

Diss. ETH No. 29531

# Stress Generation and Fracture in Freezing Materials

*A thesis submitted to attain the degree of*  
DOCTOR OF SCIENCES OF ETH ZÜRICH  
(Dr. sc. ETH Zürich)

*presented by*  
**Dominic Gerber**  
*born on 08.04.1993*

*citizen of*  
Switzerland

*Master of Science ETH in Materials, ETH Zürich*

*accepted on the recommendation of*  
Prof. Dr. Eric R. Dufresne, supervisor  
Dr. Robert W. Style, supervisor  
Prof. Dr. Sylvain Deville, co-examiner  
Prof. Dr. André R. Studart, co-examiner

2023

# ABSTRACT

Freezing damage occurs in many fields ranging from cryopreservation of food and biological samples to the degradation of concrete infrastructure in the winter. Although studied for over 100 years, we are still not able to reliably predict when and how freezing damage will appear. Part of the reason for this is the misconception that all freezing damage arises through the expansion of water as it freezes. Instead in many situations, freezing damage is caused by *cryosuction*. This is the process where an ice crystal grows in a confinement but has access to a supply of unfrozen water. In fact, this is the only possible damage mechanism in the above mentioned 'open systems', where water flow is not constrained. Ultimately, cryosuction can build up a pressure of 1.1 MPa per degree of undercooling and progresses indefinitely as long as temperatures are below freezing and water is available.

The study of these cryosuction-induced stresses is the main topic of this thesis. Although heavily studied in theoretical works and with macroscopic experiments, the microscopic processes have barely been studied. Therefore, many important phenomena, which could explain the current limitations in predicting freezing damage, have gone unnoticed. Here, we developed new experimental setups to study the slowly evolving processes around an ice crystal caused by cryosuction with high spatial resolution.

Performing experiments, where ice is held in a temperature gradient in a simple channel geometry, we were able to study cryosuction occurring at the thin *premelted layer* at the surface of ice. By measuring the deformation of a small elastic layer placed on the wall of the channel, we were able to calculate the stresses exerted by the ice through traction force microscopy. This analysis revealed that ultimately the stresses tend to a stalling stress, which agrees with longstanding theoretical predictions. The rate at which this stalling stress is reached depends on many factors like the temperature gradient and the substrate's mechanical properties. This is because stress accumulation is limited by the slow transport of water to undercooled regions along the premelted layer.

We show that the dynamics of the cryosuction-induced stress buildup is drastically accelerated in polycrystalline ice. This is because of small liquid channels called *grain boundary grooves* in polycrystalline ice which remain unfrozen because of the surface tension of the ice-water interface. These grooves connect bulk unfrozen water to the premelted layers at cold temperatures, circumventing the slow transport along the premelted layer itself. They also explain some of the difficulties in predicting freezing stresses, as there is an intriguing variability in stress buildup, even between apparently similar grooves. A large portion of the observed grooves also move in an unpredictable manner. This affects the buildup of stresses, as they develop faster near moving grooves.

Ice growth can also be fed through the enclosing material itself if it is permeable to water. In this case, stresses build up through ice growth at the ice surface, where the moisture is dragged out of the surrounding material. This happens in many appearances of freezing damage in biological tissues like organs and food stuff. To study this, we used hydrogel filled cells to conduct controlled

## *Abstract*

freeze-fracture experiments. By tracing particles dispersed in the hydrogel, we were able to measure the displacements and strains present in the hydrogel as it breaks. We find that the desiccation and not the built-up pressure by the ice is what often breaks the surrounding material. Therefore freeze-fracture can be thought of similarly to drying fracture.

Our work consolidates long standing theoretical frameworks used to predict the stresses which can be exerted by freezing in open systems. The stalling stresses are well predicted by theory, however the occurrence of freezing damage is usually determined by the rate at which fresh water is transported to the growing ice crystal. With our newly developed method the pathways of cryosuction can be studied with high spatial resolution. This allowed us to uncover the peculiarities of the different pathways at the premelted layer, the grain boundary grooves or the enclosing material itself. Our results show how rich and complicated these mechanisms are and should be used in the future to improve our modeling and theoretical understanding of freezing damage.

## ZUSAMMENFASSUNG

Gefrierschäden treten in vielen Bereichen auf, von der Kryokonservierung von Lebensmitteln und biologischen Proben bis hin zu Schäden an Strassen und Gebäuden im Winter. Obwohl sie seit über 100 Jahren erforscht werden, sind wir immer noch nicht in der Lage, zuverlässig vorherzusagen, wann und wie Gefrierschäden auftreten werden. Ein Grund dafür ist die falsche Annahme, dass alle Frostschäden durch die Ausdehnung von Wasser beim Gefrieren entstehen. Stattdessen werden Gefrierschäden in vielen Situationen durch *Kryosuktion* verursacht. Dabei handelt es sich um einen Prozess, bei dem ein Eiskristall in einem begrenzten Raum wächst, aber Zugang zu nicht gefrorenem Wasser hat. In der Tat ist dies der einzige mögliche Schadensmechanismus in den oben genannten offenen Systemen", in denen der Wassertransport nicht eingeschränkt ist. Letztlich kann die Kryosuktion einen Druck von 1.1 MPa pro Grad Kelvin unter dem Gefrierpunkt aufbauen und schreitet unbegrenzt fort, solange die Temperatur unter dem Gefrierpunkt liegt und Wasser verfügbar ist.

Die Untersuchung dieser durch Kryosuktion verursachten Spannungen ist das Hauptthema dieser Arbeit. Obwohl sie in theoretischen Arbeiten und mit makroskopischen Experimenten eingehend untersucht wurden, sind die mikroskopischen Prozesse kaum erforscht worden. Daher sind viele wichtige Phänomene, die die derzeitigen Einschränkungen bei der Vorhersage von Gefrierschäden erklären könnten, unbemerkt geblieben. Hier haben wir neue Geräte entwickelt, um die sich langsam entwickelnden Prozesse um einen Eiskristall, die durch Kryosuktion verursacht werden, mit hoher Auflösung zu untersuchen.

Durch Experimente, bei denen Eis in einem Temperaturgradienten in einer einfachen Kanalgeometrie gehalten wird, konnten wir die Kryosuktion untersuchen, die an der dünnen ungefrorenen Schicht an der Oberfläche des Eises stattfindet. Durch die Messung der Verformung einer kleinen elastischen Schicht unter dem Eis konnten wir die vom Eis ausgeübten Spannungen mittels *traction force microscopy* berechnen. Diese Analyse ergab, dass die Spannungen letztlich zu einem Wert tendieren, der mit theoretischen Vorhersagen übereinstimmt. Die Geschwindigkeit, mit der diese Spannung erreicht wird, hängt jedoch von vielen Faktoren wie dem Temperaturgradienten und den mechanischen Eigenschaften des Substrats ab. Dies liegt daran, dass die Spannungsakkumulation durch den langsamen Transport von Wasser zu unterkühlten Regionen entlang der ungefrorenen Schicht begrenzt wird.

Wir zeigen, dass die Dynamik des kryosuktionsinduzierten Spannungsaufbaus in polykristallinem Eis drastisch beschleunigt wird. Der Grund dafür sind kleine Flüssigkeitskanäle, sogenannte *grain boundary grooves*, in polykristallinem Eis, die aufgrund der Oberflächenspannung der Eis-Wasser-Grenzfläche nicht gefrieren können. Diese Kanäle verbinden bei kalten Temperaturen ungefrorenes Wasser mit den ungefrorenen Schichten an der Oberfläche des Eises und umgehen so den langsamen Transport entlang der ungefrorenen Schicht selbst. Sie erklären auch einige der Schwierigkeiten bei der Vorhersage von Gefrierspannungen, da es eine faszinierende Variabilität im Spannungsaufbau gibt, selbst zwischen benachbarten Kanälen unter den gleichen Bedingun-

## Zusammenfassung

gen. Ein großer Teil der beobachteten Kanäle bewegt sich außerdem auf unvorhersehbare Weise. Dies wirkt sich auf den Aufbau von Spannungen aus, da diese sich in der Nähe von sich bewegendenden Kanälen schneller aufbauen.

Das Eiswachstum kann auch durch das umschließende Material selbst versorgt werden, wenn dieses wasserdurchlässig ist. In diesem Fall bauen sich die Spannungen durch Eiswachstum an der Eisoberfläche auf, wo die Feuchtigkeit aus dem umgebenden Material herausgezogen wird. Dies geschieht bei vielen Gefrierschäden in biologischen Geweben wie Organen und Lebensmitteln. Um dies zu untersuchen, haben wir mit Hydrogel gefüllte Zellen entwickelt, um kontrollierte Gefrierbruchversuche durchzuführen. Durch die Lokalisierung von im Hydrogel verteilten Partikeln konnten wir die Deformationen und Spannungen messen, die im Hydrogel auftreten, wenn es bricht. Wir stellen fest, dass es oft die Austrocknung und nicht der vom Eis aufgebaute Druck ist, der zum Materialversagen führt. Daher können Gefrierschäden ähnlich wie Trocknungsschäden betrachtet werden.

Unsere Arbeit konsolidiert den seit langem bestehenden theoretischen Rahmen zum Spannungsaufbau durch Kryosuktion. Entscheiden für das Auftreten von Gefrierschäden ist in der Regel die Geschwindigkeit, mit der Wasser zum wachsenden Eiskristall transportiert wird. Mit unserer neu entwickelten Methode können die Wege der Kryosuktion mit hoher räumlicher Auflösung untersucht werden. Dadurch konnten wir die Besonderheiten der verschiedenen Pfade in der ungefrorenen Schicht, den *grain boundary grooves* oder dem umschließenden Material selbst untersuchen. Unsere Ergebnisse zeigen, wie reichhaltig und kompliziert diese Mechanismen sind, was in Zukunft zur Verbesserung der Modellierung und Theorie von Gefrierschäden genutzt werden sollte.