

Mecanismos de transporte superficiales en hielo

Gerardo Manuel Lado

Trabajo Final de la Licenciatura en Física

Director: Dr. Carlos L. Di Prinzio
Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación
UNC
2019.



Mecanismos de transporte superficiales en hielo por Gerardo Manuel Lado se distribuye bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

RESUMEN

El propósito de este trabajo fue lograr una mejor comprensión de los procesos microscópicos que intervienen en el transporte y la movilidad de sustancias en la superficie de hielo. Para ello se estudió la evolución de los surcos de borde de grano y cavaduras lineales, a través de mediciones experimentales sobre muestras de hielo con condiciones ambientales controladas. A la vez se desarrollaron técnicas numéricas que permitieran resolver las ecuaciones que rigen la evolución de los bordes de grano bajo la acción simultánea de los distintos procesos. A partir de los resultados experimentales, tanto para bordes de grano como para cavaduras, se obtuvo el coeficiente de auto difusión superficial, el cual regula el proceso de difusión superficial.

The aim of this work was to achieve a better understanding of the microscopic processes that intervene in the transport and mobility of substances on the surface of ice. For this purpose, the evolution of grain boundary grooves and linear scratches were studied through experimental measurements on ice samples with controlled environmental conditions. At the same time, numerical techniques were developed to solve the equations that govern the evolution of grain boundaries under the simultaneous action of the different processes. From the experimental results, both for grain boundaries and for scratches, the surface self-diffusion coefficient was obtained, which regulates the surface diffusion process.

ÍNDICE:

CAPITULO 1: INTRODUCCIÓN GENERAL -----	3
I. EVOLUCIÓN DEL BORDE DE GRANO EMERGENTE EN UNA SUPERFICIE -----	5
II. EVOLUCIÓN DE CAVADURAS EN UNA SUPERFICIE LIBRE -----	13
CAPITULO 2: METODO EXPERIMENTAL-----	17
I. SURCO DEL BORDE DE GRANO-----	17
1. MUESTRA BICRISTALINA EN ACEITE DE SILICONA-----	20
2. MUESTRA BICRISTALINA EN AMBIENTE SECO-----	22
II. CAVADURAS LINEALES EN LA SUPERFICIE-----	25
CAPITULO 3: RESULTADOS EXPERIMENTALES Y COMPUTACIONALES-----	28
I. SURCO DEL BORDE DE GRANO EN MICROSCOPIO ÓPTICO-----	28
II. BORDE DE GRANO EN MICROSCOPIO CONFOCAL-----	30
1. EVALUACIÓN DE PROFUNDIDADES DEL BG EN FORMA INDIVIDUAL-----	32
2. EVALUACIÓN DE PROFUNDIDADES DEL BG EN FORMA COLECTIVA-----	32
III. CAVADURAS LINEALES EN LA SUPERFICIE-----	39
CAPITULO 4: CONCLUSIONES-----	41
REFERENCIAS-----	43
APÉNDICE 1-----	46
APÉNDICE 2-----	47

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN GENERAL

El hielo es encontrado en la atmosfera en diferentes formas como nieve, escarcha, granizo, etc. o en diferentes lugares como en nubes, en montañas, en lagos, en el océano o a gran escala en los polos terrestres ^[1]. El hielo policristalino puede absorber contaminantes atmosféricos y llevarlos de un lugar a otro ^[2]. Los contaminantes toman contacto con el hielo a través de la superficie y bordes de grano ^[3] y los mismos son transportados a través del hielo. Los fenómenos de transporte de materia en la superficie y en los bordes de grano en hielo pueden involucrar además fenómenos de evaporación, condensación, difusión gaseosa y volumétrica, etc.

Las propiedades superficiales de los bordes de grano del hielo han sido estudiadas por numerosos autores a fin de poder determinar parámetros físicos necesarios para cuantificar la interacción del hielo con los contaminantes ^[4].

Dichas propiedades pueden ser estudiadas a través de la evolución temporal de marcas o estructuras presentes sobre la superficie del hielo. Por ejemplo: el surco de un borde de grano (BG) generado en la intersección del BG con la superficie libre de la muestra o también una cavadura superficial.

Cuando el transporte de materia se realiza por difusión superficial, el coeficiente de auto-difusión superficial en muestras de hielo a presión controlada ^[6], es uno de los ejemplos de cantidades físicas necesarias para estudiar el comportamiento del hielo con los contaminantes.

Tanto el surco del BG como las cavaduras superficiales modifican su forma para minimizar su energía libre y las mismas van modificándose mediante el transporte de materia que involucra:

La **difusión superficial** es un proceso general que implica el movimiento de átomos, moléculas y clústeres atómicos (partículas) en superficies de materiales sólidos ^[7]. El proceso generalmente ocurre cuando el elemento difusor va moviéndose mediante la ocupación transitoria de sitios de adsorción adyacentes en una superficie. Este movimiento puede entre otras causas ser un proceso promovido térmicamente es decir que los flujos de materia difusiva superficial aumentan con el aumento de la temperatura.

La **difusión volumétrica** es el movimiento neto de moléculas o átomos en el volumen del solido desde una región de baja concentración de defectos (o alto potencial químico) a una región de alta concentración (o bajo potencial químico) como resultado del movimiento aleatorio de las moléculas o átomos.

Al igual que en difusión superficial, este proceso puede, entre otras causas, ser altamente afectado por la temperatura y la presión.

La **evaporación /condensación** es un proceso físico que consiste en el paso lento y gradual de un estado líquido o sólido hacia un estado gaseoso, tras haber adquirido suficiente energía para vencer la tensión superficial. El movimiento térmico de una molécula de la fase sólida debe ser suficiente para vencer la tensión superficial y evaporar, esto es, su energía cinética debe exceder el trabajo de cohesión aplicado por la tensión superficial a la superficie del líquido. Por eso, la evaporación acontece más rápidamente a altas temperaturas, a altos caudales entre las fases sólida, vapor y en sólidos con bajas tensiones superficiales (esto es, con presión de vapor más elevadas). Si la presión de vapor del sólido es la presión de equilibrio a la temperatura del sólido entonces se denomina **evaporación en estado estacionario** y si esa presión de vapor es mucho menor estamos ante una **evaporación libre**.

Se suelen distinguir dos casos para el estado estacionario: evaporación-condensación y difusión gaseosa. El primero se refiere a los procesos evaporativos en los cuales el camino libre medio de las moléculas que escapan de la superficie del sólido es grande en comparación a las distancias en las cuales hay una diferencia apreciable en la curvatura de la superficie. El segundo se refiere a caminos libre medios cortos.

I: EVOLUCIÓN DEL BORDE DE GRANO EMERGENTE EN UNA SUPERFICIE

Un borde de grano (BG) es una región entre dos cristales de un material ^[7]. Cuando un BG emerge a la superficie libre de un material genera un surco (denominada groove) debido al equilibrio entre las tensiones de la superficie libre (γ_s) y la tensión del BG (γ_{bg}) (ver figura 1).

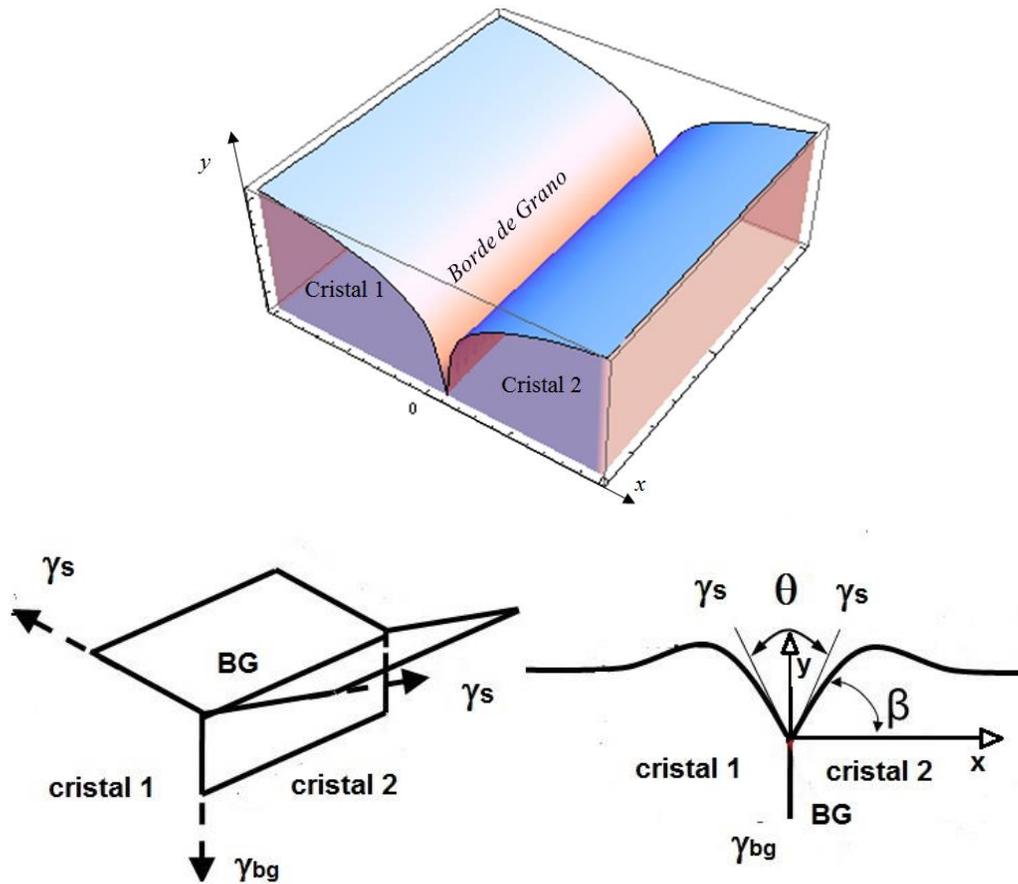


Figura 1: Esquema del BG y la superficie libre. γ_{bg} y γ_s representan la energía del BG y de superficie libre respectivamente, θ el ángulo diedral entre las tensiones superficiales y β es el ángulo que forma la tensión de la superficie libre del cristal 2 con la horizontal.

Ese surco se forma mediante cinco mecanismos posibles (ver figura 2):

- 1) Evaporación en equilibrio con su vapor. ^{[7][11]}
- 2) Evaporación libre. ^{[9][11]}
- 3) Difusión superficial. ^{[7][8][9][11]}
- 4) Difusión gaseosa ^[12]
- 5) Difusión volumétrica. ^{[11][12]}

Mullins (1957) describió la forma adoptada por la superficie libre de los cristales adyacentes al BG cuando el surco se forma por evaporación o por difusión superficial ^[7]. El estudio de ambos fenómenos fue presentado en forma separada.

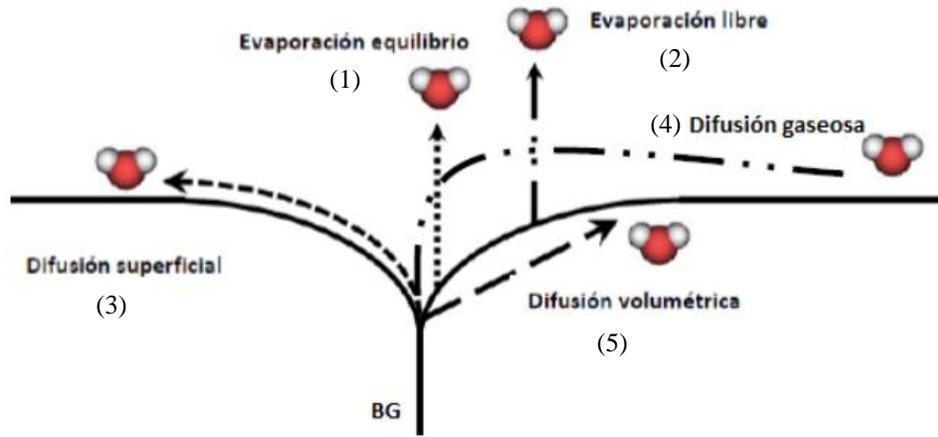


Figura 2: mecanismos físicos posibles intervinientes en el proceso de formación del surco. (El perfil presentado es a modo de ejemplo y corresponde al mecanismo de evaporación-condensación solamente)

En su teoría, Mullins asumió que la superficie libre y el BG eran isotrópicos por lo tanto todas sus propiedades físicas no variaban con la orientación cristalina. También se consideró que el BG y la superficie libre tenían un espesor dado por el volumen atómico, y los procesos de transporte sobre y desde la superficie involucraban átomos individuales.

Las funciones para los perfiles $y(x, t)$ describen los perfiles para $x \geq 0$ y como estos deben ser simétricos, la forma del perfil completo debe ser el reflejo de la imagen de la función sobre el eje x .

I.1: EVOLUCIÓN DEL SURCO DEL BG POR EVAPORACIÓN-CONDENSACIÓN

El surco formado solamente por evaporación-condensación en equilibrio adopta una forma dada por la ecuación

$$\frac{dy}{dt} = Ay'' \quad (1)$$

con las condiciones

$$y(x, 0) = 0 \quad (2.1)$$

$$y'(0, t) = m \quad (2.2)$$

$$y^{(3)}(0, t) = 0 \quad (2.3)$$

Cuya solución es la función $y_{evap}(x, t)$ (ver figura 3) :

$$y_{evap}(x, t) = -2m(At)^{1/2}ierfc\left(\frac{x}{2(At)^{1/2}}\right) \quad (3)$$

Con:

$$A = \frac{p_0 \Omega^2 \gamma}{(2\pi M)^{\frac{1}{2}} (kT)^{3/2}} \quad (4)$$

Donde $ierfc$ es la función error integral dada por:

$$i^n erfc(x) = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(-x)^j}{2^{n-j} j! \Gamma(1 + \frac{n-j}{2})} \quad (5)$$

Donde A el coeficiente de evaporación en equilibrio, x e y son coordenadas en el surco (figura 3), t es el tiempo, m es la tangente de β (ver figura 1), Ω volumen molecular, γ energía de la superficie solido-aire, p_0 presión de vapor de saturación, k constante de Boltzmann, T temperatura en K y M masa molecular.

Se puede ver que la función va asintóticamente a cero desde el origen de coordenadas por lo tanto no es posible asignarle a este proceso físico de formación del surco un ancho característico. Sin embargo, es posible presentar la profundidad del surco como:

$$p(t) = y_{evap}(0, t) = -1.33m(At)^{1/2} \quad (6)$$

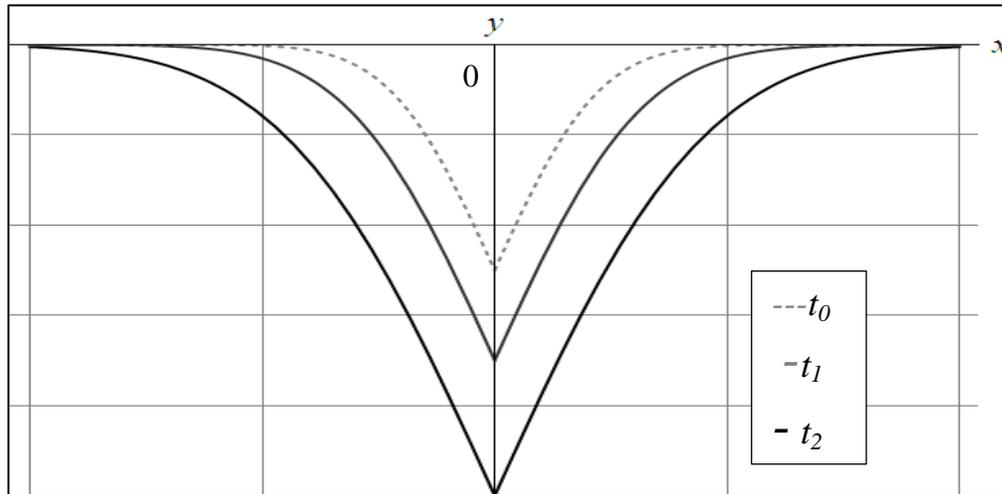


Figura 3: Perfil de el surco formado por evaporación-condensación para tiempos desde t_0 a t_2 .

I.2: EVOLUCIÓN DEL SURCO DEL BG POR EVAPORACIÓN LIBRE

La forma adoptada por evaporación libre es la misma para todo x pero va disminuyendo en altura linealmente con el tiempo. ^[8,9]

$$\frac{dy}{dt} = -E \quad (7)$$

$$y_{libre}(x, t) = -E t \quad (8)$$

Donde

$$E = \frac{\Omega p_0}{\sqrt{2\pi M kT}} \quad (9)$$

es el coeficiente de evaporación libre.

El proceso descrito puede producir un efecto sobre la superficie como se muestra en la figura 4, donde a medida que pasa el tiempo la superficie va retrocediendo en todas partes por igual.

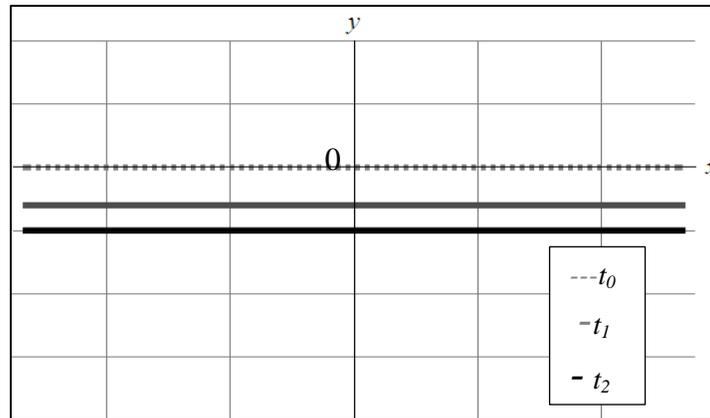


Figura 4: Perfil de una superficie bajo la acción de evaporación libre desde un tiempo inicial t_0 hasta algún tiempo t_2 .

I.3: EVOLUCIÓN DEL SURCO DEL BG POR DIFUSION SUPERFICIAL

Si el surco se forma por difusión superficial entonces el perfil de la misma está dado por $y_{DS}(x, t)$ (ver figura 5):

$$\frac{dy}{dt} = -By^{(4)} \quad (10)$$

Con las mismas condiciones de contorno de la ecuación (6) se tiene la siguiente solución:

$$y_{DS}(x, t) = (Bt)^{1/4} m Z \left[\frac{x}{(Bt)^{1/4}} \right] \quad (11)$$

Con:

$$B = \frac{D_s \gamma \Omega^2 v}{(kT)} \quad (12)$$

Donde v es número de moléculas por unidad de área, D_s es el coeficiente de difusión superficial y la función Z es una serie infinita de potencias dada por (Mullins (1957) ^[7]).

$$Z[u] = \sum_{n=0}^{\infty} q_n u^n, \quad q_{n+4} = q_n \frac{n-1}{4(n+1)(n+2)(n+3)(n+4)}, \quad q_0 = -\frac{1}{\Gamma(\frac{5}{4})\sqrt{2}}$$

$$q_2 = -\frac{1}{\Gamma(\frac{3}{4})\sqrt{2}}, \quad q_1 = 1, \quad q_3 = 0$$

La función $y_{DS}(x, t)$ presenta un ancho y una profundidad característicos $a(t)$ y $p(t)$ respectivamente dados por:

$$a(t) = 4.6(Bt)^{1/4} \quad (13.1)$$

$$p(t) = y_{DS}(0, t) = 0.973m(Bt)^{1/4} \quad (13.2)$$

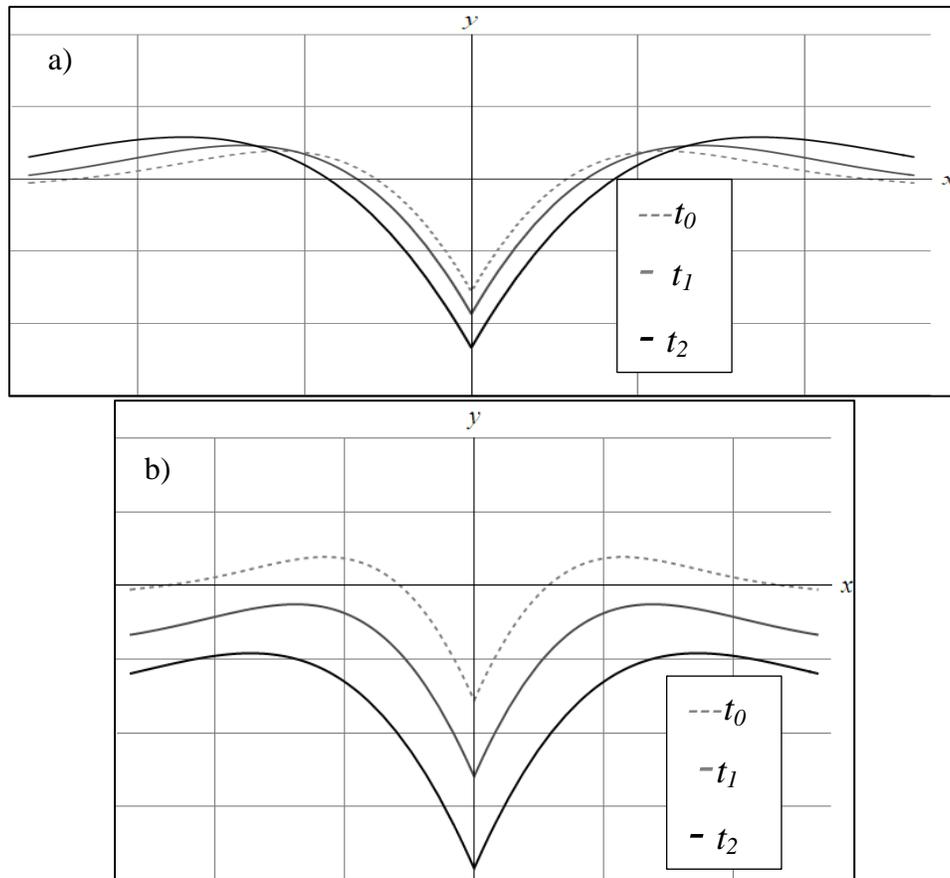


Figura 5.a): Perfil normalizado del surco formado por difusión superficial. b): Perfil del surco formado por difusión superficial y afectada por evaporación libre. Se muestran curvas normalizadas, desde tiempo inicial t_0 hasta algún tiempo t_2

I. 4: EVOLUCIÓN DEL SURCO DEL BG POR DIFUSIÓN GASEOSA

La forma adoptada por el surco bajo la acción de difusión gaseosa ^[12] debe cumplir:

$$\nabla^2 \rho(x, y) = 0 \quad (42)$$

Con las condiciones dadas por Gibbs-Thompson:

$$\rho(x, 0) = \rho_0 \left(1 - \frac{\gamma \Omega}{kT} K(x) \right) \quad (42.1)$$

$$\rho(x, \infty) = \rho_0 \quad \text{constante} \quad (42.2)$$

Donde $K(x)$ es la curvatura dada por $K(x) = -\frac{\partial^2 W}{\partial x^2}$ en aproximación de pendiente pequeñas

La solución de dichas ecuaciones es:

$$y_{DG} = m(A't)^{1/3} X \left[\frac{x}{(A't)^{1/3}} \right] \quad (14)$$

Con
$$A' = \rho_0 \frac{\Omega^2 \gamma D_g}{k_B T} \quad (15)$$

Donde ρ_0 es la concentración de moléculas en la fase gaseosa lejos de la superficie del sólido y la función $X[u]$ está dada por una serie de potencias

$$X(u) = -\frac{2}{\pi} \Gamma\left(\frac{2}{3}\right) + u + \frac{2}{3\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n)!} \Gamma\left(\frac{2n-1}{3}\right) u^{2n} \quad (16)$$

a función $y_{DG}(x, t)$ presenta un ancho y una profundidad característicos $a(t)$ y $p(t)$ respectivamente dados por:

$$a(t) = 5(A't)^{1/3} \quad (17.1)$$

$$p(t) = y_{DG}(0, t) = 1.01m(A't)^{1/3} \quad (17.2)$$

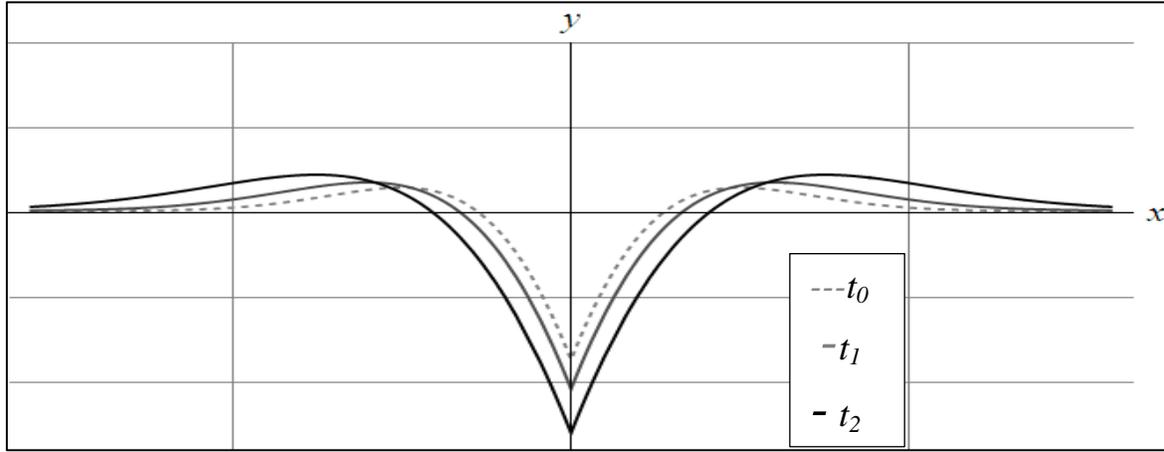


Figura 6: Perfil normalizado del surco formado por difusión gaseosa.

I.5: EVOLUCIÓN DEL SURCO DEL BG POR DIFUSIÓN VOLUMETRICA

Si el surco se forma por difusión volumétrica entonces el perfil de la misma está dado por [12].

$$y_{DV}(x, t) = m(Ct)^{1/3} X \left[\frac{x}{(Ct)^{1/3}} \right] \quad (18)$$

Con
$$C = \frac{\Omega \gamma D_V}{k_B T} \quad (19)$$

Lo que es similar a el caso de difusión gaseosa, pero considerando un movimiento de defectos (vacancias) en el volumen del sólido, con un coeficiente de difusión volumétrica D_V

La función $y_{DV}(x, t)$ presenta un ancho y una profundidad característicos $a(t)$ y $p(t)$ respectivamente dados por:

$$a(t) = 5(Ct)^{1/3} \quad (20.1)$$

$$p(t) = y_{DV}(0, t) = 1.01m(Ct)^{1/3} \quad (20.2)$$

Las mediciones hechas en el surco de un BG, permite determinar la energía relativa del BG usando el balance entre la energía superficial del hielo y la energía del BG. Druetta E.(2016) [14,15,16,17] midió en su tesis doctoral la energía relativa de BG en muestras de hielo puro y contaminado para diferentes concentraciones y temperaturas. Para ello midió el ángulo formado entre el BG y la superficie libre del hielo usando la imagen en tres dimensiones (3D) de una réplica plástica de la superficie del hielo, obtenida mediante un microscopio confocal. Sin embargo, las formas adoptadas por la superficie en la vecindad del BG no han sido estudiadas hasta el momento.

II. EVOLUCIÓN DE CAVADURAS EN UNA SUPERFICIE LIBRE

Un material calentado a alta temperatura en un sistema cerrado apropiado, tenderá a alterar su forma para reducir a un mínimo la energía libre de su superficie. La forma de equilibrio adoptada por la superficie depende de la energía libre de superficie. Una cavadura sobre la superficie (por ejemplo una raya trazada artificialmente) deberá ir modificando su forma mediante diferentes procesos físicos por los cuales el material puede ser transportado para realizar dichos cambios de forma ^[13]. Los procesos físicos posibles son

- 1) Flujo viscoso -Mullins (1959) ^[13]
- 2) Evaporación en equilibrio con su vapor. -Mullins (1957)
- 3) Evaporación libre -Vu T. B. y Melinon P. (1985)
- 4) Difusión gaseosa -Mullins (1960) y Difusión volumétrica Mullins (1960)
- 5) Difusión superficial -Mullins (1957) ^[7]

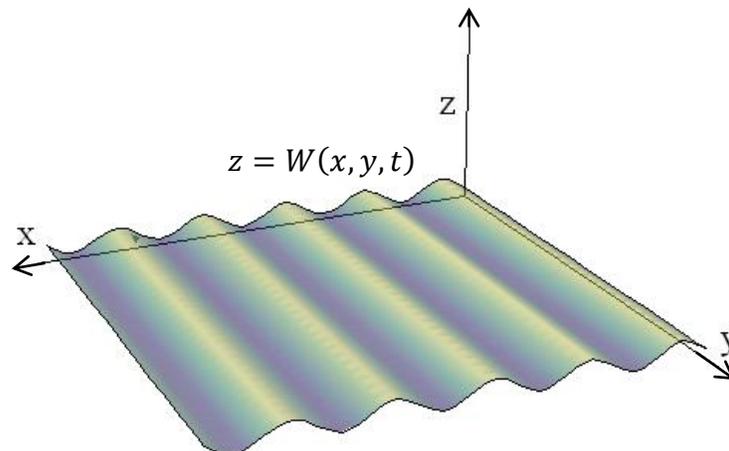


Figura 7: Esquema de la superficie libre de un material y su forma adoptada $W(x, y, t)$.

Estudios de auto-difusión en superficie mediante técnicas de devolución de cavaduras se han llevado a cabo en metales (Mullins W. W., (1959) ^[13]; Blakely y Mykura, (1961) ^[18]; Blakely y Mykura (1962) ^[19]; King y Mullins (1962) ^[20]; Blakely, (1963) ^[21]. Yue Zhanga and Zahra Fakhraai (2017) ^[22] y Mohammad Humood Ali Beheshti, Andreas A. Polycarpou (2017) ^[23] estudiaron mediante la teoría de Mullins la difusión superficial en vidrio mediante un microscopio de fuerza atómica. Itagaki (1973) ^[24] estudió la evolución de cavaduras en hielo mediante un sistema de ranurado mediante cables calientes.

Las soluciones $W(x, t)$ en 2 dimensiones (ver figura 7) para la evolución del perfil de las cavaduras que obtuvo Mullins ^[13] a partir de un perfil inicial $W(x, t=0)$ están dadas por:

$$W(x, t) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty I(\omega, t) d\omega \int_{-\infty}^\infty W(\epsilon, 0) \cos(\epsilon - x) d\epsilon \quad (21)$$

Donde $I(\omega, t) = \exp\{-(F\omega + A\omega^2 + D\omega^3 + B\omega^4)t\}$ $D = A' + C$

Aquí A , A' , B y C son factores relacionados con la evaporación-condensación, difusión gaseosa, difusión superficial y difusión volumétrica mencionados anteriormente.

F es la constante de flujo viscoso, dado por la tensión superficial γ y el coeficiente de viscosidad dinámica μ .

$$F = \gamma/2\mu \quad (22)$$

En hielo este proceso tendría que ver con la existencia de una capa cuasi-liquida sobre su superficie. ^[4]

Las soluciones encontradas por Mullins para el caso de un perfil inicial tipo delta $W(x, 0) = \alpha\delta(x)$ de dirac, discriminando cada proceso independientemente están dadas por funciones de Green $g_i(\epsilon, t)$, el índice $i=1,2,3,4$ indica que orden de ω se toma (es decir que proceso se analiza independientemente):

$$w_i(x, t) = \int_{-\infty}^x g_i(\epsilon, t) d\epsilon \quad (23)$$

II.1: POR FLUJO VISCOSO:

La forma adoptada por las cavaduras debido a flujo viscoso tiene la expresión:

$$g_1(x, t) = \frac{\alpha}{\pi Ft \left(1 + \left(\frac{x}{Ft}\right)^2\right)} \quad (24.1)$$

Entonces la profundidad (o altura del pico de la función) es

$$g_1(0, t) = \frac{\alpha}{\pi Ft} \quad (24.1)$$

Y el ancho (o distancia horizontal hasta el mínimo de la función)

$$\alpha_1 = 2Ft \quad (24.3)$$

II.2: POR EVAPORACIÓN-CONDENSACIÓN:

La forma adoptada por las cavaduras, la profundidad y el ancho debido a evaporación-condensación tienen las expresiones:

$$g_2(x, t) = \frac{\alpha}{2(\pi At)^{1/2}} \exp\left(\frac{-x^2}{4At}\right) \quad (25.1)$$

$$g_2(0, t) = \frac{\alpha}{2(\pi At)^{1/2}} \quad (25.2)$$

$$a_2 = 2\sqrt{3} (At)^{1/2} \quad (25.3)$$

II.3: POR DIFUSIÓN GASEOSA Y DIFUSIÓN VOLUMÉTRICA:

La forma adoptada por las cavaduras, la profundidad y el ancho debido a difusión gaseosa y volumétrica tienen las expresiones:

$$g_3(x, t) = \frac{\alpha}{3\pi(Dt)^{1/3}} f_3\left(\frac{x}{(Dt)^{1/3}}\right) \quad (26.1)$$

$$\text{Con } f_3(u) = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \Gamma\left(\frac{2n+1}{3}\right) \frac{u^{2n}}{(2n)!} \quad (26.2)$$

$$g_3(0, t) = \frac{\alpha \Gamma(1/3)}{3\pi(Dt)^{1/3}} \quad (26.3)$$

$$a_3 = 2 \sqrt{\frac{6}{\Gamma(5/3)}} (Dt)^{1/3} \quad (26.4)$$

II.4: POR DIFUSIÓN SUPERFICIAL

La forma adoptada por las cavaduras, la profundidad y el ancho debido a difusión superficial tienen las expresiones:

$$g_4(x, t) = \frac{\alpha}{4\pi(Bt)^{1/4}} f_4\left(\frac{x}{(Bt)^{1/4}}\right) \quad (27.1)$$

$$f_4(u) = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \Gamma\left(\frac{2n+1}{4}\right) \frac{u^{2n}}{(2n)!} \quad (27.2)$$

$$g_4(0, t) = \frac{\alpha \Gamma(1/4)}{4\pi(Bt)^{1/4}} \quad (27.3)$$

$$a_3 = 2 \sqrt{\frac{6 \Gamma(3/4)}{\Gamma(5/4)}} (Bt)^{1/4} \quad (27.4)$$

King y Mullins ^[20] aproximaron la condición inicial del surco mediante un desarrollo de Taylor de segundo orden donde el primer término es cero, ya que corresponde a la conservación de la masa y solo se produce difusión de un sitio a otro de la superficie sin que se “escape”. Por otro lado, el primer orden es nulo si se utiliza una condición inicial simétrica. En estas condiciones el desarrollo de Taylor de segundo orden solo tiene el término de segundo orden no nulo y mostraron que, si se espera un tiempo suficientemente largo, alcanza para describir bien la condición inicial. Además, estos autores mostraron que el segundo momento del desarrollo no depende de tiempo.

Ellos encontraron, considerando que la energía de la superficie del hielo es isotrópica, que el ancho $a(t)$ y la profundidad del surco $p(t)$ evolucionan de la siguiente manera:

$$a(t) = 6,9 (Bt)^{1/4} \quad (28.1)$$

$$p(t) = 0,0487 \tilde{\alpha} (Bt)^{-3/4} \quad (28.2)$$

donde $\tilde{\alpha}$ es el coeficiente del segundo orden del desarrollo de Taylor (invariante).

Tobin T.M. y Itagaki K. (1973) ^[24] construyeron un motor de ranurado para hacer surcos uniformemente espaciados en la superficie de un hielo. El motor utiliza un cable caliente para fundir los surcos en lugar de una técnica mecánica para obtener superficies libres de tensión con un mínimo de dislocaciones. Los surcos están hechos utilizando un alambre de resistencia fino (aproximadamente 30 μm para fundir las ranuras en la superficie a la altura deseada por medio de una rueda dentada que avanza la muestra de hielo, se puede obtener un espaciado uniforme y libre de dislocaciones. Debido a que los métodos mecánicos de ranurado pueden introducir grandes cantidades de dislocaciones que alteran las propiedades de la superficie, al realizar cavaduras para su estudio es necesario utilizar un método de ranurado que no genere deformaciones.

CAPITULO 2

MÉTODO EXPERIMENTAL

I: SURCO DEL BORDE DE GRANO

Se realizaron experimentos utilizando muestras de hielo bicristalino elaborada según el método propuesto por Nasello y Di Prinzio ^[18]. Para lograr que una muestra bicristalina reúna todas las condiciones y sean óptimas para su estudio es necesario realizar un lento y cuidadoso proceso que involucra el uso de una celda de crecimiento fabricada para tal fin (figura 8). Se trata de un recipiente de acrílico cilíndrico con tapa, de unos 15 cm de diámetro y 7 cm de altura aproximadamente, con resistencias de calentamiento distribuidas de manera circular en todas sus caras y dos contactos térmicos (o bornes) de bronce en el centro de la base que salen fuera hacia abajo, haciendo las veces de pie de la celda que apoya en la fuente fría. De esta manera los bornes son los puntos más fríos del dispositivo a partir de los cuales el hielo crece, y además pueden girarse independientemente el ángulo que sea necesario por medio de las manivelas que tienen soldadas, este ángulo se cuantifica con la ayuda de la escala graduada.



Figura 8: Celda para crecimiento de monocristales y bicristales, vistas superior y lateral.

Toda la manipulación de los hielos se realiza dentro de la cámara frigorífica que para este tipo de tareas se fija a una temperatura de -12°C .

Para crecer un bicristal se debe contar previamente con una muestra monocristalina, a la que se le efectúa un corte alargado, aproximadamente rectangular, con sierra circular, como muestra la figura 9, con la longitud necesaria para cubrir ambos contactos térmicos de la celda de la figura 8 (de 3 a 4 cm aproximadamente).

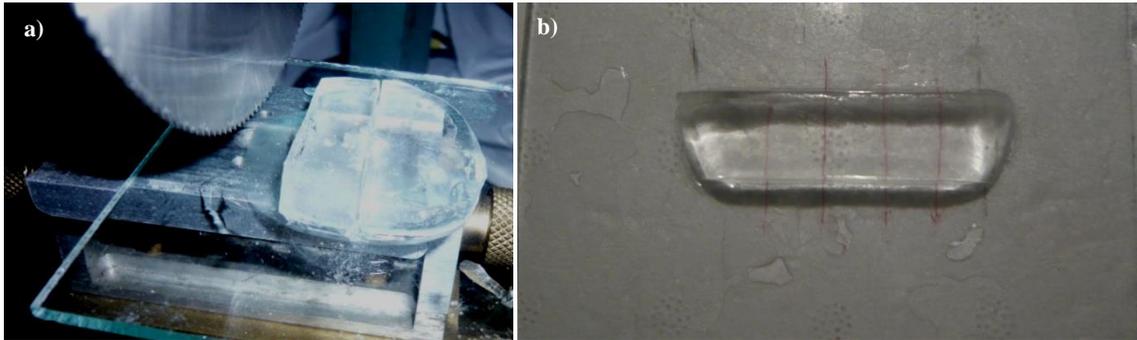


Figura 9 .a): corte del monocristal con sierra circular. b): semilla cortada con la dirección del eje cristalino c marcada en el portamuestras.

Se coloca la celda de crecimiento en el freezer a -20°C durante una hora para que alcance el equilibrio térmico, se adhiere la sección alargada de monocristal a los 2 bornes (Figura 10.a)) y una vez lograda una fuerte adhesión, luego de 10 minutos aproximadamente, se corta la semilla con un calentador metálico plano a lo largo de la mediatriz del segmento que une los contactos metálicos (Figura 10.b)), se extrae el agua resultante de la fusión del hielo quedando dos monocristales semejantes separados (Figura c), cada uno adherido a un borne metálico. Se esperan 10 minutos para lograr nuevamente una fuerte adhesión posiblemente debilitada por el corte con calor, para luego rotar con las manivelas de la celda cada una de las mitades monocristalinas y obtener la orientación relativa que se quiera (Figura d). Al girar los brazos se varía el ángulo entre las dos mitades de monocristales. Por último se llena la celda con 500 cm^3 de agua ultrapura Milli-Q[®] a una temperatura de algunas décimas de grado Celsius cuidando que en la misma no se hayan formado cristales de hielo. Todas las caras del recipiente cilíndrico son calentadas por alambres resistivos independientes entre sí (base, lateral y tapa de la celda) conectadas a una fuente de corriente continua variable, cuyas temperaturas se regulan tratando de evitar cualquier tipo de nucleación y favoreciendo solamente el crecimiento de la semilla, esto es, para que el crecimiento del hielo sea únicamente desde el centro hacia afuera, haciendo fluir todo el calor de solidificación a través de los bornes y los brazos metálicos. Luego de 24 hs se obtiene un bicristal de 2 a 3cm de espesor (Figura e).

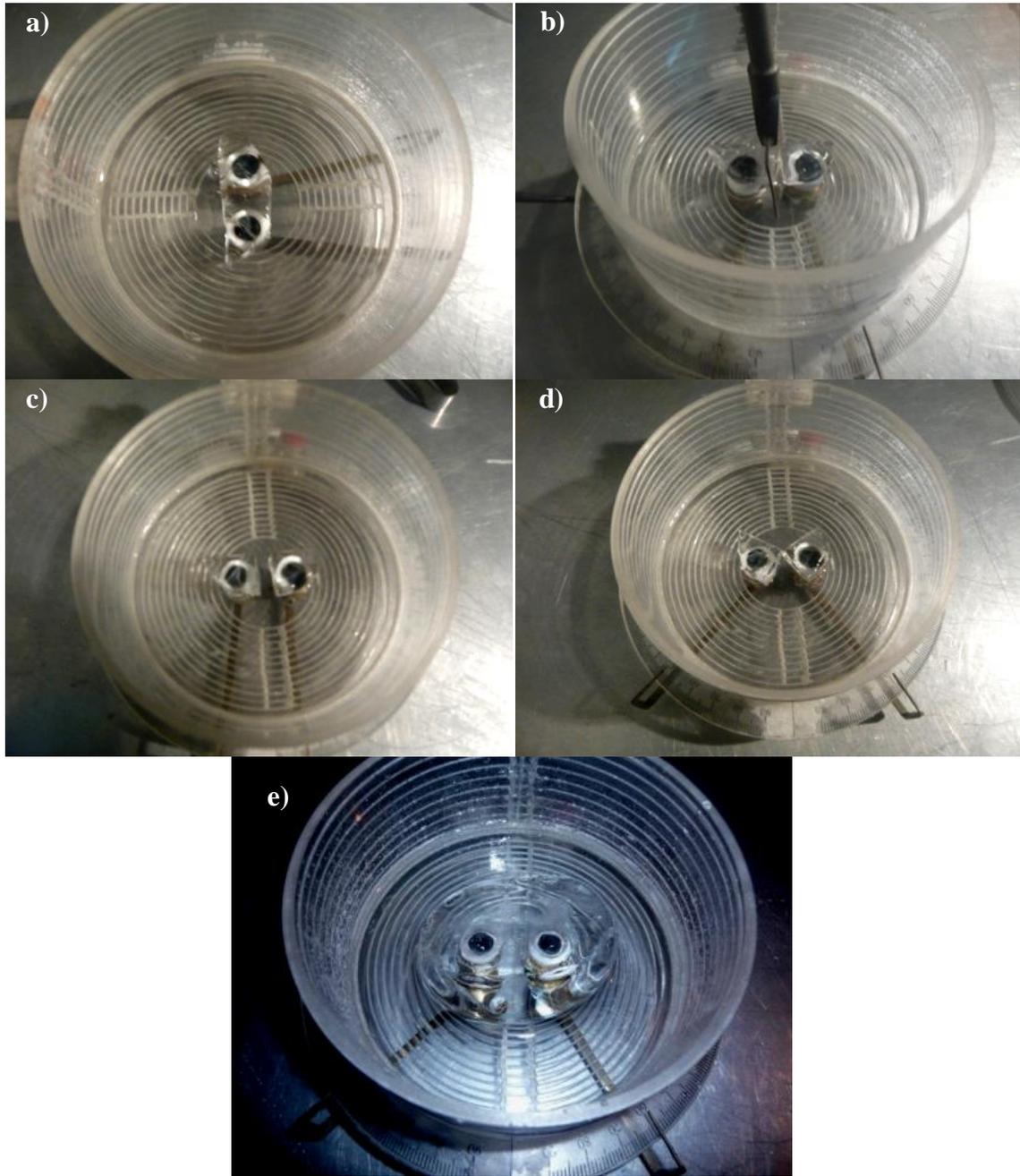


Figura 10. Secuencia: a) adhesión de la semilla a los bornes, b) corte con calentador, c) monocristales semejantes separados, d) manivelas giradas que determinan el ángulo Ψ , e) muestra bicristalina resultante

I.1: MUESTRA BICRISTALINA EN ACEITE DE SILICONA.

Un bicristal fue obtenido cortando una parte a la muestra bicristalina en la cámara frigorífica a una temperatura de trabajo de -12°C .

La superficie de ese bicristal fue pulida mediante un micrótopo (Figura 11.a) e inmediatamente se sumergió en un recipiente con aceite de silicona y se cerró herméticamente, para evitar evaporación o difusión gaseosa como se muestra en la Figura 11.b.

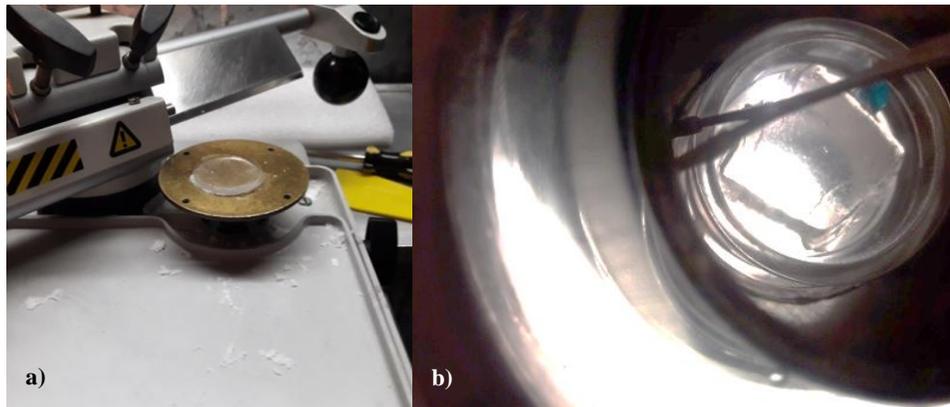


Figura 11: a) Muestra de hielo en el micrótopo b) muestra de hielo sumergido en aceite de silicona dentro del recipiente hermético.

El recipiente con la muestra bicristalina se introdujo en una celda de temperatura controlable, la cual se ubicó sobre la base de la platina de un microscopio. Un esquema de la celda termostatazada es presentado en la figura 12. La celda es un recipiente con doble pared. Entre las paredes externas de acrílico e interna metálica se hizo circular un líquido refrigerante. La parte de arriba de la celda y la de abajo son de acrílico transparentes para que la luz del microscopio pueda pasar por la muestra y llegar a la cámara de fotos. El líquido refrigerante se conectó por medio de mangueras térmicamente aisladas, a una bomba. Se colocó un sensor de temperatura en contacto con la muestra. El sistema se aisló térmicamente por medio de paredes de Telgopor.

Se dispuso el dispositivo para que la temperatura de la celda se mantuviera constante en -5°C . Para esto se utilizó un sistema refrigerante LAUDA®, mediante el cual se hizo circular etilenglicol proveniente del sistema refrigerante.

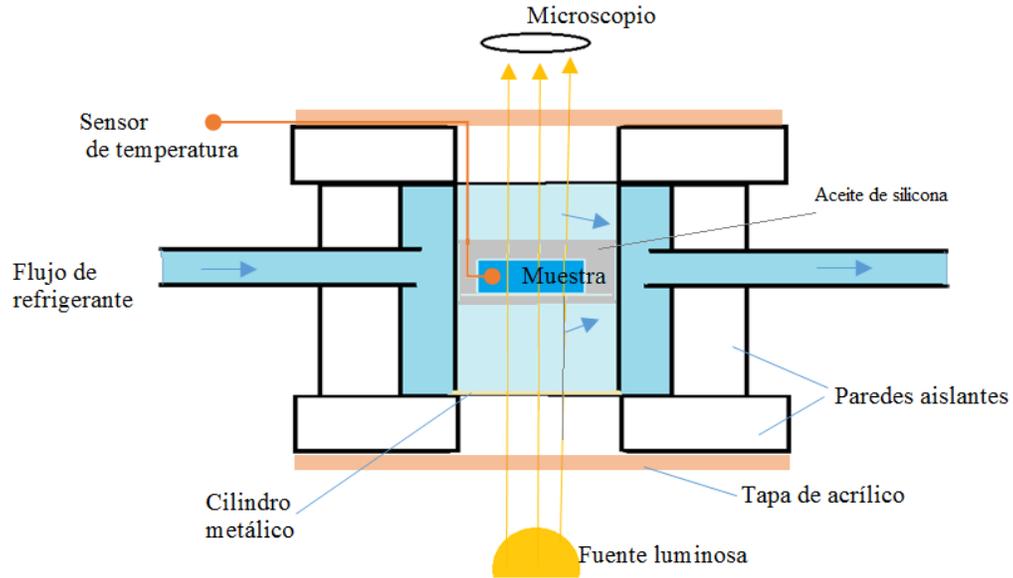


Figura 12: Esquema del dispositivo experimental.



Figura 13: Montaje experimental

Se estudió la evolución del surco durante 100 horas, tomando fotografías mediante una cámara digital acoplada al microscopio y automatizada mediante el programa Astra Image Camera Vid ® (figura 13). Las fotografías del surco se tomaron cada 17 minutos.

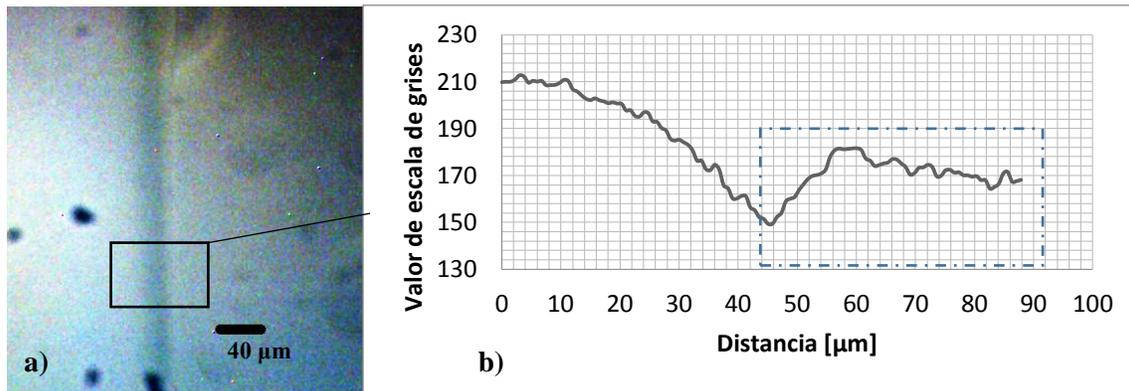


Figura 14: a) Foto del surco a las 24hrs. b) Perfil del surco en escala de grises en función de la distancia, usando el software ImajeJ®. Se analizó la sección derecha del perfil (recuadrada)

En la Figura 14.a se muestra el surco del BG a las 50 horas. Mediante el programa ImageJ® se trazó el perfil de tonos de grises de la foto en el área mostrada. El resultado se presenta en la Figura 14.b. Se puede ver el surco, representado por el pico central. El semi-ancho del surco se identificó con el semi-ancho de ese pico, esto es la mitad de la distancia entre los mínimos adyacentes al pico central a_e . Usando una escala en milímetros se pudo hacer una relación entre pixeles y distancia en mm . A cada foto obtenida se le hizo este análisis fotográfico. De esta manera se obtuvo la evolución temporal del ancho del surco.

I.2: MUESTRA BICRISTALINA EN AMBIENTE SECO.

Otra muestra bicristalina fue extraída del bicristal obtenido anteriormente siguiendo la técnica expuesta en la sección I. La superficie libre de la muestra bicristalina fue también pulida mediante un micrótopo en una cámara frigorífica a -12°C (ver figura 15.a). La muestra fue colocada en un termostato a -5°C y el mismo fue ubicado sobre la platina de un microscopio confocal (Láser Olympus LEXT OLS4000 3D) (ver figura 15.b). La muestra fue mantenida durante 3hs en un ambiente seco con cristales de sílica gel y alcanzado ese tiempo el surco fue observado y fotografiado con un aumento de 50X. Luego la misma muestra fue observada en las mismas condiciones pero con un objetivo de 20X y se siguió su evolución mediante fotografías cada 10 minutos. Un esquema de la celda termostatzada es presentado en la figura 16. La celda era un recipiente muy parecido al anterior, pero con las paredes metálicas y con un compartimiento para la sílica gel. Por su interior circulaba un líquido refrigerante. El líquido refrigerante de conectó por medio de mangueras térmicamente aisladas, a una bomba. La luz proveniente de la fuente reflejaba sobre la muestra y era captada por el microscopio. Se colocó un sensor de temperatura en contacto con la muestra. El sistema se aisló térmicamente por medio de paredes de Telgopor.

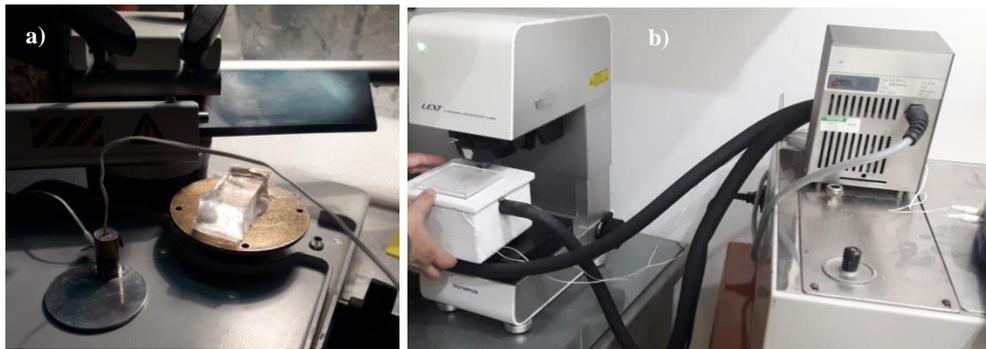


Figura 15: a) Muestra de hielo bicristalina sobre portamuestra del micrótopo en cámara frigorífica a -10°C . b) termostato sobre platina del microscopio confocal cuya temperatura es mantenida constante mediante un criostato marca LAUDA®

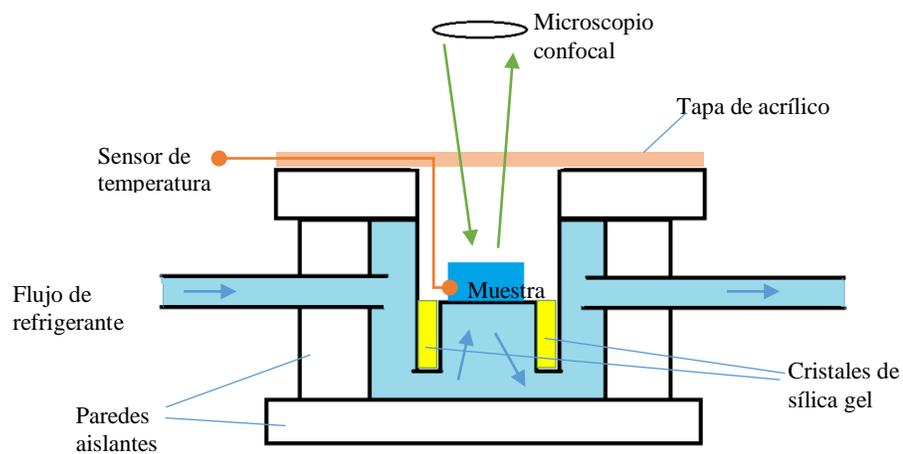


Figura 16: Esquema del dispositivo experimental.

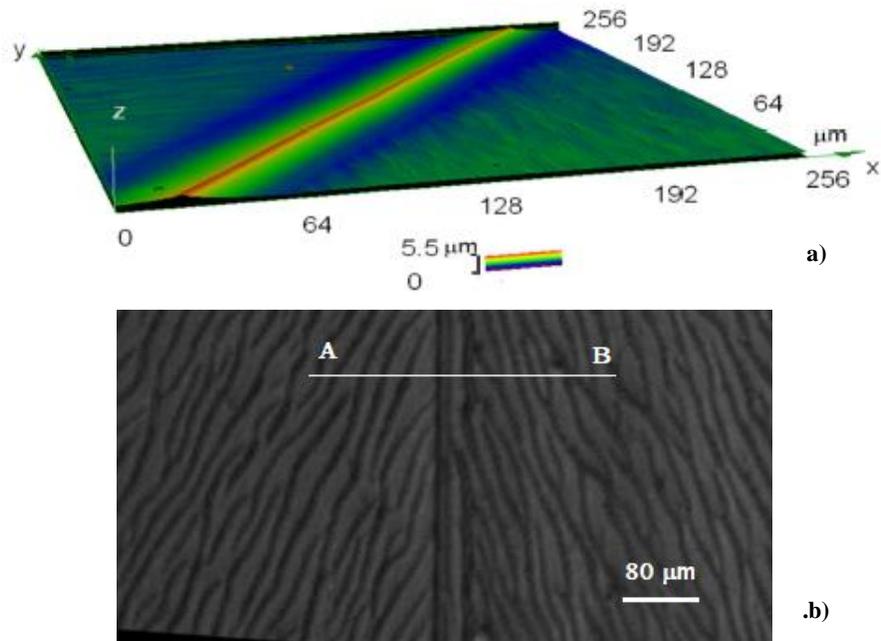


Figura 17: a) Imagen 3D obtenida a partir de datos del microscopio confocal del surco de la muestra bicristalina -5C ,b) vista 2D de la muestra:

En la figura 17a se presenta una imagen tridimensional (3D) del surco de la muestra a -5 °C, una imagen bidimensional (2D) de la imagen anterior y en la figura 17b se presenta el perfil del surco en la zona marcada por la línea A-B en la imagen 2D. Las fotografías fueron tomadas con un objetivo de 50X de distancia focal larga que no era parte del equipamiento del laboratorio del LAMARX.

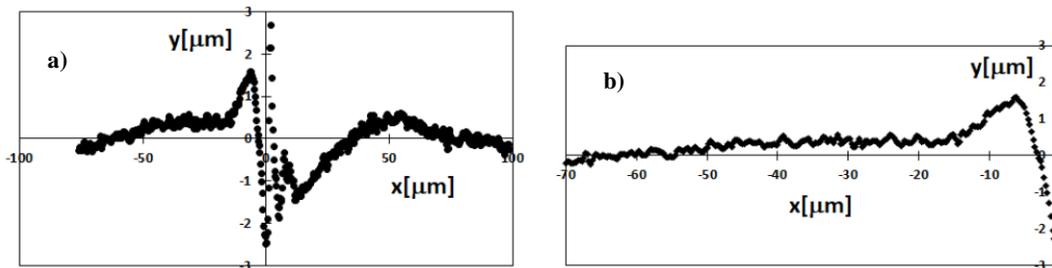


Figura 18: a) perfiles total del surco a -5 °C con objetivo a 50X. b) lado izquierdo del perfil del surco.

En la figura 17.b, las superficies a los costados del BG se presentan muy rugosas debido a la fuga de moléculas de la superficie del hielo al ambiente seco y por la difusión

superficial. Se puede ver que cerca del BG las líneas de rugosidad de la derecha están más densamente distribuidas que las del lado izquierdo. Esto permitió buscar una zona en el lado izquierdo del BG donde no hubiera líneas de rugosidad. En dicha zona se tomó el perfil del surco del BG (línea AB). En la figura 18.a se presenta el perfil total sobre la línea AB y en la figura 18.b se presenta el perfil solo de la parte izquierda, con las escalas adecuadas. Debido a la extrema rugosidad detectada en el lado derecho se usó en este estudio solamente el perfil de la izquierda.

II: CAVADURAS LINEALES EN LA SUPERFICIE

Además del BG, se estudió la evolución de cavaduras en uno de los bicristales obtenidos anteriormente. Luego de realizar un pulido de la superficie de la muestra, utilizando un micrótopo, se la dispuso de tal manera de producir rayas aproximadamente ortogonales al borde de grano presente. (ver figura 19a). Rápidamente se sumergió en una celda con aceite de silicona (figura 19b), la cual se cerró herméticamente, evitando de esta manera la evaporación y la difusión gaseosa.

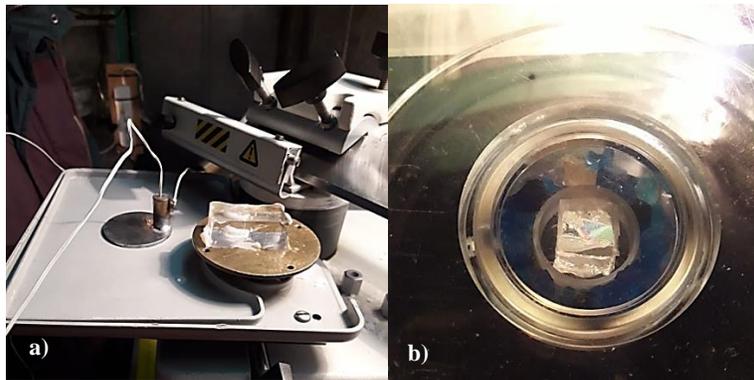


Figura 19: a) Muestra de hielo en el micrótopo b) muestra de hielo sumergido en aceite de silicona dentro de la celda hermética

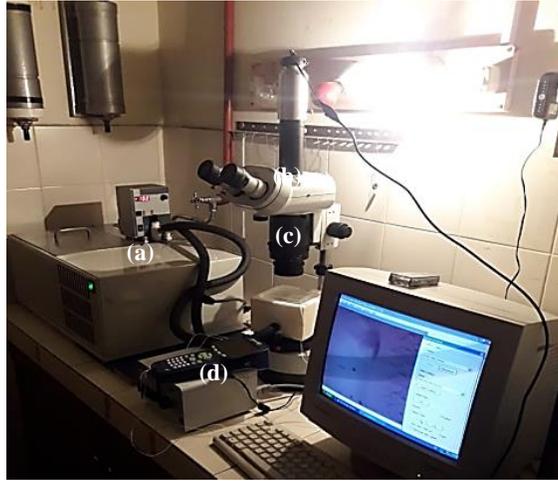


Figura 20: *Montaje experimental: El sistema refrigerante LAUDA® (a) , conectado mediante mangueras a la celda con la muestra (b) .El microscopio(c) con la cámara acoplada, conectada a la computadora y un registrador de datos (d) para el control de la temperatura.*

La celda conteniendo la muestra bicristalina se introdujo en la celda de acrílico termostatzada usada anteriormente, tal como se expone en la sección I.1. Dicha celda se ubicó sobre la platina de un microscopio Olympus. La temperatura del sistema se mantuvo a $(-5\pm 1)^{\circ}\text{C}$ durante el transcurso del experimento, para esto se utilizó un sistema refrigerante LAUDA®. (Ver Figura 20)

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

El análisis de las fotografías se realizó mediante el programa ImageJ®. Primeramente, las fotografías a color tomadas mediante la cámara, se pasaron a imágenes en tonos de grises. Luego se seleccionó una región de la superficie, que tuviera rayas, por arriba del borde de grano y otra por debajo del borde de grano. Esto se hizo con el objetivo de observar si había algún cambio en la evolución dependiendo de la orientación de los cristales. Luego se determinó el perfil de tonos grises correspondiente. Esto se realizó para el conjunto de fotografías que se tomaron en el experimento (siempre considerando la misma zona de la foto). En la Figura 21 se presenta una de las fotografías analizadas en donde puede verse una raya central muy notable y el BG.

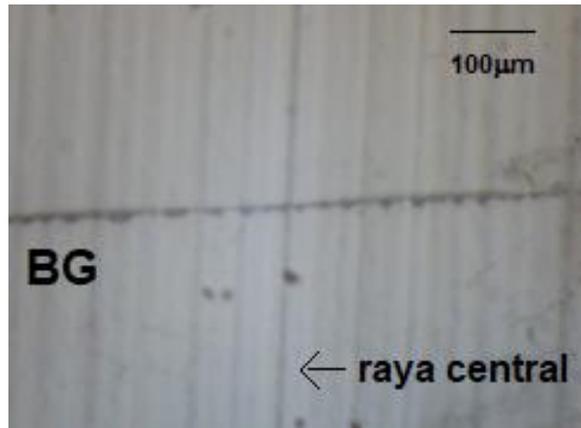


Figura 21: Raya central y BG.

Para homogeneizar los cambios en el perfil de grises debidos a la no uniformidad de la iluminación, para cada fotografía, se determinó la curva media de iluminación y se la restó al perfil de grises. En la Figura 22 se presenta a modo de ejemplo un perfil de grises, la curva media de iluminación y el perfil de grises corregido. Se puede distinguir claramente que el mínimo central corresponde a la raya central.

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

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

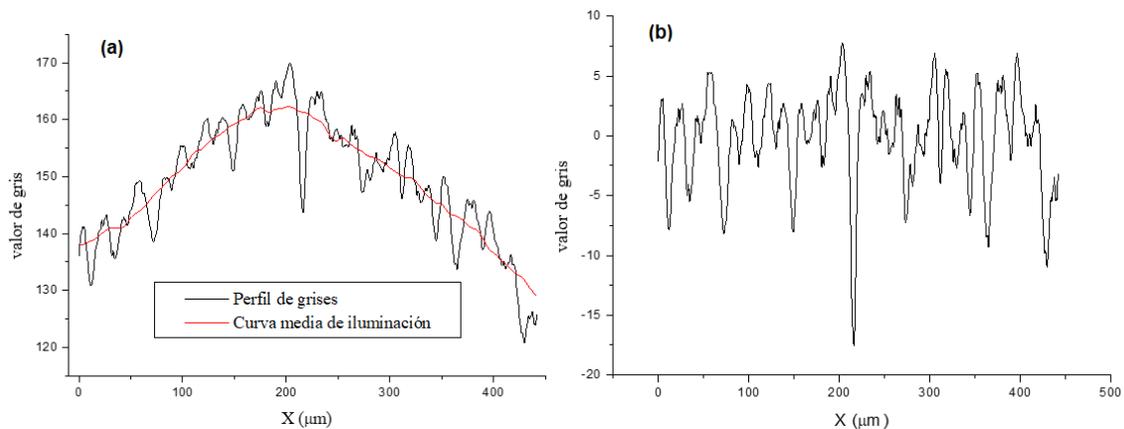


Figura 22: a) Perfil de grises para toda la superficie en la región de arriba del BG con la curva media de iluminación, b) Perfil de grises corregido de la figura 22.a).

CAPÍTULO 3:

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y COMPUTACIONALES

I: SURCO DEL BORDE DE GRANO EN MICROSCOPIO ÓPTICO

Como se mencionó en la sección anterior, mediante el programa ImageJ® se midió el ancho $a(t)$ del surco. Usando una escala en milímetros se pudo hacer una relación entre pixeles y mm. A cada foto obtenida se le hizo este análisis fotográfico. De esta manera se obtuvo la evolución temporal del ancho del surco.

En la Figura 23 se presenta las distancias de los anchos $a(t)$ medidas en función del tiempo. Se puede ver que $a(t)$ crece con el tiempo pero su velocidad de crecimiento va disminuyendo.

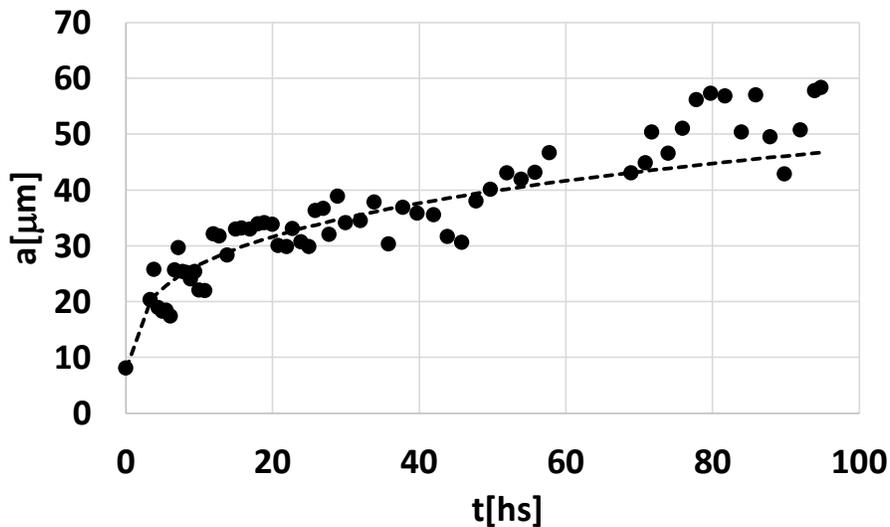


Figura 23: Ancho $a(t)$ del BG en función del tiempo.

Todos los mecanismos de transportes presentados y estudiados por diferentes autores establecen que el ancho del BG evoluciona siguiendo una ley del tipo:

$$a(t) = a_1 \left(\frac{t}{t_1} \right)^u \quad (29)$$

donde a_1 es el ancho del BG que se observa al tiempo t_1 y u un exponente que varía de acuerdo al proceso físico de transporte involucrado.

Se modificó la ecuación (29) y se obtuvo:

$$\ln\left(\frac{a(t)}{a_1}\right) = u \ln\left(\frac{t}{t_1}\right) \quad (30)$$

Tomando los datos experimentales iniciales $a_1 = 8\mu\text{m}$ y $t_1 = 0,08\text{h}$, se obtuvo el gráfico de $\ln(a/a_1)$ vs $\ln(t/t_1)$ presentado en la figura 24.

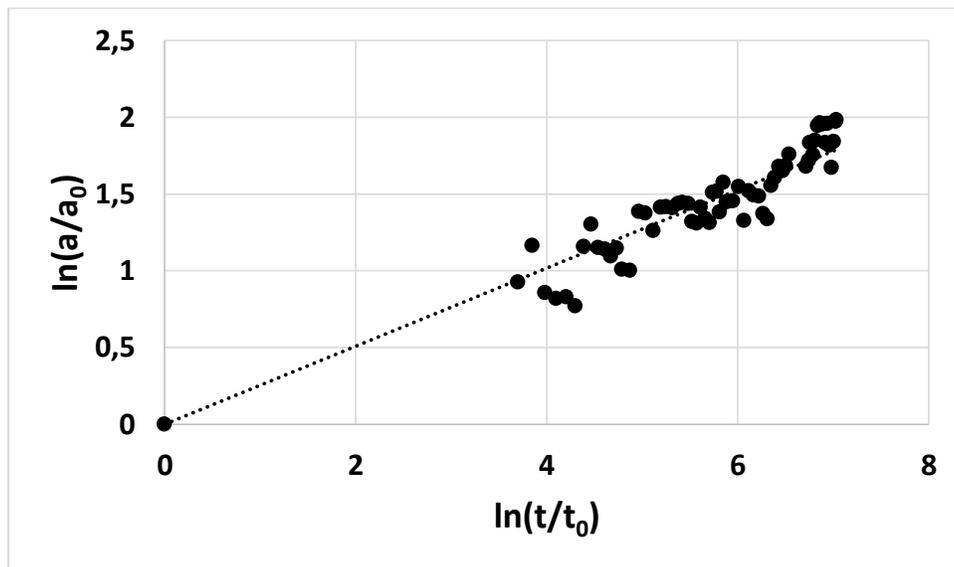


Figura 24: $\ln(a/a_1)$ vs $\ln(t/t_1)$

El valor del parámetro de ajuste hallado es:

$$u = (0,25 \pm 0,02)$$

El ajuste tiene un coeficiente de regresión $r^2 = 0,87$. Como se puede ver la pendiente es indistinguible con el valor $\frac{1}{4} = 0,25$. Estos resultados estarían indicando que la asociación entre el perfil de grises y el surco del BG es razonable y que el proceso por el que evoluciona el surco podría ser el de difusión superficial. En la figura 22 se adicionó la curva dada por la ecuación 29 usando el valor obtenido en el ajuste.

Para completar la asociación se identificó en el ajuste lineal el valor del parámetro B que aparece en la ecuación (13.1). Para esto se reescribió la ecuación (30):

$$a(t) = 4,6 \left(\frac{a_1^4 t}{4,6^4 t_1} \right)^{1/4} \quad (31)$$

Y comparándola con la ecuación (13.1), se puede ver que el parámetro B viene dado

$$\text{por: } B = \frac{1}{t_1} \left(\frac{a_1}{4,6} \right)^4$$

A partir de los datos se obtuvo:

$$B = (1,2 \pm 0,5) 10^{-26} \text{m}^4 \text{s}^{-1}$$

Con este valor y usando la ecuación (12) se calculó un valor del coeficiente de difusión D_s , usando los parámetros físicos reportados en el apéndice. Se obtuvo el valor:

$$D_s = (3 \pm 1) 10^{-9} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$$

Este valor de D_s es comparable al reportado por Nasello y Di Prinzio ^[6], quienes usaron un método muy similar. Estos autores determinaron el coeficiente de difusión a partir de la medición del tiempo en el cual el surco alcanzó un ancho aproximado de $10 \mu\text{m}$ y usando la ecuación (13.1). Aunque no reportan la evolución del surco, encontraron un valor de $2,1 10^{-9} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$.

II: BORDE DE GRANO EN MICROSCOPIO CONFOCAL

CON AUMENTO DE 50X:

En el capítulo 2, se presenta el perfil total sobre la línea AB (figura 18 a) y en la figura 18.b se presenta el perfil solo de la parte izquierda, con las escalas adecuadas. Debido a la extrema rugosidad detectada en el lado derecho se usó en este estudio solamente el perfil de la izquierda.

Se puede notar en la figura 18 b, que el perfil a las 3 horas presenta un máximo a una distancia desde el BG comprendida entre los $8 \mu\text{m}$ y los $15 \mu\text{m}$ mientras que la profundidad del surco está entre 3 y $4 \mu\text{m}$.

Como se había comentado en la sección anterior, la muestra fue mantenida durante 3hs en un ambiente seco con silica gel. Durante ese tiempo la muestra de hielo puede haber sufrido una combinación de efectos debido a los procesos físicos de transporte antes mencionados.

Para ellos se propone:

- 1) Evaluar las profundidades que se obtiene en forma teórica por los distintos procesos de transporte que dada las condiciones de la muestra pueden estar presentes.
- 2) Encontrar la profundidad del perfil cuando más de un proceso de transporte está presente. Para ello se planea plantear y resolver una ecuación general de formación de la cavadura de un BG.

II. 1: EVALUACIÓN DE PROFUNDIDADES DEL BG EN FORMA INDIVIDUAL:

Los parámetros característicos de los diferentes procesos físicos de transporte se calcularon utilizando los parámetros para hielo a -5°C y se presentan en la tabla 1 (ver apéndice 1).

Con estos valores se calcularon las profundidades que se alcanzarían considerando por separado los procesos de difusión superficial (ecuación (13.2)), evaporación condensación (ecuación 6) y difusión gaseosa (ecuación (17.2)). Todos ellos para un intervalo de tiempo de 3hs. Los resultados se presentan en la TABLA 1. Para el caso de evaporación libre el surco no se forma ya que toda la superficie del hielo se evapora uniformemente.

Proceso de transporte físico	Parámetro físico	Valor de profundidad d [μm]
Difusión superficial (B)	$1,5 \times 10^{-19} \text{ cm}^4/\text{s}$	$0,36 \pm 0,01$
Difusión gaseosa (A')	$1,5 \times 10^{-19} \text{ cm}^3/\text{s}$,	$3,3 \pm 0,1$
Evaporación- condensación (A)	$6,6 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$	24 ± 2
Evaporación libre (E)	$0,06 \text{ m/s}$	-

Tabla 1: valores de los parámetros específicos de cada proceso de transporte y profundidad teórica alcanzada en cada caso a $t=3$ hs.

Se puede notar que el proceso de evaporación condensación produciría una profundidad 8 veces mayor que la encontrada en el experimento. Por otro lado, debemos decir que durante el experimento no se podía alcanzar la presión de vapor de equilibrio, por lo cual no se cumplía con las hipótesis del proceso de evaporación-condensación. Siendo esta situación más próxima a una evaporación libre, que, como se dijo antes, no produce un incremento de profundidad neta del surco. Esto indicaría que debemos descartar este proceso en la explicación de los presentes resultados.

La difusión superficial produce muy poco cavado del surco del BG, siendo el mismo 10 veces inferior al observado luego de las 3hs que duró el experimento. Esto desalienta considerar este proceso como determinante del cavado que se observó, aunque puede permanecer activo.

Es claro que no se puede separar el efecto de los procesos arriba citados y que el cavado del surco se produce a través de la combinación de todos. Aunque, el proceso que aparece como mayor responsable del cavado es el de difusión gaseosa.

II. 2: EVALUACIÓN DE PROFUNDIDADES DEL BG EN FORMA COLECTIVA: ESTUDIO NUMERICO DE LA EVOLUCION DEL BG CON PROCESOS SIMULTANEOS

Vu T. B. y Melinon P. (1985) ^[8] presentó una teoría de formación de el surco del BG por evaporación libre y por difusión superficial simultáneamente. Las evoluciones del perfil de la superficie se calcularon mediante diferencia finita a pesar que los mismos pueden ser obtenidos en forma analítica.

A pesar que sus cálculos computacionales no son mencionados en el trabajo de *Vu T. B. y Melinon P* ^[8], se pudo construir un algoritmo computacional capaz de resolver todas las ecuaciones planteadas en la introducción en forma numérica. La ventaja de este método numérico es que permite encontrar la evolución de un perfil de BG cuando en la superficie están actuando varios procesos físicos de transporte simultáneos.

Vamos a resolver en esta sección los perfiles de equilibrio del BG bajo diferentes condiciones físicas:

Difusión superficial y evaporación libre:

En esta parte se resolverá el caso en que un perfil de BG esté siendo afectado por difusión superficial y por evaporación libre, como lo planteo inicialmente *Vu T. B. y Melinon P* ^[8]. La ecuación compuesta por ambos procesos es:

$$\frac{dy}{dt} + By^{(4)} = -E \quad (32.1)$$

con las condiciones

$$\begin{aligned} y(x, 0) &= 0 \\ y'(0, t) &= m \\ y^{(3)}(0, t) &= 0 \end{aligned} \quad (32.2)$$

Donde E y B , son los factores de evaporación libre y de difusión superficial, definidos en el capítulo 2.

Para resolverla se utilizó un método numérico por diferencias finitas utilizando parámetros del hielo e implementando un algoritmo en lenguaje Fortran.

El método se basa en aproximar las derivadas mediante diferencias finitas obtenidas por *L.Collat*, en el libro *The Numerical Treatment of Differential Equations (Springer, Berlin, 1963.* ^[25], .

Se parte de una discretización del intervalo en x cuyos valores máximos y mínimos son x_N y x_0 respectivamente. Para ello se definieron N valores x_i de manera que $x_i = x_{i-1} + h$ con $h = (x_N - x_0)/N$ y definiendo $y_i = y(x_i, t)$ donde N determina la precisión en x Reescribiendo la ecuación (32.1) e imponiendo las condiciones (32.2), se obtiene:

$$\dot{\vec{y}} + \frac{B}{h^4} \mathbb{B} \vec{y} = \vec{E} \quad (33)$$

Donde \vec{y} , \vec{E} son vectores de largo N , y \mathbb{B} es una matriz $N \times N$ de coeficientes reales dados por:

$$\vec{y}(t) = \begin{pmatrix} y_0(t) \\ y_1(t) \\ \vdots \\ y_N(t) \end{pmatrix} \quad \vec{E} = \begin{pmatrix} -E + 3mB/h^3 \\ -E - 3mB/h^3 \\ -E + 2mB/3h^3 \\ \vdots \\ -E \end{pmatrix}$$

$$\mathbb{B} = \frac{1}{6} \begin{bmatrix} 28 & -39 & 12 & -1 & 0 & \dots \\ -36 & 64 & -39 & 12 & -1 & \dots \\ 12 & -40 & 56 & -39 & 12 & \dots \\ -1 & 12 & -39 & 56 & -39 & \dots \\ 0 & -1 & 12 & -39 & 56 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \quad (34)$$

Asimismo se puede desarrollar la derivada temporal como:

$$\dot{\vec{y}}(t) = \frac{\vec{y}(t + dt) - \vec{y}(t)}{dt} \quad (35)$$

Para dt pequeños de modo que finalmente se obtiene la expresión

$$\vec{y}(t + dt) = \left(\vec{E} + \frac{B}{h^4} \mathbb{B} \cdot \vec{y}(t) \right) dt + \vec{y}(t) \quad (36)$$

Esta ecuación define los valores de la coordenada y en un punto x parametrizado por el índice i , al tiempo $t+dt$, a partir de los valores de y al tiempo t , en todo el rango de x .

Se implementó el algoritmo de la ecuación (36), utilizando los siguientes parámetros

$$E = 6 \cdot 10^{-4} \text{ m/s} \quad B = 3,4 \cdot 10^{-28} \text{ m}^4/\text{s}$$

Que fueron obtenidos para hielo puro a $T=-5\text{C}$, utilizando los parámetros físicos del hielo del Apéndice 1.

Se utilizó además, una longitud de paso de $x_1 = 0 \text{ cm}$, $x_N = 10 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$ con $N = 50$ y $dt = 2 \cdot 10^{-3} \text{ s}$

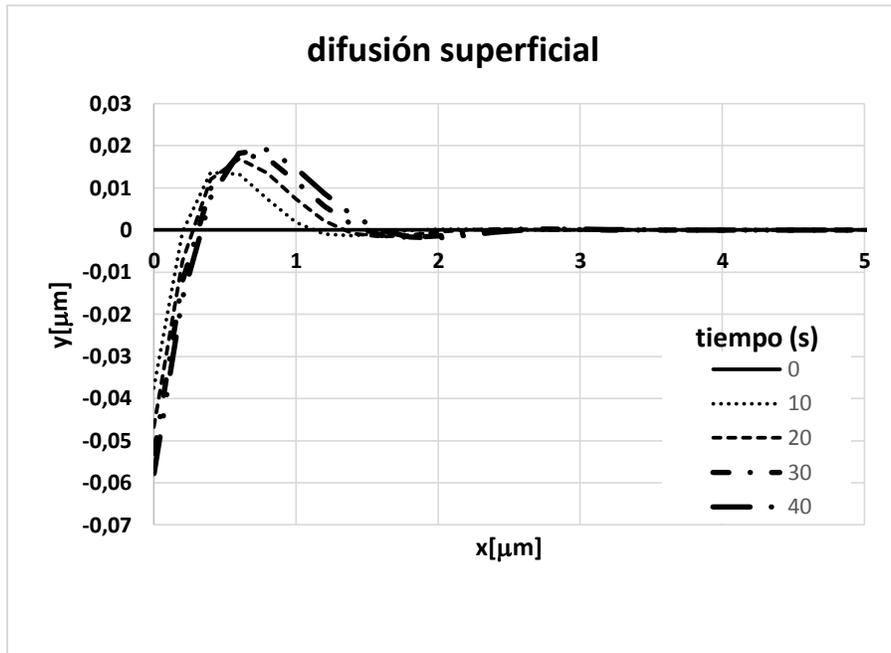


Figura 27: curvas $y(x)$ vs x para el proceso de difusión superficial.

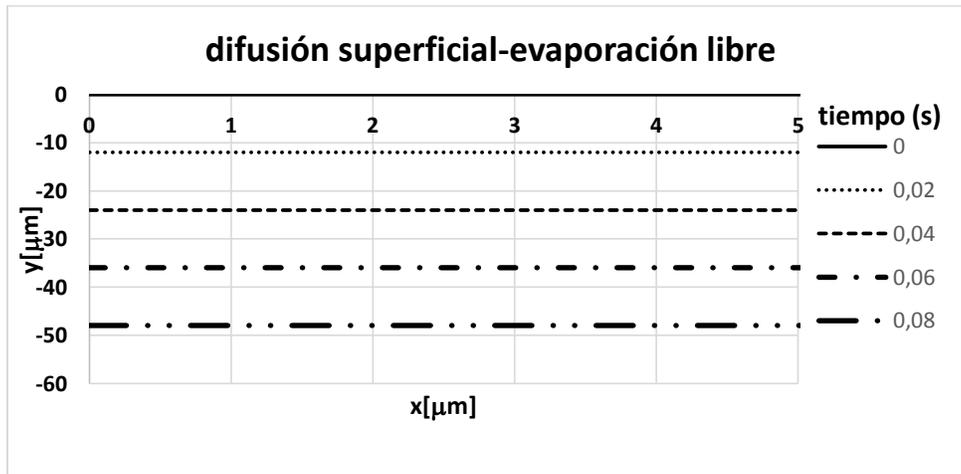


Figura 28: curvas $y(x)$ vs x para el proceso de difusión superficial y evaporación libre.

En la figura 27 se puede ver que la profundidad de la cavadura del BG va aumentando muy lentamente y las formas de la superficie en la cercanías del BG son iguales a las obtenidas por Mullins (1957) ^[7]. Cuando se incorpora la evaporación libre (figura 28), se nota que la muestra se va reduciendo en forma pareja muy rápidamente. Ese efecto remueve mucho más hielo superficial que el que puede hacer la difusión superficial. Sin embargo las mediciones experimentales obtenidas por el microscopio confocal no toman en cuenta este efecto ya que la superficie de la muestra se ubica automáticamente en foco en cada exposición.

Evaporación-condensación:

Para el caso de evaporación-condensación en equilibrio, la ecuación es:

$$\frac{dy}{dt} = Ay'' \quad (37)$$

Con las primeras dos condiciones de (32.2).

Desarrollando el mismo método se obtiene la expresión:

$$\dot{\vec{y}} = \frac{A}{h^2} \mathbb{A} \vec{y} + \vec{A} \quad (38)$$

Donde \vec{y} , \vec{A} son vectores de largo N , y \mathbb{A} es una matriz $N \times N$ de coeficientes enteros dados por:

$$\mathbb{A} = \begin{pmatrix} -2 & 2 & 0 & \dots & & \\ 1 & -2 & 1 & 0 & \dots & \\ 0 & 1 & -2 & 1 & 0 & \dots \\ \vdots & & & & \ddots & \\ 0 & \dots & & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \quad \vec{A} = \begin{pmatrix} mA \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \quad (39)$$

La ecuación resultante sería entonces:

$$\vec{y}(t + dt) = \left(\vec{A} + \frac{A}{h^2} \mathbb{A} \cdot \vec{y}(t) \right) dt + \vec{y}(t) \quad (40)$$

Se implementó el algoritmo de la ecuación (40), utilizando

$$A = 6,5 \cdot 10^{-13} \text{ m/s}$$

que fue obtenido para hielo puro a $T = -5\text{C}$, utilizando los parámetros físicos del hielo (Apéndice 1).

Se utilizó, además, una longitud de paso de $x_1 = 0 \text{ cm}$, $x_N = 10 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$ con $N = 50$ y $dt = 2 \cdot 10^{-3} \text{ s}$

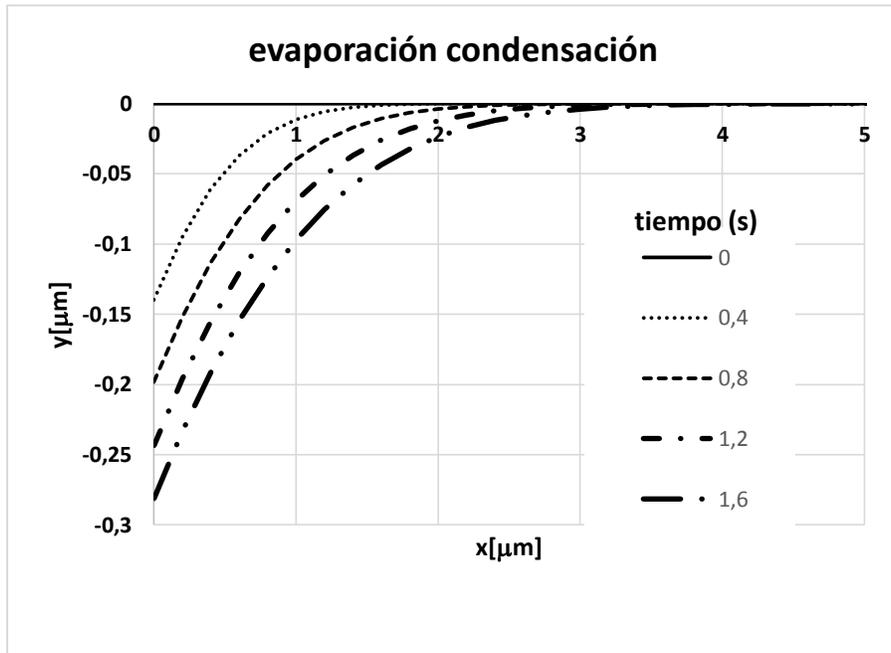


Figura 29: curvas $y(x)$ vs x para el proceso de evaporación condensación.

En la figura 29 se puede ver que la profundidad de la cavadura del BG va aumentando muy rápidamente y las formas de la superficie en la cercanías del BG son iguales a las obtenidas por Mullins (1957) ^[7]

Difusión superficial, evaporación libre y evaporación-condensación:

Si se pretende aplicar todos los procesos simultáneamente, es necesario combinar las expresiones (36) y (40), de modo que la ecuación:

$$\frac{dy}{dt} = -E - By^{(4)} + Ay'' \quad (41)$$

Se puede resolver numéricamente por:

$$\vec{y}(t + dt) = \left(\vec{E} + \frac{B}{h^4} \mathbb{B} \cdot \vec{y}(t) + \vec{A} + \frac{A}{h^2} \mathbb{A} \cdot \vec{y}(t) \right) dt + \vec{y}(t) \quad (42)$$

Se implementó el algoritmo de la ecuación (41), utilizando los valores de A y B y los parámetros computacionales anteriores.

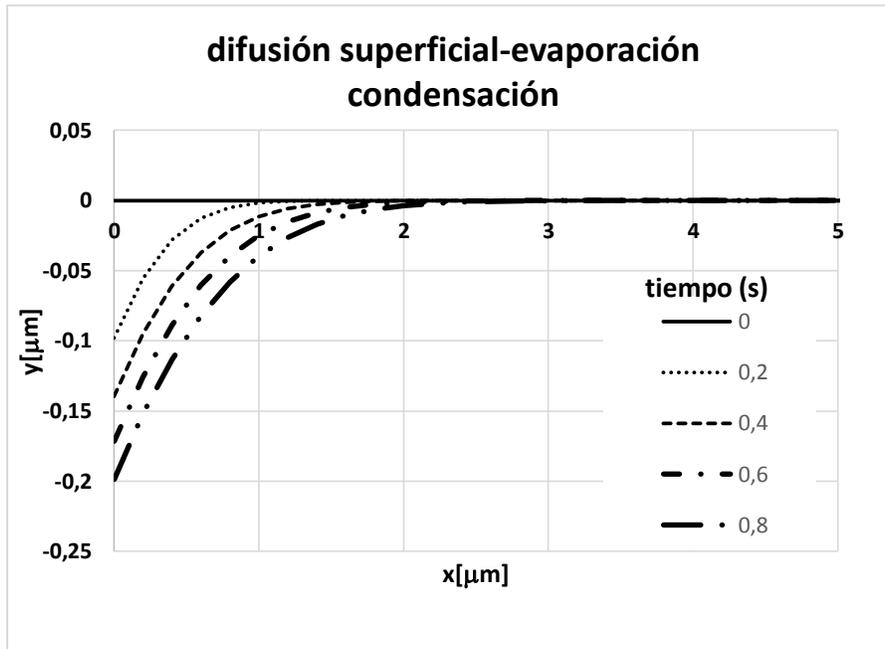


Figura 30: curvas $y(x)$ vs x para el proceso de evaporación condensación.

En la figura 30 se puede ver que la profundidad de la cavadura del BG va aumentando muy rápidamente y las formas de la superficie en las cercanías del BG son iguales a las obtenidas solamente por el proceso de evaporación condensación. La evaporación condensación es muy intensa y remueve más hielo que la difusión superficial.

En este estudio no fue posible incorporar el efecto de la difusión gaseosa ya que las ecuaciones que gobiernan este fenómeno no son fácilmente tratables por diferencias finitas. Solo por ahora podemos decir que el estudio individual nos puede ayudar a entender la situación de una muestra de hielo en el microscopio confocal pero más estudios deben realizarse en el efecto simultáneo de todos los procesos de transporte.

CON AUMENTO DE 20X:

A fin de poder evaluar los distintos mecanismos físicos de transporte en las muestras de hielo observadas en el microscopio confocal se observó la evolución del surco del BG en la misma muestra anterior durante 3hs. En la figura 31 se muestran los perfiles del surco del BG obtenidos para distintos tiempos usando un aumento de 20x en el microscopio confocal en la misma muestra de hielo descrita anteriormente.

La profundidad $p(t)$ en función del tiempo del surco del BG de la figura 31 es presentada en la figura 32. Conjuntamente en dicha figura se presenta la evolución temporal teórica de la profundidad del surco del BG bajo efectos de difusión gaseosa y difusión superficial. Los otros procesos no fueron presentados porque los mismos eran extremadamente más grandes. Podemos ver claramente que el proceso de difusión gaseosa es el proceso más representativo del fenómeno físico involucrado en la

formación del surco del BG en la muestra de hielo observada en el microscopio confocal con una atmosfera de aire seco.

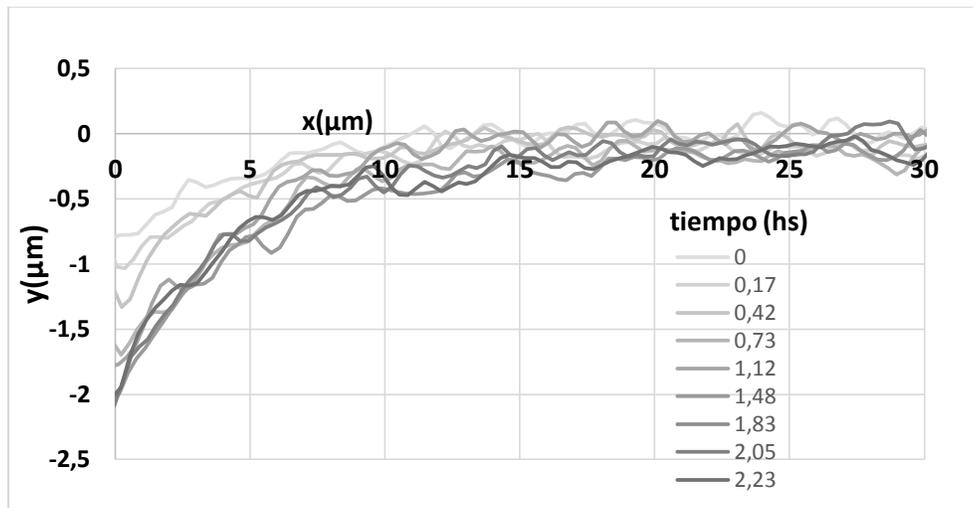


Figura 31: Curvas del surco del BG obtenidas para distintos tiempos con el microscopio confocal con aumento de 20X.

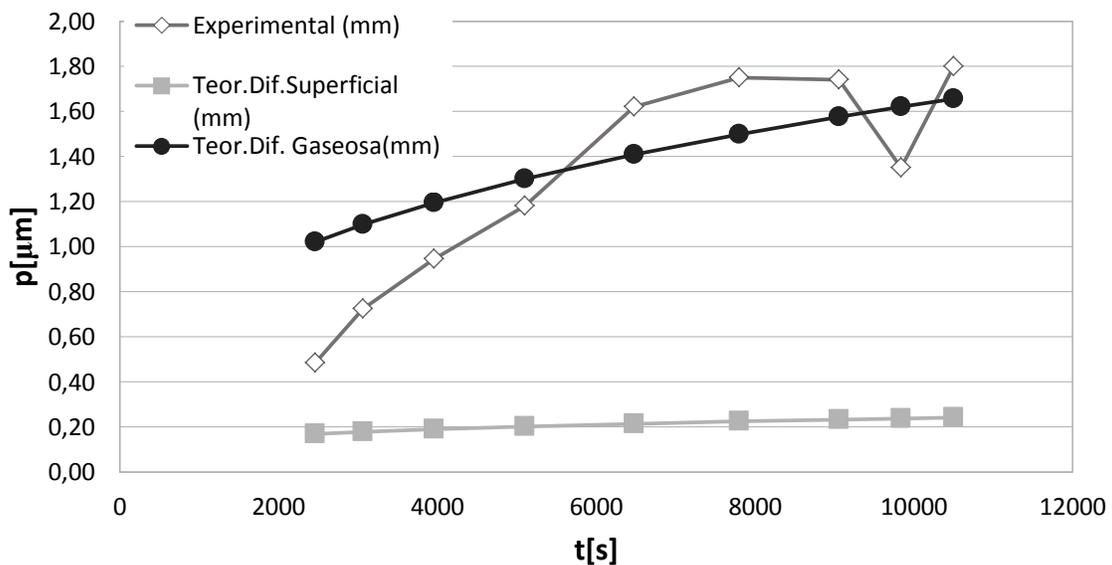


Figura 32: Profundidad experimental del surco y profundidades teóricas según los procesos de difusión superficial y difusión gaseosa. La profundidad debido a evaporación-condensación no se muestra porque excede la escala.

III: CAVADURAS LINEALES EN LA SUPERFICIE.

En la Figura 33 se presentan los resultados de la medición del ancho a de la línea central, en la zona por arriba (arriba BG) y por debajo (abajo BG) del BG en función del tiempo.

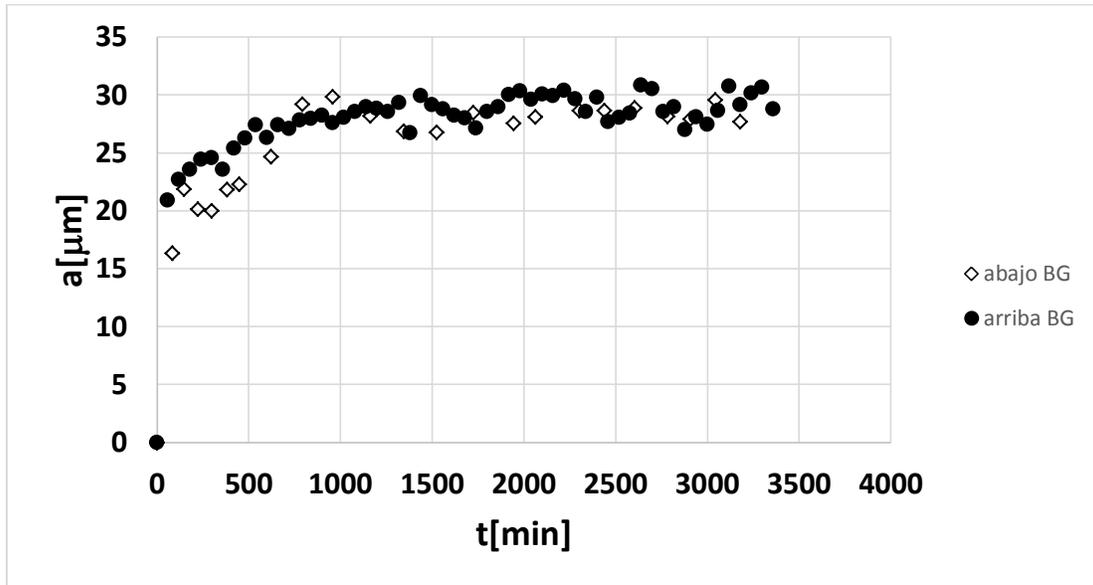


Figura 33: curvas $a(t)$ vs t para la cavadura central en la parte de arriba y abajo del BG.

En la Figura 33 se puede ver que el ancho de la cavadura central evoluciona siguiendo una ley potencial con el tiempo; esto es, tanto en arriba del BG como debajo del BG. Todos los mecanismos de transportes presentados y estudiados por diferentes autores establecen que el ancho de la cavadura evoluciona siguiendo una ley del tipo:

$$a(t) = a_1 \left(\frac{t}{t_1} \right)^u \quad (43)$$

donde a_1 es el ancho de la cavadura que se observa al tiempo t_1 y u un exponente que varía de acuerdo al proceso físico de transporte involucrado.

Se modificó la ecuación (43) y se obtuvo:

$$\ln \left(\frac{a(t)}{a_1} \right) = u \ln \left(\frac{t}{t_1} \right) \quad (44)$$

Tomando los datos experimentales iniciales $a_1 = 17,14 \mu m$ y $t_1 = 84 min$, se obtuvo el gráfico de $\ln(a/a_1)$ vs $\ln(t/t_1)$ presentado en la figura 34.

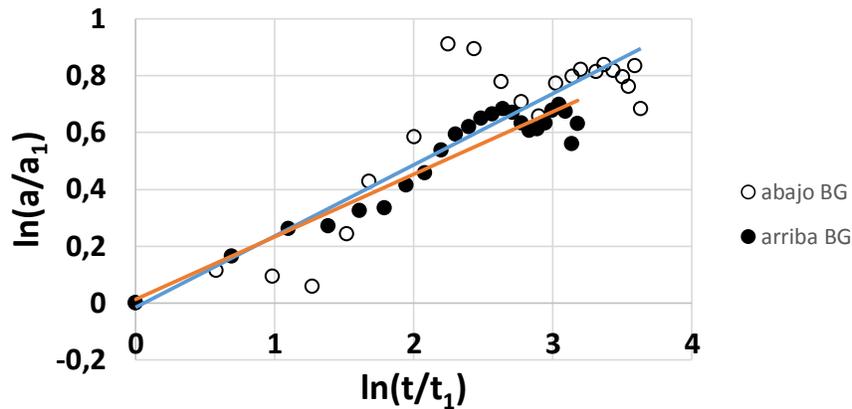


Figura 34: $\ln(a/a_1)$ vs $\ln(t/t_1)$ y rectas de ajustes para la cavadura en las zonas arriba (ajuste en naranja) y abajo del BG (ajuste en azul).

Se realizó un ajuste lineal de estos datos y las rectas ajustadas se añadieron a la figura 34. Los valores de los parámetros de ajuste hallados se presentan en la tabla 2:

Zona	Pendiente u	Ordenada al origen	r^2
Abajo del BG	$0,25 \pm 0,02$	$0,02 \pm 0,02$	0,7839
Arriba del BG	$0,22 \pm 0,02$	$0,01 \pm 0,02$	0,9034

Tabla 2: valores de los parámetros de ajuste encontrados para la cavadura

Como se puede ver, las ordenadas al origen de los ajustes son indistinguibles de 0. La pendiente es indistinguible con el valor $\frac{1}{4} = 0,25$. Estos resultados estarían indicando que la asociación entre el perfil de grises y el surco de la cavadura es razonable y que el proceso por el que evoluciona el surco podría ser el de difusión superficial.

Para completar la asociación se identificó en el ajuste lineal el valor del parámetro B que aparece en la teoría de King y Mullins, usando la ecuación (28.1) y comparándola con la ecuación (44), se puede ver que el parámetro B viene dado por:

$$B = \frac{1}{t_1} \left(\frac{a_1}{6,9} \right)^4 \quad (45)$$

A partir de los datos se obtuvo:

$$B = (2,4 \pm 0,2) 10^{-27} \text{m}^4 \text{s}^{-1}$$

En donde se asumió un mismo comportamiento para ambas zonas. A partir de esto

$$D_s = (6,4 \pm 0,2) 10^{-9} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$$

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES

Se logró desarrollar distintos métodos para poder estudiar la formación del surco del BG y el ensanchamiento de una cavadura superficial en una muestra de hielo puro. Además se estudiaron los diferentes mecanismos físicos que intervienen en el transporte de materia en la superficie.

Para los resultados obtenidos del surco del BG se desprenden las siguientes conclusiones:

1) BG con silicona:

La muestra de hielo fue colocada en aceite de siliconas ultrapuro a fin de evitar la evaporación-condensación pretendiendo que el mecanismo de transporte operante fuese la difusión superficial.

Se logró con buena aproximación determinar que el mecanismo interviniente en la evolución del surco del BG fue el de difusión superficial, y con ello se pudo determinar el coeficiente de auto difusión superficial D_s en hielo, que resulto estar de acuerdo con los valores encontrados por otros autores anteriormente. La novedad de esta parte del trabajo es que se logró obtener las curvas de evolución temporal del ancho del surco del BG bajo la acción de difusión superficial, ya que anteriormente Nasello y col.^[6] habían estudiado el surco del BG sin la evolución temporal del mismo. Sin embargo, la muestra puede ser estudiada en otras condiciones físicas y de esta manera poder identificar el proceso de transporte por el simple análisis del exponente involucrado en las ecuaciones de evolución. Por lo tanto, aislando un proceso de transporte, el método experimental desarrollado en este trabajo permitiría estudiar el transporte de materia en la superficie del hielo a diferentes temperaturas, con diferentes condiciones de impurezas, y también con diferentes planos cristalinos superficiales.

2) BG con silica gel:

Se logró desarrollar un método que nos permitió observar mediante microscopia confocal la evolución del surco del BG en hielo en un ambiente seco, a través un innovador sistema de refrigerado y que a la vez que se pudiera observar lo que ocurría. Imágenes preliminares del surco del BG se obtuvieron a las 3 horas de pulida la muestra e iniciado el experimento. Los mecanismos actúan en mayor o menor medida simultáneamente y no se puede considerar que actué solo uno de ellos, como se puede apreciar del análisis para los resultados con aumento de 50x como de 20x. Sin embargo, se logró determinar que el mecanismo de transporte más importante en este caso es la difusión gaseosa.

En base a lo obtenido para el surco del BG, se han publicado dos trabajos: “Determinación del coeficiente de auto-difusión superficial del hielo i_h ”^[31], y “Estudio de la evolución superficial de un borde de grano en hielo puro por procesos evapo-difusivos”^[32].

Además se estudiaron las soluciones a la ecuación general que debe cumplir el surco del BG cuando actúan simultáneamente todos los procesos. Al no tener soluciones analíticas se intentaron soluciones aproximadas por diferencias finitas mediante algoritmos numéricos. Los resultados parecen concordar con los experimentos. Sin embargo sería necesario continuar estudiando las curvas obtenidas y ampliar el alcance del algoritmo para tiempos más largos, e incluir el proceso de difusión gaseosa, cuyo tratamiento diferencial puede resultar muy complicado. De este modo se espera poder comparar las curvas numéricas con los resultados que se tendrían de experimentos en los cuales todos los procesos ocurran simultáneamente.

Se estudió también el ensanchamiento de una cavadura y se concluyó lo siguiente:

Los valores de D_s son comparables al reportado por Nasello y Di Prinzio ^[6], quienes determinaron el coeficiente de difusión a partir de mediciones de un borde de grano en hielo. El valor que reportan es $2,1 \cdot 10^{-9} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$. El análisis de la evolución de una cavadura en la superficie del hielo hizo posible comprender mejor el proceso de difusión superficial. Este nuevo método también es aplicable al estudio de muestras bajo otras condiciones, lo que permitiría investigar, al igual que como se discutió para el caso del surco del BG, los distintos mecanismos de transporte superficies involucrados. Este método y sus resultados previos pueden ser generadores de futura investigación sobre el efecto de la temperatura y los contaminantes sobre la difusión superficial.

REFERENCIAS:

1. Hobbs, Peter V. Ice physics. Oxford University press 1974.
2. Bartels-Rausch T, Jacobi HW, Kahan TF, Thomas JL, Thomson ES, Abbatt JP, Ammann M, Blackford JR, Bluhm H, Boxe C, Dominé F. A review of air–ice chemical and physical interactions (AICI): liquids, quasi-liquids, and solids in snow. *Atmospheric chemistry and physics*, 2014 Feb 12;14(3) 1587-1633
3. Krausko J, Runstuk J, Neděla V, Klán P, Heger D. Observation of a brine layer on an ice surface with an environmental scanning electron microscope at higher pressures and temperatures. *Langmuir*. 2014 May 9;30(19):5441-7..
4. Petrenko, Victor F., and Robert W. Whitworth. *Physics of ice*. OUP Oxford, 1999.
5. Nasello, O. B., C. L. Di Prinzio, and P. G. Guzmán. Grain boundary properties of ice doped with small concentrations of potassium chloride (kcl). *Journal of Physics: Condensed Matter* 19.24 (2007): 246218.
6. Nasello, olga b.; Di prinzio, Carlos L. Anomalous effects of hydrostatic pressure on ice surface self-diffusion. *Surface Science*, 2011, vol. 605, no 11-12, p. 1103-1105.
7. Mullins, William W. Theory of thermal grooving. *Journal of Applied Physics*, 1957, vol. 28, no 3, p. 333-339.
8. Binh, Vu Thien, and P. Melinon. "On viscous mechanism for surface diffusion at high temperatures ($T/T_m > 0.75$) due to formation of a 2D dense fluid on metallic surfaces." *Surface Science* 161.1 (1985): 234-244.
9. Binh, Vu Thien, et al. Grain boundary grooving under the influence of evaporation (or corrosion). *Surface Science*, 1979, vol. 79, no 1, p. 133-156.
10. Srinivasan, S. R. Comments on “grain boundary grooving under the influence of evaporation (or corrosion)” by VU thien Binh ET AL. *Surface Science Letters*, 1980, vol. 91, no 2-3, p. L32-L34.
11. Aristov V. Y., Fradkov V. Y., Shvindlerman L.S. *Phys.Met Metall* 45(5),83, (1958)

12. Mullins, W. W. "Grain boundary grooving by volume diffusion." *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers* 218.2 (1960): 354-361.
13. Mullins, William W. "Flattening of a nearly plane solid surface due to capillarity." *Journal of Applied Physics* 30.1 (1959): 77-83.
14. Esteban Druetta. Estudio de la energía relativa de los bordes de grano en hielo aplicando microscopía confocal 3D. Facultad de Matemática, Astronomía y Física. Universidad Nacional de Córdoba. (2018)
15. Di Prinzio, Carlos Leonardo, et al. "Aplicación de simulación con dinámica molecular al cálculo de energía relativa de borde de grano en hielo." *ANALES AFA*. Vol. 26. No. 4. 2016.
16. Di Prinzio C.L, Druetta E., Nasello O. B. "Experimental Determination of $\langle 1010 \rangle / \psi$ Tilt Grain Boundary Energies in Ice" *Journal Material Science Research*, (2014) vol3, Nro1, 69-76
17. Di Prinzio C.L, Druetta E., Nasello O. B , "Effect of Temperature and Potassium Chloride impurity on the relative 1010 tilt grain boundary and surface free energies in ice", *J. Phys. Chem. B*, 2014,118, (47), pp 13365–13370.
18. Blakely, J. M., and H. Mykura. "Surface self diffusion measurements on nickel by the mass transfer method." *Acta Metallurgica* 9.1 (1961): 23-31.
19. Blakely, J. M., & Mykura, H. (1962). Surface self diffusion and surface energy measurements on platinum by the multiple scratch method. *Acta Metallurgica*, 10(5), 565-572.
20. King, R. T., & Mullins, W. W. (1962). Theory of the decay of a surface scratch to flatness. *Acta Metallurgica*, 10(6), 601-606.
21. Blakely, J. M. (1963). Surface diffusion. *Progress in materials science*, 10, 395-437.
22. Zhang, Y., & Fakhraai, Z. (2017). Decoupling of surface diffusion and relaxation dynamics of molecular glasses. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 201701400.
23. Humood, M., Beheshti, A., & Polycarpou, A. A. (2017). Surface reliability of annealed and tempered solar protective glasses: Indentation and scratch behavior. *Solar Energy*, 142, 13-25.

24. Itagaki, K., & Tobin, T. M. (1973). Mass transfer along an ice surface observed by a groove relaxation technique. *Journal of Glaciology*, 12(64), 121-127.
25. Collatz, Lothar. *The numerical treatment of differential equations*. Vol. 60. Springer Science & Business Media, 2012.
26. Asakawa H, Sazaki G, Nagashima K, Nakatsubo S, Furukawa Y. Two types of quasi-liquid layers on ice crystals are formed kinetically. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. (2016) ;113(7):1749-53.
27. Di Prinzio, C. L., and O. B. Nasello. "Study of grain boundary motion in ice bicrystals." *The Journal of Physical Chemistry B*101.39 (1997): 7687-7690.
28. Nasello, Olga, Carlos L. Di Prinzio, and Laura Levi. "Grain Boundary Migration in Bicrystals of Ice." *Physics and Chemistry of Ice* (1992): 206
29. Di Prinzio, C. L.; Kriegel, BJ Gonzalez; Nasello, o. B. Análisis teórico del efecto del cloruro de potasio sobre el movimiento de bordes de grano hielo. *En anales afa*. 2007.
30. Pruppacher, H. R.; Klett, J. D. *Microphysics of clouds and precipitation*, Atmos. Oceanogr. Sci. Libr, 1997, vol. 18.
31. Stoler, D., Lado, M., Perdomo Arcila, R., Aguirre Varela, G., & Di Prinzio, C. Determinación del coeficiente de auto-difusión superficial del hielo ih. (2019). *ANALES AFA*, 30(1), 6-9.
32. Lado, M., Stoler, D., Aguirre Varela, G., & Di Prinzio, C. Estudio de la evolución superficial de un borde de grano en hielo puro por procesos evapo-difusivos. (2019). *ANALES AFA*, 30(1), 10-14

APENDICE 1: PARÁMETROS EXPERIMENTALES PARA HIELO PURO

Parámetros experimentales (en sistema MKS) para hielo puro:

Hobbs P. (1974) ^[1] establece que:

$$\begin{aligned}\Omega &= 3.6 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3 \\ \nu &= 3.29 \cdot 10^{18} \text{ 1/m}^2 \\ k &= 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J}^\circ\text{K} \\ \gamma &= 109 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2 \\ M &= 3.29 \cdot 10^{-26} \text{ Kg} \\ \sigma_b &= 65 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2\end{aligned}$$

Para la presión se usó la ecuación obtenida por Nasello, Olga B.; Di prinzio ^[6]

$$p_o(T) = g e^{\frac{-Lm}{RT}}$$

donde el valor g fue ajustado, L calor latente de sublimación, R constante de los gases y m masa molecular del agua.

Sus valores tomados son:

$$\begin{aligned}g &= (4,2 \pm 0,2) 10^{12} \text{ Pa} \\ L &= 2,83 \cdot 10^6 \text{ J/Kg} \\ R &= 8,31 \text{ J/K} \\ m &= 0.018 \text{ Kg}\end{aligned}$$

Para el coeficiente de difusión superficial del hielo se usaron los datos de Nasello y col. (2007) ^[6]

$$D_s(T) = \frac{2kT}{\Omega^{\frac{2}{3}}} M_0 e^{\frac{-Q}{kT}}$$

$$\begin{aligned}M_0 &= 2.3 \text{ m}^2/\text{s} \\ Q &= 0.53 \text{ eV}\end{aligned}$$

Para el coeficiente de difusión gaseosa del hielo se usaron los datos de Klett y Pruppacher (1997) ^[30]

$$D_v(T) = 0,211 \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1.94} \left(\frac{p}{p_0} \right)$$

T_0 temperatura de fusión del hielo en kelvin.

APENDICE 2: CODIGO FORTRAN PARA ESTUDIO NUMERICO

```
program bordedegrano
  implicit none
  integer, allocatable, dimension(:,)::M,P
  real(kind(1.d0)), allocatable, dimension(:)::vector_A,y,mmult,mmult2,y0
  real(kind(1.d0))::E,A, B, h, dt, xmax,tangbeta,x0,t,ymax,ymin, tt, depth
  integer::i, j,N, k, imax,superpaso,paso
  character(len=60)::archivo,tiempo,directorio,karakt,chain2,chain3
  character, allocatable, dimension(:)::chain

  B=1.52E-19           !coeficiente de Difusion (cm4/s)
  E=0*(-6.22E-6)      !coef de Evaporacion libre(cm/s)
  A=6.59E-12          !coef.de Evaporacion-condensacion (cm/s)

  dt=0.001            !intervalo de tiempo (s)
  xmax=50.0E-4        !intervalo en x desde 0 (cm)
  tangbeta=0.254      !tang. angulo diahedral
  N=250               !Dimension total (define precision del algoritmo)

  superpaso=1000000   !Define cuantas iteraciones totales hay
  paso=superpaso/100  !Define cuantas curvas (y,x) va a graficar

  !-----
  open(1, file="plot.plt", status="replace")!Comandos Gnuplot para graficar las
  curvas (y,x)
  write(1,*) "# plot.plt"
  write(1,*) 'set xlabel "x"'
  write(1,*) 'set yrange [-0.000025:0.000016]'
  write(1,*) 'set ylabel "y"'
  write(1,*) 'set xrange [0:0.001]'
  write(1,*) "set terminal png"
  write(1,*) "set nokey"
  write(1,*) "set grid"

  do k=1,superpaso
    if (mod(k,paso)==0) then
      write(karakt,'(I10)') k
      write(1,*) 'set title "perfil t=',trim(adjustl(karakt)),'.dt s"'
      write(chain2,*) trim("perfil'//trim(adjustl(karakt))//'pasos' //
      '.dat'//' with linespoints')
      write(1,*) 'set output ',',',',',trim(adjustl(karakt)),'.png"'
      write(1,*) "plot ",chain2
    end if
  end do
  !-----
  allocate
  (vector_A(1:N),EE(1:N),M(1:N,1:N),P(1:N,1:N),Y(1:N),mmult(1:N),mmult2(1:N),y0(1
  :N))
  x0=0.d0
  h=(xmax-x0)/real(N,kind(1.d0))

  5 format(2(E19.13))
  6 format(3(1X,F45.13))
  7 format(100(I2))

  open(2, file="profundidad.dat", status="replace")
  open(3, file="semiancho.dat", status="replace")
  write(2,*) "m(Bt)1/4          profundidad "
```

```

write(3,*) "(Bt)1/4          semiancho          ymax          "
!----- matriz M(i,j) (de dif.superficial) i=columnas, j=filas
M=0
M(1,1)=28
M(1,2)=-36
M(1,3)=12
M(2,1)=-39
M(2,2)=64
M(2,3)=-40
M(3,1)=12
M(3,2)=-39
M(3,3)=56
M(4,1)=-1
M(4,2)=12
M(4,3)=-39
M(5,1)=0
M(5,2)=-1
M(5,3)=12
M(6,3)=-1
  do i=4,N-3
    do j=4,N-3
      if (i==j) then
        M(i,j)=56
        M(i+1,j)=-39
        M(i+2,j)=12
        M(i+3,j)=-1
          M(i-3,j)=-1
        M(i-2,j)=12
          M(i-1,j)=-39
        end if
      end do
    end do
M(N,N)=28
M(N,N-1)=-28
M(N,N-2)=11
M(N-1,N)=-39
M(N-1,N-1)=56
M(N-1,N-2)=-39
M(N-2,N)=12
M(N-2,N-1)=-39
M(N-2,N-2)=56
M(N-3,N)=-1
M(N-3,N-1)=12
M(N-3,N-2)=-39
M(N-4,N)=0
M(N-4,N-1)=-1
M(N-4,N-2)=12
M(N-5,N)=0
M(N-5,N-1)=0
M(N-5,N-2)=-1
M(N-6,N)=0
M(N-6,N-1)=0
M(N-6,N-2)=0
!*****Defino el vector vector_A
  vector_A=E
  vector_A(1)=E-3.d0*tangbeta*B/(h**3)-(26.d0/12.d0)*tangbeta*A/(h)
  vector_A(2)=E+3.d0*tangbeta*B/(h**3)+(1.d0/6.d0)*tangbeta*A/(h)
  vector_A(3)=E-(2.d0/6.d0)*tangbeta*B/(h**3)
!***** DEFINO la matriz P (de evapo.equilibrio)
P=0

```

```

P(1,1)=-27
P(1,2)=16
P(1,3)=-1
P(2,1)=28
P(2,2)=-31
P(2,3)=16
P(3,1)=-1
P(3,2)=16
P(3,3)=-30
P(4,1)=0
P(4,2)=-1
P(4,3)=16
P(5,1)=0
P(5,2)=0
P(5,3)=-1
do i=4,N-2
do j=4,N-2
if (i==j) then
P(i,j)=-30
P(i+1,j)=16
P(i+2,j)=-1
P(i-2,j)=-1
P(i-1,j)=16
end if
end do
end do
P(N,N)=-15
P(N,N-1)=15
P(N,N-2)=-1
P(N-1,N)=16
P(N-1,N-1)=-30
P(N-1,N-2)=16
P(N-2,N)=-1
P(N-2,N-1)=16
P(N-2,N-2)=-30
P(N-3,N)=0
P(N-3,N-1)=-1
P(N-3,N-2)=16
P(N-4,N)=0
P(N-4,N-1)=0
P(N-4,N-2)=-1
!*****Defino el vector y
y=0.d0
t=0.
ymax=0.d0
ymin=0.d0
imax=0.d0
do k=0, superpaso !cuantas curvas quiero de t

mmult=0.d0
mmult2=0.d0
y0=y
x0=0.d0

do i=1,N !producto matriz por vector
do j=1,N
mmult(i)=mmult(i)+real(M(i,j),kind(1.d0))*y0(j)
mmult2(i)=mmult2(i)+real(P(i,j),kind(1.d0))*y0(j)
end do

```

```

        y(i)=y0(i)+(A*mmult2(i)/(12.d0*(h**2))+vector_A(i)-
B*mmult(i)/(6.d0*(h**4)))*dt
    end do

ymax=maxval(y)
ymin=minval(y)
imax=maxloc(y,1)      !calculo del ancho

depth=abs(ymax-ymin) !calculo de la profundidad

t=t+dt
tt=(B*t)**0.25
x0=0.d0
!----- Comandos para que escriba los datos
! en archivos con nombre "perfil-paso.dat"
    if (mod(k,paso)==0) then
        Write(tiempo,'(i10)') k
        write(*,*) k
        archivo=trim('perfil' //trim(adjustl(tiempo))// 'pasos' // '.dat')

        open(unit=30,file=archivo,status="replace")
            do i=1,N
                write(30,6)x0, y(i)
                x0=x0+h
            end do
        close(30)

            do i=1,N
                x0=x0+h
                if (i==imax) then
                    write(3,*)tt,x0, y(imax)
                    write(2,*)tt*tangbeta, depth
                end if
            end do
        end if

end do
close(2)
close(3)
!*****
call system('gnuplot -p plot.plt')
end program bordedegrano

```