

## CRECIMIENTO ANORMAL DE GRANO EN HIELO

Olga B. Nasello\*, Enrique A. Ceppi\*\* y Elena M de Achával

Servicio Meteorológico Nacional  
Buenos Aires, República Argentina

Facultad de Matemática Astronomía y Física  
Universidad Nacional de Córdoba  
Córdoba, República Argentina

### RESUMEN

Como parte de las investigaciones de crecimiento de grano en hielo, se realizaron experiencias de recocidos isotérmicos en muestras de hielo dopado con  $10^{-2}$  M de HF y  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Las temperaturas de recocido estudiadas son  $-2$ ,  $-6$  y  $-10$  °C y los tiempos varían entre 24 hs y 3 meses. Las muestras estudiadas tienen una zona externa caracterizada por cristales elongados en la dirección radial y una zona central de cristales equiaxiados.

Los resultados obtenidos muestran que la cinética de crecimiento de los granos pertenecientes a la zona externa es similar a la observada anteriormente, en muestras de hielo dopado con las impurezas que se encuentran naturalmente en la atmósfera. Los cristales de la zona central, sin embargo, presentan una velocidad de crecimiento un orden de magnitud mayor. El diferente comportamiento observado se atribuye a la diferencia de forma de los cristales. Se discute la necesidad de tener en cuenta los presentes resultados cuando se analiza la estructura cristalina de los granizos.

### ABSTRACT

Isothermic annealing experiments are made using HF  $10^{-2}$  M and  $\text{NH}_4\text{OH}$   $10^{-2}$  M frozen solution as a part of the researchs on grain growth in ice. The annealing temperatures are  $-2$ ,  $-6$  and  $-10$  °C and the times range from 24 hs to 3 months. The samples have an equiaxed crystal zone surrounded by an outer ring of elongated crystals.

The grain growth kinetic in the outer zone is similar to that already observed in ice samples doped with impurities frequently appearing in the atmosphere. The central crystals, in contrast, have a growth rate 10 times higher. This is attributed to the different crystal shape. The importance of the present results on crystal structure analysis of hailstones is discussed.

\* Miembro de la carrera del investigador del CONICET

\*\* Becario del CONICET

## 1. INTRODUCCION

Una muestra policristalina libre de tensiones experimenta un crecimiento del tamaño medio de sus granos monocristalinos, siendo la fuerza que impulsa el proceso la energía libre superficial almacenada en los límites de grano. En muestras con cristales de tamaño uniforme el proceso se denomina crecimiento normal de grano y en general se lo caracteriza por la velocidad de crecimiento del tamaño medio de los cristales

Diversos autores han estudiado el crecimiento normal de grano tanto en metales como en hielo ( Chalmers et al, 1972; Chadwick y Smith, 1976; Jellinek y Gouda, 1969; Levi y Ceppi, 1982; Asuma e Higashi, 1983; etc.). Los resultados obtenidos muestran que la velocidad de crecimiento de grano depende de parámetros tales como: tamaño medio de los cristales, temperatura de recocido, concentración de impurezas, etc.

En materiales puros se observa que el tamaño medio de grano ( $\langle D \rangle$ ) puede expresarse como:

$$\langle D \rangle = (2 K t)^{1/2} + \langle D_0 \rangle \quad (1)$$

donde K depende de la movilidad del límite de grano (M) y de la energía libre superficial ( $G_{10}$ ).

Cuando la muestra en estudio posee impurezas disueltas la velocidad de crecimiento de los granos se reduce notablemente (Cahn, 1962; Gordon y Vandermeer, 1962; Lucke y Stuwe, 1971; Hillert, 1976). Si las impurezas se presentan en forma de inclusiones dentro del material, la velocidad de crecimiento de los granos también se reduce y de acuerdo con Burke (1949) la cinética de crecimiento de grano puede escribirse como:

$$\frac{d\langle D \rangle}{dt} = K \left[ \frac{1}{\langle D \rangle} - \frac{1}{\langle D_0 \rangle} \right] \quad (2)$$

donde el tamaño máximo de los granos ( $\langle D_0 \rangle$ ) depende del tamaño y concentración de las inclusiones presentes en la muestra.

El crecimiento de grano se dice que es anormal o anómalo, cuando en la muestra existen o se producen cristales con tamaños un factor  $n = 2$  veces mayor que el promedio (Hillert, 1965). En este caso se observa que dichos cristales crecen continuamente, aumentando la diferencia existente entre su tamaño y el de los cristales que lo rodean.

Este tipo de crecimiento de grano ha sido en general menos estudiado y los trabajos que se encuentran en la literatura se limitan sólo a metales (Martin y Doherty, 1976). En estos casos se admite que la velocidad de crecimiento del grano de mayor tamaño ( $dD_n/dt$ ) es inversamente proporcional al diámetro medio de los granos que lo rodean ( $\langle D_m \rangle$ ), el cual se supone constante.

$$\frac{dD_n}{dt} = \frac{K}{\langle D_m \rangle} \quad \text{es decir} \quad (3)$$

$$\langle D \rangle = \frac{K}{\langle D_m \rangle} t + \langle D_0 \rangle$$

En el presente trabajo se describen las observaciones realizadas al investigar el crecimiento de grano en muestras de hielo dopado con HF y  $\text{NH}_4\text{OH}$  en una concentración de  $10^{-2}$  M, las cuales presentaron un crecimiento de grano de tipo anormal.

## 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Las muestras se preparan en tubos de acero inoxidable de 20 mm de diámetro y 300 mm de largo, los cuales una vez llenos con la solución se enfrían lentamente en una cámara fría. Para observar el comienzo de la congelación, se registra la lectura de una termocupla, soldada a la parte externa del cilindro. La técnica desarrollada permite alcanzar sobreenfriamientos mayores que  $-2^\circ\text{C}$  siendo por lo tanto la congelación inicial de la solución en forma dendrítica. La solidificación total se logra luego acoplado al eje del cilindro un motor de 3000 rpm y sumergiéndolo el tubo rápidamente en una mezcla refrigerante a  $-20^\circ\text{C}$ . De esta forma se reducen las inhomogeneidades de la muestra y se asegura una rápida transferencia de calor.

Los cilindros de hielo se extraen por fusión de su zona lateral y se cortan en secciones alternadas de 1 y 5 cm. Los extremos se eliminan por las inhomogeneidades propias de los mismos. Las secciones de 1 cm sirven para fijar las condiciones iniciales y las de 5 cm se termostatan a  $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ , durante tiempos de recocido de hasta 84 días. A lo largo de este periodo se extraen, a tiempos prefijados, secciones de 5 mm de espesor para ser analizadas.

La estructura cristalina de las secciones se revela con la técnica usual de réplicas de Formvar, la cual permite determinar tanto la posición de los límites de grano como la orientación cristalina de cada uno de los granos.

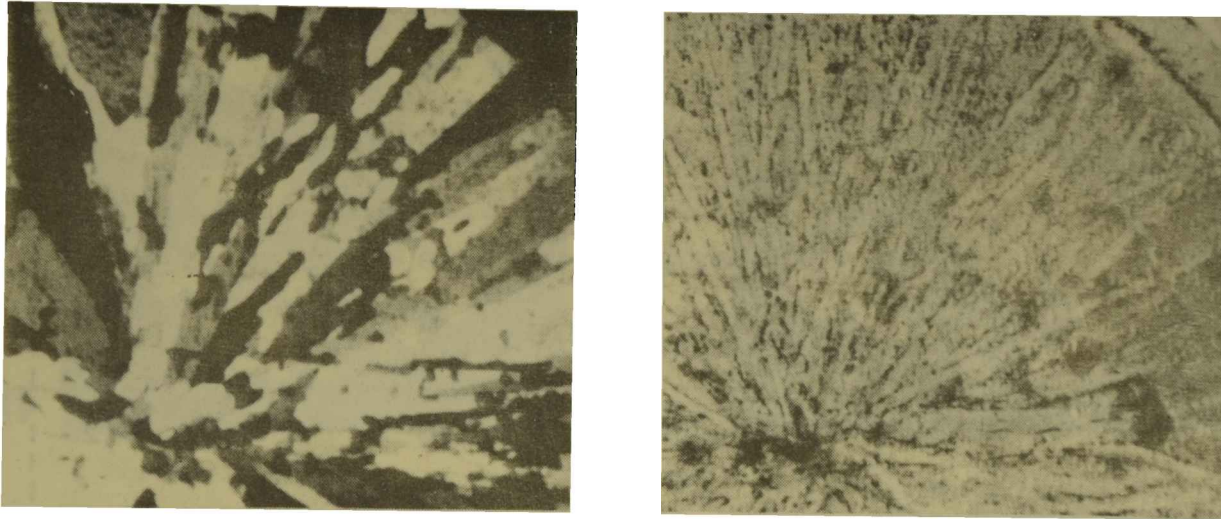
Las muestras ya replicadas se trabajan con micrótopo hasta obtener secciones delgadas de unos 200  $\mu\text{m}$  de espesor, las cuales se fotografían en microscopio con luz transmitida natural y entre polarizadores cruzados. Las fotografías ofrecen una visión global de la estructura de granos y de burbujas.

### 3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

#### 3.1 Estructura inicial de las muestras

Las secciones no recocidas presentan, en su zona externa, cristales alargados en la dirección radial con un factor de forma  $\varepsilon = 10$  ( $\varepsilon = l/w$ ,  $l$  y  $w$  largo y ancho medio de los cristales respectivamente). Los valores iniciales de  $w$  son:  $w = 0,24\text{ mm}$  en las muestras de HF y  $w = 0,25\text{ mm}$  en las de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . La zona central de las muestras están formadas por cristales equiaxiados con factor de forma  $\varepsilon = 1$  y área media  $\langle G \rangle = 0,08\text{ mm}^2$ . Las características diferentes de ambas zonas pueden verse en la microfotografía de la sección delgada de hielo dopado con HF, mostrada en la Fig. 1a.

Los cristales de la zona externa tienen, además, una orientación cristalina preferencial: sus eje "c" forman con la dirección radial ángulos de aproximadamente  $90^{\circ}$ . Esta textura está determinada por el crecimiento dendrítico radial producido durante la primera etapa de solidificación de los cilindros.



(a)

(b)

Figura 1: Microfotografías de una sección delgada de una muestra no recocida, dopada con  $10^{-2}M$  de HF:  
(a) luz polarizada, (b) luz transmitida natural

En general, las muestras son opacas debido a la presencia de una gran cantidad de pequeñas burbujas. La estructura inicial de burbujas de una de las muestras se puede ver en la microfotografía de la Fig. 1b.

### 3.2 Estructura cristalina de las muestras sometidas a recocido.

Las características geométricas diferentes de los cristales pertenecientes a las zonas central y periférica de las secciones estudiadas, hace necesario su análisis en forma diferenciada. En la zona central se determina el área media  $\bar{G}$  de los cristales y en la zona periférica se mide el ancho medio de los cristales a una distancia  $r = 5$  mm del eje del cilindro.

Los resultados obtenidos con las muestras de hielo dopado con HF y  $NH_4OH$  se detallan en las Tablas 1 y 2 respectivamente. En éstas se especifican los distintos valores de  $\bar{G}$  y  $w$  medidos en muestras sometidas a recocidos isotérmicos a la temperatura  $T_r$ , durante el tiempo  $t$ . En general, se observa que los cristales de la zona central crecen más rápidamente que los de la zona externa. Para  $T_r = -6$  °C y  $-10$  °C y  $t > 30$  hs, no se detectan variaciones significativas en los valores de  $w$ . Estos efectos combinados producen un continuo avance de la zona central y una paulatina

TABLA N° 1: Resultados obtenidos en las experiencias de recocido en hielo dopado con  $10^{-2}$  M de HF.

$T_r$ [°C]	t[hs]	0	21	144	186	480	1106	1992
- 2	w [mm]	0,24	0,38	0,44	0,48	0,46	0,43	0,37
	G [mm <sup>2</sup> ]		0,47	1,78	1,23	2,65	3,17	4,49
- 6	w [mm]	0,24	0,34	0,30	0,30		0,29	0,28
	G [mm <sup>2</sup> ]		1,14	1,04	1,50		3,45	
-10	w [mm]	0,24	0,31	0,30	0,33	0,31	0,26	0,33

TABLA N° 2: Resultados obtenidos en las experiencias de recocido en hielo dopado con  $10^{-2}$  M de NH<sub>4</sub>OH.

$T_r$ [°C]	t[hs]	0	17	41	114	336	672	1296	2016
- 2	w [mm]	0,25	0,42	0,48	0,56	0,63			
	G [mm <sup>2</sup> ]	0,08	0,27	0,73	0,92	1,33		2,93	3,84
-10	w [mm]	0,25	0,32	0,26	0,31	0,31	0,34	0,35	0,38
	G [mm <sup>2</sup> ]	0,08	0,30	0,53	0,43	0,86	0,87	1,13	

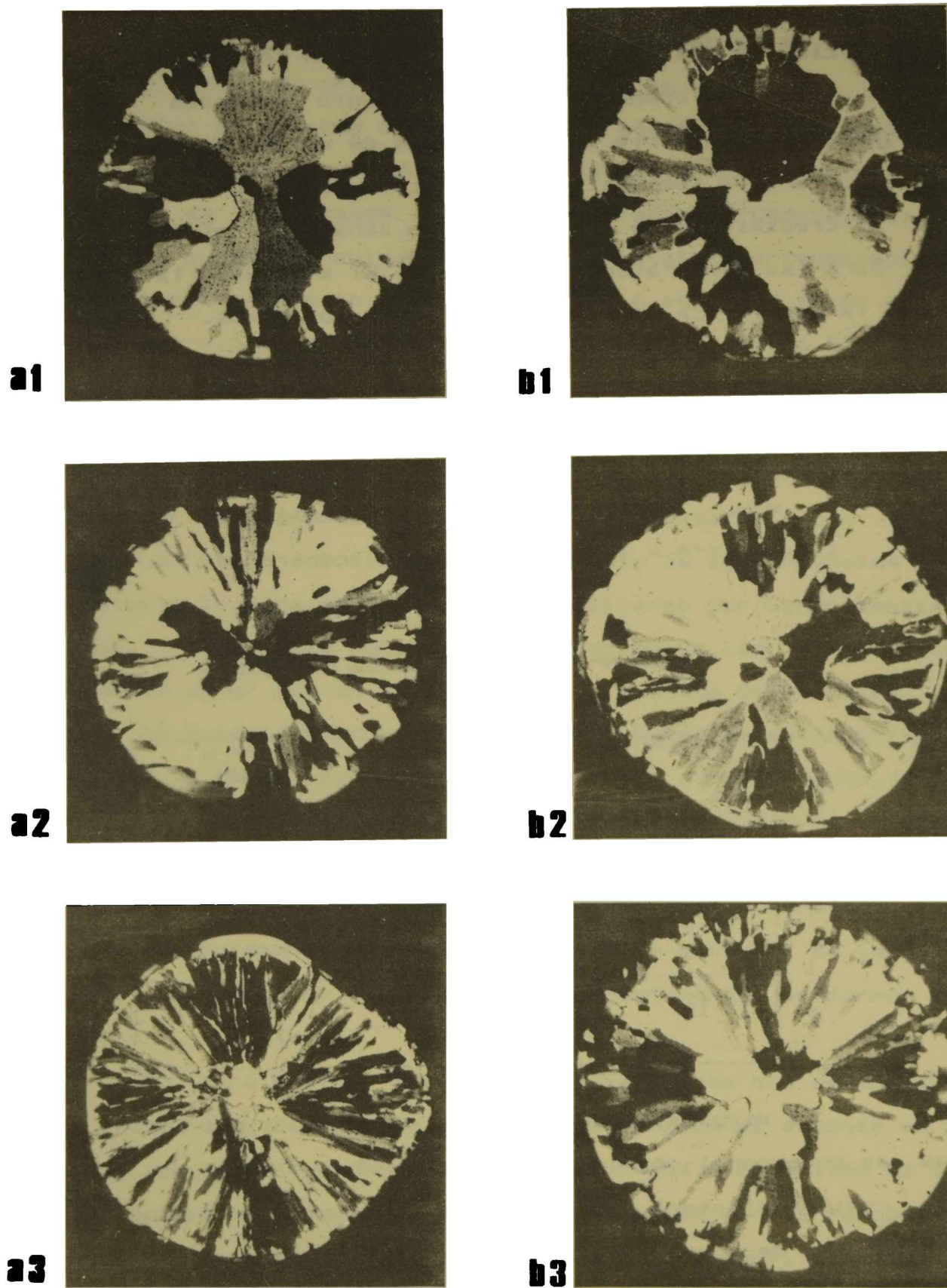


Figura 2: Fotografías de secciones delgadas observadas entre polaroids cruzados; a) hielo dopado con  $10^{-2}$  M HF, tiempo de recocido 1992 hs. b) hielo dopado con  $10^{-2}$  M  $\text{NH}_4\text{OH}$ , tiempo de recocido 1296 hs. 1, 2 y 3  $T_r = -2, -6$  y  $-10$  °C respectivamente.

desaparición de los cristales periféricos en contacto.

Las diferencias de crecimiento señaladas se aprecian claramente en la serie de fotografías de secciones delgadas de la Fig. 2. Para la temperatura de recocido de  $-2^{\circ}\text{C}$  se puede observar que el crecimiento de grano en ambas zonas es notablemente mayor que para las temperaturas más bajas. El avance de la zona central sobre la periférica es evidente en todos los casos.

Una comparación directa de las velocidades de crecimiento de grano en ambas zonas se realiza ajustando los puntos experimentales por leyes del tipo:

$$w/w_0 = (t/t_0)^n \quad (\text{periferia}) \quad (4)$$

$$(G/G_0)^{1/2} = (t/t_0)^{n'} \quad (\text{centro}) \quad (5)$$

TABLA N° 3: Coeficientes de ajuste

$T_r$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Muestra	$10^{-2}$ M HF	$10^{-2}$ M $\text{NH}_4\text{OH}$
- 2	n	0,07	0,16
	n'	0,24	0,25
- 6	n	0,01	
	n'	0,14	
-10	n	0,03	0,04
	n'		0,14

La dispersión de los datos respecto a las curvas calculadas es en general grande ( 50 % cuando  $T_r = -6^{\circ}\text{C}$  y 10 al 20 % en los restantes casos). Sin embargo, en la Tabla 3 puede verse que los valores de  $n'$  son mayores que los de  $n$  siendo, en algunos casos,  $n' = 5 n$ .

#### 4. DISCUSION Y CONCLUSIONES

Los resultados experimentales muestran que las velocidades de crecimiento de grano de ambas zonas son muy diferentes. En hielo, estas diferencias podrían haberse producido por variaciones



radiales en: el contenido de impurezas, el estado de tensiones o el número promedio de cristales que rodea a un grano.

Como se expresa en la sección 1 las impurezas disueltas o en forma de inclusiones producen una disminución de la velocidad de crecimiento de los granos. En los resultados presentados, este hecho se ha puesto en evidencia en los cristales pertenecientes a la zona externa. En este caso el valor de  $n$  es mucho menor que el valor teórico 0,5 predicho por la ecuación 2 (ver Tabla 3), además, se observa un estancamiento en el crecimiento de grano para  $T_c = -6$  y  $-10$  °C (ver Tablas 1 y 2). Los dos efectos combinados son, de acuerdo con Levi y Ceppi (1982), el resultado del efecto frenante producido por las burbujas presentes en las muestras.

La mayor velocidad de crecimiento de los cristales pertenecientes a la zona central podría explicarse por la presencia de impurezas, si en esta zona la concentración de las mismas fuera notablemente menor que en la zona externa. Estas diferencias, sin embargo, no pueden estar presentes en las muestras analizadas. En efecto, según se expresa en la sección 2, el congelamiento inicial de los cilindros es en forma de dendritas aproximadamente radiales, lo cual da lugar a una estructura de celdas. Durante el crecimiento posterior el hielo se forma en los espacios interdendriticos, por lo cual las impurezas segregadas durante este proceso, se localizan en estos espacios de una manera aproximadamente uniforme (ver Fig. 1b).

Por otra parte, las muestras analizadas han estado sometidas, durante su obtención, a presiones debidas al aumento de volumen que se produce cuando el agua solidifica. El estado de tensiones así desarrollado, sin embargo, no puede ser el responsable de las diferencias de crecimiento observadas, ya que, en experiencias similares realizadas con hielo puro ó con concentraciones  $10^{-4}$  y  $10^{-3}$  M de  $NH_4OH$  no se ha detectado crecimiento diferenciado.

La discusión precedente indica que el proceso de migración de los límites de grano, en ambas zonas de las muestras, está

#### 94. CRECIMIENTO ANORMAL...

principalmente impulsado por la energía libre almacenada en los límites de grano. Por lo tanto, el distinto comportamiento del crecimiento de grano en cada zona se debe a la diferencia del número promedio de cristales que rodea cada grano.

Ahora bien, los valores de  $n'$  observados en la Tabla 3 son, en general,  $n' < 1$ , en consecuencia, en nuestro caso el crecimiento de grano en el régimen anormal no está descrito por la ecuación (3). Este hecho no representa en sí una contradicción. La ecuación (3) es válida para un cristal que crece rodeado íntegramente por los cristales más pequeños y en las muestras utilizadas en el presente estudio un cristal grande está rodeado tanto de cristales grandes como chicos.

Se concluye así que en las muestras analizadas se han dado las condiciones geométricas necesarias para producirse un crecimiento de grano de tipo anormal siendo, sin embargo, la velocidad de crecimiento de los granos menor que la predicha por (3).

Las condiciones geométricas observadas en la estructura cristalina de las muestras analizadas se puede presentar en otro tipo de muestras de hielo. En efecto, en los granizos se distinguen capas de cristales grandes  $\langle G \rangle \approx 1 \text{ mm}^2$ , rodeados por capas de cristales pequeños  $\langle g \rangle \approx 10^{-4}$  a  $10^{-3} \text{ mm}^2$  (Pruppacher y Klett, 1978). Además, como se expresa en la sección 3 el crecimiento normal de grano producido en hielo dopado con las impurezas comunes en la atmósfera no difiere del observado en la zona externa. Por lo tanto en los granizos podría ocurrir un crecimiento de grano de tipo anormal con características similares a las aquí observadas. Siendo así, si se almacena un granizo antes de su análisis en una cámara fría durante 1 o 2 días a  $T = -10^\circ\text{C}$  las capas de cristales chicos podrían reducir notablemente de espesor y de esta forma se cometerían errores significativos en las deducciones obtenidas de su análisis. De esta manera, para minimizar estos errores, resulta sumamente necesario almacenar los granizos, inmediatamente después de la tormenta, a bajas temperaturas ( $T = -20^\circ\text{C}$ ) y realizar su análisis tan pronto como sea posible.

"Agradecimientos". Los autores agradecen a la Sra. Ana María Schnersh por su colaboración técnica en la obtención de los resultados y a la Dra. Laura Levi por sus valiosas sugerencias.

Este trabajo fue parcialmente financiado por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y por el Consejo de Investigaciones Científicas y Tecnológicas de la Provincia de Córdoba (CONICOR).

#### BIBLIOGRAFIA

- Azuma, N., Higashi, A. 1983; J. Phys. Chem., 87, 4060-4064.
- Burke, J.E., 1949; Trans. Amer. Inst. Min. (Metall) Engrs., 180, 73.
- Cahn, J.W., 1962; Acta Met., 10, 789 - 798.
- Chadwick, G.A., Smith, D.A., 1976; Grain Boundary Structure and Properties; Academic Press, London.
- Chalmers, B., Christian, J.W., Massalski, T.B., 1972; Progress in Materials Science; Pergamon Press, 16, Oxford.
- Gordon, P., Vandermeer, R.A., 1962; Trans. AIME, 224, 917 - 928.
- Hillert, M., 1965; Acta Met., 24, 731 - 743.
- Jellinek, H.H., Gouda, V.K., 1969; Phys. Stat. Sol., 31, 413 - 423.
- Levi, L., Ceppi, E., 1982; Il Nuovo Cimento, SC, N. 4, 445 - 461.
- Lucke, K., Stuwe, H.P. 1971; Acta Met., 19, 1087 - 1099.
- Martin, J.M., Doherty, R.D., 1976; Stability of Microstructure in Metallic Systems; Cambridge University Press, London.
- Pruppacher, H.R., Klett, J.D. 1978; Microphysics of Clouds and Precipitation; D. Reidel Publishing Co. Holland.