

ORIENTACION CRISTALINA DE GOTAS CONGELADAS
SOBRE UN SUSTRATO DE HIELO

Olga B. Nasello* Elena M. de Achával** y Laura Levi*

*Consejo de Investigaciones Científicas y Técnicas

**Servicio Meteorológico Nacional

Buenos Aires, República Argentina

RESUMEN

Se estudia el proceso de congelación de gotas de agua sobreenfriada, que impactan sobre un sustrato de hielo monocristalino, a velocidad terminal de caída libre. Se observa que la probabilidad P de que una gota congele con una orientación diferente a la del sustrato varía rápidamente de $P < 0,1$ a $P > 0,9$ en un intervalo reducido de temperatura. Se determina la temperatura de transición correspondiente a $P = 0,5$, para sustrato basal y prismático y para gotas de 75 y 135 μm de diámetro. Se estudia la estructura cristalina de las gotas que presentan nuevas orientaciones y de acreciones formadas por yuxtaposición de muchas gotas. Los resultados se comparan con los que se obtienen en acreciones formadas en túnel de viento y se interpretan aplicando la teoría de nucleación.

ABSTRACT

The process of freezing for supercooled water droplets, after impinging on ice single crystal at terminal free fall speed, is studied. It is seen that the probability P , for the nucleation of new orientations in the droplets, changes rapidly from $P < 0,1$ to $P > 0,9$, inside a short temperature range. The transition temperature T^* corresponding to $P = 0,5$, for basal and prismatic substrates and for droplets of 75 y 135 μm diameter, is determined.

The crystal structure of droplets with new orientations is studied and accretions formed of many droplets are analysed.

The results are compared with those obtained for accretions made in wind tunnel and they are interpreted applying the nucleation theory.

1. INTRODUCCION

En los últimos años, diversos autores (Levi y Aufdermaur, 1970; Levi y otros, 1974; Rye y Macklin, 1973; Macklin y Rye, 1974; Levi y Prodi, 1978; etc.), estudiaron las características estructurales de acreciones de hielo obtenidas en túneles de viento (granizos artificiales), en un amplio rango de condiciones experimentales (velocidad del aire entre 10 y 30 m/s, temperatura del aire y de la acreción entre 0 y -30°C , etc). El objetivo de estos estudios fue poder deducir, a partir de la estructura de los granizos, las condiciones ambientales existentes en el momento de su formación y, de esta forma, contribuir a mejorar el conocimiento de las nubes graniceras.

Paralelamente a estas investigaciones, algunos autores (Rye y Macklin, 1975; Hallet, 1964; etc.) analizaron la estructura cristalina que se forma en gotas de agua sobreenfriada cuando éstas congelan, después de chocar a velocidad terminal de caída libre, con un sustrato de hielo. Estos estudios se realizaron con el fin de interpretar la estructura de las acreciones obtenidas en túneles de viento y en consecuencia, la de los granizos. Los resultados obtenidos muestran que no existe una estricta correlación entre ambas estructuras. Por ejemplo, a temperaturas moderadamente bajas (-5 a -15°C), las acreciones están formadas en su mayor parte, por cristales cuyos ejes c forman ángulos pequeños con la dirección de crecimiento, independientemente de la orientación del sustrato sobre el cual se inició la acreción. Sin embargo, a las mismas temperaturas, las gotas que congelan individualmente sobre un sustrato conservan la orientación del mismo, o bien, si forman nuevos cristales, sus ejes c se orientan preferencialmente formando ángulos grandes con el eje c del sustrato.

El presente trabajo tiene como objetivo aclarar las diferencias observadas, sobre la base de nuevas experiencias de congelación de gotas que caen libremente sobre un sustrato y a partir del análisis de tanto la estructura cristalina de gotas individuales como la de pequeñas acreciones.

2. DESARROLLO DE LAS EXPERIENCIAS

Las experiencias se realizaron dentro de una cámara fría, de dimensiones internas 30x30 cm

de base y 160 cm de altura. Esta cámara posee un regulador electrónico que permite fijar la temperatura del aire ($\pm 1^\circ\text{C}$) entre 0 y -30°C .

Para producir las gotas se disponía de un pulverizador accionado con aire comprimido y de un sistema de aguja vibrante, tal como el desarrollado por Mason y otros (1963). Por el primer método se obtuvo un flujo continuo de gotas cuyos diámetros estaban comprendidos en una banda de $200\ \mu\text{m}$ de ancho, siendo $84\ \mu\text{m}$ el diámetro de volumen medio; por el segundo método se consiguieron distintos espectros de gotas en cada uno de los cuales los diámetros de las mismas diferían a lo sumo en $50\ \mu\text{m}$. En las experiencias se emplearon dos de estos espectros centrados en 75 y $135\ \mu\text{m}$ respectivamente. El tamaño de las gotas se determinó por el método del óxido de Magnesio desarrollado por May (1950).

Como sustrato se utilizaron láminas de hielo monocristalino orientado con el eje c paralelo a la superficie del sustrato (sustrato prismático) o perpendicular a la misma (sustrato basal). Estas láminas, de aproximadamente $1,5\ \text{cm}^2$ de base y 2 mm de espesor, se cortaron de monocristales cilíndricos, de $1,5\ \text{cm}^2$ de base y 10 cm de largo, preparados siguiendo el método desarrollado por Jaccard (1959).

Las temperaturas del aire y del sustrato (T_a y T_s) se controlaron con termocuplas de Co-Cobre-Constantan conectadas a un registrador "x, t" de dos entradas y mínima sensibilidad $5\ \mu\text{V}$ ($0,2^\circ\text{C}$).

Las gotas se dejaban caer libremente desde la parte superior de la cámara sobre el sustrato, colocado a 10 cm de la base; de esta forma, a lo largo de su recorrido adquirían la velocidad terminal de caída libre y, de acuerdo con Khuns y Mason (1968), la temperatura del aire.

En las experiencias de congelación de gotas individuales, la inyección de gotas se realizaba cuando la T_a difería de T_s a lo sumo en medio grado; posteriormente los sustratos que habían recibido entre 100 y 200 gotas, se trasladaban a una cámara de difusión para revelar por "decoración" la orientación cristalina de las mismas. Por último, las muestras eran observadas en un microscopio colocado en una cámara fría, y se contaban las gotas que tenían

la misma orientación cristalográfica del sustrato y las que tenían orientaciones diferentes, descartando en todos los casos las gotas superpuestas.

En la cámara de difusión la muestra y la fuente de vapor, colocada 3 cm por encima de la misma, se mantenían a -25°C y -10°C respectivamente. Luego de 15 hs. de decoración se observaban sobre las gotas, prismas de tamaño similar a las mismas.

Por otra parte, para obtener sobre los sustratos, acreciones de aproximadamente 5 mm de espesor se inyectaba a la cámara, durante ~ 4 hs, el flujo continuo de gotas provenientes del pulverizador. Concluida esta operación se alisaba la superficie de la acreción con un micró-tomo y, luego de un proceso de ataque térmico, se obtenía una réplica plástica de la misma. Finalmente las réplicas se analizaban en un microscopio y se determinaba el número y tamaño de los nuevos cristales formados durante el proceso como así también, el ángulo formado entre el eje c de estos cristales y la dirección de crecimiento (ψ).

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

3.1 Gotas individuales.

Se determinó la probabilidad (P) de que una gota de agua sobreenfriada, que cae sobre un sustrato de hielo, congele con una orientación cristalina distinta a la del sustrato. En la Fig. 1a y b se muestran los valores de P obtenidos, a distintas temperaturas, ($T_a \cong T_s$) para gotas de 75 y 135 μm de diámetro, que impactan sobre sustrato basal y prismático respectivamente. La curva correspondiente a sustrato prismático y $d = 75 \mu\text{m}$ no se continuó para $T < -29^{\circ}\text{C}$ debido a que, a estas temperaturas, las gotas congelaban espontáneamente en el aire. Este comportamiento concuerda con los resultados obtenidos por Bigg (1953), según los cuales gotas de agua destilada de aproximadamente estos diámetros congelan espontáneamente a temperaturas próximas a -30°C .

En la Fig. 1 vemos que en todos los casos estudiados, la probabilidad P varía aproximadamente de 0,1 a 0,9, en un intervalo de temperatura del orden de 4°C . Es decir vemos que existe una transición similar a la mostrada por Rye y Macklin (1975) en sus curvas de P en función de T_s , para distintos valores de la temperatura de las gotas y para sustratos de

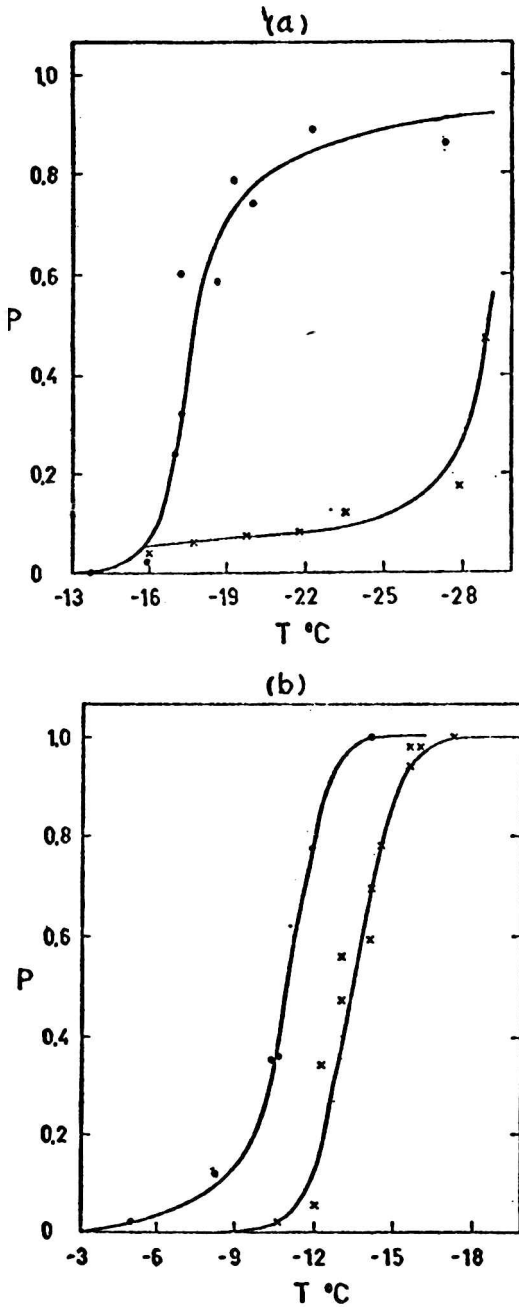


Fig. 1: Probabilidad de formación de nuevos cristales dentro de gotas que congelan luego de impactar con un sustrato de hielo. ● gotas de 135 μm de diámetro, x gotas de 75 μm de diámetro. (a) sustrato prismático, (b) sustrato basal.

orientaciones diferentes. Por esta razón llamaremos, al igual que los autores mencionados, temperatura de transición T^* la correspondiente a $P = 0,5$.

En la tabla 1 se dan los valores de T^* obtenidos en la Fig. 1; se incluyen además los valores correspondientes a gotas de $200 \mu\text{m}$ y 2 mm de diámetro inferidos de los trabajos de Macklin y Rye (1975) y Hallett (1964) respectivamente. Debe notarse que los valores de T^* correspondientes a gotas de 2 mm de diámetro, son menos confiables que los correspondientes a diámetros inferiores debido a que, en este caso, el autor analizó muy pocas gotas (~ 500), congeladas en un amplio rango de condiciones experimentales.

Diámetro de las gotas (μm)	Sustrato basal T^* ($^{\circ}\text{C}$)	Sustrato prismático T^* ($^{\circ}\text{C}$)
75	-13	-29
135	-11	-18
200	-11	-16
2000	-5	-20

Tabla 1

La Tabla 1 muestra que las transiciones sobre el sustrato prismático se producen a temperaturas menores que sobre el basal, es decir la primera orientación es más favorable que la segunda para continuar dentro de la gota. Por otra parte, se observa también que en el intervalo $75 \leq d \leq 200 \mu\text{m}$, donde los datos son más confiables, T^* es una función decreciente de d , siendo esta tendencia más marcada para el caso del sustrato prismático.

Durante el desarrollo de estas experiencias se analizó la orientación cristalina de las gotas congeladas con una orientación distinta a la del sustrato. Se observó que, cuando P era menor que aproximadamente $0,3$, las gotas eran monocristalinas o, a lo sumo, contenían 2 ó 3 cristales. Cuando P era mayor que $0,8$ las gotas eran policristalinas siendo imposible revelar por decoración la estructura cristalina de las mismas; para valores intermedios de P las gotas contenían un número variable de cristales. Estas características impidieron determinar las orientaciones cristalinas de las gotas en una proporción suficiente como para establecer una correlación entre éstas y la del sustrato. No obstante ello, conviene destacar que tanto para el

sustrato basal como para el prismático las nuevas orientaciones eran preferencialmente prismáticas o, a lo sumo, el eje c de los nuevos cristales formaba un ángulo pequeño con respecto a la superficie del sustrato.

Los presentes resultados muestran así que, a pesar de que T^* varía con la orientación del sustrato, las transiciones son en todos los casos similares no sólo en la forma de las curvas $P(T)$ sino también en lo que se refiere a los cambios que ocurren en la estructura cristalina de las gotas congeladas. Este comportamiento se puede interpretar teniendo en cuenta que durante el congelamiento inicial de las gotas pueden producirse dos procesos. Estos son:

a) El proceso de nucleación que ocurre en la interfase hielo-agua. Este proceso está regido por una ley del tipo

$$I = I_0 \exp(-\Delta G^*/kT) \tag{1}$$

donde I es el número de embriones cristalinos que aparecen sobre el sustrato por unidad de área y tiempo y

$$\Delta G^* = \frac{16}{3} \pi \frac{\gamma_{ha}^3 T_o^2}{\rho^2 L^2 \Delta T^2} \cdot \frac{(1 - \cos \beta)^2 \cdot (2 + \cos \beta)}{4} \tag{2}$$

$$\cos \beta = 1 - \frac{\gamma_{ce}^i}{\gamma_{ha}^i}$$

γ_{ha}^i = energía de interfase hielo-agua, γ_{ce}^i = energía de interfaz cristal-embrión,

T_o = temperatura de fusión, $\Delta T = T_o - T$,

ρ = densidad del hielo y L = calor latente de fusión a la temperatura T .

La ecuación (2) muestra que el proceso de nucleación favorece la formación de embriones con energía de interfaz γ_{ce}^i menor. Según los resultados de Hallett (1964), Higuchi y Josida (1967) y de Ketcham y Hobb (1969), esta condición se cumple para aquellos cristales cuyos ejes c forman con el eje c del sustrato un ángulo de 90°

b) El proceso de crecimiento de la fase sólida que se inicia en la interfase hielo-agua.

Cuando agua sobreenfriada congela, se forman primero dendritas que crecen rápidamente

hasta que la temperatura del agua esté próxima a 0°C . Luego el agua líquida restante, con- gela con la orientación cristalina de las dendritas que se formaron en la primera etapa. A bajos sobreenfriamientos las dendritas se desarrollan en el plano basal; cuando el sobreenfria- miento es mayor, estas dendritas modifican su orientación y al mismo tiempo se multiplican formando ramas simétricas con respecto al plano basal. No obstante el frente de congelación de estas familias de dendritas avanza en la misma dirección que las dendritas basales. Vemos así, que este proceso favorecería la formación de cristales con el eje c paralelo al sustrato ya que las dendritas correspondientes llenarían rápidamente las gotas.

Ahora bien, cuando una gota sobreenfriada colisiona con un sustrato basal, el proceso de nucleación favorecería la formación de embriones que tienen sus ejes c normales al eje c del sustrato y de acuerdo con lo expuesto en b), estos embriones formarían dendritas que es- tarían más convenientemente orientadas para crecer dentro de la gota que las provenientes del sustrato.

Por otra parte, cuando el sustrato es prismático, los embriones favorecidos por el proce- so de nucleación no podrían crecer debido al rápido desarrollo de las dendritas que crecen a partir del sustrato. Sin embargo, a medida que el sobreenfriamiento aumenta, también aumenta la razón de nucleación de otros embriones con mayores γ_{ce}^* . Entre estos embrio- nes, aquellas que tienen sus ejes c aproximadamente paralelos a la superficie del sustrato, finalmente podrán competir con el sustrato y formar cristales observables.

Se explicaría así por qué las temperaturas de transición correspondientes a sustrato basal son mayores que las correspondientes a sustrato prismático y además, por que las nuevas orien- taciones son preferencialmente prismáticas.

3.2 Estructura de acreciones formadas sin ventilación

Siguiendo el método descrito en el capítulo 2., se obtuvieron dos acreciones sobre sus- trato basal y dos sobre prismático. En todos los casos las temperaturas de trabajo fueron $T_a = -8 \pm 1,5^{\circ}\text{C}$ y $T_s = -3 \pm 1^{\circ}\text{C}$.

Las réplicas de estas acreciones muestran que los nuevos cristales cubren aproximadamente

el 5% de la superficie de la acreción y que sus áreas, varían entre 2×10^{-3} y $1,5 \text{ mm}^2$, siendo el valor medio $0,3 \text{ mm}^2$. Comparando estos valores con aquellos correspondientes a las áreas mínimas y máximas ocupadas por la interfaz gota-sustrato, 2×10^{-3} y $0,2 \text{ mm}^2$ respectivamente, se puede ver que, en las presentes condiciones de trabajo los cristales han avanzado lateralmente a lo largo de las sucesivas capas, pero que este avance es menor que aproximadamente 10 veces el diámetro de las gotas.

En la Fig. 2 se muestra la distribución de frecuencias del ángulo ψ correspondiente a acreciones realizadas sobre sustrato prismático. Se observa que, en este caso, los nuevos cristales tienen una débil tendencia a orientarse con sus ejes c a grandes ángulos con respecto a la dirección de crecimiento; sin embargo, un análisis similar realizado en las acreciones sobre sustrato basal no muestra tendencia alguna.

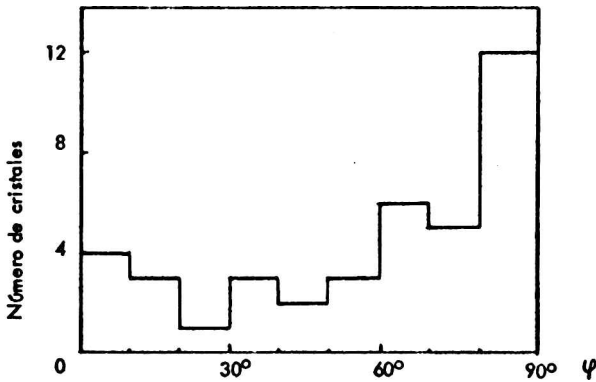


Figura 2: Número de cristales formados en una acreción obtenida sin ventilación, sobre un sustrato prismático, en función del ángulo (ψ) existente entre el eje c de estos cristales y la dirección de crecimiento.

Si comparamos la estructura de estas acreciones con la de las obtenidas en túnel de viento, vemos que existen diferencias notables entre ambas. En efecto, la distribución de frecuen-

cia del ángulo ψ muestra que, en las acreciones obtenidas en túnel de viento, existe una orientación preferencial del eje c de los cristales, cumpliéndose que, para nuestras temperaturas de trabajo, el ángulo ψ más probable es menor que 20° . (ver Fig. 1 de Levi y Aufdermaur, 1970). Por otro lado se sabe también que, a una fracción de milímetro de iniciada la acreción, la orientación preferencial ya está establecida y que es independiente de la naturaleza y estructura cristalina del sustrato, sobre el cual se inició el proceso.

Estas diferencias sugieren que el mecanismo de selección de orientaciones propuesto por Rye y Macklin (1973) no es suficiente para explicar la estructura de las acreciones obtenidas en el túnel de viento. Según estos autores, la nucleación de unos pocos cristales con sus ejes c a pequeño ángulo con la dirección de crecimiento y el avance lateral de dendritas generadas en los bordes de grano correspondientes sería un mecanismo suficientemente activo como para establecer rápidamente la orientación preferencial de crecimiento seco ($T_s < 0^\circ\text{C}$).

Como consecuencia de nuestros resultados se ve que deberían introducirse nuevas hipótesis con el fin de explicar la estructura cristalina de las acreciones obtenidas en túnel de viento. De acuerdo con el mecanismo de acreción propuesto por Levi y otros (1974), estas hipótesis podrían ser las siguientes: 1) un incremento en P , debido a un incremento de la velocidad de impacto de las gotas sobre el sustrato. 2) la existencia de un mecanismo de selección de orientaciones el cual operaría cuando la ventilación se introduce en las experiencias.

4. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se han realizado experiencias de congelación de gotas que colisionan a velocidad terminal de caída libre, sobre un sustrato de hielo, usando gotas más pequeñas que las empleadas anteriormente, en experiencias similares, es decir más próximas a las utilizadas habitualmente en experiencias realizadas en túneles de viento.

Los resultados obtenidos muestran que la disminución del radio de las gotas, determina una

disminución de la temperatura de transición T^* , a partir de la cual la probabilidad de formarse cristales con orientaciones diferentes a la del sustrato es grande, pero que, ni la temperatura de transición, ni la orientación predominante en los nuevos cristales pueden relacionarse con las características estructurales de las acreciones obtenidas en túnel de viento.

Por otra parte, las réplicas de las acreciones formadas a partir de gotas que caen libremente sobre un sustrato, muestran también que existen diferencias fundamentalmente entre estas acreciones y las obtenidas en túnel de viento, no sólo con respecto a la frecuencia de formación de nuevos cristales sino también en lo que se refiere a la orientación de los mismos.

En consecuencia, los resultados actuales ponen en evidencia la importancia que tienen, en el proceso de formación de los granizos, la velocidad de impacto de las gotas sobre el sustrato y en general, la ventilación.

Para investigar los efectos de la velocidad de impacto sobre el proceso de acreción, actualmente se están preparando experiencias que permitirán estudiar la estructura cristalina de gotas que congelan sobre un sustrato luego de impactar con él a velocidades intermedias entre las usadas en túneles de viento (20 m/s) y las de caída libre (<1 m/s).

Agradecimientos: Los autores agradecen al Lic. E.A. Ceppi por su valiosa colaboración y al Lic. J.M. Caranti por su asesoramiento en la puesta a punto del montaje experimental.

La Lic. O.B. Nasello agradece al CONICET la beca de postgrada otorgada.

BIBLIOGRAFIA

- Bigg, E.K., 1953: The supercooling of water; Proc. Phys. Soc., 866, 688.
- Hallett, J., 1964: Experimental studies of crystallization of supercooled water; J. Atmos. Sci., 21, 671.
- Higuchi, K. y Josida, T., 1967: Crystallographic orientation of frozen droplets on ice surfaces; The physics of snow and ice; 1, 79.

- Jaccard, C., 1959: Single Crystal Growth; *Helv. Phys., Acta* 32, 89.
- Ketcham, W.M., y Hobbs, P.V., 1969: An experimental determination of the surface energies of ice; *Phil. Mag.*, 19, 1161.
- Kuhns, I.E. y Mason, B.J., 1968: The supercooling and freezing of small water droplets in air; *Proc. R. Soc.*, A 302, 437.
- Levi, L. y Aufdermaur, A.N., 1970: Crystallographic orientation and crystal size in cylindrical accretions of ice; *J. Atmos. Sci.*, 27, 443.
- Levi, L., Achával, E.M. de y Lubart, L., 1974: Structure of ice grown from droplet accretion and solidification process; *J. Crystal Growth*, 22, 303.
- Levi, L. y Prodi, F., 1978: Crystal size in ice grown by droplet accretion; *J. Atmos. Sci.*, 35, 2181.
- Macklin, W.C. y Rye, P.J., 1974: Crystallographic orientation distributions in accreted ice; *J. Atmos. Sci.*, 22, 452.
- Mason, B.J., Jayaratne, O.W. y Woods, J.D., 1963: An improved vibrating capillary device for producing uniform water droplets of 15 to 500 μm radius; *J. Scient. Instrum.*, 40, 247.
- May, K.R., 1950: The measurement of airborne droplets by the magnesium oxide method; *J. Scient. Instrum.*, 27, 128.
- Rye, P.J. y Macklin, W.C., 1973: Interpretation of crystallographic orientations in accreted ice; *J. Atmos. Sci.*, 30, 1421.
- Rye, P.J. y Macklin, W.C., 1975: Crystal size in accreted ice; *Quart. J.R. Met. Soc.*, 101, 207.