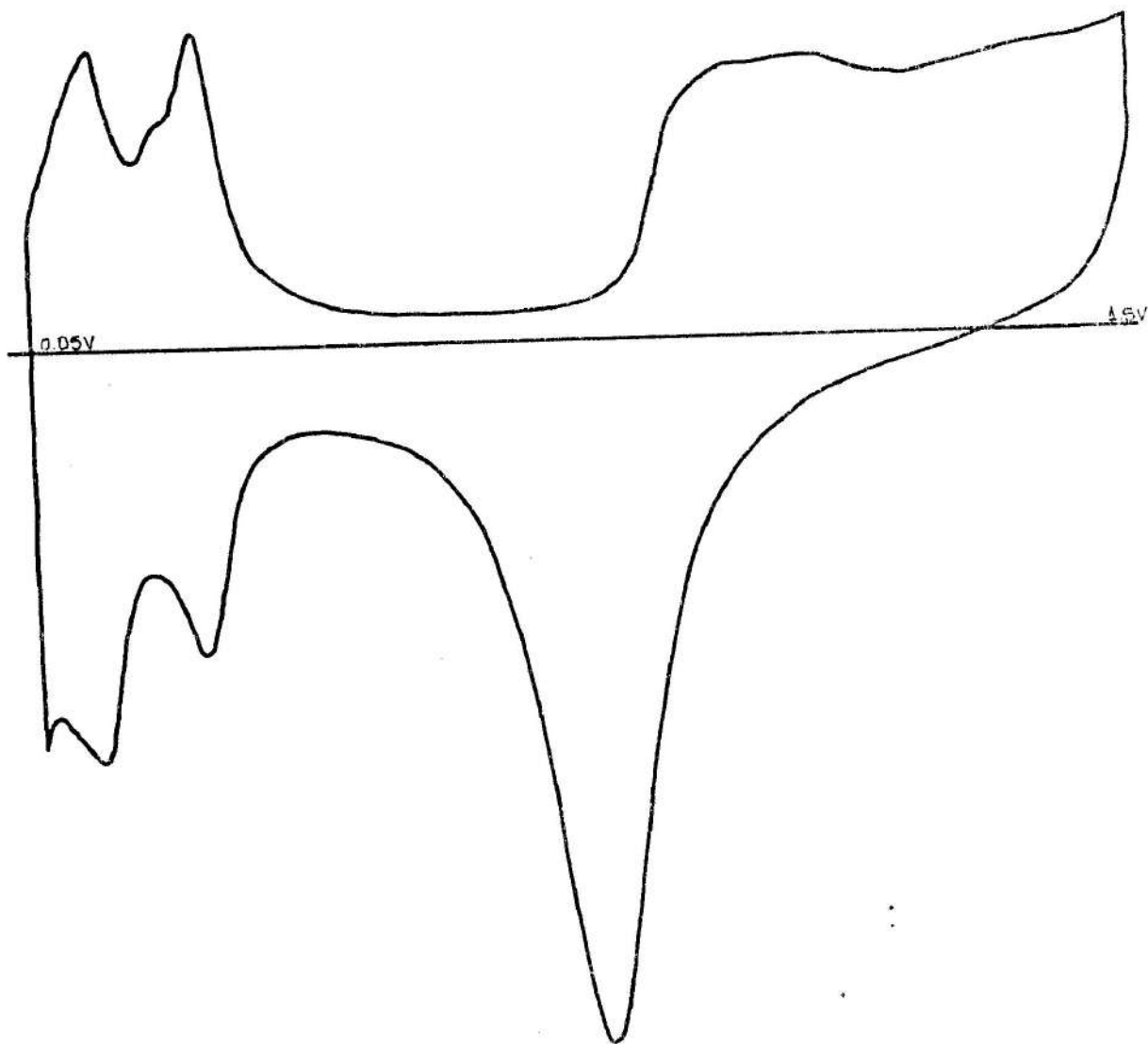


Figura 5.4. Voltagrama: Agua con que se creció el monocristal M2. (electrodo de Pt en solución de ácido sulfúrico).

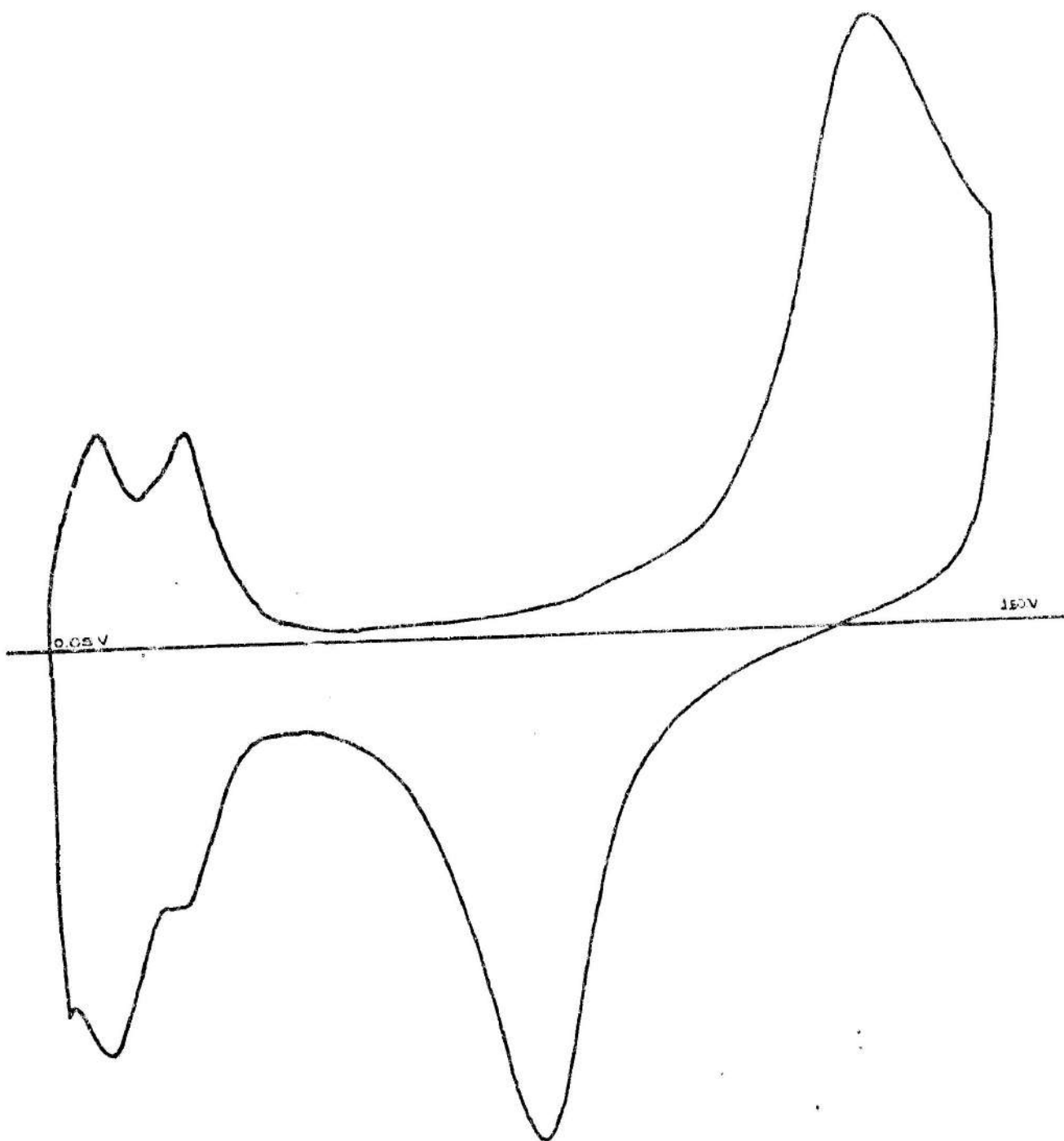


Figura 5.5. Voltagrama: muestra del monocristal M2. (Pt en ácido sulfúrico)

El análisis de la estructura cristalina de las muestras se ha realizado mediante la técnica de réplicas plásticas. Mediante un microscopio óptico proyector se determinó el área media de los cristales presentes en las muestras. Los anchos medios de grano \bar{w} se calcularon, contando la cantidad N de cristales en un área $A=4\text{mm}^2$ y se consideró

$$\bar{w} = 2 \sqrt{\frac{A}{\pi N}}$$

En la Tabla 5.4 se especifican los valores de \bar{w} obtenidos para distintos tiempos y temperaturas de recocido. Para el cálculo de los anchos medios se utilizó siempre la misma "zona" de la muestra (la zona central).

El análisis de las réplicas indica que el tamaño medio inicial de los cristales es del orden de los tamaños más chicos obtenidos por otras técnicas (ver tablas 1.1 y 5.4). Los cristales de estas muestras, por otra parte, no presentan una orientación preferencial, ni estructura de burbujas. Sin embargo debe señalarse que las muestras no son homogéneas en cuanto al tamaño de grano, pueden identificarse zonas de microestructura ($w \ll 100 \text{ um}$).

3 Tabla 5.4. Valores del ancho medio de los cristales en función del tiempo de recocido para las muestras M2

MUESTRA	TEMPERATURA [°C]	t [h]						K [mm ² /s]
		0	22	138	250	864		
M2	-2	\bar{w} [µm]	214	304	606	498		$5 \cdot 10^{-7}$
	-6	\bar{w} [µm]	96	150	156	240	296	$2 \cdot 10^{-8}$

En la figura 5.6. se muestran los valores de \bar{W}^2 en función de el tiempo, que son ajustados de acuerdo con la expresión (5.1).

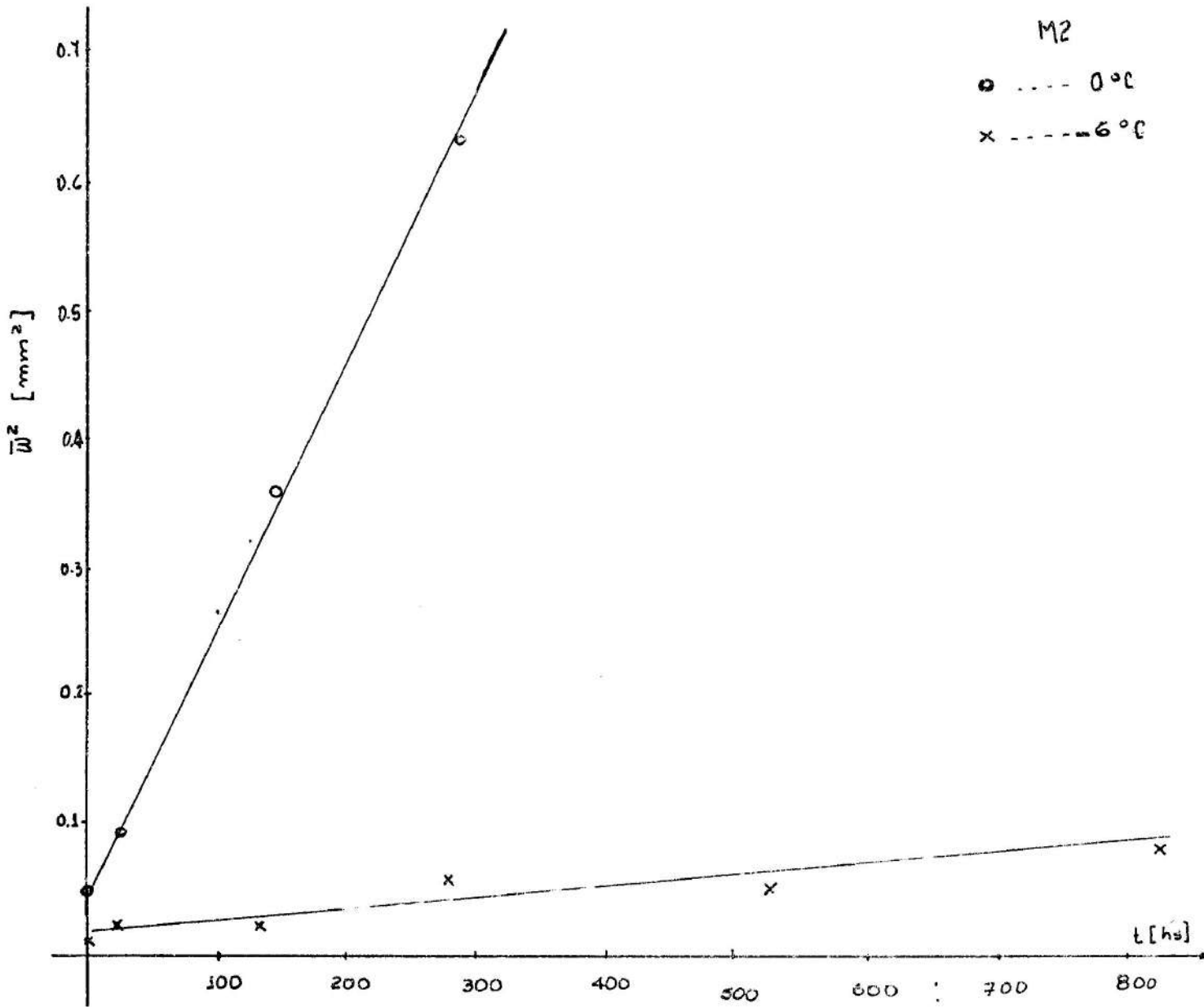


Figura 5.6. Ajuste de los valores de el ancho medio de los cristales en función del tiempo para las muestras M2

5.3. DISCUSION

En la figura 5.7, se muestran los valores del parámetro de ajuste k obtenido en las experiencias descritas en el apartado anterior. Se incluyen además los valores de k obtenidos por otros autores. De esta figura se puede señalar las siguientes observaciones:

1- A bajas temperaturas los puntos correspondientes a la muestra M1 ($C > 10^{-3}$ M de etilenglicol) concuerda con los obtenidos por Ceppi con 10^{-3} de NH_4OH .

2- En la muestra M1 recocida a 0°C se observa una movilidad mucho mayor que la correspondiente a bajas a temperaturas con igual concentración de etilenglicol. Este comportamiento anómalo cerca de la temperatura de fusión es también reportado por Jellinek y Gouda (1969), Higashi (1983) y Ceppi (1985) como puede observarse en la figura 1.2 de la introducción.

3- El valor de $\ln k$ obtenido para el recocido M2 a -6°C , con una concentración de impurezas menor que 10^{-4} M, es menor que los obtenidos a igual temperatura por otros autores. En la Fig.5.8, donde se ha graficado $\ln k$ vs. C , se puede observar que a -6°C a medida que la concentración de impurezas aumenta también aumenta el valor de k . Este comportamiento, no predicho por la teoría de Cahn (1962), no está aún comprendido y es lo que nos motiva a continuar con el estudio del crecimiento de grano en hielo.

4- La movilidad obtenida con la muestra M2 recocida a 0°C es mucho menor que la observada por otros autores a esta temperatura. Es decir, no se manifiesta en este punto el comportamiento anómalo citado en el punto 2.

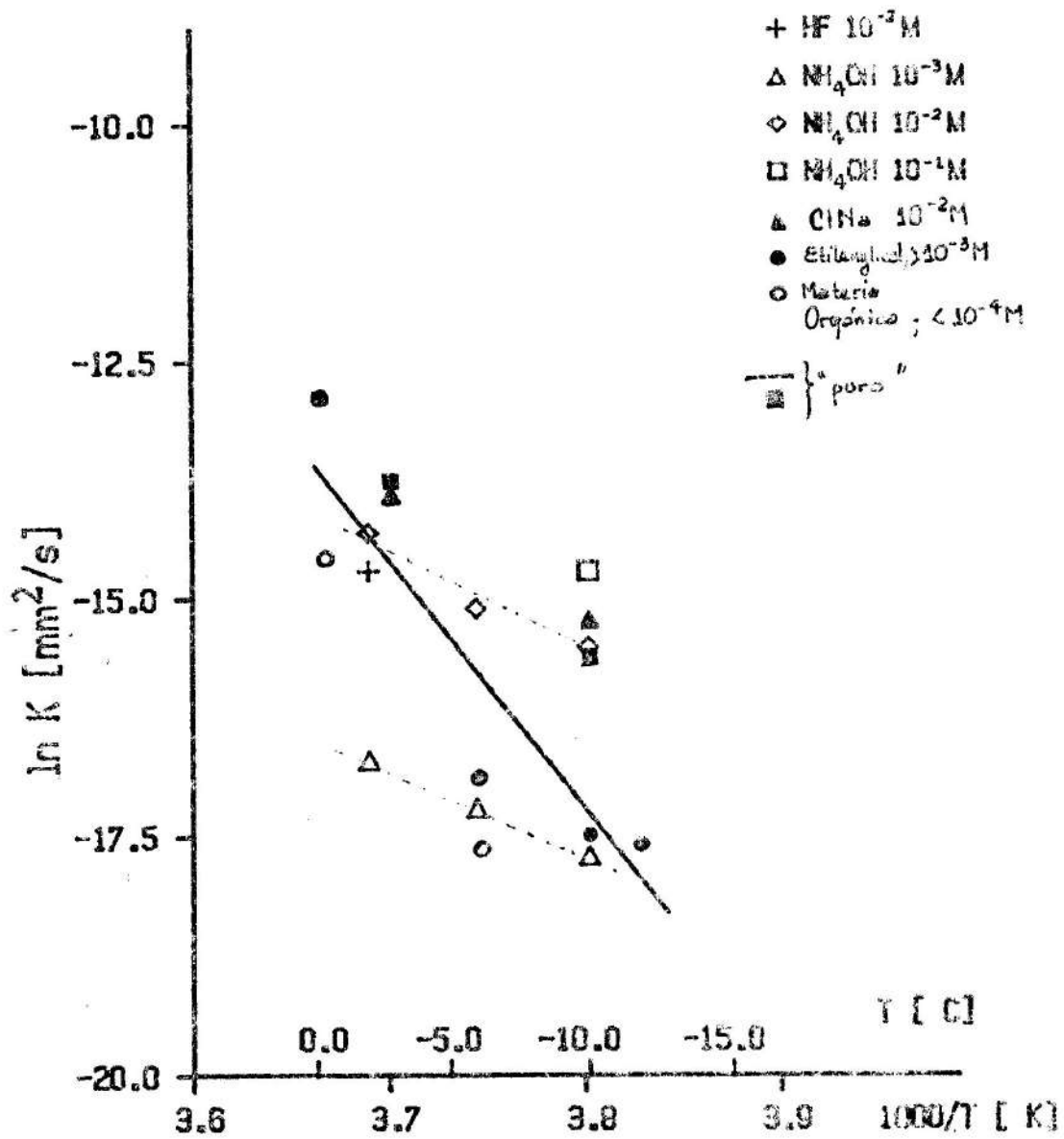


Figura 5.7.: Ln k vs. 1000/T para recocidos realizados por otros autores.

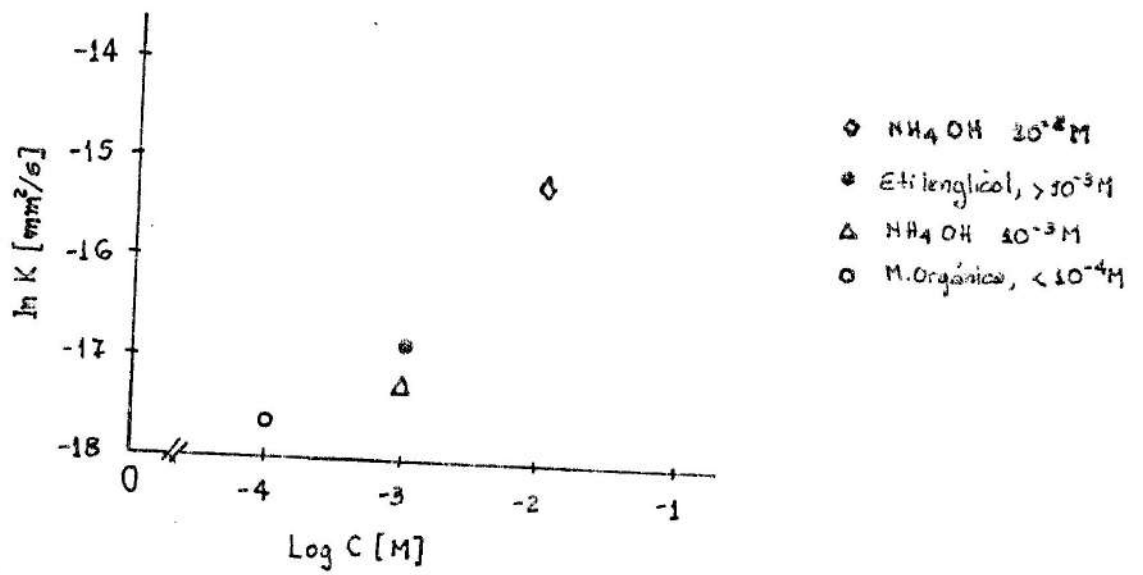


Figura 5.8.: dependencia del parámetro k con la concentración de impurezas a -6°C .

6. CONCLUSIONES

El objetivo del presente trabajo fue el desarrollar una técnica de obtención de muestras policristalinas de hielo de alta pureza y adecuadas para realizar el estudio de crecimiento de grano.

Las muestras policristalinas obtenidas por el método de recristalización de un cristal ultra puro, cumplen con todas las características deseadas. Esto es, los cristales que componen la muestra son equiaxiados y tienen un tamaño medio de grano de aproximadamente 100 μm , la textura del policristal es aleatoria y no se observan burbujas de aire. Además el método elegido permite obtener muestras volumétricas donde pueden desprejarse los efectos de superficie.

El estudio de crecimiento de grano realizado indica que con las muestras obtenidas se encuentran resultados comparables a los obtenidos por otros autores. Además, el método de análisis de las muestras de agua permite detectar impurezas en muestras que habrían sido consideradas puras. Vemos así, que con el sistema desarrollado se podrá encarar el estudio sistemático de la influencia de las impurezas en el crecimiento de grano en hielo.

De acuerdo con lo expuesto se puede afirmar que se ha cumplido el objetivo principal del presente trabajo.

APENDICE A

La composición final de un monocristal crecido a partir de la fase líquida, es consecuencia de la composición inicial del líquido, de la contaminación y la pérdida preferencial de alguna de sus componentes.

La contaminación puede ser producida por el mismo recipiente contenedor o la atmósfera. Por ésto, es aconsejable utilizar moldes completamente sellados y crecer los cristales en vacío o en atmósferas inertes.

La pérdida preferencial de una de las componentes se produce durante el proceso de congelación. En este proceso y en la interfase sólido-líquida, la concentración del soluto es distinta en ambas fases. Esta diferencia de concentración, refleja el estado de equilibrio entre las fases sólido y

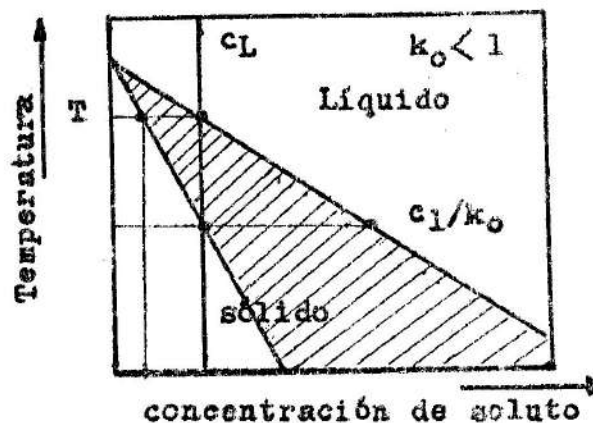


Figura A1. Diagrama esquemático de fase, para un sistema soluto solvente. Donde C_L es la concentración de soluto en el líquido y C_s la concentración en el sólido.

líquido de un sistema binario soluto-solvente. Si el soluto disminuye el punto de fusión del solvente, su concentración en el sólido será menor que en el líquido. Entonces el soluto será rechazado por el sólido en congelación y se acumulará en el líquido. Esto puede observarse en la figura A1., donde k_0 es el "coeficiente de distribución de equilibrio" definido como el cociente de las concentraciones de el sólido y el líquido en la interfase. Notar que, para el caso descrito, k_0 es menor que la unidad pero hay casos en que también puede ser mayor que uno.

La distribución de soluto en el sólido, depende de las condiciones de transporte. Así, si hay difusión completa en el sólido y en el líquido, la concentración de soluto es uniforme e igual a la inicial.

En el caso de difusión en el líquido y difusión nula en el sólido, se pueden distinguir tres situaciones:

1. Mezcla completa en el líquido. (La concentración en el líquido se mantiene uniforme).
2. Mezcla parcial en el líquido.
3. Difusión en el líquido sin mezcla. (transporte sólo por difusión).

En el caso 1, la concentración de soluto en el sólido está dada por la siguiente ecuación:

$$C_s = k_0 C_L (1 - x/L)^{k-1} \quad (A.1)$$

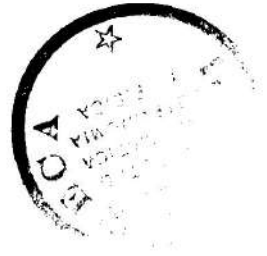
donde x es la distancia a la interfase medida según se indica en la figura A2; L es la longitud de la carga total del molde y C_L la concentración de soluto en el líquido.

En el caso 2, la concentración en el sólido depende de como sea la mezcla parcial en el líquido.

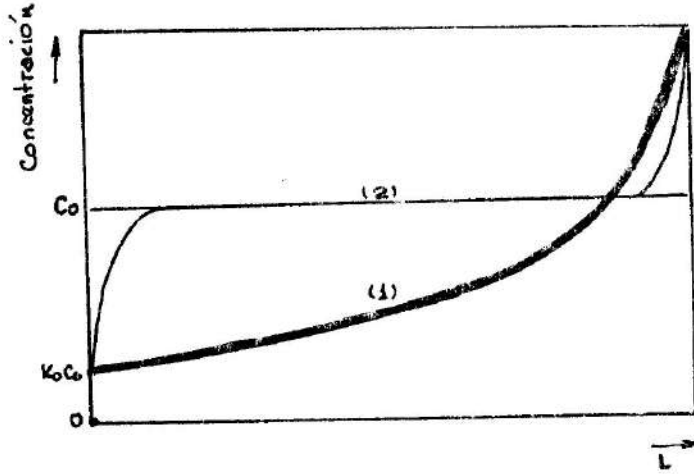
Por último, en el tercer caso, C_s para $k < 1$ viene dada por:

Transferencia de masa en procesos de difusión en sólidos

$$C_s = C_0 \left[1 - (1-k) \exp(-kRx/D) \right] \quad (A.2)$$



(a)



(b)

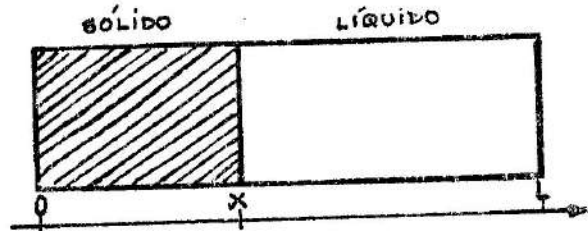


Figura A2. (a) Concentración vs. fracción solidificada para:
(1) Difusión completa en el líquido, (2) Difusión sin mezcla.
(b) Solidificación por congelamiento normal.

El segundo caso es el más probable físicamente. El primero, da como resultado un máximo de segregación, normal por lo que, resulta muy interesante como método de purificación. La condición de "mezcla completa en el líquido", se puede aproximar exigiendo que la velocidad de congelamiento (velocidad de avance de la interfase), sea pequeña comparada con la razón, de difusión en el líquido. También puede aproximarse haciendo que la difusividad efectiva del líquido sea alta por medio de una agitación o barrido externo de la interfase. La figura A2 muestra los casos de mezcla completa en el líquido y mezcla sólo por difusión. De ella puede deducirse que cuando hay mezcla completa en el líquido, la fracción, inicial de sólido que se obtiene, contiene menor cantidad de soluto. Como ejemplo, a continuación se calcula la concentración promedio de soluto para una muestra de hielo crecida con el método de purificación por agitación externa. La concentración promedio a una distancia x_1 solidificada estará dada por:

$$\bar{C}(x_1) = \int_0^{x_1} C_{\infty}(x) \frac{1}{x_1} dx = C_{L0}(L/x) \left[1 - (1-x_1/L)^{k_0} \right] \quad (A.3)$$

En el hielo, el coeficiente de distribución de equilibrio, es del orden de 0,01, (Hobbs, 1974). Tomando datos de las International Critical Tables, la concentración (fracción molar) de aire disuelto en agua a 0°C y una atmósfera de presión, es de $2,5 \cdot 10^{-3}$ M. Si consideramos esta concentración inicial de soluto y $L=50$ cm, la concentración promedio de aire en los primeros 10cm de agua solidificada será $C = 2,7 \cdot 10^{-3}$ M.

Para establecer cuál es el método para producir un sólido con un mínimo contenido de impurezas es interesante calcular a qué distancia del sólido x_1 la concentración media del mismo es C_0/e .

Caso 1: $\bar{C}_s = k C_0 \frac{L}{x} \left[1 - \left(1 - \frac{x}{L}\right)^k \right]$ $x_1: \bar{C}_s = \frac{C_0}{e} \Rightarrow x_1 \approx 35$ cm

Caso 3: $\bar{C}_s = k C_0 \left[1 + \frac{1}{2} (1-k) \frac{R x}{D} \right]$ $x_1: \bar{C}_s = \frac{C_0}{e} \Rightarrow x_1 \approx 10$ cm.

($L=50$ cm ; $k_0=0.01$; $R=1 \cdot 10^{-3}$ m/s y $D=1 \cdot 10^{-9}$ m/s.)

Vemos así, que x_1 en el primer caso es mayor que en el segundo. Esto comprueba lo dicho anteriormente de que el caso 1 es más efectivo como método de purificación.

Por último, debe destacarse que un método que se utiliza comúnmente para purificar metales es el de refinación zonal, (ver Pfan, 1959). No se justifica utilizar este método para hielo ya que, para alcanzar el grado de purificación obtenida por los métodos anteriores 1 y 3, es necesario realizar la refinación zonal un número grande de veces.

BIBIOGRAFIA

- AZUMA, N. e HIGASHI, A. (1983), J. Phys. Chem. 87, 4060-4064.
- BURKE, J.E. y TURNBULL, D. (1952); Prog. Met. Phys. 3, 220.
- CAHN, J.W. (1962); Acta Metall. 10, 789-798.
- CARTE, A.E. (1961); Bull. de l Observatoire du Puy de Dome.
2º Serv. Nº3, 129-136.
- CHALMERS, B., CHRISTIAN, J. y MASSALSKI, T. (Editores) (1972);
"Grain Boundary Migration". Progress in Material
Science, vol.16, chapter 6. Pergamon Press Ltd.
- CEPPI, E. (1985); "Crecimiento de grano en Hielo". Informe
de tareas presentado al Conicet.
- EIGEN, N. Y DE MAYER, L. (1958); Proc. of the Royal Met. soc.
- GOW, A. (1969); Journal of Glaciology 8, Nº53.
- HIGASHI, A. (1978); Journal of glaciology 21, Nº85, 589-605.
- HIGUSHI, K. (1957); J. Glacial 3, 131-2.
- HOBBS, P. (1974); Ice Physics, Clarendon Press, Oxford.
- HONDO, . e HIGASHI, A. (1978); Journal of Glaciology
- JACCARD, C. (1959); Etude théorique et expérimentale des
propriétés électriques de la glace. Helv. phys. Acta
32, 89-128.
- JELLINEK, H. y GOUDA, V. (1969); Phys. Stat. Sol. 31, 413.
- LEVI, L. y CEPPI, E. (1982); Il nuovo Cimento, vol. 5c, Nº4.
- LUCKE K. y DETERT, K. (1963); Acta Metall. 5, 833.
- LUCKE, K. y STWE, H. (1963); In: L. Himmel, (ed), "Recovery and
Recrystallization of metals", p.171.
- MCCAPPIN C. y MACKLIN W. (1984); J. Atmospheris S. 41, Nº16,
2437-2445 y 2447-2455.
- MECHANICAL ENGINEERING DESING
- NABELLO, D. (1982); Estudio de las primeras etapas del proceso
de acreción. Tesis doctoral, INAF-UNC.
- PFANN, W. (1958); "Zonal Melting". John Wiley y Sons, Inc., N.
York, London.
- PRODI F. y LEVI, L. (1980); J. Rech. Atmosf. 14, Nº 3-4,
373-384.

MOTT, N. (1948); Proc. Phys. Soc. 60, 391.

ROOS, D. (1966); J. Glaciology 6, 411.

TURNBULL, D. (1951); Trans. AIME 191, 661-665.