

ESTRUCTURA CRISTALINA Y DISTRIBUCION DE BURBUJAS EN
POLICRISTALES DE HIELO

Elena M. de Achaval y Laura Levi*

Servicio Meteorológico Nacional

* Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas
Buenos Aires, República Argentina

RESUMEN

Los granizos presentan estructuras cristalinas y distribuciones de burbujas relacionadas con las condiciones de crecimiento. Se estudian estas características en cilindros de agua solidificados a velocidad radial constante en el rango de 10^{-2} a 10^{-4} cm s⁻¹. Se analizan las estructuras obtenidas en función de las condiciones iniciales. Se discuten los resultados aplicando las teorías de nucleación de burbujas en el agua e inclusión de partículas en el hielo.

ABSTRACT

The crystal and air bubble structure of ice forming hail stones presents typical features, related to the growth conditions existing in the clouds. These features are studied in ice cylinders grown by solidification of water at the constant radial speed of 10^{-2} - 10^{-4} cm/sec. The correlations between the obtained structures and the growth conditions are analysed. The results are discussed by considering the process of air bubble nucleation in the water and that of particle engulfing in the solid.

INTRODUCCION

La presencia de capas alternadas de hielo opaco-transparente constituye uno de los aspectos característicos de las piedras de granizo. Coste (1940) estableció que la opacidad del hielo formado por acreción es debida a la presencia de burbujas formadas durante la congelación. Posteriormente, Macklin (1962) demostró experimentalmente que el hielo es transparente sólo cuando la temperatura de superficie es próxima a 0°C, es decir, en la transición crecimiento seco-húmedo. Interpretó el fenómeno admitiendo que, en este caso, la solidificación es similar a la de una película de agua. Según este autor, el aire disuelto migraría por difusión en el líquido o como burbujas que van a la superficie.

Para crecimiento seco, se observa opacidad cuando la temperatura del depósito disminuye a algunos grados bajo cero, lo que implica mayor velocidad de solidificación de las gotas de agua. Por otra parte, también se forman burbujas en crecimiento húmedo cuando el depósito llega a ser "esponjoso", es decir con cantidades apreciables de agua retenida en la estructura de hielo (List, 1959; Macklin, 1961). En este caso, se presentan características similares a las de la solidificación de agua en volumen ("bulk water") estudiada por otros autores (Carte, 1961; Bari y Hallett, 1964; Carras y Macklin, 1975).

Carras y Macklin analizaron también muestras de acreciones obtenidas en los distintos regímenes de crecimiento. Demostraron que la concentración y tamaño de las burbujas de aire incluidas, son funciones de la velocidad de solidificación y que los resultados obtenidos en crecimiento húmedo y esponjoso son comparables a los obtenidos en la congelación masiva de agua. Sin embargo, salvo en un caso presentado por Bari y Hallett, los autores mencionados trabajaron con velocidades de congelación variables y decrecientes, a lo -

largo de cada experiencia.

En consecuencia, para obtener mejor información sobre el fenómeno, en el presente trabajo se estudió la inclusión de burbujas en barras cilíndricas de hielo, obtenidas por inmersión en baños refrigerantes, en los que la velocidad radial de solidificación puede considerarse constante. Se realizaron determinaciones complementarias de orientación y tamaño de cristales para tener un panorama más general de la estructura de las distintas muestras.

PARTE EXPERIMENTAL

Las muestras se preparan en moldes cilíndricos de 2 cm de diámetro y de 15 a 20 cm de largo, trabajados en cobre, vidrio o lucite. Para conseguir velocidades de solidificación entre 5 y 100 μms^{-1} se emplean baños refrigerantes con temperaturas entre -15 y -75°C .

Se utiliza agua destilada, a 1°C aproximadamente, saturada de aire por agitación durante el enfriamiento ($2 \cdot 10^{-5} \text{ g cm}^{-3}$). Una vez lleno el cilindro, se ajusta en su parte superior un tapón de goma perforado que permite el paso de una pipeta graduada. Las lecturas de la pipeta a tiempos conocidos, permiten calcular las variaciones del volumen total del sistema agua-hielo y por ende, la velocidad radial de solidificación. Se aplica la fórmula

$$r_i = \sqrt{r_{i-1}^2 - \frac{\Delta V r_0^2 \rho_a}{V_0 (\rho_a - \rho_H)}}$$

donde r_i y r_{i-1} son los radios desde la pared externa del recipiente a los tiempos i , $i-1$ respectivamente, V_0 es el volumen de agua a congelar, ΔV es la variación de volumen, r_0 es el radio interno del recipiente y ρ_a , ρ_H son las densidades del agua y del hielo respectivamente.

Las muestras se extraen de los moldes por fusión rápida -

de la superficie y se introducen de inmediato en cámara fría para e vitar su modificación por calentamiento.

Los primeros cilindros fueron cortados longitudinalmente para estudiar la homogeneidad de la muestra y seleccionar las zo-- nas representativas, que resultaron ser las ubicadas alrededor de - 10 cm del fondo. En estas zonas se cortan secciones transversales de los cilindros para obtener réplicas de formvar y fotografías por luz transmitida, ya sea natural o entre polaroids cruzados. Las fo-- tografías permiten apreciar en forma global la estructura de burbu-- jas y el tamaño y orientación de los cristales. Las réplicas se em-- plean para determinaciones cuantitativas. La orientación de los -- cristales se expresa en histogramas de ψ , ángulo formado por el -- eje c de cada cristal con la dirección de crecimiento.

En la Fig. 1 se presentan los histogramas que correspon-- den a dos muestras obtenidas con velocidad de crecimiento de $5 \mu\text{ms}^{-1}$. La Fig. 1.A corresponde a un cilindro solidificado en recipiente de cobre (muestra A). Los cristales presentan una orientación del eje c predominantemente radial. La muestra B, obtenida en recipiente de vidrio, tiene los cristales con ejes c aproximadamente normales a la dirección de crecimiento, como se observa en la Fig. 1.B, donde el máximo se ubica en el intervalo $80^\circ - 90^\circ$. A velocidades mayores las muestras presentan un mayor desorden, pero conservan los máximos - característicos.

En la Fig. 2 se ven las muestras A y B entre polaroids - cruzados. Se observa que los cristales son más angostos en los cí-- lindros solidificados en moldes de vidrio. Sin embargo, ambas mues-- tras presentan una estructura de burbujas similar, con burbujas o-- voides o cilíndricas de tamaño comparable.

Para un análisis de tipo cuantitativo se miden en las ré-- plicas los diámetros normales a la dirección radial, es decir que se considera como tamaño representativo de las burbujas el que se

opone al avance de la interfaz. En la Fig. 3 se grafican los diámetros medios de las burbujas \bar{D} en función de la velocidad de crecimiento V . Se indican también las curvas obtenidas por Carte (1961), Bari y Hallett (1964) y Carras y Macklin (1975). En el rango de velocidades utilizado se verifica que $D = V^a$, donde a es un parámetro experimental.

Los resultados obtenidos en el presente trabajo se ubican entre los de Carte, Bari y Hallett por una parte y los de Macklin por otra. Las curvas muestran pendientes similares y de la descripción de las experiencias no surge ninguna diferencia de técnica que pueda explicar las discrepancias.

A continuación se examina el problema de la formación e inclusión de burbujas en el hielo, para acotar los factores físicos que determinan estos procesos.

PROCESOS INVOLUCRADOS EN LA INCLUSION DE BURBUJAS EN HIELO

Los gases son, en general, mucho más solubles en agua que en hielo. En el caso de agua saturada con aire, al proceder a su solidificación, las moléculas de aire son segregadas en la interfaz que avanza provocando una sobresaturación en el líquido que aumenta con el tiempo y que presenta el máximo en la interfaz. Esta sobresaturación creciente puede dar lugar a la nucleación y crecimiento de burbujas en el líquido. Una vez formadas, estas burbujas pueden ser incluidas o no en la fase sólida, en función de un proceso que depende fundamentalmente de la velocidad de solidificación.

En general, para solidificación unidireccional puede describirse

$$\frac{C}{C_0} = 1 + \frac{1-k}{k} \left[\exp\left(-\frac{Vx}{D}\right) - \exp\left(\frac{V(1-k)(x+kVt)}{D}\right) \right] \quad (1)$$

En este caso, C_0 es la concentración inicial de aire en a-

gua, C la concentración al tiempo t y a la distancia x de la interfaz, D el coeficiente de difusión de aire en agua, V la velocidad de solidificación y k el coeficiente de partición del aire, que se define como el cociente entre las concentraciones del líquido y -- del sólido, tomadas en la interfaz.

En la interfaz en avance ($x = 0$) y después de un tiempo apreciable comparado con $D/V^2(1 - k)k = D/kV^2$, la relación de saturación puede aproximarse por $C/C_0 = 1 + (1-k)/k$, que es sólo función de k . Carte (1961) demostró que sus experiencias eran consistentes con un valor de $k = 0.01$ lo que llevaría a la relación de saturación a un valor de 100 en el líquido adyacente a la interfaz. Sin embargo comprobó que la nucleación y subsiguiente crecimiento de las burbujas determinaban una sobresaturación máxima de 30.

Los procesos ya discutidos llevan a interpretar la formación de burbujas en el agua, pero no su inclusión en la fase sólida. Carte (1962) verificó experimentalmente que las burbujas son empujadas por la interfaz que avanza hasta que se alcanza una velocidad crítica V_c , en la que son atrapadas. La incorporación de burbujas en el hielo puede tratarse como un caso especial del comportamiento de la interfaz frente a partículas que se oponen a su avance. Entre los trabajos generales de posible aplicación en hielo, - la elaboración de Omenyi et al (1981) permite describir cuantitativamente la inclusión de partículas por los frentes de solidificación. Estos autores aplican análisis dimensional, y, agrupando en números adimensionales las propiedades fundamentales del proceso, escriben

$$Re = h \hat{F}^l Le^n Q^m \quad (2)$$

donde los exponentes se ajustan experimentalmente. Re y Le son los números de Reynolds y Lewis respectivamente definidos por

$$Re = \rho_l V_c D/\mu \quad Le = D_L/\alpha_L$$

y los otros números están dados por

$$\hat{F} = \Delta F^{\text{adh}} / \rho_p c_p D T$$

$$Q = \Delta F^{\text{adh}} (\mu k_p T)^{-1/2}$$

Los símbolos representan: ΔF^{adh} : energía libre interfacial por unidad de superficie; ρ_p : densidad de las partículas; c_p : calor específico de las partículas; D : diámetro medio de las partículas; k_p : conductividad térmica de las partículas; D_L : coeficiente de autodifusión de la fase líquida; α_L : difusividad térmica de fundido. μ_L : viscosidad dinámica del fundido; V_c : velocidad crítica de inclusión de partículas de diámetro D .

D y V_c figuran en \hat{F} y en el número de Reynolds. Para un determinado sistema, los restantes números adimensionales son constantes y (2) puede escribirse $Re = k_1 \hat{F}^1$, o sea, simplificando

$$\text{Log}(V_c D) = k_0 - 1 \log D \quad (3)$$

En la Fig. 4 se presentan los resultados obtenidos por Omenyi et al para naftaleno y difenilo con partículas de nylon 12. Se observa que l no es constante y presenta una inflexión para diámetros de 80 a 10 μm . Los resultados actuales muestran que para burbujas de aire en hielo, las velocidades críticas son mayores que las necesarias para la inclusión de partículas sólidas en sustancias orgánicas. Es interesante observar sin embargo que, para $D \approx 30 \mu\text{m}$, la curva $(V_c D)$ presenta una inflexión que podría relacionarse con la observada por Omenyi et al.

CONCLUSIONES

El presente trabajo confirma resultados anteriores sobre el papel determinante que desempeña la velocidad de solidificación en la inclusión de burbujas en el hielo. Los valores experimentales elaborados en un tratamiento general sobre inclusión de partículas por frentes de solidificación indican un comportamiento similar al de otras sustancias suspendidas en matrices que solidifican.

Los resultados obtenidos pueden ser aplicados en el cálculo de velocidades de solidificación, para las capas de crecimiento

húmedo en granizos naturales.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece a la Srta. María Laura Pons Estel su valiosa colaboración en la obtención de resultados.

BIBLIOGRAFIA

- Bari, S.A. y Hallett, J., 1974: Nucleation and growth of bubbles at an ice-water interface; *J. of Glaciology*, 13 N°69, 489-520.
- Carras, B.J. y Macklin, W.C., 1975: Air bubbles in accreted ice; *Quart.J.R.Met. Soc.*, 101, 127-146.
- Carte, A.E., 1961: Air bubbles in ice; *Proc.Phys.Soc.*, 77, 757-768.
- Carte, A.E., 1962: Vertical migration of particles in front of a moving freezing plane; *J.Geoph.Res.*, 67, N°3, 1085-90.
- Coste, J.H., 1940: The trapping of air in the formation of ice; *Quart J.R.Met.*, 66, 365.
- List, R., 1959: Wachstum von Wiswa-sergemischem in Hagelversuchkanal; *Helv.Phys.Acta*, 32, 293-296.
- Macklin, W.C., 1961: Accretion in mixed clouds; *Quart.J.R.Met.Soc.*, 87, 413-424.
- Macklin, W.C., 1962: The density and structure of ice formed by accretion; *Quart.J.R.Met.Soc.*, 88, 30-50.
- Omenyi, S.N., Neumann, A.W. y Martin, W.W., 1981: Attraction and repulsion of solid particles by solidification front. II dimensional analysis; *J.Appl. Phys.*, 52, (2), 796-802.

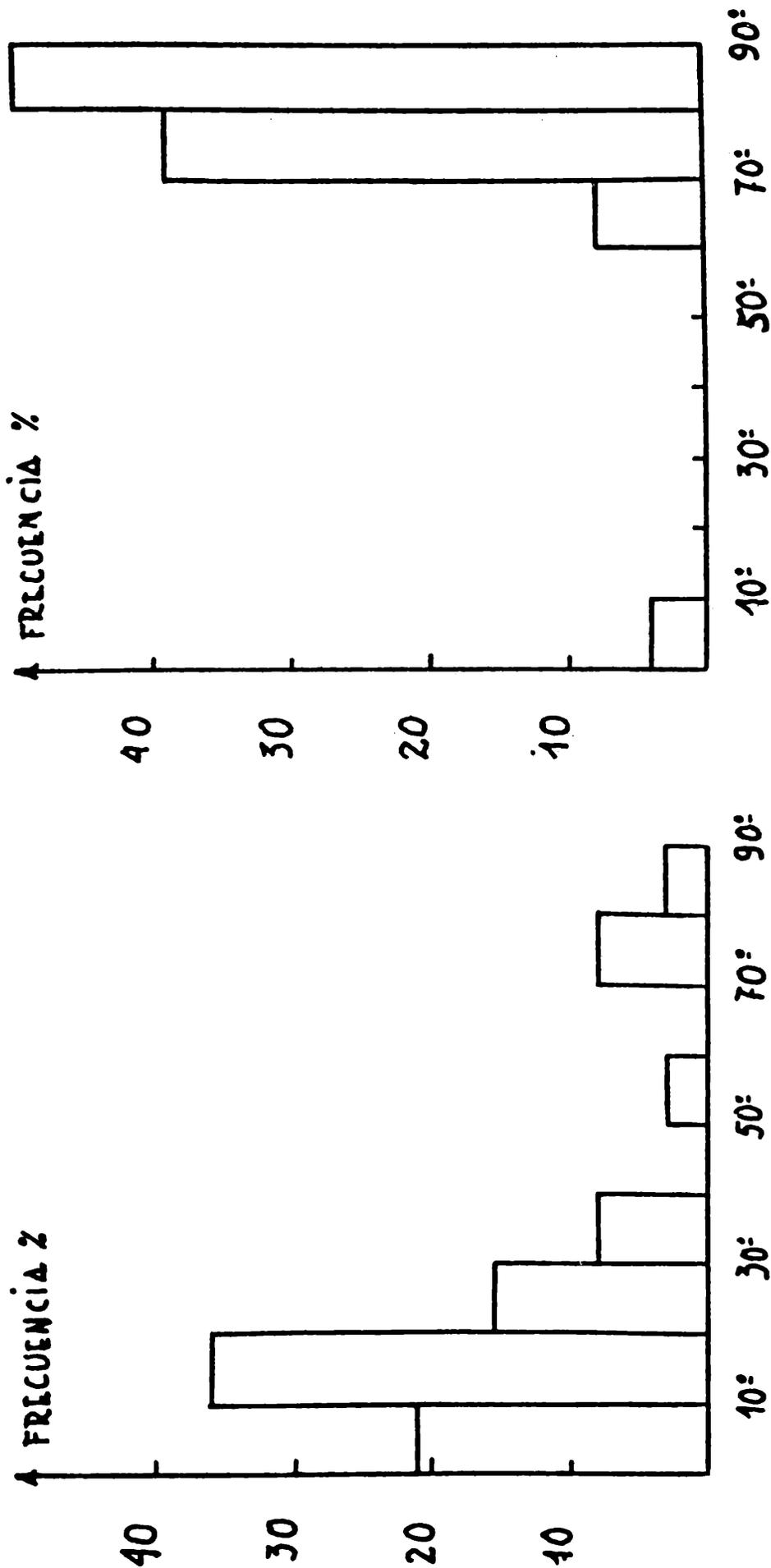


FIG. 1A

FIG. 1B

Fig. 1: Histogramas de cilindros de hielo solidificado a $5 \mu s^{-1}$
 Fig. 1A corresponde a recipiente de cobre.
 Fig. 1B corresponde a recipiente de vidrio.

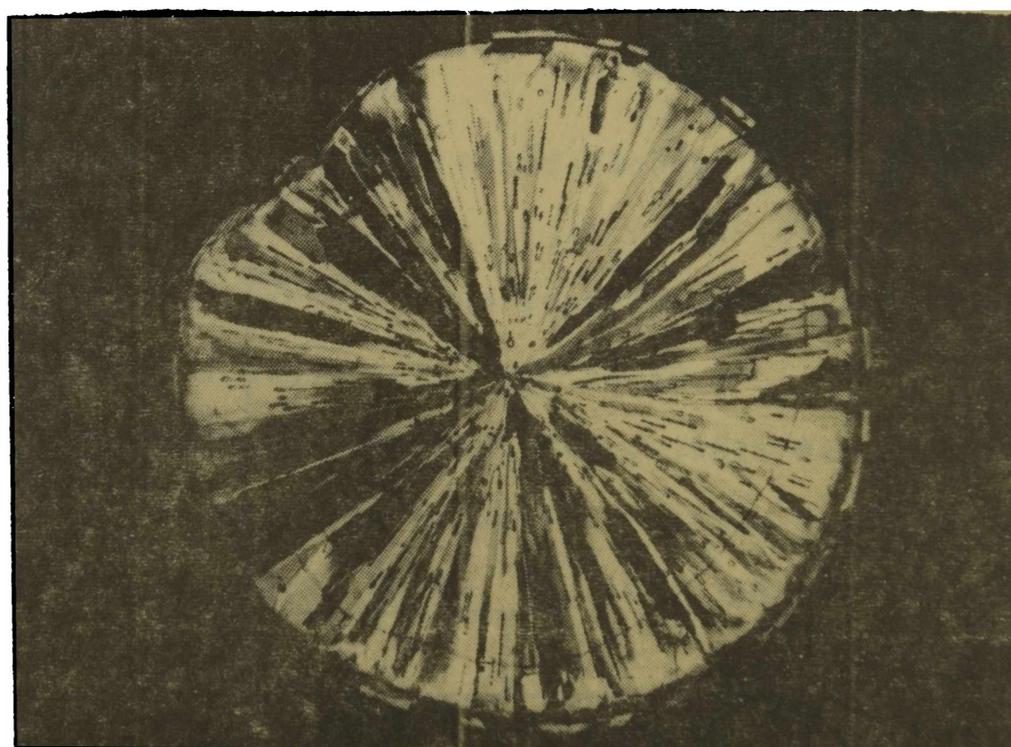
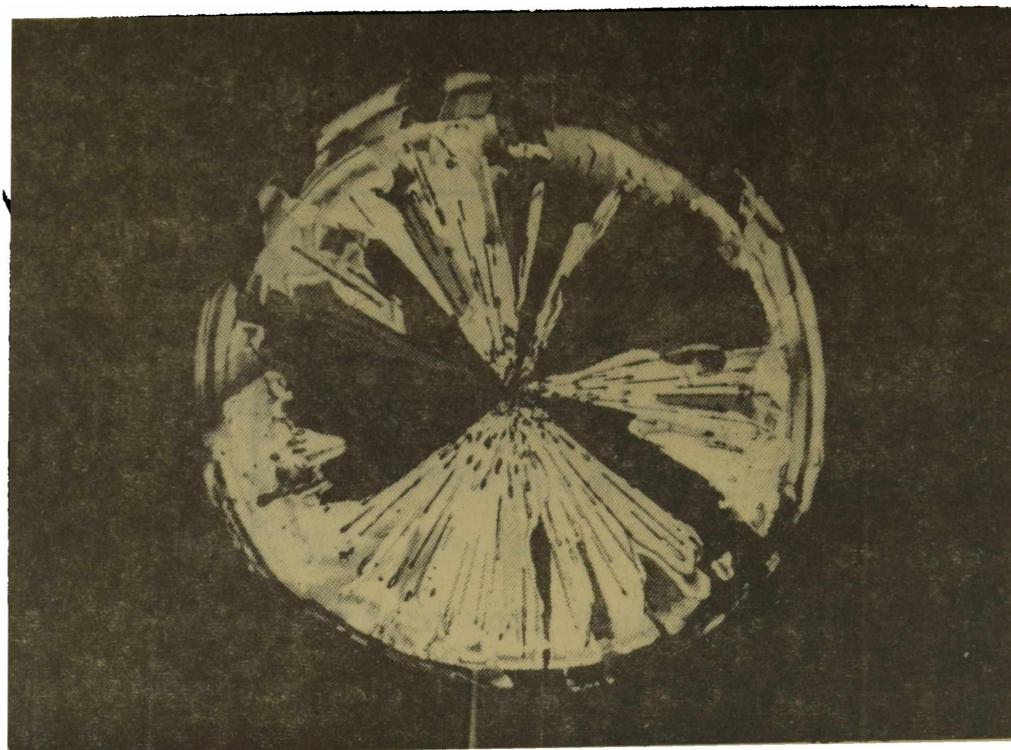


Fig. 2: Secciones delgadas de los cilindros A y B fotografiados entre polaroids cruzados.

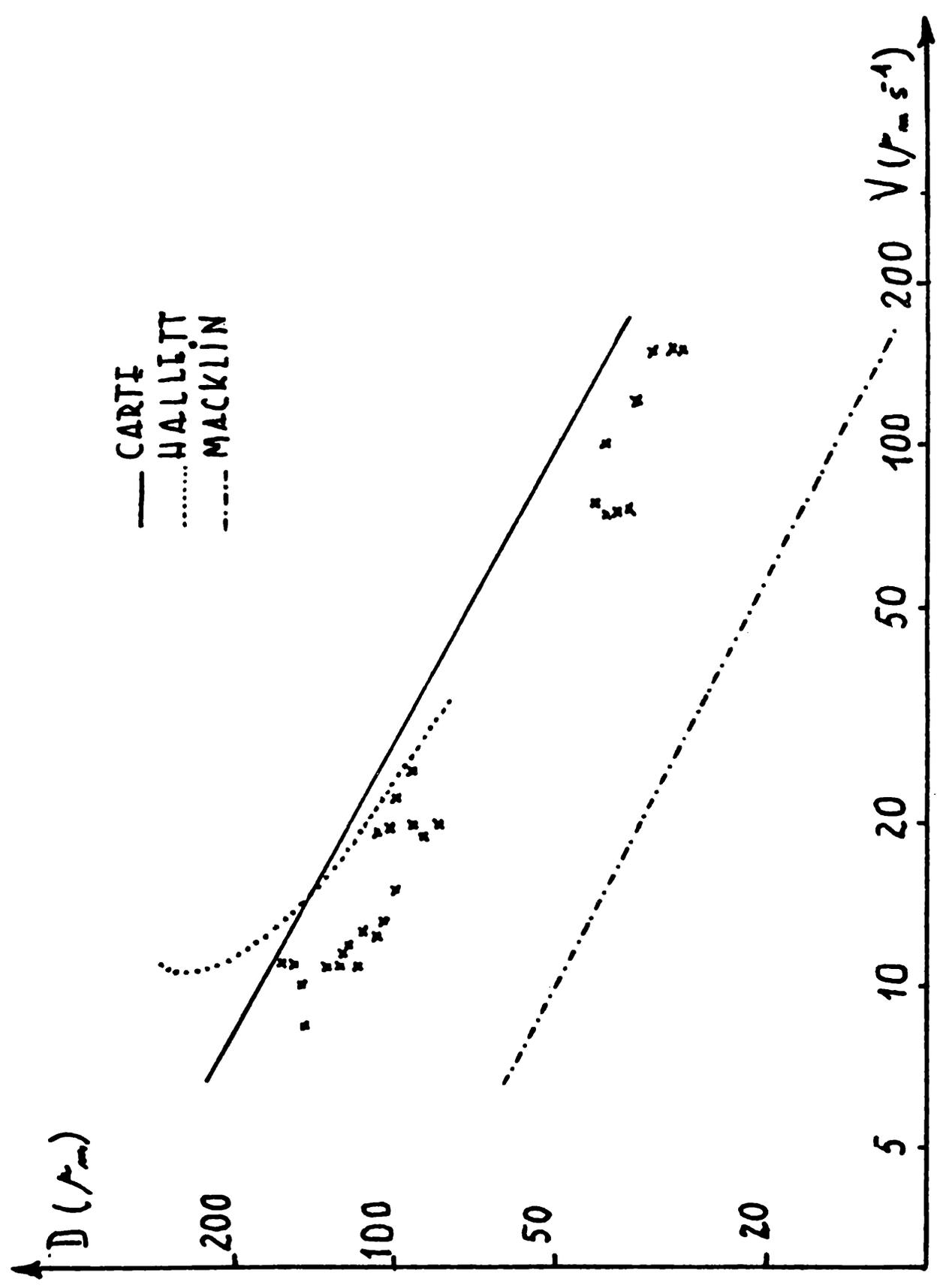


Fig. 3: Curvas de diámetro medio de burbujas de aire en función de la velocidad de solidificación (V)

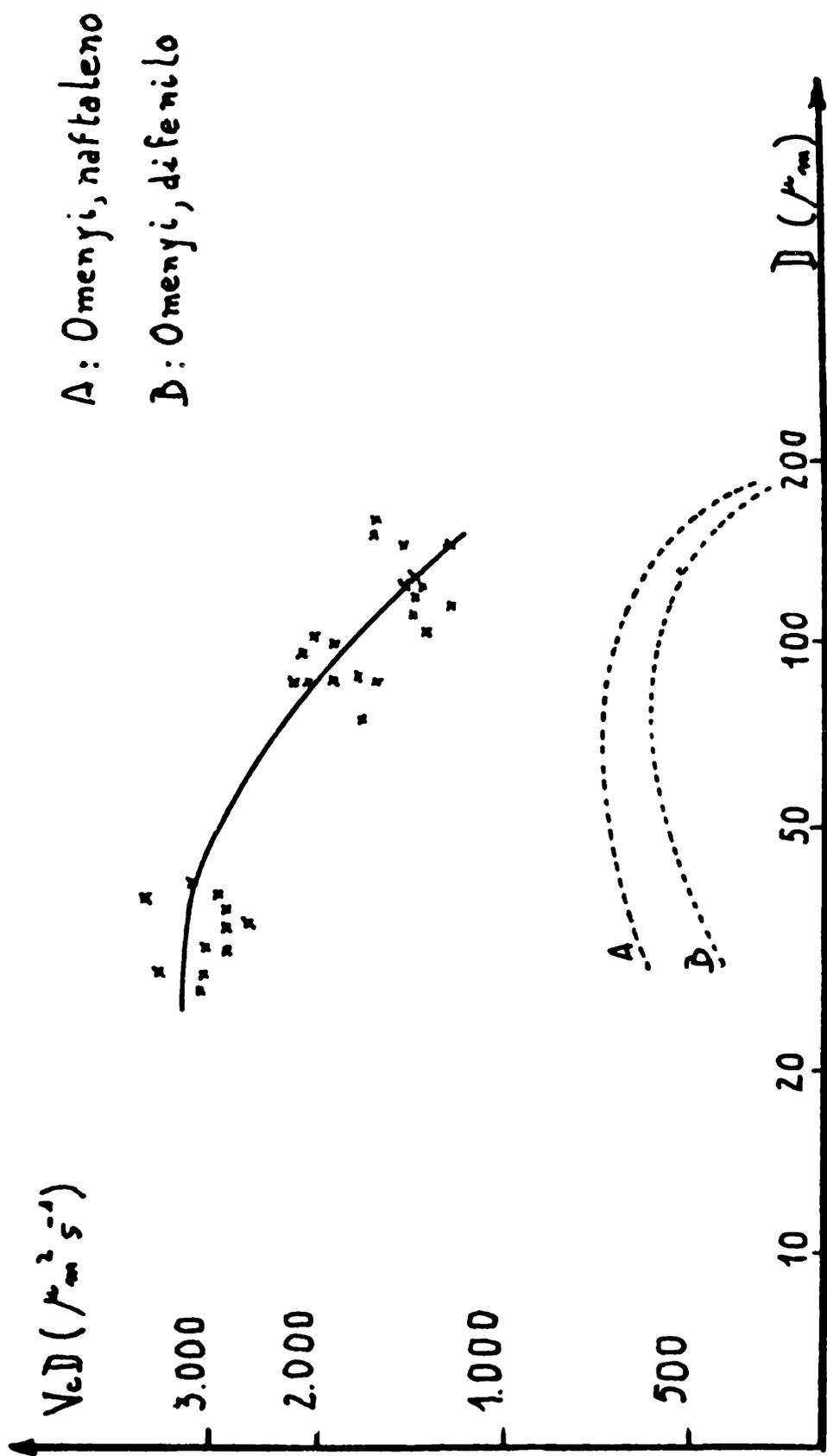


Fig. 4: Curvas de $(V_c D)$ en función del diámetro