

ESTUDIO DEL CRECIMIENTO DE GRANO EN EL HIELO
Y SU APLICACION AL ESTUDIO DEL GRANIZO

Enrique Alberto Ceppi

Trabajo de tesis presentado ante la Facultad de Matemática,
Astronomía y Física de la Universidad Nacional de Córdoba para
optar al título de Doctor en Física.

Directora: Dra. Laura Levi

Consejero de estudios: Dr. Jorge Mario Caranti

Córdoba, octubre de 1985

RESUMEN

En presente se describe el proceso de crecimiento de grano en el hierro que tiene a su vez los cambios que se producen en el grano antes de su análisis en el laboratorio.

El estudio consta de las siguientes partes:

1) Recopilación y análisis de la bibliografía existente en el tema específico y en otras áreas donde el proceso de crecimiento de grano ha sido estudiado.

2) Formulación de la teoría de migración del límite de grano desde el punto de vista atómico, que se da el proceso a Olga y Sergio con todo cariño
similante al crecimiento de grano. La teoría física utilizada es la termodinámica de los procesos irreversibles.

3) Teniendo en cuenta la ecuación de migración del límite de grano se formula el problema de la migración colectiva de los límites en una muestra policristalina. Se construye un modelo de simulación por computadora de migración de los límites de grano con el fin de estudiar la cinética del crecimiento de grano en muestras policristalinas por cristales irregulares.

4) Descripción de la infraestructura instrumental consistente en un sistema de recipientes termostatizados que permite la realización de experimentos cinéticos de reacción.

5) Descripción de experimentos de reacción de muestra de hierro puro y oxidado. Análisis de los datos experimentales en función de los modelos teóricos (1) y (2).

6) Descripción de experimentos de reacción de granos naturales y sintéticos. Análisis de las características de la estructura cristalina de los granos producidos por el almacenamiento de muestra en cámara fría y del tiempo de permanencia en

RESUMEN

Se presenta un estudio del proceso de crecimiento de grano en el hielo que tiende a evaluar los cambios que se producen en el granizo antes de su análisis en el laboratorio.

El estudio consta de las siguientes partes:

- a) Recopilación y análisis de la bibliografía existente en el tema específico y en otras áreas donde el proceso de crecimiento de grano ha sido estudiado.
- b) Formulación de la teoría de migración del límite de grano desde el punto de vista macroscópico, pues es éste el proceso elemental en el crecimiento de grano. La teoría física utilizada es la termodinámica de los procesos irreversibles.
- c) Teniendo en cuenta la ecuación de movimiento del límite de grano se formula el problema de la migración colectiva de los límites en una muestra policristalina. Se construye un modelo de simulación por computadora de migración de los límites de grano con el fin de estudiar la cinética del crecimiento de grano en muestras compuestas por cristales irregulares.
- d) Construcción de la infraestructura instrumental consistente en un sistema de recintos termostatzados que permiten la realización de experiencias simultáneas de recocido.
- e) Realización de experiencias de recocido de muestras de hielo puro y contaminado. Análisis de los datos experimentales en base a los desarrollos teóricos (b) y (c).
- f) Realización de experiencias de recocido con granizos naturales y artificiales. Análisis de las modificaciones de la estructura cristalina de los granizos producidas por el almacenamiento prolongado en cámaras frías y por el tiempo de permanencia en

la nube.

INDICE.

El presente estudio muestra que la presencia de burbujas y solutos modifican la cinética de crecimiento de grano. Estos resultados se emplean para mostrar que los resultados aparentemente contradictorios de otros autores pueden ser analizados adecuadamente si se tienen en cuenta el contenido de burbujas y solutos en el hielo.

- 1.3. Crecimiento de grano.
- 1.4. Investigaciones sobre el crecimiento de grano en hielo.
- 1.5. Intenciones del presente trabajo.

2. DESARROLLOS TEORICOS.

- 2.1. Teoría de la migración del límite de grano.
 - 2.1.1. Introducción.
 - 2.1.2. Aplicabilidad de la termodinámica irreversible lineal.
 - 2.1.3. Ecuaciones fundamentales.
 - 2.1.3.a Conservación de la masa
 - 2.1.3.b Ecuación de las fuerzas viscosas
 - 2.1.3.c Conservación de la energía
 - 2.1.3.d Segundo principio
 - 2.1.3.e Balance de entropía
 - 2.1.3.f Ecuaciones fenomenológicas y relaciones de Onsager
 - 2.1.4 Modelo de migración del límite.
 - 2.1.5. Discusión.
- 2.2. Modelo de simulación del crecimiento de grano.
 - 2.2.1. Algoritmo de simulación de la migración de un límite de grano.
 - 2.2.2. Implementación en computadora.
 - 2.2.3. Resultados Obtenidos.
 - 2.2.3.1. Bicristales.

INDICE.

1. INTRODUCCION.

- 1.1. Estructura Cristalina del hielo.
- 1.2. Límite de grano.
 - 1.2.1. Energía del límite de grano.
 - 1.2.2. Movilidad del límite de grano.
- 1.3. Crecimiento de grano.
- 1.4. Investigaciones sobre el crecimiento de grano en hielo.
- 1.5. Intenciones del presente trabajo.

2. DESARROLLOS TEORICOS.

- 2.1. Teoría de la migración del límite de grano.
 - 2.1.1. Introducción.
 - 2.1.2. Aplicabilidad de la termodinámica irreversible lineal
 - 2.1.3. Ecuaciones fundamentales
 - 2.1.3.a Conservación de la masa
 - 2.1.3.b Ecuación de las fuerzas externas
 - 2.1.3.c Conservación de la energía
 - 2.1.3.d Segundo principio
 - 2.1.3.e Balance de entropía
 - 2.1.3.f Ecuaciones fenomenológicas y relaciones de Onsager
 - 2.1.4 Modelo de migración del límite
 - 2.1.5. Discusión.
- 2.2. Modelo de simulación del crecimiento de grano.
 - 2.2.1. Algoritmo de simulación de la migración de un límite de grano.
 - 2.2.2. Implementación en computadora.
 - 2.2.3. Resultados Obtenidos.
 - 2.2.3.1. Bicristales.

INDICE.

INTRODUCCION.	1
1. Estructura Cristalina del hielo.	3
2. Limite de grano.	5
1.2.1. Energia del limite de grano.	7
1.2.2. Movilidad del limite de grano.	10
3. Crecimiento de grano.	15
4. Investigaciones sobre el crecimiento de grano en hielo.	22
5. Intenciones del presente trabajo.	28
DESARROLLOS TEORICOS.	30
1. Teoría de la migración del límite de grano.	30
2.1.1. Introducción.	30
2.1.2. Aplicabilidad de la termodinámica irreversible lineal	31
2.1.3. Ecuaciones fundamentales	35
2.1.3.a Conservación de la masa	35
2.1.3.b Ecuación de las fuerzas externas	37
2.1.3.c Conservación de la energía	37
2.1.3.d Segundo principio	37
2.1.3.e Balance de entropía	38
2.1.3.f Ecuaciones fenomenológicas y relaciones de Onsager	39
2.1.4 Modelo de migración del límite	41
2.1.5. Discusión.	47
2. Modelo de simulación del crecimiento de grano.	49
2.2.1. Algoritmo de simulación de la migración de un límite de grano.	50
2.2.2. Implementación en computadora.	52
2.2.3. Resultados Obtenidos.	54
2.2.3.1. Bicristales.	54

2.2.3.2. Policristales.	56
2.2.4. Limitaciones del algoritmo de simulación.	68
3. Estudio del crecimiento de grano en una lámina delgada de hielo, mediante el programa de simulación	70
2.3.1. Arreglo experimental	70
2.3.2 Comparación con el programa de simulación	70
2.3.3 Discusión del resultado obtenido	73
4. Conclusiones.	73
4.1. Acreciones artificiales.	
DESARROLLOS Y TECNICAS EXPERIMENTALES.	75
1. Sistema de termostatación para el recocido de muestras de hielo.	75
3.1.1. Recintos para el recocido.	75
3.1.2. Regulador proporcional de temperatura.	77
3.1.3. Funcionamiento del sistema para el recocido.	86
3.1.4. Modificaciones introducidas al diseño.	88
2. Técnicas de análisis de muestras de hielo.	88
3.2.1. Réplicas plásticas.	88
3.2.2. Láminas delgadas en luz transmitida.	91
4. Crecimiento de grano en muestras cilíndricas.	95
1. Desarrollo de las experiencias.	95
4.1.1. Obtención de las muestras.	95
4.1.2. Preparación de las muestras para recocido.	97
2. Características iniciales de los cilindros.	98
4.2.1. Estructura cristalina.	98
4.2.2. Contenido de burbujas.	100
3. Resultados obtenidos.	102
4.3.1. Cilindros de hielo puro.	104
4.3.1.1. Largo y ancho de los cristales.	104

4.3.1.2. Ancho medio de los cristales.	108
4.3.1.3. Burbujas de aire.	115
4.3.2. Cilindros de hielo con soluto.	117
4. Discusión.	120
5. Conclusiones.	128
ECIMIENTO DE GRAND EN ACRECIONES DE HIELO.	129
1. Acreciones artificiales.	129
5.1.1. Preparación de las muestras.	129
5.1.2. Características cristalinas y de burbujas.	130
5.1.3. Resultados obtenidos.	131
2. Granizos naturales.	139
5.2.1. Características de los granizos.	139
5.2.2. Preparación de las muestras.	142
5.2.3. Resultados obtenidos.	143
3. Discusión.	143
4. Conclusiones.	147
CONCLUSIONES.	149
DICE A. Algoritmo de simulación de la migración de un límite de grano en un cristal bidimensional.	151
Referencias.	156

AGRADECIMIENTOS

La concreción del presente trabajo ha contado con la generosa colaboración de distintas Instituciones y de un gran número de personas a quienes deseo expresarles mi profundo agradecimiento.

- A la Dra. Laura Levi, quién con su sincera amistad y comprensión me guió en la tarea de investigación y quien siempre tuvo las palabras de aliento para disipar mis dudas y construir sobre ellas algo positivo.
- Al Dr. Jorge Mario Caranti, por su amistad y compañerismo, y por sus siempre ingeniosas soluciones a los problemas que se me plantearon.
- Al Dr. Juan Alfredo Tirao y al Dr. Humberto Alagia por el apoyo constante a la labor de investigación desde su lugar directivo.
- Al personal del Centro de Física de la Atmósfera del Servicio Meteorológico Nacional donde se realizó la parte experimental del presente trabajo. En particular:
 - A la Lic. Elena M. de Achával por su entusiasmo en mi trabajo y sus sugerencias, pero fundamentalmente por su amistad.
 - A la Lic. Luisa Lubart por su constante aliento y su cálido afecto.
 - A la Sra. Ana María Schnersh por su siempre alegre espíritu de colaboración en las tareas de medición.
- A los integrantes del Grupo de Física de la Atmósfera de la FAMAF, por todo el apoyo brindado.
- A los miembros del Grupo de Teoría de la Materia Condensada por haberme cedido la microcomputadora para el procesamiento del texto de esta tesis.
- Al Lic. Carlos Ernesto Budde por su sincera amistad y su colaboración en el entendimiento de la Termodinámica de los Procesos Irreversibles.
- Al Dr. Jorge Fernández por el apoyo brindado en temas de computación y análisis de datos.
- Al Dr. Juan Carlos Caretti, por su constante interés y entusiasmo en el desarrollo del presente trabajo.
- A los miembros del Taller de Electrónica de la FAMAF, donde se ha armado el sistema electrónico de recocido de muestras de hielo. En especial al Sr. Maximiliano Moreau y al Sr. Gerardo Castro

- A los miembros del Taller Mecánico de la FAMAF, en especial a los señores Pedro Vicente, Vicente Jecius y Ramón I. Nieto, por su apoyo técnico y por la construcción del sistema de recintos termostatzados.
- Al Grupo de Desarrollo Electrónico e Instrumental de la FAMAF por haberme facilitado el equipo de desarrollo de microprocesadores Inteltec, donde se realizaron los primeros ensayos del programa de simulación de la migración del límite de grano. En particular al Ing. Carlos Marqués por todo lo que me enseñó de electrónica y por toda su ayuda en el desarrollo del sistema electrónico de recocido.
- A mis compañeros y amigos por haberme alentado siempre a continuar con este trabajo y por haber sabido soportar y comprender mis momentos difíciles.
- A mi familia por todo el apoyo moral y material que siempre me brindaron.
- Al CONICET por el apoyo que me brindó a través de la sucesivas becas que me otorgara.
- A la Universidad Nacional de Córdoba por haberme formado como físico y por brindarme el lugar de trabajo donde realicé el análisis de los datos experimentales.

1. INTRODUCCION

Las tormentas severas (graniceras o tornados) se producen comúnmente en nuestra provincia y en las latitudes medias del planeta, durante los meses de verano. Es allí, en las latitudes medias, donde se concentran gran parte de las actividades productivas de tipo agropecuario. Los daños que estas tormentas producen a los bienes, a las personas y animales son en general cuantiosos y en muchos casos el costo de recuperación (si éste es posible) es alto.

Por ello, en distintos países incluida la Argentina se han encarado campañas de protección de cultivos que tienden a suprimir o disminuir los daños por granizada.

Todas estas campañas deben apoyarse en bases científicas lo más claras posibles de tal manera que el conocimiento de la aparición, crecimiento y precipitación del granizo permita la optimización de los métodos de control. Ahora bien, el conocimiento detallado de la estructura y evolución de una nube de tormenta requiere tanto del estudio de los parámetros ambientales como de los fenómenos de pequeña escala (microfísica de nubes) que dan lugar a la formación y crecimiento de los hidrometeoros. Un programa de investigación que cubra todos los campos requiere de suficiente personal y apoyo presupuestario e institucional. Si bien estos costos son altos se calcula que representan una pequeña proporción de las pérdidas en la producción causadas por tormentas severas.

La medición de las variables ambientales tales (temperatura, humedad, contenido de agua líquida, espectro de gotas, etc.) puede encararse por dos caminos distintos: a) directo, realizando

mediciones in situ con equipos aeronáuticos especiales, y b) indirecto, mediante el uso de radares y el análisis de sensores naturales tales como las piedras de granizo (o granizo). Claramente el costo de los métodos directos son altos y, en el caso de nuestro país, no están al alcance por el momento. Es así que, el camino más apropiado es el segundo y es de esta manera que se ha puesto un gran esfuerzo de investigación en el estudio de las estructuras cristalinas y de burbujas de los granizos ya que éstas contienen información valiosa de los parámetros donde estos se formaron. De todos modos, aún cuando los ejemplos de utilización de esta técnica indirecta son muchos, falta precisar con mayor exactitud las limitaciones y alcance de este método.

Los granizos recogidos luego de una tormenta, son llevados en contenedores fríos y luego almacenados en el laboratorio en cámaras frías ($T \approx -10^{\circ} \text{C}$ a -20°C) hasta el momento del análisis. Durante el tiempo de transporte y almacenamiento, la estructura cristalina puede cambiar por efecto de la migración de los límites entre cristales (límites de grano). Deber agregarse al tiempo citado, el intervalo de crecimiento dentro de la nube, donde la temperatura del granizo puede ser de hasta 0°C , (régimen de crecimiento húmedo). Es así, que al analizar un granizo, parte de la información contenida en éste puede estar alterada. Estas modificaciones serán mayores cuanto más tiempo pase y cuanto mayor sea la temperatura de almacenamiento pues el fenómeno de migración de los límites de grano es térmicamente activado.

En el presente trabajo se investiga cómo el proceso de migración de los límites de grano puede alterar la información contenida en la estructura cristalina de los granizos. Para ello, se encara la investigación desde el punto de vista físico básico

para establecer cómo se produce el proceso de migración colectiva de los límites de grano en el hielo (crecimiento de grano) y cuáles son los factores que lo modifican. De esta manera, los datos experimentales y teóricos obtenidos podrán ser aplicados al estudio de las modificaciones de la estructura cristalina de los granizos.

1.1. Estructura cristalina del hielo.

El hielo es un sólido cristalino formado por moléculas de agua unidas mediante el enlace puente hidrógeno. Los oxígenos se ubican de tal manera que si uno de ellos estuviera en el centro de un tetraedro, los primeros oxígenos vecinos se encontrarían en los vértices del mismo. Esta configuración da lugar a dos estructuras cristalinas diferentes: a) cúbica (hielo cúbico I^c) y b) hexagonal (hielo hexagonal I^h). Sin embargo a las temperaturas y presiones observadas en el planeta sólo la estructura I^h es estable.

La celda unidad (ver FIG. 1.1) es del tipo monoclinico y tiene asociada cuatro moléculas de agua. Las dimensiones de esta celda son:

$$\begin{aligned} \text{ejes "a": } a_0 &= 4,5 \text{ \AA} \quad \text{a } 0 \text{ }^\circ\text{C} \\ \text{ejes "c": } c_0 &= 7,33 \text{ \AA} \quad \text{a } 0 \text{ }^\circ\text{C} \end{aligned} \quad (1.1)$$

Un cristal de hielo se dice ideal si cumple con las reglas de Bernard-Fowler (Hobbs, 1974):

- a) Cada oxígeno tiene dos hidrógenos ligados a una distancia de 0,95 Å, formando así una molécula de agua.
- b) Cada molécula de agua está orientada de tal manera que sus dos átomos de hidrógeno están dirigidos aproximadamente hacia dos de los cuatro oxígenos que la rodean tetraédricamente.

c) Las orientaciones de las moléculas de agua son tales que sólo un hidrógeno yace entre cada par de oxígenos vecinos.

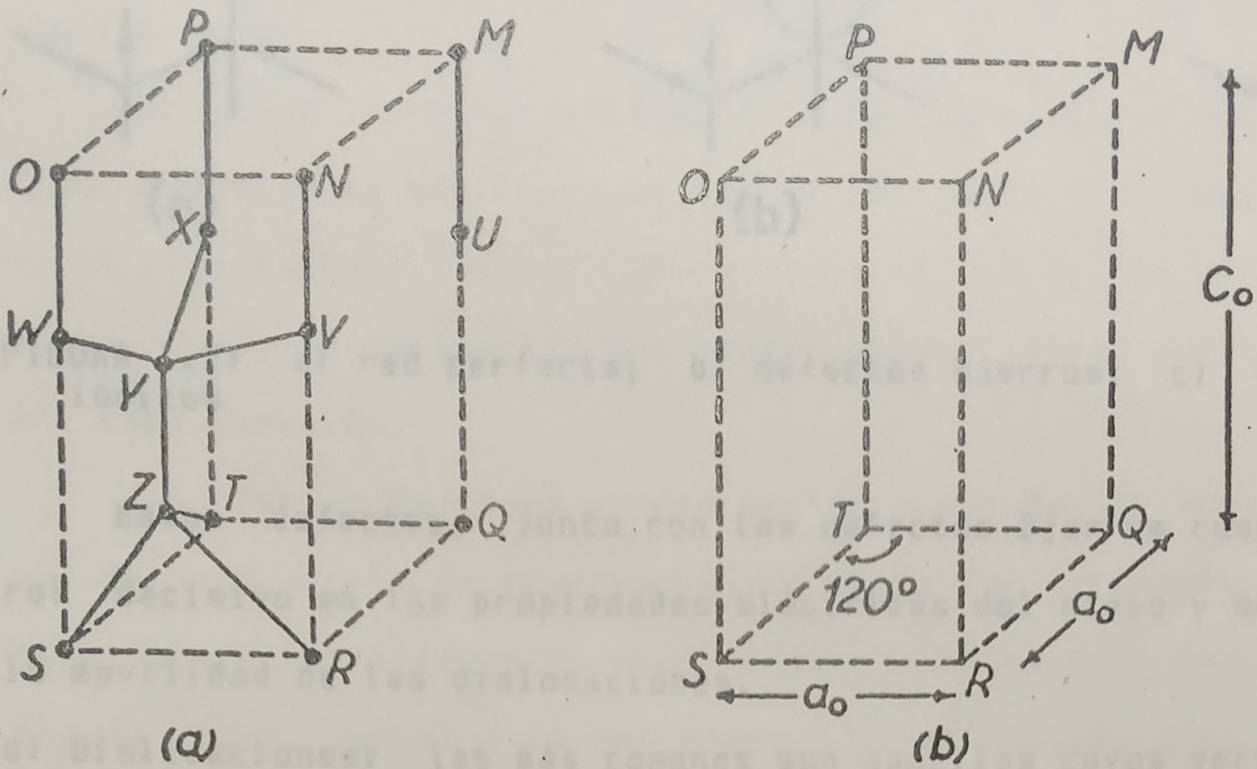


FIGURA 1.1: Hielo I_h ; a) ubicación de los átomos en la celda primitiva; b) celda primitiva (Hobbs, 1974).

Como todos los sólidos cristalinos, la red cristalina real del hielo I_h posee defectos algunos de los cuales son propios. Los más importantes se enumeran a continuación:

a) Vacancias e intersticiales: sitios de red no ocupados por moléculas o moléculas que ocupan posiciones no regulares; juegan un papel muy importante en los procesos de difusión.

b) Defectos Bjerrum: se producen cuando se viola la regla c) de Bernard-Fowler (ver FIG. 1.2a). Se distinguen dos clases:

i) defectos L : entre dos oxígenos no existen hidrógenos

ii) defectos D : entre dos oxígenos existen dos hidrógenos

c) Defectos iónicos: son también violaciones de las reglas de Bernard-Fowler y se producen cuando un oxígeno está rodeado por tres hidrógenos (OH^+) o por un hidrógeno (OH^-) (ver FIG. 1.2b)

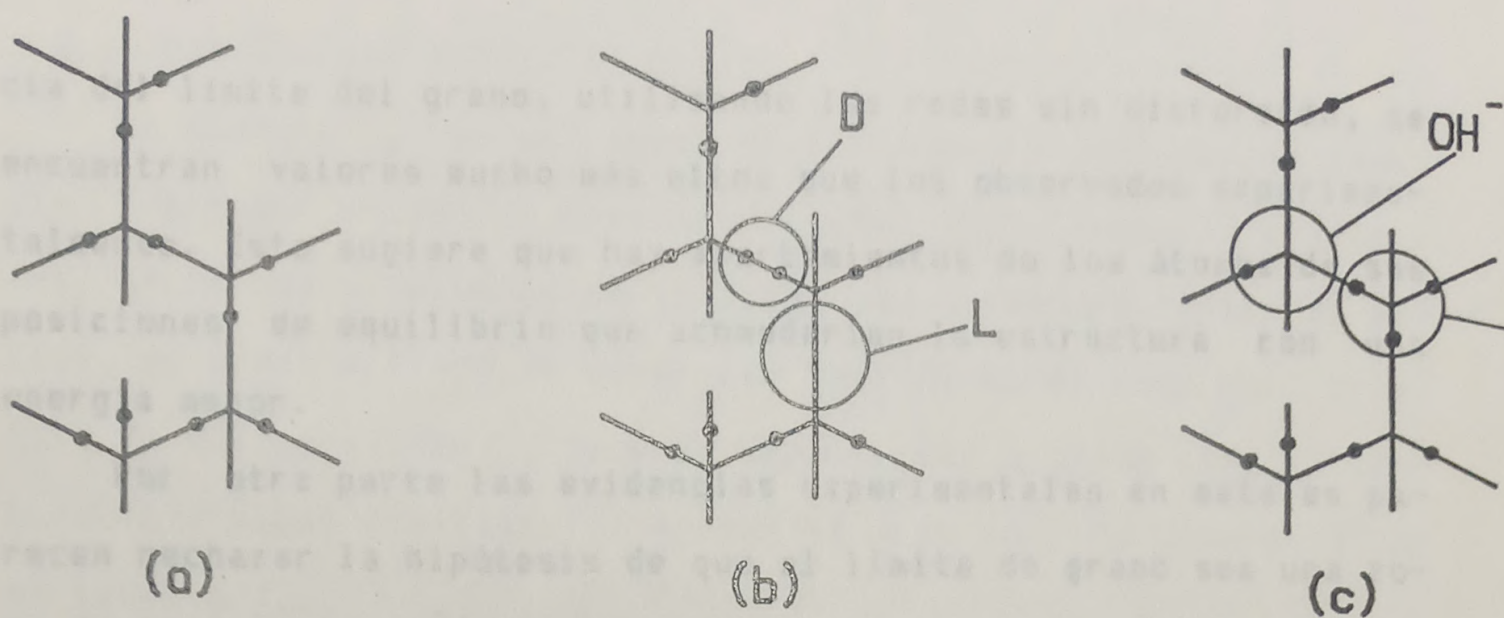


FIGURA 1.2: a) red perfecta; b) defectos Bjerrum; c) defectos iónicos

Estos defectos, junto con los defectos Bjerrum cumplen un rol decisivo en las propiedades eléctricas del hielo y modifican la movilidad de las dislocaciones.

- d) Dislocaciones: las más comunes son aquellas cuyos vectores de Burgers yacen en el plano Basal ($(a_0/3)[1120]$, $(a_0/3)[1210]$, $a_0/3[2110]$ y combinaciones). Las propiedades mecánicas del hielo están regidas por este tipo de defectos. Así, se observa que el plano Basal es un plano de deslizamiento fácil respecto de otros planos. (Higashi, et al., 1964; Higashi et al., 1968).
- e) Fallas de apilamiento: intervienen en las propiedades mecánicas.

1.2. Límites del grano

El límite del grano es la región de contacto entre dos cristales de un dado material que difieren en orientación. La adhesión entre cristales adyacentes muestra que el contacto es de tipo atómico (Chalmers et al., 1972) y que en la mayoría de los casos la coordinación entre átomos es alta. Sin embargo, si se realizan cálculos del aumento de la energía libre por la presen-

cia del límite del grano, utilizando las redes sin distorsión, se encuentran valores mucho más altos que los observados experimentalmente. Esto sugiere que hay apartamientos de los átomos de sus posiciones de equilibrio que acomodarían la estructura con una energía menor.

Por otra parte las evidencias experimentales en metales parecen rechazar la hipótesis de que el límite de grano sea una zona de tipo lámina líquida. (Chalmers et al, 1972). En el caso del hielo, no hay experiencias que puedan aportar datos decisivos sobre esta cuestión.

Los límites de grano pueden ser clasificados en dos grupos: a) de bajo ángulo de desorientación entre los cristales y b) de alto ángulo. La transición entre bajo y alto no está muy bien definida pero, en el caso del hielo, puede considerarse que los límites entre cristales que difieren en más de 10° son de alto ángulo. Esta división aparece al tratar de calcular teóricamente la energía de un límite de grano. En efecto, si la energía de un límite es baja, el modelo de apilamiento de dislocaciones es el generalmente aceptado, mientras que para ángulos grandes el modelo anterior no es adecuado. Para estos casos se han ensayado distintos modelos entre los cuales el más destacado es el de red de sitios de coincidencia.

Las magnitudes físicas características de un límite de grano que interesan en el presente trabajo son: 1) la energía por unidad de área del límite de grano, σ_{gb} y 2) la movilidad del límite M.

1.2.1. Energía del límite de grano.

La energía σ_{gb} de un límite de grano se define como la energía libre por unidad de área del límite. Esta energía proviene del hecho que el entorno de un átomo que se encuentra en el límite de grano difiere de aquel que tendría en el seno del cristal. Se define además la tensión superficial $\gamma = \delta F / \delta A$ como el trabajo reversible realizado al formar el área δA . En general γ no es igual a σ_{gb} .

Tanto σ_{gb} como γ dependen de la orientación cristalina de los granos adyacentes y de la inclinación del límite respecto de estas orientaciones.

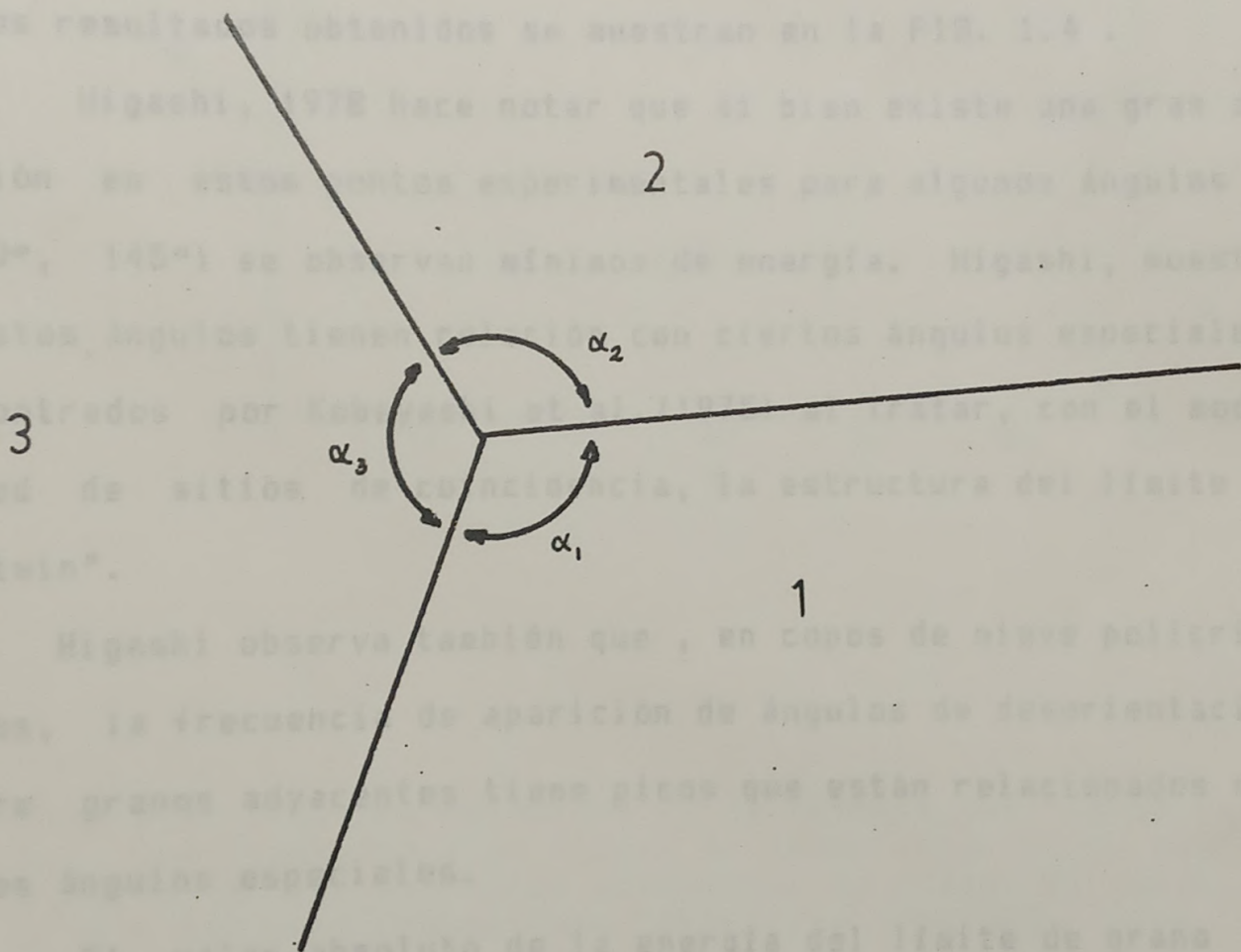


FIGURA 1.3: Tricristal

La energía del límite de grano σ_{gb} puede ser medida utilizando la técnica de observación de los ángulos de equilibrio de un tricristal. (Ver FIG. 1.3). Los ángulos α_i están relacionados con las energías por:

$$\frac{\sigma_1}{\text{sen}\alpha_1} = \frac{\sigma_2}{\text{sen}\alpha_2} = \frac{\sigma_3}{\text{sen}\alpha_3} \quad (1.2)$$

si no existe dependencia de σ con la inclinación (Herring, 1951).

Tal como se puede apreciar este método sólo permite obtener valores relativos de las energías (σ_i/σ_j). Sin embargo, esto es una característica de la mayoría de los métodos de medición de σ .

Suzuki (1970) utiliza el método del tricristal para medir σ en el hielo. Las muestras empleadas son tales que el eje "c" cristalino de cada cristal resulta paralelo a la lámina de hielo. Los resultados obtenidos se muestran en la FIG. 1.4 .

Higashi, 1978 hace notar que si bien existe una gran dispersión en estos puntos experimentales para algunos ángulos (40° , 90° , 145°) se observan mínimos de energía. Higashi, muestra que estos ángulos tienen relación con ciertos ángulos especiales encontrados por Kobayashi et al. (1975) al tratar, con el modelo de red de sitios de coincidencia, la estructura del límite en un "twin".

Higashi observa también que , en copos de nieve policristalinos, la frecuencia de aparición de ángulos de desorientación entre granos adyacentes tiene picos que están relacionados con estos ángulos especiales.

El valor absoluto de la energía del límite de grano en el hielo fue medido por Ketcham y Hobbs (1969). El valor medio obtenido es:

$$\sigma_{gb} = 65 \text{ mJm}^{-2}$$

1.2.3. Movilidad del límite de grano

Un límite de grano puede considerarse como una superficie la cual, si se la somete a una fuerza impulsora P , por unidad de área, sobre una velocidad V . Esta define la definición de movilidad del límite de grano M como:

$$M = \frac{V}{P} \quad (1.3)$$

En general M dependerá tanto de la orientación de los granos y de la inclinación del límite de grano, como de la fuerza impulsora P .

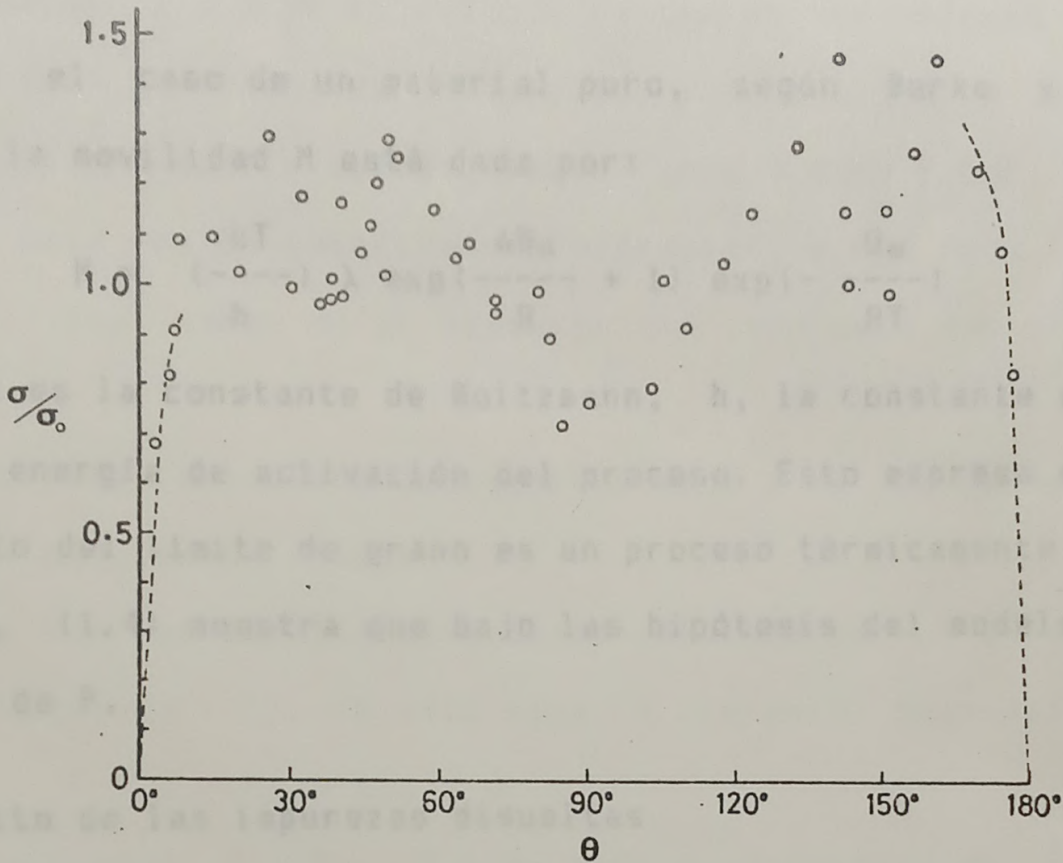


FIGURA 1.4: Valores relativos de la energía del límite de grano σ_{gb} con respecto a al ángulo de desorientación θ entre los ejes "c" de dos cristales adyacentes de hielo. El valor de σ_{gb} a $\theta = 50^\circ$ esta tomada como referencia (Suzuki, 1970 citado por Higashi, 1978).

1.2.2. Movilidad del límite de grano

Un límite de grano puede considerarse como una superficie la cual, si se la somete a una fuerza impulsora P , por unidad de área, migra con una velocidad V . Esto sugiere la definición de movilidad del límite de grano M como:

$$V = M P \quad (1.3)$$

En general M dependerá tanto de la orientación de los granos y de la inclinación del límite de grano, como de la fuerza impulsora P .

En el caso de un material puro, según Burke y Turnbull (1952) la movilidad M está dada por:

$$M = \left(\frac{kT}{h} \right) \lambda \exp\left(-\frac{\Delta S_A}{R} + 1 \right) \exp\left(-\frac{Q_0}{RT} \right) \quad (1.4)$$

donde k es la constante de Boltzmann, h , la constante de Planck, Q_0 , la energía de activación del proceso. Esto expresa que el movimiento del límite de grano es un proceso térmicamente activado. Además, (1.4) muestra que bajo las hipótesis del modelo, M no dependen de P .

a) Efecto de las impurezas disueltas

La presencia de impurezas disueltas puede alterar notablemente el comportamiento migratorio del límite de grano. En efecto, si se supone que las impurezas se segregan al límite de grano, durante la migración el límite debe arrastrar el soluto. Así, el proceso que dominará será la difusión de soluto. De todos modos, si la fuerza impulsora es suficientemente alta, el límite puede desprenderse de la atmósfera de soluto y migrar libremente. Claramente en el caso de materiales con solutos la movilidad M dependerá de P . La discusión precedente es la base sobre la cual

Lucke y Detert, (1957), Cahn (1962), Lucke y Stuwe (1971) y Hillert y Sundman (1976) desarrollaron las teorías de migración del límite de grano con traslado por difusión de impurezas.

La teoría desarrollada por Cahn en 1962 muestra que la velocidad V está relacionada con la fuerza impulsora P y la concentración media de soluto C_0 , por:

$$P = (1/M_0) V + \alpha C_0 V / (1 + \beta^2 V^2) \quad (1.5)$$

donde M_0 es la movilidad del límite en la sustancia pura, y los coeficientes α y β se calculan a partir de expresiones que contienen los coeficientes de difusión y la energía de interacción del soluto con el límite de grano. Tanto α como β son positivos lo cual hace que la velocidad de migración, a una dada fuerza impulsora, sea menor en el material con impurezas que en el caso puro.

Teniendo en cuenta la magnitud de P y V , se pueden distinguir los siguientes casos:

- 1) Bajas fuerzas impulsoras y bajas velocidades ($P < (M_0\beta)^{-1}$, $P < \alpha C_0/\beta$, $V\beta < 1$). En este caso la expresión asintótica es:

$$P = (1/M_0 + \alpha C_0) V \quad (1.6)$$

La movilidad $M = M_0 / (1 + M_0 \alpha C_0)$ no depende de P , siendo inversamente proporcional a la concentración.

- 2) Altas velocidades ($V\beta \gg 1$):

$$P = 1/M_0 V + \alpha C_0 / \beta^2 V; \quad (1.7)$$

si además,

$$P \gg \beta^2 / M_0 + \alpha C_0,$$

y la concentración es tal que:

$$C_0 \ll (P - \lambda\beta^2) / \alpha$$

entonces

$$V = M_0 P (1 - \alpha C_0 / M_0 \beta^2 P^2) \quad (1.8)$$

Las siguientes conclusiones se obtienen analizando las expresiones (1.6) y (1.8).

- a) a bajas fuerzas impulsoras la movilidad disminuye al aumentar la concentración y es independiente de la fuerza impulsora. A altas fuerzas impulsoras corresponde una dependencia de la movilidad con la inversa del cuadrado de P .
- b) A bajas fuerzas impulsoras las especies que difundan más lentamente serán las que más afectarán a la migración (α es proporcional a $1/D$, D coeficiente de difusión). Si la fuerza impulsora es alta, la inversa es cierta.

Cahn observa además que la energía de activación del proceso es una cantidad que posee una expresión "complicada" y, en la zona de transición entre los regímenes de altas y bajas velocidades, posee poco significado físico. Sin embargo, la magnitud "energía de activación" varía desde el valor Q_0 correspondiente al material puro, a un valor $Q_\alpha > Q_0$ para altas concentraciones.

Posteriormente Lucke y Stuwe (1971) proponen mejoras en los modelos de Lucke y Detert (1957). Estos autores obtienen resultados cualitativamente similares a los de Cahn (1962). Lucke y Stuwe (1971) muestran que la velocidad de migración tiene un comportamiento, con la temperatura y la concentración, similar al mostrado en la FIG. 1.5.

En la FIG. 1.5 se observa que dado un valor de la concentración existe una temperatura de transición T_c por encima de la cual la energía de activación corresponde a aquella de autodifusión del material puro en el límite de grano. A bajas temperaturas, la energía de activación está más cerca de la de autodifusión volumétrica. En la región intermedia, se tiene un valor alto

de la energía de activación la cual depende de la fuerza impulsora. Estos comportamientos de la velocidad de migración con la temperatura y la concentración son comparados con los resultados experimentales de Gordon y Vandermeer (1962) en la FIG. 1.5 observándose buenas concordancias.

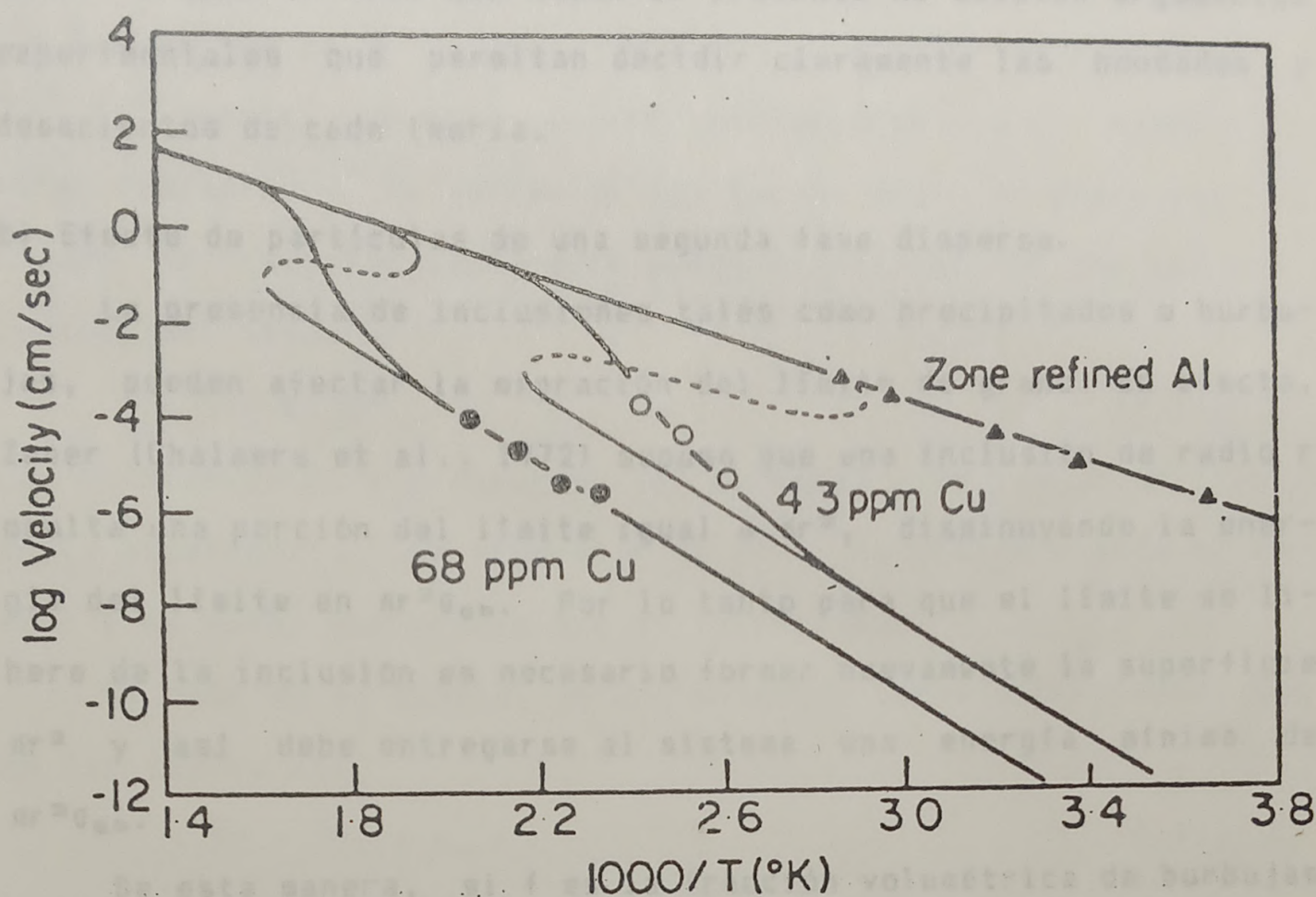


FIGURA 1.5: Variación del logaritmo de la velocidad de migración del límite de grano con la inversa de la temperatura absoluta en tres aleaciones de cobre en aluminio. Las curvas teóricas han sido calculadas a partir de la teoría de Cahn (1962). (Gordon y Vandermeer, 1966).

Las teorías citadas, están basadas en una hipótesis fuerte tal como la suposición de que la solución de impurezas en la masa del sólido es diluida. Más recientemente, Hillert y Sundman (1975) extendieron la teoría a concentraciones mayores de soluto. Posteriormente Westengen y Ryum (1978) partiendo de una base distinta a las anteriores desarrollaron una nueva teoría. Dichos autores utilizaron como premisa básica no ya el potencial de interacción soluto-límite como factor determinante sino a la dife-

1.3. Crecimiento de grano.
rencia, a través del límite, de movilidades de las diferentes especies que difunden (átomos de impurezas y solutos). Las conclusiones principales referidas a la migración en los casos extremos obtenidas por los distintos autores son, sin embargo, comunes y debe notarse que hasta el presente no existen argumentos experimentales que permitan decidir claramente las bondades y desaciertos de cada teoría.

b) Efecto de partículas de una segunda fase dispersa.

La presencia de inclusiones tales como precipitados o burbujas, pueden afectar la migración del límite de grano. En efecto, Zener (Chalmers et al., 1972) supuso que una inclusión de radio r oculta una porción del límite igual a πr^2 , disminuyendo la energía del límite en $\pi r^2 \sigma_{gb}$. Por lo tanto para que el límite se libere de la inclusión es necesario formar nuevamente la superficie πr^2 y así debe entregarse al sistema una energía mínima de $\pi r^2 \sigma_{gb}$.

De esta manera, si f es la fracción volumétrica de burbujas y $\langle r \rangle$ es el tamaño medio de las partículas, la velocidad del límite de grano estará dada por:

$$V = M (P - \alpha \sigma_{gb} f / \langle r \rangle) \quad (1.9)$$

donde el coeficiente α es del orden de 4 (Gladman, 1966).

Si se cumple que: $P < \alpha \sigma_{gb}$, el límite permanece anclado a las inclusiones. En el caso particular de las burbujas, éstas no están fijas a la matriz sino que pueden migrar. Esto hace que, si bien el límite de grano no está anclado, el movimiento se realiza controlado por la movilidad de las burbujas (Speight y Greenwood, 1964).

1.3. Crecimiento de grano.

En un material recristalizado policristalino, la energía almacenada en los límites de grano produce la migración colectiva de los límites. Este proceso de crecimiento de grano se caracteriza por un aumento gradual del tamaño medio de grano, lo cual es el resultado de la disminución del área total de los límites entre los cristales.

En general se observa experimentalmente que en metales y otras sustancias, la variación del tamaño medio de grano con el tiempo de recocido isotérmico puede expresarse por una ley potencial del tipo:

$$\bar{D} = K_n t^n \quad (1.10)$$

Las constantes K_n y n dependen del material y de las condiciones de la experiencia. La expresión (1.10) es válida cuando el tamaño D es mucho más grande que el inicial \bar{D}_0 .

Si esto no se cumple, se han ensayado otras expresiones, una de las cuales es:

$$\bar{D}^m - \bar{D}_0^m = K_m t \quad (1.11)$$

La que se reduce a (1.10) cuando $\bar{D} \gg \bar{D}_0$ con $m = 1/n$.

En el caso en que partículas de segunda fase dispersa estén presentes en la muestra, Burke propuso una cinética del tipo:

$$\frac{K t}{\bar{D}_s} = \frac{\bar{D}_0 - \bar{D}}{\bar{D}_s} + \ln \left[\frac{\bar{D}_s - \bar{D}_0}{\bar{D}_s - \bar{D}} \right] \quad (1.12)$$

donde \bar{D}_s es el tamaño medio límite de los granos.

Vemos así que en este tipo de experiencias se obtiene la velocidad de migración del límite de grano de tamaño medio. Las teorías desarrolladas en la sección anterior, sin embargo, tratan la migración de un límite, por lo que para cotejar la teoría con los experimentos es necesario relacionar ambas velocidades.

Si una muestra está compuesta por N cristales y $\Gamma_{i,j}$ representa la superficie límite entre los granos "i" y "j", la variación del volumen V_i del grano i-ésimo debido a la migración de $\Gamma_{i,j}$ es :

$$\frac{(dV_i)}{(dt)_j} = \Lambda_{i,j} \quad (1.13)$$

donde $\Lambda_{i,j}$ puede expresarse formalmente como:

$$\Lambda_{i,j} = \int_{\Gamma_{i,j}} v_L \cdot n \, ds = v_{i,j} A_{i,j} \quad (1.14)$$

v_L es la velocidad de migración tal como se expresa en los modelos de migración, n la normal a la superficie límite, $v_{i,j}$ es un promedio de v_L sobre la superficie $\Gamma_{i,j}$ de área $A_{i,j}$.

$$v_{i,j} = (1/A_{i,j}) \int v_L \cdot n \, ds \quad (1.15)$$

En base a las consideraciones precedentes se han desarrollado distintos modelos numéricos y analíticos que tienden a relacionar las constantes de la cinética, por ejemplo K_n y n con los parámetros fundamentales de la migración (M, G_{ob} , etc.). Necesariamente se deben hacer hipótesis simplificativas para resolver el problema general. La tabla 1.1 muestra las distintas elecciones de $v_{i,j}$ y $A_{i,j}$ realizadas en cada modelo.

Esta tabla muestra que los modelos recientes de Hunderi et al. (1979) y Novikov (1978) se basan en un perfeccionamiento del modelo de Hillert (1965). Sin embargo, en todos los casos las dificultades geométricas han conducido a que sólo se traten muestras policristalinas constituidas por cristales equiaxiados.

TABLA 1.1: Comparación entre los modelos de simulación del crecimiento normal de grano.

AUTOR	Λ_{1j}	V_{1j}	A_{1j}	Observaciones
Feltham (1957)	$4\pi K R_1 \ln \frac{R_1}{R^*}$	---	---	Obtienen sólo: $\frac{dR_1}{dt} = \Sigma_j \left(\frac{dR_1}{dt} \right)_j$
Hillert (1965)	$4\pi R_1^2 \alpha M G \left(\frac{1}{R^*} - \frac{1}{R_1} \right)$	---	---	
Hunderi, Ryum y Westengen (1979)	$4\pi M A_{1j} \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_j} \right)$	$4\pi M \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_j} \right)$	$\min(R_1^2, R_j^2)$ con $\Sigma_j A_{1j} = 2\pi(R_1 + R_j)^2$	
Novikov (1978)	$2M G \left(\frac{1}{R_j} - \frac{1}{R_1} \right) \alpha R_1^2 R_j^2$	---	---	No separa Λ_{1j} en V_{1j} y A_{1j}

En la mayoría de los casos sin frenado por inclusiones la cinética obtenida es del tipo (1.11) con $m = 2$. Hillert (1965) expresa el coeficiente K_2 como:

$$K_2 = 1/4 MG_{ob} \quad \text{bidimensional}$$

$$K_2 = 1/2 MG_{ob} \quad \text{tridimensional}$$

Sin embargo, Hunderi y Ryum (1981) y Novikov (1978) muestran que la constante m está comprendida en el rango entre 2,5 y 2,75. Desafortunadamente estos autores no dan una expresión para K_m .

Se obtiene además que, en los modelos sin frenado, la evolución alcanza un estado estacionario en el cual la distribución de tamaños es cuasi estacionaria. Esto significa que es posible encontrar un valor D_c tal que la distribución del tamaño reducido $d = D/D_c$ es independiente del tiempo. Las distribuciones de d obtenidas por los distintos autores difieren entre si. Feltham (1957) obtuvo una distribución logarítmica normal mientras que Hillert (1965), muestra que la distribución expresada es:

$$P(d) = (2e)^{\theta} \frac{\beta d}{(2-d)^{2+\theta}} \exp \left[-\frac{2\beta}{2-d} \right] \quad (1.16)$$

con $\beta = 2$ en dos dimensiones y $\beta = 3$ en tres dimensiones. Esta distribución se anula para $d > 2$ lo cual establece un límite máximo para el tamaño de los granos en la muestra en relación con D_c .

Los modelos numéricos de Hunderi, Ryum (1981) y Novikov (1978), obtienen curvas de distribución estacionaria con $R_c = R$ cuya expresión analítica no se muestra en los trabajos. La FIG. 1.6 muestra una comparación entre las curvas log-normal, de Hillert y de Hunderi et al. Nótese las diferencias entre dos curvas de cada modelo.

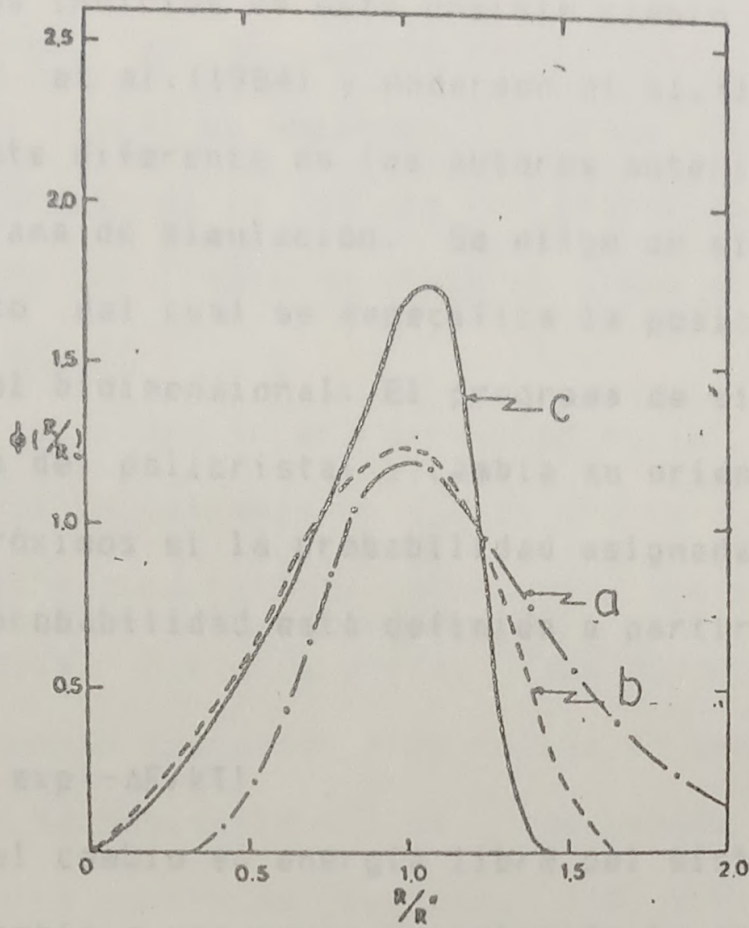


FIGURA 1.6: Comparación entre las distribuciones de tamaños. a) curva logarítmica normal; b) curva del modelo de Hillert (1965); c) curva del modelo de Hunderi et al. (1978).

Cuando se incluye el frenado por inclusiones en los modelos, no se obtienen distribuciones cuasi estacionarias y en general la cinética resulta complicada. Las curvas del tipo (1.11) y (1.12) han sido utilizadas para analizar los datos. Hunderi mostró que tanto la curva de Burke (1.12) como la propuesta por Hillert:

$$\frac{dR^2}{dt} = Ag (1 - R/R_1)^2 \quad (1.17)$$

donde A es una constante y R_1 el tamaño límite que se alcanza, no son aceptables en todo el rango de frenados.

En la mayoría de los casos, cuando el frenado es alto, se observa un estancamiento del proceso de migración.

Hillert muestra además que el frenado puede actuar de tal manera que se observe un crecimiento desmesurado de algunos granos (crecimiento anormal). Hunderi et al. por su parte sólo

obtiene algunos indicios de este posible cambio en la cinética.

Srolovitz et al. (1984) y Anderson et al. (1984) parten de un punto totalmente diferente de los autores anteriores para el diseño del programa de simulación. Se elige un sistema de coordenadas respecto del cual se especifica la posición de cada zona del policristal bidimensional. El programa de simulación elige al azar una zona del policristal y cambia su orientación por la de sus vecinos próximos si la probabilidad asignada a este salto lo permite. La probabilidad está definida a partir de una expresión del tipo:

$$P \propto \exp(-\Delta F/kT) \quad (1.18)$$

donde ΔF es el cambio en energía libre del sistema que se produciría si se cambia a una nueva orientación la zona elegida.

De esta manera la sucesiva aplicación de este criterio da como resultado una migración de los límites de grano que, de acuerdo a Srolovitz et al. simularía el crecimiento de grano. Los autores muestran que empleando esta técnica resulta una cinética del crecimiento de grano del tipo:

$$D^m(t) - D^m(0) = K_m t \quad (1.19)$$

con un exponente "m" entre 2 y 2,2.

Los resultados de la simulación muestran que la evolución cuasi estacionaria se cumple sólo aproximadamente y que la distribución $\phi(R,t)$ difiere de la logarítmica normal. También se observa que la suposición:

$$dR/dt = M (1/R - 1/R^*) \quad (1.20)$$

sólo es aproximadamente válida, ya que cada cristal de tamaño R, no sigue esta regla. En efecto, la trayectoria de cada grano en el espacio R-t no está dada por (1.20) y en general las curvas obtenidas en este espacio se cruzan.

1.4 investigaciones sobre el crecimiento de grano en hielo.
 Sin embargo, en el modelo de Srolovitz et al. (1984) y Anderson et al. (1984) se observan, ciertas limitaciones tales como la anisotropía de la energía del límite de grano y el hecho que la migración del límite de grano no sigue exactamente la ley:

$$V = M\sigma_{gb}/\rho \quad (1.21)$$

donde v es la velocidad en una dirección normal al límite y ρ es su curvatura. La anisotropía en σ_{gb} es propia del modelo de simulación y no está directamente relacionada con la energía σ_{gb} en cristales reales. Por otra parte, debe destacarse que si bien (1.21) no se cumple exactamente es válido en promedio.

El modelo de Srolovitz et. al., representa un avance respecto de los modelos continuos (Feltham, 1957 y Hillert, 1965) y de los modelos pseudo-interactivos (Hunderi et Ryum 1981 y Novikov 1978), pues permite un tratamiento más realista del proceso, sin las limitaciones enumeradas precedentemente.

1.4 Investigaciones sobre el crecimiento de grano en hielo.

Las secciones precedentes dan el marco general para el análisis de los resultados experimentales del proceso de crecimiento de grano en el hielo. A continuación se hará una presentación de los resultados obtenidos en el tema por otros autores quienes realizaron experiencias de recocido utilizando como muestras: hielo crecido en el laboratorio, hielo antártico y granizos artificiales.

Carte (1961) estudia el proceso de crecimiento de grano en láminas delgadas de hielo obtenidas de secciones de granizos y de discos de hielo preparados en el laboratorio. Realiza las investigaciones en el rango de temperaturas entre 0°C y -10°C . Sus conclusiones principales son:

a) Si el tamaño medio de grano al tiempo de recocido t ($D(t)$) es grande comparado con el tamaño inicial, la evolución de $D(t)$ puede expresarse por la ecuación (1.10). Los valores de "n" dependen de la temperatura

$n = 0,2$ a 0°C y $n = 0,04$ a -5°C

b) Las burbujas de aire no parecen inhibir el proceso de crecimiento de grano. Sin embargo, Carte señala que los primeros cambios observados aparecen en zonas libres de burbujas.

c) Los ángulos en las uniones de tres cristales tienden a ser de 120° .

Roos (1966) procede en forma análoga a Carte (1961) utilizando, como muestras de hielo, láminas policristalinas cortadas de granizos y de crecimientos realizados en el laboratorio.

El estudio está restringido al rango entre 0°C y -1°C observándose que:

a) La velocidad de crecimiento de grano no depende de pequeñas

variaciones de la temperatura cerca del punto de fusión. Esta velocidad tampoco depende del tamaño de los cristales ni de la presencia de burbujas.

b) La ley de crecimiento para tiempos de recocido menores que 3hs es la dada en (1.10) con $n = 0,04$.

Para mayores tiempos de recocido, la evolución del tamaño de grano no parece seguir la ley potencial. Sin embargo, un ajuste de los puntos experimentales arroja para "n" valores entre 0,05 y 0,15.

c) Los ángulos en la intersección de tres cristales no son siempre de 120° , aunque a medida que el proceso avanza se observa una tendencia hacia los 120° como ángulo de equilibrio. Esto parece indicar cierta isotropía en las energías interfaciales.

d) Se observa que, los cristales cuyos ejes "c" están orientados paralelos a la superficie de la lámina delgada, crecen a expensas de los otros. Más aún, en láminas delgadas preparadas de tal manera que el eje "c" de los cristales se oriente perpendicular a la lámina, la velocidad de crecimiento de grano es alrededor del 50% menor que lo observado en otros casos.

Posteriormente, Jellinek y Gouda (1969) estudian el proceso de crecimiento de grano en láminas de hielo policristalinas preparadas en el laboratorio. Realizan dos series de experiencias con: a) hielo puro (agua bidestilada) y b) hielo con 10^{-2} M de ClNa. El rango de temperaturas de trabajo abarca desde -3°C a -30°C .

Las conclusiones principales del trabajo de Jellinek y Gouda son:

a) La evolución del tamaño medio de grano puede describirse me-

diante la expresión (1.10) con $K_n = K_{n0} \exp(-Q/RT)$.

En el caso de hielo puro se obtiene:

$$n = 0,30 \quad (0,25 < n < 0,35)$$

$$K_0 = 1,56 \times 10^3 \text{ cm (días)}^{-n}$$

$$Q = 5600 \text{ cal/mol}$$

mientras que en el caso de hielo contaminado con 10^{-2} M de NaCl obtiene:

$$n = 0,25 \quad (0,23 < n < 0,27)$$

$$K_0 = 3,58 \times 10^4 \text{ cm (días)}^{-n}$$

$$Q = 7200 \text{ cal/mol}$$

Jellinek y Gouda no hacen referencia a posibles efectos que sobre la velocidad pueden tener las burbujas, inclusiones y superficies libres.

Gow (1969) estudia el proceso de crecimiento de grano utilizando como muestras, hielos antárticos extraídos de distintas profundidades. La edad del hielo a una dada profundidad se calcula suponiendo una determinada deposición de nieve anual constante de $70 \text{ kg m}^{-2} \text{ año}^{-1}$. Así, se calcula que el hielo a una profundidad de 49 m tiene una edad de 388 años, considerando también las variaciones de densidad con la profundidad ($0,32 \text{ g cm}^{-3}$ sobre la superficie a $0,65 \text{ g cm}^{-3}$ a 49 m). La temperatura se supone constante por debajo de los 10 m, e igual a -51°C .

Gow utiliza como variable representativa del tamaño medio de cristales al tamaño medio de los cincuenta cristales más grandes observados en una sección de la muestra. Sus resultados se expresan adecuadamente por la ecuación (1.19) con $m = 2$.

El análisis de sus resultados y las comparaciones con otras investigaciones realizadas con hielos de glaciares y de los casquetes polares permiten a Gow obtener una ley de Arrhenius para

el parámetro cinético $K_2(T)$:

$$K_2(T) = K_0 \exp(-Q/kT)$$

con $K_0 = 6,6 \times 10^7 \text{ mm}^2 \text{ año}^{-1} = 5,07 \text{ mm}^2 \text{ seg}^{-1}$

$$Q = 46.771 \text{ J mol}^{-1} \cong 0,5 \text{ eV}$$

Azuma e Higashi (1983) estudian el crecimiento de grano en muestras obtenidas a partir de hielos polares y crecidos en el laboratorio. La investigación la realizan en función de la temperatura de recocido (entre $-2 \text{ }^\circ\text{C}$ y $-10 \text{ }^\circ\text{C}$) y de la presión hidrostática (entre 1 atm y 500 atm).

Los resultados obtenidos muestran que en el rango de trabajo la variación del tamaño medio de grano en función del tiempo está dado por (1.11) con $m = 2$ y donde K_2 tiene una dependencia con la temperatura:

$$K_2(T) = K_0 \exp(-Q_0/kT)$$

Las experiencias a presiones de 300 y 500 atm. muestran que $Q_0 = E + pV$, donde Q_0 , E y V son la entalpía, la energía y el volumen de activación respectivamente. En este rango de presiones se obtiene:

$$E = 0,7 \text{ eV y}$$

$$V = -6,7 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol para hielos antárticos y}$$

$$V = -8,0 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol para hielos preparados en el laboratorio.}$$

Tanto las muestras de hielo antártico como las artificiales muestran una energía de activación mayor $E \cong 3,3 \text{ eV}$, a temperaturas entre -2 y $-5 \text{ }^\circ\text{C}$ y a presión atmosférica. Por debajo de $-7 \text{ }^\circ\text{C}$ la energía de activación es similar a la encontrada en las experiencias a alta presión.

Azuma e Higashi encuentran además que las pequeñas burbujas

segregadas a los límites de grano en algunas de sus muestras son responsables de una disminución en la velocidad de crecimiento de grano y del aumento de la energía de activación (para el crecimiento de grano) en los hielos antárticos.

Knight et al. (1978) destacan la influencia de los tratamientos térmicos sobre la estructura cristalina de los granizos antes de su análisis en el laboratorio. Estos autores estudian en forma cualitativa el proceso de crecimiento de grano a 0 °C y a -2.5 °C, en muestras cilíndricas crecidas en túnel de viento simulando las condiciones de crecimiento del granizo en una nube.

Knight et al. muestran que las secciones iniciales poseen gran cantidad de límites de grano de bajo ángulo (subestructuras), las cuales tienden a desaparecer con el recocido a 0 °C. Los recocidos a -2,5 °C tienen una influencia menos marcada en la estructura cristalina, lo cual según estos autores se debe a la fusión del límite de grano a 0 °C. Este proceso aceleraría la migración observándose velocidades tan altas como 1 mm/min.

Estos autores también observan que a 0 °C la estructura de burbujas se modifica produciendo una localización selectiva de las burbujas en los centros de los cristales y en los límites de grano.

Prodi y Levi (1980) evalúan los efectos del almacenamiento de acreciones cilíndricas obtenidas en túnel de viento. Cada cilindro se corta en dos secciones, una de las cuales se utiliza para determinar las condiciones cristalinas iniciales y la otra se somete a recocido a -19 °C. Las secciones se analizan mediante réplicas plásticas de cortes transversales al eje del cilindro. Los autores miden, en cada caso, el ancho w , el largo l el factor de forma $\epsilon = l/w$ y el área media de los cristales.

segregadas a los límites de grano en algunas de sus muestras son responsables de una disminución en la velocidad de crecimiento de grano y del aumento de la energía de activación (para el crecimiento de grano) en los hielos antárticos.

Knight et al. (1978) destacan la influencia de los tratamientos térmicos sobre la estructura cristalina de los granizos antes de su análisis en el laboratorio. Estos autores estudian en forma cualitativa el proceso de crecimiento de grano a 0 °C y a -2.5 °C, en muestras cilíndricas crecidas en túnel de viento simulando las condiciones de crecimiento del granizo en una nube.

Knight et al. muestran que las secciones iniciales poseen gran cantidad de límites de grano de bajo ángulo (subestructuras), las cuales tienden a desaparecer con el recocido a 0 °C. Los recocidos a -2,5 °C tienen una influencia menos marcada en la estructura cristalina, lo cual según estos autores se debe a la fusión del límite de grano a 0 °C. Este proceso aceleraría la migración observándose velocidades tan altas como 1 mm/min.

Estos autores también observan que a 0 °C la estructura de burbujas se modifica produciendo una localización selectiva de las burbujas en los centros de los cristales y en los límites de grano.

Prodi y Levi (1980) evalúan los efectos del almacenamiento de acreciones cilíndricas obtenidas en túnel de viento. Cada cilindro se corta en dos secciones, una de las cuales se utiliza para determinar las condiciones cristalinas iniciales y la otra se somete a recocido a -19 °C. Las secciones se analizan mediante réplicas plásticas de cortes transversales al eje del cilindro. Los autores miden, en cada caso, el ancho w , el largo l el factor de forma $\xi = l/w$ y el área media de los cristales.

Prodi y Levi ajustan los datos de tamaño medio de cristales en función del tiempo de recocido mediante la ley potencial $D = k t^n$. Los autores observan que los valores de n difieren de los obtenidos por Jellinek y Gouda, resultando próximos a los que midiera Roos, entre $-0,02$ y $0,15$. Muestran también que el factor de forma se reduce con el recocido y que la orientación preferencial de la acreción se mantiene luego del recocido.

Los cristales estudiados han sido tratados superficialmente y no hay modelos teóricos que permitan una evaluación de los datos experimentales.

De esta manera, la formulación de criterios y reglas, aplicables a la evaluación de las modificaciones que se producen en el granizo antes de su análisis en el laboratorio, sólo puede efectuarse en forma semi-cuantitativa y con un gran margen de incertidumbre.

Por ello resulta necesario un estudio profundo del proceso físico básico tanto desde el punto de vista teórico como experimental. Esto nos lleva a plantear las líneas de ataque del problema en la siguiente manera:

- 1°. Plantear formalmente el problema de la migración del límite de grano desde el punto de vista microscópico utilizando la termodinámica de los procesos irreversibles.
- 2°. Formulación de un nuevo modelo de simulación por computadora del crecimiento de grano que permita el tratamiento de muestras con o sin burbujas, compuestas por cristales de formas arbitrarias.
- 3°. Realización de experiencias de crecimiento de grano isotérmico en muestras de hielo crecidas en el laboratorio a partir de agua bidestilada con distinto contenido de solutos.

1.5. Intenciones del trabajo presente.

Las investigaciones realizadas sobre crecimiento de grano en hielo muestran que, hasta el presente, el conocimiento es parcial y no resulta sencillo compatibilizar todas las observaciones. Los efectos de las impurezas disueltas y las burbujas de aire no están claramente evaluados. Los problemas de tipo geométrico que se plantean a partir de las distintas formas de los cristales sólo han sido tratados superficialmente y no hay modelos teóricos que permitan una evaluación de los datos experimentales.

De esta manera, la formulación de criterios y reglas, aplicables a la evaluación de las modificaciones que se producen en el granizo antes de su análisis en el laboratorio, sólo puede efectuarse en forma semi-cuantitativa y con un gran margen de incerteza.

Por ello resulta necesario un estudio profundo del proceso físico básico tanto desde el punto de vista teórico como experimental. Esto nos lleva a plantear las líneas de ataque del problema en la siguiente manera:

- 1º. Planteo formal de la migración del límite de grano desde el punto de vista macroscópico utilizando la termodinámica de los procesos irreversibles.
- 2º. Formulación de un nuevo modelo de simulación por computadora del crecimiento de grano que permita el tratamiento de muestras con o sin burbujas, compuestas por cristales de formas arbitrarias.
- 3º. Realización de experiencias de crecimiento de grano isotérmico en muestras de hielo crecidas en el laboratorio a partir de agua bidestilada con distinto contenido de solutos.

- 4°. Realización de experiencias de recocido de granizo naturales.
- 5°. Análisis de los resultados en base a los desarrollos teóricos presentados en 1° y 2°.
- 6°. Formulación de reglas prácticas que permitan la evaluación de los cambios producidos en el granizo antes del análisis en el laboratorio. Estas reglas deben conducir necesariamente a establecer criterios operativos relacionados con la recolección, transporte y almacenamiento de los lotes de granizos a analizar.

Los capítulos siguientes contienen todo el trabajo realizado en función de los objetivos y la líneas de acción propuestas.

2. DESARROLLOS TEORICOS

Se expondrán en el presente capítulo los desarrollos teóricos realizados para una mejor comprensión de los resultados experimentales:

1º modelo de la migración del límite de grano en materiales con impurezas disueltas,

2º modelo de la simulación del crecimiento de grano en muestras bidimensionales.

2.1 Teoría de la migración del límite de grano.

La termodinámica de los procesos irreversibles brinda un marco adecuado para el tratamiento del proceso de migración del límite de grano en materiales puros o con solutos. Se describe a continuación un modelo desarrollado sobre esta base teórica.

2.1.1. Introducción

La migración de la interfaz que separa dos regiones de un mismo sólido con diferentes orientaciones cristalinas, da como resultado la disminución de la energía libre y el incremento de la entropía del sistema. Por ello es un proceso irreversible que tiende a llevar al sistema a una situación más estable.

Por ejemplo, en una barra bicristalina tal como se muestra en la FIG. 2.1, si las dos regiones A y B difieren en orientación cristalina y en energía libre por unidad de volumen, el límite de grano migrará hacia el cristal con mayor energía libre. El resultado neto es una disminución de la energía total del sistema. El proceso sólo se detendrá cuando la barra sea monocristalina con la orientación de mínima energía.

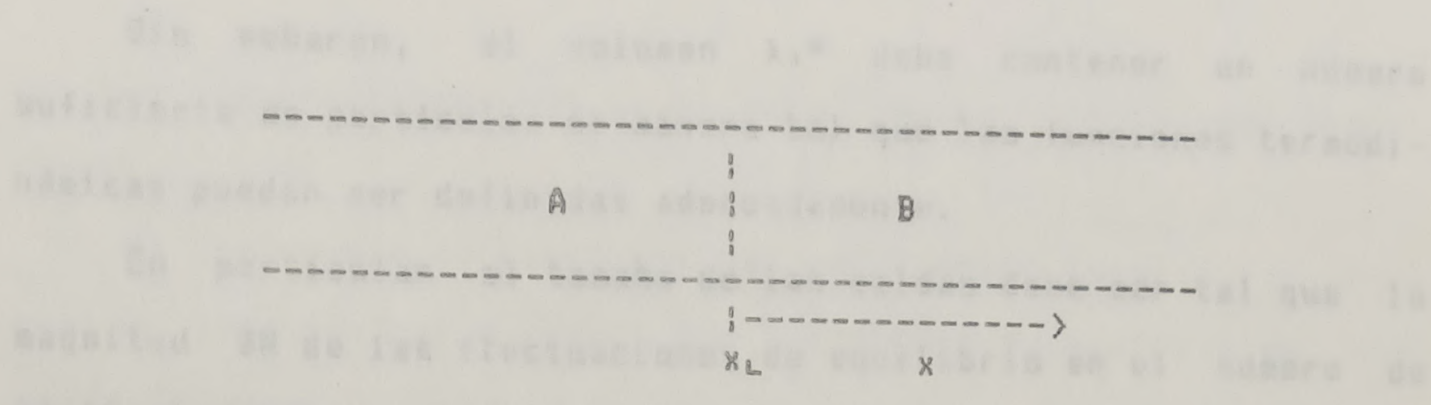


FIGURA 2.1: bicristal unidimensional.

Este proceso puede ser tratado mediante la termodinámica de los procesos irreversibles. Dicha teoría macroscópica, tal como la termodinámica de equilibrio, permite obtener resultados generales que se deben cumplir independientemente del detalle de los procesos microscópicos involucrados.

Ahora bien, la termodinámica irreversible lineal, desarrollada por Onsager y perfeccionada por de Groot, Prigogine y otros, es una aproximación adecuada para estudiar la evolución de sistemas cuyos apartamientos del equilibrio no son grandes. Por ello, resulta necesario establecer si esta aproximación es válida para el tratamiento de la migración del límite de grano.

2.1.2. Aplicabilidad de la termodinámica irreversible lineal.

Sea un sistema físico fuera del equilibrio al cual se lo ha subdividido en pequeñas celdas de volumen λ_1^3 que contienen un número $N_1(x,t)$ de partículas. Dichas celdas son suficientemente pequeñas como para que las funciones de estado fuera del equilibrio a un dado tiempo no varíen apreciablemente dentro de cada celda. Esto permite realizar una aproximación de continuo al sistema y definir para cada coordenada x un valor de la función termodinámica de interés.

Sin embargo, el volumen λ_1^3 debe contener un número suficiente de partículas de manera tal que las funciones termodinámicas puedan ser definidas adecuadamente.

En particular el tamaño de las celdas debe ser tal que la magnitud δN de las fluctuaciones de equilibrio en el número de partículas cumpla:

$$\frac{\delta N}{N_1} \ll 1 \quad (2.1)$$

Así, la cantidad $N_1(x,t)$ es un número representativo de la cantidad media de partículas dentro de la celda en (x,t) . La condición (2.1) fija el volumen mínimo de las celdas en un dado sistema.

De acuerdo a Kreuzer (1981), la termodinámica irreversible lineal es aplicable a aquellos sistemas fuera del equilibrio que preservan el "equilibrio local". La condición de equilibrio local expresa que los cambios que ocurren en una celda dada debido a los procesos de no equilibrio deben ser menores o del orden de los que se producen debido a las fluctuaciones espontáneas del equilibrio.

Si H es una magnitud termodinámica cuyas fluctuaciones espontáneas son de magnitud δH en una celda y cuya variación a lo largo de la misma celda es ΔH , la preservación del equilibrio local requiere según Kreuzer:

$$\frac{\Delta H}{H} < \frac{\delta H}{H} \ll 1 \quad (2.2)$$

En la teoría cinética clásica de un gas ideal, equilibrio local significa que en cada celda la distribución de velocidades local es la de Maxwell-Boltzmann a la presión y temperatura de la celda. Esto corresponde a la solución de la ecuación de transporte de Boltzmann para este sistema en la aproximación de orden "1"

en los apartamientos del equilibrio (Huang, 1963; de Groot, 1968).

Si se cumple la condición del equilibrio local, las funciones termodinámicas fuera del equilibrio se escriben en cada celda de manera similar a las de equilibrio. De esta manera, las funciones de estado tales como la entropía, la energía libre, etc., dependen del valor de las variables de estado en cada celda y no de los gradientes de éstas variables. Así, por ejemplo se cumple la ecuación de Gibbs localmente:

$$T ds = du + P dv - \sum_k \mu_k c_k \quad (2.3)$$

donde s , u , v y μ_k son la entropía específica, la energía interna específica, el volumen específico y el potencial químico específico del componente "k" del sistema, respectivamente, c_k es la concentración del componente "k", P es la presión y T la temperatura absoluta.

Para conocer si el equilibrio local se preserva durante la migración de un límite de grano en el caso del hielo, es necesario, en primer lugar, determinar el tamaño λ_1 de la celda adecuada. La magnitud de las fluctuaciones δN_1 del número N_1 de partículas en el volumen λ_1^3 esta dada por (Landau y Lifshitz, 1969):

$$\frac{\delta N_1}{N_1} = \left(\frac{k T \kappa_T}{\lambda_1^3} \right)^{1/2} \quad (2.4)$$

donde k es la constante de Boltzmann y κ_T es el módulo de compresibilidad isotérmica. Este último tiene un valor de:

$$\kappa_T = 1,1 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{dyn}$$

para el hielo a 0 °C (Hobbs, 1974). Si se considera una celda cúbica de arista igual a diez veces la longitud del eje "c" de la celda unidad del hielo (ver CAP. 1), se obtiene a 0 °C:

$$\frac{\delta N_1}{N_1} \approx \frac{1}{1000} \ll 1 \quad (2.5)$$

Una celda de estas dimensiones contiene aproximadamente 11.400 moléculas de agua y de acuerdo a (2.5) puede considerarse adecuada para la presente discusión.

La magnitud de las fluctuaciones de los potenciales termodinámicos tales como la energía interna U , la energía libre F , el potencial de Gibbs G , etc., es (Landau y Lifshitz, 1969):

$$(\delta U)_{S,V,N} = (\delta F)_{T,V,N} = (\delta G)_{T,P,N} = (k T^2 n C_V)^{1/2} \quad (2.6)$$

donde n es la fracción molar y C_V es el calor específico a volumen constante por mol. Para el hielo, resulta:

$$(\delta F)_{T,V,N} = 8,67 \times 10^{-12} \text{ erg} \quad (2.7)$$

Por otra parte, los cambios en la energía libre de una celda producidos por el avance del límite de grano una distancia λ_2 igual a un espaciado entre planos cristalinos, es:

$$\Delta F = \Delta f \cdot \lambda_1^2 \cdot \lambda_2 \quad (2.8)$$

donde Δf es la diferencia en energía libre por unidad entre las dos orientaciones. Si se toma como una cota máxima para Δf al calor latente de fusión, resulta:

$$\Delta F_{\max} = 1,38 \times 10^{-10} \text{ erg}$$

Esto último muestra que la energía liberada, durante la migración, dentro de una celda es mucho menor que la magnitud de las fluctuaciones espontáneas (2.7) del sistema. Por lo tanto, el proceso de migración del límite de grano preserva el equilibrio local.

Otro punto que debe ser tenido en cuenta, según Kreuzer, es el referido a los tiempos característicos involucrados en el proceso. Así, se requiere que los tiempos microscópicos sean mucho menores que los macroscópicos para que la evolución del sistema

sea cuasi-estática. En el caso de la migración, el tiempo característico macroscópico es el que tarda la interfase en moverse un espaciado λ_2 , y éste debe compararse con los tiempos correspondientes a un período de vibración de las moléculas en la red cristalina. Suponiendo las velocidades de migración más altas ($v_L \cong 1 \text{ mm/s}$), el tiempo macroscópico resulta del orden de 10^{-8} seg, mientras que el período de vibración es del orden de 10^{-14} seg.

La discusión anterior permite concluir que la termodinámica irreversible lineal es adecuada para el tratamiento del proceso de migración del límite de grano en el hielo. Aún cuando en el análisis se emplearon valores típicos para el hielo, puede mostrarse que las conclusiones son igualmente válidas para otros tipos de sólidos cristalinos tales como los metales, cristales iónicos, etc. (Machlin, 1953). Por ello, el modelo de migración del límite de grano que se presentará más adelante tiene un carácter más general.

2.1.3. Ecuaciones fundamentales

Se hará a continuación el planteo general de las ecuaciones fundamentales del sistema y de la termodinámica irreversible. El planteo se basa en el tratamiento de de Groot (1968) para sistemas continuos con difusión ordinaria, difusión térmica, reacciones químicas sin viscosidad.

2.1.3.a. Conservación de la masa.

Se considera un sistema de N componentes los cuales pueden reaccionar químicamente entre sí. En el presente caso se restringirá el número de reacciones químicas a una. De esta manera, si ρ_k es la densidad del componente k -ésimo, la ecuación de

continuidad para este elemento es:

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} = - \operatorname{div} \rho_k v_k + v_k J \quad (2.10)$$

donde v_k es la velocidad del componente k y $v_k J$ es la producción química de "k" por unidad de volumen.

Resulta conveniente para el análisis posterior definir la velocidad local del centro de masa, pues los flujos de materia y las ecuaciones de continuidad adoptan una forma más sencilla en este referencial local. La velocidad del centro de masa es:

$$v = (\sum_k \rho_k v_k) / \rho \quad (2.11)$$

donde ρ es la densidad total ($\rho = \sum_k \rho_k$).

Se define el operador derivada material:

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + v \cdot \operatorname{grad} \quad (2.12)$$

con el cual las ecuaciones de continuidad (2.10) se escriben de la siguiente manera:

$$\rho \frac{dc_k}{dt} = - \operatorname{div} J_k + v_k J \quad (2.13)$$

Los flujos baricéntricos J_k definidos como:

$$J_k = \chi_k (v_k - v) \quad (2.14)$$

cumplen que:

$$\sum_k J_k = 0 \quad (2.15)$$

Dado que la masa total del sistema se conserva, la producción química y la densidad total deben satisfacer las siguientes ecuaciones:

$$\sum_k v_k J_k = 0 \quad (2.16)$$

$$\frac{dp}{dt} + p \operatorname{div} v = 0 \quad (2.17)$$

2.1.3.b. Ecuación de las fuerzas externas

Si P es la presión y F_k es la fuerza por unidad de masa que actúa sobre el componente "k", la segunda ley de Newton se escribe:

$$\rho \frac{dv}{dt} = - \text{grad } P + \sum_k \rho_k F_k \quad (2.18)$$

en ausencia de fuerzas de tipo viscoso.

2.1.3.c. Conservación de la energía

Sea u la energía interna por unidad de masa y J_q el flujo de calor. La ecuación de balance de la energía local del sistema es:

$$\rho \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} v^2 + u \right) = - \text{div} (P v + J_q) + \sum_k F_k \cdot v_k \rho_k \quad (2.19)$$

2.1.3.d. Segundo principio

En la sección 2.1 se observa que, en un sistema que puede ser tratado con la termodinámica de los procesos irreversibles lineal, la ecuación de Gibbs (2.3) se cumple localmente fuera del equilibrio. Esto permite escribir la variación temporal de la entropía específica s como:

$$T \frac{ds}{dt} = \frac{du}{dt} + P \frac{d}{dt} (1/\rho) - \sum_k \mu_k \frac{dc_k}{dt} \quad (2.20)$$

El potencial de Gibbs específico se escribe:

$$g = \sum_k \mu_k c_k = u - Ts + P (1/\rho) \quad (2.21)$$

Nótese que la expresión (2.20) implica que la entropía específica no depende explícitamente de las coordenadas, sino que su variación espacial se debe a las variaciones de u , ρ y c_k .

2.1.3.e. Balance de entropía

La variación de la energía interna puede obtenerse a partir de (2.19) haciendo uso de (2.18) y (2.16), con lo cual resulta:

$$\rho \frac{du}{dt} = -P \operatorname{div} v - \operatorname{div} J_q + \sum_k F_k J_k \quad (2.22)$$

Entonces, la ecuación (2.20) se puede reescribir con la ayuda de (2.15) y (2.22), de la siguiente manera:

$$\rho \frac{ds}{dt} = - \operatorname{div} \left(\frac{J_q - \sum_k \mu_k J_k}{T} \right) + \frac{1}{T} [J_q X_u + \sum J_k X_k + \Lambda J] \quad (2.23)$$

donde

$$X_u = - (1/T) \operatorname{grad} T \quad (2.24)$$

$$X_k = F_k - T \operatorname{grad} (\mu_k / T) \quad (2.25)$$

$$\Lambda = \sum_k \mu_k v_k \quad (2.26)$$

Las magnitudes X_u , X_k y Λ se denominan fuerzas termodinámicas o afinidades.

La ecuación (2.23) es una ecuación de balance para s y expresa que el cambio en la entropía local específica se debe a la divergencia de un flujo J_s ,

$$J_s = \frac{1}{T} (J_q - \sum_k \mu_k J_k) \quad (2.27)$$

y a una fuente local de entropía con una intensidad G :

$$G = \frac{1}{T} [J_q X_u + \sum J_k X_k + \Lambda J] \quad (2.28)$$

Si en vez de utilizar la entropía específica s , se emplea la entropía por unidad de volumen s_v , la ecuación (2.23) con (2.27) y (2.28), se modifica de la siguiente manera:

$$\frac{\partial s_v}{\partial t} = - \operatorname{div} (J_s + s_v v) + \sigma \quad (2.29)$$

Esta ecuación es similar a (2.23) pero se añade un término convectivo a J_s .

La variación temporal de la entropía total S del sistema que ocupa un volumen V y está acotado por una superficie fija Σ se puede hallar a partir de la integración de (2.29). Así,

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dt} &= - \int_{\Sigma} (J_s + s_v v) \cdot \hat{n} dS + \int_V \sigma dV = \\ &= \frac{dS_e}{dt} + \frac{dS_i}{dt} \end{aligned} \quad (2.30)$$

En (2.30) se pueden distinguir dos términos que contribuyen a la variación de la entropía: uno debido a la interacción del sistema con el exterior (dS_e/dt) y otro proveniente de los procesos internos del sistema (dS_i/dt). En el caso de un sistema aislado la primera contribución es cero y teniendo en cuenta que:

$$dS \geq dQ/T, \quad (2.31)$$

donde dQ es el calor suministrado del exterior, se observa que:

$$\sigma dV \geq 0 \quad (2.32)$$

La termodinámica irreversible requiere que la cantidad σ sea siempre mayor o igual a cero, cualesquiera sean los procesos que tienen lugar dentro de un sistema.

2.1.3.f. Ecuaciones fenomenológicas y relaciones de Onsager

Las fuerzas termodinámicas o afinidades son las responsables de los flujos que se producen en un sistema fuera del equilibrio. Por lo cual estos flujos deben depender de las fuerzas. En el caso de la termodinámica irreversible lineal las relaciones que ligán los flujos con las fuerzas deben ser lineales. Esto da lu-

gar a las llamadas ecuaciones fenomenológicas:

$$J_1 = \sum_k L_{1k} X_k + L_{1u} X_u \quad (2.33)$$

$$J_q = \sum_k L_{uk} X_k + L_{uu} X_u \quad (2.34)$$

$$J = L \Lambda \quad (2.35)$$

Los coeficientes de las fuerzas se denominan coeficientes fenomenológicos. Nótese que J depende únicamente de Λ y no de las restantes fuerzas. Esto se debe a la naturaleza escalar de J y la vectorial de las X ; una fuerza vectorial no puede dar lugar a un flujo escalar (teorema de Curie).

Los coeficientes fenomenológicos no son todos independientes sino que cumplen determinadas relaciones llamadas relaciones recíprocas de Onsager. Estas relaciones expresan que los coeficientes cruzados son iguales, es decir:

$$L_{1k} = L_{k1} \quad \text{y} \quad L_{1u} = L_{u1} \quad (2.36)$$

Las relaciones recíprocas de Onsager son una consecuencia del principio de reversibilidad microscópica. Las expresiones (2.36) están asociadas a los llamados efectos cruzados tales como la termodifusión o los efectos termoeléctricos.

Por otra parte, la condición de que la forma cuadrática σ en X sea definida positiva requiere que los coeficientes fenomenológicos cumplan las siguientes desigualdades:

$$L_{11} \geq 0 \quad L_{uu} \geq 0 \quad \text{y} \quad L \geq 0 \quad (2.37)$$

$$L_{11} L_{kk} - L_{1k} L_{k1} \geq 0 \quad L_{11} L_{uu} - L_{1u} L_{u1} \geq 0 \quad (2.38)$$

Por último es necesario agregar que la contribución (dS_1/dt) puede escribirse también como el producto de fuerzas por flujos asociados los cuales verifican relaciones fenomenológicas y de Onsager similares a las mostradas arriba.

2.1.4. Modelo de migración del límite de grano

Sea una barra bicristalina de largo L tal como se indica en la FIG. 2.1', la cual es mantenida a una temperatura constante T . El límite de grano separa las dos regiones con distintas orientaciones cristalinas las que poseen diferentes valores de la energía libre específica. Es precisamente esta diferencia en energía libre específica la que impulsa al límite a migrar, disminuyendo la energía libre total del sistema.

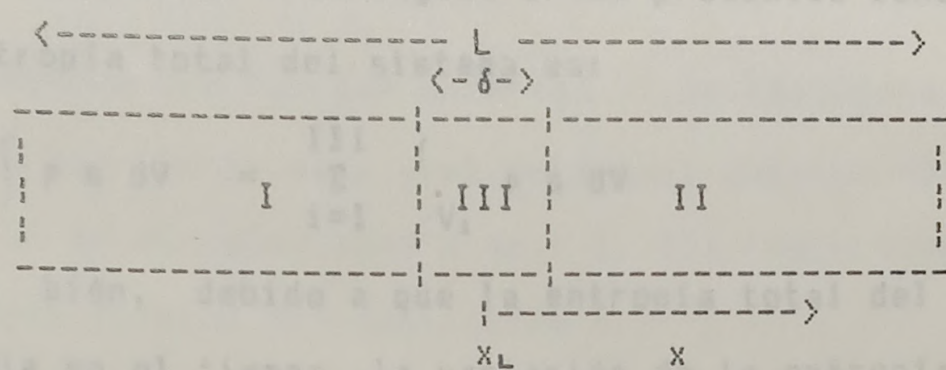


FIGURA 2.1': representación esquemática de las distintas zonas del sistema discontinuo bicristal unidimensional.

El material del sistema bajo consideración consiste en una sustancia base que se distinguirá por el subíndice "1", y un soluto con una concentración $c_{2,0}$ lejos del límite e igual en ambas orientaciones.

Se pueden distinguir tres zonas interactuantes en este sistema:

I y II, son las zonas de la barra con distinta orientación excluyendo la zona del límite donde los gradientes de las variables termodinámicas son nulos. Estas zonas tienen características homogéneas.

III, la zona del límite donde ocurren los procesos de transporte y difusión, por lo cual los gradientes son distintos de cero. Sin embargo, se requiere que las variables termodinámicas locales y

2.1.4. Modelo de migración del límite de grano

Sea una barra bicristalina de largo L tal como se indica en la FIG. 2.1', la cual es mantenida a una temperatura constante T . El límite de grano separa las dos regiones con distintas orientaciones cristalinas las que poseen diferentes valores de la energía libre específica. Es precisamente esta diferencia en energía libre específica la que impulsa al límite a migrar, disminuyendo la energía libre total del sistema.

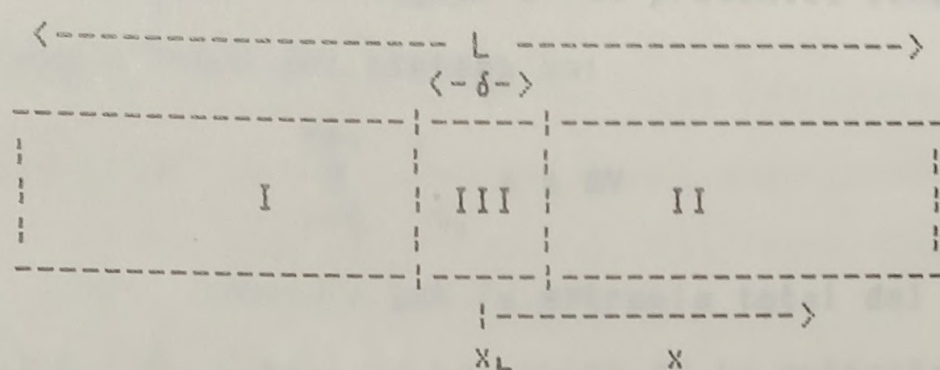


FIGURA 2.1': representación esquemática de las distintas zonas del sistema discontinuo bicristal unidimensional.

El material del sistema bajo consideración consiste en una sustancia base que se distinguirá por el subíndice "1", y un soluto con una concentración $c_{2,0}$ lejos del límite e igual en ambas orientaciones.

Se pueden distinguir tres zonas interactuantes en este sistema:

I y II, son las zonas de la barra con distinta orientación excluyendo la zona del límite donde los gradientes de las variables termodinámicas son nulos. Estas zonas tienen características homogéneas.

III, la zona del límite donde ocurren los procesos de transporte y difusión, por lo cual los gradientes son distintos de cero. Sin embargo, se requiere que las variables termodinámicas locales y

La ecuación precedente es una consecuencia del primer prin-
 totales no dependan explícitamente del tiempo. El ancho de esta
 zona I es mucho menor que el ancho de la barra.

La subdivisión propuesta sugiere la denominación de sistema
 discontinuo en contraposición a los sistemas continuos cuyo tra-
 tamiento se delineó en la sección precedente.

Este sistema puede tratarse mediante el formalismo desarro-
 llado por De Groot y Mazur (1963). En lo que seguirá se hará uso
 del citado formalismo restringido a las presentes condiciones.

La entropía total del sistema es:

$$S = \int p s dV = \sum_{i=I}^{III} \int_{V_i} p s dV \quad (2.39)$$

Ahora bien, debido a que la entropía total del subsistema
 III no varía en el tiempo, la variación de la entropía S contiene
 sólo las contribuciones de los subsistemas I y II. En la varia-
 ción de S pueden distinguirse dos términos según sean sus causas:

- a) una contribución externa S_e correspondientes a los intercam-
 bios de calor con la fuente a temperatura T
- b) una interna S_i debida a los procesos que ocurren dentro de
 cada subsistema.

De esta manera, la variación de la entropía total se expresa
 como:

$$\frac{dS_e}{dt} = \frac{dS_e^I}{dt} + \frac{dS_e^{II}}{dt} \quad (2.40)$$

$$\frac{dS_i}{dt} = \frac{dS_i^I}{dt} + \frac{dS_i^{II}}{dt} \quad (2.41)$$

La contribución externa puede escribirse como:

$$\frac{dS_e}{dt} = \frac{1}{T} \sum_{I}^{II} \frac{d_e Q}{dt} = \frac{1}{T} \sum_{I}^{II} \left(\frac{d_e U}{dt} + p_e \frac{d_e V}{dt} \right) \quad (2.42)$$

La ecuación precedente es una consecuencia del primer principio y expresa el intercambio de calor y trabajo con el exterior.

La contribución interna es:

$$G_{tot} = \frac{d_1 S^I}{dt} + \frac{d_1 S^{II}}{dt} = \sum_{\alpha=I,II} \frac{1}{T^\alpha} \left[\frac{d_1 U^\alpha}{dt} - \left(\mu_1^\alpha \frac{d_1 M_1^\alpha}{dt} + \mu_2^\alpha \frac{d_1 M_2^\alpha}{dt} \right) \right] \quad (2.43)$$

para el sistema sin fuerzas externas y sin reacciones químicas, donde M_k^α y μ_k^α son la masa y el potencial químico del componente k ($k = 1, 2$) en el subsistema α ($\alpha = I, II$) respectivamente, y U^α es la energía interna del subsistema α .

Se definen los siguientes flujos y fuerzas:

$$j_k = - \frac{d_1 M_k^I}{dt} = \frac{d_1 M_k^{II}}{dt} \quad (2.44)$$

$$j_u = - \frac{d_1 U^I}{dt} = \frac{d_1 U^{II}}{dt} \quad (2.45)$$

$$x_k = - \Delta \left(\frac{\mu_k}{T} \right) \quad (2.46)$$

$$x_u = - \Delta \left(\frac{1}{T} \right) \quad (2.47)$$

En el presente caso el sistema es isotérmico, por lo cual se anula el término en energía interna y así, la producción total de entropía se escribe como:

$$G_{tot} = j_1 x_1 + j_2 x_2 \quad (2.48)$$

Si se tiene en cuenta que la diferencia de potencial químico puede expresarse como:

$$\Delta \mu_k = \frac{1}{\rho_k} \frac{\Delta p}{T} + \frac{(\Delta \phi_k)_{T,p}}{T} \quad (k=1,2) \quad (2.49)$$

y que la relación de Gibbs-Dunhem es:

$$c_1 (\Delta \mu_1)_{T,p} + c_2 (\Delta \mu_2)_{T,p} = 0 \quad (2.50)$$

la ecuación (2.48) puede reescribirse de la siguiente manera:

$$G_{tot} = (1/T) [- j_1' (\Delta \mu_1)_{T,p} - j_v \Delta p] \quad (2.51)$$

Se han definido los nuevos flujos:

$$j_1' = j_1 - (c_1/c_2) j_2 \quad (2.52)$$

$$j_v = (j_1/\rho_1) + (j_2/\rho_2) \quad (2.53)$$

El flujo j_1' es proporcional a la diferencia entre los volúmenes de los componentes transportados a través del subsistema III, mientras que el flujo j_v es directamente proporcional al volumen total que atraviesa el subsistema III por unidad de tiempo.

La expresión (2.51) muestra, al igual que (2.28), que la variación de la entropía G_{tot} se escribe como suma de productos de flujos por fuerzas. En este caso también es posible escribir las ecuaciones fenomenológicas para los flujos y las correspondientes relaciones recíprocas de Onsager. De esta manera:

$$j_1' = - \Lambda_{11} [(\Delta \mu_1)_{T,p} / T] - \Lambda_{1v} (\Delta p / T) \quad (2.54)$$

$$j_v = - \Lambda_{v1} [(\Delta \mu_1)_{T,p} / T] - \Lambda_{vv} (\Delta p / T) \quad (2.55)$$

con $\Lambda_{11} > 0$, $\Lambda_{vv} > 0$ y $\Lambda_{v1} = \Lambda_{1v}$.

De Groot y Mazur demuestran que los coeficientes fenomenológicos "Λ" pueden escribirse, en este caso, en función del coeficiente fenomenológico del caso continuo L_{11} de la siguiente manera:

$$\Lambda_{11} = (1/c_2)^2 L_{11} A / l \quad (2.56)$$

$$\Lambda_{1v} = \Lambda_{v1} = (1/c_2) \left(\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2} \right) L_{11} A/l \quad (2.57)$$

$$\Lambda_{vv} = \left(\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2} \right)^2 L_{11} A/l + \delta T \quad (2.58)$$

donde ρ_1 y ρ_2 son las densidades de solvente y soluto respectivamente, A es el área transversal de la barra, L_{11} el valor medio del coeficiente L_{11} dentro de la región III y δ es una constante relacionada con la movilidad de las partículas en la zona III. En el tratamiento que realizan De Groot y Mazur, la constante δ es proporcional a la viscosidad de un líquido que pasa a través de la zona III considerada como un capilar de largo l y sección A .

En el caso del presente sistema el flujo j_1' se anula. En efecto, se obtiene que:

$$j_1' = - \frac{dM_1^x}{dt} + \frac{c_1}{c_2} \frac{dM_2^x}{dt} = - \rho_1 \frac{dV^x}{dt} + \frac{\rho_1}{\rho_2} \rho_2 \frac{dV^x}{dt} = 0 \quad (2.59)$$

Por lo tanto:

$$(\Delta\mu_1)_{T,P} = - \frac{\Lambda_{1v}}{\Lambda_{11}} \Delta p = - c_2 \left(\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2} \right) \Delta p \quad (2.60)$$

Introduciendo la ecuación (2.60) en (2.55), y haciendo uso de (2.56) (2.57) y (2.58), resulta:

$$j_v = - \delta \Delta p \quad (2.61)$$

El flujo volumétrico j_v depende solamente de Δp a través de la constante δ .

La cantidad Δp puede calcularse utilizando el hecho que:

$$\rho_1 \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial x} \right)_T + \rho_2 \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial x} \right)_T = \frac{\partial p}{\partial x} \quad (2.62)$$

Si se supone que ρ_1 es constante y que el potencial químico de la

especie 2 se escribe como:

$$\mu_2 = \mu_2^0 + E(x) \quad (2.63)$$

donde $E(x)$ es la energía de interacción del soluto con el límite de grano la cual depende de la distancia del punto x al límite de grano, resulta:

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \rho_1 \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p} \right) \frac{\partial p}{\partial x} + \rho_1 \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x} \right)_{T,P,P} + \quad (2.64)$$

$$+ \rho_2 \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial p} \right) \frac{\partial p}{\partial x} + \rho_2 \left(\frac{\partial E}{\partial x} \right) + \rho_2 \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial c_2} \right) \frac{\partial c_2}{\partial x}$$

Se ha supuesto que μ_1 no depende de c_2 . La derivada parcial del potencial químico respecto de la presión es igual a la inversa de la densidad del componente, por lo tanto resulta finalmente:

$$\frac{\partial p}{\partial x} = - \rho_1 \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x} \right)_{T,P} - \rho_2 \left(\frac{\partial E}{\partial x} \right) - \rho_2 \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial c_2} \right) \frac{\partial c_2}{\partial x} \quad (2.65)$$

Por lo tanto, la variación de presión Δp puede calcularse como :

$$\Delta p = \int_I^{II} \left(\frac{\partial p}{\partial x} \right) dx = - \rho_1 (\Delta \mu_1) - \int_I^{II} \rho_2 \frac{\partial E}{\partial x} dx \quad (2.66)$$

ya que la integral que contiene el gradiente de c_2 se anula pues el integrando es una diferencial exacta en c_2 , y se ha supuesto que $c_2^I = c_2^{II}$.

Por otra parte el flujo j_v está relacionado con la velocidad del límite de grano mediante la expresión:

$$j_v = -2 A v_L \quad (2.67)$$

Así, la velocidad del límite de grano es proporcional a la diferencia de presión de acuerdo a (2.61), por lo tanto:

$$v_L = \frac{\delta}{2A} \left[\Delta G^\circ + \int p_2 \left(\frac{\partial E}{\partial x} \right) dx \right] =$$

$$= \frac{\delta}{2A} \left[\Delta G^\circ - P_d \right] \quad (2.68)$$

donde se ha definido la fuerza de arrastre debido a la presencia del soluto como:

$$P_d = - \left[\int p_2 \left(\frac{\partial E}{\partial x} \right) dx \right] \quad (2.69)$$

2.1.5. Discusión

La expresión (2.68) muestra que en ausencia de soluto el límite de grano se mueve con velocidad constante bajo la acción de la fuerza impulsora ΔG° provista por la diferencia de energías libres específicas de las dos orientaciones. Por ejemplo, si $\mu_1 > \mu_2$ la diferencia ΔG° es positiva y por consiguiente la velocidad es también positiva. El límite de grano avanza hacia la región de mayor energía libre, disminuyendo la energía libre total del sistema.

La presencia de soluto afecta la velocidad de migración disminuyendo la fuerza impulsora disponible. Si se supone que la energía $E(x)$ es simétrica alrededor del límite de grano, el soluto se distribuirá en forma simétrica cuando el límite no migre y la fuerza de arrastre P_d será nula. Si se produce la migración a baja velocidad, el perfil de concentración quedará ligeramente rezagado detrás del límite. Si la velocidad v_L es positiva, habrá más contenido de soluto donde las fuerzas $(-\partial E/\partial x)$ son positivas (detrás del límite) que donde son negativas (delante del límite). Por lo tanto P_d resulta positiva y se reduce la fuerza impulsora total.

Es interesante destacar que en el presente caso puede definirse la movilidad del límite si se considera que la fuerza impulsora total P se escribe como:

$$P = [\Delta G^\circ - P_d] \quad (2.70)$$

Así, la ecuación (2.68) se reescribe en la forma clásica:

$$v_L = M P \quad (2.71)$$

con $M=(\delta/2A)$ la movilidad del límite de grano.

La movilidad definida aquí no depende explícitamente de v_L y P . Sin embargo, la dependencia de M de los parámetros fundamentales del material sólo puede hallarse a través de una teoría estadística microscópica del límite de grano. De todos modos el resultado encontrado es una condición necesaria que debe satisfacer la migración del límite de grano en un material con un soluto.

El modelo teórico propuesto es sólo una aplicación de la termodinámica de los procesos irreversibles a un sistema simple mantenido a una temperatura constante. Tanto las ecuaciones de difusión de soluto como el comportamiento general del sistema pueden ser tratados en forma clara y precisa con este formalismo. Cabe agregar, que una extensión del presente modelo a casos no isotérmicos, no estacionarios y/o con otras interacciones externas puede realizarse también en este marco dada la generalidad de la teoría.

Por último es interesante destacar que el presente modelo contiene a los modelos de Cahn y de Hillert y Sundman en el caso estacionario. Más precisamente la expresión (2.69) para la fuerza de arrastre del soluto es análoga a la obtenida por Cahn. Sin embargo, en los modelos mencionados no aparece en forma sencilla

una posible definición de la movilidad del límite de grano tal como resulta del presente planteo de la migración.

2.2. Modelo de simulación del crecimiento de grano.

Los modelos de simulación permiten realizar estudios de ciertos procesos cuyos comportamientos no pueden ser tratados analíticamente o bien sus expresiones analíticas sólo pueden obtenerse en algunos casos particulares.

Sin embargo, debe destacarse que los resultados de las simulaciones no pueden usarse como demostración de comportamientos generales sino como una muestra de las tendencias posibles de la evolución del sistema. De todos modos, los modelos de simulación proveen una herramienta útil para el tratamiento de ciertos procesos físicos.

En el capítulo 1 se expusieron los distintos modelos de simulación que se han desarrollado para el tratamiento del crecimiento de grano. Se mostró que salvo el modelo de Srolovitz et al. (1984), los restantes tratan sólo el proceso en forma promedio y requieren que la forma de los granos sea aproximadamente equiaxiada. Esta última restricción hace que, muestras policristalinas compuestas por cristales de formas irregulares (p.ej. granizos, aleaciones, etc.), no puedan ser consideradas adecuadamente. Por ello, se ha desarrollado una herramienta de simulación que será empleada en la evaluación de los resultados experimentales y que puede ser aplicada a otros estudios en distintos materiales donde se requiera conocer la evolución de la microestructura sujeta a fuerzas de tipo capilar.

Cabe destacar que el modelo que se propone a continuación difiere del desarrollado por Srolovitz et al. (1984) en su funda-

una posible definición de la movilidad del límite de grano tal como resulta del presente planteo de la migración.

2.2. Modelo de simulación del crecimiento de grano.

Los modelos de simulación permiten realizar estudios de ciertos procesos cuyos comportamientos no pueden ser tratados analíticamente o bien sus expresiones analíticas sólo pueden obtenerse en algunos casos particulares.

Sin embargo, debe destacarse que los resultados de las simulaciones no pueden usarse como demostración de comportamientos generales sino como una muestra de las tendencias posibles de la evolución del sistema. De todos modos, los modelos de simulación proveen una herramienta útil para el tratamiento de ciertos procesos físicos.

En el capítulo 1 se expusieron los distintos modelos de simulación que se han desarrollado para el tratamiento del crecimiento de grano. Se mostró que salvo el modelo de Srolovitz et al. (1984), los restantes tratan sólo el proceso en forma promedio y requieren que la forma de los granos sea aproximadamente equiaxiada. Esta última restricción hace que, muestras policristalinas compuestas por cristales de formas irregulares (p.ej. granizos, aleaciones, etc.), no puedan ser consideradas adecuadamente. Por ello, se ha desarrollado una herramienta de simulación que será empleada en la evaluación de los resultados experimentales y que puede ser aplicada a otros estudios en distintos materiales donde se requiera conocer la evolución de la microestructura sujeta a fuerzas de tipo capilar.

Cabe destacar que el modelo que se propone a continuación difiere del desarrollado por Srolovitz et al. (1984) en su funda-

mentación y procedimiento operativo. En efecto, el presente modelo está basado sólo en argumentos de tipo geométrico que tienden a resolver la ecuación de migración del límite de grano de manera determinista, mientras que el propuesto por los citados autores es fundamentalmente estadístico y emplea métodos de cálculo de tipo Monte Carlo. Tal como se verá en la Sección 2.3, la base del presente modelo permite comparar en forma directa los resultados experimentales con los simulados por computadora. Tal comparación no sería factible con el modelo de Srolovitz et al..

2.2.1. Algoritmo de simulación de la migración de un límite de grano.

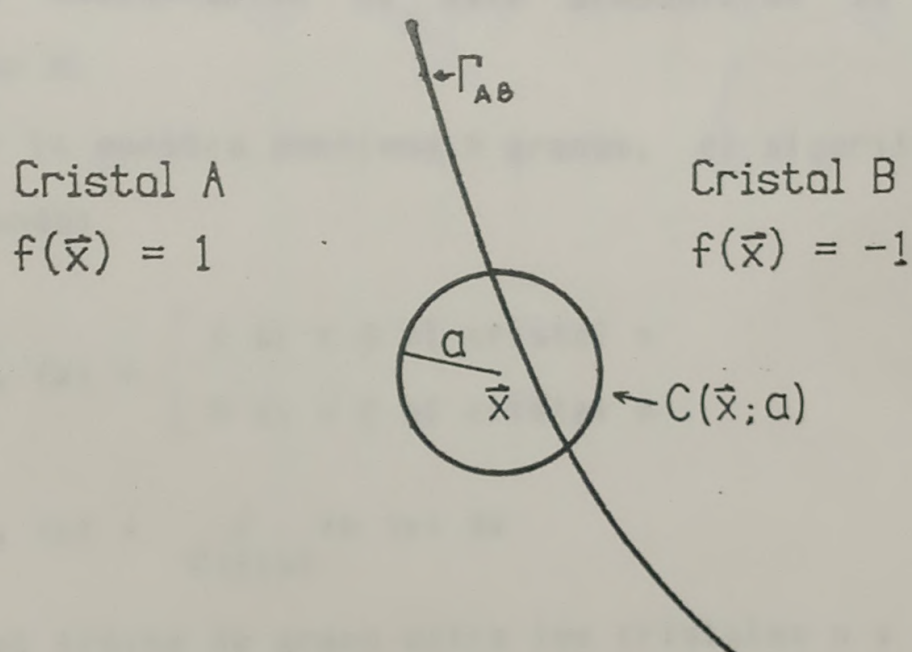


FIGURA 2.2: Límite de grano entre los cristales A y B, y área circular de integración $C(x;a)$.

Sea un bicristal bidimensional tal como se muestra en la FIG. 2.2. Sea Γ_{AB} la curva límite de grano entre los cristales A y B. Se definen las siguientes funciones de la coordenada x :

$$f(x) = \begin{cases} 1 & \text{si } x \in A \\ -1 & \text{si } x \in B \\ 0 & \text{si } x \in A \text{ y } x \in B. \end{cases} \quad (2.72)$$

$$F(x) = \int_{C(x;a)} f(x) dx \quad (2.73)$$

donde $C(x;a)$ denota el círculo de radio a centrado en el punto x .

La curva Γ_{AB} definida por:

$$\Gamma_{AB} = \{ x / F(x) = - \alpha f(x) \}$$

representa una solución en primer orden en a/p del problema de evolución del límite de grano Γ_{AB} luego de un intervalo $\Delta t = a^2/6M\gamma$ si la ecuación de movimiento es:

$$v = - \frac{M \sigma_{GB}}{p} \pm \sigma_{GB} Z \quad (2.74)$$

donde $Z = - (3\alpha/2a^3)$ es el arrastre por inclusiones, y el signo \pm indica que el arrastre está siempre opuesto al movimiento del límite tal como una fuerza de roce.

La demostración de esta proposición se detalla en el Apéndice A.

Si la muestra contiene N granos, el algoritmo se generaliza definiendo:

$$f_n(x) = \begin{cases} 1 & \text{si } x \in \text{al cristal } n \\ 0 & \text{si } x \notin \text{al cristal } n \end{cases} \quad (2.75)$$

$$F_n(x) = \int_{C(x;a)} f_n(x) dx \quad (2.76)$$

donde el límite de grano entre los cristales n y m está representado por la curva Γ_{nm} . La evolución del sistema está dado por el conjunto de puntos:

$$\Gamma_{nm} = \{ x / F_n(x) - F_m(x) = - \alpha (f_n(x) - f_m(x)) \} \quad (2.77)$$

2.2.2. Implementación en computadora.

El policristal bidimensional cuya evolución se desea establecer se representa por una matriz entera $A(i,j)$. Los índices i,j son las coordenadas enteras de cada zona de la muestra (ver FIG. 2.3) y el valor $A(i,j)$ es un número entero que caracteriza y distingue cada cristal.

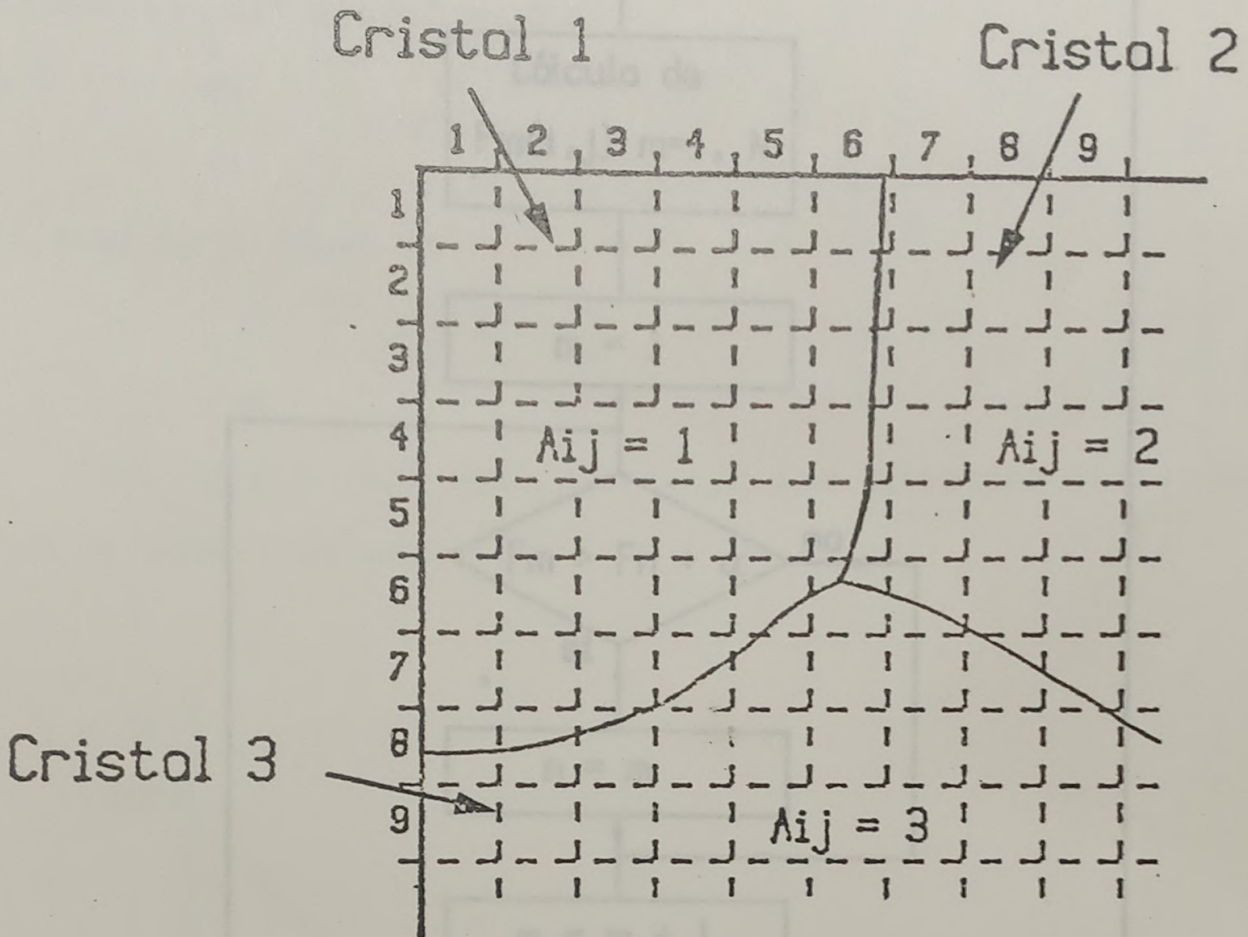
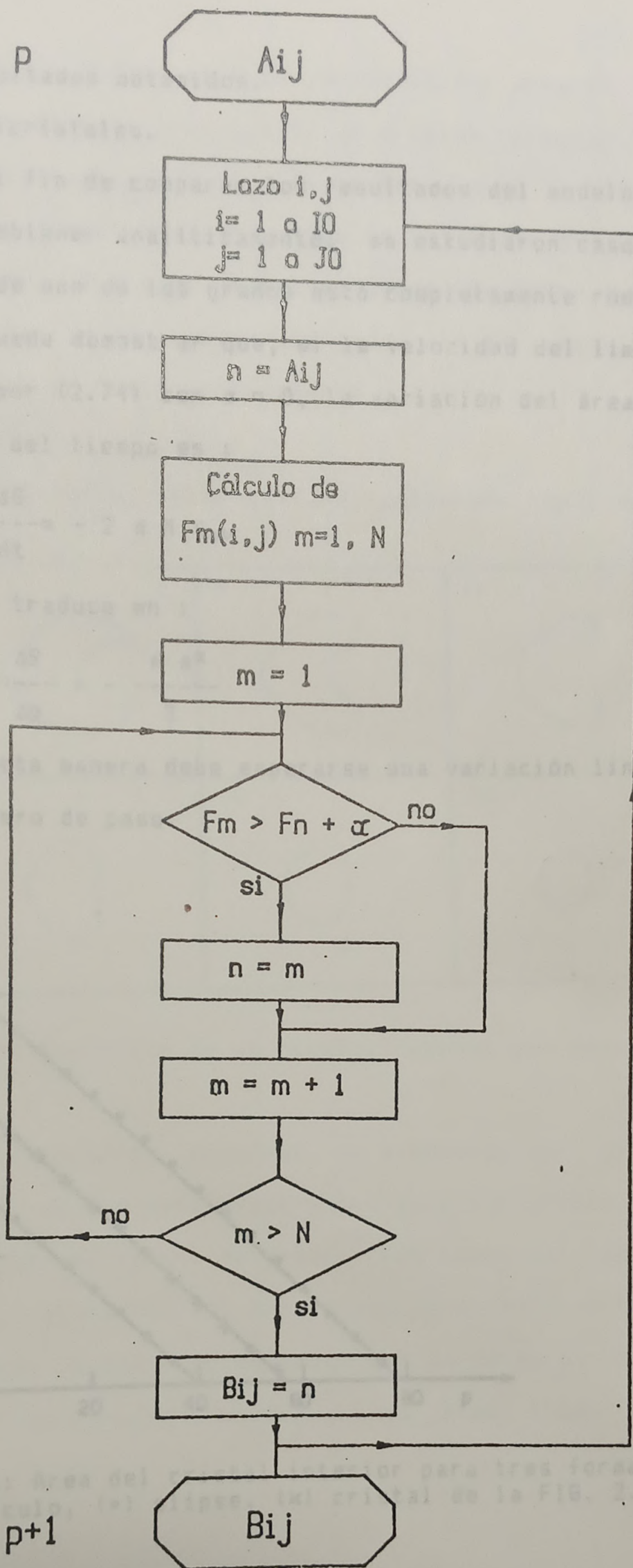


FIGURA 2.3: Representación de un policristal por medio de la matriz A_{ij} .

El diagrama de flujo del programa de simulación se detalla para un paso completo correspondiente a $\Delta t = a^2 / 6M_0 \sigma_b$, en la FIG. 2.4.

La aplicación sucesiva del algoritmo proporciona los distintos pasos en la evolución del policristal.

* Paso No.: p



* Paso No.: p+1

FIGURA 2.4: Diagrama de flujo para un paso de la simulación

2.2.3. Resultados obtenidos.

2.2.3.1. Bicristales.

Con el fin de comparar los resultados del modelo con los que se pueden obtener analíticamente, se estudiaron casos de bicristales donde uno de los granos está completamente rodeado por el otro. Se puede demostrar que, si la velocidad del límite de grano está dada por (2.74) con $\alpha = 0$, la variación del área del cristal en función del tiempo es :

$$\frac{dS}{dt} = - 2 \pi M \sigma_{gb} \quad (2.78)$$

lo cual se traduce en :

$$\frac{\Delta S}{\Delta p} = - \frac{\pi a^2}{3} \quad (2.79)$$

De esta manera debe esperarse una variación lineal del área con el número de paso.

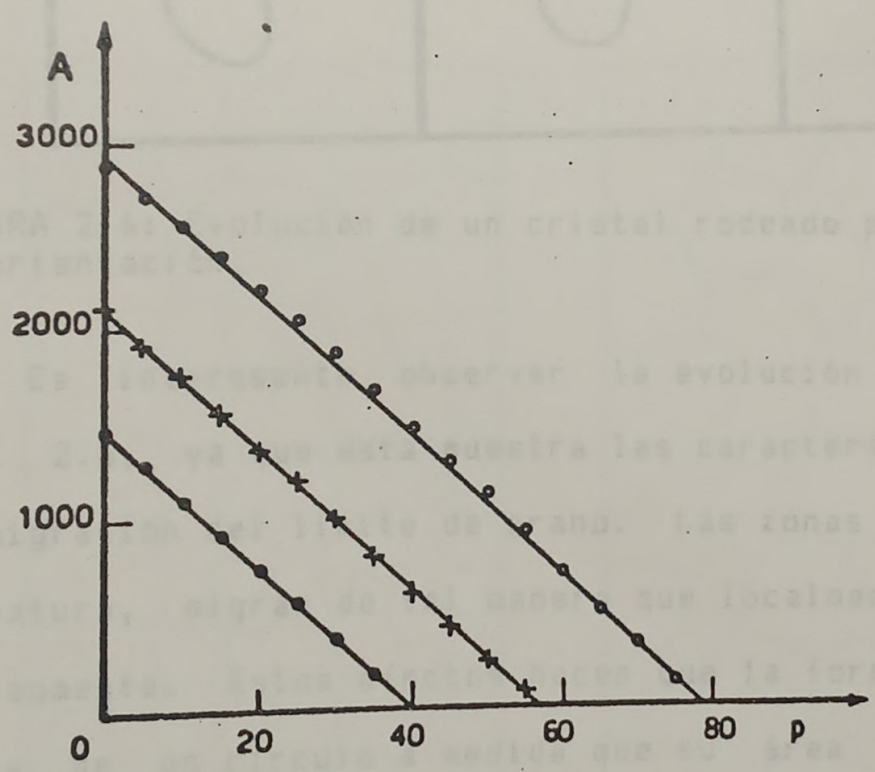


FIGURA 2.5: Area del cristal interior para tres formas iniciales: (o) círculo, (•) elipse, (x) cristal de la FIG. 2.6 .

La FIG. 2.5 muestra la variación del área en función del número de paso para tres casos: un cristal circular, uno elíptico y otro irregular cuya evolución se observa en la FIG. 2.6. Las evoluciones fueron realizadas con un valor $a = 6$.

La FIG. 2.5 muestra que en todos los casos las rectas que mejor aproximan los puntos obtenidos son paralelas. El valor de la pendiente en todos los casos es

$$m = 35,6$$

que está próximo al valor $m = 37,7$ calculado empleando (2.79).

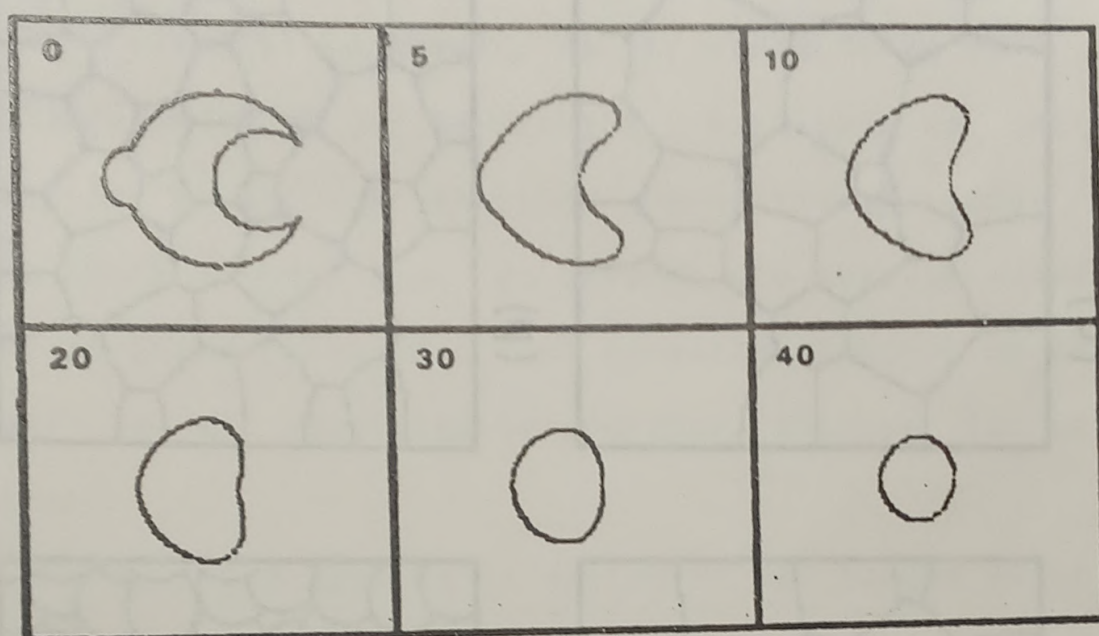
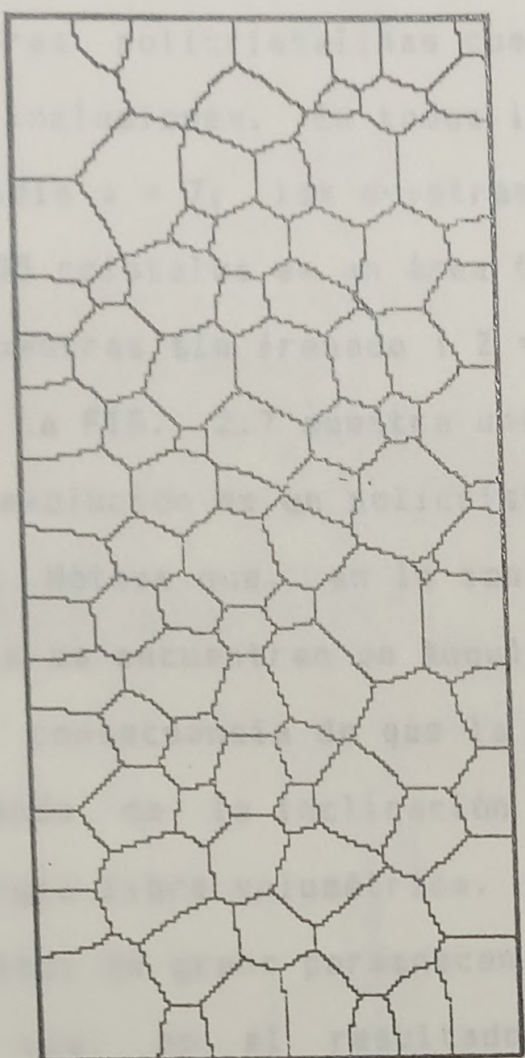
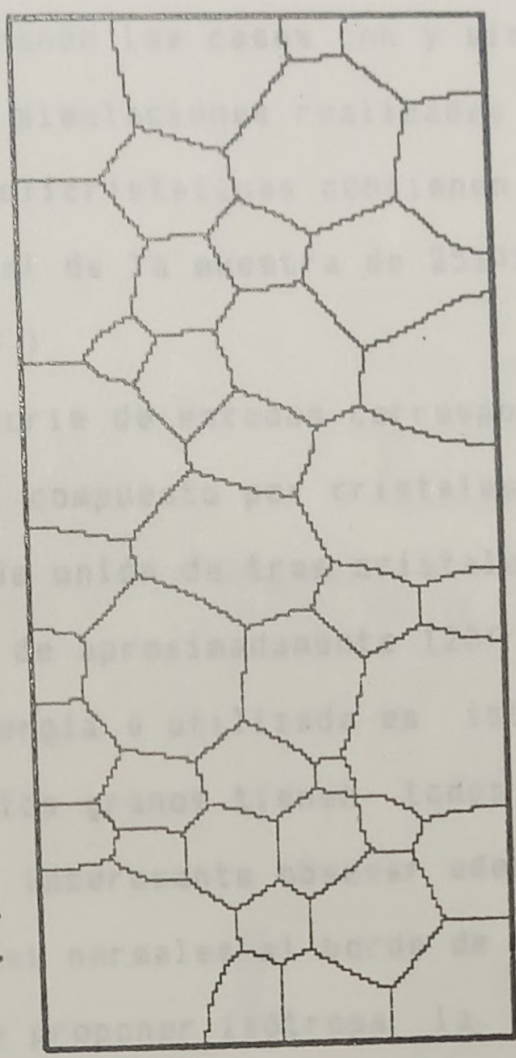


FIGURA 2.6: Evolución de un cristal rodeado por otro de diferente orientación.

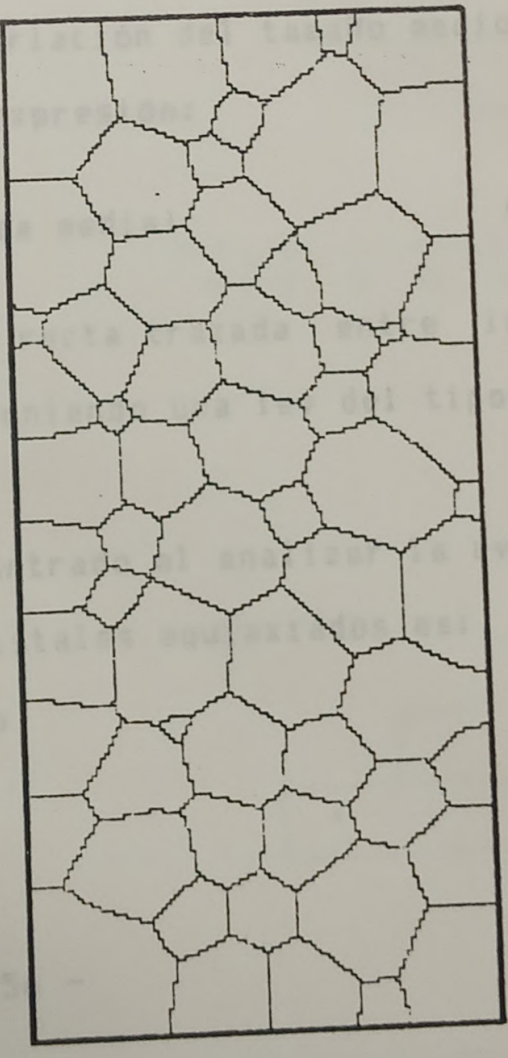
Es interesante observar la evolución del cristal de la FIG. 2.6, ya que ésta muestra las características esenciales de la migración del límite de grano. Las zonas del límite con mayor curvatura, migran de tal manera que localmente el área del cristal aumenta. Estos efectos hacen que la forma del cristal tienda a la de un círculo a medida que su área total disminuye de acuerdo a (2.79).



(a)



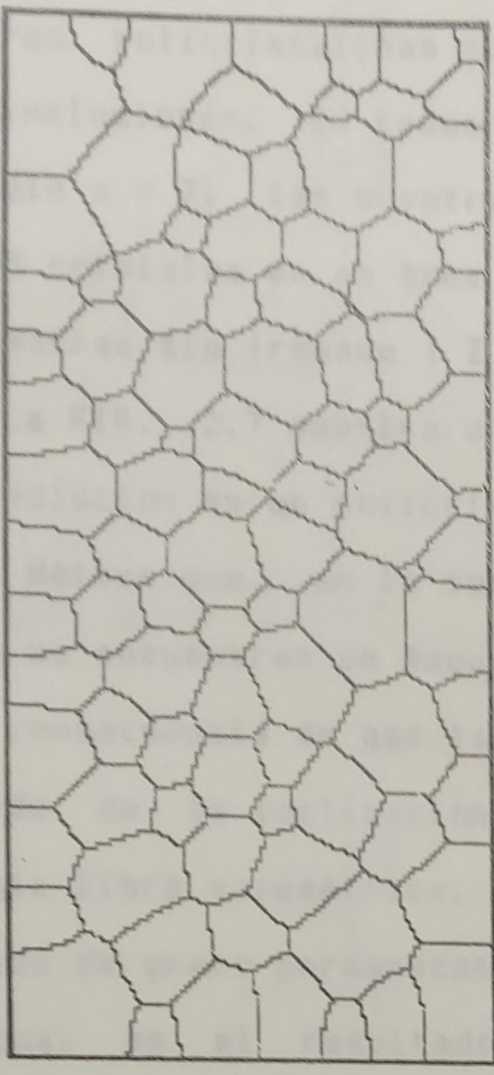
(b)



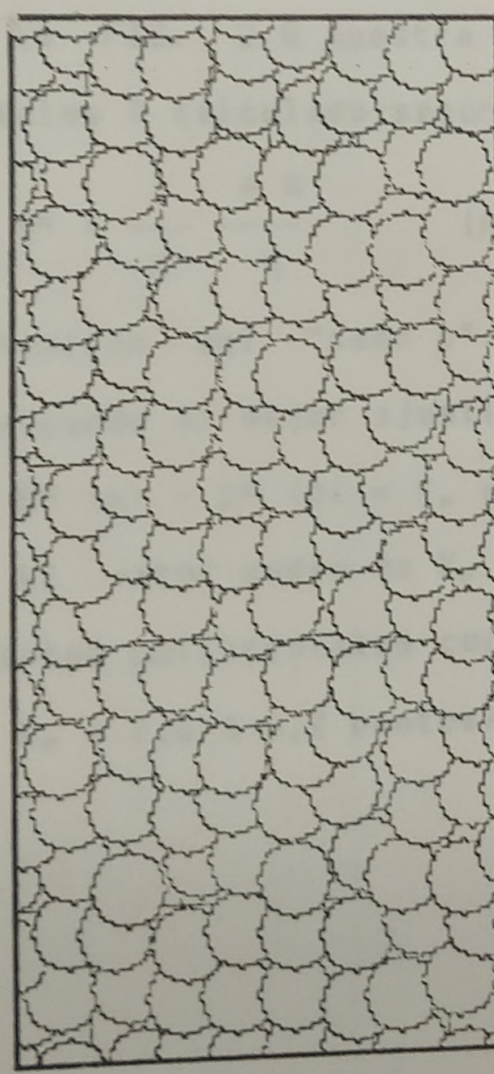
(c)

(d)

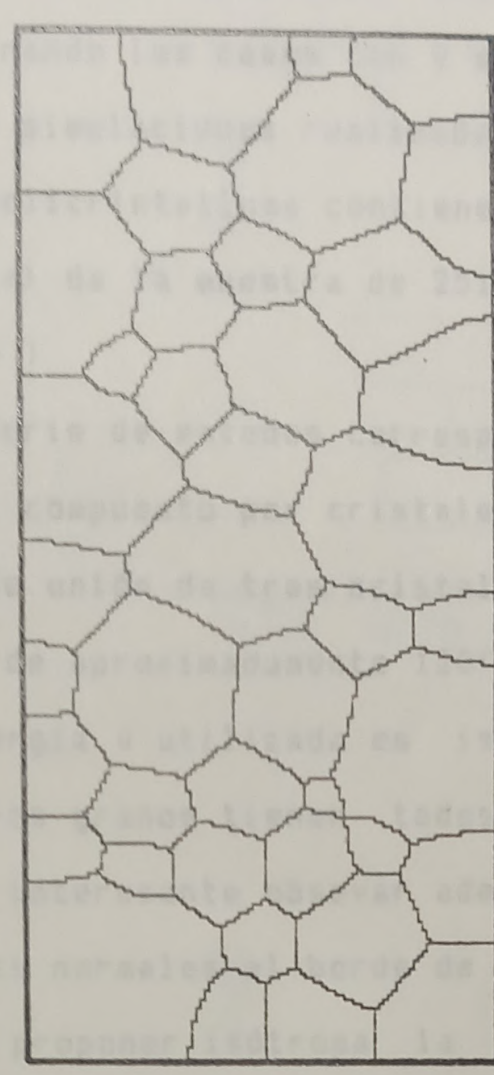
FIGURA 2.7: Evolución del policristal $CR=8$. (a) paso 0, (b) paso 20,



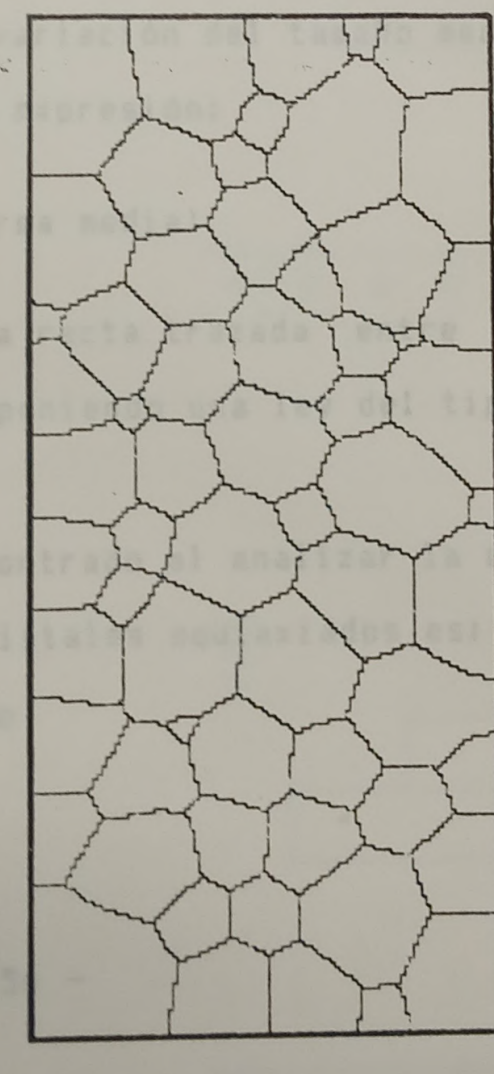
(a)



(b)



(c)



(d)

FIGURA 2.7 : Evolución del policristal $CR=8$. (a) paso 0, (b) paso 20, (c) paso 40, (d) paso 50.

2.2.3.2. Policristales.

En este punto se detallarán los resultados obtenidos con muestras policristalinas comparando los casos con y sin frenado por inclusiones. En todas las simulaciones realizadas se emplea un radio $a = 7$; las muestras policristalinas contienen un máximo de 255 cristales en un área total de la muestra de 25145 puntos.

a) Muestras sin frenado ($Z = 0$)

La FIG. 2.7 muestra una serie de estados correspondientes a la evolución de un policristal compuesto por cristales equiaxiales. Nótese que, en la zona de unión de tres cristales, los límites se encuentran en ángulos de aproximadamente 120° . Esta es una consecuencia de que la energía σ utilizada es isotrópica, no depende de la inclinación y los granos tienen todos la misma energía libre volumétrica. Es interesante observar además que los límites de grano permanecen casi normales al borde de la muestra, lo cual es el resultado de proponer isotrópica la energía de migración.

La FIG. 2.8 muestra la variación del tamaño medio de los cristales D calculado según la expresión:

$$D^2 = \frac{1}{N} \frac{4A}{\pi} \quad (A: \text{area media}) \quad (2.80)$$

en función del "paso p ". La recta trazada entre los puntos corresponde al mejor ajuste suponiendo una ley del tipo:

$$D^2(p) - D^2(0) = K_p p \quad (2.81)$$

El valor medio de K_p encontrado al analizar la evolución de distintos policristales con cristales equiaxiales es:

$$K_p = 7,6 \pm 0,2 \text{ puntos/paso}$$

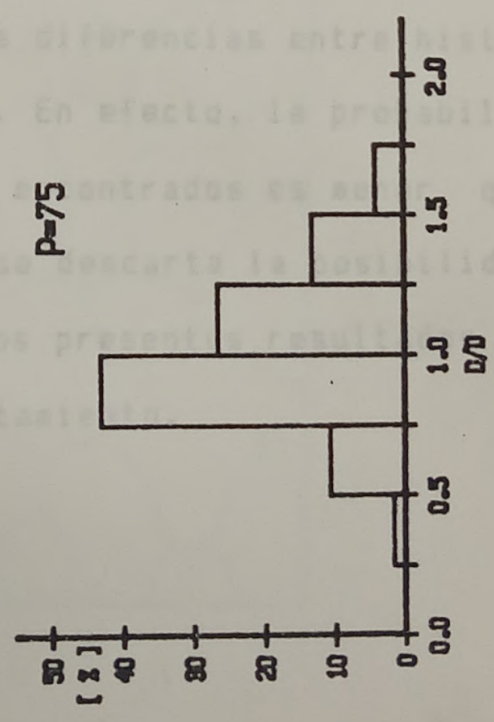
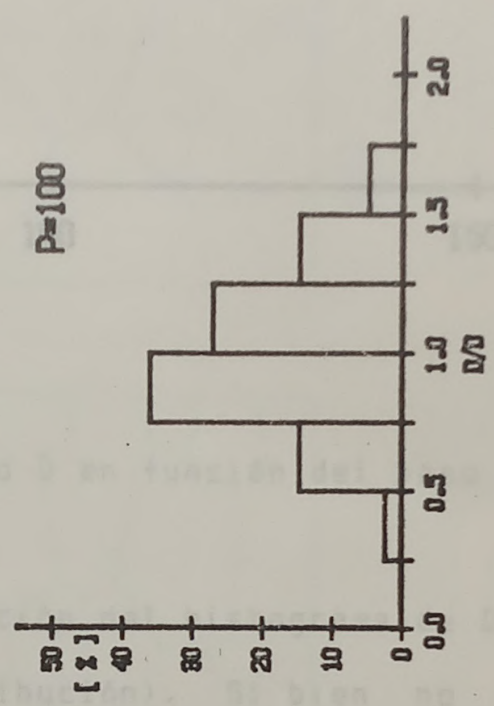
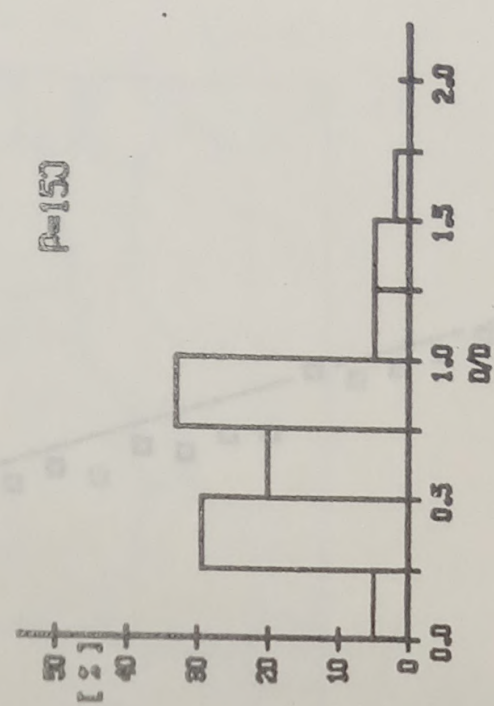
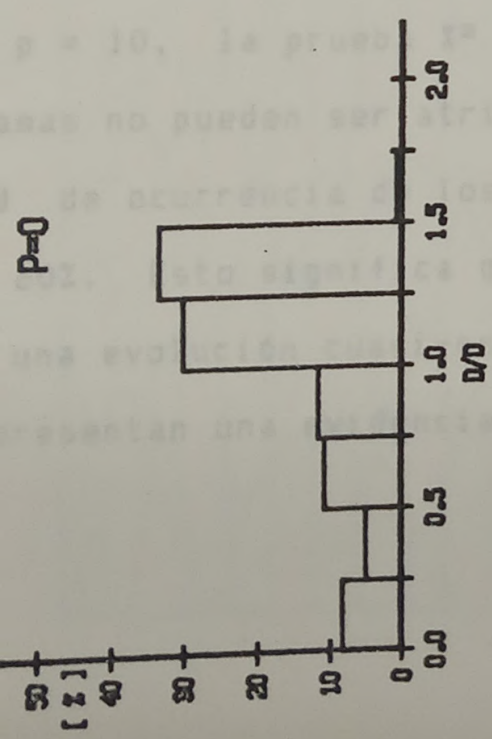
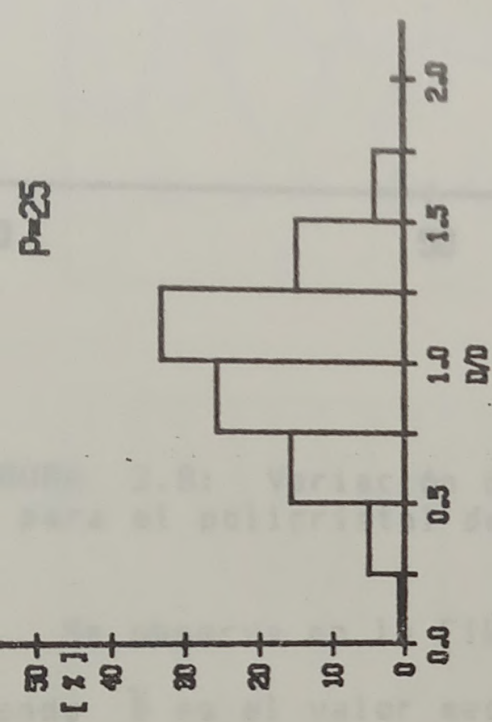
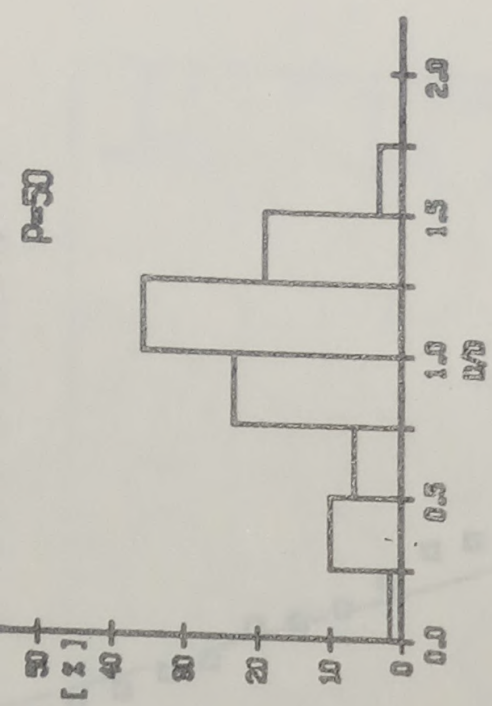


FIGURA 2.9: Histogramas de D/\bar{D} en función del paso p

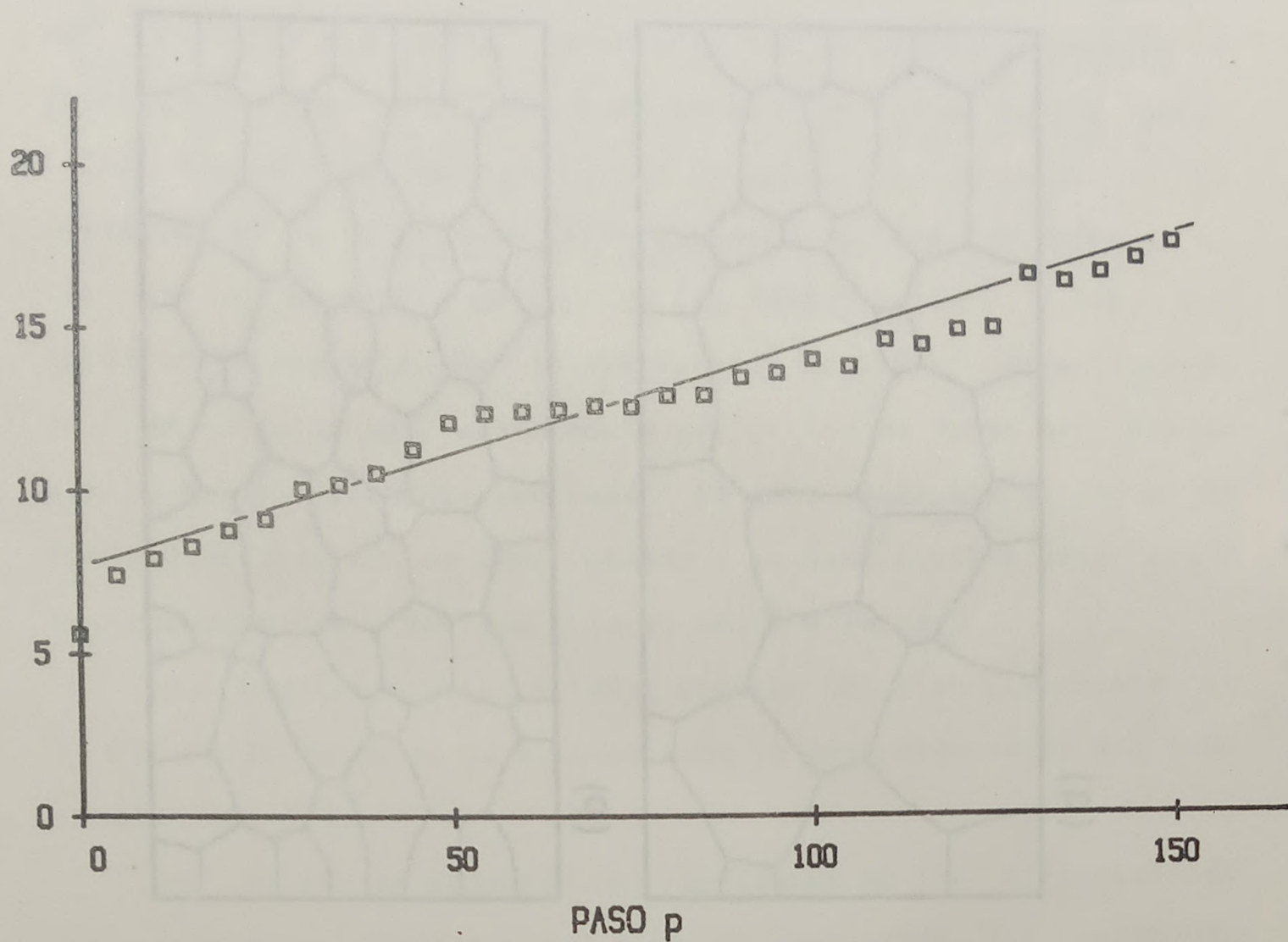
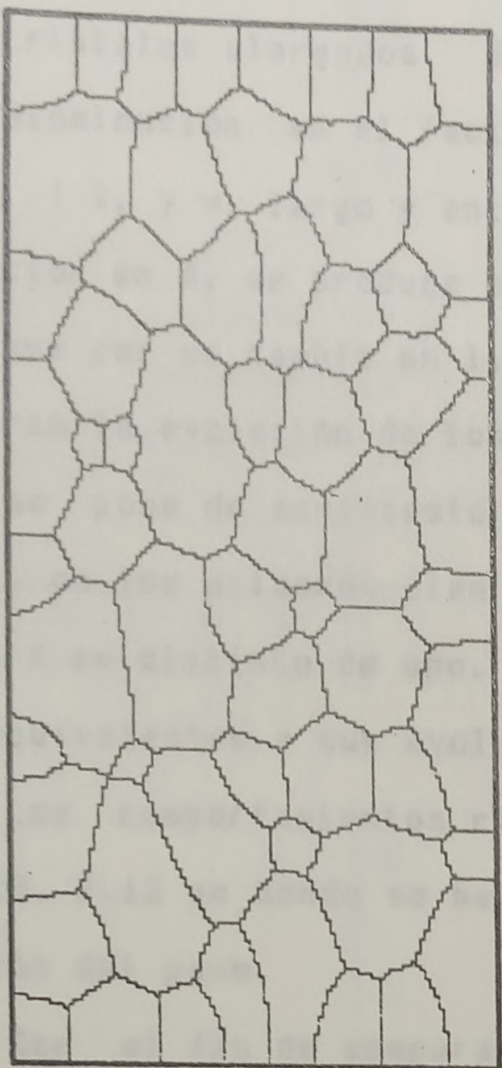
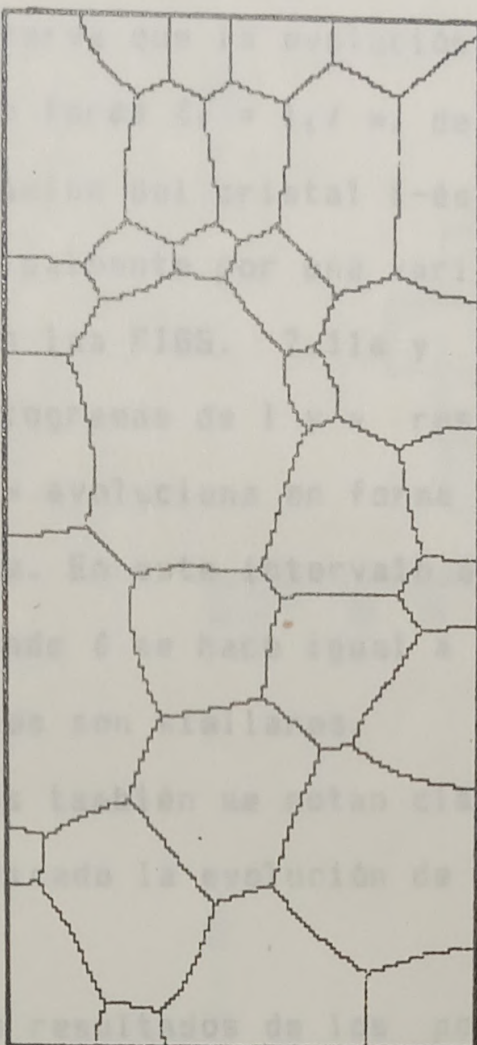


FIGURA 2.8: Variación del tamaño medio \bar{D} en función del paso p , para el policristal de la FIG. 2.7.

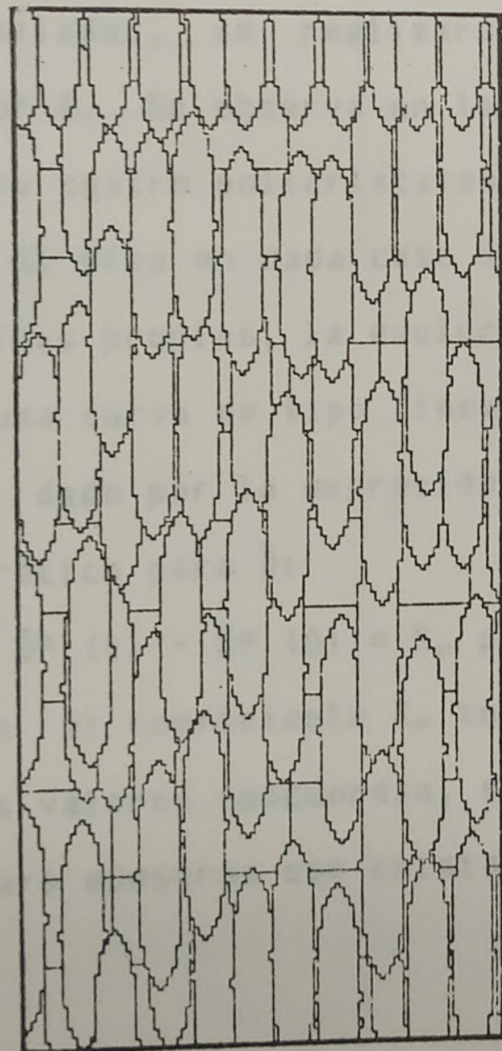
Se observa en la FIG. 2.9 la evolución del histograma de D/\bar{D} (donde \bar{D} es el valor medio de la distribución). Si bien no se aprecian grandes cambios en la forma de la distribución a partir de $p = 10$, la prueba χ^2 muestra que las diferencias entre histogramas no pueden ser atribuidas al azar. En efecto, la probabilidad de ocurrencia de los valores de χ^2 encontrados es menor que el 60%. Esto significa que si bien no se descarta la posibilidad de una evolución cuasi-estacionaria, los presentes resultados no representan una evidencia de tal comportamiento.



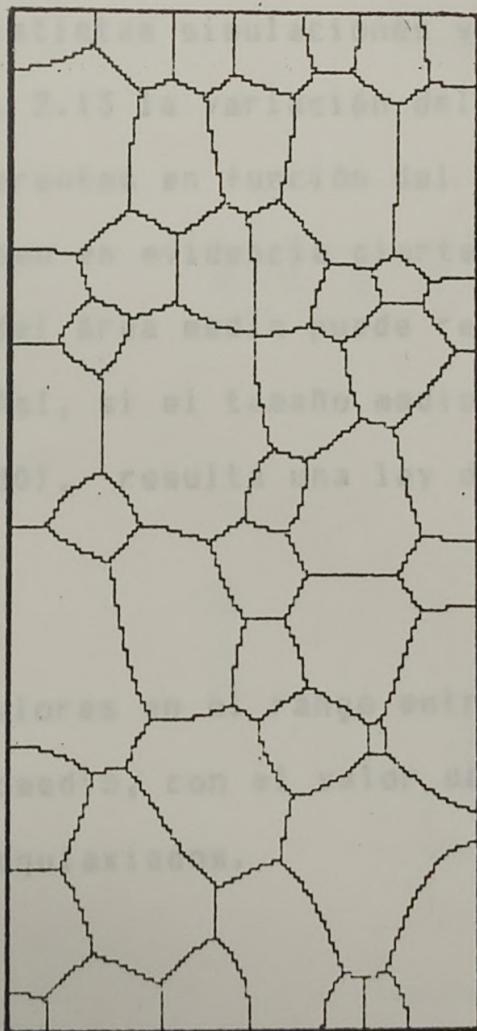
(a)



(b)



(c)



(d)

FIGURA 2.10: Evolución de una muestra con cristales alargados.

(a) paso 0, (b) paso 20, (c) paso 40, (d) paso 80

La FIG. 2.10 muestra la evolución de una muestra compuesta por cristales alargados. Se observa que la evolución conduce a una disminución en el factor de forma $\epsilon_i = l_i / w_i$ de los cristales (l_i y w_i largo y ancho máximo del cristal i -ésimo). La variación en ϵ_i se produce principalmente por una variación en w_i más que por un cambio en l_i . En las FIGS. 2.11a y 2.11b, que muestran la evolución de los histogramas de l y w respectivamente, se pone de manifiesto que w evoluciona en forma más rápida que l , en los primeros cien pasos. En este intervalo el factor de forma ϵ es distinto de uno. Cuando ϵ se hace igual a uno, w y l son equivalentes y sus evoluciones son similares.

Los comportamientos citados también se notan claramente en la FIG. 2.12 en donde se ha graficado la evolución de l , w y ϵ en función del paso.

Con el fin de comparar los resultados de los policristales con cristales alargados con aquellos compuestos por cristales equiaxiados, se realizaron distintas simulaciones variando el factor ϵ . Se observa en la FIG. 2.13 la variación del área media A para cuatro policristales diferentes en función del paso p .

Si bien en cada caso se ponen en evidencia ciertas características propias, la evolución del área media puede representarse por una curva de tipo lineal. Así, si el tamaño medio de grano \bar{D} está dado por la expresión (2.80), resulta una ley de evolución cuadrática para \bar{D} :

$$\bar{D}^2(t) - \bar{D}^2(0) = K_p p \quad (2.82)$$

donde el coeficiente K_p toma valores en el rango entre 5 y 11. Estos valores concuerdan, en promedio, con el valor de K_p obtenido para muestras con cristales equiaxiados.

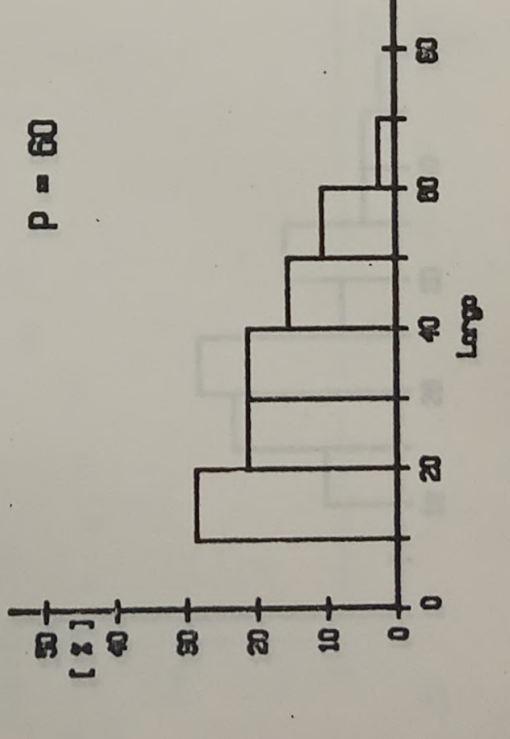
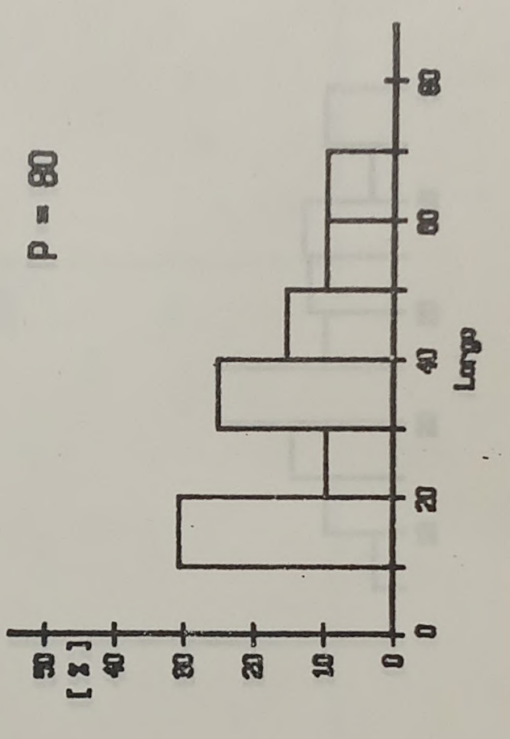
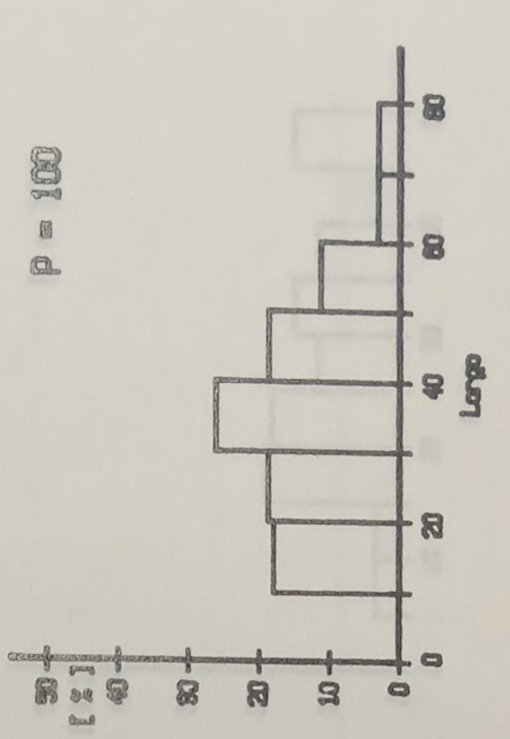
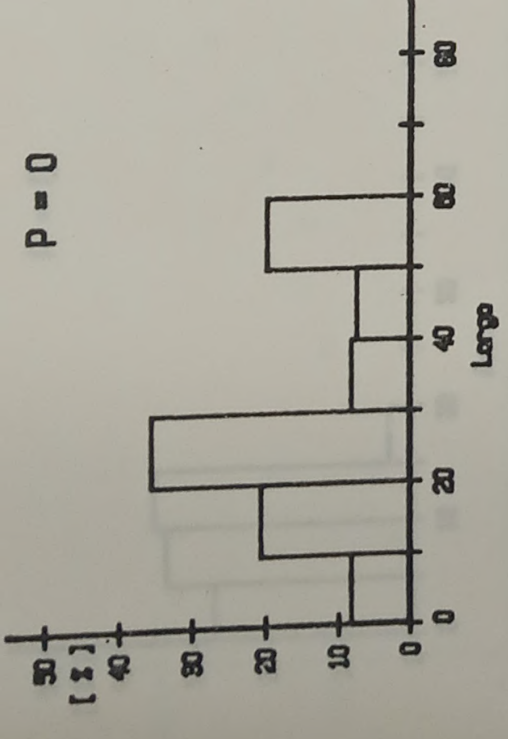
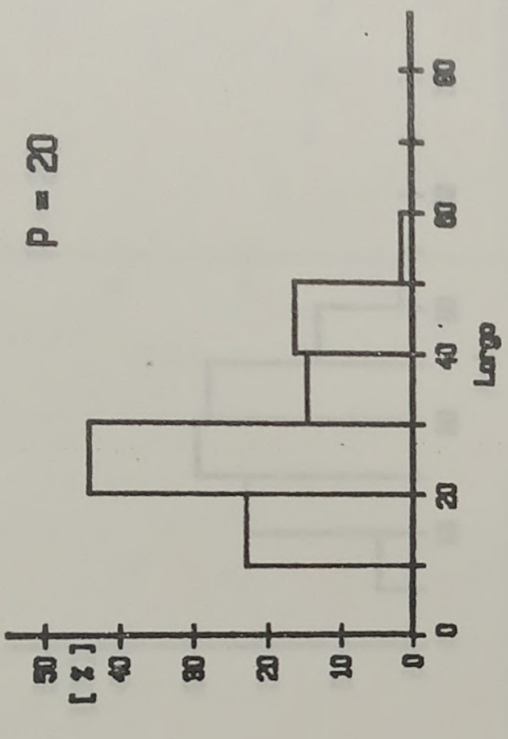
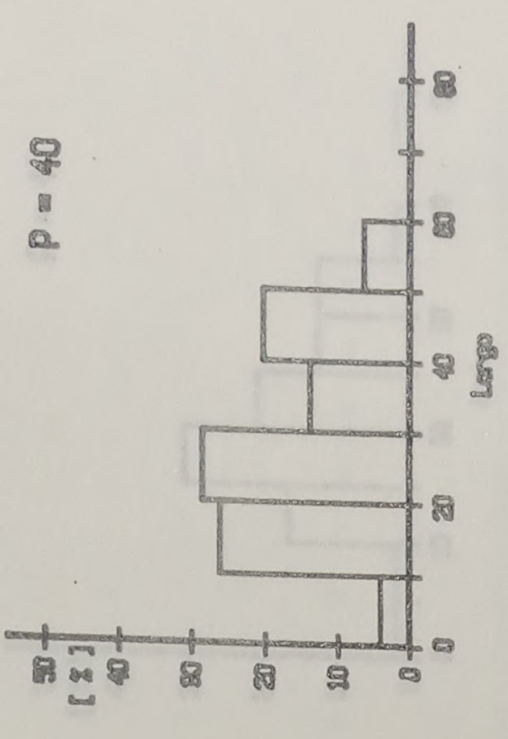


FIGURA 2.11a: Histograma del largo l en función del PASO p. Muestra E 25,5.

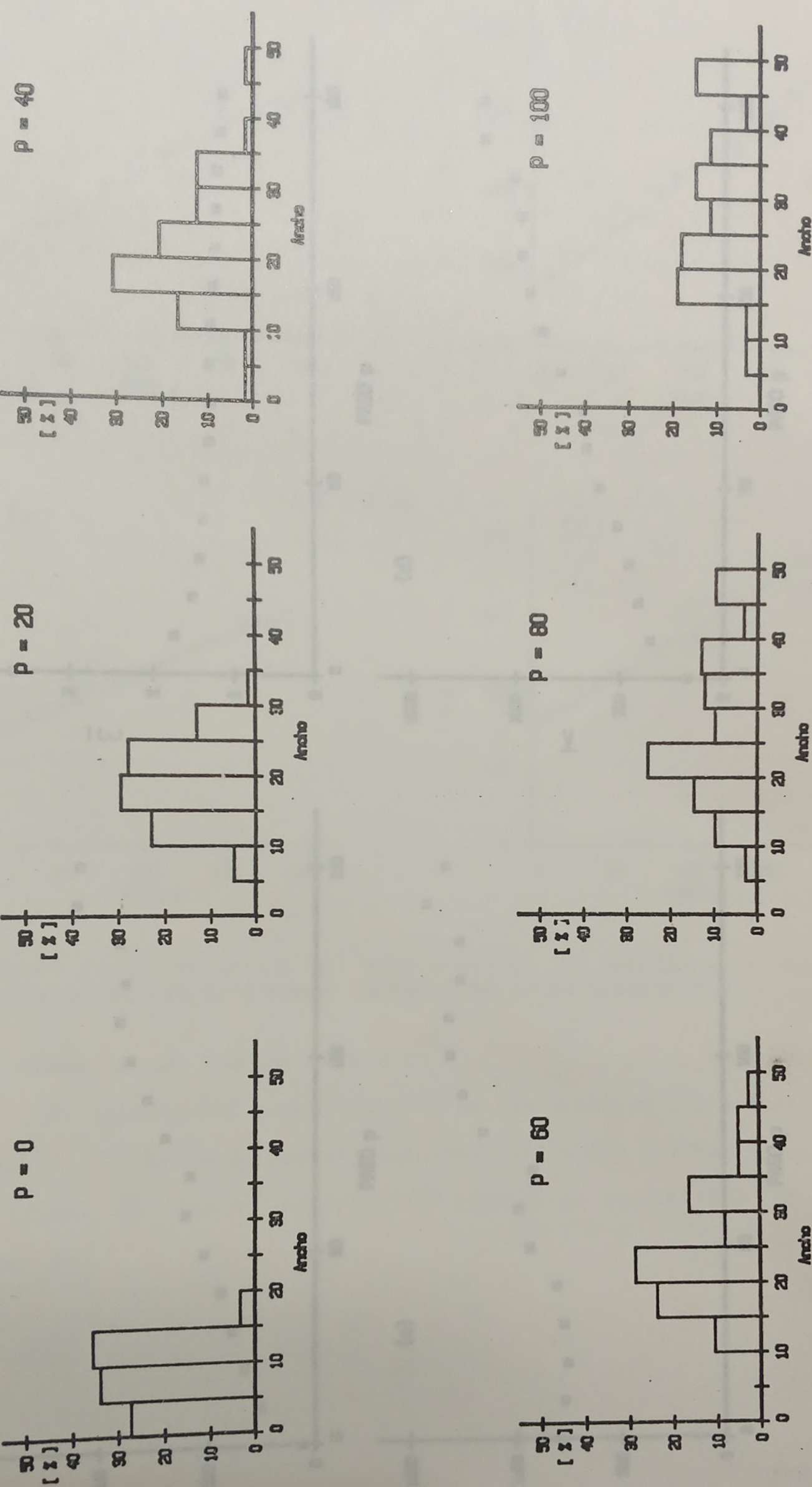


FIGURA 2.12: Evolución de: (a) ancho medio, (b) factor de forma, (c) tercer momento, (d) área media. Muestra E25,5.

FIGURA 2.11b: Histograma del ancho o en función del PASO p . Muestra E 25,5.

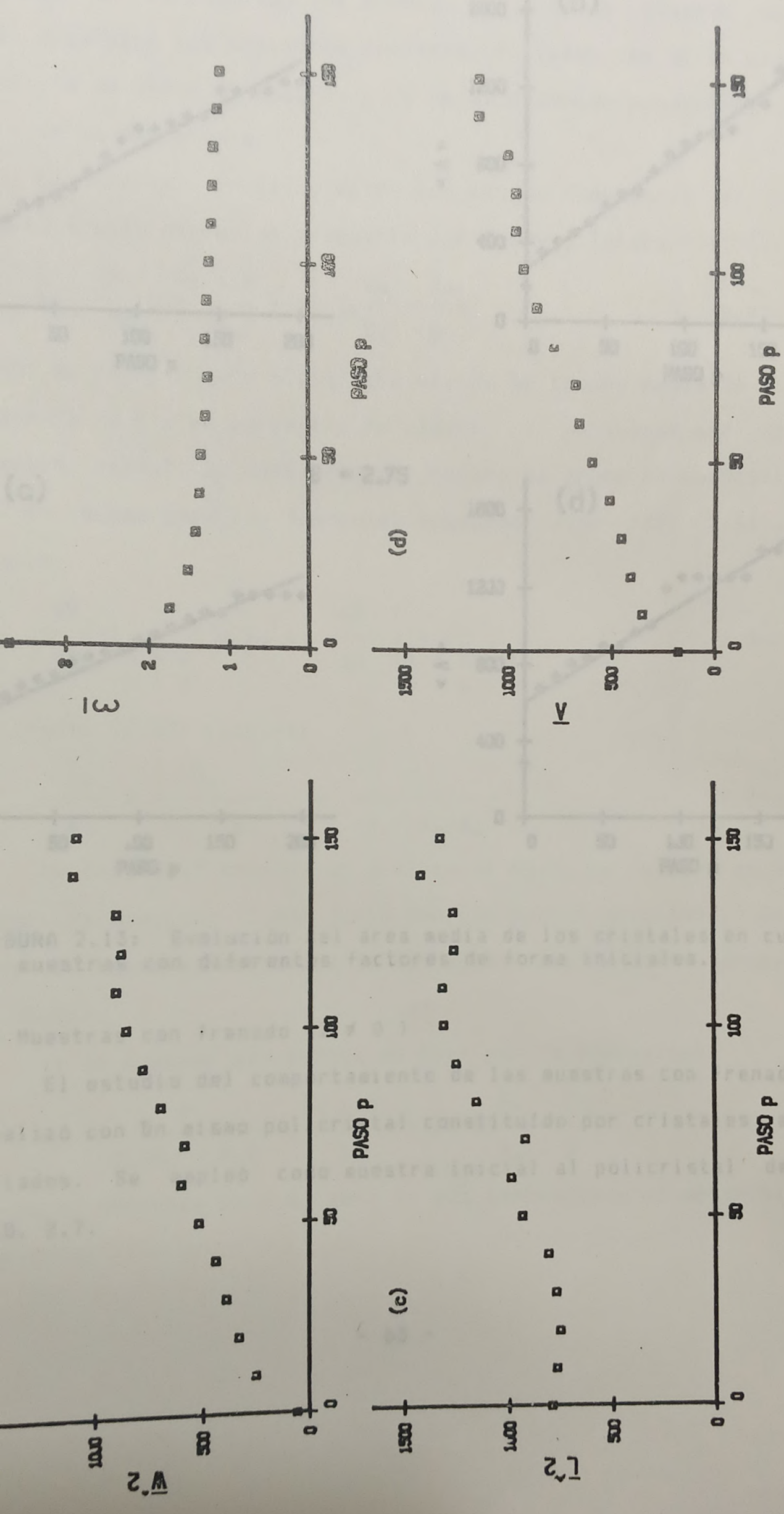


FIGURA 2.12: Evolución de: (a) ancho medio, (b) factor de forma, (c) largo medio, (d) área medio. Muestra E25.5

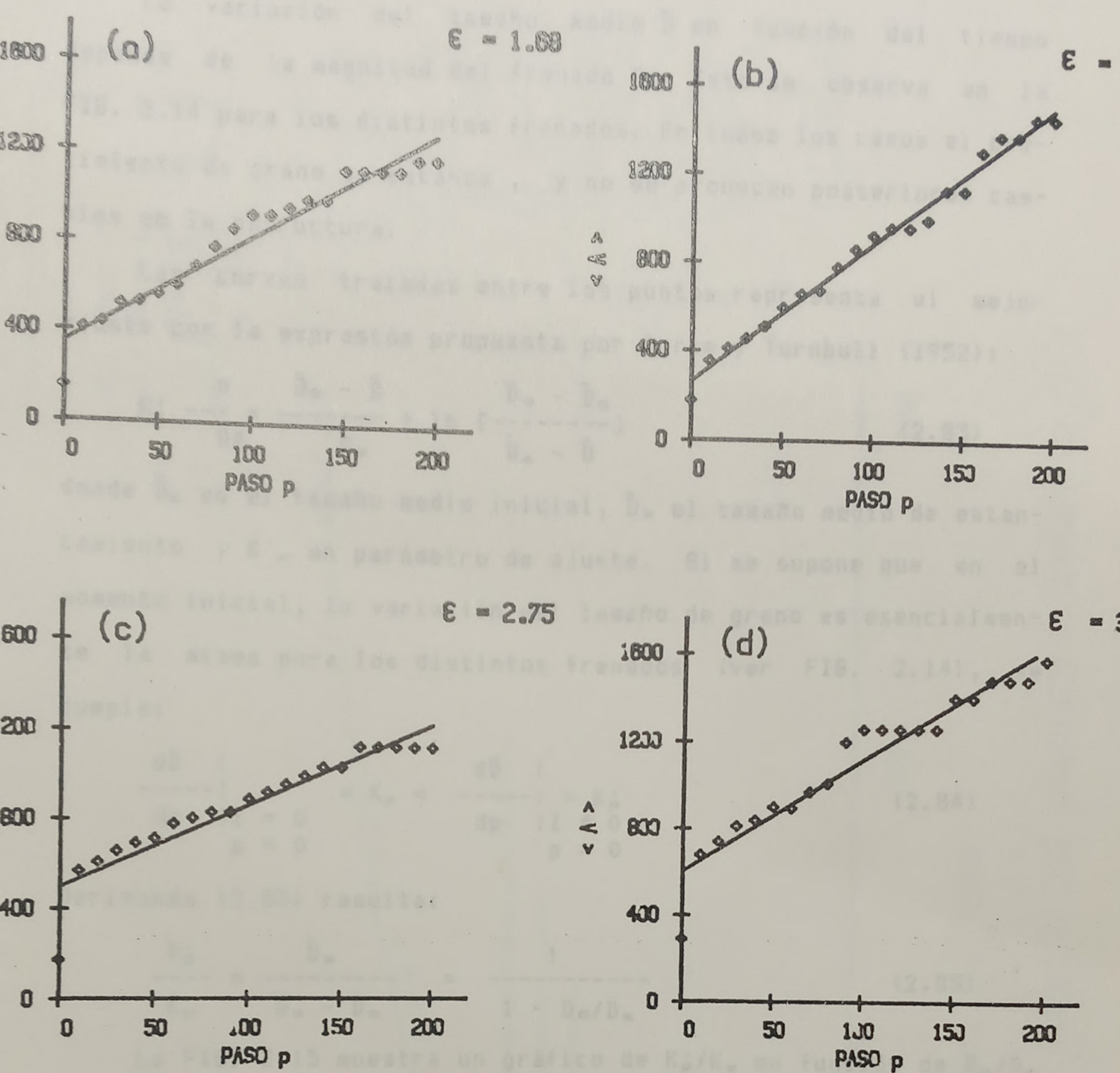


FIGURA 2.13: Evolución del área media de los cristales en cuatro muestras con diferentes factores de forma iniciales.

b) Muestras con frenado ($Z \neq 0$)

El estudio del comportamiento de las muestras con frenado se realizó con un mismo policristal constituido por cristales equiaxiados. Se empleó como muestra inicial al policristal de la FIG. 2.7.

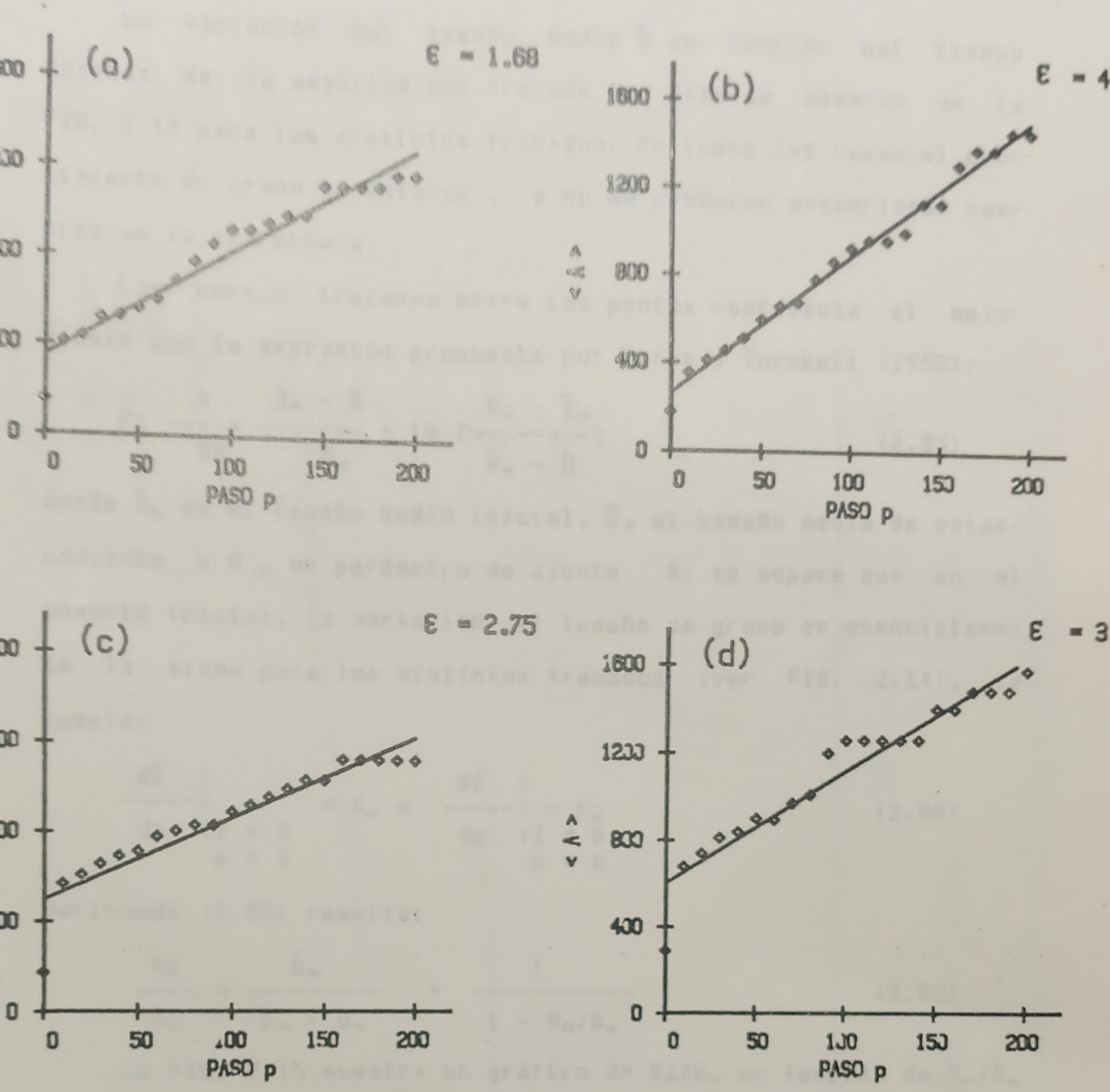


FIGURA 2.13: Evolución del área media de los cristales en cuatro muestras con diferentes factores de forma iniciales.

b) Muestras con frenado ($Z \neq 0$)

El estudio del comportamiento de las muestras con frenado se realizó con un mismo policristal constituido por cristales equiaxiados. Se empleó como muestra inicial al policristal de la FIG. 2.7.

La variación del tamaño medio \bar{D} en función del tiempo depende de la magnitud del frenado Z . Esto se observa en la FIG. 2.14 para los distintos frenados. En todos los casos el crecimiento de grano se estanca, y no se producen posteriores cambios en la estructura.

Las curvas trazadas entre los puntos representa el mejor ajuste con la expresión propuesta por Burke y Turnbull (1952):

$$K_p' \frac{p}{\bar{D}_0^2} = \frac{\bar{D}_0 - \bar{D}}{\bar{D}_0} + \ln \left[\frac{\bar{D}_\infty - \bar{D}_0}{\bar{D}_\infty - \bar{D}} \right] \quad (2.83)$$

donde \bar{D}_0 es el tamaño medio inicial, \bar{D}_∞ el tamaño medio de estancamiento y K_p' un parámetro de ajuste. Si se supone que en el momento inicial, la variación del tamaño de grano es esencialmente la misma para los distintos frenados (ver FIG. 2.14), se cumple:

$$\frac{d\bar{D}}{dp} \Big|_{\substack{Z=0 \\ p=0}} = K_p' = \frac{d\bar{D}}{dp} \Big|_{\substack{Z \neq 0 \\ p=0}} = K_p' \quad (2.84)$$

Derivando (2.83) resulta:

$$\frac{K_p'}{K_p} = \frac{\bar{D}_\infty}{\bar{D}_\infty - \bar{D}_0} = \frac{1}{1 - \bar{D}_0/\bar{D}_\infty} \quad (2.85)$$

La FIG. 2.15 muestra un gráfico de K_p'/K_p en función de \bar{D}_0/\bar{D}_∞ según la ecuación (2.85) junto con los puntos obtenidos. Obsérvese la buena concordancia de los puntos con la curva propuesta en (2.85).

Si se ajustan los puntos de $\bar{D}(p)$ por la expresión:

$$K_p \frac{p}{\bar{D}_\infty (\bar{D}_\infty - \bar{D}_0)} = \frac{\bar{D}_0 - \bar{D}}{\bar{D}_\infty} + \ln \left[\frac{\bar{D}_\infty - \bar{D}_0}{\bar{D}_\infty - \bar{D}} \right] \quad (2.86)$$

el valor obtenido para K_p será el que corresponde al material sin impurezas ($Z = 0$).

- ◇ Alfa = 1
- Alfa = 2
- △ Alfa = 3
- ▽ Alfa = 5

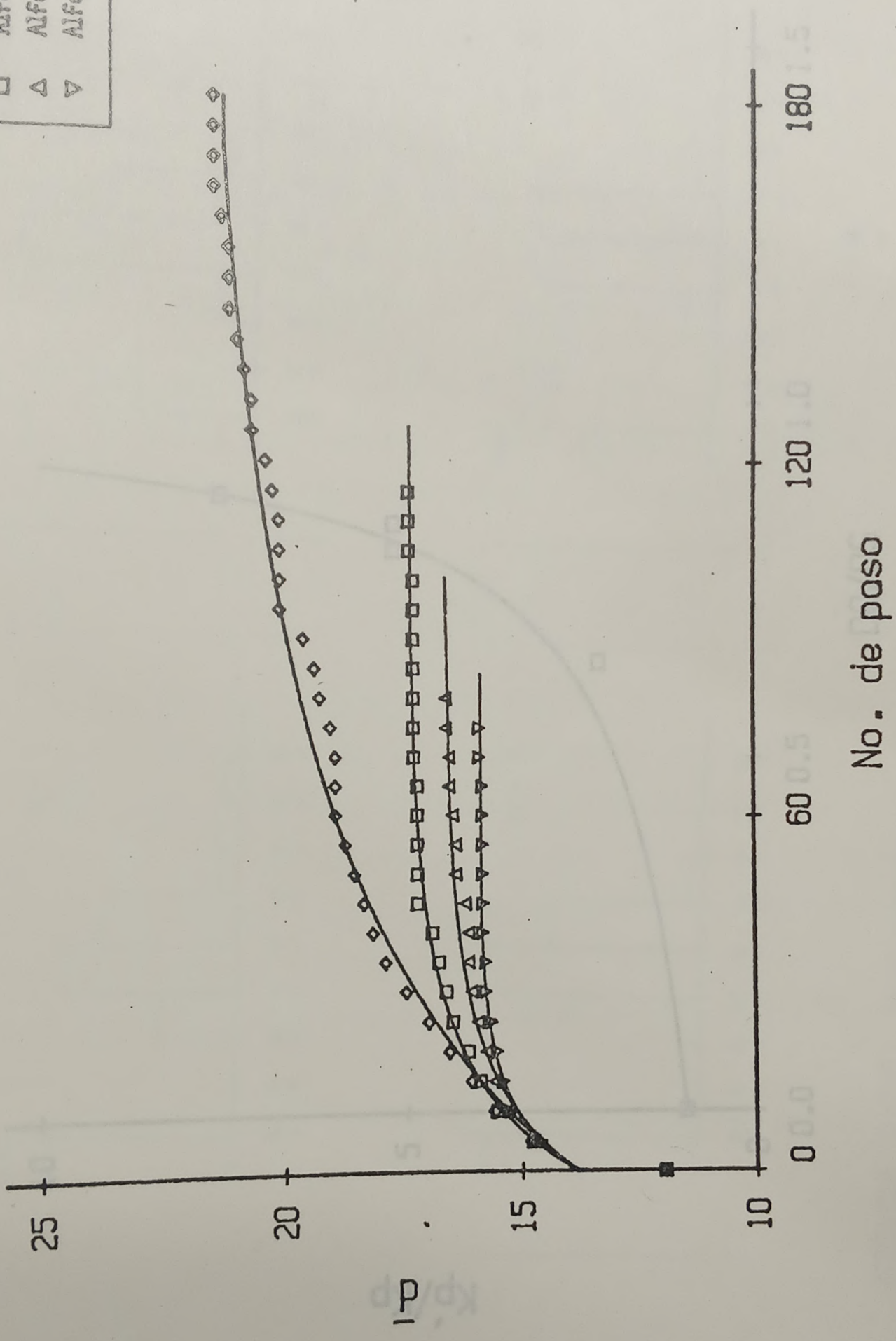


FIGURA 2.14: Evolución de \bar{d} en función del paso para distintos Alfa

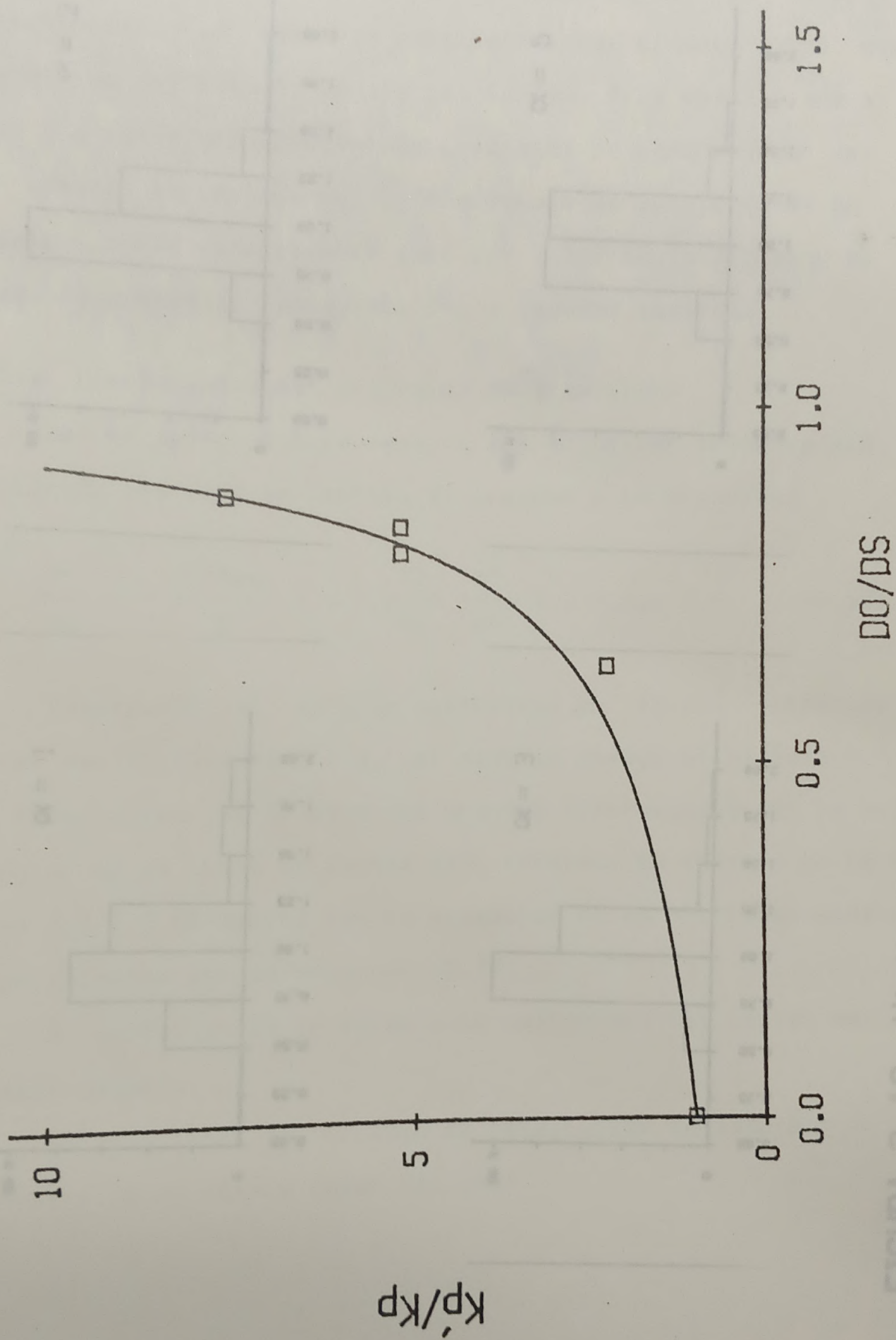


FIGURA 2.16: Histogramas de estancamiento de D/\bar{u} para varios α

FIGURA 2.15: Valores de K_p'/K_p en función de D_0/D_s

Esta es particularmente útil ya que permite extraer los datos de la constante de crecimiento λ , relacionada con $R_{0.5}$ en forma independiente de la existencia de inhomogeneidades en la muestra.

Por otro lado, los histogramas de D/\bar{D} para distintos valores de α muestran un comportamiento similar, sin embargo cuando se altera el estancamiento se observa un carácter más irregular en los datos, lo que se refleja en la dispersión de los valores de D/\bar{D} . En los cristales de tamaño R , cuando se observa que la frecuencia de aparición de los tamaños aumenta abruptamente para $D/\bar{D} = 1/2$ resulta el caso, disminuyendo progresivamente hacia tamaños más grandes.

Despreciar el término cuadrático en (2.27) introduce un error del 27,5% en el cálculo de λ , el cual se reduce al 1,5% si se desprecia el término cúbico. En la práctica se debe tener en cuenta este término. En la ecuación (2.2) se afirma que la evolución de D/\bar{D} depende esencialmente del estancamiento α . A continuación se establecen cuáles son los valores de α que corresponden a un comportamiento similar al que se observa en la evolución de D/\bar{D} en un sistema de precipitación por la ley de Avrami.

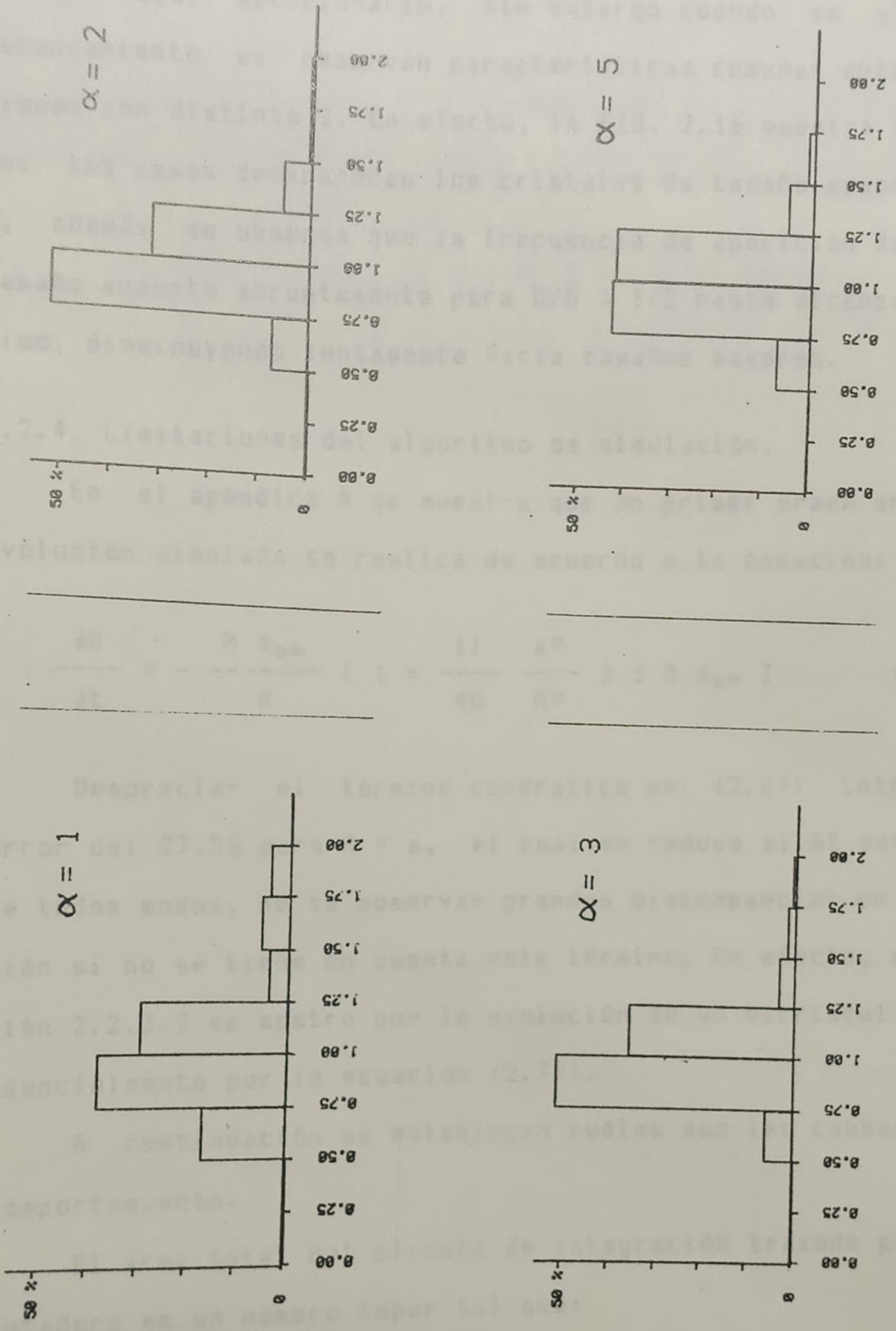


FIGURA 2.16: Histogramas de estancamiento de D/\bar{D} para varios α

Esto es particularmente útil ya que pueden extraerse los datos de la constante de crecimiento K_p relacionada con $M\sigma_{gb}$ en forma independiente de la existencia de inclusiones frenantes en la muestra.

Por último, los histogramas de D/\bar{D} no muestran un comportamiento cuasi estacionario, sin embargo cuando se alcanza el estancamiento se observan características comunes entre evoluciones con distinto Z . En efecto, la FIG. 2.16 muestra que en todos los casos desaparecen los cristales de tamaño menor que $1/4 \bar{D}$, además se observa que la frecuencia de aparición de un dado tamaño aumenta abruptamente para $D/\bar{D} > 1/2$ hasta alcanzar el máximo, disminuyendo lentamente hacia tamaños mayores.

2.2.4. Limitaciones del algoritmo de simulación.

En el apéndice A se muestra que en primer orden en a/R , la evolución simulada se realiza de acuerdo a la ecuación:

$$\frac{\delta R}{\delta t} = - \frac{M \sigma_{gb}}{R} \left[1 + \frac{11}{40} \frac{a^2}{R^2} \right] \pm M \sigma_{gb} Z \quad (2.87)$$

Despreciar el término cuadrático en (2.87) introduce un error del 27,5% para $R = a$, el cual se reduce al 6% para $R = 2a$. De todos modos, no se observan grandes discrepancias en la evolución si no se tiene en cuenta este término. En efecto, en la Sección 2.2.3.2 se mostró que la evolución de un bicristal está dada esencialmente por la ecuación (2.79).

A continuación se establecen cuáles son las causas de este comportamiento.

El área total del círculo de integración trazado por la computadora es un número impar tal que:

$$A = 4k + 1 \quad (2.88)$$

con k un número entero. Las funciones $F_n(x)$ y $F_m(x)$, correspondientes a la posición del círculo delante del límite de grano entre los cristales n y m , centrado en un punto en n , tienen distinta paridad. Sea:

$$F_n = 2k_n + 1 \quad (2.89)$$

$$F_m = 2k_m \quad (2.90)$$

La condición $F_n + F_m = 4k + 1$ impone que k_n y k_m tengan la misma paridad, por lo tanto el entero $(k_m - k_n)$ es par. De esta manera,

$$F_m - F_n = 4k' - 1 \quad (2.91)$$

Para que el algoritmo sea sensible a la curvatura, es decir, produzca cambios en la zona donde se centra el círculo de integración, debe ser $F_m - F_n > 0$. Esta condición se cumple si $k' > 1$, es decir $F_m - F_n > 3$.

Si $F_m - F_n < 2$ para todo el cristal, no se producirán cambios. Esta condición es equivalente a incorporar en la fórmula (2.74) un valor de $\alpha = 2$ de lo que se deduce que el valor máximo R_c de los radios de curvatura en los que el algoritmo produce migración es:

$$R_c = 2/3 a^3/\alpha = a^3/3 \quad (2.92)$$

La elección del radio del círculo de integración debe hacerse mediante una solución de compromiso: no puede ser muy grande para que el término en R^{-3} no sea importante, pero al mismo tiempo no debe ser tan pequeño que haga insensible al algoritmo. Para los fines presentes se eligió un radio $a = 7$ en las simulaciones con policristales.

2.3. Estudio del crecimiento de grano en una lámina delgada de hielo mediante el programa de simulación.

Resulta interesante comparar la evolución real de una muestra policristalina con la que se obtendría con el programa de simulación. Por ello, se realizó una experiencia de recocido de una lámina delgada de hielo cuya evolución puede ser considerada como bidimensional. Así, mediante la digitalización de un estado de la lámina pueden compararse paralelamente la evolución real con la que se obtiene con el programa de simulación descrito anteriormente.

Se describe a continuación la experiencia realizada en una lámina delgada de hielo recocida a -2°C .

2.3.1. Arreglo experimental

La muestra se obtuvo congelando agua bidestilada en cuarzo sobre un portaobjeto esmerilado enfriado a -15°C . Con este método se obtuvo una lámina de $200\ \mu\text{m}$ de espesor y un área útil de $20\ \text{mm}^2$ aproximadamente. Los cristales que componen la muestra son de tipo equiaxiado con un tamaño medio inicial de $100\ \mu\text{m}$.

El recocido isotérmico se lleva a cabo colocando la muestra en una celda transparente que contiene un baño de aceite de silicón termostatzado. Esta celda, fija a la platina de un microscopio óptico polarizador, permite realizar un seguimiento continuo de la evolución de la láminas.

2.3.2 Comparación con el programa de simulación del crecimiento de grano.

Se realizó la digitación de una zona de la lámina delgada luego de recocida una hora a -2°C . Esto se utilizó como condición

inicial para estudiar comparativamente la evolución real con la que se obtiene con el modelo de crecimiento de grano.

Para el análisis comparativo se eligió un círculo de integración $C(x,a)$ de radio $a = 7$ en el programa de simulación.

En la FIG. 2.17 se observa la evolución de la muestra simulada por computadora. Para comparación se muestran las fotografías de la evolución real de la muestra a intervalos de tiempos compatibles con los pasos de la computación.

Para calcular la movilidad media del límite de grano, nótese que un paso del programa de simulación corresponde a un intervalo de tiempo:

$$\Delta t = (a^2/6M\sigma_{gb}) \quad (2.93)$$

donde a se mide en cm.

Siendo el factor de ampliación fotográfica $\times 50$ y observando que 236 puntos de la digitalización del policristal corresponden a una distancia de 11,6 cm en la muestra, resulta:

$$a = 6,8 \times 10^{-3} \text{ cm}$$

Por lo tanto, si diez pasos de simulación equivalen a dos horas de recocido:

$$M \sigma_{gb} = 1,07 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1} \quad (2.94)$$

De esta última expresión y teniendo en cuenta que para el hielo $\sigma_{gb} = 65 \text{ erg cm}^{-2}$ (Hobbs, 1974) resulta:

$$M = 1,65 \times 10^{-10} (\text{cm seg}^{-1})(\text{cm}^2 \text{ dyn}^{-1}) \quad (2.95)$$

como valor efectivo de la movilidad media de los límites de grano en el hielo.

inicial para estudiar comparativamente la evolución real con la que se obtiene con el modelo de crecimiento de grano.

Para el análisis comparativo se eligió un círculo de integración $C(x,a)$ de radio $a = 7$ en el programa de simulación.

En la FIG. 2.17 se observa la evolución de la muestra simulada por computadora. Para comparación se muestran las fotografías de la evolución real de la muestra a intervalos de tiempos compatibles con los pasos de la computación.

Para calcular la movilidad media del límite de grano, nótese que un paso del programa de simulación corresponde a un intervalo de tiempo:

$$\Delta t = (a^2 / 6M\sigma_{gb}) \quad (2.93)$$

donde a se mide en cm.

Siendo el factor de ampliación fotográfica $\times 50$ y observando que 236 puntos de la digitalización del policristal corresponden a una distancia de 11,6 cm en la muestra, resulta:

$$a = 6,8 \times 10^{-3} \text{ cm}$$

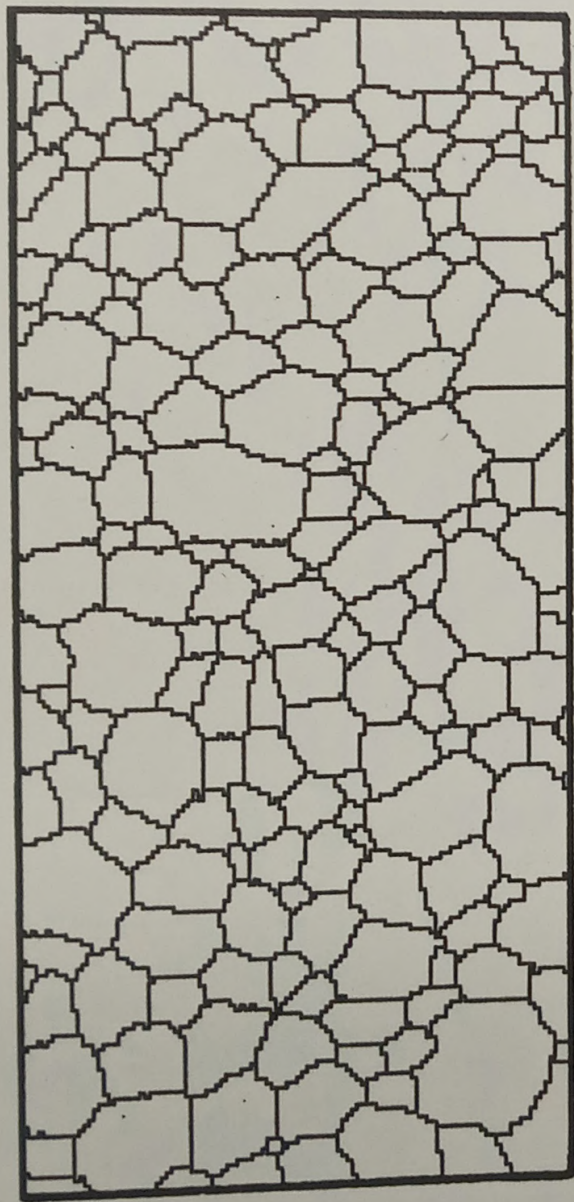
Por lo tanto, si diez pasos de simulación equivalen a dos horas de recocido:

$$M \sigma_{gb} = 1,07 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1} \quad (2.94)$$

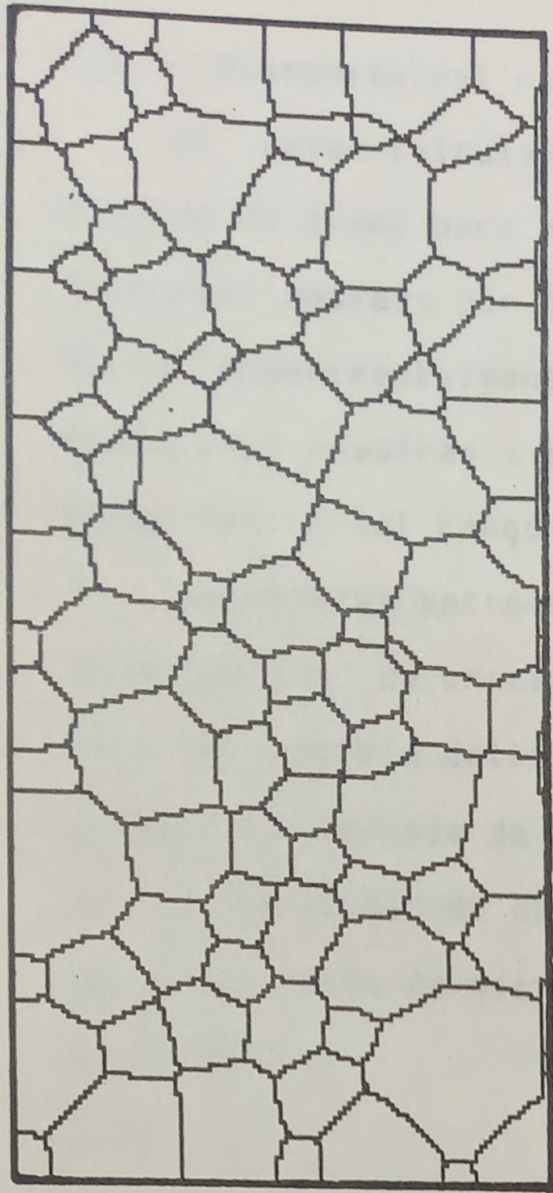
De esta última expresión y teniendo en cuenta que para el hielo $\sigma_{gb} = 65 \text{ erg cm}^{-2}$ (Hobbs, 1974) resulta:

$$M = 1,65 \times 10^{-10} (\text{cm seg}^{-1})(\text{cm}^2 \text{ dyn}^{-1}) \quad (2.95)$$

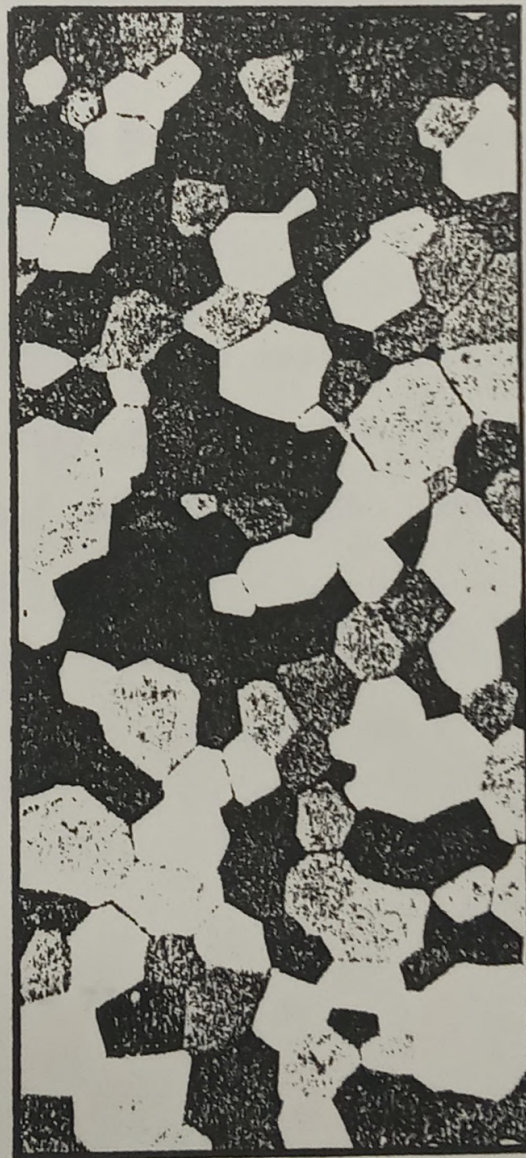
como valor efectivo de la movilidad media de los límites de grano en el hielo.



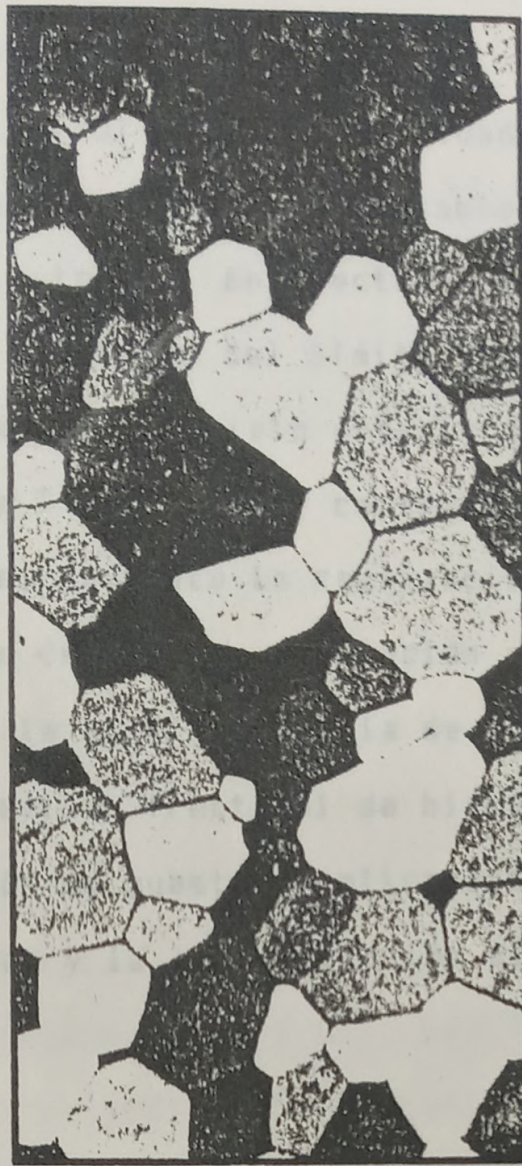
(a)



(b)



(c)



(d)

FIGURA 2.17: (a) digitalización de la muestra ED-3 recocida 1 h a -2°C , (b) evolución simulada luego de 10 posos. Muestra ED-3: (c) 1 h a -2°C , (d) 3 hs a -2°C .

2.3.3. Discusión del resultado obtenido

El valor calculado en (2.95) para la movilidad media de los límites de grano para el hielo a -2°C es comparable con los resultados medidos por otros autores. En efecto, Higashi (1978) midió experimentalmente la movilidad del límite de grano utilizando como muestras a bicristales de hielo obteniendo que M puede estar dentro del rango entre 3 y 9×10^{-10} $\text{cm seg}^{-1}\text{cm}^2\text{dyn}^{-1}$.

Se observa entonces que, mediante la realización conjunta de experiencias de crecimiento de grano y simulación por computadora, es posible determinar la movilidad media de los límites de grano. La ventaja de este método frente al de bicristales radica en la facilidad de obtención de muestras policristalinas frente al crecimiento de bicristales y la interpretación directa de los resultados.

2.4. Conclusiones

En la primera sección de este capítulo, utilizando un modelo macroscópico sencillo se demostró que es posible definir en una muestra con impurezas una movilidad del límite de grano que no depende directamente de la velocidad de la interfase. Tal expresión relaciona el perfil de concentración con la fuerza de arrastre de las impurezas, la cual depende a su vez de la velocidad de la interfase y de la difusividad del soluto.

La teoría de migración propuesta incluye en el límite de bajas concentraciones a la de Cahn (1962) y de Lucke Stuwe (1963) cuyos lineamientos generales se dieron en la introducción.

En la sección 2.2 se desarrolló un nuevo modelo de simulación por computadora para tratar la migración del límite de grano sujetos a una ecuación de movimiento del tipo (2.74). La aplicación de este modelo a distintas muestras policristalinas permitió realizar un estudio de la validez de ciertas leyes de evolución y de la influencia de la forma de los cristales en la cinética de crecimiento de grano.

El modelo de simulación fue luego empleado para realizar un estudio comparativo de la evolución de una lámina delgada de hielo y de su equivalente digitalizada. Los resultados obtenidos muestran que el programa de simulación reproduce cualitativamente bien la evolución de la lámina, obteniéndose valores representativos de la movilidad media cercanos a los medidos por otros autores en bicristales de hielo.

En el presente capítulo se han desarrollado, entonces, las herramientas teóricas que serán utilizadas en el tratamiento de los datos experimentales.

3. DESARROLLOS Y TECNICAS EXPERIMENTALES

En el presente capítulo se hará una reseña del instrumental que fue necesario desarrollar o adaptar para los fines de la investigación. Se expondrán asimismo las técnicas de obtención, corte y análisis de muestras de hielo que se emplearon en el trabajo.

3.1. Sistema de termostatación para el recocido de muestras de hielo.

Para efectuar el recocido de las muestras de hielo, se diseñó y construyó un sistema que permite realizar tratamientos térmicos a temperatura constante durante largos períodos de tiempo. Este sistema consta de cuatro recintos similares e independientes que se colocan dentro de una cámara fría y se termostatan por medio de un control proporcional de temperatura.

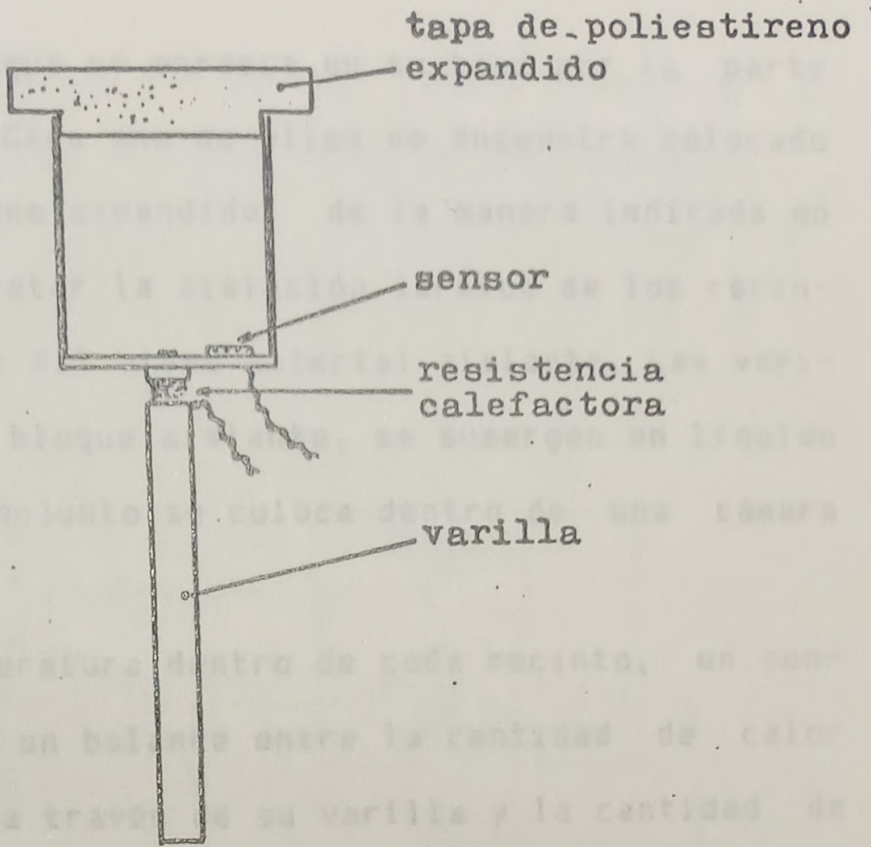
Las características funcionales del sistema son las siguientes:

- Capacidad para cuatro recocidos simultáneos en forma independiente.
- Temperaturas de trabajo: entre 0 °C y -20 °C, seleccionables en pasos de 2 °C.
- Variación máxima de la temperatura de trabajo: menor que 0,4 °C.
- Tiempo de funcionamiento continuo: Indefinido.

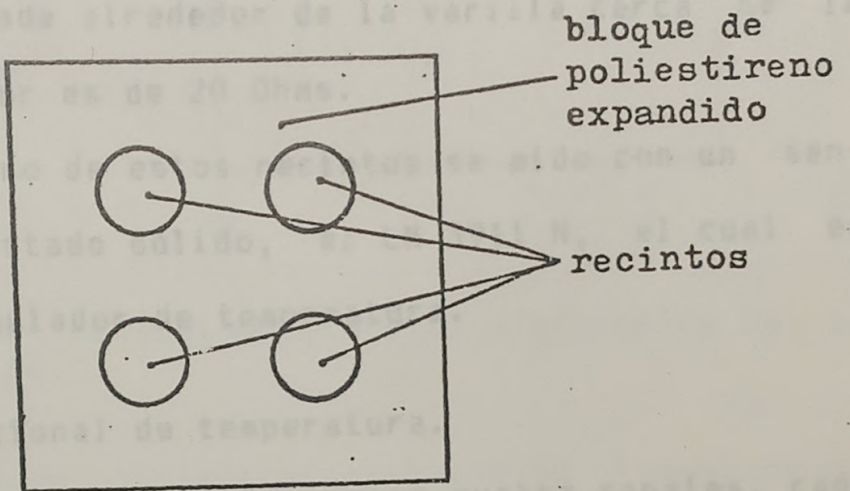
A continuación se describen las partes que componen el sistema.

3.1.1. Recintos para el recocido.

Los recintos, donde se alojan las muestras de hielo para efectuarles el recocido, consisten en un recipiente metálico con



a: Esquema de un recinto



b: Sistema de recintos

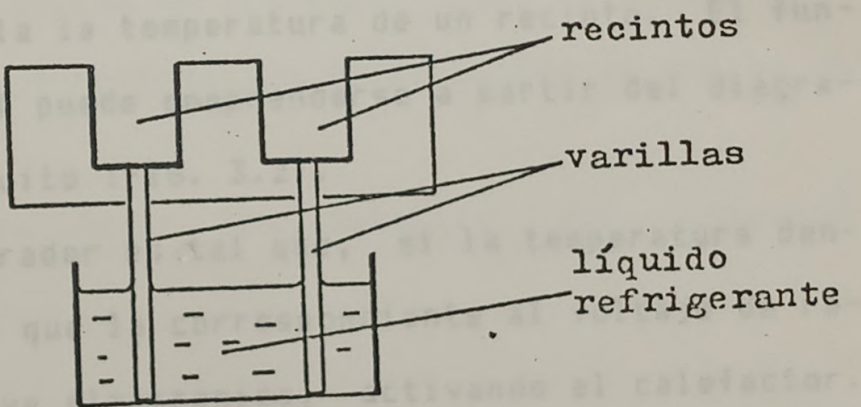


FIGURA 3.1: Recintos del sistema de control de la temperatura de recocido

una varilla de aluminio que se enrosca en su base por la parte externa. Ver FIG. 3.1a. Cada uno de ellos se encuentra colocado en un bloque de poliestireno expandido, de la manera indicada en la FIG. 3.1b. Para completar la aislación térmica de los recintos, se les colocan tapas del mismo material aislante. Las varillas, que sobresalen del bloque aislante, se sumergen en líquido refrigerante y todo el conjunto se coloca dentro de una cámara fría.

Para regular la temperatura dentro de cada recinto, un control electrónico efectúa un balance entre la cantidad de calor perdida por el recinto a través de su varilla y la cantidad de calor suministrada por una resistencia de constantán. Esta resistencia se halla enrollada alrededor de la varilla cerca de la base del recinto; su valor es de 20 Ohms.

La temperatura dentro de estos recintos se mide con un sensor de temperatura de estado sólido, el LM 3911 N, el cual es parte integrante del regulador de temperatura.

3.1.2. Regulador proporcional de temperatura.

El sistema electrónico construido posee cuatro canales, cada uno de los cuales controla la temperatura de un recinto. El funcionamiento de cada canal puede comprenderse a partir del diagrama en bloques de su circuito (FIG. 3.2).

La salida del comparador es tal que, si la temperatura dentro del recinto es menor que la correspondiente al voltaje de referencia, cierra la llave electrónica, activando el calefactor. La temperatura comenzará a aumentar hasta que el sensor indique una temperatura menor que la de referencia. En ese momento, el comparador abrirá la llave y no se entregará potencia al recinto.

Las pérdidas a través de la varilla harán, luego, descender la temperatura y así se iniciará un nuevo ciclo de regulación.

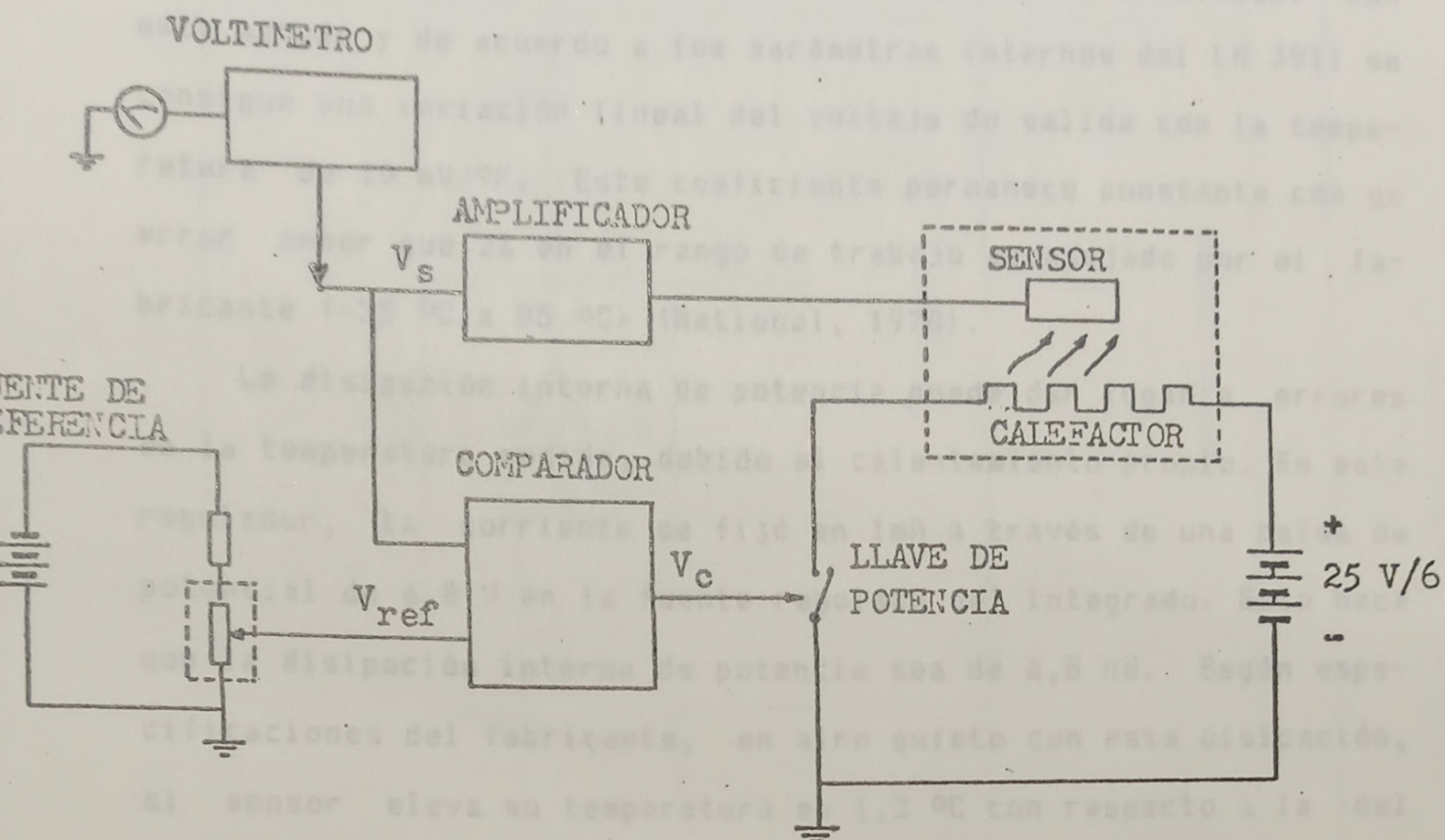


FIGURA 3.2: Diagrama en bloques del control electrónico de la temperatura de recocido

El regulador posee un voltímetro calibrado en temperatura, con el cual se mide la salida de los amplificadores de los sensores y las referencias. La información seleccionada se exhibe en un instrumento de aguja.

A continuación se darán los detalles del circuito electrónico.

a) Sensor y amplificador.

Para la medición de la temperatura dentro de los recintos se utiliza el circuito integrado LM 3911 N. Este convertidor de temperatura a voltaje, consiste en un sensor, una fuente estabilizada y un amplificador, integrados en una única pastilla de silicio.

Las pérdidas a través de la varilla harán, luego, descender la temperatura y así se iniciará un nuevo ciclo de regulación.

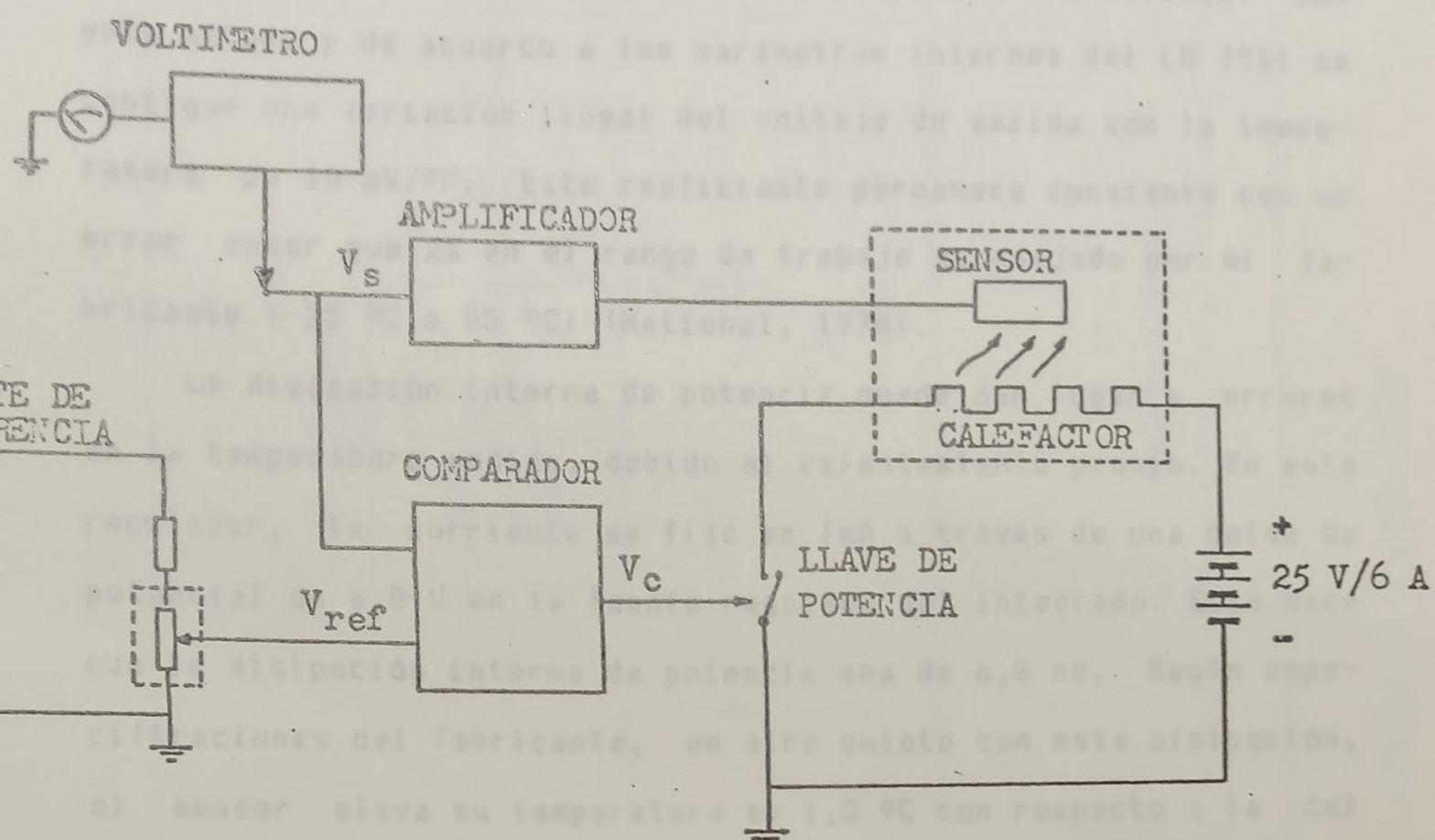


FIGURA 3.2: Diagrama en bloques del control electrónico de la temperatura de recocido

El regulador posee un voltímetro calibrado en temperatura, con el cual se mide la salida de los amplificadores de los sensores y las referencias. La información seleccionada se exhibe en un instrumento de aguja.

A continuación se darán los detalles del circuito electrónico.

a) Sensor y amplificador.

Para la medición de la temperatura dentro de los recintos se utiliza el circuito integrado LM 3911 N. Este convertidor de temperatura a voltaje, consiste en un sensor, una fuente estabilizada y un amplificador, integrados en una única pastilla de silicio.

Las pérdidas a través de la varilla harán, luego, descender la temperatura y así se iniciará un nuevo ciclo de regulación.

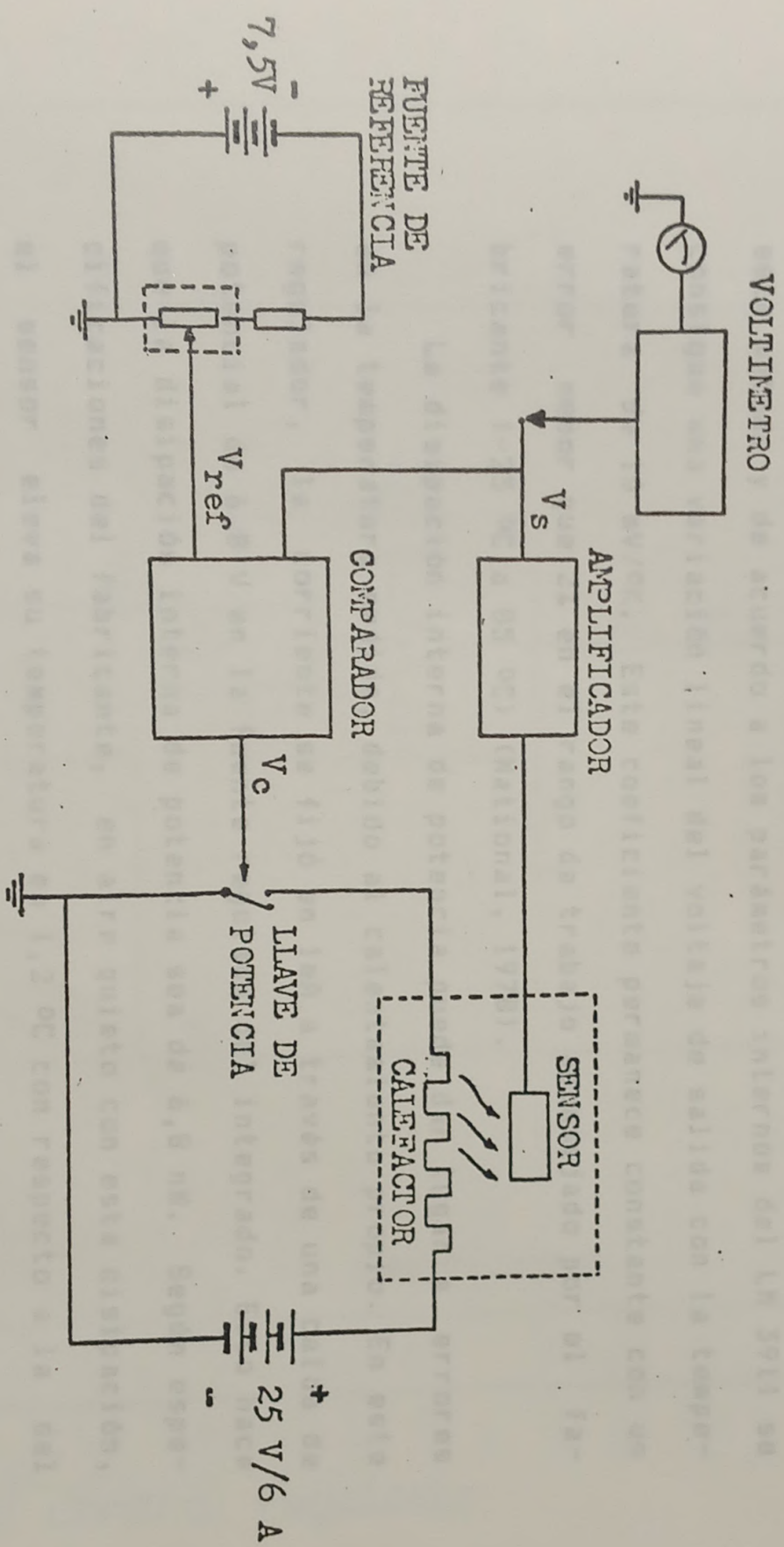


FIGURA 3.2: Diagrama en bloques del control electrónico de la temperatura de recocido

El LM 3911 usa la diferencia en el voltaje base-emisor de transistores que operan con distintas corrientes de colector, como elemento básico de conversión de temperatura a voltaje. Con este método y de acuerdo a los parámetros internos del LM 3911 se consigue una variación lineal del voltaje de salida con la temperatura de $10 \text{ mV}/^\circ\text{K}$. Este coeficiente permanece constante con un error menor que 2% en el rango de trabajo aconsejado por el fabricante (-25°C a 85°C) (National, 1978).

La disipación interna de potencia puede dar lugar a errores en la temperatura medida, debido al calentamiento propio. En este regulador, la corriente se fijó en 1mA a través de una caída de potencial de $6,8 \text{ V}$ en la fuente regulada del integrado. Esto hace que la disipación interna de potencia sea de $6,8 \text{ mW}$. Según especificaciones del fabricante, en aire quieto con esta disipación, el sensor eleva su temperatura en $1,2^\circ\text{C}$ con respecto a la del ambiente. En nuestro caso la situación es más favorable, ya que se ha asegurado un buen contacto térmico con la superficie interna de la base del recinto. De todos modos, este efecto sólo influye en la exactitud de la temperatura elegida y no en su estabilidad.

Para obtener una salida calibrada en grados centígrados, se empleó un amplificador operacional, el LF 356, realimentado para obtener ganancia -1 . Ver FIG. 3.3. Este amplificador reúne las características necesarias para no degradar las del sensor. En efecto, la ganancia, dada por el cociente R_7/R_8 , se fijó en -1 con un error menor que el 1% eligiendo R_7 y R_8 ; además las variaciones de la tensión continua de salida es de $5 \text{ } \mu\text{V}/^\circ\text{C}$.

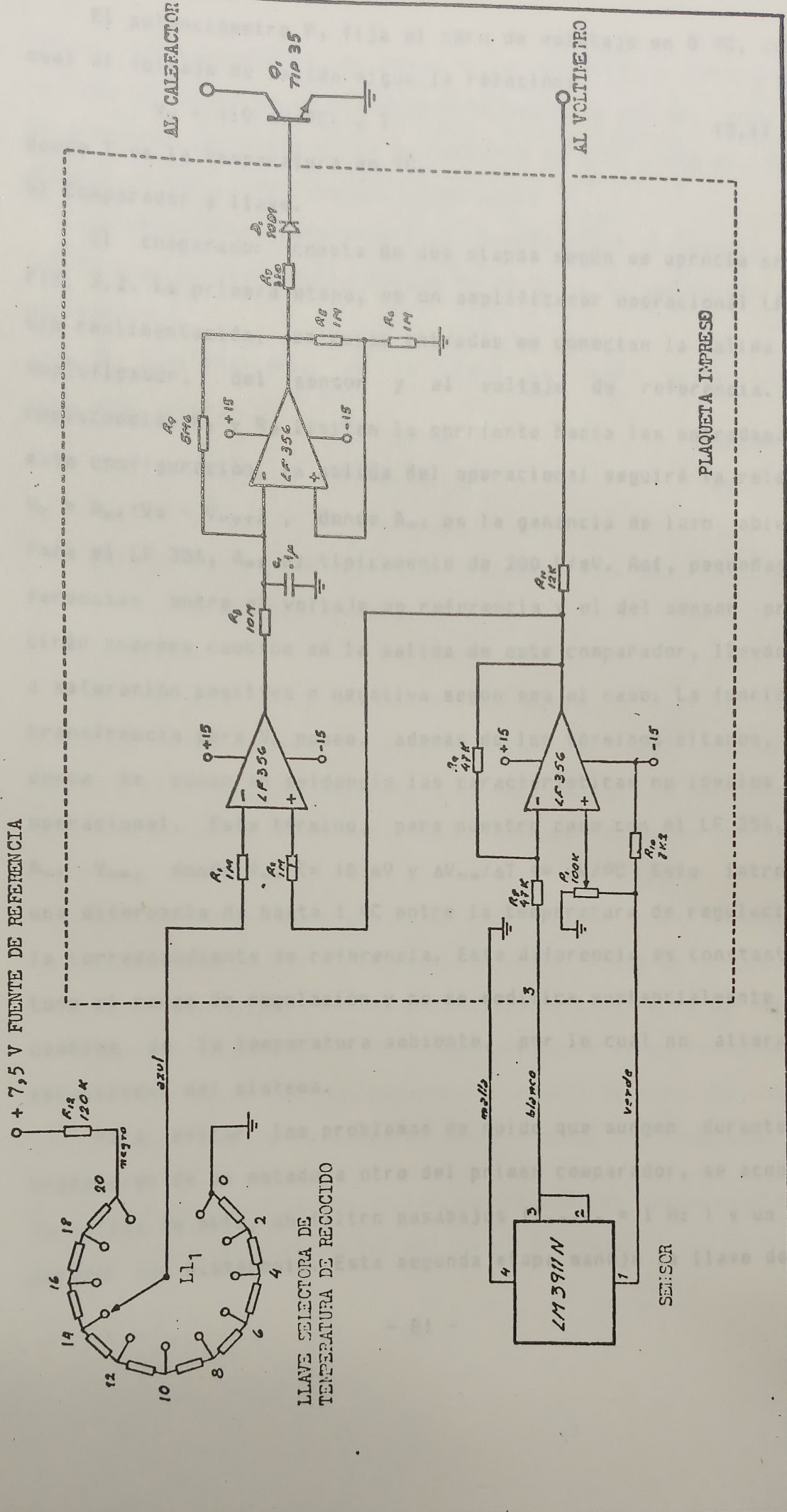


FIGURA 3.3: Circuito electrónico del control regulador

El potenciómetro P_1 fija el cero de voltaje en $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, con lo cual el voltaje de salida sigue la relación:

$$V_o = (10\text{ mV}/^{\circ}\text{C}) \cdot T \quad (3.1)$$

donde T es la temperatura en $^{\circ}\text{C}$.

b) Comparador y llave.

El comparador consta de dos etapas según se aprecia en la FIG. 3.3. La primera etapa, es un amplificador operacional LF 356 sin realimentación, en cuyas entradas se conectan la salida del amplificador, del sensor y el voltaje de referencia. Las resistencias R_1 y R_2 limitan la corriente hacia las entradas. Con esta configuración, la salida del operacional seguirá la relación $V_c = A_{o1}(V_s - V_{ref})$, donde A_{o1} es la ganancia de lazo abierto. Para el LF 356, A_{o1} es típicamente de 200 V/mV . Así, pequeñas diferencias entre el voltaje de referencia y el del sensor producirán enormes cambios en la salida de este comparador, llevándolo a saturación positiva o negativa según sea el caso. La función de transferencia para V_c posee, además de los términos citados, otro donde se ponen en evidencia las características no ideales del operacional. Este término, para nuestro caso con el LF 356, es: $A_{o1} V_{os}$, donde $V_{os} \approx 10\text{ mV}$ y $\Delta V_{os}/\Delta T \leq \mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$. Esto introduce una diferencia de hasta $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ entre la temperatura de regulación y la correspondiente de referencia. Esta diferencia es constante en todo el rango de regulación y no se modifica sustancialmente ante cambios de la temperatura ambiente, por lo cual no altera la estabilidad del sistema.

Para evitar los problemas de ruido que surgen durante la transición de un estado a otro del primer comparador, se acopló a la salida de éste, un filtro pasabajos ($f_{corte} = 1\text{ Hz}$) y un comparador con histéresis. Esta segunda etapa maneja la llave de po-

tencia que controla la corriente en la resistencia calefactora. La llave consiste en un transistor de potencia TIP 35, cuya base se alimenta, a través de la resistencia R_7 y el diodo D_1 , con el voltaje de salida del segundo comparador.

La resistencia calefactora se conecta entre el colector del TIP 35 y el positivo de la fuente de 24 V - 6 A, que se describirá más adelante.

El funcionamiento de la llave se puede sintetizar de siguiente manera:

	<u>LLAVE</u>	<u>POIENCIA</u>
$T_{\text{sensor}} < T_{\text{ref}}$	abierta	NO
$T_{\text{sensor}} > T_{\text{ref}}$	cerrada	SI

Este es el modo de operación necesaria para la regulación de la temperatura en cada recinto.

c) Voltímetro.

En la FIG. 3.4 se detalla el circuito del voltímetro utilizado para medir el voltaje de salida del amplificador del sensor y el voltaje de referencia de cada canal. La selección de la magnitud que se desea medir se realiza por medio de las llaves $L1_1$ y $L1_2$.

El voltímetro consiste de un amplificador operacional para instrumentación LM 725 C realimentado, cuya salida se acopla a un instrumento de aguja. Con el potenciómetro interno P_2 se calibró el fondo de escala en ± 25 °C, dependiendo de la posición de la llave $L1_3$ el signo que corresponde. El ajuste de cero, se realiza con el potenciómetro P_3 desde el panel frontal del regulador.

d) Fuente de alimentación de los amplificadores operacionales y de los diodos emisores de luz del panel frontal.

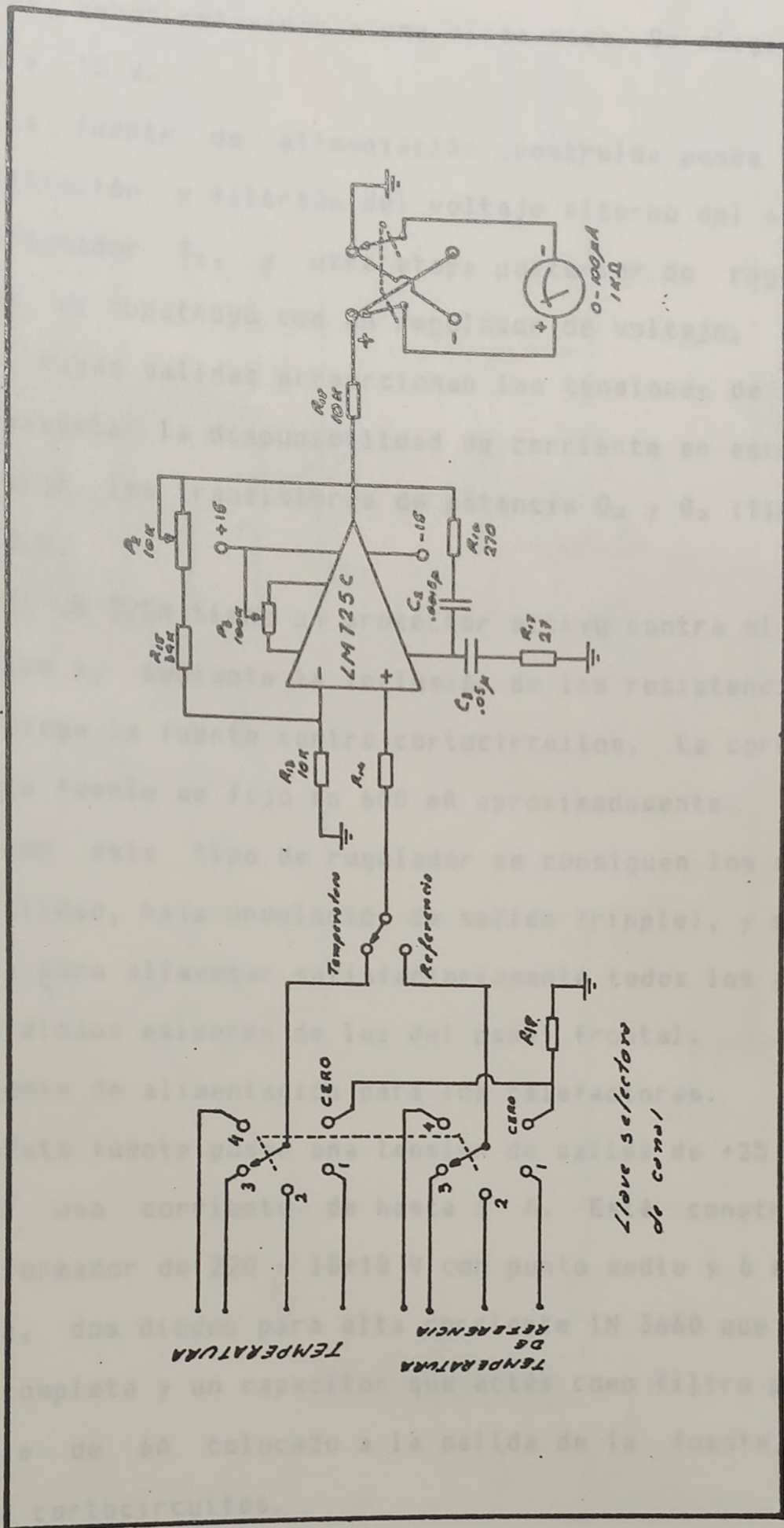


FIGURA 3.4: Voltímetro

Los operacionales utilizados requieren, para su alimentación, una fuente dual simétrica estabilizada cuyos voltajes sean +V y -V, ambos referidos a una misma masa. Se eligió en este caso +15 V y -15 V.

La fuente de alimentación construida posee una etapa de rectificación y filtrado del voltaje alterno del secundario del transformador T_1 , y otra etapa posterior de regulación. Esta última se construyó con un regulador de voltaje, integrado (LM 325N), cuyas salidas proporcionan las tensiones de +15 V y -15 V. Para aumentar la disponibilidad de corriente en estas salidas, se colocaron los transistores de potencia Q_2 y Q_3 (TIP 29 C). Ver FIG. 3.5.

El LM 325N tiene un protector activo contra el calentamiento excesivo y, mediante la inclusión de las resistencias R_{22} y R_{23} , se protege la fuente contra cortocircuitos. La corriente máxima de esta fuente se fijó en 600 mA aproximadamente.

Con este tipo de regulador se consiguen los requisitos de estabilidad, baja ondulación de salida (ripple), y suficiente potencia para alimentar satisfactoriamente todos los amplificadores y los diodos emisores de luz del panel frontal.

e) Fuente de alimentación para los calefactores.

Esta fuente posee una tensión de salida de +25 V y puede entregar una corriente de hasta 6 A. Está construida con un transformador de 220 - 18+18 V con punto medio y 6 A de corriente máxima, dos diodos para alta corriente 1N 3660 que rectifican la onda completa y un capacitor que actúa como filtro pasabajos. Un fusible de 6A colocado a la salida de la fuente, la protege contra cortocircuitos.

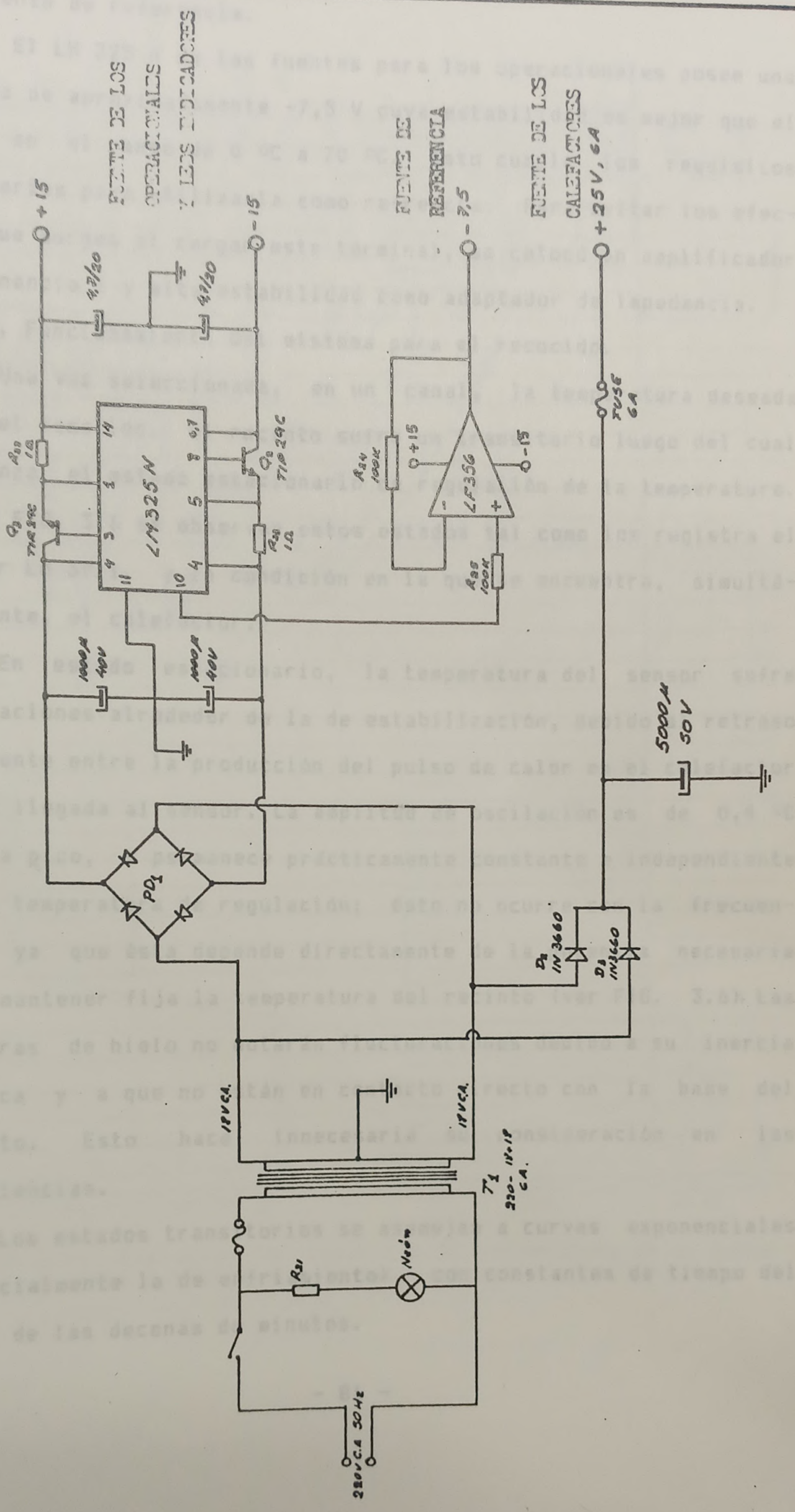


FIGURA 3.5: Fuentes de alimentación

f) Fuente de referencia.

El LM 325 N de las fuentes para los operacionales posee una salida de aproximadamente $-7,5$ V cuya estabilidad es mejor que el $0,3\%$ en el rango de 0 °C a 70 °C. Esto cumple los requisitos necesarios para utilizarla como referencia. Para evitar los efectos que surgen al cargar este terminal, se colocó un amplificador de ganancia 1 y alta estabilidad como adaptador de impedancia.

3.1.3. Funcionamiento del sistema para el recocido.

Una vez seleccionada, en un canal, la temperatura deseada para el recocido, el recinto sufre un transitorio luego del cual comienza el estado estacionario de regulación de la temperatura. En la FIG. 3.6 se observan estos estados tal como los registra el sensor LM 3911, y la condición en la que se encuentra, simultáneamente, el calefactor.

En estado estacionario, la temperatura del sensor sufre oscilaciones alrededor de la de estabilización, debido al retraso existente entre la producción del pulso de calor en el calefactor y su llegada al sensor. La amplitud de oscilación es de $0,4$ °C pico a pico, y permanece prácticamente constante e independiente de la temperatura de regulación; esto no ocurre con la frecuencia, ya que ésta depende directamente de la potencia necesaria para mantener fija la temperatura del recinto (ver FIG. 3.6). Las muestras de hielo no notarán fluctuaciones debido a su inercia térmica y a que no están en contacto directo con la base del recinto. Esto hace innecesaria su consideración en las experiencias.

Los estados transitorios se asemejan a curvas exponenciales (especialmente la de enfriamiento), con constantes de tiempo del orden de las decenas de minutos.

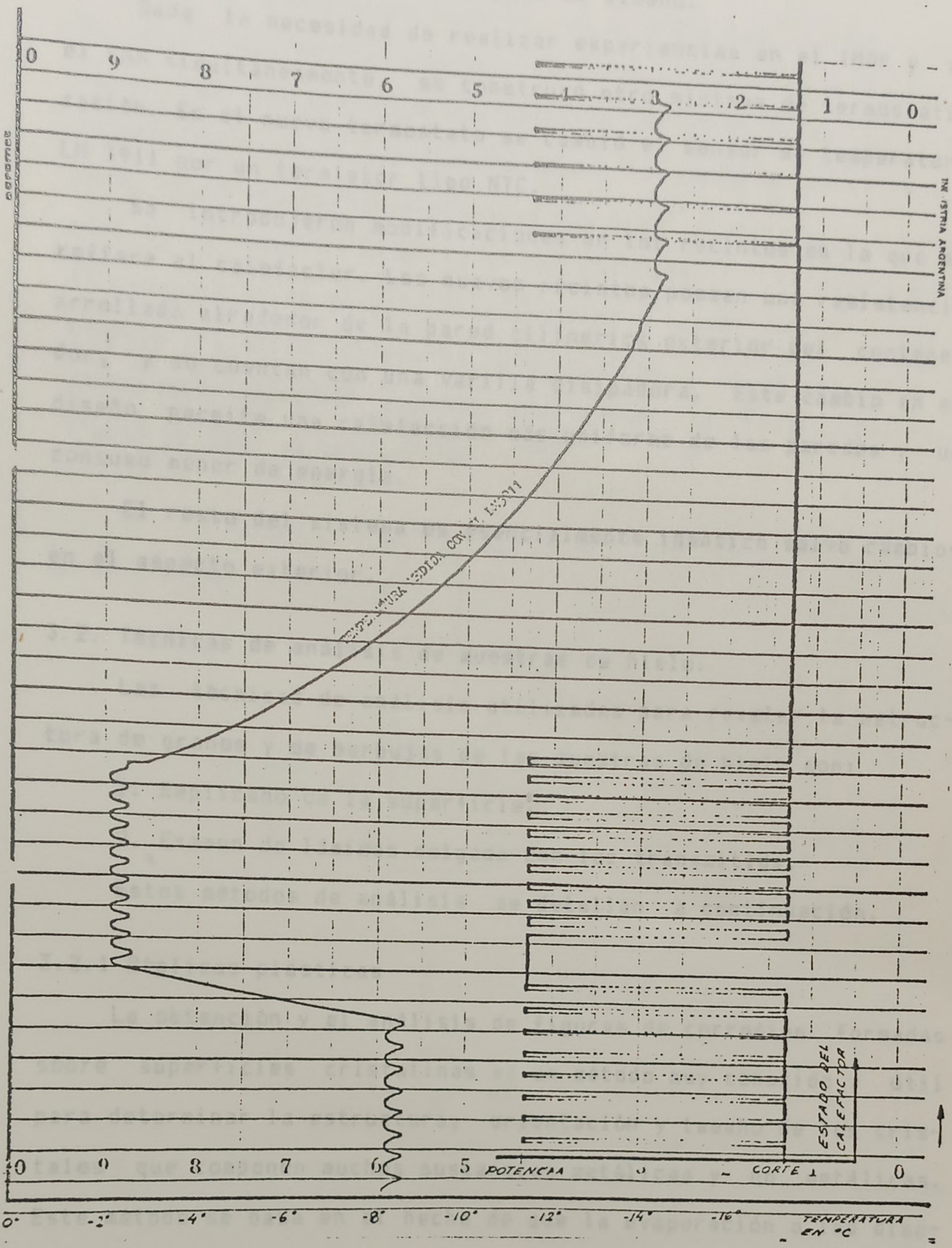


FIGURA 3.6: Registros de regulación de temperatura de un canal y de potencia suministrada al calefactor.

3.1.4. Modificaciones introducidas al diseño.

Dada la necesidad de realizar experiencias en el IMAF y en el SMN simultáneamente, se construyó otro sistema de termostatación. En el nuevo termostato se cambió el sensor de temperatura LM 3911 por un termistor tipo NTC.

Se introdujeron modificaciones en los recintos en lo que se refiere al calefactor. Los nuevos recintos poseen una resistencia arrollada alrededor de la pared cilíndrica exterior del contenedor, y no cuentan con una varilla disipadora. Este cambio en el diseño permite una calefacción más uniforme de las paredes y un consumo menor de energía.

El resto del sistema es esencialmente idéntico salvo cambios en el aspecto exterior.

3.2. Técnicas de análisis de muestras de hielo.

Las técnicas de análisis utilizadas para revelar la estructura de granos y de burbujas de las muestras de hielo son:

1. Replicado de la superficie.
2. Examen de láminas delgada con luz transmitida.

Estos métodos de análisis se detallan a continuación.

3.2.1 Réplicas plásticas

La obtención y el análisis de figuras de corrosión formadas sobre superficies cristalinas es un método muy conocido y útil para determinar la estructura, orientación y tamaño de los cristales que componen muchas sustancias metálicas y no metálicas. Este método se basa en el hecho de que la evaporación o las disoluciones químicas se producen preferencialmente en las imperfecciones o sitios seleccionados de la superficie.

Higuchi (1957 y 1958) desarrolló un método de obtención de

figuras de ataque sobre superficies de hielo las cuales pueden ser analizadas posteriormente. Este método consiste en cubrir la superficie del hielo con una solución del 1% al 5% de polivinil formal (formvar) en 1-2 dicloroetano. Cuando el solvente se evapora, queda una película plástica muy bien adherida a la superficie. Si la solución es al 1% la película plástica formada presenta pequeños poros distribuidos al azar, a través de los cuales se evapora el hielo subyacente formando figuras de ataque sobre la superficie (Higuchi, 1958; Kuroiwa y Hamilton, 1963). Llamaremos a este proceso ataque térmico.

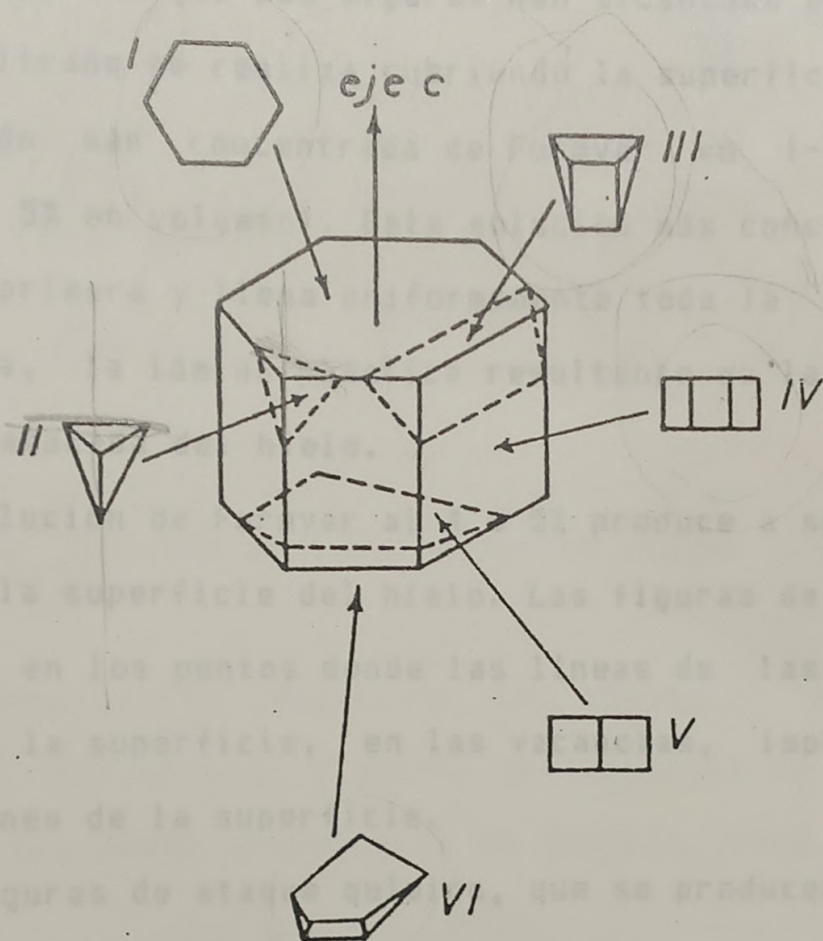


FIGURA 3.7: Distintos tipos de figuras de ataque térmico que se forman en hielo (Hobbs, 1974).

Las figuras de ataque térmico, en general, están limitadas por caras correspondiente a planos cristalinos de bajos índices de Miller y sus formas dependen de la orientación de los ejes

cristalinos respecto a la superficie atacada. Cada una de estas figuras representa la sección realizada cortando con un plano una columna hexagonal cuya base es perpendicular al eje c cristalino y cuyos lados hexagonales son paralelos a los ejes a (ver FIG. 3.7).

A medida que transcurre el tiempo, las figuras de ataque térmico incrementan sus tamaños y al mismo tiempo comienzan a perder definición en su estructura de prisma hexagonal, ya que la evaporación en planos de mayor índice de Miller se hace cada vez más importante. Por ello, es conveniente replicar la superficie del hielo una vez que las figuras han alcanzado el tamaño deseado. El replicado se realiza cubriendo la superficie atacada, con una solución más concentrada de Formvar en 1-2 dicloroetano (entre 3% y 5% en volumen). Esta solución más concentrada disuelve la capa primera y llena uniformemente toda la superficie. De esta manera, la lámina plástica resultante es la réplica de la superficie atacada del hielo.

La solución de Formvar al 4 o 5% produce a su vez un ataque químico de la superficie del hielo. Las figuras de ataque químico se forman en los puntos donde las líneas de las dislocaciones intersectan la superficie, en las vacancias, impurezas y otras imperfecciones de la superficie.

Las figuras de ataque químico, que se producen en los puntos donde emergen las dislocaciones tienen forma de pirámide invertida, debido a que la disolución tiene lugar tanto en el plano paralelo a la superficie como a lo largo de la línea de las dislocaciones (Kuroiwa y Hamilton, 1963). La forma exacta de estas figuras depende de la inclinación relativa entre el eje de la dis-

locación y la superficie atacada.

Las líneas de las dislocaciones en el hielo que se revelan con mayor frecuencia son aquellas que coinciden con la dirección del eje c cristalino. Por esta razón, las figuras de ataque químico tiene la forma que se muestra en la FIG. 3.8.

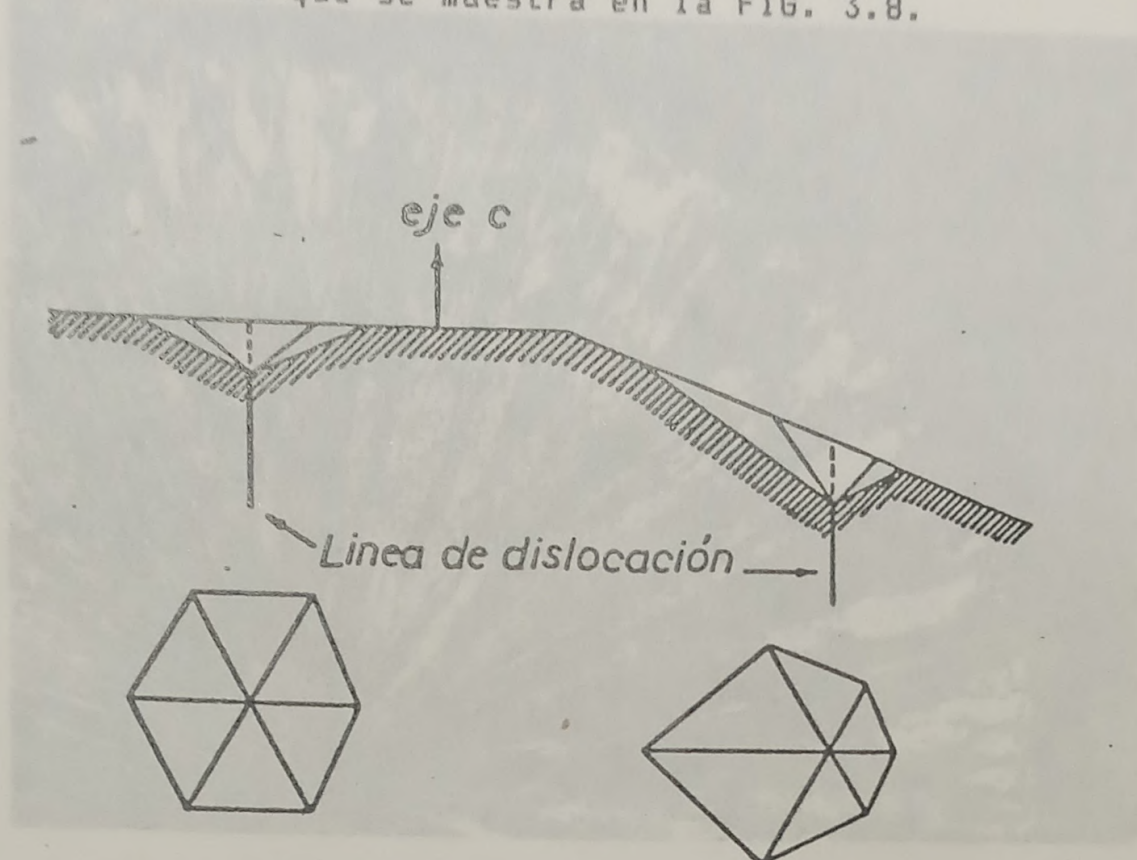


FIGURA 3.8: Esquema de las figuras de ataque químico en hielo, (Hobbs, 1974).

Una descripción detallada del método de medición de la orientación cristalina a partir del análisis de las figuras de ataque térmico puede encontrarse en Nasello, 1982.

3.2.2. Láminas delgadas en luz transmitida.

La observación con lupa o microscopio óptico de transmisión de secciones delgadas de muestras de hielo, permite analizar la estructura de burbujas.

Para ello, se cortan secciones de la muestra a analizar y se rebaja la muestra hasta un espesor de 0,5 mm con la ayuda de un

·microtomo instalado en la cámara fría.

La FIG. 3.9 muestra la fotografía de una sección transversal delgada de un cilindro de hielo. En las fotografías se observan los anillos de burbujas y la estructura de estos.

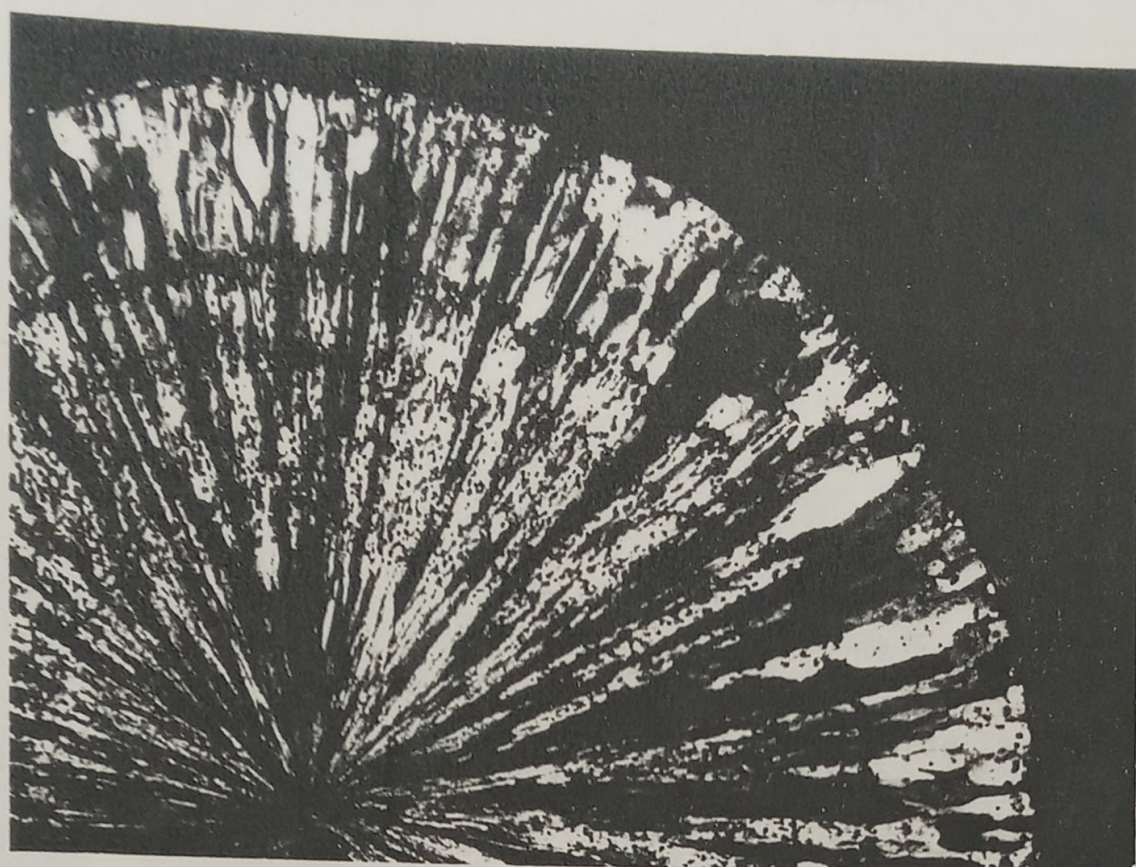
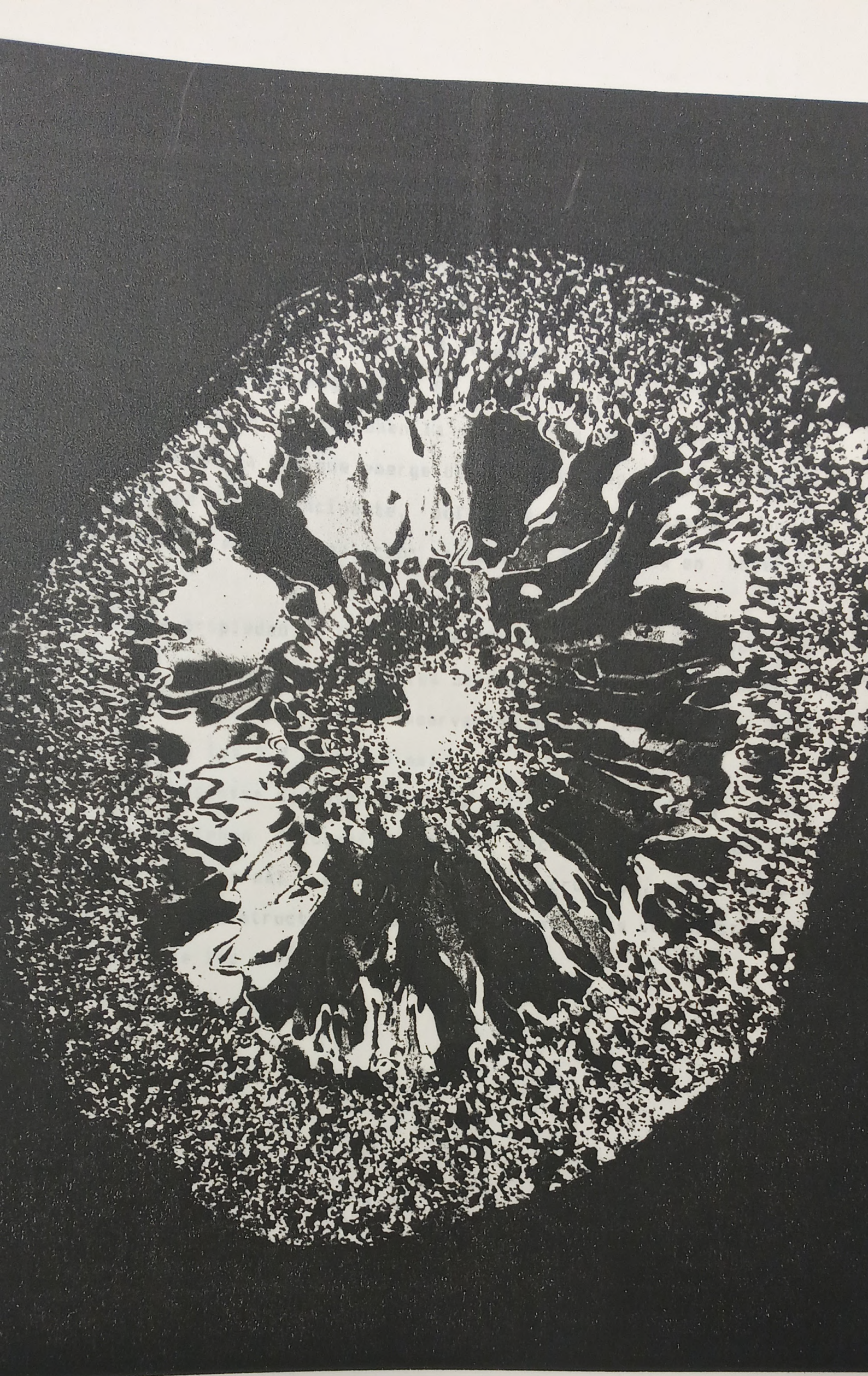


FIGURA 3.9: Fotografía de una sección delgada transversal de una muestra cilíndrica de hielo vista entre polarizadores cruzados (x 7.5).

El método de observación de láminas delgadas permite también hacer un análisis de la estructura cristalina.

El hielo es un material birrefringente, en el que el eje óptico coincide con el eje "c"; es un cristal del tipo uniáxico y ópticamente positivo (Hobbs, 1974). El índice de refracción del hielo es uno de los más bajos que se conocen y su birrefringencia es pequeña. El índice de refracción para el rayo ordinario n_B para la línea D del sodio respecto al vacío ($\lambda = 5889 \text{ \AA}$) el $n_B = 1,3090$ a $-3 \text{ }^\circ\text{C}$ mientras que para el rayo extraordinario es $n_E = 1,3104$. a $-3 \text{ }^\circ\text{C}$.

FIGURA 3.10: Fotografía de una sección delgada de un granizo vista entre polarizadores cruzados (x 7).



La dependencia del índice de refracción con la longitud de onda cumple que:

$$n^E_\lambda - n^E_D = 1,01(n^O_\lambda - n^O_D) \quad (3.2)$$

para el rango de longitudes de onda entre 7000 Å y 4000 Å.

Aún cuando la birrefringencia es pequeña, los efectos se pueden observar claramente en láminas de hielo vistas entre polarizadores cruzados. La FIG. 3.10 muestra una fotografía de una sección delgada de un granizo. Se pueden apreciar con cierta claridad los granos que componen la muestra, ya que 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 fundamentalmente de la orientación cristalina de la zona en observación.

Esta propiedad de birrefringencia se utiliza para observar y medir la estructura de cristales de una lámina delgada de hielo.

El espesor óptimo para observación de las láminas está en el rango entre los 0,2 mm y 0,5 mm.

Esta técnica de observación es particularmente útil, ya que si se obtienen fotografías de una sección delgada con luz transmitida normal y entre polarizadores cruzados, se tiene una visión de la estructura de burbujas y cómo éstas se distribuyen respecto de los cristales en la muestra.

4. CRECIMIENTO DE GRANO EN MUESTRAS CILINDRICAS

El presente capítulo está destinado a detallar las experiencias, resultados y conclusiones obtenidas acerca del crecimiento de grano en hielo crecido en tubos cilíndricos.

4.1. Desarrollo de las experiencias

4.1.1. Obtención de las muestras.

Las varillas cilíndricas de hielo se crecieron a partir de agua bidestilada o soluciones de HF o NH_4OH en agua bidestilada. El congelamiento se realizó dentro de un tubo metálico sumergido en un baño refrigerante.

El agua bidestilada utilizada en todos los cilindros posee en solución una cierta cantidad de aire disuelto. Esto se debe a que el agua entra en equilibrio con el entorno gaseoso rápidamente. Así, si se consideran valores de equilibrio a 20°C y a presión normal (760 mm Hg), la concentración de aire en el agua es $C_A = 1,3 \cdot 10^{-3}$ M (Bari y Hallett, 1974).

Las concentraciones de las soluciones de HF y NH_4OH utilizadas son:

HF: 10^{-2} M

NH_4OH : 10^{-3} M, 10^{-2} M, 10^{-1} M

Se emplearon dos tubos para realizar los crecimientos:

a) Tubo de bronce:

diámetro interno	$\phi = 20$ mm
largo	$l = 30$ cm
espesor de pared	$t = 1$ mm

b) Tubo de acero inoxidable:

diámetro interno	$\phi = 18$ mm
largo	$l = 30$ cm
espesor de pared	$t = 1$ mm

El tubo de bronce se utiliza sólo para algunas experiencias con agua bidestilada, mientras que el de acero inoxidable se emplea para el congelamiento de las soluciones y otras experiencias con agua bidestilada.

Con el fin de asegurar una buena reproducibilidad en los crecimientos el congelamiento se realiza mediante el siguiente procedimiento:

- a) Se llena el tubo con el agua a congelar y se lo coloca dentro de una cámara fría. Se registra la temperatura del agua medida con una termocupla adherida a la pared exterior del tubo. Se observa entonces una lenta disminución de la temperatura del líquido, produciéndose, en la mayoría de los casos, un sobreenfriamiento mayor que 2°C .
- b) En el momento que se nuclea la fase sólida, se produce un brusco aumento de la temperatura debido a que las hojas dendríticas que crecen desde las paredes del tubo hacia el centro liberan calor latente de fusión. Se alcanza entonces una temperatura de 0°C y dentro del tubo coexisten la fase líquida y la sólida. Se sumerge luego el tubo dentro en una mezcla refrigerante ($T \cong -20^{\circ}\text{C}$) donde se completa la congelación acoplando el tubo a un motor que lo hace girar alrededor de su eje. Con esto último se mejora la transferencia de calor al baño y se homogeneiza la mezcla.

Este procedimiento se emplea en los cilindros obtenidos a partir de soluciones y en algunos cilindros de hielo de agua bidestilada. En los restantes casos la etapa de sobreenfriamiento previo no se realiza.

4.1.2. Preparación de la muestras para recocido.

Las barras cilíndricas obtenidas son cortadas transversalmente con el propósito de obtener las secciones que se someterán a recocido. En la FIG. 4.1 se muestra un esquema de los cortes que se practican. Las secciones de los extremos se descartan debido a las irregularidades que se presentan en el crecimiento. Las secciones interiores, de aproximadamente 1 cm de espesor, (1, 3, 5, 7) se utilizan para determinar las condiciones iniciales y de homogeneidad en la muestra. Las restantes, de aproximadamente 5 cm de espesor, se envuelven en un film de parafina (parafilm) para impedir su evaporación y se colocan en los recintos termostaticados a la temperatura deseada. Posteriormente, a intervalos de tiempo previamente establecidos, se cortan secciones de 5 mm de espesor de las muestras recocidas para realizar los análisis correspondientes.

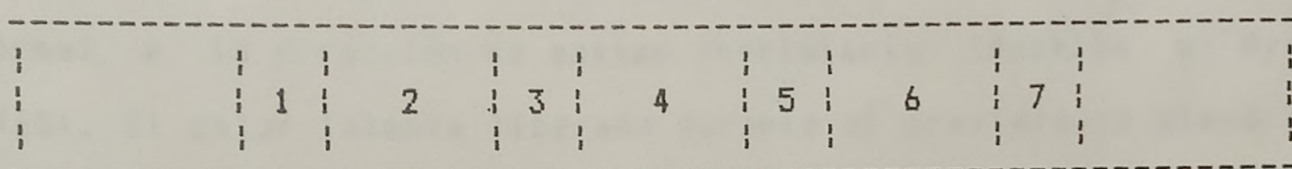


FIGURA 4.1: Esquema de los cortes que se practican a los cilindros para la obtención de las muestras.

El procedimiento descrito anteriormente se emplea en general en las experiencias de recocido a temperaturas menores que 0 °C. En el caso de las experiencias a $T_r = 0$ °C la metodología es diferente. Se obtienen varias secciones de un cilindro de hielo, descartando sus extremos, de aproximadamente 1 cm de espesor. Tres de ellas se emplean para determinar las condiciones iniciales y las restantes se colocan envueltas en parafilm dentro de un termo lleno de agua y hielo finamente picado. Cumplido el

tiempo de recocido deseado, se extrae del termo una de estas secciones y se la sumerge en hexano a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ para frenar el proceso de crecimiento de grano.

4.2 Características iniciales de los cilindros.

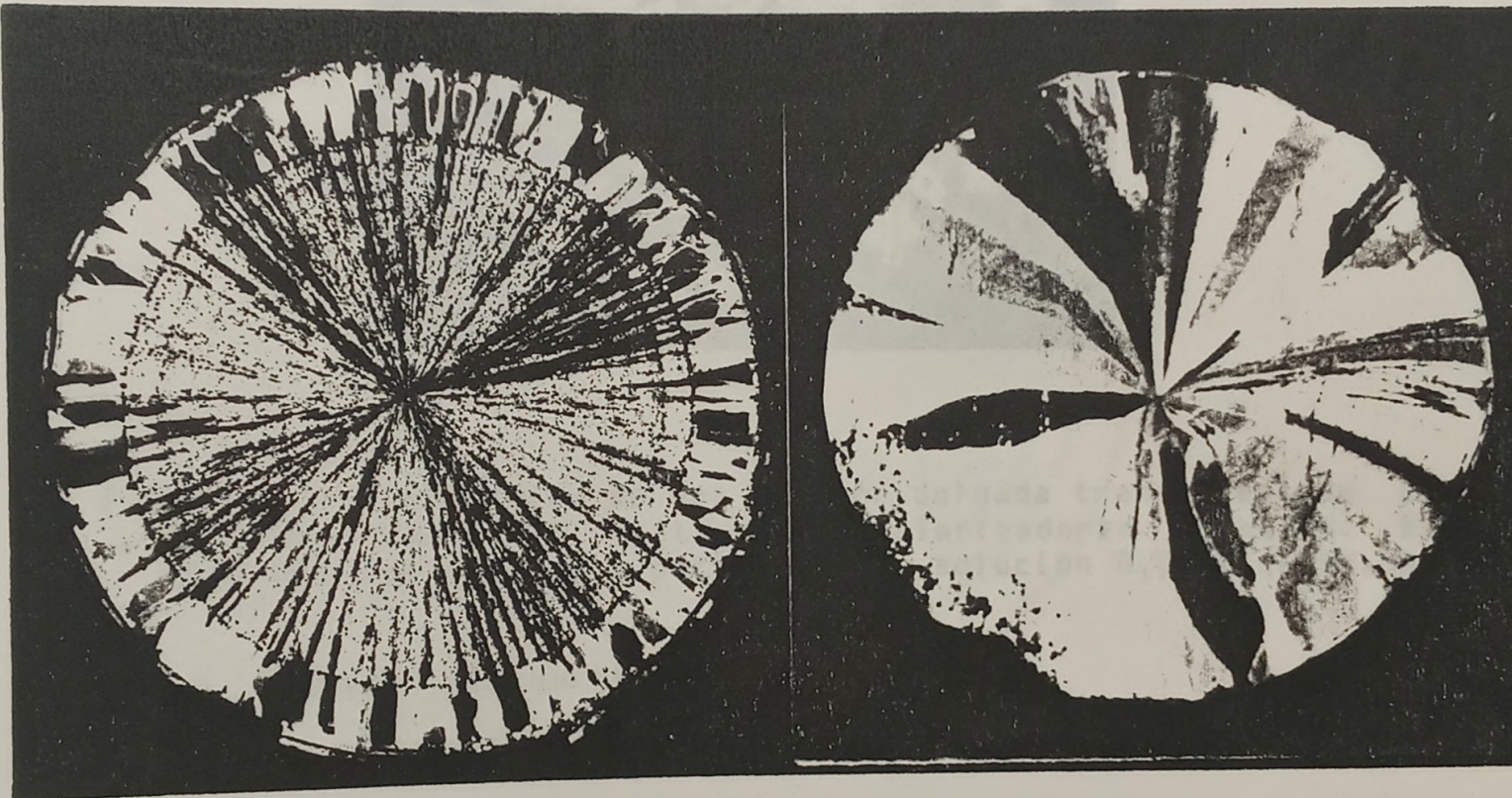
4.2.1 Estructura cristalina.

Las características cristalinas de los cilindros depende fuertemente del método empleado en la congelación del agua. Si el crecimiento de la fase sólida comienza en agua sobreenfriada, se observa una orientación preferencial del eje "c" de los cristales distinta de la que resulta si el congelamiento comienza sin sobreenfriamiento.

En el primer caso, la nucleación tiene lugar en las paredes del tubo y, a partir de allí, crecen láminas dendríticas hacia la zona central del cilindro aún sobreenfriada. La orientación cristalina de las láminas es tal que el eje "c" se encuentra casi normal a la dirección de máximo crecimiento (Macklin y Ryan, 1965). El calor latente liberado durante el crecimiento eleva a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ la temperatura de la masa de agua. Entonces comienza la congelación desde las paredes del tubo hacia el centro. Durante el avance del frente de congelación, se mantiene la orientación preferencial determinada por las láminas. Así, la orientación cristalina media de los granos es con el eje "c" normal a la dirección radial.

Si no se produce un sobreenfriamiento del agua, las láminas dendríticas crecen a lo largo de las paredes del tubo debido a la extracción del calor desde el exterior. Por esta razón, se observa una orientación preferencial de los cristales con el eje "c" a pequeño ángulo de la dirección radial.

La FIG. 4.2 muestra las fotografías de las secciones transversales de dos cilindros: uno crecido con sobreenfriamiento y otro sin sobreenfriamiento. La cruz negra que se observa en ambas fotografías pone de manifiesto una marcada orientación preferencial del eje óptico (eje c). En el primer caso, el eje c es perpendicular a la dirección radial y en el segundo es paralelo. En ambos casos los cristales que componen la muestra son alargados en la dirección radial. Sin embargo, en las muestras crecidas sin sobreenfriamiento (FIG. 4.2b) los cristales poseen formas irregulares que hacen difícil una adecuada caracterización. Por ello, sólo unas pocas experiencias se realizaron con estos cilindros.



a)

b)

FIGURA 4.2: Fotografías de secciones delgadas transversales de cilindros de hielo, vistas entre polarizadores cruzados, crecidos : a) con sobreenfriamiento, b) sin sobreenfriamiento.

Los cilindros de hielo con impurezas presentan algunas

La FIG. 4.2 muestra las fotografías de las secciones transversales de dos cilindros: uno crecido con sobreenfriamiento y otro sin sobreenfriamiento. La cruz negra que se observa en ambas fotografías pone de manifiesto una marcada orientación preferencial del eje óptico (eje c). En el primer caso, el eje c es perpendicular a la dirección radial y en el segundo es paralelo. En ambos casos los cristales que componen la muestra son alargados en la dirección radial. Sin embargo, en las muestras crecidas sin sobreenfriamiento (FIG. 4.2b) los cristales poseen formas irregulares que hacen difícil una adecuada caracterización. Por ello, sólo unas pocas experiencias se realizaron con estos cilindros.



a)

b)

FIGURA 4.2: Fotografías de secciones delgadas transversales de cilindros de hielo, vistas entre polarizadores cruzados, crecidos : a) con sobreenfriamiento, b) sin sobreenfriamiento.

Los cilindros de hielo con impurezas presentan algunas

características que los distinguen. En efecto, se observa generalmente una zona central de cristales equiaxiados (ver FIG. 4.3). Sin embargo sólo en el caso de altas concentraciones de solutos se evidencia un cambio en la estructura de cristales alargados.



FIGURA 4.3: Fotografía de una sección delgada transversal de un cilindro de hielo vista entre polarizadores cruzados. El cilindro fue crecido a partir de una solución 0,01 M de NH_4OH .

4.2.2. Contenido de burbujas.

El aire disuelto en el agua no es incorporado totalmente por el hielo durante la congelación. La segregación produce pequeñas burbujas delante del frente de congelación las cuales crecen hasta que la movilidad de éstas sea lo suficientemente baja como para que el frente las atrape. En el momento en que las burbujas

quedan atrapadas, comienzan a formarse y a crecer nuevas burbujas en la interfaz las cuales serán arrastradas una cierta distancia hasta que queden atrapadas. Así, la zona que separa las dos regiones con burbujas tendrá hielo claro sin burbujas. Si el frente de congelación en los cilindros avanza desde las paredes del tubo hacia el centro, este proceso puede dar lugar a la formación de anillos concéntricos de burbujas. La FIG. 4.4 muestra un corte transversal de un cilindro donde se ponen en evidencia los anillos de burbujas. Nótese que el tamaño de las burbujas es esencialmente el mismo en cada anillo, pero se reduce drásticamente en la zona central donde no se observan anillos.

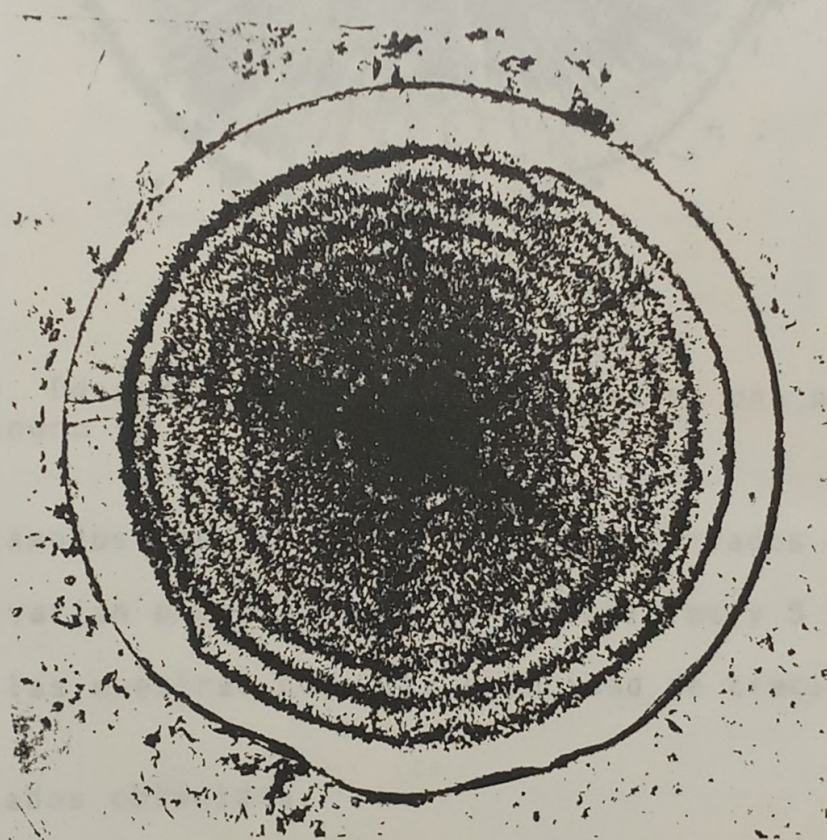


FIGURA 4.4: Anillos de burbujas en una sección transversal del cilindro 18.

Si la velocidad de crecimiento es suficientemente alta, no

se observan anillos y las burbujas parecen distribuirse en forma más o menos uniforme. Este es el caso mostrado en la FIG. 4.5 donde el cilindro fue crecido sumergiendo el tubo con el agua a 0°C dentro de una mezcla de alcohol y hielo seco a -75°C .



FIGURA 4.5: Densidad uniforme de burbujas en una sección delgada del cilindro 17.

Los tamaños medios de burbujas, observados en diferentes muestras, varían entre $50\ \mu\text{m}$ en los anillos y $5\ \mu\text{m}$ en la zona central en las muestras con alta velocidad de crecimiento.

4.3. Resultados obtenidos.

En la presente sección se expondrán los resultados obtenidos en las experiencias de recocido diferenciándolos de acuerdo a la composición del hielo utilizado.

TABLA 4.1: Condiciones de crecimiento de los cilindros de hielo puro

Cilindro No	Agua empleada	Temperatura del baño refrigerante [°C]	Sobreenfriamiento	Orientación preferencial del eje "c" respecto del radio	Ancho medio inicial [mm]	Temperatura de recocido [°C]	Tiempo máximo de recocido [hs]
4	bidestilada hervida y enfriada a 0°	-24	SI	Normal	0,27	-0,5	360
5	Id. 4	-24	SI	Normal	0,20	-0,5	72
6	Id. 4	-24	SI	Normal	0,16	-2, -6, -10	120
7	Id. 4	-24	SI	Normal	0,30	-4 , -20	144
8	Id. 4	-24	SI	Normal	0,22	0	16
12	bidestilada y enfriada a 0°	-30	SI	Normal	0,09	0	2
17	Id. 12	-75	SI	Normal	0,08	-2	453
18	Id. 12	-27	SI	Normal	0,09	-6 y -10	985
19	Id. 12	-28	SI	Normal	0,26	0	233
21	bidestilada desgasificada enfriada a 0°	-75	NO	Paralela	0,80	-2 y -6	576
22	Id. 21	-75	NO	Paralela	0,40	-6 y -10	1152
23	Id. 21	-75	NO	Paralela	0,35	-6 y -10	1130
25	Id. 21	-75	NO	Paralela	0,30	0	27,5
30	bidestilada y enfriada a 0°	-22	SI	Normal	0,16	-6	1274
40	Id. 30	-22	SI	Normal	0,20	-6	1154

4.3.1. Cilindros de hielo puro.

Las experiencias de recocido realizadas en muestras obtenidas a partir de la congelación de agua bidestilada se detallan en la tabla 4.1. En esta tabla se especifican tanto las condiciones de crecimiento y las características iniciales de los cilindros como las temperaturas y los tiempos máximos de recocido.

El análisis de las muestras se realiza a partir de réplicas plásticas y láminas delgadas de cortes transversales al eje del cilindro (Ver Sección 3.2). Las réplicas se examinan con la ayuda de un microscopio óptico proyector determinándose el ancho y el largo de los cristales presentes en la muestra.

Se expone a continuación los resultados obtenidos en el análisis de la evolución de las muestras cilíndricas.

4.3.1.1. Largos y anchos de los cristales

Se estudió la evolución temporal del largo y el ancho de los cristales en los cilindros 4, 6, 12, 30 y 40. El largo se midió considerando la máxima elongación del cristal en una dirección paralela al radio del cilindro en una sección transversal. El ancho se tomó como la máxima dimensión del cristal medida en forma normal a la dirección radial. La zona de medición de anchos y largos se restringió a un anillo centrado entre los radios de 2,5 mm y 7,5 mm.

Se describen, como ejemplo del comportamiento observado en los largos y anchos, los resultados obtenidos con el cilindro 6.

En la FIG. 4.6 y 4.7 se muestra la evolución de los histogramas del largo y del ancho de cristales respectivamente.

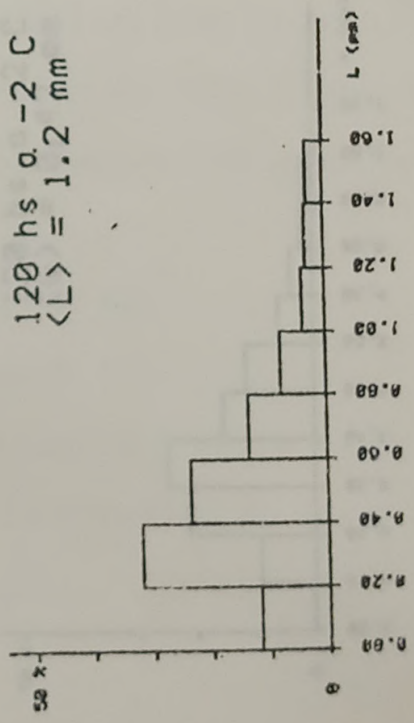
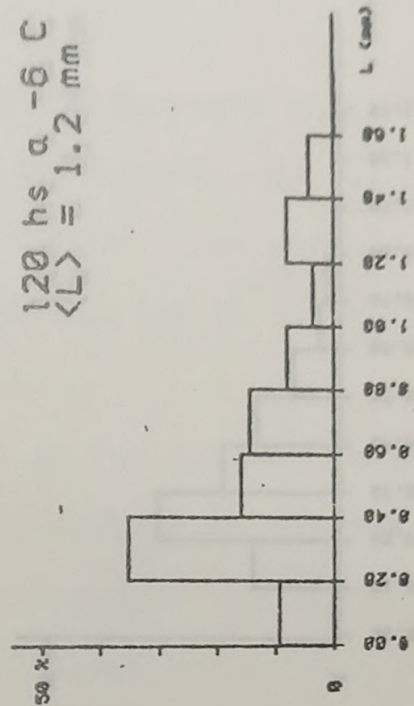
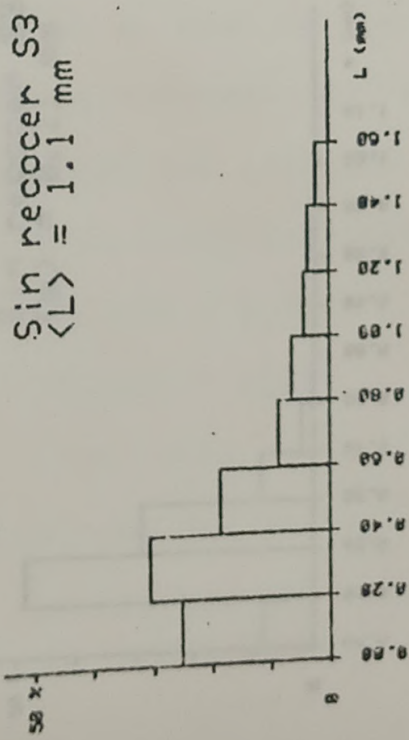
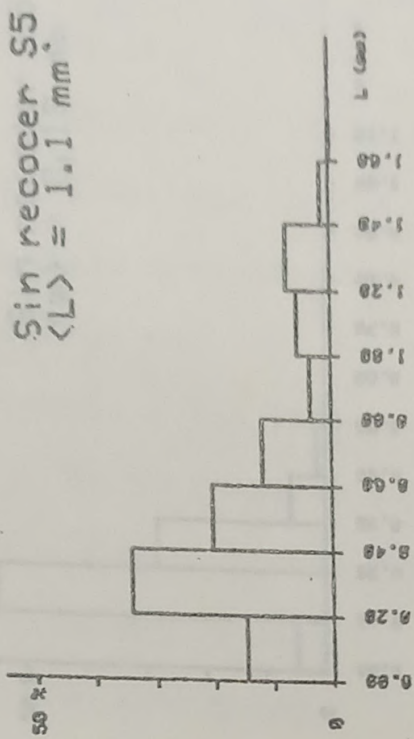


FIGURA 4.6: Evolución del histograma del largo de los cristales del cilindro 6

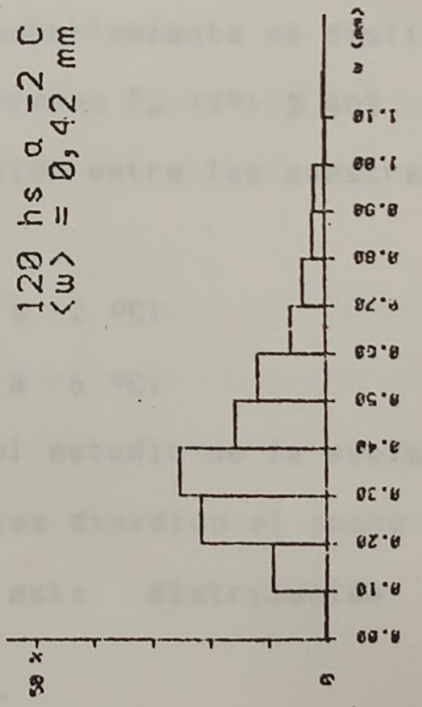
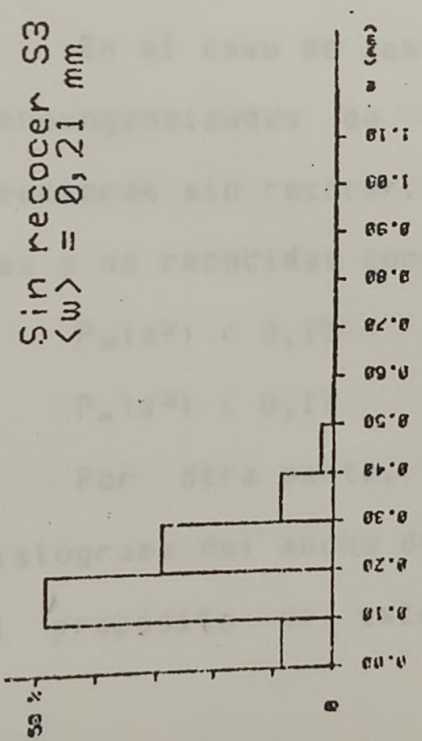
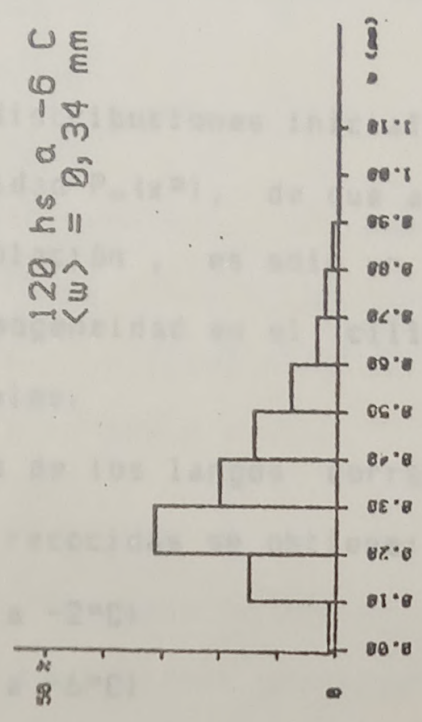
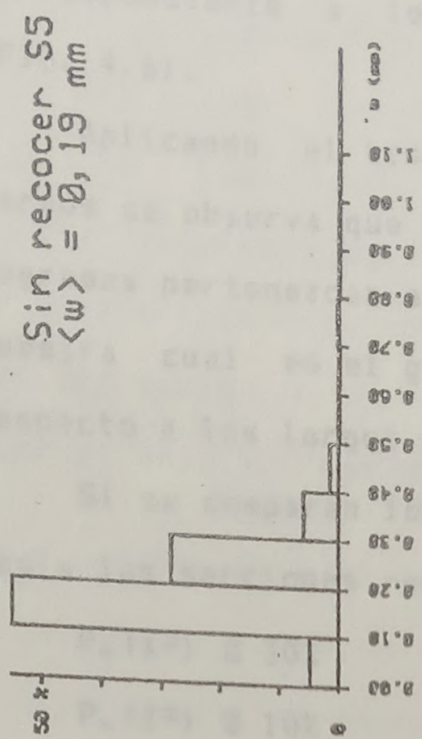


FIGURA 4.7: Evolución del histograma del ancho de los cristales del cilindro 6

Se observa en estas figuras que, mientras la evolución de la distribución de anchos varía en forma visible (FIG. 4.7), la correspondiente a los largos no evidencia cambios apreciables (FIG. 4.6).

Aplicando el test χ^2 a las distribuciones iniciales de los largos se observa que la probabilidad $P_0(\chi^2)$, de que ambos histogramas pertenezcan a la misma población, es sólo un 7%. Esto muestra cual es el grado de inhomogeneidad en el cilindro con respecto a los largos de los cristales.

Si se comparan los histogramas de los largos correspondientes a las secciones recocidas y no recocidas se obtiene:

$$P_0(\chi^2) \cong 30\% \quad (120 \text{ hs a } -2^\circ\text{C})$$

$$P_0(\chi^2) \cong 10\% \quad (120 \text{ hs a } -6^\circ\text{C})$$

Los valores de P_0 sugieren que, dentro de las inhomogeneidades propias de la muestra, no hay una variación significativa del largo de los cristales. Por otra parte, el valor medio de los largos en las muestras recocidas difiere del medido en las secciones no recocidas en $0,1\sigma$ donde σ es el ancho de la distribución. Así, esto refuerza la hipótesis de que los largos no son afectados por el recocido.

En el caso de los anchos el comportamiento es distinto. Las inhomogeneidades de la muestra arrojan $P_0(\chi^2) \cong 40\%$ para las secciones sin recocer. La comparación entre las muestras recocidas y no recocidas conduce a:

$$P_0(\chi^2) < 0,1\% \quad (120 \text{ hs a } -2^\circ\text{C})$$

$$P_0(\chi^2) < 0,1\% \quad (120 \text{ hs a } -6^\circ\text{C})$$

Por otra parte, se realizó el estudio de la evolución del histograma del ancho de los cristales dividido el ancho medio con el propósito de establecer si esta distribución cambia o

permanece estacionaria tal como lo sugiere Hillert (1965).

El test χ^2 de contingencia muestra que las inhomogeneidades fijan un valor $P_0(X) = 40\%$, mientras que en las comparaciones con los histogramas de muestras recocidas es:

$$P_0(X^2) = 30\% \quad 120\text{hs a } -2^\circ\text{C}$$

$$P_0(X^2) = 10\% \quad 120\text{hs a } -6^\circ\text{C}$$

Este resultado puede interpretarse como que, aún cuando el valor de significación estadística es bajo, las distribuciones no siguen una evolución cuasi-estacionaria. La misma conclusión se obtiene al analizar las secciones del cilindro 4 y 12.

4.3.1.2. Ancho medio de los cristales.

Tal como se observó anteriormente, el ancho de los cristales es un parámetro representativo de las variaciones producidas por el recocido en la estructura cristalina. En el presente estudio se utiliza como ancho medio de los cristales a la cantidad \bar{w} medida contando el número N_c de cristales que intersectan una circunferencia centrada en el eje del cilindro de radio igual a $R_c = 0,5 \text{ mm}$:

$$\bar{w} = 2\pi R_c / N_c \quad (4.1)$$

La comparación del valor de \bar{w} con el ancho medio obtenido a partir de las distribuciones, muestra diferencias menores que el 10%. Por lo tanto podemos considerar que ambos parámetros son equivalentes. El parámetro \bar{w} dado por (4.1) será el que se empleará para caracterizar las muestras.

La Tabla 4.2 muestra los valores de \bar{w} , dados por la ecuación (4.1), en función de la temperatura y tiempo de recocido.

Los cilindros de hielo puro recocidos a temperaturas menores que 0°C , muestran evidencias de estancamiento del proceso de

TABLA 4.2: Valores del ancho medio de los cristales en función del tiempo de recocido para los cilindros de hielo puro y de los correspondientes parámetros de ajuste de la ecuación (4.2).

Cilindro No	Temperatura °C											K [mm ² /h]	ms [mm]
		t[hs]											
4	-0,5	t[hs]	0	92	167	360						0,005	1,80
		w[mm]	0,27	0,85	1,09	1,35							
5	-0,5	t[hs]	0	24	48	72						0,0085	"
		w[mm]	0,20	0,73	0,85	1,08							
6	- 2 - 6 - 10	t[hs]	0	24	48	120						0,0025 0,001 0,00027	0,36 0,36 0,36
		w[mm]	0,16	0,30	0,34	0,36							
		w[mm]	0,16	0,24	0,31	0,34							
		w[mm]	0,16	0,20	0,22								
7	- 4 - 20	t[hs]	0	72	144							0,00082 0,00010	0,80 0,80
		w[mm]	0,30	0,47	0,48								
		w[mm]	0,30	0,46	0,54								
8	0	t[min]	0	2	4	16						0,006	0,36
		w[mm]	0,22	0,25	0,31	0,32							
12	0	t[hs]	0	0,5	1	2						0,04	0,27
		w[mm]	0,10	0,21	0,22	0,25							
17	- 2	t[hs]	0	24	72	216	453					-----	----
		w[mm]	0,08	0,09	0,12	0,12	0,13						
18	- 6 - 10	t[hs]	0	118	285	524	985					-----	----
		w[mm]	0,09	0,12	0,12	0,13	0,13						
		w[mm]	0,09	-----	0,10	0,10							
19	0	t[hs]	0	0,25	2	4	20	48	94	233		0,02	"
		w[mm]	0,26	0,36	0,40	0,46	0,85	1,21	1,37	1,65			
21	- 2 - 10	t[hs]	0	19	67	235	575					0,0051 0,0003	" "
		w[mm]	0,76	0,95	0,95	1,85	2,51						
		w[mm]	0,83	0,77	0,85	0,95	1,00						
22	- 6 - 10	t[hs]	0	45	357	522	1152					0,00055	0,62
		w[mm]	0,38	0,48	0,58	0,59	0,64						
		w[mm]	0,40	0,37	0,45	0,47	0,44						
23	- 6 - 10	t[hs]	0	23	335	500	1130					0,00009	"
		w[mm]	0,38	0,39	0,46	0,48	0,59						
		w[mm]	0,34	0,47	0,51	0,46	0,46						
25	0	t[hs]	0	0,5	1	2	27,5					0,01	----
		w[mm]	0,30	0,31	0,35	0,38	0,79						
30	- 6	t[hs]	0	18	115	188	354	502	1274			0,0001	"
		w[mm]	0,16	0,12	0,17	0,18	0,30	0,34	0,52				
40	- 6	t[hs]	0	19	68	234	382	1154				0,00015	3,00
		w[mm]	0,20	0,21	0,23	0,31	0,43	0,51					

crecimiento de grano. Por ejemplo, este efecto es particularmente notable en los cilindros 17 y 18 que no experimentan ninguna modificación detectable en su estructura cristalina aún luego de cientos de horas de recocido. Dichos cilindros poseen características cristalinas semejantes a los demás (N° 4, 6, 7), salvo en lo referente al tamaño y densidad de burbujas. El cilindro 17 por ejemplo, posee una densidad casi uniforme de burbujas pequeñas (FIG. 4.5), cosa que no ocurre en los identificados con los números 4, 6 y 7.

El comportamiento de los cilindros 17 y 18 llevan a inferir que las burbujas de aire juegan un papel importante en la migración del límite de grano, hasta el punto de detener el proceso. Las burbujas representan una segunda fase dispersa y es de esperar que actúen sobre la migración de manera similar a las inclusiones. Así, la evolución temporal del tamaño de grano w podría ajustarse por una ley del tipo:

$$\frac{Kt}{w_{\infty} (w_{\infty} - w_0)} = \frac{w_0 - w}{w_{\infty}} + \ln \left[\frac{w_{\infty} - w_0}{w_{\infty} - w} \right] \quad (4.2)$$

propuesta en el Capítulo 2.

Los valores de K y w_{∞} obtenidos en el ajuste de los puntos experimentales con la expresión (4.2) se especifican en la Tabla 4.2.

En algunos casos, la variación de w no es significativa ya que está por debajo del ancho de la distribución y de las inhomogeneidades propias de la muestra. Por ello, sólo se realizó el ajuste con (4.2) en los casos donde las variaciones son apreciables. La FIG. 4.8 ejemplifica los ajustes realizados.

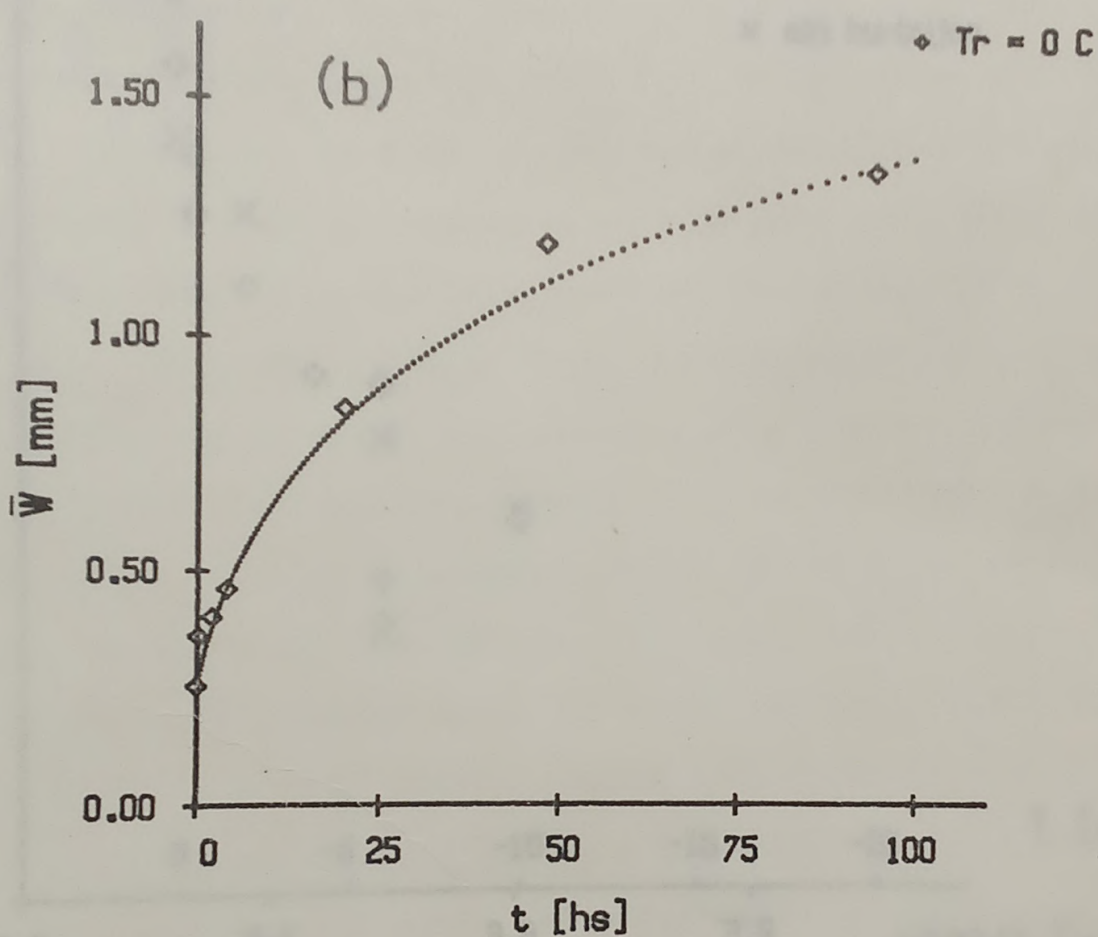
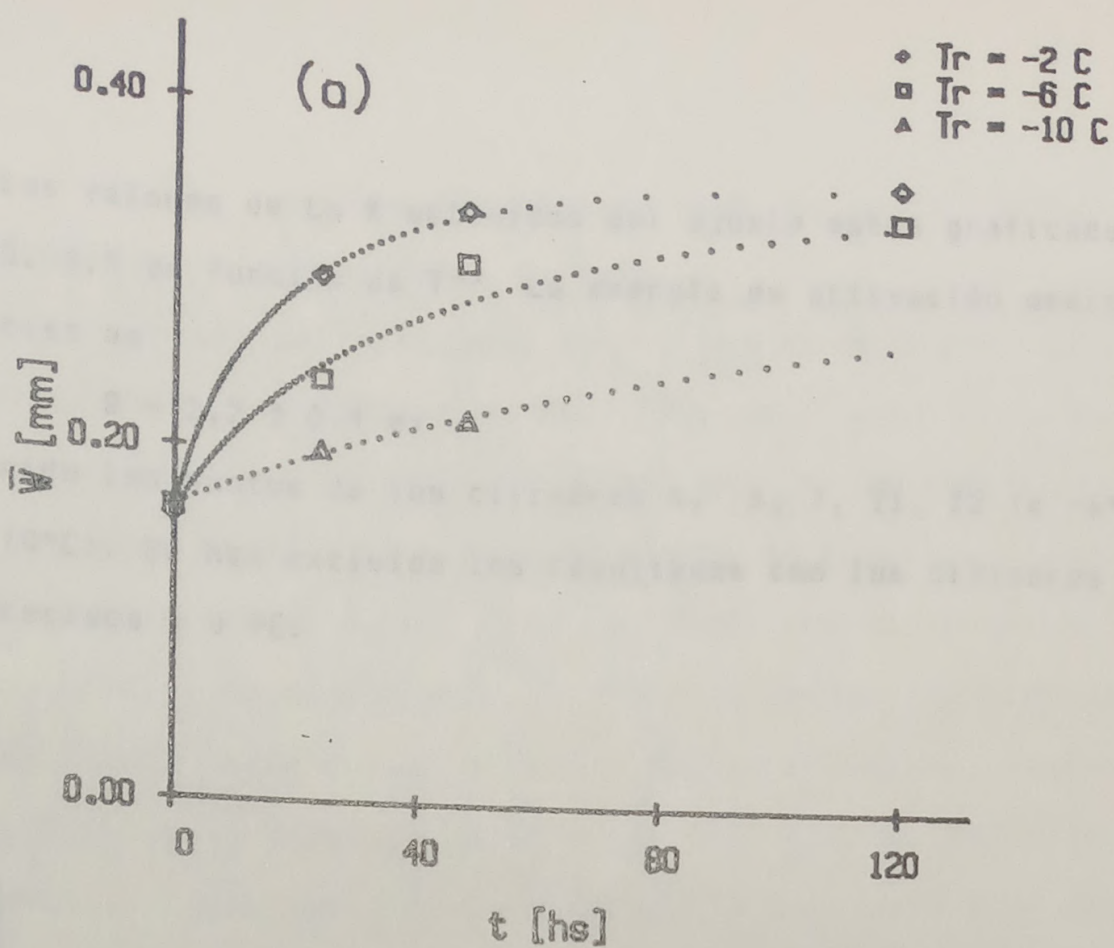


FIGURA 4.8: Ancho medio \bar{W} en función del tiempo de recocido y ajuste por la expresión (4.2). (a) Cilindro 6 recocido a -2°C , -6°C y -10°C ; (b) cilindro 19 recocido a 0°C .

Los valores de $\ln K$ obtenidos del ajuste están graficados en la FIG. 4.9 en función de T^{-1} . La energía de activación medida en este caso es

$$Q = 2,2 \pm 0,4 \text{ ev}$$

empleando los puntos de los cilindros 4, 6, 7, 21, 22 (a -6°C) y 23 (-10°C). Se han excluido los resultados con los cilindros 12 y 19 recocidos a 0°C .

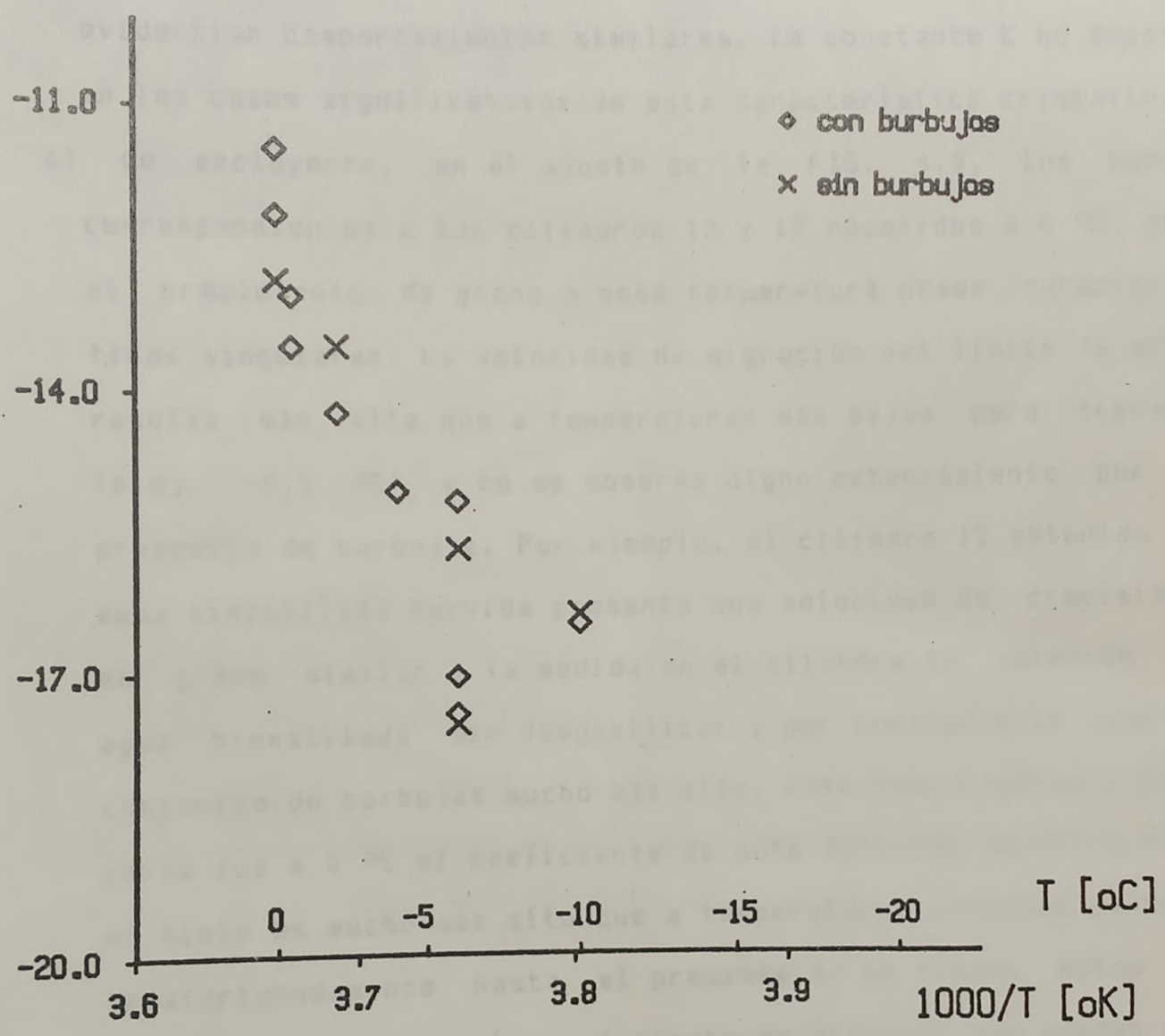


FIGURA 4.9: $\ln K$ en función de la inversa de la temperatura absoluta para las experiencias con cilindros de hielo puro.

Por último, de los resultados resumidos en la Tabla 4.2 deben señalarse los siguientes hechos:

- a) las experiencias realizadas con cilindros de hielo puro de agua desgasificada (cilindros 21, 22 y 23), muestran un estancamiento menor que las realizadas con agua no desgasificada. En los primeros casos, las curvas de ajuste de la cinética son del tipo cuadrático, es decir, del tipo (4.2) con un parámetro $\bar{Q}_s = \infty$
- b) el proceso de crecimiento de grano no parece depender de la orientación preferencial presente en las muestras. En efecto, cilindros con distinta orientación preferencial del eje "c" evidencian comportamientos similares. La constante K no depende en los casos significativos de esta característica cristalina.
- c) se excluyeron, en el ajuste de la FIG. 4.9, los puntos correspondientes a los cilindros 12 y 19 recocidos a 0 °C, pues el crecimiento de grano a esta temperatura posee características singulares. La velocidad de migración del límite de grano resulta más alta que a temperaturas más bajas pero crecenas (p.ej. -0,5 °C) y no se observa algún estancamiento por la presencia de burbujas. Por ejemplo, el cilindro 12 obtenido con agua bidestilada hervida presenta una velocidad de crecimiento de grano similar a la medida en el cilindro 19 obtenido con agua bidestilada sin desgasificar y por consiguiente con un contenido de burbujas mucho más alto. Este comportamiento indicaría que a 0 °C el coeficiente de auto difusión superficial en el hielo es mucho más alto que a temperaturas cercanas menores. Desafortunadamente hasta el presente no se tienen datos del comportamiento de este coeficiente de difusión que puedan permitir una discusión más amplia.

4.3.1.3. Burbujas de aire.

La estructura de burbujas de las muestras no parece ser alterada por el recocido a temperaturas por debajo de 0°C . En efecto, la FIG. 4.10 muestra la evolución de una sección con un alto contenido de burbujas, recocida 453 hs a -2°C . No se observan diferencias notables entre la muestra inicial y la recocida.

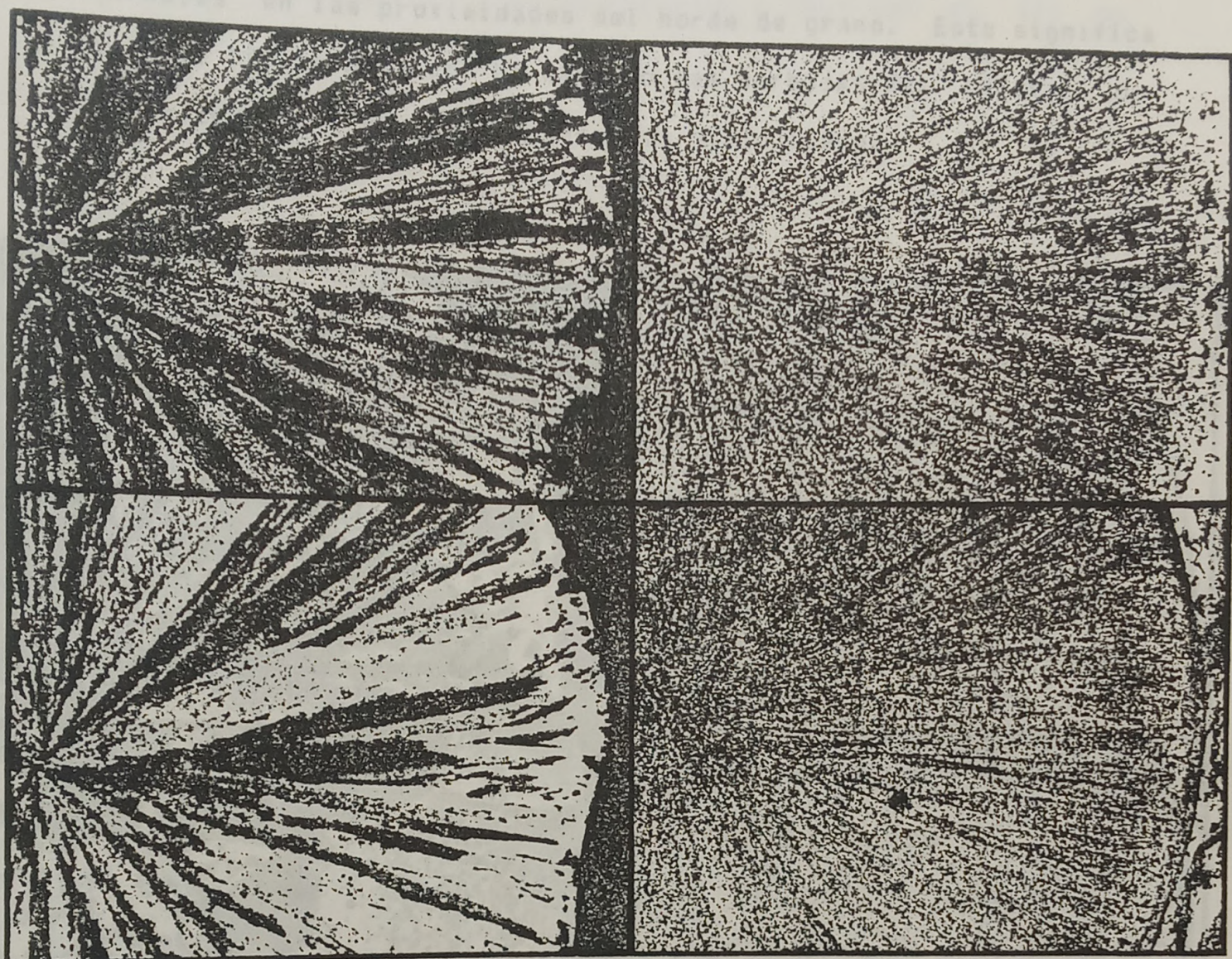
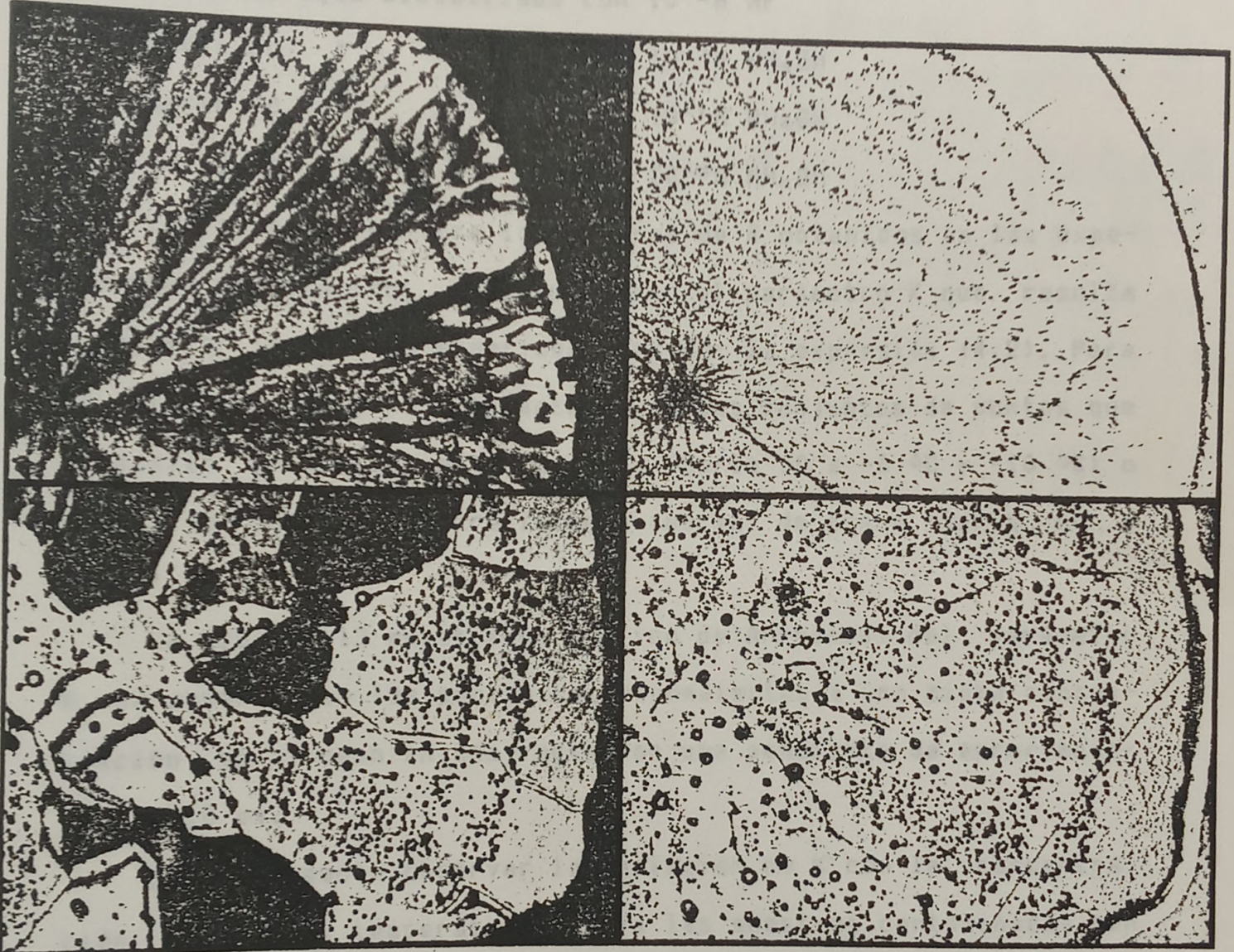


FIGURA 4.10: Secciones delgadas del cilindro 17 (1 luz polarizada, 2 luz transmitida natural); (a) sin recocer, (b) recocida 453 hs a -2°C .

No ocurre lo mismo a 0°C . La FIG. 4.11 muestra las distintas etapas de evolución del cilindro 19 recocido a 0°C . Se observa un rápido cambio en la estructura de cristales, junto con

una modificación sustancial de la estructura de burbujas. Si bien, dentro de algunos cristales de la muestra recocida 92 hs queda visible parte de lo que fueran los anillos de burbujas, en general las burbujas parecen haber sido barridas por los límites de grano en su migración. En algunas zonas se observa que el límite de grano separa dos cristales, uno sin burbujas y otro con burbujas en las proximidades del borde de grano. Esto significa que el límite de grano ha barrido las burbujas del cristal que crece dejando a su paso una zona de hielo claro.

Se realizaron las siguientes series:
 serie 20 agua bidestilada con 10^{-4} M



a2

b2

FIGURA 4.11: Secciones delgadas del cilindro 19 (1 luz polarizada, 2 luz transmitida natural) ; (a) sin recocer, (b) recocida 94 hs a 0° C.

También es apreciable la acumulación de grandes burbujas en los límites de grano las que serían el resultado de la coalescencia de las pequeñas burbujas alcanzadas por el límite en su migración.

4.3.2. Cilindros de hielo con solutos.

Estas experiencias fueron llevadas a cabo con el fin de observar como los solutos alteran el crecimiento de grano en una muestra de hielo.

Se realizaron las siguientes series:

Serie 50 agua bidestilada con $10^{-2}M$ HF

Serie 60 " " " $10^{-2}M$ NH_4OH

Serie 70 " " " $10^{-1}M$ NH_4OH

Serie 80 " " " $10^{-3}M$ NH_4OH

La Tabla 4.3 muestra los valores de \bar{w} obtenidos en las experiencias de recocido, juntamente con el parámetro K que resulta de ajustar los puntos experimentales por la expresión (4.2). Para el cálculo de K se han descartado ciertos conjuntos de puntos que presentan un marcado estancamiento (Serie 50 a -6 °C y -10 °C) o donde se observó un crecimiento anormal de grano (Serie 60 a -6 °C)

La FIG. 4.12 muestra un gráfico de Arrhenius del parámetro K. Se observa que los puntos correspondientes a una misma concentración se alínean en una recta con una pendiente de aproximadamente 0,8 ev.

Es interesante observar la variación de K con la concentración a una dada temperatura. Para las muestras contaminadas con $NH_4 OH$, el valor de K no muestra un comportamiento monótono. En efecto, tal como se muestra en la FIG. 4.13 el gráfico de K en

función de la concentración de M_2 para $-10^\circ C$, parece tener
 un mínimo entre las concentraciones 0 y 10% M_2 . Este comportamiento
 se discute en la próxima sección.

TABLA 4.3: Valores del ancho medio de los cristales en función del tiempo de recocido para los cilindros de hielo con soluto y de los parámetros de ajuste de la ecuación 4.2.

Cilindro Nº	Temperatura °C	t[hs]	1000/T [°K]								K [mm ² /h]	w _s [mm]		
			0	21	144	186	480	1106	1992					
50	- 2	w[mm]	0,24	0,38	0,44	0,48	0,46	0,43	0,37	0,0015	0,45			
	- 6	w[mm]	0,24	0,34	0,30	0,30	---	0,29	0,28					
	- 10	w[mm]	0,24	0,31	0,30	0,30	0,31	0,26	0,33					
60	- 2	w[mm]	0,25	0,42	0,48	0,56	0,63			0,0005	0,80			
	- 6	w[mm]	0,25	0,41	0,51	0,40	0,32	0,37	0,40					
	- 10	w[mm]	0,25	0,32	0,26	0,31	0,31	0,34	0,35			0,38	0,0002	0,60
70	- 2	w[mm]	0,21	0,32	0,47	0,62	0,75	---	1,05	---	0,0015	1,10		
	- 6	w[mm]	0,21	0,31	0,36	0,46	0,59	0,73	0,77	---			0,0009	0,80
	- 10	w[mm]	0,21	0,33	0,33	0,49	0,46	0,59	1,01	0,90			0,0005	1,10
80	- 2	w[mm]	0,22	0,27	0,27	0,32	0,36	0,35	---	0,40	0,00035	0,38		
	- 6	w[mm]	0,22	0,27	0,24	0,27	0,30	0,31	0,32	0,34			0,00013	0,33
	- 10	w[mm]	0,22	0,23	0,25	0,26	0,28	0,29	0,29	0,29			0,00012	0,29

1000/T [°K]

Figura 4.12: La \ln de función de la inversa de la temperatura
 absoluta para las experiencias con cilindros de hielo con
 soluto.

función de la concentración de NH_4OH para -10°C , parece tener un mínimo entre las concentraciones 0 y 10^{-2} M. Este comportamiento se discutirá en la próxima sección.

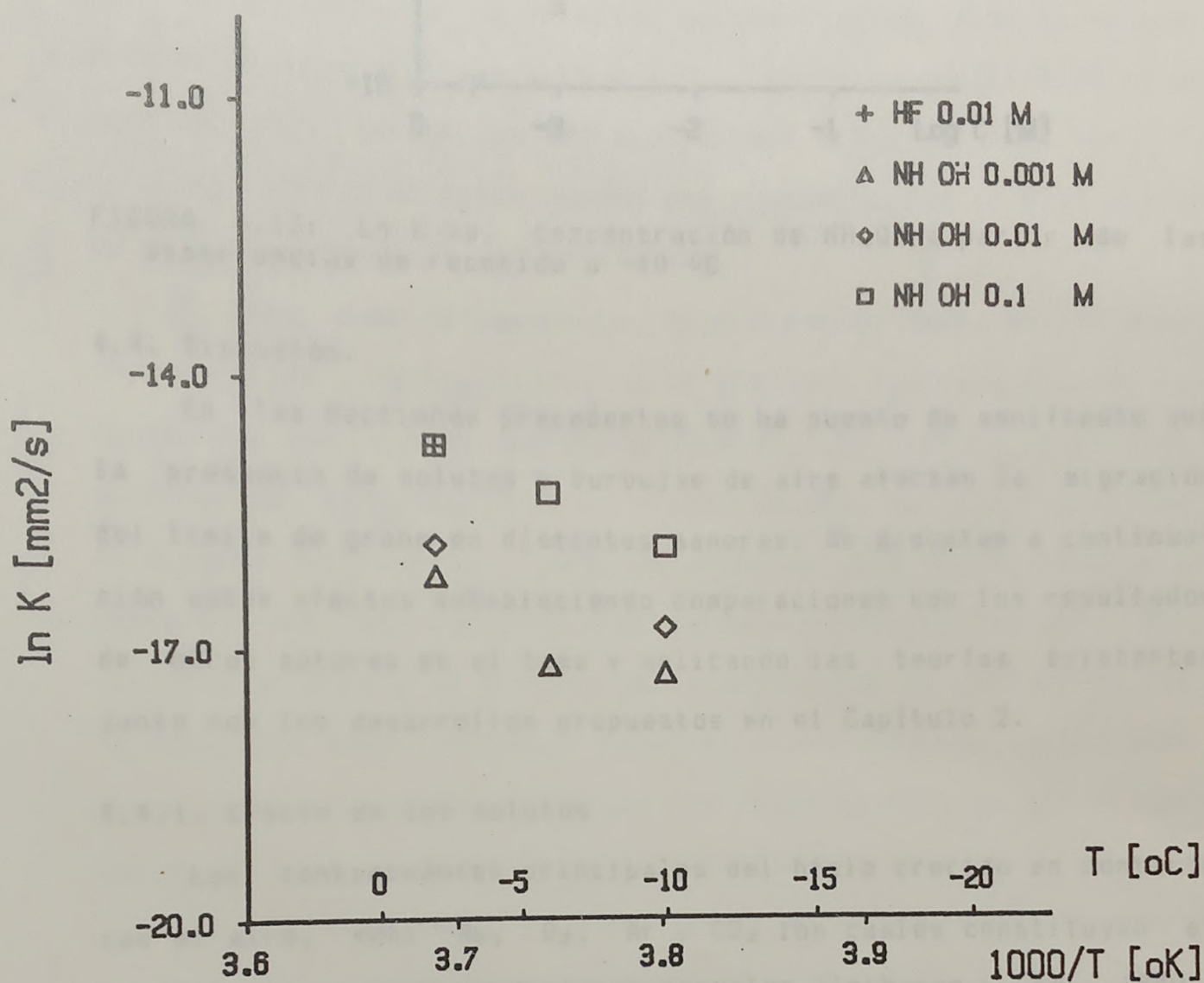


FIGURA 4.12: $\ln K$ en función de la inversa de la temperatura absoluta para las experiencias con cilindros de hielo con solutos.

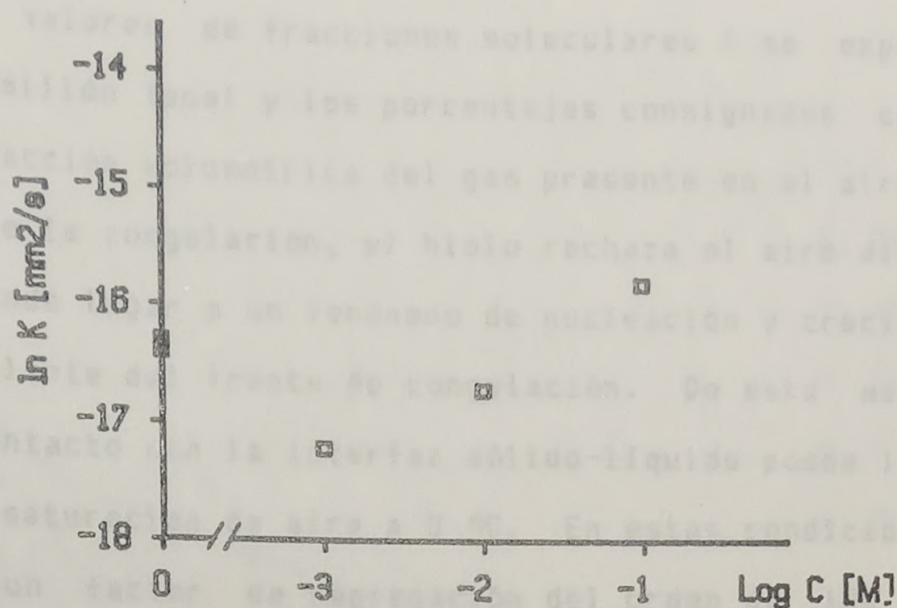


FIGURA 4.13: Ln K vs. concentración de NH_4OH a partir de las experiencias de recocido a -10°C

4.4. Discusión.

En las Secciones precedentes se ha puesto de manifiesto que la presencia de solutos y burbujas de aire afectan la migración del límite de grano en distintas maneras. Se discuten a continuación estos efectos estableciendo comparaciones con los resultados de otros autores en el tema y aplicando las teorías existentes junto con los desarrollos propuestos en el Capítulo 2.

4.4.1. Efecto de los solutos

Los contaminantes principales del hielo crecido en contacto con el aire, son: N_2 , O_2 , Ar y CO_2 los cuales constituyen el 99,997% del aire en condiciones normales (Iribarne y Cho, 1980). Los valores de saturación de estos gases en agua a 0°C a la presión de 760 mm de Hg son:

N_2 : f_{N_2}	= 14,4 ppm	(78%)
O_2 : f_{O_2}	= 8,4 ppm	(21%)
Ar : f_{Ar}	= 0,43 ppm	(0,93%)

$$\text{CO}_2: f_{\text{CO}_2} = 0,45 \text{ ppm} \quad (0,033\%)$$

donde los valores de fracciones moleculares f se expresan en partes por millón (ppm) y los porcentajes consignados corresponden a la fracción volumétrica del gas presente en el aire.

Durante la congelación, el hielo rechaza el aire disuelto en el agua dando lugar a un fenómeno de nucleación y crecimiento de burbujas delante del frente de congelación. De esta manera, el agua en contacto con la interfaz sólido-líquido posee la concentración de saturación de aire a 0 °C. En estas condiciones si se considera un factor de segregación del orden de 100 (Bari y Hallett, 1974), el hielo tendrá una concentración de 0,19 ppm de aire incorporado a la red cristalina.

El aire, como contaminante, está presente tanto en las muestras de hielo puro analizadas en el presente capítulo como en las estudiadas previamente por otros autores. En efecto, se utilizan en todos los casos muestras de hielo crecidas en aire (granizos, acreciones artificiales, congelamientos de agua en recipientes en contacto con el aire, hielos polares y de glaciares). Así, teniendo en cuenta el proceso de incorporación de aire en el hielo descrito anteriormente, resultan comparables todas las experiencias de crecimiento de grano con hielo "puro", ya que el contenido de aire en el hielo es aproximadamente similar.

La FIG. 4.14 muestra un gráfico de Arrhenius donde se observan los puntos experimentales de Azuma e Higashi, (1983), Roos, (196), Jellinek y Gouda (1969) y Gow (1969). Se ha trazado además la recta obtenida en el ajuste de los puntos de los cilindros de hielo puro.

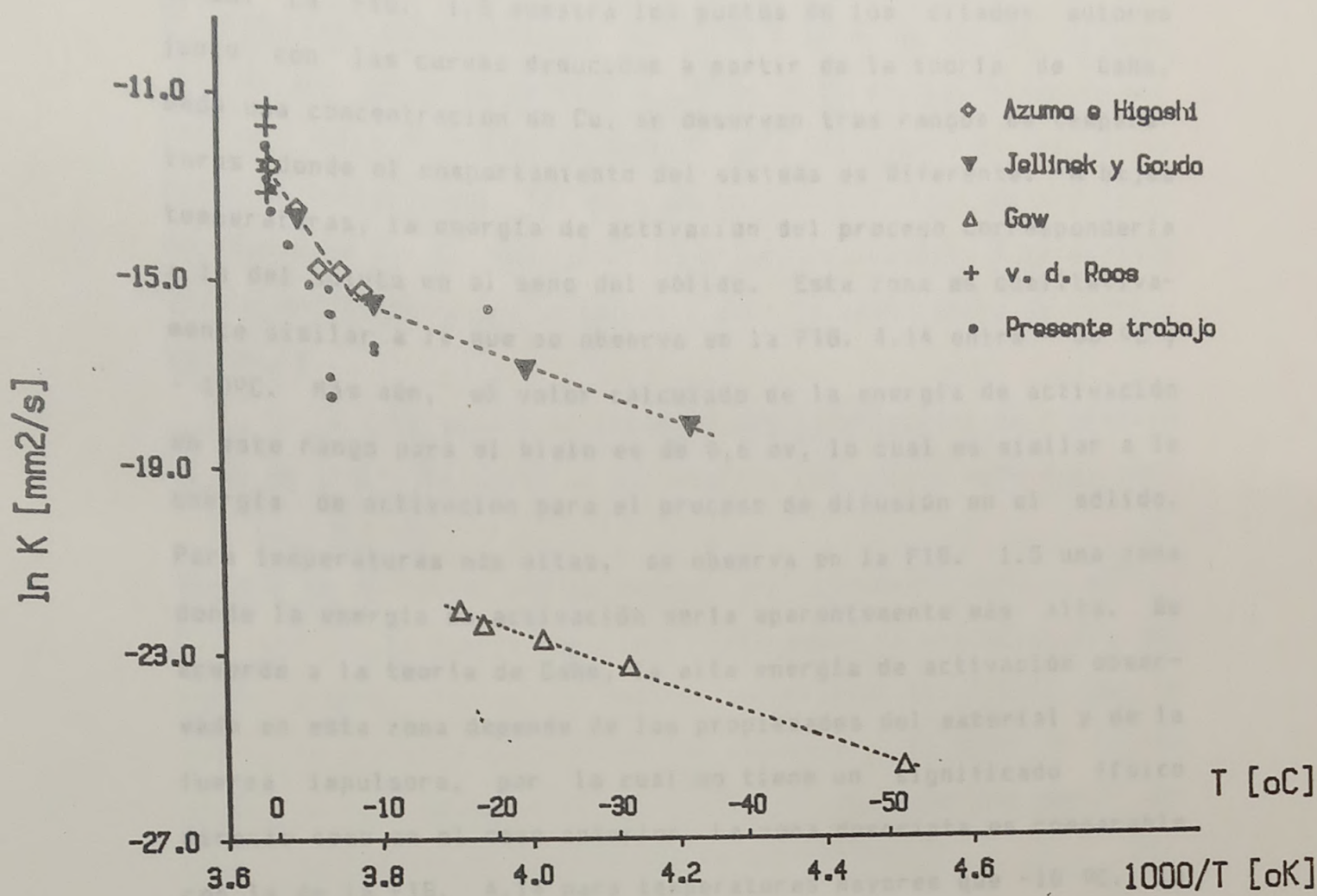


FIGURA 4.14: Ln K en función de la inversa de la temperatura absoluta para las experiencias con hielo puro de otros autores.

Excepto en las experiencias de Gow, que se discutirán más adelante, los valores de la constante K medida en el presente trabajo y por otros autores se agrupan con una tendencia similar entre -0.5°C y -10°C. Sin embargo, los puntos de Jellinek y Gouda correspondientes a temperaturas menores que -10°C parecen alinearse a lo largo de una recta de pendiente Q=0.6 ev.

Es interesante notar la similitud de este comportamiento con el observado por Gordon y Vandermeer (1966) en aleaciones de Al+Cu. La FIG. 1.5 muestra los puntos de los citados autores junto con las curvas deducidas a partir de la teoría de Cahn. Dada una concentración de Cu, se observan tres rangos de temperaturas donde el comportamiento del sistema es diferente. A bajas temperaturas, la energía de activación del proceso correspondería a la del soluto en el seno del sólido. Esta zona es cualitativamente similar a la que se observa en la FIG. 4.14 entre $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Más aún, el valor calculado de la energía de activación en este rango para el hielo es de $0,6\text{ ev}$, lo cual es similar a la energía de activación para el proceso de difusión en el sólido. Para temperaturas más altas, se observa en la FIG. 1.5 una zona donde la energía de activación sería aparentemente más alta. De acuerdo a la teoría de Cahn, la alta energía de activación observada en esta zona depende de las propiedades del material y de la fuerza impulsora, por lo cual no tiene un significado físico directo como en el caso anterior. La zona descrita es comparable con la de la FIG. 4.14 para temperaturas mayores que $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. La tercera zona de temperaturas altas de la FIG. 1.5 no se observa en el caso del hielo "puro" pues estaría más allá de la temperatura de fusión.

Por lo tanto, se puede afirmar que el aire disuelto en pequeñas cantidades en el hielo modifica sustancialmente la migración del límite de grano y que tales modificaciones están cualitativamente contenidas en la teoría de Cahn.

Si se añaden cantidades más altas de otros solutos el proceso de crecimiento de grano se aparta del comportamiento predicho

por Cahn. En efecto, al aumentar la concentración de soluto se cambian los valores de la velocidad de migración y su dependencia con la temperatura. La FIG. 4.12 muestra que, entre -2°C y -10°C , para las concentraciones de 10^{-3}M y 10^{-2}M de NH_4OH , la energía de activación es cercana a 0,8 ev. Esto es sensiblemente menor al valor de 2,2 ev encontrado para hielo puro en el mismo rango de temperatura. Por otra parte, la velocidad de migración no disminuye con la incorporación de soluto. La FIG. 4.13 muestra este comportamiento en forma clara para la temperatura de -10°C y con NH_4OH .

En la sección 2.1 se demostró que la velocidad de migración v_L de un límite de grano en un material con soluto está dada por:

$$v_L = M [\Delta G^{\circ} - P_d]$$

donde M es un factor que no depende explícitamente de v_L , ΔG° y P_d . ΔG° es la fuerza impulsora (diferencia de energías libres, entre granos, fuerza de tensión superficial, etc.) y P_d es la fuerza de arrastre que ejercen las impurezas. El valor de P_d depende de v_L y se opone al movimiento al igual que una fuerza de roce y se calcula de acuerdo con la expresión:

$$P_d = - \int \rho_2 \frac{\partial E}{\partial x} dx$$

donde ρ_2 es la densidad del soluto y E es la fuerza de segregación hacia el límite de grano por unidad de masa, que sufre el componente 2.

Cuando la densidad de soluto es pequeña, la movilidad no se altera fundamentalmente y la velocidad de migración se ve disminuida por el arrastre P_d . Esto se observa en el hielo a -10°C cuando se agregan 10^{-3}M de NH_4OH .

Si se incrementa la concentración de soluto el valor de P_d aumenta hasta un valor límite menor que P_o . Por lo tanto, la velocidad disminuirá al aumentar la concentración, a menos que se modifique el valor de la movilidad M .

El valor de M depende directamente de los coeficientes de difusión y autodifusión en el límite de grano. Por ello, un aumento en el valor de la movilidad sólo puede atribuirse a un aumento en los coeficientes de difusión en el borde de grano.

Una concentración de 10^{-2} NH_4OH supone que por cada 10.000 moléculas de agua hay 1,8 moléculas de soluto. En el límite de grano esta concentración puede incrementarse cerca de un orden de magnitud. La presencia de soluto en cantidades abundantes, podría distorsionar la red cristalina en el límite de grano dando lugar a una mayor cantidad de enlaces puente hidrógeno rotos. Tal distorsión disminuiría la energía necesaria para extraer una molécula de agua de uno de los cristales y llevarlo al otro. Así, a igual fuerza impulsora, el movimiento sería más rápido en el caso con alta concentración de soluto que en el caso puro.

El efecto de los solutos en la migración del límite de grano en hielo ha sido observado anteriormente por Jellinek y Gouda (1969) quienes realizaron experiencias con 10^{-2} ClNa . Si bien los autores no hacen una discusión clara de sus observaciones, el examen de las curvas de evolución del tamaño medio de grano revela que, a temperaturas de -10°C , -23°C y -30°C , la velocidad de crecimiento es mayor que en el caso puro. Aún cuando a -3°C la velocidad de crecimiento de grano es del orden de la obtenida con hielo puro a la misma temperatura, los resultados con ClNa muestran un comportamiento comparable a los observados en la presente investigación con otros contaminantes.

4.4.2. Efecto de las burbujas

Según Speight y Greenwood (1964), las burbujas pueden frenar el movimiento de los límites de grano si la fuerza que impulsa la migración es menor que un dado valor mínimo ΔF_m . Si la fuerza impulsora es mayor que ΔF_m la migración se efectúa, aunque a una velocidad menor que cuando no hay burbujas.

En el caso que la fuerza impulsora sea menor que ΔF_m , el límite sólo migrará cuando migre la burbuja. Por lo tanto, el límite de grano se moverá bajo la influencia de la fuerza impulsora, pero con una movilidad igual a la de las burbujas. De esta manera, las ecuaciones de evolución serán similares formalmente, con el único cambio en el valor de la movilidad.

La FIG. 4.11 muestra el efecto del recocido a 0 °C en un cilindro de hielo puro. En la figura se observa que la estructura de anillos de burbujas se conserva en una zona dentro de los granos grandes a cierta distancia del límite. Entre la zona con anillos y el límite, el hielo está prácticamente libre de burbujas. El límite de grano no posee, en este caso, suficiente fuerza impulsora como para sobrepasar a las burbujas y se mueve junto con éstas.

La misma situación se espera a temperaturas inferiores a 0°C. En todos los casos, durante las primeras etapas del crecimiento de grano, la fuerza impulsora sería suficiente como para sobrepasar la burbujas. Sin embargo, a medida que progresa el crecimiento de grano, la fuerza impulsora disminuye y el efecto de las burbujas se haría cada vez más importante hasta controlar totalmente la migración.

Dos casos extremos serían los correspondientes a los cilin-

dros 17 y 18, donde el proceso de crecimiento de grano parece estar totalmente controlado por las burbujas desde el comienzo de las experiencias. Debido a la pequeña movilidad de las burbujas a las temperaturas de recocido consideradas, el crecimiento de grano aparece como estancado dentro del intervalo de tiempo de recocido (alrededor de 50 días para el cilindro 18).

Como comparación es interesante discutir los resultados obtenidos por Gow (1969). Este investigador realizó un estudio del tamaño de cristales en muestras de hielo extraídas de glaciares y hielos polares a distintas profundidades. Una relación empírica con la profundidad que se utiliza para medir la edad del hielo, revela que las muestras analizadas han estado a la temperatura de recocido por más de 200 años.

Las curvas de evolución del tamaño medio de grano se ajustan bien con la ley cuadrática, no observándose algún tipo de estancamiento. Sin embargo, los valores de K medidos están muy por debajo de los encontrados por otros autores y en el presente trabajo con cilindros de hielo puro (ver FIG. 4.14).

Las muestras empleadas por Gow presentarían una gran cantidad de burbujas de aire pues se trata de un compactado de pequeños cristallitos de hielo y copos de nieve. Por ello es posible afirmar que el proceso de crecimiento de grano estudiado por Gow estaría totalmente controlado por la migración de las burbujas. Entonces, la energía de activación medida por este autor (0,58 ev) correspondería a la energía de activación del proceso de autodifusión superficial responsable de la migración de la burbuja y no a la de migración del límite de grano.

De esta manera, los distintos resultados obtenidos en los estudios del crecimiento de grano en hielo, pueden, en conjunto

ser interpretados satisfactoriamente mediante la aplicación de las teorías de migración de los límites de grano en materiales con impurezas e inclusiones.

4.5. Conclusiones.

En el presente capítulo se ha mostrado que la cinética del crecimiento de grano, directamente ligado a la migración del límite de grano, presenta las siguientes características:

- 1º.- Las burbujas de aire en la masa de hielo frenan la migración del límite de grano y pueden llegar a controlar el proceso.
- 2º.- La cinética de crecimiento de grano es descripta adecuadamente por la expresión:

$$\frac{Kt}{\bar{W}_s (\bar{W}_s - \bar{W}_0)} = \frac{\bar{W}_0 - \bar{W}}{\bar{W}_s} + \ln \left[\frac{\bar{W}_s - \bar{W}_0}{\bar{W}_s - \bar{W}} \right]$$

para tiempos de recocido del orden de 100 días.

- 3º.- El coeficiente K está relacionado con la movilidad del límite de grano. Depende de la temperatura a través de una energía de activación y del contenido de impurezas disueltas.
- 4º.- Como consecuencia de la variación de K con la concentración de solutos, se deduce que el coeficiente de autodifusión en el límite de grano aumenta con la cantidad de soluto disuelto, a altas concentraciones.
- 5º.- No hay evidencias de un comportamiento cuasi-estacionario del proceso de crecimiento de grano.
- 6º.- A 0 °C los coeficientes de difusión aumentan considerablemente y las burbujas migran junto con el límite de grano sin frenarlo. El límite de grano "barre" las burbujas.

Estas son las principales observaciones que serán aplicadas a las experiencias sobre crecimiento de grano en acreciones.

5. CRECIMIENTO DE GRANO EN ACRECIONES DE HIELO

En el presente capítulo se analizarán las experiencias de recocido llevados a cabo con:

- 1º.- Acreciones artificiales obtenidas en túnel de viento.
- 2º.- Granizos naturales.

La comparación de los resultados con los que se obtuvieron en el capítulo anterior, permitirá establecer el comportamiento de las acreciones ante el recocido y cuantificar las modificaciones de la estructura cristalina de los granizos.

5.1. Acreciones artificiales.

Las muestras que serán analizadas en esta sección han sido obtenidas en el túnel de viento del laboratorio de Física de la Alta y Baja Atmósfera CNR, Bolonia, Italia. Las experiencias de recocido forman parte de las investigaciones de recocido que fueron comunicados en los trabajos de Levi y Prodi (1978) y Prodi y Levi (1980). Los datos que se presentarán han sido facilitados por la Dra. Laura Levi.

5.1.1. Preparación de las muestras.

Las acreciones cilíndricas se obtuvieron en un túnel de viento haciendo impactar, a una velocidad de 29 m seg^{-1} , gotas de agua sobreenfriada sobre una varilla cilíndrica rotante. El espectro de gotas inyectadas tiene un diámetro medio de $17 \mu\text{m}$, variándose el contenido de agua líquido dentro de la zona de crecimiento entre 0.5 y 6 gm^{-3} .

La temperatura de las gotas justo antes del impacto se supone igual a la temperatura del aire dentro del túnel ya que éstas recorren una distancia en el túnel que les permite que entrar en equilibrio térmico con el entorno. La temperatura del

aire (T_a) se fija, con los controles de la cámara fría donde está instalado el túnel, en el rango entre -17°C y -27°C . La temperatura de la acreción en crecimiento (T_d) se mide con un termómetro de resistencia de platino ubicado en el eje de la varilla rotante. La temperatura T_d es función del flujo de gotas sobre la acreción y de la temperatura del aire, y puede variarse entre -2°C y -15°C .

El sustrato inicial consiste en una varilla cilíndrica plástica rodeado por una capa de hielo con un diámetro total de 5 mm. La varilla rota alrededor del eje a una velocidad angular constante de 0.25 Hz. Sobre esta varilla la acreción se puede crecer hasta un espesor que varía entre 8 y 25 mm.

Las muestras cilíndricas obtenidas se cortan en dos secciones, una de las cuales se analiza a las pocas horas de crecida y la otra, envuelta en un film de parafina (parafilm) se coloca dentro de una cámara a $-19,2^{\circ}\text{C}$. La cámara mantiene constante dicha temperatura salvo durante el proceso de descongelamiento automático cuando la temperatura alcanza un máximo de $-18,5^{\circ}\text{C}$.

Cada muestra fue analizada empleando las réplicas de cortes transversales al eje de la acreción. En el presente trabajo se analizará sólo el comportamiento del ancho "a" de los cristales medido como la máxima dimensión del cristal normal a la dirección radial.

5.1.2. Características cristalinas y de burbujas.

Todas las muestras analizadas exhiben una orientación preferencial del eje "c" de los cristales, formando un pequeño ángulo con la dirección radial (entre 0° y 30°).

El tamaño medio inicial de cristales varía entre 0.07 mm para las temperaturas de crecimiento (T_a y T_d) más bajas, hasta un máximo de 0.5 mm para las más altas. Los cristales son alargados con un factor de forma $\varepsilon \cong 2$ ($\varepsilon = l/a$, con l y a largo y ancho máximo de los cristales). Sólo en la muestra D28 obtenida a $T_d = -2.5$ °C y $T_a = -18$ °C el factor de forma es $\varepsilon = 4.2$.

La FIG. 5.1 muestra la fotografía obtenida de una sección delgada de la acreción D28 vista con luz reflejada. Se observa que el hielo posee burbujas agrupadas en anillos concéntricos, pero la apariencia del hielo es semitransparente. En la FIG. 5.2 se muestra una sección de la acreción D29 crecida en dos etapas: I) $T_a = -21$ °C y $T_d = -6$ °C (capa interna) y II) $T_a = -21$ °C y $T_d = -15$ °C. Nótese que la capa externa contiene una densidad alta y uniforme de burbujas en comparación con la capa interna. En general, dada una temperatura T_a la densidad de burbujas aumenta al disminuir la temperatura de la acreción T_d .

5.1.3. Resultados obtenidos.

La Tabla 5.1 muestra los valores del ancho medio de los cristales obtenidos por Levi y Prodi (1980) en las distintas acreciones antes y después de recocidas. En esta Tabla se especifican además, los valores de las constantes K_a que resultan de ajustar los puntos medidos por la expresión (4.2). Para realizar los cálculos se supuso que el parámetro w_a que interviene en (4.2) es $w_a = \infty$ debido a que no se posee más que un par de datos por muestra. En este caso, los valores del parámetro de ajuste K_a resultan menores que el valor que se encontraría si se realizara el ajuste suponiendo un valor finito de w_a .

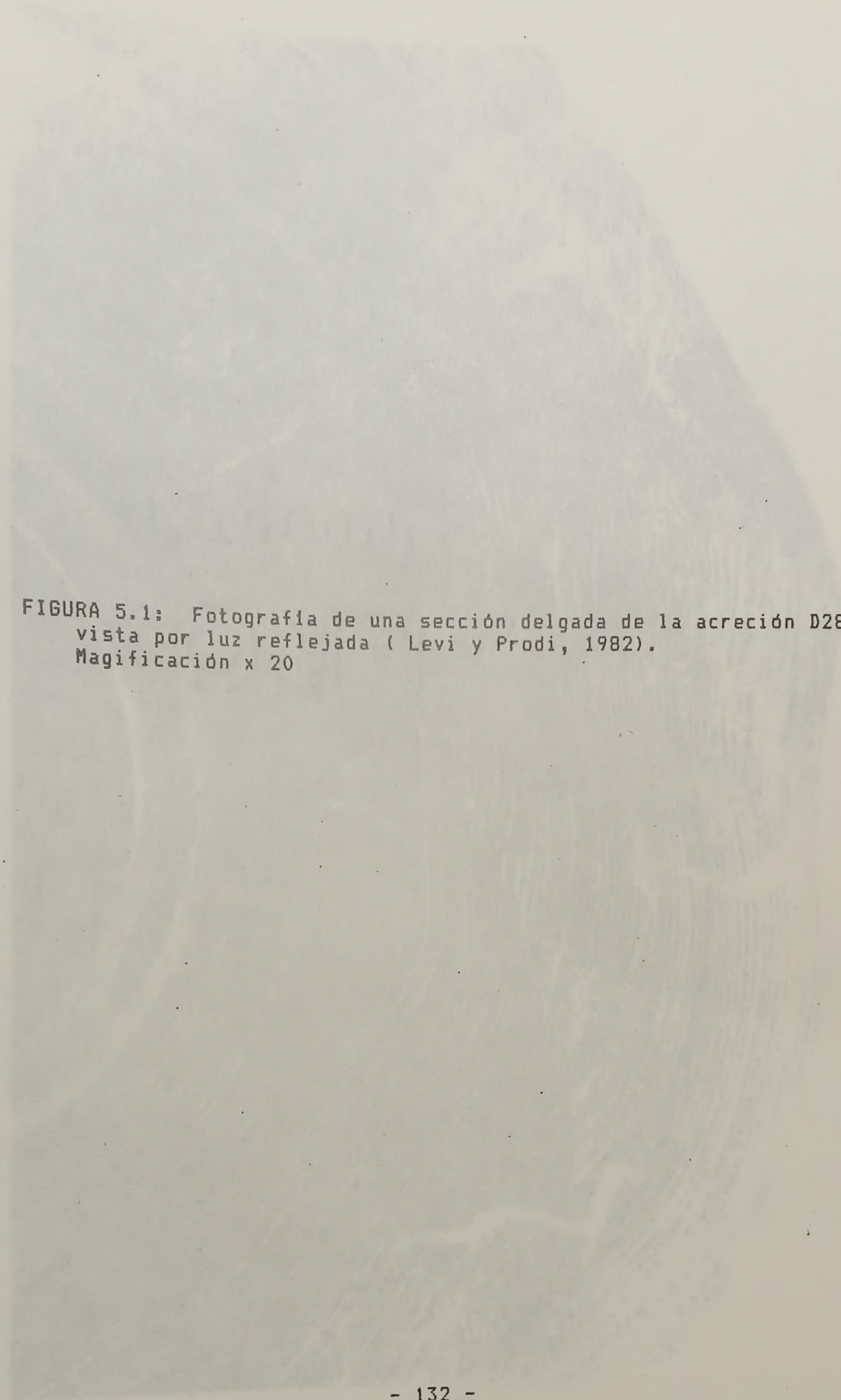
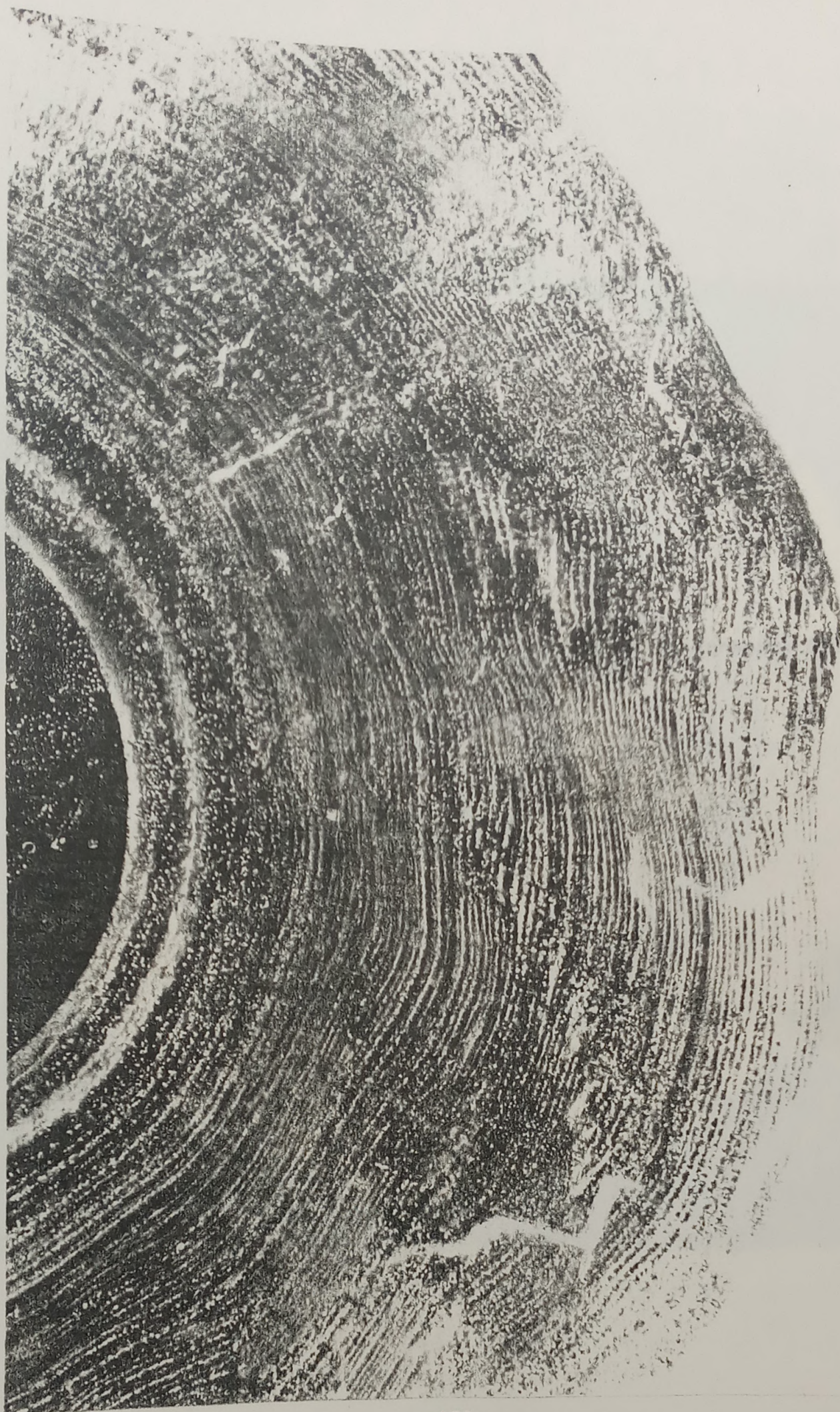


FIGURA 5.1: Fotografía de una sección delgada de la acreción D28
vista por luz reflejada (Levi y Prodi, 1982).
Magificación x 20



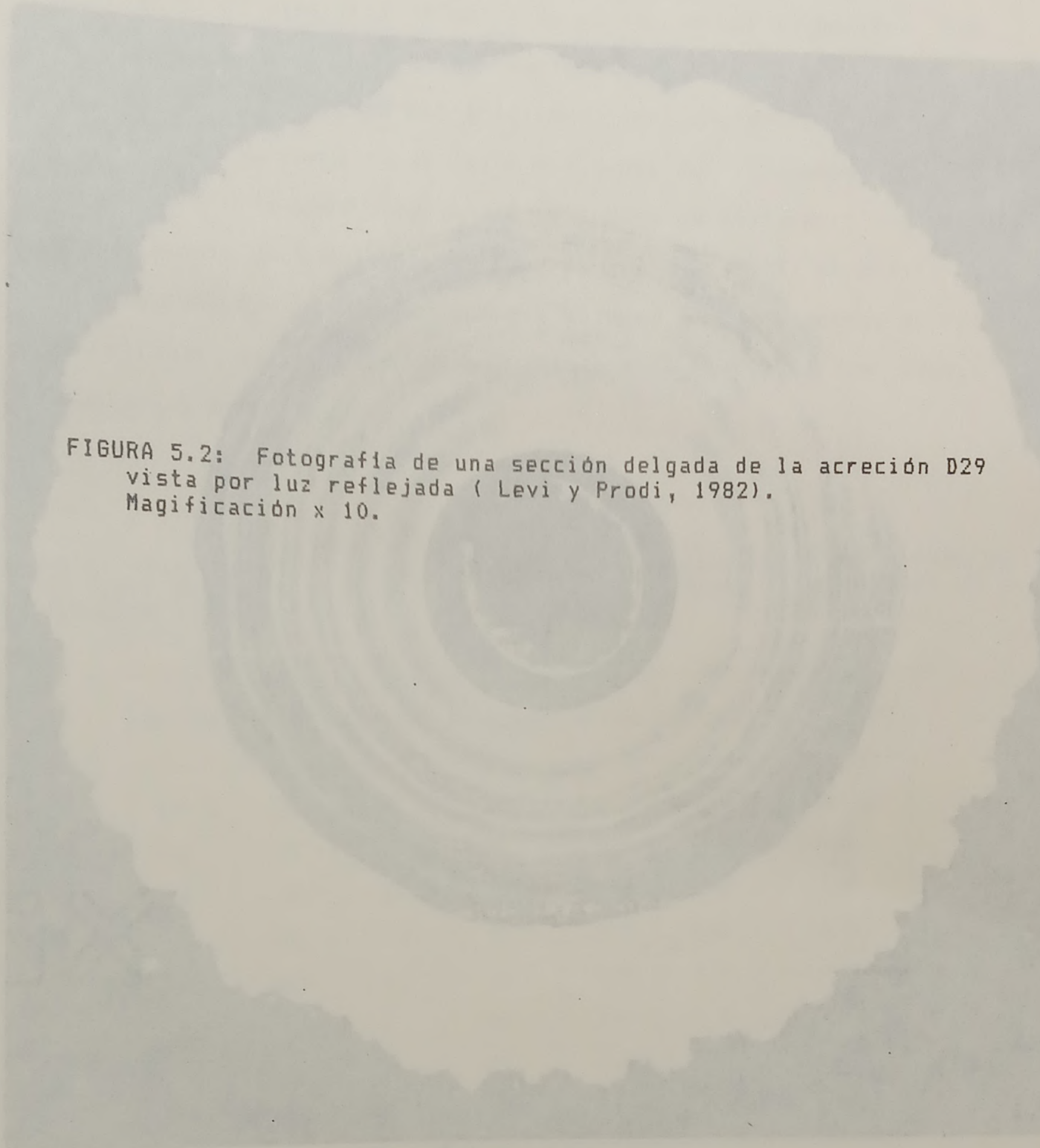
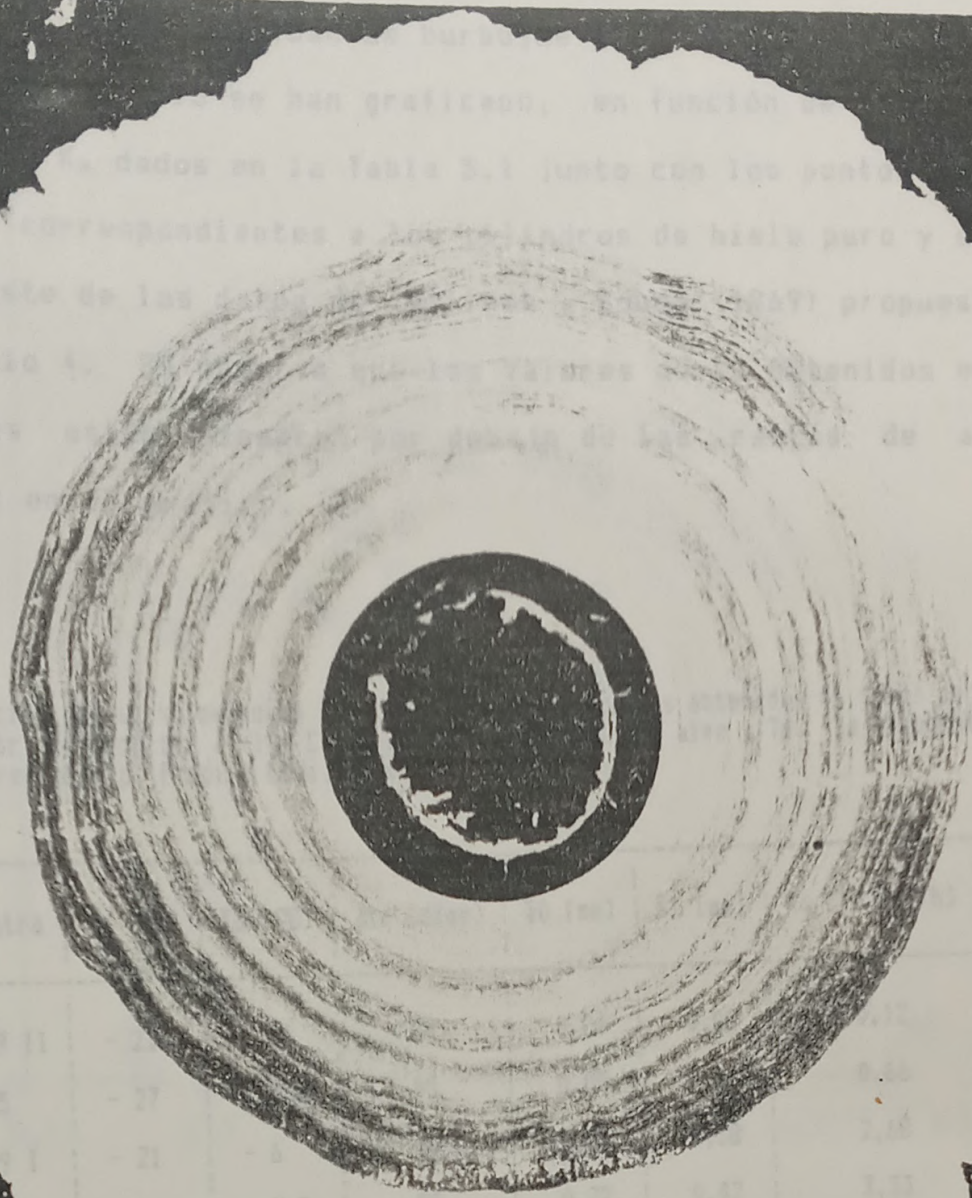


FIGURA 5.2: Fotografía de una sección delgada de la acreción D29
vista por luz reflejada (Levi y Prodi, 1982).
Magificación x 10.

En la Tabla 3.1 puede notarse que, en general, los valores
de β_2 corresponden a aquellas muestras con una tempera-
tura T_2 más baja, lo cual está relacionado con mayor contenido de
carbón. El más alto valor de β_2 se obtuvo con la muestra 270



En la Tabla 5.1 puede notarse que, en general, los valores más bajos de K_a corresponden a aquellas muestras con una temperatura T_a más baja, lo cual está relacionado con mayor contenido de burbujas. El más alto valor de K_a se obtuvo con la muestra D28 que posee una baja densidad de burbujas (FIG. 5.1).

En la FIG. 5.3 se han graficado, en función de $1000/T$, los valores del K_a dados en la Tabla 5.1 junto con los puntos experimentales correspondientes a los cilindros de hielo puro y el posible ajuste de los datos de Jellinek y Gouda (1969) propuesto en el Capítulo 4. Se observa que los valores de k_a obtenidos en las acreciones están siempre por debajo de las rectas de ajuste incluidas en el gráfico.

TABLA 5.1: Variación del ancho medio de los cristales en acreciones obtenidas en túnel de viento, con el tiempo Δt_r de recocido a -19°C (T_a es la temperatura del aire y T_d , la temperatura de la acreción en crecimiento. Prodi y Levi, 1980).

Muestra	T_a [$^\circ\text{C}$]	T_d [$^\circ\text{C}$]	Δt_r [días]	$\bar{\alpha}_0$ [mm]	$\bar{\alpha}_1$ [mm]	K_a [10 mm/h]
D29 II	- 21	- 15	84	0,04	0,08	0,12
D25	- 27	-10,5	95	0,05	0,18	0,66
D29 I	- 21	- 6	84	0,19	0,38	2,68
D30	- 26	- 2,5	80	0,22	0,42	3,33
D24	-26,5	- 4,5	90	0,19	0,47	4,28
D21	- 24	- 5	109	0,22	0,40	2,13
D19	-20,5	- 3	114	0,25	0,34	0,97
D28	- 18	- 2,5	87	0,28	0,61	7,03

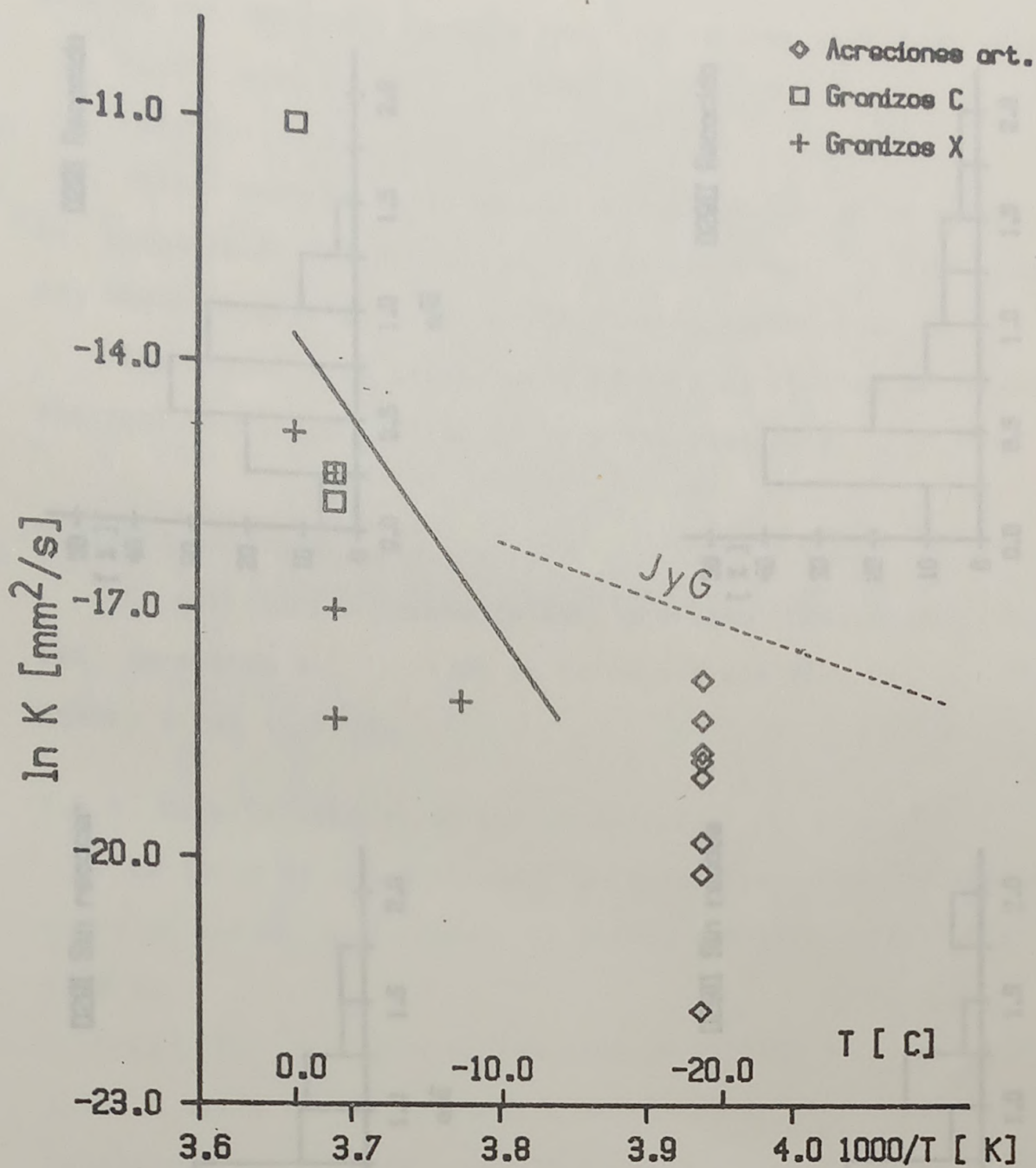


FIGURA 5.3: Valores obtenidos para el $\ln K$ en función de la inversa de la temperatura absoluta, para acreciones de hielo.

El análisis de los histogramas del cociente a/\dot{a} en todos los casos no se muestra alguna evidencia de comportamiento cuasi-estacionario. En general, la probabilidad de que los histogramas de a/\dot{a} sean iguales es menor que el 50% de acuerdo a la prueba χ^2 . Por ejemplo, la FIG. 5.4 muestra los histogramas

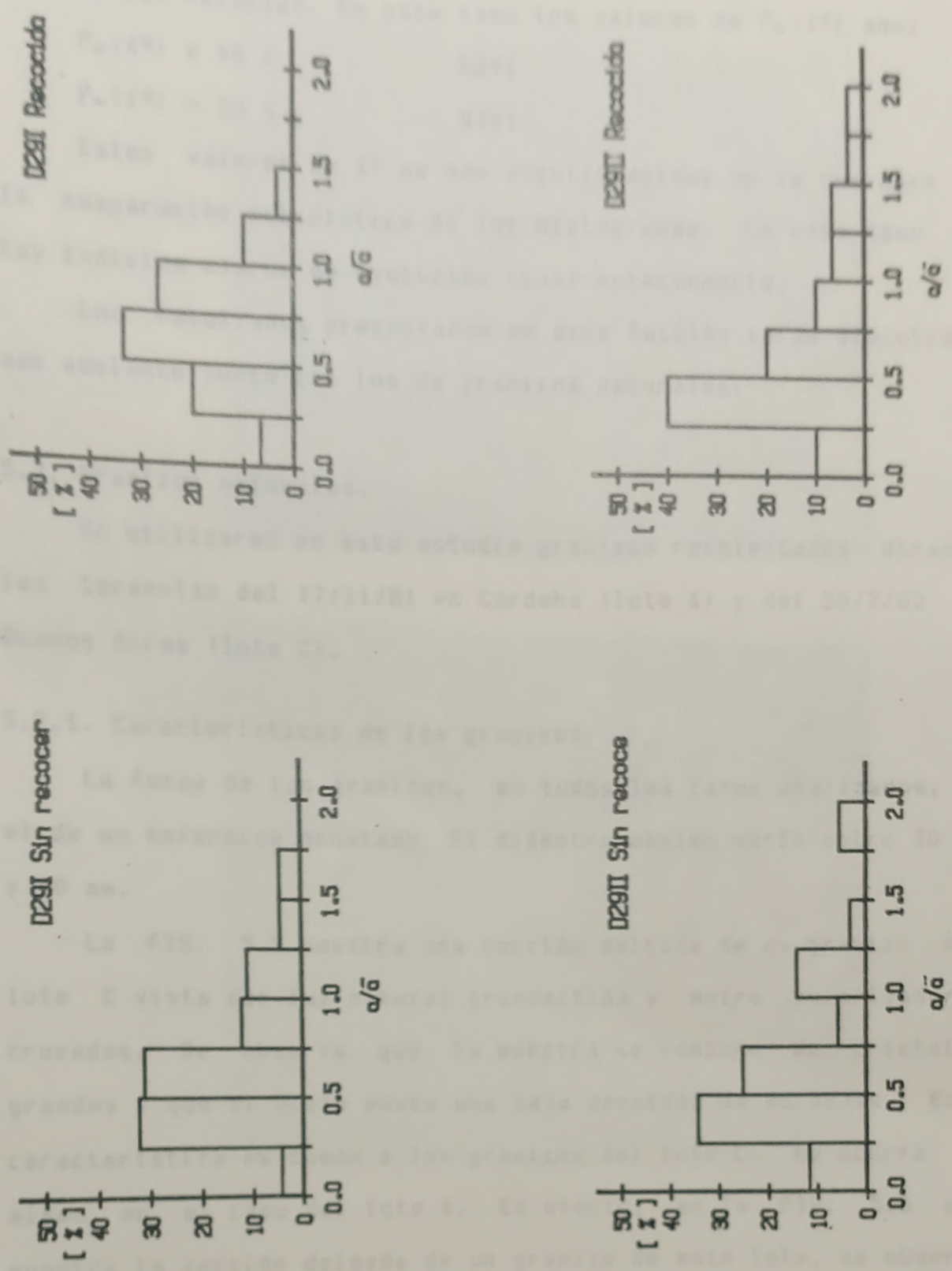


FIGURA 5.4: Histogramas de α/α_0 de la acreción D29

correspondientes a las dos zonas de la acreción D29 antes y después del recocido. En este caso los valores de $P_o(X^2)$ son:

$$P_o(X^2) = 48 \% \quad D29I$$

$$P_o(X^2) = 30 \% \quad D29II$$

Estos valores de X^2 no son significativos en lo que hace a la comparación estadística de los histogramas. En este caso no hay indicios claros de evolución cuasi-estacionaria.

Los resultados presentados en esta Sección serán discutidos más adelante junto con los de granizos naturales.

5.2. Granizos naturales.

Se utilizaron en este estudio granizos recolectados durante las tormentas del 17/11/81 en Córdoba (lote X) y del 20/7/82 en Buenos Aires (lote C).

5.2.1. Características de los granizos.

La forma de los granizos, en todos los casos analizados, es el de un esferoide achatado. El diámetro máximo varía entre 20 μ m y 40 mm.

La FIG. 5.5 muestra una sección delgada de un granizo del lote C vista con luz natural transmitida y entre polarizadores cruzados. Se observa que la muestra se compone de cristales grandes y que el hielo posee una baja densidad de burbujas. Esta característica es común a los granizos del lote C. No ocurre lo mismo en el caso del lote X. En efecto, en la FIG. 5.6 que muestra la sección delgada de un granizo de este lote, se observa que la muestra está formada por cristales alargados pequeños y que la opacidad de la lámina no es uniforme. Se observan zonas de alto contenido de burbujas alternando con zonas semitransparentes

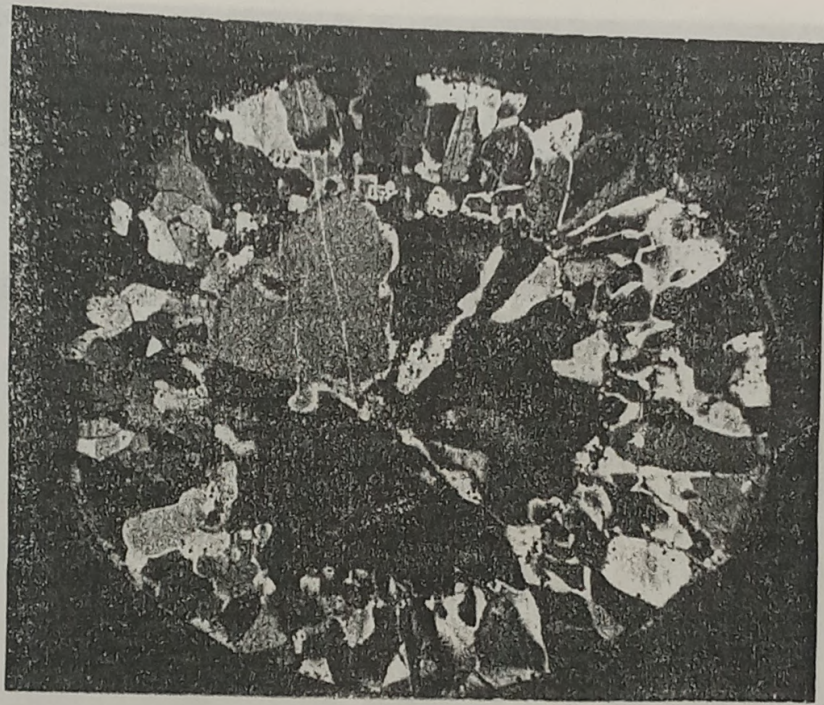
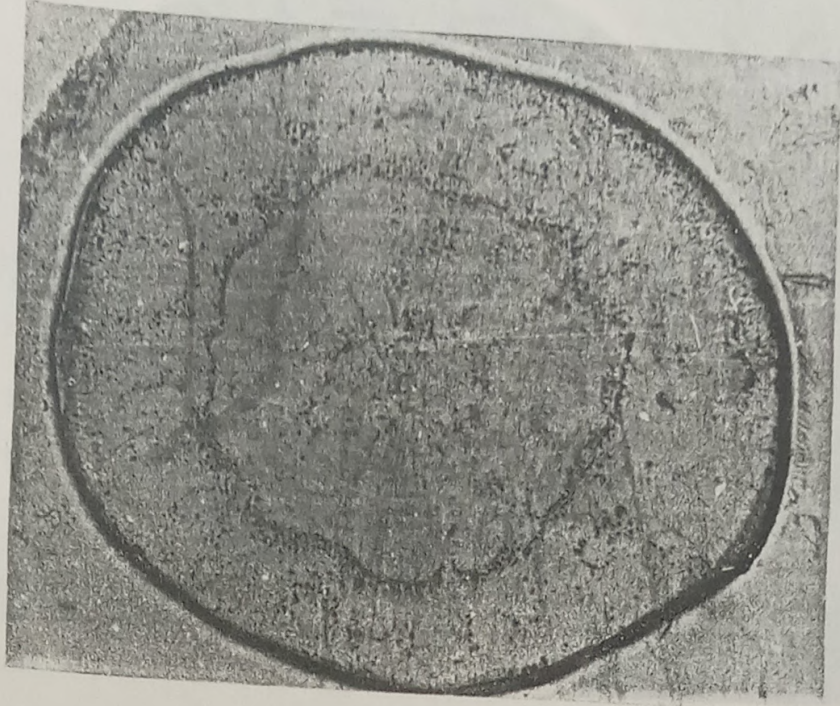


FIGURA 5.5: Fotografías de la sección delgada de un granizo del lote C: (a) vista por transparencia con luz natural, (b) vista por transparencia entre polarizadores cruzados. (magnificación x 4)

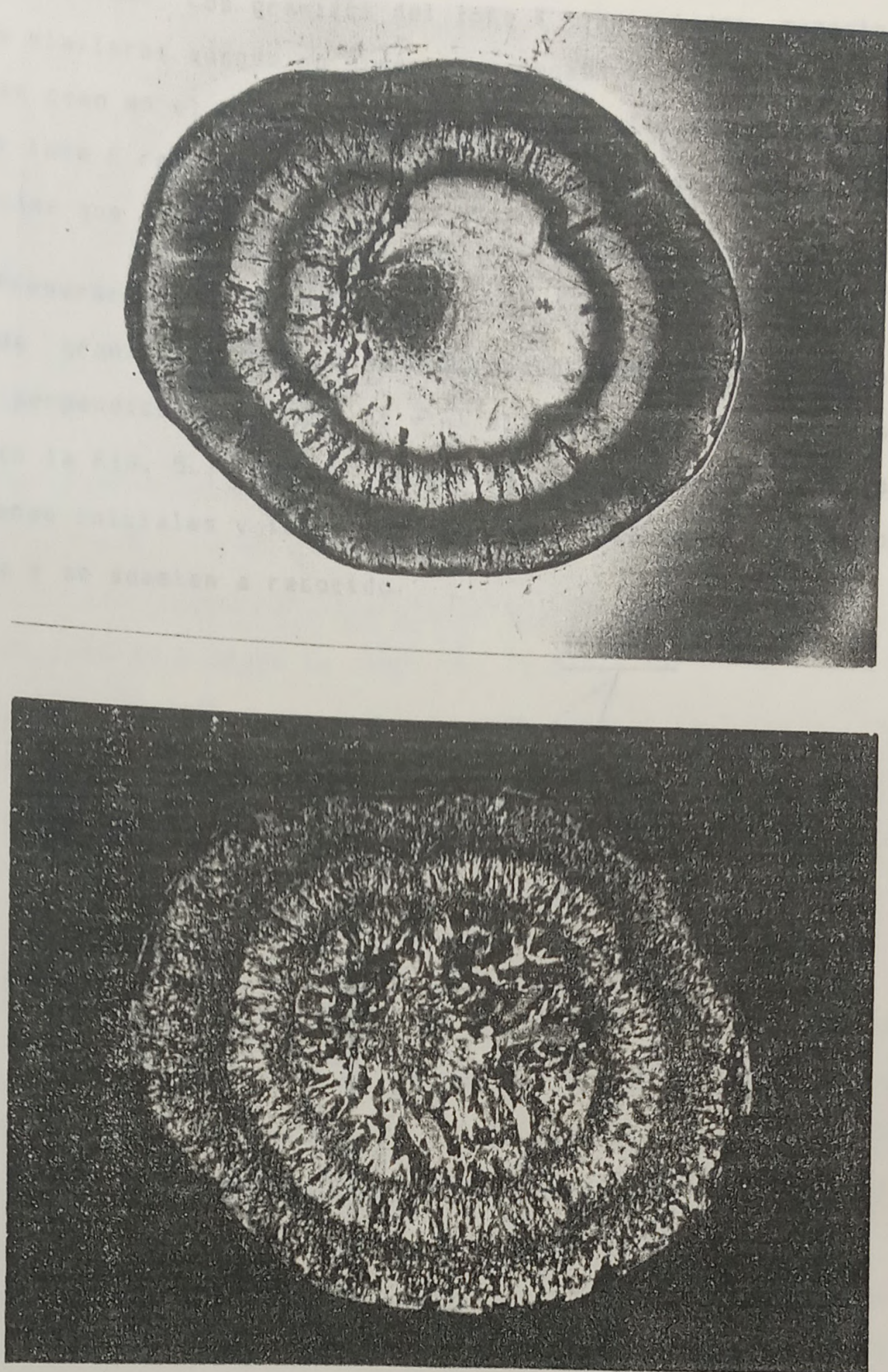


FIGURA 5.6: Fotografías de la sección delgada de un granizo del lote X : (a) vista por transparencia con luz natural, (b) vista por transparencia entre polarizadores cruzados (magnificación x 3,5)

o transparentes. Los granizos del lote X tienen todos características similares aunque no siempre se poseen tantas capas diferenciadas como en el ejemplo. En los casos analizados los granizos del lote C resultan más transparentes y con menor contenido de burbujas que los del lote X.

5.2.2. Preparación de las muestras.

Cada granizo es cortado en cuatro secciones a través de dos planos perpendiculares entre sí y al plano ecuatorial según se indica en la FIG. 5.7. Uno de los cortes se emplea para fijar las condiciones iniciales y los otros tres se envuelven en un film de parafina y se someten a recocido.

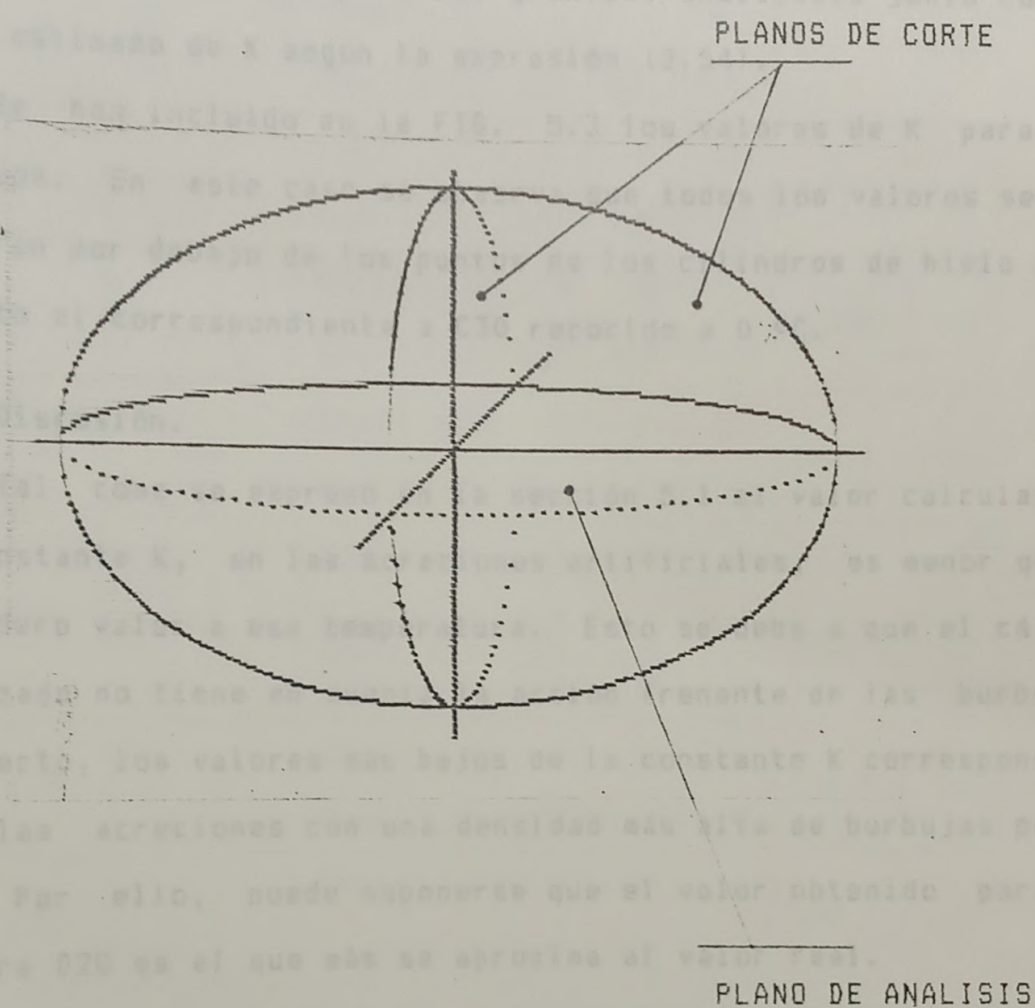


FIGURA 5.7: Esquema de los cortes que se practican al granizo para someterlo a recocido.

La técnica de recocido es similar a la empleada en los cilindros de hielo.

Cada sección de granizo a analizar es cortada según el plano ecuatorial y se obtienen réplicas plásticas de la superficie del corte. En todos los casos se determina el tamaño medio de cristales \bar{D} calculado a partir del área media de acuerdo a (2.52), efectuando las mediciones en capas de la muestra con características cristalinas similares.

5.2.3. Resultados obtenidos.

La Tabla 5.2 muestra los resultados de las mediciones de D en función del tiempo para los granizos analizados junto con el valor estimado de K según la expresión (2.54).

Se han incluido en la FIG. 5.3 los valores de K para los granizos. En este caso se observa que todos los valores se encuentran por debajo de los puntos de los cilindros de hielo puro, excepto el correspondiente a C30 recocido a 0 °C.

5.3. Discusión.

Tal como se expresó en la sección 5.1 el valor calculado de la constante K , en las acreciones artificiales, es menor que el verdadero valor a esa temperatura. Esto se debe a que el cálculo realizado no tiene en cuenta la acción frenante de las burbujas. En efecto, los valores más bajos de la constante K corresponden a aquellas acreciones con una densidad más alta de burbujas pequeñas. Por ello, puede suponerse que el valor obtenido para la muestra D28 es el que más se aproxima al valor real.

La FIG. 5.1 muestra que, si se hubiesen calculado las modificaciones de la estructura cristalina de la acreción o de los

El tiempo, empleando un valor de K correspondiente al ajuste de los puntos estimados de Jellinek y Gonda (1967), se muestra considerando las variaciones. El error cometido sería menor mientras más sea el contenido de burbujas.

Sea P el porcentaje de variación del cuadrado del ancho medio de los cristales obtenidos como:

Tabla 5.2: Valores del ancho medio de los cristales en función del tiempo de recocido para las muestras de granizos y parámetros de ajuste de la ecuación 4.2.

Muestra	Temperatura °C	t[hs]	D[mm]	K [mm s]	ws [mm]
C 30	0	0	0,33	0,06	0,72
		2	0,49		
C 31	-2,1	5	0,66	0,014	2,00
		25,5	0,71		
X 32	-2	12	0,59	0,0038	100
		27	0,58		
X 33	-7,8	24	0,65	0,0013	100
		50	0,85		
X 37	-2,1	15	0,60	0,02	0,52
		50	0,63		
		100	0,81		
X 38	0	8	0,28	0,0014	100
		22	0,51		
		50	0,49		
C 40	-2,1	8	0,20	0,02	1,60
		22	0,24		
		50	0,25		

granizos, empleando un valor de K correspondiente al ajuste de los puntos estimados de Jellinek y Gouda (1969), se estaría sobreestimando las variaciones. El error cometido sería mayor mientras más sea el contenido de burbujas.

Sea P el porcentaje de variación del cuadrado del tamaño medio de los cristales definido como:

$$P = 100 \times \frac{\bar{w}_{est} - \bar{w}_0}{\bar{w}_0} = 100 \left[\left(\frac{2Kt}{\bar{w}_0^2} + 1 \right)^{1/2} - 1 \right] \quad (5.1)$$

donde \bar{w}_{est} es el tamaño medio estimado, a partir de los resultados obtenidos en los cilindros de hielo puro, y de acuerdo al tiempo y la temperatura de recocido. El valor de P representa una cota máxima de las variaciones que pueden ocurrir en las muestras en un dado tiempo t a la temperatura T, si K(T) se extrae de las rectas mostradas en la FIG. 5.1.

La expresión (5.1) puede también utilizarse para expresar el tiempo máximo que puede dejarse una muestra a la temperatura T para que se produzca una variación relativa del tamaño medio de grano menor que P.

Así, en una cámara fría a -20°C , el tiempo que puede alojarse una muestra de tamaño medio de cristales igual o mayor que 0,2 mm, es:

$$t_s = \frac{\bar{w}_0^2}{2K} \left[\left(\frac{P}{100} + 1 \right)^2 - 1 \right] \cong 17 \text{ días}$$

si se pretende que no haya modificaciones mayores que el 100% en las capas de cristales más pequeños.

El tiempo t_s es el intervalo de tiempo de seguridad, por debajo del cual no se pueden producir modificaciones relativas mayores que P. Por encima de t_s , no hay seguridad sobre la magnitud de las variaciones en la estructura cristalina. Sin embargo,

es posible suponer que si la muestra posee un contenido alto de burbujas, el tiempo de seguridad real debe ser menor que t_s , hasta en un orden de magnitud.

Cuando la temperatura es $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ los procesos de migración ocurren en forma más rápida y aparentemente sin que las burbujas actúen frenando el movimiento de los límites. Los valores de $\text{Ln } K$ están todos cercanos a -11 ($[K] = \text{mm}^2 \text{seg}^{-1}$).

Dentro de una nube de tormenta, el granizo crece por acreción de gotas sobreenfriadas. Por ello, según sean las condiciones ambientales, tales como temperatura del aire y flujo de gotas colectado, el granizo tendrá una temperatura de superficie menor que $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (crecimiento seco), o igual a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (crecimiento húmedo). Ambos regímenes de crecimiento son posibles y se espera que, en la mayoría de los casos, el granizo haya pasado por estas dos etapas en algún momento.

Por otra parte, los estudios de crecimiento de granizos artificiales en túneles de viento donde se simulan en forma controlada las condiciones de una nube, muestran que el tamaño medio de cristales presente en las muestras puede ser de $50\mu\text{m}$ o mayor. Ahora bien, el análisis de la estructura cristalina de granizos llevado a cabo en el Centro de Física de la Atmósfera del Servicio Meteorológico Nacional, revela que los tamaños medios de cristales medidos en los distintos lotes de granizos no son inferiores a $200\mu\text{m}$. Además, el estudio de las orientaciones cristalinas muestra que el granizo crece la mayor parte del tiempo en el régimen húmedo.

Puede suponerse, entonces, que la falta de los tamaños medios más pequeños es el resultado de la larga permanencia del

granizo a 0 °C en la nube. Si se realiza el cálculo del tiempo que una muestra debe estar a 0 °C para que el tamaño medio de cristales no sea inferior a 200 µm resulta:

$$t_0 = (0,2 \text{ mm})^2 / (2 K(0 \text{ °C})) =$$

Si bien esto parece un tiempo largo, los modelos más recientes de evolución de las nubes de tormenta y del desarrollo de la precipitación (Heymsfield, 1982) asignan como tiempos característico de evolución a intervalos del orden de 30 a 50 min. Por lo tanto, los presentes resultados parecen apoyar estas hipótesis en forma indirecta.

5.4. Conclusiones.

Las experiencias realizadas con acreciones naturales y artificiales muestran hechos similares a los encontrados en los cilindros de hielo. En efecto, la migración del límite de grano está influenciada por la presencia de burbujas y la cinética de crecimiento de grano no presenta signos de un comportamiento cuasi-estacionario.

Todas estas experiencias son compatibles entre sí ya que se puede suponer que el hielo posee sólo contaminantes gaseosos provenientes del aire en solución. En el momento de la congelación la masa de hielo se encuentra saturada de aire en solución. Es razonable pensar que, si el congelamiento masivo de agua se realiza una vez consumido el sobreenfriamiento y a 0°C, la concentración de aire en todas las muestras será la de saturación a 0°C.

De esta manera, ha sido posible la comparación de todas las experiencias, realizadas, junto con los valores de K recalculados a partir de las experiencias de Jellinek y Gouda (1969) y los de Azuma e Higashi (1983).

granizo a 0 °C en la nube. Si se realiza el cálculo del tiempo que una muestra debe estar a 0 °C para que el tamaño medio de cristales no sea inferior a 200 µm resulta:

$$t_0 = (0,2 \text{ mm})^2 / (2 K(0 \text{ °C})) =$$

Si bien esto parece un tiempo largo, los modelos más recientes de evolución de las nubes de tormenta y del desarrollo de la precipitación (Heymsfield, 1982) asignan como tiempo característico de evolución a intervalos del orden de 30 a 50 min. Por lo tanto, los presentes resultados parecen apoyar estas hipótesis en forma indirecta.

5.4. Conclusiones.

Las experiencias realizadas con acreciones naturales y artificiales muestran hechos similares a los encontrados en los cilindros de hielo. En efecto, la migración del límite de grano está influenciada por la presencia de burbujas y la cinética de crecimiento de grano no presenta signos de un comportamiento cuasi-estacionario.

Todas estas experiencias son compatibles entre sí ya que se puede suponer que el hielo posee sólo contaminantes gaseosos provenientes del aire en solución. En el momento de la congelación la masa de hielo se encuentra saturada de aire en solución. Es razonable pensar que, si el congelamiento masivo de agua se realiza una vez consumido el sobreenfriamiento y a 0°C, la concentración de aire en todas las muestras será la de saturación a 0°C.

De esta manera, ha sido posible la comparación de todas las experiencias, realizadas, junto con los valores de K recalculados a partir de las experiencias de Jellinek y Gouda (1969) y los de Azuma e Higashi (1983).

Esto ha permitido utilizar la evidencia experimental para delinear los requerimientos necesarios de toda recolección y almacenamiento de lotes de granizos.

Por otra parte, el presente estudio puede ser empleado para realizar un estudio estadístico sistemático del tamaño de cristales en granizos naturales con el fin de establecer con mayor precisión el tiempo de permanencia y crecimiento del granizo dentro de la nube de tormenta.

Se aplicó el método de análisis de datos de crecimiento de granos en muestras con y sin inclusiones. Se obtuvo, entonces, una expresión de ajuste para la distribución de tamaños de granos que se utilizó en el tratamiento de los datos experimentales. Así, pudo establecerse cuál es la importancia que tienen las burbujas de aire en el crecimiento de granos en el hielo. Esto permitió explicar satisfactoriamente los bajos valores de la constante cinética K encontrados por otros autores.

Se aplicó el marco teórico de la teoría de Cahn (1962) para migración del límite de grano en materiales con solutos. La aplicación de esta teoría a los datos obtenidos experimentalmente permitió deducir que la movilidad del límite de grano depende de la concentración de soluto.

Las observaciones experimentales en hielo puro muestran que la energía de activación encontrada para el proceso de crecimiento de grano es de 2.2 eV en el rango entre -0.5°C y -10°C . Dicha energía es alta comparada con los 0.6 eV de los procesos de difusión en hielo. Sin embargo, se ha mostrado que tal energía de activación es una consecuencia del contenido de impurezas disueltas en el hielo formado a partir de agua bidestilada. Los datos de Jellison y Woods (1967), tal como se trataron en el Capítulo 4, junto con los de Huggins y Higashi (1962) muestran un

6. CONCLUSIONES

El trabajo presente, cuya primera motivación fue determinar las variaciones que sufre el granizo antes del análisis en el laboratorio, requirió desarrollar infraestructura experimental y elaborar un marco teórico que posibilite un adecuado tratamiento de los datos.

Se desarrolló un nuevo modelo de simulación por computadora que permite estudiar la cinética del crecimiento de grano en muestras con o sin inclusiones. Se obtuvo, entonces, una expresión de ajuste para la cinética la que fue utilizada en el tratamiento de los datos experimentales. Así, pudo establecerse cual es la importancia que tienen las burbujas de aire en el crecimiento de grano en el hielo. Esto permitió explicar satisfactoriamente los bajos valores de la constante cinética K encontrados por otros autores.

Se amplió el marco teórico de la teoría de Cahn (1962) para migración del límite de grano en materiales con solutos. La aplicación de esta teoría a los datos obtenidos experimentalmente permitió deducir que la movilidad del límite de grano depende de la concentración de soluto.

Las observaciones experimentales en hielo puro muestran que la energía de activación encontrada para el proceso de crecimiento de grano es de 2,2 ev en el rango entre -0.5°C y -10°C . Dicha energía es alta comparada con los 0,6 ev de los procesos de difusión en hielo. Sin embargo, se ha mostrado que tal energía de activación es una consecuencia del contenido de impurezas disueltas en el hielo formado a partir de agua bidestilada. Los datos de Jellinek y Gouda (1969), tal como se trataron en el Capítulo 4, junto con los de Azuma e Higashi (1982) muestran un

comportamiento similar en lo que a la constante K se refiere.

De esta manera, el presente trabajo permite unificar en un mismo esquema distintas experiencias con resultados aparentemente contradictorios.

Por otra parte, se mostró en el capítulo 5 que el esquema general planteado puede aplicarse a la estimación de las modificaciones de la estructura cristalina de los granizos. Se introdujo el concepto de tiempo de seguridad cuyo valor depende de los requerimientos de las experiencias a realizar y de las condiciones de almacenamiento. Dicho tiempo de seguridad expresa el máximo tiempo de almacenamiento de las muestras a una dada temperatura por debajo del cual no se producen modificaciones de importancia.

Se ha mostrado también que los valores altos del tamaño de grano medio encontrado en los granizos analizados puede ser una consecuencia del tiempo de permanencia del granizo en la nube en el régimen de crecimiento húmedo ($T_m = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$). El tiempo estimado para que se produzcan tales cambios está de acuerdo con los valores aceptados actualmente del tiempo durante el cual el granizo se desarrolla.

Puede entonces afirmarse que el objetivo primero del trabajo ha sido cumplido y que se ha realizado un paso importante en la investigación sobre el crecimiento de grano en el hielo.



APENDICE A

Algoritmo de simulación de la migración de un límite de grano en un cristal bidimensional.

A.1. Algoritmo.

Sea $\Gamma_{A,B}$ el límite de grano entre los cristales A y B de un bicristal bidimensional. Sean las funciones definidas por:

$$f(x) = \begin{cases} 1 & \text{si } x \in A \\ -1 & \text{si } x \in B \\ 0 & \text{si } x \in A \text{ y } x \in B \end{cases} \quad (\text{A.1})$$

$$F(x) = \int_{C(x;a)} f(x') d^2x' \quad (\text{A.2})$$

donde $C(x;a)$ representa el círculo de radio a centrado en x .

Proposición:

Si ρ es la curvatura de la superficie $\Gamma_{A,B}$, entonces el conjunto de puntos:

$$\Gamma'_{A,B} = \{x \text{ tales que } F(x) = \alpha f(x)\} \quad (\text{A.3})$$

representa, en primer orden en a/ρ , la posición del límite $\Gamma_{A,B}$ luego de un tiempo $\Delta t = a^2/6M\sigma_{AB}$ dada por la ecuación de movimiento del límite:

$$v = M\sigma_{AB}/\rho \pm \sigma_{AB}Z \quad (\text{A.4})$$

Demostración:

Si la curva $\Gamma_{A,B}$ es diferenciable, ésta puede aproximarse en el entorno de cada punto por una circunferencia oscultriz cuyo radio es el radio de curvatura de $\Gamma_{A,B}$. Así, sin pérdida de generalidad, la demostración de la proposición se llevará a cabo suponiendo un cristal circular.

La FIG. A.1 muestra el límite de grano en el bicristal [AB].

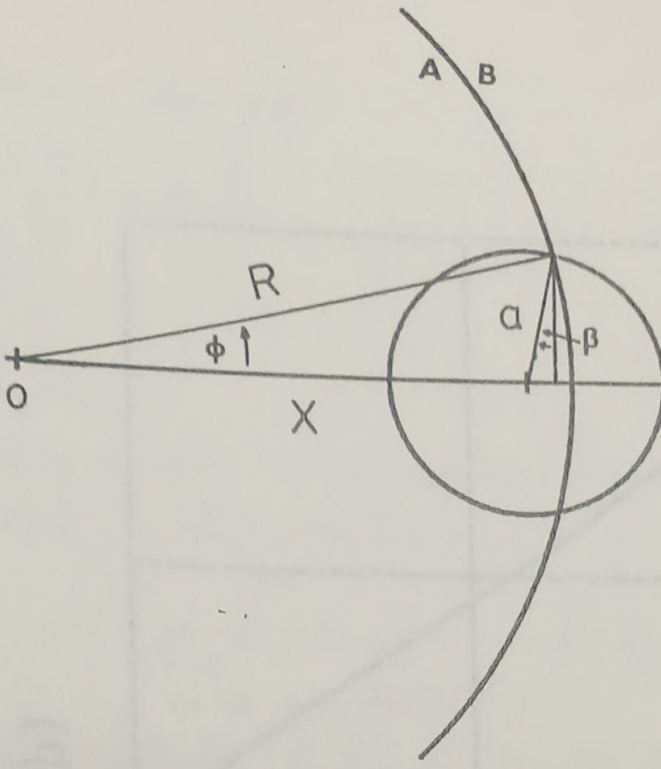


FIGURA A.1: Limite de grano circular en el bicristal A-B.

De acuerdo al dibujo, la función $F(x)$ es:

$$F(x) = 2a^2\beta + 2R^2\phi - 2ax\cos\beta \quad (A.5)$$

y se cumple:

$$x = R \cos \phi - a \sin \beta \quad (A.6)$$

$$R \sin \phi = a \cos \beta \quad (A.7)$$

Las funciones $F(x)$ y $f(x)$ están graficadas en la FIG. A.2.

La función $F(x)$ puede aproximarse en un entorno de $\beta = 0$ por su desarrollo:

$$F(x) = F(x_0) + \frac{\partial F}{\partial x} \Big|_{x=x_0} (x-x_0) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} \Big|_{x=x_0} (x-x_0)^2 + O(x-x_0)^3 \quad (A.8)$$

donde x_0 es el valor de x cuando $\beta = 0$ y la función $O(x-x_0)^3$ contiene sólo términos de orden igual o superior a 3.

La función $F(x)$ evaluada en $x=x_0$ es:

$$F(x_0) = 2R^2\phi_0 - 2ax_0 = 2R^2 \sin^{-1}(a/R) - 2a \sqrt{R^2 - a^2} \quad (A.9)$$

FIGURA A.2: Gráficos de las funciones (a) $f(x)$ y (b) $F(x)$ normalizadas a 1. ($R = 10, a = 5$)

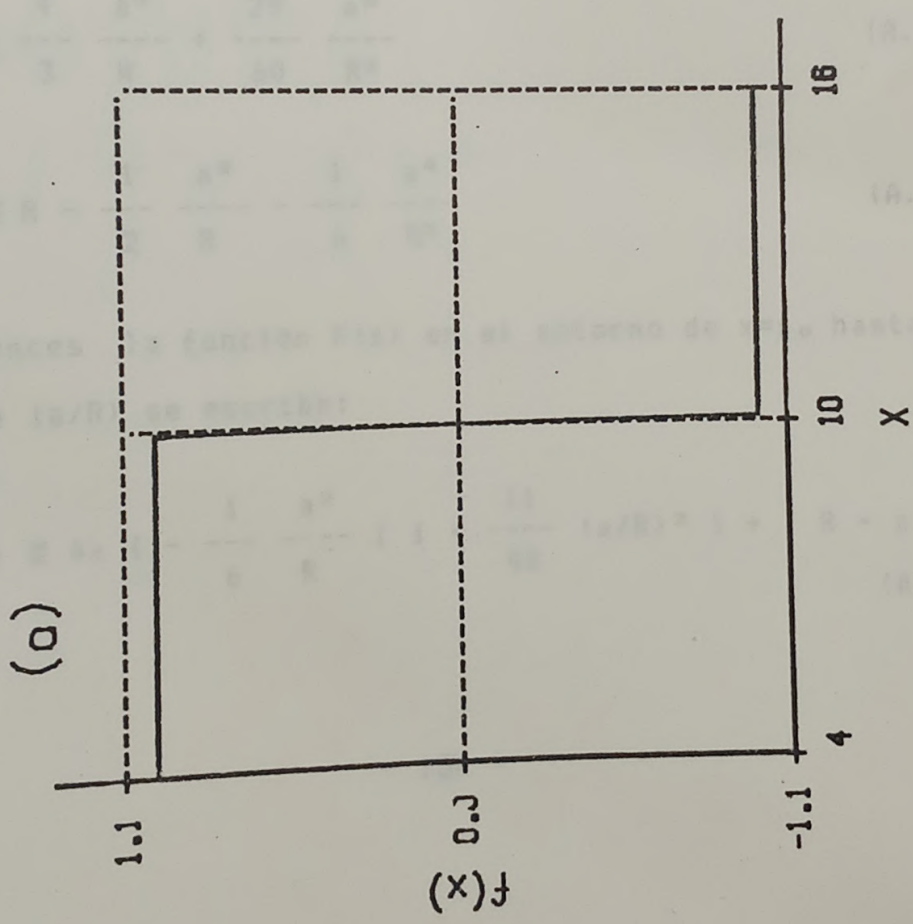
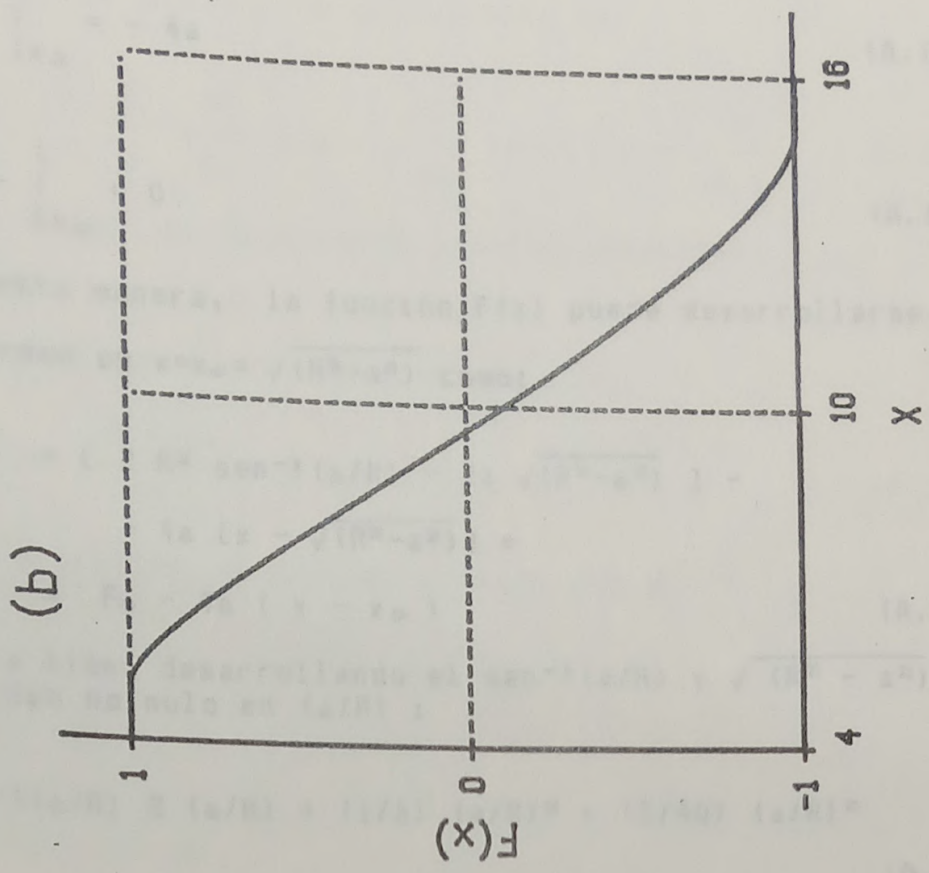


FIGURA A.2: Gráficos de las funciones (a) $f(x)$ y (b) $F(x)$ normalizado a 1.
 ($R = 10, a = 5$)

las derivadas en $x=x_0$ son:

$$\left. \frac{\partial F}{\partial x} \right|_{x_0} = -4a \quad (\text{A.10})$$

$$\left. \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} \right|_{x_0} = 0 \quad (\text{A.11})$$

De esta manera, la función $F(x)$ puede desarrollarse hasta segundo orden en $x=x_0 = \sqrt{R^2 - a^2}$ como:

$$\begin{aligned} F(x) &= [2 R^2 \text{sen}^{-1}(a/R) - 2a \sqrt{R^2 - a^2}] - \\ &\quad - 4a [x - \sqrt{R^2 - a^2}] = \\ &= F_0 - 4a (x - x_0) \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

Ahora bien, desarrollando el $\text{sen}^{-1}(a/R)$ y $\sqrt{R^2 - a^2}$ hasta el quinto orden no nulo en (a/R) :

$$\text{sen}^{-1}(a/R) \cong (a/R) + (1/6) (a/R)^3 + (3/40) (a/R)^5 \quad (\text{A.13})$$

$$\sqrt{R^2 - a^2} \cong R [1 - (1/2) (a/R)^2 - (1/6) (a/R)^4] \quad (\text{A.14})$$

con lo cual resulta

$$F_0 \cong \frac{4}{3} \frac{a^3}{R} + \frac{29}{60} \frac{a^5}{R^3} \quad (\text{A.15})$$

$$y \quad x_0 \cong R - \frac{1}{2} \frac{a^2}{R} - \frac{1}{6} \frac{a^4}{R^3} \quad (\text{A.16})$$

Entonces la función $F(x)$ en el entorno de $x=x_0$ hasta orden cuatro en (a/R) se escribe:

$$F(x) \cong 4a \left\{ -\frac{1}{6} \frac{a^2}{R} \left[1 + \frac{11}{40} (a/R)^2 \right] + (R - x) \right\} \quad (\text{A.17})$$

Para el caso del bicristal de la FIG. A.1 la condición $F(x) = \alpha f(x)$ si $x < R$, es equivalente a:

$$x - R = - \frac{1}{6} \frac{a^2}{R} \left[1 + \frac{11}{40} (a/R)^2 \right] - \frac{\alpha}{4a} \quad (A.18)$$

Si se hacen las siguientes identificaciones:

$$\delta R = x - R \quad ; \quad \delta t = (a^2 / 6M G_{gb}) \quad \text{y} \quad Z = - (3/2) (\alpha/a^3)$$

la ecuación (A.18) puede reescribirse como:

$$\frac{\delta R}{\delta t} = - \frac{M G_{gb}}{R} \pm M G_{gb} Z \quad (A.19)$$

Esta expresión es análoga a (A.4) con $p = R$.

REFERENCIAS

- Anderson M, Srolovitz P, Grest G, Sahni P, (1984); Acta Metall 32 N° 5 783-791.
- Azuma N. e Higashi A. (1983); J. Phys. Chem., 87, 4060-4064.
- Bari S.A. y Hallett J. (1974); Journal of Glaciology, 13, n° 69 489-520.
- Burke, J.E. and 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. 2° Serv. N° 3, pp 129-136.
- Chalmers, B., Christian, J.W. and Massalski, T.B. (Editors) (1972); "Grain-Boundary Migration". Progress in Material Science, Vol. 16, Chapter 6. Pergamon Press Ltd.
- De Groot, S.R. (1968); Termodinámica de los Procesos Irreversibles. Ed. Alhambra, S.A.
- De Groot, S.R. y Mazur, P.; Non-Equilibrium Thermodynamics. North-Holland Pub. Co., Amsterdam, 1963.
- Feltham, P. (1957); Acta Metall. 5, 97.
- Gladman, T. (1966); Proc. Roy. Soc. A294, 298.
- Glansdorff P. y Prigogine (1971); Thermodynamic Theory of Structure, Stability and fluctuations; Wiley Interscience.
- Gordon, P. and Vandermeer, R.A. (1962); Trans. AIME, 224, 917.
- Gow, A.J. (1969); Journal of Glaciology 8 N° 53 1969.
- Herring, C (1951); Physics of Powder Metallurg, Mc Graw Hill, 1951, 143.
- Heymsfield, A.J. (1982); Journal of the Atmospheric Sciences, 39, 2867-2897.
- Higashi, A., Koinuma, S. y Mae, S. (1964); J. appl. Phys. 3, 610-16.
- Higashi, A. (1978); Journal of Glaciology 21 N° 85, 589-605.
- Higashi, A., Ogoro, M. y Fukuda, A. (1968); J. Crystal Growth 3, 728-732.
- Higushi, K., (1957); J. Glacial 3 131-2.
- Higushi, K., (1958); Acta Metall., 6, 636

- Hillert, M. (1965); Acta Metall., 13, 227.
- Hillert, M. y Sundman B. (1976); Acta Metall., 24, 731-743.
- Hobbs, P.V. (1974); Ice Physics, Clarendon Press, Oxford.
- Hunderi, O., Ryum, N. y Westengen, H. (1979); Acta Metall., 27, 161.
- Hunderi, O., Ryum, N., (1981); Acta Metall., 29, 1737.
- Iribarne, J.V., Cho, H.R. (1980); Atmospheric Physics. Reidel Publishing Co. Holland.
- Jellinek, H.H.G. y Gouda, V.K. (1969); Phys. Stat. Sol., 31, 413.
- Ketchan, W. y Hobbs, P. (1969); Phil. Mag 19, 1961-73.
- Knight, C.A., Ashworth, T. y Knight, N.C. (1978); J. Atmos. Sci., 35, 1997.
- Kobayashi, T., Furukawa, Y. y Kikuchi K. (1976); J. of Crystal Growth 32 N° 2, 233- 49.
- kreuzer, H.J. (1981); "Nonequilibrium Thermodynamics and its Statistical Foundations". Clarendon Press - Oxford.
- Kuroiwa, D. y Hamilton, W.L. (1963) Ice and Snow, 34-55.
- Landau, L.D. y Lifshitz, E.M.; Fisica Estadística. Editorial Reverté, Barcelona.
- Lucke, K. y Detert, K. (1957); Acta Metall., 5, 628.
- Lucke, K. y Stuwe, H.P. (1963); In, L.Himmel, (ed.), "Recovery and Recrystallization of Metals", P.171.
- Lucke, K., Stuwe, H.P. (1971); Acta Metall., 19, 1087-1099.
- Macklin, W.C. y Ryan, B.F. (1965); J. Atmos. Sci 22, 452-9.
- Nasello, O.B. (1982); Estudio de las primeras etapas del proceso de Acreción. Tesis doctoral. IMAF-UNC.
- National Semiconductor Corp. (1978); "Linear Databook 1978", Sección 9, 101-107.
- Novikov, V.Y., (1978); Acta Metall., 26, 1739.
- Prodi, F. y Levi, L., (1980); J. Rech. Atmosf., 14, N°3-4, 373-384.
- Roos, D. (1966); J. Glaciology, 6, 411.
- Speight, M. y Greenwood, G. (1964); Philosophical Mag 19, N°100.
- Srolovitz, D., Anderson, M., Sahni, P. y Grest, G. (1984); Acta

Metall. 32 №5, 793-802

- Suzuki, K., Yoshioka, T., Mitsukuchi, T. y Watanake, N. (1976);
Memoirs of Chubu Inst. of Technology, 12A
- Westengen, H. y Ryum, N. (1978); Philos. Mag. A 38 ° 3, 279-95