

UNIVERSIDAD NACIONAL DE ROSARIO  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, INGENIERIA Y AGRIMENSURA

I.S.S.N. 03260690

# CUADERNOS

DEL

INSTITUTO DE MATEMATICA "BEPPO LEVI"

## **IV SEMINARIO SOBRE PROBLEMAS DE FRONTERA LIBRE Y SUS APLICACIONES**

D. A. Tarzia (Editor)

Rosario, 14 al 18 de diciembre de 1992

**23**

Rosario - República Argentina  
1993

# INDICE

PREFACIO	pág. ii—x
J.C. REGINATO — D.A. TARZIA, "Free boundary models for root growth of crops"	pág. 1—26
E. PARDO, "Modelado térmico de soldaduras GMA"	pág. 27—33
M.K. KORTEN, "Fronteras libres en soluciones de la ecuación $u_t = \Delta(u-1)_+$ "	pág. 35—37
M.C. SANZIEL — D.A. TARZIA, "Problemas con multifases"	pág. 39—51
L.T. VILLA, "Modelos de frontera libre—móvil en sistemas de difusión reacción química gas—sólido"	pág. 53—71
L.R. BERRONE—G.G. GARGUICHEVICH, "Sobre un problema estacionario de Stefan con fuente de energía"	pág. 73—80
J.I. ETCHEVERRY, "Análisis de modelos de ablación de polímeros"	pág. 81—92
V.A. KUZ, "Dynamic study of evaporation of droplets"	pág. 93—102
D.F. DELMASTRO — A. CLAUSSE, "Oscilaciones de frontera de entalpía en flujos de dos fases"	pág. 103—119
CONTENIDO de la Serie Cuadern. Inst. Mat. Beppo Levi	pág. 121

# PREFACIO

Dado el notable desarrollo que el tema ha experimentado en los últimos años (ver Anexo I), el *Departamento de Matemática de la Facultad de Ciencias Empresariales de la Universidad Austral* y el *Programa de Matemática Pura y Aplicada de Rosario*, PROMAR (CONICET—UNR), que se desarrolla en el *Instituto de Matemática "Beppo Levi"* de la Facultad de Ciencias Exactas, Ingeniería y Agrimensura de la Universidad Nacional de Rosario, emprendieron, a través del proyecto de investigación y desarrollo "*Problemas de Frontera Libre de la Física Matemática*", la organización del interdisciplinario *IV Seminario sobre Problemas de Frontera Libre y sus Aplicaciones*, realizado en la ciudad de Rosario (Argentina) durante el período del 14 al 18 de diciembre de 1992.

El Comité Organizador estuvo compuesto por H. R. BERTORELLO (FAMAF, Córdoba), J. E. BOUILLET (IAM y UBA, Buenos Aires), E. A. GARCIA (CNEA, Buenos Aires), D. A. TARZIA (UA y PROMAR, Rosario) (Coordinador) y L. T. VILLA (UNSa, Salta).

La Secretaría estuvo a cargo de L. R. BERRONE (Coordinador), A. BRIOZZO, G. G. GARGUICHEVICH, P. R. MARANGUNIC, M. F. NATALE y M. C. SANZIEL.

Este Seminario ha sido realizado, en parte, gracias a un subsidio que a tal efecto otorgó el CONICET y la Fundación Antorchas. Además, se contó con la ayuda de las siguientes Instituciones Auspiciantes : AMCA (Asociación Argentina de Mecánica Computacional) y CAMAT (Comité Argentino de Transferencia de Calor y Materia).

Además colaboraron las siguientes entidades : CIDCA (CIC—CONICET—UNLP), La Plata; CNEA (Centro Atómico Bariloche), Bariloche; CNEA (sede Constituyentes), Buenos Aires; Courant Institute of Mathematics, New York; FAMAF (UNC), Córdoba; FCEFQ (UNRC), Río Cuarto; FCEyN (UBA), Buenos Aires; IAM (CONICET), Buenos Aires; IFLYSIB (UNLP—CONICET—CIC); INIQUI (CONICET—UNSa), Salta; INTEC (CONICET—UNL), Santa Fe; INTEMA (UNMP), Mar del Plata; Princeton Institute for Advanced Study, Princeton; Universidad Católica de Chile, Santiago de Chile.

En el Seminario participaron 46 personas provenientes de 12 ciudades argentinas y 4 extranjeras (ver Anexo II — Lista de Participantes).

Los objetivos del Seminario fueron :

- 1) Gestar un *encuentro bianual/trianual* de las personas y grupos que trabajan en problemas de frontera libre, en particular, en el problema de Stefan (cambio de fase) en el país, a fin de provocar una *útil interacción* entre los mismos.
- 2) Despertar el interés y el acercamiento de jóvenes graduados en Matemática, Física, Ingeniería Química y ramas afines y, de esta manera, contribuir a la *formación de recursos humanos*, no limitando el encuentro sólo a una reunión de especialistas que se comunican las últimas novedades en la materia.

Esta cuarta edición del Seminario estuvo constituida por conferencias sobre aspectos básicos del tema y conferencias referidas a las aplicaciones (ver Anexo III—Programa). En años sucesivos, los temas versarán sobre aspectos más específicos y complejos, ya sea desde un punto de vista teórico o numérico (no tratados en Seminarios anteriores) y los principios teóricos irán paulatinamente dando lugar a las aplicaciones.

Para finalizar, quiero dejar constancia de mi sincero agradecimiento a los profesores encargados de la redacción de estas notas como asimismo a todas aquellas personas e Instituciones que de una manera u otra han colaborado para el éxito del Seminario.

Domingo Alberto TARZIA

Compilador

Rosario, Agosto 1993.

# ANEXO I

## PROBLEMAS DE FRONTERA LIBRE

Los problemas de frontera libre son aquellos problemas de contorno donde interviene además una incógnita (la "frontera libre") que separa dos o más regiones, y sobre la cual se conocen datos que dependen del modelo analizado. Según el número de dimensiones del espacio, en lugar de una superficie de separación se podrá tener una curva o un número finito de puntos.

Un ejemplo típico es el problema de Stefan (o problema de cambio de fase), que estudia la temperatura en el espacio ocupado por dos fases de un cuerpo, generalmente una fase sólida y una líquida (por ej. hielo y agua en procesos de fusión o solidificación). Las funciones que representan las temperaturas de las dos fases satisfacen las correspondientes ecuaciones del calor. Sobre la superficie de separación, que puede variar en el tiempo y que se encuentra a temperatura constante, se impone una condición adicional que surge del principio de conservación de la energía. El interés y la dificultad del problema se debe a la presencia de dicha frontera libre, cuya determinación es de fundamental importancia en la práctica.

Otros ejemplos son :

- problemas de hidráulica, por ej. el del dique poroso, donde una superficie desconocida separa la zona seca de la zona húmeda;
- el problema del obstáculo, donde hay una zona de contacto entre el obstáculo y la configuración de equilibrio de la cuerda o membrana elástica;
- problemas de difusión-reacción gas-sólido en Ingeniería Química, donde la superficie incógnita separa la región del sólido ya atacada de la todavía no atacada;
- problemas de elasto-plasticidad, problemas térmicos con pared semi-permeable, semiconductores bajo una unión P-N, problemas en medios porosos, problemas de mecánica de los fluidos, etc.

Entre las múltiples aplicaciones de estos problemas se pueden mencionar :

electropintura; envenenamiento y regeneración de catalizadores; combustión de sólidos; solidificación de aleaciones binarias; soldadura de metales; colada continua del acero; congelación de alimentos en la industria frigorífica; almacenamiento de energía térmica de origen solar por cambio de fase; oxidación del zirconio y fusión del dióxido de uranio en reactores nucleares, en caso de accidentes; procesos de ablación térmica; difusión-consumo de oxígeno en tejidos vivos, para el tratamiento médico de tumores mediante la aplicación de radiaciones; problemas de control óptimo ligados a procesos con cambio de fase; solidificación de suelos húmedos; derretimiento de glaciares; crecimiento de raíces de cultivo; etc.

El avance considerable que se ha obtenido en el desarrollo teórico de estos temas a nivel nacional, y sus variadas aplicaciones industriales que se encuentran en etapa inicial, impulsan la realización de este IV Seminario, prosiguiendo la línea de los ya concretados I y II Seminario sobre el Problema de Stefan y sus Aplicaciones (Rosario, 4-8/7/83 y 13-17/10/86, respectivamente) y III Seminario sobre Problemas de Frontera Libre y sus Aplicaciones (Rosario, 11-15/10/1988). El material correspondiente a los tres Seminarios anteriores ha sido publicado en la colección CUADERNOS del Instituto de Matemática "Beppo Levi", números 11, 12, 13, 14, 17 y 18.

## ANEXO II

### LISTA DE PARTICIPANTES

- Carlos M. ALMIRON, Fac. de Ciencias Exactas y Naturales, Univ. Nac. del Nordeste, 9 de julio 1949, 3400 Corrientes (Argentina).
- Laura ARAGONE, PROMAR (CONICET-UNR), Instituto de Matemática "B. Levi", Av. Pellegrini 250, 2000 Rosario (Argentina).
- Oscar ARES, Fac. de Ingeniería y Ciencias Económico-Sociales, Av. 25 de Mayo 384, 5730 Villa Mercedes (Argentina).

- Lucio R. BERRONE, PROMAR (CONICET–UNR), Instituto de Matemática "B. Levi", Av. Pellegrini 250, 2000 Rosario (Argentina).
- Mónica BOCCO, FCA, Univ. Nac. de Córdoba, Ciudad Universitaria, Valparaíso y R. Martínez, Casilla de Correo 509, 5000 Córdoba (Argentina).
- Julio E. BOUILLET, Instituto Argentino de Matemática, Viamonte 1636, 1er Cuerpo, 1055 Buenos Aires (Argentina).
- Dirce BRACCIALARGHE, Depto Matemática, Fac. de Ciencias Exactas, Ing. y Agrim., Av. Pellegrini 250, 2000 Rosario (Argentina).
- Adriana BRIOZZO, Depto Matemática, FCE, Univ. Austral, Paraguay 1950, 2000 Rosario (Argentina).
- Carlos CABEZAS, Depto Matemática, Univ. de Concepción de Chile, Casilla 3–C, Concepción (Chile).
- Luis A. CAFFARELLI, Princeton Institute for Advanced Study, School of Mathematics, Olden Line, Princeton, N. J. 08540 ( U.S.A.).
- Darío F. DELMASTRO, Centro Atómico Bariloche, 8400 San Carlos de Bariloche (Argentina).
- Silvia DI MARCO, PROMAR (CONICET–UNR), Instituto de Matemática "B. Levi", Av. Pellegrini 250, 2000 Rosario (Argentina).
- Rodolfo M. DUELLI, Fac. de Ingeniería, Univ. Nac. de Río Cuarto, Ciudad Universitaria, Ruta 36, km 601, 5800 Río Cuarto (Argentina).
- María DZIOBA, Depto Matemática, Fac. Cs. Ex. Fco. Qcas., Univ. Nac. de Río Cuarto, Ciudad Universitaria, Enlace rutas 8 y 36, km 603, 5800 Río Cuarto (Argentina).
- Manuel ELGUETA, Univ. Católica de Chile, Cardenal Neumann 1016, Santiago de Chile (Chile).
- Javier ETCHEVERRY, Instituto Argentino de Matemática, Viamonte 1636, 1er Cuerpo, 1055 Buenos Aires (Argentina).
- Daniel FELIZZIA, Fac. de Ingeniería y Ciencias Económico-Sociales, Av. 25 de Mayo 384, 5730 Villa Mercedes (Argentina).
- Mónica A. FUSTER, Depto Matemática, Univ. Nac. del Sur, Av. Alem 1253, 8000

Bahía Blanca (Argentina).

- Irene MARTINEZ GAMBA, Courant Institute of Mathematics, New York University, 251 Mercer Street, 10012 New York ( U.S.A.).
- Eduardo E. GARCIA, Depto Combustibles Nucleares, CNEA, Av. del Libertador 8250, 1429 Buenos Aires (Argentina).
- Graciela G. GARGUICHEVICH, Depto Matemática, FCE, Univ. Austral, Paraguay 1950, 2000 Rosario (Argentina); y PROMAR (CONICET—UNR), Instituto de Matemática "B. Levi", Av. Pellegrini 250, 2000 Rosario (Argentina).
- Adriana GONZALEZ, Depto Matemática, Fac. Cs. Ex. Fco. Qcas., Univ. Nac. de Río Cuarto, Ciudad Universitaria, Enlace rutas 8 y 36, km 603, 5800 Río Cuarto (Argentina).
- Roberto GONZALEZ, PROMAR (CONICET—UNR), Instituto de Matemática "B. Levi", Av. Pellegrini 250, 2000 Rosario (Argentina).
- Marianne KORTEN, Instituto Argentino de Matemática, Viamonte 1636, 1er Cuerpo, 1055 Buenos Aires (Argentina).
- Víctor A. KUZ, IFLYSIB (UNLP—CONICET—CIC), Calle 59 No. 789, Casilla de Correo 565, 1900 La Plata (Argentina).
- Enrique LAMI DOZO, Instituto Argentino de Matemática, Viamonte 1636, 1er Cuerpo, 1055 Buenos Aires (Argentina).
- Claudia LEDERMAN, Instituto Argentino de Matemática, Viamonte 1636, 1er Cuerpo, 1055 Buenos Aires (Argentina).
- René LETELIER ALBORNOZ, Depto Matemática, Univ. de Concepción de Chile, Casilla 3—C, Concepción (Chile).
- Pedro R. MARANGUNIC, PROMAR (CONICET—UNR), Instituto de Matemática "B. Levi", Av. Pellegrini 250, 2000 Rosario (Argentina).
- Rodolfo H. MASCHERONI, CIDCA, Calle 47 y 116, 1900 La Plata (Argentina).
- Ma. Fernanda NATALE, Depto Matemática, FCE, Univ. Austral, Paraguay 1950, 2000 Rosario (Argentina).
- Javier OCHOA, PINMATE, Depto de Industrias, Fac. de Ciencias Exactas y Naturales, Univ. de Buenos Aires, Ciudad Universitaria, Pabellón 1, 1428 Buenos Aires



(Argentina).

- Enrique PARDO, INTEMA, Fac. de Ingeniería, Univ. Nac. de Mar del Plata, Av. Juan B. Justo 4302, 7600 Mar del Plata (Argentina).
- Ricardo J. PIGNOL, Depto Matemática, Univ. Nac. del Sur, Av. Alem 1253, 8000 Bahía Blanca (Argentina).
- Elvio A. PILOTTA, FAMAF, Univ. Nac. de Córdoba, Ciudad Universitaria, Valparaiso y R. Martinez, 5000 Córdoba (Argentina).
- Rosa PIOTRKOWSKI, Depto Combustibles Nucleares, CNEA, Av. del Libertador 8250, 1429 Buenos Aires (Argentina).
- Juan C. REGINATO, Depto Física, Fac. Cs. Ex. Fco. Qcas., Univ. Nac. de Río Cuarto, Ciudad Universitaria, Enlace rutas 8 y 36, km 603, 5800 Río Cuarto (Argentina).
- Julio ROSSI, Depto Matemática, Fac. de Ciencias Exactas y Naturales, Univ. de Buenos Aires, Ciudad Universitaria, Pabellón 1, 1428 Buenos Aires (Argentina).
- Ma. Cristina SANZIEL, PROMAR (CONICET–UNR), Instituto de Matemática "B. Levi", Av. Pellegrini 250, 2000 Rosario (Argentina).
- Mario STORTI, INTEC, Guemes 3450, 3000 Santa Fe (Argentina).
- Domingo A. TARZIA, Depto Matemática, FCE, Univ. Austral, Paraguay 1950, 2000 Rosario (Argentina); y PROMAR (CONICET–UNR), Instituto de Matemática "B. Levi", Av. Pellegrini 250, 2000 Rosario (Argentina).
- Mabel TIDBALL, PROMAR (CONICET–UNR), Instituto de Matemática "B. Levi", Av. Pellegrini 250, 2000 Rosario (Argentina).
- Cristina V. TURNER, FAMAF, Univ. Nac. de Córdoba, Ciudad Universitaria, Valparaiso y R. Martinez, 5000 Córdoba (Argentina).
- Ma. Alejandra VALENZUELA, PROMAR (CONICET–UNR), Instituto de Matemática "B. Levi", Av. Pellegrini 250, 2000 Rosario (Argentina).
- Francisco E. VARELA, INIFTA, Diagonal 113 y 64, Suc. 4 Casilla de Correo 16, 1900 La Plata (Argentina).
- Luis T. VILLA, INIQUI (CONICET–UNSa), Fac. de Ciencias Tecnológicas, Univ. Nac. de Salta, Buenos Aires 177, 4400 Salta (Argentina).

# ANEXO III

## PROGRAMA DEL SEMINARIO

Lunes 14 de Diciembre

- J. C. Reginato " Modelos de frontera libre para el crecimiento de raíces de cultivo ".
- D. A. Tarzia " Aspectos matemáticos de modelos de frontera libre para el crecimiento de raíces de cultivo ".
- E. Pardo " Modelado térmico de soldaduras GMA ".

Martes 15 de Diciembre

- L. R. Berrone " Rango temporal de validez de modelos que involucran a la ecuación del calor-difusión ".
- M. K. Kortzen " Fronteras Libres en soluciones de la ecuación  $v_t = \Delta(v - 1)_+$  ".
- I. Martinez Gamba " Sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias que admiten ondas de choque ".
- L. T. Villa " Modelos de frontera libre-móvil en sistemas de difusión-reacción química gas-sólido ".
- J. E. Bouillet " Fronteras libres en ecuaciones de conducción con coeficientes discontinuos ".
- L. A. Caffarelli " Problemas de frontera libre de evolución ".

## Miércoles 16 de Diciembre

- D. A. Tarzia " Análisis numérico de problemas elípticos mixtos para obtener un caso estacionario del problema de Stefan a dos fases".
- G. G. Garguichevich " Sobre un problema estacionario de Stefan con fuente de energía".
- M. Elgueta " Localización de soluciones de un problema de Stefan a una fase".
- C. Lederman " Un problema de frontera libre de elasticidad".

## Jueves 17 de Diciembre

- J. J. Etcheverry " Ablación de polímeros mediante láser".
- M. Storti " Modelización numérica de fenómenos de ablación como un problema de Stefan a dos fases".
- C. V. Turner " El problema de Stefan para un líquido sobreenfriado".
- M. C. Sanziel " Problemas con multifases".
- E. García " Interacción de materiales durante transitorios a altas temperaturas: argumentos en contra del uso de la constante de velocidad parabólica".
- R. Piotrkowski " Modelización de interacciones eutécticas sólido-sólido. Aplicación de los sistemas Zry-Inconel y Zry-acero inoxidable".

## Viernes 18 de Diciembre

- E. Lami Dozo " Sobre la plasticidad con endurecimiento".
- R. Mascheroni " Transferencia de calor con cambio de fase en sistemas multidimensionales: Uso de factores de forma- Métodos aproximados".
- V. Kuz " Fluído-dinámica de la evaporación de gotas".
- D. F. Delmastro " Oscilaciones de frontera de entalpía en flujos a dos fases".

## **Free boundary models for root growth of crops**

**J.C. Reginato (\*) - D.A. Tarzia (\*\*)**

**(\*) Department of Chemistry-Physics, Sciences Faculty, National University of Río Cuarto, University Campus, Rutas 8, km. 601, (5800) Río Cuarto, Argentina.**

**(\*\*) Department of Mathematics, Management Sciences Faculty, University Austral, Paraguay 1950, (2000) Rosario, Argentina and  
PROMAR (CONICET, UNR), Institute of Mathematics "Beppo Levi", Avda. Pellegrini 250, (2000) Rosario, Argentina.**

### **ABSTRACT**

A model for root growth through a free boundary problems is studied. The effects resulting from differences in nutrient availability and transport of one only mobile or one only relatively immobile ion between the root surface and the rhizosphere produced by a absorption Michaelis-Menten for low and high concentrations are studied. The model equations are solved by two methods: the quasi-stationary method and the balance integral method. The numerical solutions are used to compute radial root growth. Curves of nutrient concentration at the root-soil interface vs. root radius as well as curves representing root radius vs. time as a function of some relevant parameters of system soil-plant are plotted. Theoretical results for radial root growth in the range of low and high concentrations are showed by the two methods, providing a more detailed information the balance integral method.

### **INTRODUCTION**

One of the methods for studying the nutrient uptake by plant roots, which can be a satisfactory method of modelling the plant-root system is by use of the partial differential equation for convective and diffusive flow to a root, and simulation models

for nutrient uptake have frequently been used in the evaluation of the effect of soil and root characteristics on nutrient uptake (Nye and Marriott [1]; Claassen and Barber [2]; Cushman [3,4,5]). These models have only considered nutrient uptake and have supposed an exponential root growth, no taking into account effects of coupling between nutrient transport and root growth. The goal of the present communication is to compute the root radius  $s(t)$  as a function of  $t$  and the interface concentration  $C(s(t),t)$  as a function of  $s(t)$  through the quasi-stationary and the balance integral methods with a constant nutrient concentration condition on rhizosphere border for relatively immobile ions and a null flux condition on rhizosphere border valid for mobile ions, in order to estimate the effects of different parameters on root growth for low and high concentrations (not saline conditions).

Because of the rather complicated scenario of the plant-root system, as a first step toward achieving some understanding of the physical and chemical processes involved, and idealized one-dimension diffusion-convection ion transport and radial root growth model was chosen for this study. As described for us (Reginato, Tarzia and Cantero [6,7]) is assumed a vertical cylindrical root emersed in a porous homogeneous and isotropic medium (the soil). Moisture, temperature, and light conditions are assumed maintained at a steady state. Nutrient uptake is assumed occurs at the root absorption zone, and the root hairs are not considered in the present model. The rate of uptake can be described by a Michaelis Menten equation, and the rate of influx at infinite concentration ( $J_m$ ) and the Michaelis Menten constant ( $K_m$ ) are independent of the flux velocity of soil solution at the root ( $v_0$ ). The nutrient transport occurs via convection and diffusion in the radial direction only (the latter takes place in soil solution phase only). The diffusion coefficient ( $D$ ) and the buffer power ( $b$ ) are assumed independent of nutrient concentration which implies that there is a linear relation between  $C$  and  $C_1$ , where  $C$  is the total diffusible ion concentration and  $C_1$  is the ion concentration in soil solution. No allowance for a change in  $J_m$ ,  $K_m$ , or  $E$  (efflux) with age is made. Also is assumed that the coefficient diffusion is independent of the flux, and the convective velocity of water at root surface is not affected by nutrient concentration. Production or depletion of nutrient by microbial or

other activity is considered null, and owing to the proposed model not taking into account the energy balance implicit in the root metabolism, we assumed that the nutrient taken up is totally available for root growth. Actually, only a fraction is available for root growth and the remaining nutrient is available for shoot growth. So, we arrive to only qualitative conclusions.

## FREE BOUNDARY MODELS AND GOVERNING EQUATIONS

From now on, we shall denote  $C_1$  by  $C$  for convenience in the notation. Taking into account the idea of the model used for the shrinking core problem for noncatalytic gas-solid reactions (Wen [8], Tarzia and Villa [9]), we propose to couple the nutrient transport and the root growth through a free boundary problem (An extensive bibliography for moving and free boundary problems for the heat-diffusion equation is given in Tarzia [10]). The governing equations for convective and diffusive transport of nutrient to the root (Cushman [4]) as well as the governing equations for root growth at the root-soil interface are given in the following free boundary problem to one phase (the soil) (Stefan [11]; Lamé and Clayperon [12]; Carslaw and Jaeger [13]; Crank [14,15]; Tarzia [16]) (In order to simplify the model, without loss of generality, radial growth in cylindrical coordinates is considered) by:

$$\text{i) } DC_{rr} + D(1+\epsilon)\frac{C_r}{r} = C_t, \quad s(t) < r < R, \quad 0 < t < T$$

$$\text{ii) } C(r,0) = \phi(r), \quad s_0 < r < R$$

$$\text{(1) iii) } C(R,t) = C_\infty, \quad \text{or} \quad \text{iv) } -DbC_r(R,t) + v_0C(r,t) = 0, \quad 0 < t < T$$

$$\text{v) } DbC_r(s(t),t) + v_0C(s(t),t) = \frac{kC(s(t),t)}{1 + \frac{J_m}{kC(s(t),t)}} - E = aC(s(t),t)\dot{s}(t), \quad 0 < t < T$$

$$\text{vi) } s(0) = s_0, \quad 0 < s_0 < R$$

where:  $C_{rr} = \frac{\partial^2 C}{\partial r^2}$ ,  $C_r = \frac{\partial C}{\partial r}$ ,  $C_t = \frac{\partial C}{\partial t}$ ,  $r$  is the position coordinate,  $t$  the time, and  $T$  is the time for which the solution exists. Equation i) represents a simple application of the principle of conservation of mass (in soil) under steady moisture conditions with the nutrient flux consisting of two components (diffusive and convective) (Cushman, [4]); Equation ii) is the initial concentration profile; Equation iii) is the boundary condition on the rhizosphere radius taking into constant concentration for relatively immobile ions; Equation iv) is the boundary condition of total flux nul which take into account inter-root competition, which is a more realistic condition when the more mobile nutrients are considered (can input ions but no water); Equation v) representing the mass nutrient balance conditions at the soil-root interface, where  $DbC_r(s(t),t)+v_oC(s(t),t)$  is the total flux arriving to root,  $kC(s(t),t)/(1+kC(s(t),t)/J_m)$  is the influx owing to absorption kinetics and  $E$  is a constant efflux; Equation vi) is the initial condition for the free boundary  $s(t)$ ;  $\dot{s}(t) = ds(t)/dt$  is the rate of radial root growth;  $a$  is a stoichiometric coefficient;  $R$  is the rhizosphere radius, and  $s_o$  is the initial root radius. The parameter  $\epsilon$  is given by  $\epsilon = v_o s_o / Db$  and  $\phi(r)$  is the initial concentration profile.

A schematic diagram of model is shown by the Figure 1

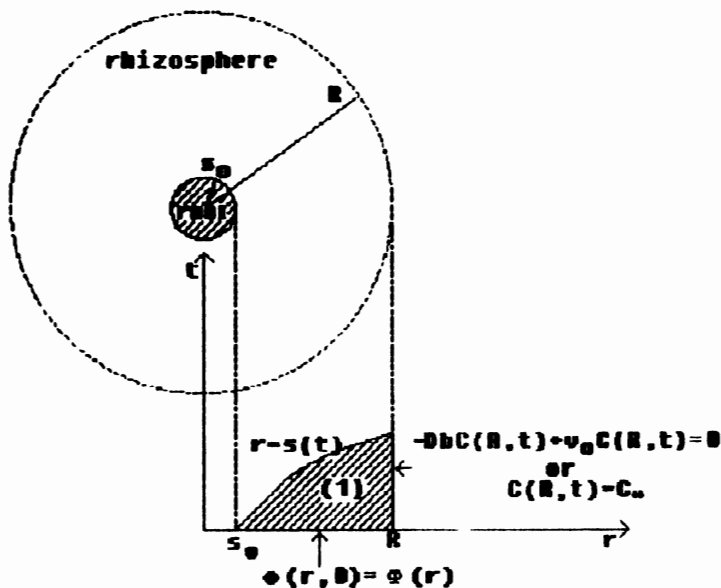


Figure 1.

*The free boundary model*

*The boundary condition*

$$DbC_r(R,t) + v_o C(R,t) = 0$$

*is valid for mobile ions. The*

*condition  $C(R,t) = C_\infty$  is the*

*boundary condition for*

*relatively immobile ions.*

The two free boundary conditions (1-iv) can be written by:

$$(2) \quad C_r(s(t),t) = g(C(s(t),t)) , \quad t > 0$$

$$(3) \quad \dot{s}(t) = f(C(s(t),t)) , \quad t > 0$$

where functions  $g$  and  $f$  are given by:

$$(4) \quad g(C) = \frac{1}{Db} \left[ \left( \frac{k}{1 + \frac{kC}{J_m}} - v_o \right) C - E \right]$$

$$(5) \quad f(C) = \frac{1}{a} \left[ \frac{k}{1 + \frac{kC}{J_m}} - \frac{E}{C} \right]$$

which satisfy the following properties:

$$(6) \quad g(C) > 0 \Leftrightarrow C_m^- = \frac{-J_m + \delta^2(J_m - E) - d}{2k} < C < C_m^+ = \frac{-J_m + \delta^2(J_m - E) + d}{2k}$$

$$\text{where } d = \sqrt{[-J_m + \delta^2(J_m - E)]^2 - 4\delta^2 J_m E}$$

with the hypothesis:  $\delta^2 = \frac{k}{v_o} > 1$ ,  $\frac{E}{J_m} < \left(1 - \frac{1}{\delta^2}\right)^2$ , and

$$(7) \quad f(C) > 0 \Leftrightarrow C > C_p = \frac{E}{k \left[1 - \frac{E}{J_m}\right]}$$

with the hypothesis  $\frac{E}{J_m} < 1$

In order to solve the problem (1) are applied the quasistationary (Stefan [11]; Crank [14,15]; Reginato, Tarzia and Cantero [6,7]) and balance integral (Goodman [17,18]; Reginato and Tarzia [19]) methods.



## QUASISTATIONARY METHOD

Firstly is applied the quasistationary method for **RELATIVELY IMMOBILE IONS FOR LOW CONCENTRATIONS** ( $K^+$ , potassium, phosphorum) (the absorption kinetics is approximated by  $kC/(1+kC/J_m) \sim kC$  which is a normal situation found at field for these type of ions).

Now, functions  $g$  and  $f$  can be approximate by:

$$(8) \quad g(C) = \frac{1}{Db} [(k - v_0)C - E]$$

$$(9) \quad f(C) = \frac{1}{a} \left[ k - \frac{E}{C} \right]$$

and verifies the following properties:

$$(10) \quad g(C) > 0 \Leftrightarrow C > C_m = \frac{E}{(k - v_0)}, \quad (C_m > C_p)$$

$$(11) \quad f(C) > 0 \Leftrightarrow C > C_p = \frac{E}{k}$$

i.e,  $C_p$  is the threshold ion concentration above which root growth is possible.

The quasistationary method assumes that the soil solution concentration is that corresponding to the stationary case in the interval  $(s(t), R)$ . Thus is solved the equation  $DC_{rr} + D(1+\epsilon)C_r/r = 0$ ,  $s(t) < r < R$ ,  $0 < t < T$  with the conditions (1-ii,iii,vi, and v with the approximation  $J \sim kC$ ).

For this case, the solution of problem (1) is given by:

$$(12) \quad C(r,t) = \beta(t) - \frac{\alpha(t)}{r^\epsilon}, \quad s(t) < r < R, t > 0$$

where:

$$\alpha(t) = \left[ \frac{1}{Db} \right] \frac{[(k - v_0)C_\infty - E]}{\frac{\epsilon}{s(t)^{1+\epsilon}} + \frac{(k - v_0)}{Db} \left[ \frac{1}{s(t)^\epsilon} - \frac{1}{R^\epsilon} \right]},$$

$$\beta(t) = C_{\infty} + \frac{\alpha(t)}{R^{\epsilon}},$$

$$\Phi(r) = C_{\infty} - \frac{[(k - v_0)C_{\infty} - E]}{\frac{v_0}{s_0^{\epsilon}} + (k - v_0)\left[\frac{1}{s_0^{\epsilon}} - \frac{1}{R^{\epsilon}}\right]} \left[\frac{1}{r^{\epsilon}} - \frac{1}{R^{\epsilon}}\right].$$

and  $s(t)$  is the unique solution of the following Cauchy problem:

$$(13) \quad \dot{s}(t) = F(s(t)), \quad s(0) = s_0 \in (0, R), \quad t > 0$$

with:

$$F(s) = \frac{k}{\alpha} [1 - \alpha_3 H(s)]$$

$$H(s) = \frac{[1 + \alpha_2 G(s)]}{[1 + \alpha_1 G(s)]}, \quad G(s) = s \left[1 - \left(\frac{s}{R}\right)^{\epsilon}\right]$$

$$\alpha_1 = \frac{E}{v_0 s_0 C_{\infty}} > 0, \quad \alpha_2 = \frac{(k - v_0)}{v_0 s_0} > 0, \quad \alpha_3 = \frac{E}{k C_{\infty}} = \frac{C_p}{C_{\infty}} > 0$$

Therefore, we obtain, after some elementary manipulations, that the interface concentration is given by the following expression:

$$(14) \quad C(s(t), t) = \frac{C_{\infty}}{H(s(t))} (= C(s(t))), \quad t > 0$$

that is, the interface concentration does not depend explicitly on variable  $t$ .

The solution of Cauchy problem is computed numerically by the Runge-Kutta method for ordinary differential equations. Figures 2 and 3 represents some results for the interface concentration  $C(s(t), t)$  vs.  $s$  and the interface position  $s(t)$  vs.  $t$  respectively as a function of the absorption power  $k$ .

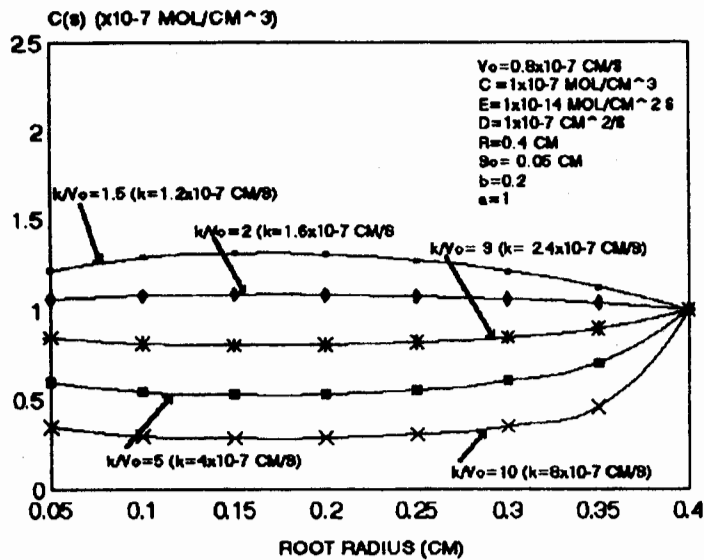


Figure 2.  
Interface concentration  $C(s)$  vs. root radius  $s$  as a function of absorption power  $k$  through the quasistationary method for relatively immobile ions for low concentrations.

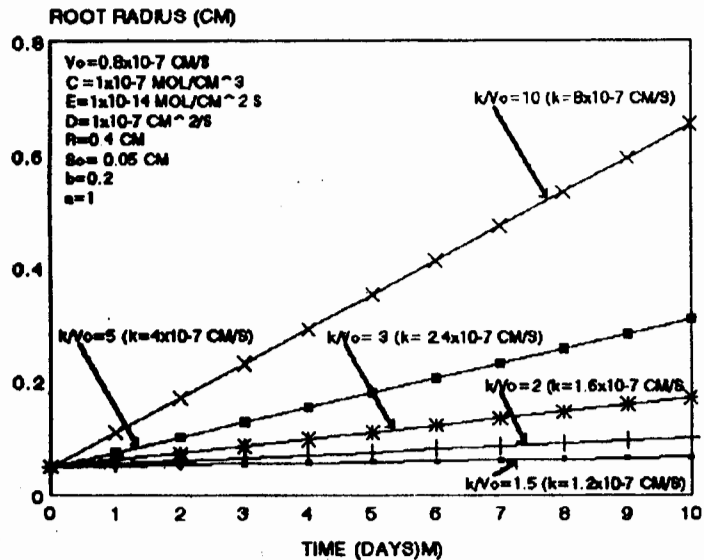


Figure 3.  
Root radius  $s(t)$  vs. time as a function of absorption power  $k$  through the quasistationary method for relatively immobile ions for low concentrations.

From the results of figures 2 and 3 we deduce that if the ratio  $k/v_0$  is small (e.g.: 1.5,2) accumulation of nutrient is produced in the interface root-soil, then there is counterdiffusion and the root growth is low. On the other hand, for large values of  $k/v_0$  (e.g.: 10) the root growth is fast and the counterdiffusion is null. The limit value of  $k/v_0$  which produces the counterdiffusion effect depends on the remaining parameters.

Let  $\gamma$  be the parameter defined by  $\gamma = E/[(k - v_0) C_{\infty}]$  ( $=\alpha_1/\alpha_2$ ), can be

demonstrated that:

i)  $\gamma = E/[(k - v_o) C_{\infty}] < 1$  implies that  $C(s(t),t)$  has a minimum value because the absorption power  $k$  is large with respect to  $v_o$  and there is no counterdiffusion;

ii)  $\gamma = E/[(k - v_o) C_{\infty}] < 1$  implies that  $C(s(t),t)$  is constant;

iii)  $\gamma = E/[(k - v_o) C_{\infty}] > 1$  implies that  $C(s(t),t)$  has a maximum value because  $k$  is small and the root can not absorb all the arriving nutrient and there is a counterdiffusion effect. These results agree with Cushman's conclusions [5].

Moreover, it can be demonstrated that:

$$(15) \quad \frac{1}{\alpha_3} \geq \frac{1 + \alpha_2 R}{1 + \alpha_1 R} \Rightarrow \dot{s}(t) > 0$$

A more detailed information can be found in Reginato, Tarzia and Cantero [6].

For *RELATIVELY IMMOBILE IONS FOR HIGH CONCENTRATIONS* ( $J \sim J_m$ )

functions  $g$  and  $f$  are given by:

$$(16) \quad g(C) = \frac{1}{Db} [J_m - E - v_o C]$$

$$(17) \quad f(C) = \frac{J_m - E}{a} \left[ \frac{1}{C} \right]$$

which satisfy the following properties:

$$(18) \quad g(C) > 0 \Leftrightarrow C < C_q = \frac{J_m - E}{v_o}$$

$$(19) \quad f(C) > 0, \quad \forall C > 0$$

and, solution of problem (1) is given by Eq. (12) with:

$$\alpha(t) = \frac{R^\epsilon \left[ \frac{J_m - E}{v_o} - C_{\infty} \right]}{1 - \left[ \left( \frac{R}{s(t)} \right)^\epsilon \left( 1 - \frac{s_o}{s(t)} \right) \right]},$$

$$\beta(t) = C_{\infty} + \frac{\alpha(t)}{R^{\epsilon}},$$

$$\Phi(r) = C_{\infty} + \left[ \frac{J_m - E}{v_0} - C_{\infty} \right] \left[ 1 - \left( \frac{R}{r} \right)^{\epsilon} \right].$$

and  $s(t)$  is the unique solution of the following Cauchy problem:

$$(20) \quad \dot{s}(t) = F(s(t)), \quad s(0) = s_0 \in (0, R), \quad 0 < t < T$$

with:

$$F(s) = \left[ \frac{J_m - E}{s} \right] \frac{1}{C(s)}$$

where:

$$C(s) = C_{\infty} + \left[ \frac{J_m - E}{v_0} - C_{\infty} \right] \left[ 1 - \left( \frac{R}{s} \right)^{\epsilon} \right], \quad 0 < t \leq T$$

After some elementary manipulations, we obtain that the interface concentration is given by the following expression:

$$(21) \quad C(s(t), t) = C(s(t))$$

that is, the interface concentration does not depend explicitly on variable  $t$ .

The solution of Cauchy problem is computed numerically by the Runge-Kutta method for ordinary differential equations. Figures 4 and 5 represent theoretical results for the interface concentration  $C(s)$  vs. the root radius  $s$  and the root radius  $s(t)$  vs. the time  $t$  as a function of diffusion coefficient  $D$ , respectively. The values of parameters used are given for each.

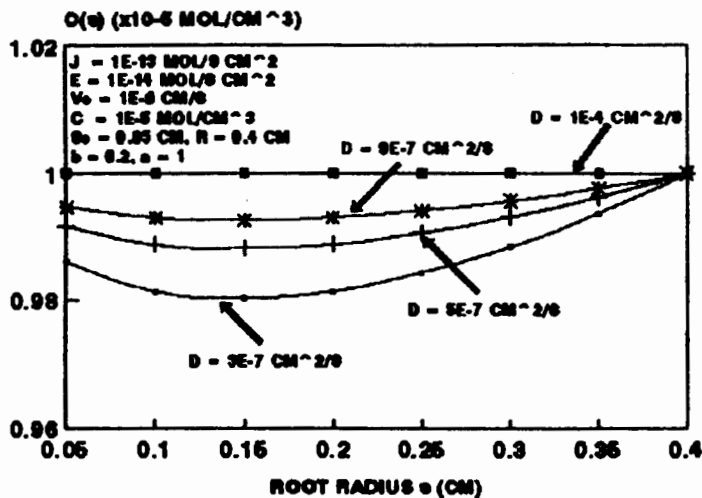


Figure 4.

Interface concentration  $C(s)$  vs. the root radius  $s$  as a function of diffusion coefficient  $D$  through the quasistationary method for relatively immobile ions for high concentrations.

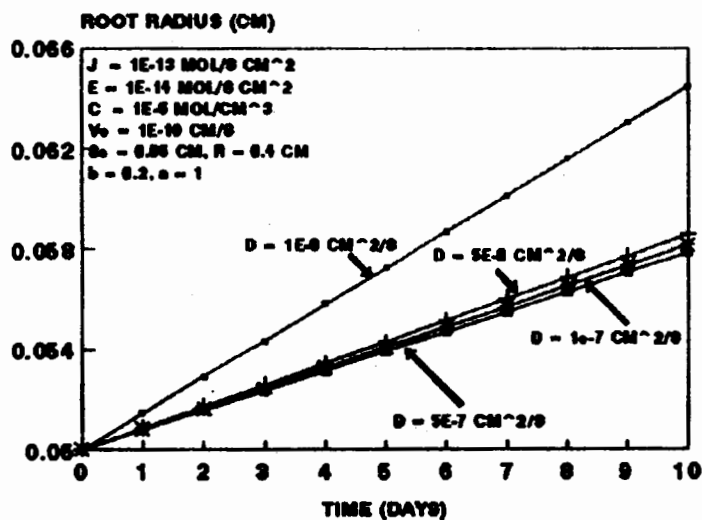


Figure 5.

Root radius  $s(t)$  vs. time as a function of diffusion coefficient  $D$  through the quasistationary method for relatively immobile ions for high concentrations.

A more detailed information can be found in Reginato, Tarzia and Cantero [7].

From the comparison between the results of present model for root growth for high concentrations and the corresponding model for low concentrations, we obtain that the absorption for low concentrations is more efficient than the mechanism for high concentrations owing to the range of values for  $C(s)$  and  $s(t)$  for each. This result is valid in the concentration range for the highly specific mechanisms I (Epstein [20,21]), although total growth can be higher when both mechanisms I and II (not specific) operate in parallel (Welch and Epstein [22,23]).

For **MOBILE IONS FOR LOW CONCENTRATIONS** ( $\text{NO}_3^-$ , nitrate, i.e., for

example, ions which can be the result of mineralization process of organic matter) the solution of problem (1) is given by Eq. (12) with:

$$\alpha(t) = \left[ \frac{E}{Db} \right] \frac{1}{\frac{(k-v_0)}{Db} \left[ \frac{1}{R^\epsilon} \alpha_0 - \frac{1}{s(t)^\epsilon} \right] - \frac{\epsilon}{s(t)^{\epsilon+1}}} = \alpha_2 \frac{s(t)^{\epsilon+1}}{\beta_1 I\left(\frac{s(t)}{R}\right)^{-1}},$$

$$\beta(t) = \frac{\alpha(t)}{R^\epsilon} \left[ 1 + \frac{s_0}{R} \right] = \alpha_0 \frac{\alpha(t)}{R^\epsilon} = \alpha_0 \frac{\alpha_2}{R^\epsilon} \frac{s(t)^{\epsilon+1}}{\beta_1 I\left(\frac{s(t)}{R}\right)^{-1}},$$

$$\Phi(r) = E \frac{\left[ \frac{1}{R^\epsilon} \left( 1 + \frac{s_0}{R} \right) - \frac{1}{r^\epsilon} \right]}{(k-v_0) \left[ \frac{1}{R^\epsilon} \left( 1 + \frac{s_0}{R} \right) \right] - \frac{k}{s_0^\epsilon}} = \alpha(0) \left[ \frac{\alpha_0}{R} - \frac{1}{r^\epsilon} \right] = \frac{\beta_2}{\beta_1 I\left(\frac{s_0}{R}\right)^{-1}} \left[ \frac{s_0}{r} \right]^{\epsilon+1} I\left(\frac{r}{R}\right)$$

and  $s(t)$  is the unique solution of the following Cauchy problem:

$$(22) \quad \dot{s}(t) = \frac{v_0}{s} L\left(\frac{s(t)}{R}\right), \quad s(0) = s_0 \in (0, R), \quad t > 0$$

where:

$$\alpha_2 = \frac{E}{v_0 s_0}, \quad \beta_1 = \frac{R(k-v_0)}{v_0 s_0} > 0, \quad \beta_2 = \frac{RE}{v_0 s_0} > 0, \quad \alpha_0 = 1 + \frac{s_0}{R},$$

$$I(x) = x(\alpha_0 x^\epsilon - 1), \quad L(x) = 1 + \frac{s_0}{R} \frac{1}{I(x)} \quad \text{with } x \in (0, 1)$$

Moreover, the interface concentration is given by the following expression:

$$(23) \quad C(s(t), t) = \frac{\beta_2 I\left(\frac{s(t)}{R}\right)}{\beta_1 I\left(\frac{s(t)}{R}\right)^{-1}}, \quad t > 0$$

that is, the interface concentration does not depend explicitly on variable  $t$ .

We can remark that the solution, given above, for the problem (1) there exists and has a physical meaning if the conditions

$$(24) \quad x_3(w) < \xi < 1, \quad \xi = \frac{s_0}{R} \in (0, 1),$$

$$(25) \quad \frac{k}{v_0} > \psi(\rho(\xi)) = \frac{\rho(\frac{s_0}{R})}{\rho(\frac{s_0}{R}) - 1} = \frac{(1+\xi)\xi^\epsilon}{(1+\xi)\xi^\epsilon - 1}, \quad \epsilon = \theta\xi, \quad \theta = \frac{Rv_0}{Db} > 0$$

among parameters  $\frac{k}{v_0}$ ,  $\frac{s_0}{R}$ ,  $\theta$  are satisfied, and  $x_3 = x_3(\theta) > 0$  is the unique solution of the equation:

$$(26) \quad \rho(x) = 1, \quad x \in (0, 1)$$

with:

$$\rho(x) = (1+x) x^{\theta x} \quad \text{with } x \in (0, 1),$$

$$\psi(x) = \frac{x}{x-1} \quad \text{with } x \in (1, 2).$$

The solution of the Cauchy problem (22) is computed numerically by the Runge-Kutta method for ordinary differential equations. Figures 6 and 7 represent some theoretical results for the interface concentration  $C(s(t), t)$  vs.  $s$  and the root radius  $s(t)$  vs.  $t$  as a function of absorption power  $k$  for low concentrations and parameters which satisfy the condition (25).

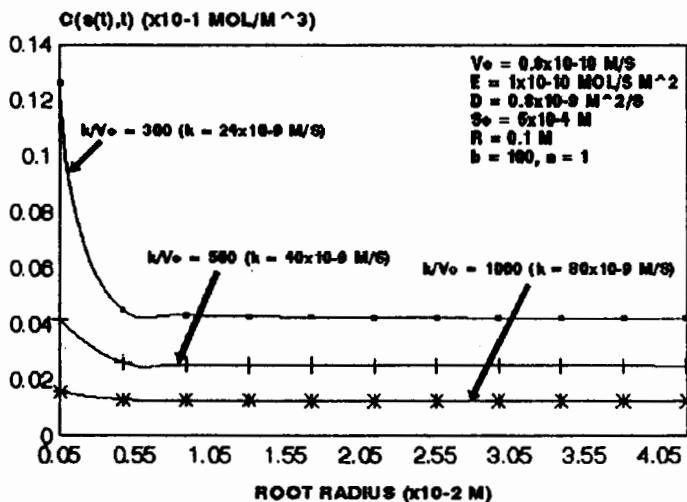


Figure 6.

The interface concentration  $C(s)$  vs. root radius  $s$  as a function of absorption power  $k$  through the quasistationary method for mobile ions for low concentrations.



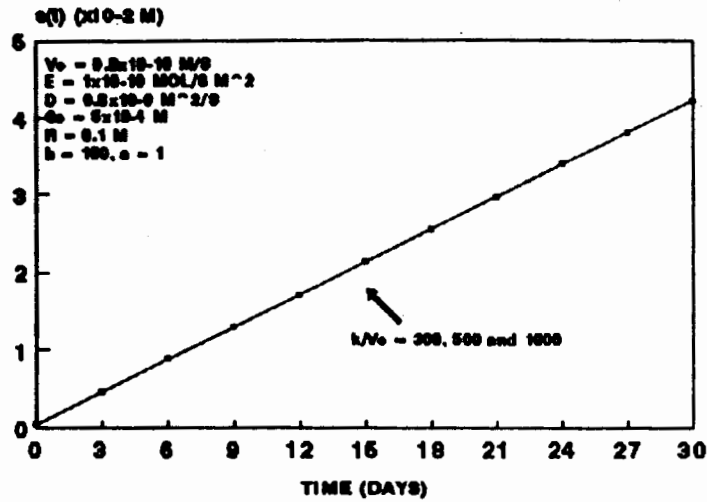


Figure 7.

Root radius  $s$  vs. time as a function of absorption power  $k$  through the quasistationary method for mobile ions for low concentrations.

A more detailed information can be found in Reginato, Tarzia and Dzioba [24].

A similar solutions for **MOBILE IONS FOR HIGH CONCENTRATIONS** are given by Eq (12) with:

$$\alpha(t) = \left[ \frac{J_m - E}{Db} \right] \frac{1}{\frac{v_0}{Db} \left[ \frac{1}{R^\epsilon} \left( 1 + \frac{s_0}{R} \right) - \frac{1}{s(t)^\epsilon} \right] + \frac{\epsilon}{s(t)^{\epsilon+1}}} = \frac{J_m - E}{v_0} \frac{R^\epsilon}{\alpha_0 + \left( \frac{R}{s(t)} \right)^\epsilon \left( \frac{s_0}{s(t)} - 1 \right)}$$

$$\beta(t) = \frac{\delta(t)}{R^\epsilon} \left[ 1 + \frac{s_0}{R} \right] = \alpha_0 \frac{\delta(t)}{R^\epsilon},$$

$$\Phi(r) = \frac{(J_m - E)}{v_0} \left[ 1 - \left( \frac{R}{r} \right)^\epsilon \frac{1}{\alpha_0} \right].$$

and  $s(t)$  is the unique solution of the following Cauchy problem:

$$(27) \quad \dot{s}(t) = \frac{v_0}{a} I \left( \frac{s(t)}{R} \right), \quad s(0) = s_0 \in (0, R), \quad t > 0$$

where  $I$  and  $L$  are defined before. Function  $\Phi = \Phi(r)$  satisfies the following conditions

$$\Phi(0^+) = -\infty, \quad \Phi(R_1) = \frac{(J_m - E)}{v_0} \frac{\xi}{1 + \xi} > 0, \quad \Phi' > 0 \text{ in } (0, R).$$

Moreover, the coefficient  $\xi = \frac{s_0}{R}$  must verify the condition:

$$\Phi(s_0) = \frac{(J_m - E)}{v_0} \left[ 1 - \frac{1}{\rho(\xi)} \right] > 0$$

which is equivalent to the condition  $x_3(\theta) < \xi = \frac{s_0}{R} < 1$ , where  $x_3 = x_3(\theta)$  and function  $\rho$  are defined before. Therefore, we obtain, that the interface concentration is given by the following expression:

$$(28) \quad C(s(t), t) = \frac{(J_m - E)}{v_0} \frac{1}{L\left(\frac{s(t)}{R}\right)} = \frac{(J_m - E)}{v_0} \frac{1}{\dot{s}(t)}, \quad t > 0$$

Moreover, we see that  $\dot{s}(t) > 0$ ,  $\forall t > 0$  because  $\xi = \frac{s_0}{R} > x_0 = \frac{1}{(1+\xi)^{\theta\xi}}$  is obviously verified.

The solution of Cauchy problem (27) is computed numerically by the Runge-Kutta method for ordinary differential equations. Figures 8 and 9 represent some theoretical results for the interface concentration  $C(s)$  vs.  $s$  and the root radius  $s(t)$  vs.  $t$  as a function of rhizosphere radius  $R$  for high concentrations.

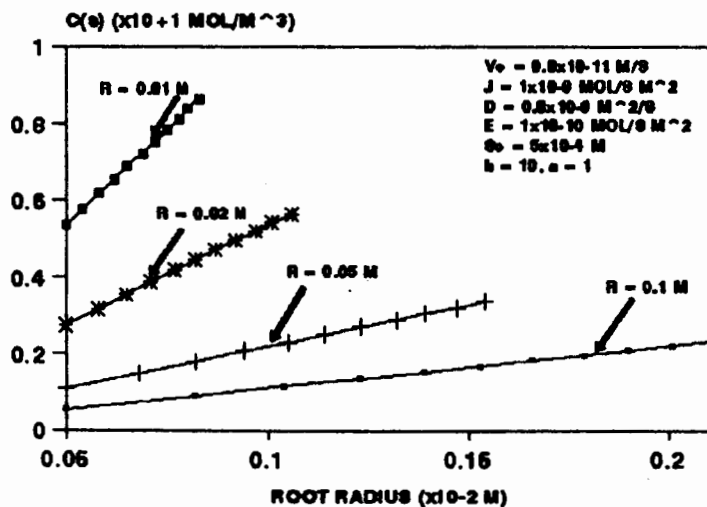


Figure 8.

The interface concentration  $C(s)$  vs. root radius  $s$  as a function of rhizosphere radius  $R$  through the quasistationary method for mobile ions for high

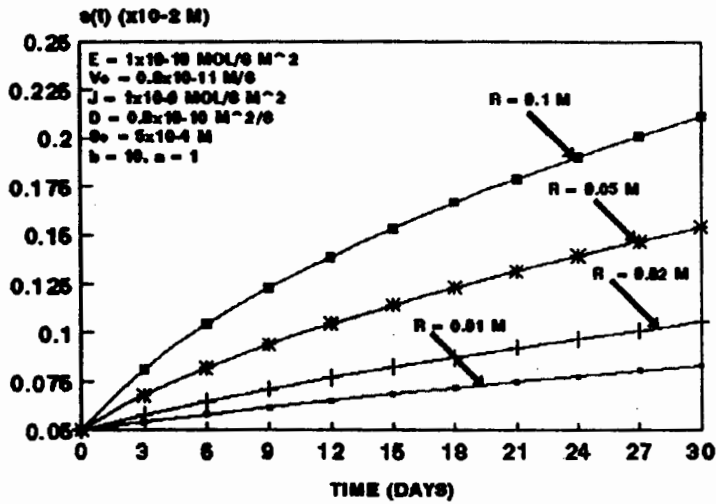


Figure 9.  
*Root radius  $s(t)$  vx. time as a function of rhizosphere radius  $R$  through the quasistationary method for mobile ions for high concentrations.*

A more detailed information can be found in Reginato, Tarzia and Dzioba [24].

### BALANCE INTEGRAL METHOD

To solve (1) (that is, to compute  $C = C(r,t)$  (in particular,  $C = C(s(t),t)$ ) and the free boundary interface  $r = s(t)$  a priori unknown) we apply the mass balance integral method (Goodman [17,18]) to the present case for root growth. The solution is found integrating the partial differential equation (1-i) in  $r$  on the domain  $(s(t),R)$ . Thus:

$$(29) \quad \int_{s(t)}^R C_t(r,t) \, dr = D \int_{s(t)}^R C_{rr}(r,t) \, dr + D(1 + \epsilon) \int_{s(t)}^R \frac{C_r(r,t)}{r} \, dr$$

and we propose:

$$(30) \quad C(r,t) = \Phi(r) [1 + \beta(t)(R - r)]$$

which depend on the parameters of the system and satisfy the initial and boundary conditions 1-ii) and 1-iii), that is:

$$(31) \quad C(r,0) = \Phi(r) \quad \Leftrightarrow \quad \beta(0) = 0,$$

$$(32) \quad C(R,t) = C_\infty \quad \Leftrightarrow \quad \Phi(R) = C_\infty.$$

We denote  $\alpha = \alpha(t)$  by  $\alpha(t) = C(s(t),t)$  which depends on the parameters of the system through  $s(t)$ ,  $\Phi(s(t))$  and  $\beta(t)$ .

Replacing (31) and (32) in Eq. (29), after some elementary manipulations, the problem (1) reduces to:

$$(33) \quad \int_{s(t)}^R C_t(r,t) dr = D [C_r(R,t) - g(\alpha(t))] + D(1+\epsilon) \left[ \frac{C_\infty}{R} - \frac{\alpha(t)}{s(t)} + \int_{s(t)}^R \frac{C(r,t)}{r^2} dr \right], \quad t > 0$$

$$\dot{s}(t) = f(\alpha(t)), \quad t > 0, \quad s(0) = s_0.$$

Using the approximation  $k C/[1 + (k/J_m)C] \approx k C$  (valid for low concentration), and replacing (30) in Eq. (33), after some elementary manipulations we obtain the following system of two coupled ordinary differential equations (valid for the cases  $\epsilon \neq 1, 2$ ):

$$(34) \quad \begin{aligned} \frac{d\beta(t)}{dt} &= F_1 (F_2 + F_3 + F_4 + F_5 + F_6 + F_7), & \beta(0) &= 0 \\ \frac{ds(t)}{dt} &= \frac{1}{a} \left[ k - \frac{E}{\Phi(s(t)) [1 + \beta(t) (R - s(t))]} \right], & s(0) &= s_0 \end{aligned}$$

where:

$$(35) \quad \Phi(r) = C_\infty + A \left[ 1 - \left( \frac{R}{r} \right)^\epsilon \right],$$

and

$$F_1 = \frac{D}{R \left\{ (C_\infty + A)[R - s(t)] + \frac{AR^\epsilon s^{(1-\epsilon)}(t) - AR}{(1-\epsilon)} \right\} \left\{ \frac{C_\infty + A}{2} (R^2 - s^2(t)) + \frac{AR^\epsilon s^{(2-\epsilon)}(t) - AR^2}{(2-\epsilon)} \right\}}$$

$$F_2 = \frac{A \epsilon}{R} - C_{\infty} \beta(t) - \frac{1}{D b} [\Phi(s(t)) [1 + \beta(t) (R - s(t))] (k - v_0) - E],$$

$$F_3 = (1 + \epsilon) \frac{C_{\infty}}{R} - (1 + \epsilon) \frac{\Phi(s(t)) [1 + \beta(t) (R - s(t))]}{s(t)},$$

$$F_4 = (1 + \epsilon) (C_{\infty} + A) (1 + \beta(t) R) \left[ \frac{1}{s(t)} - \frac{1}{R} \right],$$

$$F_5 = - (1 + \epsilon) \beta(t) (C_{\infty} + A) \ln \left( \frac{R}{s(t)} \right),$$

$$F_6 = \frac{(1 + \epsilon)}{\epsilon} A \beta(t) R^{\epsilon} \left[ \frac{1}{s^{\epsilon}(t)} - \frac{1}{R^{\epsilon}} \right],$$

$$F_7 = - A R^{\epsilon} [1 + \beta(t) R] \left[ \frac{1}{s^{\epsilon+1}(t)} - \frac{1}{R^{\epsilon+1}} \right],$$

$$A = \frac{E - (k - v_0) C_{\infty}}{k \left[ 1 - \left( \frac{R}{s_0} \right)^{\epsilon} \right] - v_0}.$$

**Remark 1:** The initial profile concentration  $\Phi(r)$  given by the Eq. (35) above has been computed by the quasi-stationary method [6] and it is determined by the system, similarly to the Cushman's prediction [4].

**Remark 2:** For the particular cases  $\epsilon = 1$  and  $2$ , we can obtain a similar system to (34) of two ordinary differential equations.

**Remark 3:** For the general rank of concentration  $C$  we can obtain a similar system to (34) of two ordinary differential equations.

The solution of system (34) is computed numerically by the Runge-Kutta method for a system of ordinary differential equations. The figures 10 and 11 represent some results for the interface concentration  $C(s(t), t)$  vs.  $s$  and the interface position  $s(t)$  vs.  $t$  respectively as a function of absorption power  $k$  for relatively immobile ions for low concentrations.

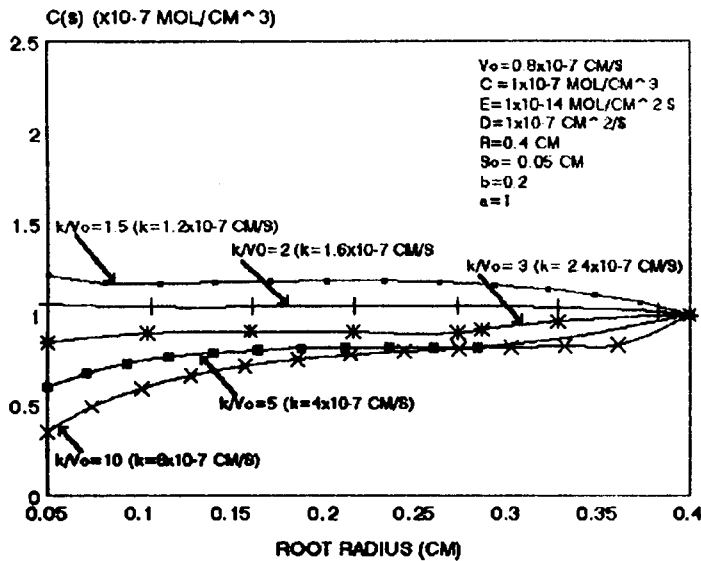


Figure 10.

*Interface concentration  $C(s(t),t)$  vs. root radius  $s(t)$  as a function of absorption power  $k$  through the balance integral method for relatively immobile ions for low concentrations.*

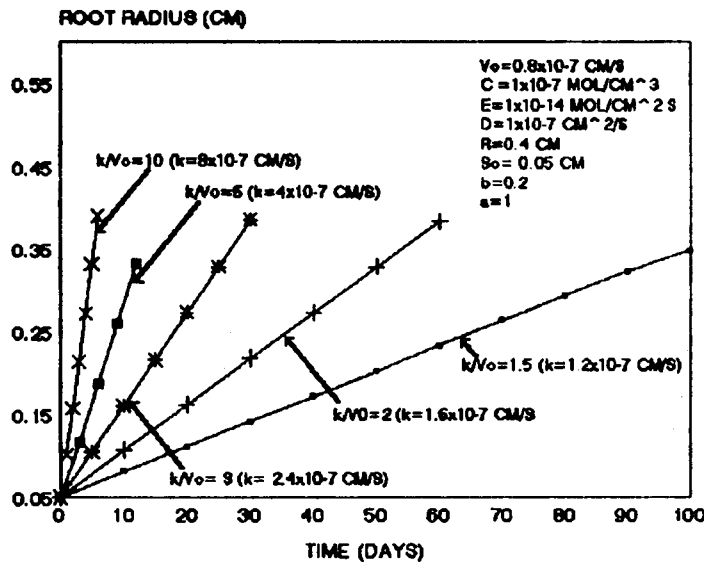


Figure 11.

*Root radius  $s(t)$  vs. time as a function of absorption power  $k$  through the balance integral method for relatively immobile ions for low concentrations.*

A more detailed information can be found in Reginato and Tarzia [19]

For **MOBILE IONS FOR LOW CONCENTRATIONS** the balance integral method give us a similar solution with:

$$(36) \quad C(r,t) = \Phi(r) [1 + \eta(t)(R-r)^2]$$

which depend on the parameters of the system and satisfy the initial and boundary

conditions 1-ii) and 1-iii), that is:

$$(37) \quad C(r,0) = \Phi(r) \quad \Leftrightarrow \quad \eta(0) = 0,$$

$$(38) \quad -DbC_r(R,t) + v_0 C(R,t) = 0 \quad \Leftrightarrow \quad -Db\Phi'(R) + v_0 \Phi(R) = 0.$$

Figures 12 and 13 represent some results for the interface concentration  $C(s(t),t)$  vs.  $s(t)$  and the interface position  $s(t)$  vs.  $t$  respectively as a function of absorption power  $k$  mobile ions for low concentrations.

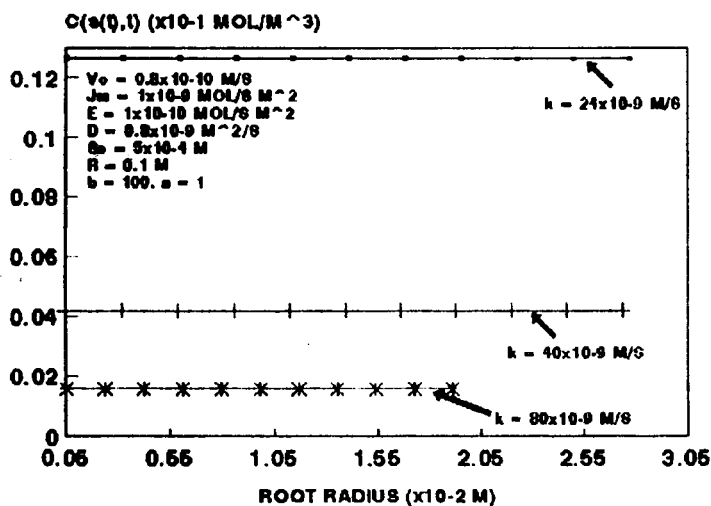


Figure 12.

Interface concentration  $C(s(t),t)$  vs. root radius  $s(t)$  as a function of absorption power  $k$  through the balance integral method for mobile ions for low concentrations

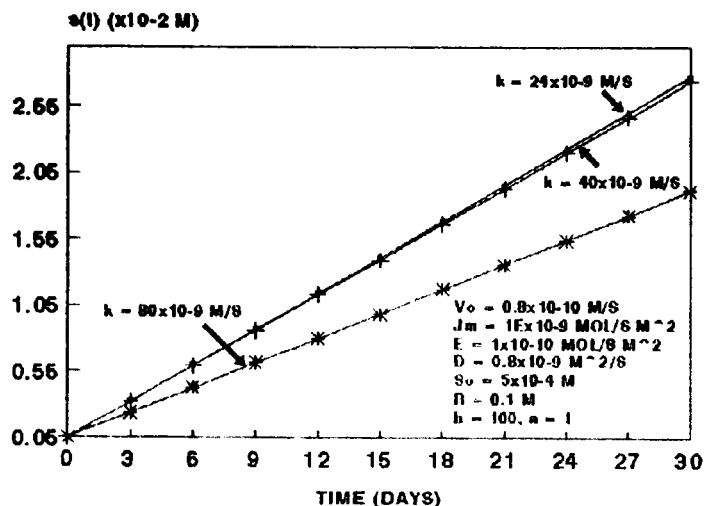


Figure 13.

Root radius  $s(t)$  vs. time as a function of absorption power  $k$  through the balance integral method for mobile ions for low concentrations.

A more detailed information can be found in Reginato, Tarzia and Dzioba [24]

## CONCLUSIONS

From the analysis of total results of cases presented above we conclude that for *ions relatively immobile for low concentrations*  $s=s(t)$  increases when parameter  $k$  (Figure 3) or  $C_\infty$  increases;  $s=s(t)$  decreases when parameter  $E$  increases;  $s=s(t)$  increases when parameter  $(k/v_0)$  increases and,  $k$  and  $v_0$  are large.  $s=s(t)$  does not vary in function of the parameters  $v_0$ ,  $b$  and  $D$  because we did not have variations in the corresponding diagrams in a wide range of order of magnitude (1 to  $10^5$  for each).  $\dot{s}=\dot{s}(t)$  decreases when parameter  $\gamma$  increases, because from (13) we have for  $\dot{s}(t)$  the following representation in function of the parameter  $\gamma$ :

$$\dot{s} = \frac{k}{a} \left[ 1 - \frac{(k - v_0)}{k} \frac{G(s(t) + \frac{1}{\alpha_2})}{G(s(t) + \frac{1}{\gamma \alpha_2})} \right], \quad t > 0.$$

This conclusion agrees with the first three conclusions.

Some of the above theoretical results have been observed from an experimental point of view (Barley, [25], Nye and Tinker, [26]).

Moreover, for *ions relatively immobile for high concentrations* we conclude that no limit conditions for root growth in opposition to the case for low concentrations exists (for low concentrations there exist a minimum concentration above which the growth take place, i.e., the growth stop when  $C(s) = E/k$ ; instead, for high concentrations the interface velocity  $\dot{s}(t)$  is positive for all value of  $C(s)$ ). One important difference is that there exists counterdiffusion for  $E$  and  $C_\infty$  for high concentrations. Instead, for low concentrations counterdiffusion is possible for all parameters. Moreover, we assume that both mechanisms (low and high concentrations) could be found in a radical system.



From the analysis of total results given by the quasi-stationary method, we conclude that for **mobile ions for low concentrations** that predicted  $s(t)$  increases rapidly with increases in  $v_o$  and  $R$ . Values for  $k$  (Figure 7),  $b$ ,  $D$ ,  $E$ , and  $s_o$  were without effect because the mathematical approximation of method is poor. For **mobile ions for high concentrations** we conclude that predicted  $s(t)$  increases in  $v_o$  and  $R$ . Values for  $b$ ,  $D$ ,  $E$  and  $J_m$  were without effect or had little effect. The predicted  $s(t)$  decreases with respect to  $s_o$ .

From the analysis of result obtained by the **BALANCE INTEGRAL** method for **ions relatively immobile for low concentrations** we conclude that the free boundary  $s = s(t)$  increases when absorption power  $k$  increases (Figure 11) (i.e., the dimensionless parameter  $k/v_o$  increases with  $v_o = \text{const.}$ ) or when the soil solution concentration  $C_\infty$  increases. Moreover  $s = s(t)$  decreases when efflux  $E$  increases. Likewise,  $s = s(t)$  decreases when the buffer power  $b$  or the diffusion coefficient  $D$  increases, although this effect is meaningless for high values (e.g. 10) of the dimensionless parameter  $k/v_o$ . Moreover,  $s = s(t)$  increases when the flux velocity at the root surface  $v_o$  increases (i.e., the parameter  $k/v_o$  decreases with  $k = \text{Const.}$ ).

The behavior of interface concentration  $C(s(t),t)$  as a function of  $k$ ,  $v_o$ ,  $C_\infty$ ,  $E$ ,  $D$ , and  $b$  is quite similar to results obtained by the quasi-stationary method applied to the same model.

On the other hand, for **mobile ions for low concentrations** the results balance integral indicate that predicted  $s(t)$  increases rapidly with  $v_o$  and  $R$ . The increase in  $v_o$  represent an increase in total nutrient available for the plant, since if the remaining parameters are held constants, increasing  $v_o$  increases the convective flux to root. Increasing  $R$  increases the rhizosphere volume and so a greater ion quantity is available. Also, we obtain that the predicted  $s(t)$  increases moderately with  $J_m$ . Values of  $b$  and  $D$  were without effect or had little effect, whilst increasing  $k$ ,  $E$ , and  $s_o$  the predicted  $s(t)$  decreases. In case of  $k$  decrease occurs because the gradient at root-soil interphase (given by the Eq. (4)) as a function of  $k$  and  $C(s)$  decreases (the expression  $g(C(s(t),t) = (1/Db) [(k-v_o)C(s(t),t)-E]$  takes into account the combined effects of increase in  $k$  and the decrease of  $C(s(t),t)$  as a function of  $k$ ). The decrease with  $s_o$

occurs because, although the root surface increases as  $s_0^2$ , the rhizosphere volume available decreases as  $L(R^2 - s_0^2)$  where  $L$  is the length root and taking into account that  $R \gg s_0$  then  $(R^2 - s_0^2) > s_0^2$ . (No allowance for a change in  $L$  with time is made because we have only considered radial growth).

From the analysis of the results obtained by the quasi-stationary method, the interface concentration become nearly constant after a week elapsed (Figure 6), whilst from the results obtained by the balance integral method the interface concentration is constant throughout the period simulated (Figure 12) in agreement with the De Willigen's results (De Willigen [27]) on N uptake.

By comparing the results obtained by the quasi-stationary method and the balance integral method we can conclude that: firstly, the mathematics of the quasi-stationary method allow analytical expressions which must be satisfied by the system parameters, such as the inequality (25) and, secondly the general qualitative behavior of the results is similar for both methods, although the balance integral method gives us a more detailed theoretical information with respect to dependence on system parameters, for example, for mobile ions for low concentrations, the variation of  $s(t)$  vs.  $t$  with respect to the parameter  $k$  is negligible for the quasi-stationary method (Figure 7) whilst the balance integral method gives us a appreciable change (Figure 13).

In conclusion, this paper represents a qualitative approach for the effects on root growth due to absorption of only one mobile nutrient or only one relatively immobile ion. Moreover, these models are useful as a basis for developing more complex models for transport of nutrients and their effect on root growth, as for example, these same models taking into account the root length (the effects of some parameters could be change) and simultaneous absorption of one or more immobile and mobile ions. Finally, these conclusions can be perfectible taking into account the dependence of  $v_0$  with the nutrient concentration  $C_\infty$  and the water content  $\theta$ . Thus, this method can to provide a very useful qualitative criterion for the crops technology through the adequate choice seed ( $k$ ), a precise soil management and irrigation ( $v_0$ ) as soon as fertilization ( $C_\infty$ ) between some parameters of system soil-plant (A more detailed information of effects of parameters on uptake nutrient and root growth can be found in Barber [28]).

## REFERENCES

- [1] CLAASEN N., S.A.BARBER, "Simulation model for nutrient uptake from soil by a growing plant root system", *Agron.J.* 68 (1966), 961-964
- [2] NYE.PH.,F.C.MARRIOT, "Theoretical study of the distribution of substances around roots resulting from simultaneous diffusion and mass flow", *Plant Soil*, 33 (1969), 359-472
- [3] J.H.CUSHMANN, "Nutrient transport inside and outside the root rhizosphere theory", *Soil Science Society of America J.*,46,4 (1982), 704-709
- [4] J.H.CUSHMANN, "Analytical study of the effect of ion depletion (replenishment) caused by microbial activity near a root", *Soil Science*,129, 2 (1980), 69-87
- [5] J.H.CUSHMANN, "The effect of a constant efflux on solute movement to a root", *Plant and Soil*,53 (1979), 303-317
- [6] J.C. REGINATO, D.A. TARZIA, A. CANTERO, "On the free boundary problem for the Michaelis-Menten absorption model for root growth", *Soil Science*, 150 (1990), 722-729.
- [7] J.C. REGINATO, D.A. TARZIA, A. CANTERO, "On the free boundary problem for the Michaelis-Menten absorption model for root growth. II. High concentrations", *Soil Science*, 152, 2 (1991), 63-71
- [8] S.Y.WEN, "Noncatalytic heterogeneous solid fluid reactions models", *Industrial and Engineering Chemistry*, 60, 9 (1968), 33-54
- [9] D.A.TARZIA,L.T.VILLA,"On the free boundary problem in the Wen-Langmuir shrinking core model for noncatalytic gas-solid reactions", *Meccanica*,24(1989), 86-92
- [10] D.A.TARZIA,"A bibliography on moving-free boundary problems for the heat-diffusion equation. The Stefan Problem", *Progetto Nazionale M.P.I."Equazioni di Evoluzione e applicazioni fisico-matematiche"*, Firenze (1988) with 2528 references.
- [11] J.STEFAN, "Uber einige probleme der theorie der warmelettung", *Zitzungberichte der Kaiserlichen Akademic der Wissenschaften Mathematisch-Naturwissenschaftliche classe*, 98 (1889), 473-484
- [12] LAME G., CLAYPERON B.P.,"Memoire sur la solidification par refroidissement d'un globe liquide", *Annales Chimie Physique*,47 (1831), 250-256
- [13] CARSLAW H.S.,JAEGER J.C.,"Conduction of heat in solids", Clarendon Press, Oxford(1959)
- [14] CRANK J., "The mathematics of difussion", Clarendon Presss, Oxford(1975)
- [15] J. CRANK, "Free and moving Boundary Problems", Clarendon Press, Oxford (1984).
- [16] D.A.TARZIA, "Soluciones exactas del problema de Stefan unidimensional", *CUADERNOS, Inst.Mat."Beppo Levi"*,Rosario,12 (1984), 5-36
- [17] T.R. GOODMAN, "The heat-balance integral and its applications to problems involving a change of phase", *Transf. of the ASME*, 80 (1958), 335-342.
- [18] T.R. GOODMAN, "Applications of integral methods to transient non linear heat transfer", *Advances in heat transfer*, Vol.1. Acad. Press, New York (1964), 51-122.
- [19] REGINATO J. C. and TARZIA D. A. "The balance integral method applied to root growth of crops". *Int. J. Eng. Sci.*, 31, 1 (1993), 61-70
- [20] EPSTEIN, E.; RAINS, D.W. and ELZAM, O.E. "Resolution of dual mechanisms

of potassium absorption by barley roots". Proc. Nat. Acad. Sci. 49 (1963), 684-692.

[21] EPSTEIN, E. "Mineral nutrition of plants: Principles and perspectives". J. Wiley, New York (1972).

[22] WELCH, R.M. and EPSTEIN, E. "The dual mechanisms of alkali cation absorption by plant cells: their parallel operation across the plasmalemma". Proc.Nat.Acad.Sci. 61 (1968), 447-453.

[23] WELCH, R.M. and EPSTEIN, E. "The plasmalemma: seat of the type 2 mechanisms of ion absorption". Plant Physiol. 44 (1969), 301-304.

[24] REGINATO, D.A.TARZIA, M.A.DZIOBA, "Analytical study of the effects of some soil plant parameters on root growth owing to absorption of one mobile ions. A free boundary model", Plant and Soil (1993)

[25] K.P.BARLEY,"The configurations of the root system in relation to nutrient uptake", Adv.Agron, 22 (1970), 159-201

[26] WRAY, Ph.Thesis (1971), cited by P.A.NYE,P.B.TINKER, "Solute movement in the soil-root system", Blackwell Scientific Publications,Oxford (1977)

[27] DE WILLIGEN P. "Mathematical analysis of diffusion and mass flow of solutes to a root assuming constant uptake". Inst. Bodemvruchtbaarheid, Rapp. 6 (1981), 56.

[28] BARBER S. A. "Soil nutrient bioavailability. A mechanistic approach". J. Wiley, New York (1984)

## NOMENCLATURE

<b>r:</b>	<b>Position (radius) coordinate</b>	<b>[ cm ]</b>
<b>t:</b>	<b>Time</b>	<b>[Sec ]</b>
<b>J<sub>m</sub>:</b>	<b>Rate of influx at infinite concentration</b>	$\left[ \frac{\text{Mol}}{\text{Sec-Cm}^2} \right]$
<b>K<sub>m</sub>:</b>	<b>Michaelis Menten constant</b>	$\left[ \frac{\text{Mol}}{\text{Cm}^3} \right]$
<b>k:</b>	<b>Absorption power of root</b>	$\left[ \frac{\text{Cm}}{\text{Sec}} \right]$
<b>v<sub>o</sub>:</b>	<b>Flux velocity of soil solution at root surface</b>	$\left[ \frac{\text{Cm}}{\text{Sec}} \right]$
<b>D:</b>	<b>Effective diffusion coefficient</b>	$\left[ \frac{\text{Cm}^2}{\text{Sec}} \right]$
<b>C:</b>	<b>Total diffusible ion concentration</b>	$\left[ \frac{\text{Mol}}{\text{Cm}^3} \right]$
<b>C<sub>1</sub>:</b>	<b>Ion concentration in soil solution</b>	$\left[ \frac{\text{Mol}}{\text{Cm}^3} \right]$
<b>C(s(t),t):</b>	<b>Ion concentration in soil solution at root-soil interface</b>	$\left[ \frac{\text{Mol}}{\text{Cm}^3} \right]$
<b>Φ(r):</b>	<b>Initial soil solution concentration profile</b>	$\left[ \frac{\text{Mol}}{\text{Cm}^3} \right]$

$s_0$ :	Initial radius	[ Cm ]
E:	Constant efflux	$\left[ \frac{\text{Mol}}{\text{Sec-Cm}^2} \right]$
$s(t)$ :	Instantaneous root radius	[ Cm ]
$\dot{s}(t)$ :	Rate of radial root growth	$\left[ \frac{\text{Cm}}{\text{Sec}} \right]$
L:	Root length	[ cm ]
R:	Rhizosphere radius	[ Cm ]
b:	Buffer power	Dimensionless
a:	Stoichiometric coefficient	Dimensionless
$\epsilon$	Parameter	Dimensionless
$\alpha_1$	Parameter	$\left[ \frac{1}{\text{Cm}} \right]$
$\alpha_2$	Parameter	$\left[ \frac{\text{Mol}}{\text{Cm}^4} \right]$
$\alpha(t)$	Coefficient	$\left[ \frac{\text{Mol}}{\text{Cm}^2} \right]$
$\beta(t)$	Coefficient	$\left[ \frac{\text{Mol}}{\text{Cm}^3} \right]$
$\eta(t)$	Coefficient	$\left[ \frac{1}{\text{Cm}^2} \right]$

## MODELADO TERMICO DE SOLDADURAS GMA

### Introducción

Enrique Pardo

El proceso de soldadura Gas Metal Arco (GMA) se está popularizando aceleradamente para soldaduras automáticas y semi automáticas de muchos metales comerciales. Este tipo de procesos de soldadura, consiste esquemáticamente en un arco eléctrico establecido entre un electrodo de alambre y la pieza a soldar, en atmósfera controlada, que funde el electrodo. La velocidad de alimentación del electrodo consumible y su velocidad de avance respecto a la pieza determinan la cantidad de metal aportado por unidad de tiempo. Un diagrama esquemático del proceso de soldadura GMA se ilustra en la figura 1. Para aplicaciones automáticas, en particular, se requieren correlaciones entre los parámetros de soldadura y las dimensiones medias de la región fundida, cuya determinación experimental es costosa y habitualmente limitada a estrechos rangos de variación de los parámetros. En este sentido, un modelo matemático flexible del proceso es de suma utilidad.

Si bien en los últimos veinte años se han ensayado numerosos modelos computacionales de otros procesos de soldadura (GTA, Láser, etc.), ha habido muy pocos intentos de modelar el proceso GMA debido, entre otros factores, a la dificultad adicional impuesta por el agregado de metal fundido a la pieza. En este trabajo se describe un modelo térmico tridimensional, estacionario, basado en el método de elementos finitos.

### EL MODELO MATEMATICO

Dado que la aplicación esencial del modelo es la correlación entre las dimensiones medias de la región fundida, un modelo estacionario, que usa un sistema de coordenadas que se mueve con la fuente de calor es más conveniente que uno evolucionario. Entonces, la transferencia de calor tanto en fase sólida como en fase líquida queda gobernada por la ecuación:

$$\nabla(k\nabla T) + \rho c_p v \nabla T = 0 \quad (1)$$

donde  $\rho$  es densidad,  $c_p$  calor específico,  $T$  temperatura y  $v$  es la velocidad local de la materia. Con respecto a las condiciones de contorno, estas son de Dirichlet en el "frente" de la pieza, e igual a la distribución inicial de temperatura. En las superficies superior e inferior la condición es de tipo Cauchy y simula las pérdidas de calor por convección, radiación y vaporización. Finalmente, la fuente de calor se simula como un flujo de calor que sigue una distribución gaussiana en torno al electrodo.

### MODELADO DEL CAMBIO DE FASE

Dado que las dimensiones de la región fundida son la variable de mayor interés, el modelado del cambio de fase es de la mayor importancia. Al respecto caben dos observaciones.

En primer lugar, en las aleaciones metálicas las fases líquida y sólida coexisten en un intervalo de temperaturas, que producen zonas "pastosas" en la fusión y solidificación. Sin embargo, en los procesos de soldadura los gradientes térmicos son tan elevados que el tamaño de la región pastosa es sumamente pequeño. Por ello conviene considerar que el cambio de fase se produce bruscamente a una única temperatura. Además, despreciando efectos dinámicos, el problema puede considerarse isotérmico.

En segundo lugar, existen diversos métodos para tratar cambios de fase, a temperatura fija, en el contexto de elementos finitos [1], siendo los más precisos los que hacen uso de redes móviles [2]. Sin embargo, dada la incertidumbre inherente a los parámetros físicos del proceso de soldadura que se modela, y el enorme tiempo de cómputo que requeriría un método de red móvil, es conveniente usar un método de red fija. El método utilizado se describe en detalle en [1] para problemas transitorios sin advección y en [2] para problemas estacionarios de conducción advección. Este consiste en considerar un calor específico singular de la forma:

$$c_p = \text{const.} + L_f \delta (T - T_f) \quad (2)$$

donde  $L_f$  es el calor de fusión,  $T_f$  es la temperatura de cambio de fase, y  $\delta$  es la delta de Dirac.

Para obtener una formulación débil del problema, se aplica a la ecuación (1) el procedimiento de residuos ponderados de Galerkin, obteniéndose la identidad integral

$$\int_{\Omega} N_i \{ \nabla(k \nabla T) - \rho [c + L_f \delta (T - T_f)] v \nabla T \} d\Omega = 0 \quad (3)$$

donde  $N_i$  son las funciones base utilizadas para aproximar la incógnita  $T$  como combinación de los valores nodales  $T_i$  por la relación

$$T = \sum_{i=1}^m N_i T_i \quad (4)$$

El término de la ecuación integral (2) que contiene la delta de Dirac puede ser transformado de una integral de volumen en una sobre la superficie de cambio de fase aplicando la relación

$$\int_{\Omega} f(x) \delta (T(x) - T_f) d\Omega = \int_S \frac{f(x)}{|\nabla T|} dS \quad (5)$$

donde la superficie  $S$  está definida por  $T=T_f$

Usando esta transformación, y aplicando el teorema de Green al primer término de (2), esta se convierte en

$$\int_{\Omega} (\nabla N_i k \nabla T + N_i \rho c v \nabla T) d\Omega + \int_{S_f} \frac{\rho L_f v \nabla T}{|\nabla T|} dS_f = - \int_{\partial\Omega_r} N_i \Gamma dS \quad (6)$$

En virtud de la discretización (4) las matrices elementales toman la forma

$$K_{ij}^e = \int_{\Omega^e} [\nabla N_i k \nabla N_j + \rho c_p N_i v \nabla N_j + \int_{S_f^e} N_i \frac{\rho L_f v \nabla N_j}{|\nabla T|} dS] \quad (7)$$

La integral de superficie en la ecuación (7) sólo contribuye a aquellos elementos en los que tiene lugar un cambio de fase, por lo que su cálculo no incrementa más que marginalmente el tiempo de cómputo.

#### ESQUEMA EXPLICITO

El esquema descrito es del tipo implícito, lo que acelera la rapidez de convergencia pero requiere recalcular la matriz de rigidez en cada iteración. Esto puede ser computacionalmente oneroso, particularmente en tres dimensiones. Alternativamente, se puede llegar a un esquema explícito en que el cambio de fase sólo afecta al vector término independiente del sistema global de ecuaciones. En efecto, obsérvese que la integral sobre la superficie  $S_f$  contiene el cociente entre el gradiente de temperaturas y el módulo de este, que no es otra cosa que el versor normal a esa superficie,

$$\frac{\nabla T}{|\nabla T|} = \mathbf{n} \quad (8)$$

Reemplazando (9) en el último término del primer miembro de (6), el campo incógnita  $T$  no aparece explícitamente en ese término. De modo que este sólo contribuirá al segundo miembro del sistema de ecuaciones a resolver.

Entonces, es posible llegar a un sistema de ecuaciones en que la matriz global sea la correspondiente a una ecuación de conducción-advención ordinaria (es decir, la ecuación (7) sin el último término), pero con un agregado en el vector "de carga" de la forma

$$\mathbf{f}_i^e = \int_{S_f^e} N_i \rho L_f v \cdot \mathbf{n} ds \quad (9)$$

Nuevamente, el término (9) sólo contribuye a aquellos elementos que están en cambio de fase.



El esquema explícito es de más lenta convergencia que el implícito, pero puede evitarse el recálculo y reinversión de la matriz en cada iteración, por lo que puede insumir menor tiempo de CPU. Para que esto sea posible, se requiere que la matriz global no dependa de la posición de la interfaz. Lamentablemente ello no ocurre en el problema que nos interesa. En efecto, las propiedades térmicas de las dos fases, líquida y sólida, no son iguales. Hay un salto considerable en las constantes termofísicas  $k$  y  $c_p$ , que interviene en el cómputo de la matriz (7). En ciertas sustancias este salto en las propiedades podría omitirse sin gran pérdida de precisión. Sin embargo, hay un fenómeno característico de las soldaduras GMA que hace imprescindible el uso del esquema implícito. Esto se describe en la sección siguiente.

#### MODELADO DE LA REGION FUNDIDA

Durante la soldadura por arco, el movimiento de la fase líquida afecta considerablemente la forma de la región fundida. Este movimiento depende de las fuerzas electromagnéticas, de flotación y por el gradiente de tensión superficial (efecto Marangoni). La agitación del líquido se traduce en una transferencia térmica muy superior a la que tendría el líquido en reposo. Por ello, una buena aproximación al modelado del problema térmico en soldaduras, es considerar al líquido como una fase en reposo (es decir, desprestigiar el campo de velocidades), pero con una conductividad térmica efectiva varias veces superior a la del líquido real en reposo. En soldadura GMA, sin embargo, la transferencia de metal fundido a gran velocidad entre el electrodo y la pieza es lo que más afecta al patrón de circulación de la fase líquida. Esto se puede simular aproximadamente, utilizando una conductividad ficticia anisótropa e inhomogénea en la fase líquida. Dado que estas variables afectan a la matriz del sistema de ecuaciones, y que dependen de la posición de la interfaz, se concluye que es conveniente usar el esquema implícito descrito más arriba.

Por otra parte, el metal de aporte forma tras la solidificación un cordón o sobremonta, como se ilustra en la figura 2. La geometría del cordón de soldadura afecta la difusión de calor en el sólido, y por ello tiene influencia en las dimensiones de la región fundida. El modelo más sencillo es suponer que el ancho del cordón coincide con el de la pileta líquida, que a su vez se desconoce a priori. Esto introduce otra no-linealidad en la determinación de la frontera libre. El tratamiento utilizado se describe con detalle en [5].

#### RESULTADOS

El modelo descrito fue utilizado para calcular el ancho, largo y profundidad de la región fundida en soldaduras GMA, en un amplio rango de condiciones de operación. Previamente, los parámetros libres del modelo (extensión y eficiencia de la fuente de calor, conductividad ficticia del líquido, etc.), fueron ajustados hasta obtener coincidencia con dimensiones de soldaduras hechas en laboratorio. La figura 3 muestra el ancho y penetración predicho por el modelo en función del parámetro adimensional  $n$  definido por

$$n = \frac{Q \cdot v}{4\pi\lambda k(T_f - T_0)}$$

Donde Q es el calor aportado, v la velocidad de la fuente,  $\lambda$  la difusividad térmica, k la conductividad, y  $T_0$  y  $T_f$  las temperaturas inicial y de fusión respectivamente. Los resultados numéricos se comparan con una regresión lineal de resultados experimentales obtenidos por Thorn et. al. [6], y con resultados numéricos obtenidos para soldaduras GTA (sin aporte de metal). En la figura 4 se comparan resultados del modelo numérico con líneas de ajuste experimental obtenidas por Chandel et. al. [7]. En ambos casos es posible obtener un acuerdo razonable entre las predicciones del modelo y resultados de laboratorios. De la figura 4 se desprende también que el modelo es capaz de predecir la influencia de las distintas variables de soldadura, con mayor precisión que otros modelos disponibles [8]. Esta característica puede explotarse para reducir la tarea experimental necesaria para el desarrollo de procedimientos de soldadura o de algoritmos de control para aplicaciones automáticas.

#### REFERENCIAS

- [1] D. POIRIER, M. SAICUDEAN, On numerical methods used in mathematical modeling of phase change in liquid metals, J. Heat Transfer, 110(1988), 562-570.
- [2] D.R. LYNCH, Unified approach to simulation of deforming elements with application to phase change problems, J. Comp. Phys., 47(1982), 387-411.
- [3] M. STORTI, L.A. CRIVELLI, S.R. IDELSOHN, An efficient tangent scheme for solving phase-change problems, Comp. Meth. Appl. Mech. Eng., 66(1988), 65-86.
- [4] E. PARDO, D.C. WECKMAN, A fixed grid finite element technique for modeling phase change in steady state conduction advection problems, Int. J. Num. Meth. Eng., 29(1990), 969-984.
- [5] E. PARDO, D.C. WECKMAN, Prediction of weld pool and reinforcement dimensions of GMA welds using a finite element model, Met. Trans., 20B (1989), 937-947.
- [6] K. THORN, M. FEENSTRA, J.C. YOUNG, W.H. LAWSON, H.W. KERR, Metal Construction, March 1982, 128-133.
- [7] R.S. CHANDEL, J.A. GOLDAK, A.S. ODDY, Computer prediction of weld bead shapes, CANMET Report PMRL 88-5, Ottawa, Canada, 1988.
- [8] P. TEKRIWAL, J. MAZUMDER, Welding Journal, 55(12) (1988), 150s-156s.

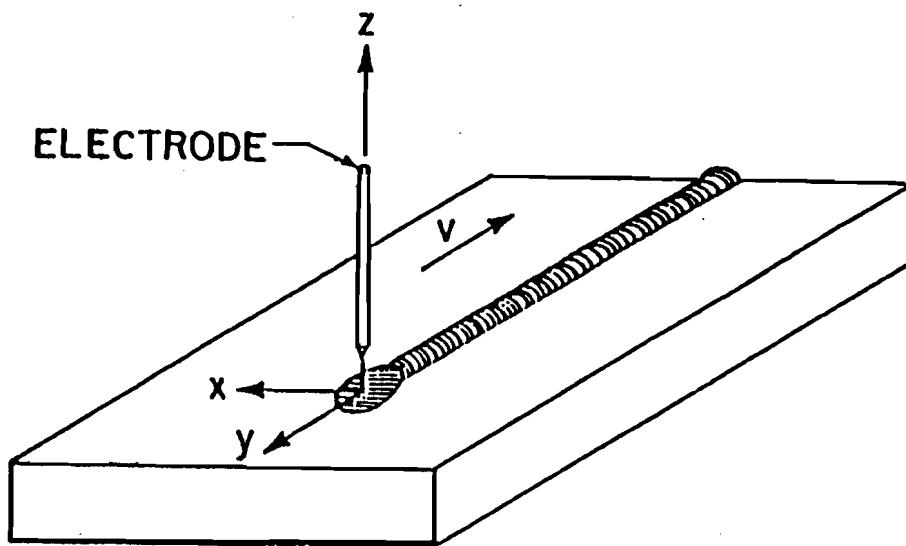


Fig. 1 - Ilustración de una soldadura a lope GMA.

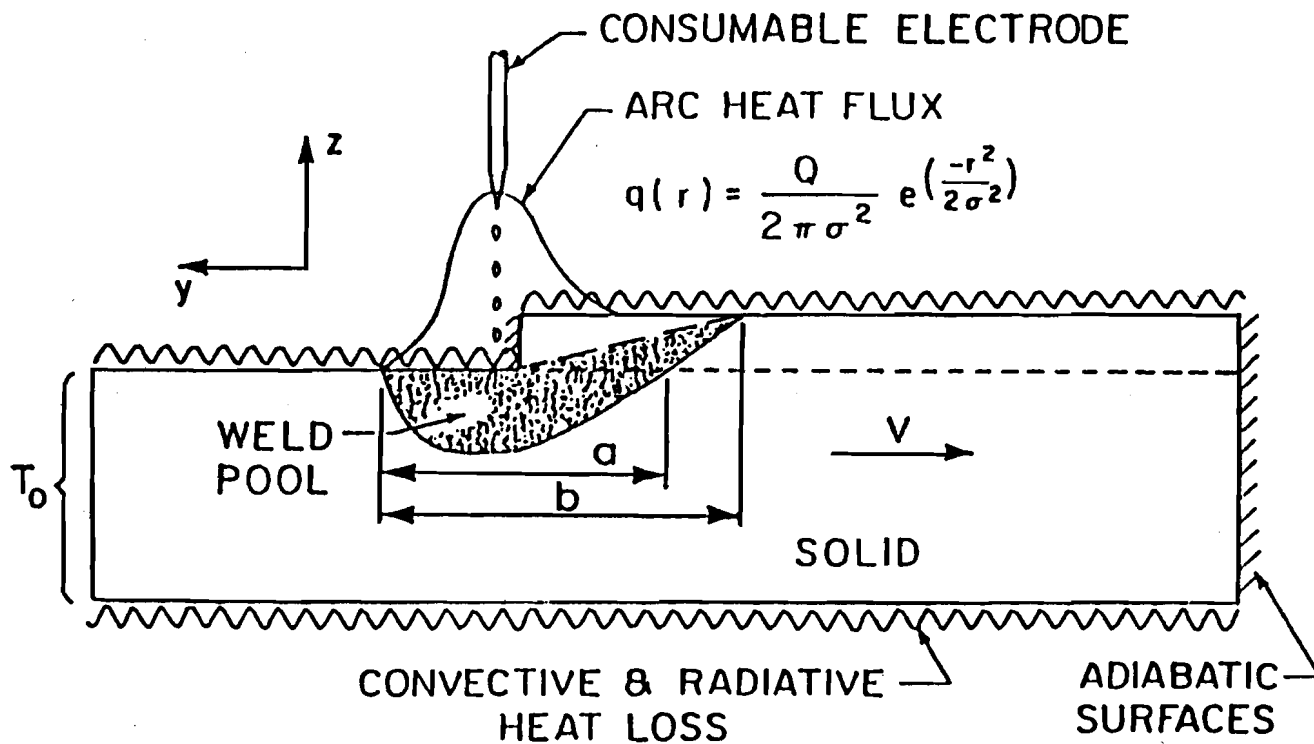


Fig. 2 - Sección longitudinal en la línea central mostrando las condiciones de contorno usadas en el modelo.

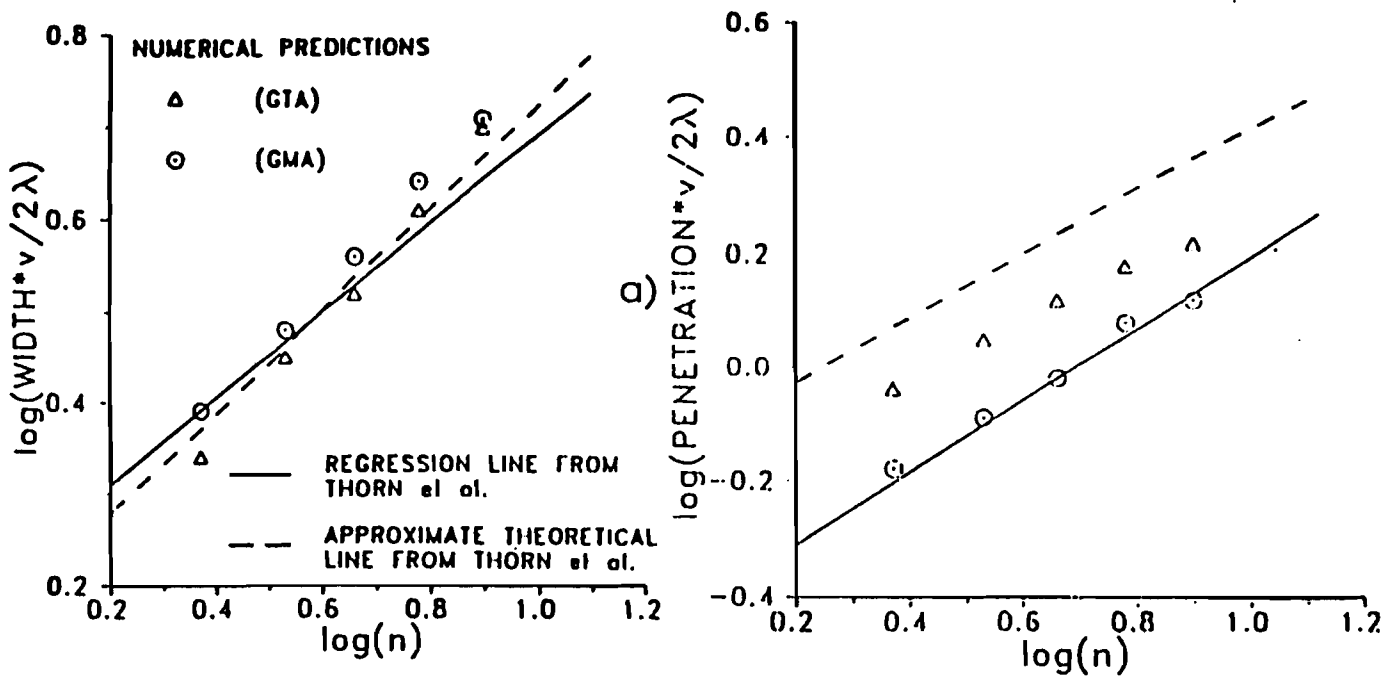


Fig. 3 - Comparación entre dimensiones de soldadura calculadas numéricamente, analíticamente y mediciones de Thorn et. al. [3].

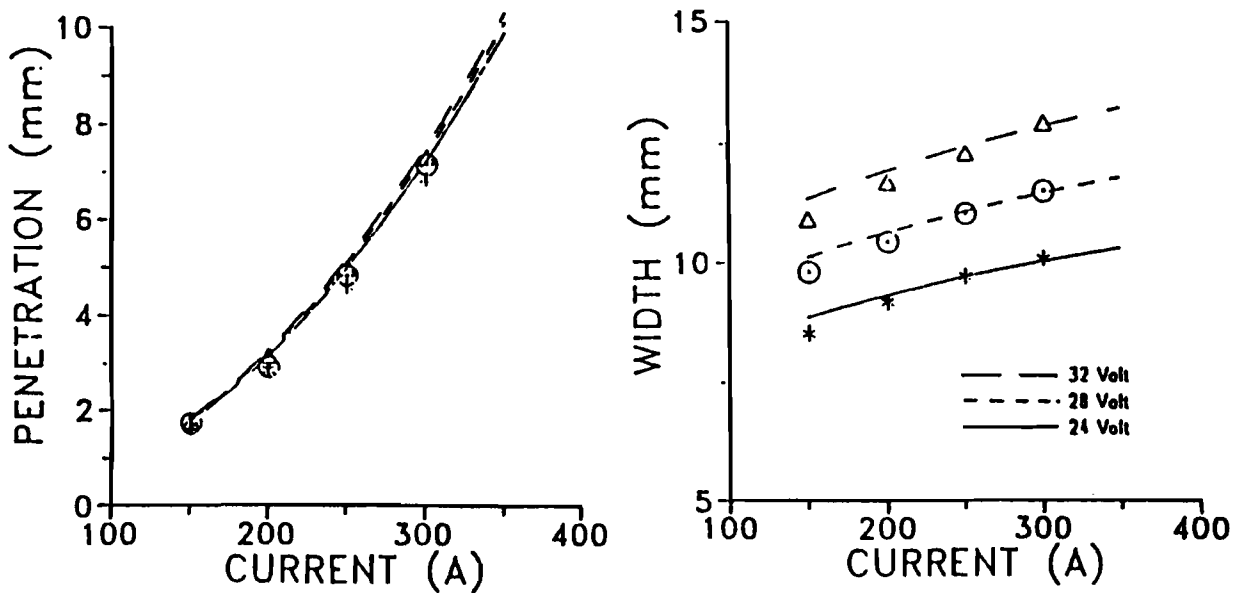


Fig. 4 - Comparación entre dimensiones de soldadura predichas por el modelo y relaciones empíricas de Chandel et. al. [1].



## Fronteras libres en soluciones de la ecuación

$$u_t = \Delta(u - 1)_+$$

M.K. Korten \*

El resultado al que nos referiremos aquí ha sido obtenido en colaboración con Daniele Andreucci, del Dipartimento de Matematica "Ulisse Dini" de la Università Degli Studi di Firenze, durante una visita de la autora a este Dipartimento en mayo, junio y julio de 1991 (ver [A-K]).

Se trata de estimar el crecimiento "en el infinito" de soluciones  $0 \leq u \in L^1_{loc}(\mathbf{R}^n \times (0, T))$ ,  $0 < T \in \mathbf{R}$ , en el sentido de  $\mathcal{D}'(\mathbf{R}^n \times (0, T))$ , de la ecuación

$$u_t = \Delta(u - 1)_+. \quad (1)$$

Podríamos decir que esta ecuación actúa como la del calor si  $u > 1$ , y se reduce a  $u_t = 0$  en las zonas en que es  $u \leq 1$ , al menos, si supiéramos que  $u$  resulta continua a trozos. De hecho, resulta que  $(u - 1)_+$  es continua (ver [A-K]), cualquiera sea la solución  $u$ . Tenemos entonces abiertos en que  $u$  satisface la ecuación del calor, separados de zonas en que satisface la ley de conservación  $u_t = 0$ . Si  $\{u = 1\}$  fuera una variedad suave, en  $\{u > 1\}$   $u$  sería solución de un problema de Stefan con calor latente variable (ver [B1]).

Por otro lado, por el principio del máximo sabemos que soluciones  $v$  de la ecuación del calor  $v_t = \Delta v$  que evolucionan a partir de un dato (por ejemplo)  $0 \leq v_I \in C_0^\infty(\mathbf{R}^n)$ ,  $v_I \not\equiv 0$ , tienen la propiedad de que  $\forall t > 0$  es  $v(x, t) > 0 \forall x \in \mathbf{R}^n$ , es decir la difusión se produce instantáneamente. Por lo que vimos arriba, este no es el caso para soluciones  $u$  de (1) (salvo que evolucionen a partir de un dato  $u_I \geq 1$ ); es como si la difusión se viese "contenida" por la aparición de las interfases.

Se sabe (ver [W], [A]) que soluciones no negativas de la ecuación del calor definidas en  $\mathbf{R}^n \times (0, T)$ ,  $T > 0$ , satisfacen la condición de crecimiento

$$\sup_{0 \leq t \leq T} \int u(x, t) e^{-c|x|^2} dx < \infty, \quad (2)$$

para cierto  $c = c(T) > 0$ . Estimaciones de este tipo se encuentran también para soluciones de las ecuaciones de los medios porosos  $w_t = \Delta w^m$ ,  $m > 1$  (ver [A-C]) y generalizaciones  $w_t = \Delta \varphi(w)$ , con ciertas hipótesis sobre  $\varphi$  ( $\varphi$  siempre es monótona no decreciente) (ver [D-K]). Estas estimaciones de tipo Harnack permiten probar la existencia de trazas iniciales para soluciones no negativas

de las respectivas ecuaciones y caracterizar el crecimiento en el infinito de estas trazas: de hecho identifican la "mejor" clase de existencia para datos iniciales medidas no negativas. Es interesante notar que (2) es también la condición que se requiere para poder comparar soluciones entre sí o asegurar unicidad de solución del problema de Cauchy cuando los datos son funciones localmente integrables y se alcanzan en el sentido de  $L^1_{loc}(\mathbf{R}^n)$ , para una clase de ecuaciones que incluye a (1) (ver [B2]).

En definitiva, pese al "freno" a la difusión impuesto por la aparición de las fronteras libres, la estimación que en [A-K] obtenemos para soluciones distribucionales no negativas localmente integrables definidas en  $\mathbf{R}^n \times (0, T)$  de (1), es

$$\int u(x, t) e^{-\frac{|x|^2}{4\beta(t-\varepsilon)}} dx \leq M, \quad \forall 0 < t < \frac{T}{2}. \quad (3)$$

Aquí  $0 < \beta < 1$  es arbitrario y  $0 < M = M(u, n, T, \beta)$ . Esta desigualdad es óptima, en el sentido de que existen soluciones que exhiben exactamente el crecimiento permitido por (3).

Para obtener la estimación (3) nos hemos apoyado en los resultados de regularidad local obtenidos en [K1]: los más importantes son  $u \in L^2_{loc}(\mathbf{R}^n \times (0, T))$ ; la posibilidad de comparar soluciones definidas en cilindros  $D \times (a, b)$ ,  $D$  dominio acotado con  $\partial D$  suave y  $0 < a < b < T$ ; y  $u \in L^\infty_{loc}(\mathbf{R}^n \times (0, T))$ . En ([A-K]) se prueba que además  $(u - 1)_+ \in W^{1,1}_2(K)$ , para cualquier compacto  $K \subset \mathbf{R}^n \times (0, T)$  y en consecuencia por los resultados de [DiB] que  $(u - 1)_+$  resulta continua. De lo dicho se desprende que (3) es el primer resultado global en este estudio y permite encarar el problema de Cauchy para (1) en las condiciones más generales posibles. En efecto, a continuación probamos la existencia (y unicidad, consecuencia de [B2] y (3)) de solución para el problema de Cauchy para (1) con datos  $0 \leq u_I \in L^1_{loc}(\mathbf{R}^n)$  tales que  $\int u_I(x) e^{-c|x|^2} dx < \infty$ , valiendo el resultado de existencia también para medidas  $0 \leq \mu$  localmente finitas, con  $\int e^{-c|x|^2} d\mu(x) < \infty$ . Además se obtiene que el crecimiento exponencial cuadrático se verifica puntualmente y que las soluciones  $u$  de (1) pertenecen a  $L^\infty((0, T - \varepsilon) : L^1_{loc}(\mathbf{R}^n))$ ,  $\forall \varepsilon > 0$ .

**Nota:** Cuando este resumen fue escrito se había conseguido probar también la unicidad de solución del problema de Cauchy con datos medidas (y que se alcanzan en el sentido de las medidas) (ver [K2] y [K3]).

#### Referencias.

[A] D.G. Aronson, *Widder's inversion theorem and the initial distribution problem*, SIAM J. Math. Anal. Vol.12, No.4, julio 1981.

[A-K] D. Andreucci, M.K. Korten, *A Harnack type inequality for solutions to a one-phase Stefan problem in an infinite strip*, Preprint  $\frac{1990-1991}{16}$ , Dipartimento

di *Matemática "Ulisse Dini"*, U. Degli Studi di Firenze, Ottobre 1991, por aparecer en *Rev. Mat. Iberoamericana* como *Initial traces of solutions to a one phase Stefan problem in an infinite strip*.

[A-C] D.G. Aronson, L.A. Caffarelli, *The initial trace of a solution of the porous medium equation*, TAMS **280**, No.1 (1983), 351-366.

[B1] J.E. Bouillet, *Comportamiento asintótico en ecuaciones de conducción-difusión degeneradas*, en "III Seminario sobre problemas de frontera libre y sus aplicaciones", D.A. Tarzia, editor, Cuadernos del Inst. B. Levi No.17 (1989), U.N. Rosario, 7-13.

[B2] J.E. Bouillet, *Signed solutions to diffusion-heat conduction equations*, en "Free Boundary Problems: Theory and Applications", Proc. Int. Colloq., Irsee/Ger. 1987, Vol.II, Pitman Res. Notes Math. Series **186**, 888-892 (1990).

[D-K] B.E.J. Dahlberg, C.E. Kenig, *Non-negative solutions of generalized porous medium equations*, *Rev. Mat. Iberoamericana*, Vol.2, No.3 (1986), 267-305.

[DiB] E. Di Benedetto, *Continuity of weak solutions to certain singular parabolic equations*, *Ann. Mat. Pura Appl.* (4), CXXX (1982), 131-176.

[K1] M.K. Korten,  $L^1_{loc}$  solutions to the Cauchy problem for  $u_t = \Delta(u-1)_+$ , *Trabajos de Matemática*, Preprint 197, marzo 1993.

[K2] M.K. Korten, *Soluciones generalizadas, localmente integrables, de la ecuación  $u_t = \Delta(u-1)_+$* , Tesis, FCEyN, UBA, abril 1993.

[K3] M.K. Korten, *Non-negative solutions of  $u_t = \Delta(u-1)_+$ : Regularity and uniqueness for the Cauchy problem*, en referato.

[W] D.V. Widder, *Positive temperatures in an infinite rod*, TAMS **55** (1944), 85-95.

\*IAM (CONICET)

Viamonte 1636

1<sup>er</sup> cuerpo, 1<sup>er</sup> piso

1055 Buenos Aires,

y Departamento de Matemática, FCEyN, UBA,

Ciudad Universitaria, Pab. No.1, Nuñez,

1428 Buenos Aires.





## PROBLEMAS CON MULTIFASES

M. C. SANZIEL (\*) – D. A. TARZIA (\*) (\*\*)

(\*) PROMAR (CONICET–UNR), Instituto de Matemática "B. Levi",  
Avda. Pellegrini 250, (2000) Rosario, Argentina.

(\*\*) Departamento de Matemática, FCE, Universidad Austral,  
Paraguay 1956, (2000) Rosario, Argentina.

En muchos campos de interés práctico aparecen problemas transitorios de conducción del calor que involucran más de un cambio de fase (y particularmente, para la concentración en la ecuación de la difusión). El método de Neumann (de similaridad) [1, 2, 6] puede ser empleado, en casos particulares, para obtener la solución de tales problemas, como se verá en los artículos que seguidamente se analizan [3, 7, 8].

En [7] se considera el problema de determinar la temperatura de una barra de material semiinfinito inicialmente a temperatura uniforme, cuya superficie se mantiene a temperatura constante y que experimenta un número arbitrario de cambios de fase al pasar de la temperatura inicial a la final. Es el primer trabajo en el que se plantean este tipo de cuestiones.

Las ecuaciones que caracterizan a la temperatura  $u = u(x, t)$  son

$$(1) \quad \frac{\partial u}{\partial t} = D_i \frac{\partial u}{\partial x^2}, \quad x \in (S_{i-1}(t), S_i(t)), \quad t > 0, \quad i = 1, \dots, n,$$

$$(2i) \quad u(S_i^-(t), t) = u_i, \quad t > 0, \quad i = 1, \dots, n-1,$$

$$(2ii) \quad u(S_i^+(t), t) = u_i, \quad t > 0, \quad i = 0, 1, \dots, n-1,$$

$$(3) \quad k_i \frac{\partial u}{\partial x}(S_i^-(t), t) - k_{i+1} \frac{\partial u}{\partial x}(S_i^+(t), t) = \delta_i \dot{S}_i(t), \quad t > 0, \quad i = 1, \dots, n-1,$$

$$(4) \quad S_i(0^+) = 0, \quad i = 1, \dots, n-1,$$

$$(5) \quad u(x, 0) = u_n, \quad x > 0,$$

$$(6) \quad \lim_{x \rightarrow \infty} u(x, t) = u_n, \quad t > 0,$$

donde  $k_i$  es la conductividad térmica,  $C_i$  el calor específico volumétrico y  $D_i = \frac{k_i}{C_i}$  la difusividad térmica de la fase  $i$ .  $\delta_i$  representa el calor latente de fusión por unidad de volumen al pasar de la fase  $i-1$  a la fase  $i$  ( $i=1, \dots, n-1$ ). Se indica con  $x=S_i(t)$  la  $i$ -ésima frontera libre de cambio de fase ( $i=1, \dots, n-1$ ), siendo  $S_0(t)=0$  ( $t>0$ ) y  $S_1(t) < S_2(t) < \dots < S_n(t)$ . Se supone que inicialmente sólo está presente la fase  $n$ .

Siguiendo la idea de Neumann [1, 2, 6] se propone como solución

$$(7) \quad u(x, t) = A_i + B_i \operatorname{erf}\left(\frac{\beta_i x}{\sqrt{t}}\right), \quad t > 0, \quad x \in (S_{i-1}(t), S_i(t)), \quad i = 1, \dots, n-1,$$

$$(8) \quad u(x, t) = A_n + B_n \operatorname{erf}\left(\frac{\beta_n x}{\sqrt{t}}\right), \quad t > 0, \quad x > S_{n-1}(t),$$

$$(9) \quad S_i(t) = \omega_i \sqrt{t}, \quad \omega_i > 0, \quad i = 1, \dots, n-1,$$

donde

$$(10) \quad \beta_i = \frac{1}{2\sqrt{D_i}} \quad (i = 1, \dots, n-1),$$

y los coeficientes  $\omega_i$ ,  $A_i$  y  $B_i$  son incógnitas que se deben determinar.

Si se consideran las condiciones (2) entonces se obtienen los coeficientes  $A_i$  y  $B_i$  en función de los  $\omega_i$ , a saber:

$$(11) \quad A_i = \frac{u_{i-1} \operatorname{erf}(\beta_i \omega_i) - u_i \operatorname{erf}(\beta_i \omega_{i-1})}{\operatorname{erf}(\beta_i \omega_i) - \operatorname{erf}(\beta_i \omega_{i-1})}, \quad i = 1, \dots, n$$

$$(12) \quad B_i = -\frac{u_i - u_{i-1}}{\operatorname{erf}(\beta_i \omega_i) - \operatorname{erf}(\beta_i \omega_{i-1})}, \quad i = 1, \dots, n$$

suponiendo, por conveniencia en la notación, que  $\omega_0 = 0$  y  $\omega_n = +\infty$  (es decir que  $\operatorname{erf}(\omega_n) = \lim_{x \rightarrow \infty} \operatorname{erf}(x) = 1$ ).

Si se toma en cuenta la condición (3) se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones para las incógnitas  $\omega_i$ :

$$(13) \quad \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{k_i \beta_i (u_i - u_{i-1}) \exp(-\beta_i^2 \omega_i^2)}{\operatorname{erf}(\beta_i \omega_i) - \operatorname{erf}(\beta_i \omega_{i-1})} - \frac{k_{i+1} \beta_{i+1} (u_{i+1} - u_i) \exp(-\beta_{i+1}^2 \omega_{i+1}^2)}{\operatorname{erf}(\beta_{i+1} \omega_{i+1}) - \operatorname{erf}(\beta_{i+1} \omega_i)} \right) = \\ = \frac{\delta_i \omega_i}{2}, \quad i = 1, \dots, n-1.$$

En [7] el sistema (13) es resuelto numéricamente, sin que se realice ninguna consideración acerca de la existencia y unicidad de solución.

En [8] se trata el mismo problema anterior, sustituyendo las ecuaciones (2i) y (2ii) por

$$(2i\text{-bis}) \quad u(S_i^-(t), t) = u_i + \Delta_i, \quad t > 0, \quad i = 1, \dots, n-1$$

$$(2ii\text{-bis}) \quad u(S_i^+(t), t) = u_i, \quad t > 0, \quad i = 0, 1, \dots, n-1.$$

Es decir que los valores de la variable dependiente (temperatura, concentración, entalpía) en cada lado de las fronteras libres, que son datos del problema, pueden diferir en un valor finito (designado con  $\Delta_i$ ). Para garantizar la existencia y unicidad de solución se supone que los datos verifican las siguientes hipótesis :

- a)  $D_i > 0$  y  $k_i > 0$  para  $i = 1, \dots, n-1$ ,  
 $D_n > 0$  y  $k_n > 0$ , ó  $D_n = k_n = 0$ ;
- b)  $u_{i-1} > u_i + \Delta_i$  y  $\delta_i \leq 0$  para  $i = 1, \dots, n-1$  y  $u_{n-1} \geq u_n$ ,  
 ó  
 $u_{i-1} < u_i + \Delta_i$  y  $\delta_i \geq 0$  para  $i = 1, \dots, n-1$  y  $u_{n-1} \leq u_n$ ;
- c) en el caso en que  $u_{n-1} = u_n$  entonces  $\delta_{n-1} \neq 0$ , mientras que si  $D_n = k_n = 0$  entonces  $u_{n-1} = u_n$ .

### Las funciones

$$(14) \quad u(x, t) = (u_{i-1} + \alpha_i) \left\{ \frac{\operatorname{erfc} \frac{x}{\sqrt{4D_i t}}}{\operatorname{erfc} (a_{i-1} \sqrt{\frac{D_{i-1}}{D_i}})} \right\} - \alpha_i, \quad t > 0, \quad x \in (S_{i-1}(t), S_i(t)),$$

$i = 1, \dots, n-1$

$$(15) \quad S_i(t) = a_i \sqrt{4D_i t}, \quad i = 1, \dots, n-1,$$

$$(16) \quad u(x, t) = \begin{cases} u_n & \text{si } D_n = 0 \\ u_n + (u_{n-1} - u_n) \left\{ \frac{\operatorname{erfc} \frac{x}{\sqrt{4D_n t}}}{\operatorname{erfc} (a_{n-1} \sqrt{D_{n-1}/D_n})} \right\} & \text{si } D_n > 0, \end{cases} \quad t > 0, \quad x > S_{n-1}(t)$$

satisfacen las condiciones (1), (2ii-bis), (4), (5) y (6). Los coeficientes  $a_i$  y  $\alpha_i$  son constantes a determinar. Para que se verifiquen las condiciones (2i-bis) debe cumplirse que :

$$(17) \quad u_{i-1} + \alpha_i = (u_{i-1} - u_i - \Delta_i) \operatorname{erfc} (a_{i-1} \sqrt{\frac{D_{i-1}}{D_i}}) / \phi_i(a_i, a_{i-1}), \quad i = 1, \dots, n-1.$$

donde

$$(18) \quad \phi_i(a_i, a_{i-1}) = \operatorname{erf} a_i - \operatorname{erf} (a_{i-1} \sqrt{\frac{D_{i-1}}{D_i}}).$$

Si se consideran las condiciones (3) se deducen para los coeficientes  $a_i$  las siguientes ecuaciones:

$$(19) \quad \delta_i \sqrt{\pi D_i} a_i = -k_i (u_{i-1} - u_i - \Delta_i) \exp(-a_i^2) / (\phi_i \sqrt{D_i}) + \\ + k_{i+1} (u_i - u_{i+1} - \Delta_{i+1}) \frac{\exp(-a_i^2 \frac{D_i}{D_{i+1}})}{(\phi_{i+1} \sqrt{D_{i+1}})}, \quad i = 1, \dots, n-2$$

$$(20) \quad \delta_{n-1} \sqrt{\pi D_{n-1}} a_{n-1} + k_{n-1} (u_{n-2} - u_{n-1} - \Delta_{n-1}) \exp(-a_{n-1}^2) / (\phi_{n-1} \sqrt{D_{n-1}}) = \\ = \begin{cases} k_n (u_{n-1} - u_n) \exp(-a_{n-1}^2 \frac{D_{n-1}}{D_n}) / (\phi_n \sqrt{D_n}) & \text{si } D_n \neq 0, \\ 0 & \text{si } D_n = 0, \end{cases}$$

$$(21) \quad \phi_n(a_n, a_{n-1}) = 1 - \operatorname{erf} (a_{n-1} \sqrt{\frac{D_{n-1}}{D_n}}).$$

Al realizar algunos cambios de parámetros:

$$(22) \quad \beta_i = \sqrt{\frac{D_i}{D_{i+1}}}, \quad \beta_{n-1} = \begin{cases} \sqrt{\frac{D_{n-1}}{D_n}} & \text{si } D_n \neq 0, \\ 1 & \text{si } D_n = 0, \end{cases}$$

$$(23) \quad A_i = \beta_i \frac{k_{i+1}}{k_i} \frac{(u_i - u_{i+1} - \Delta_{i+1})}{(u_{i-1} - u_i - \Delta_i)}, \quad i = 1, \dots, n-2,$$

$$(24) \quad A_{n-1} = \beta_{n-1} \frac{k_n}{k_{n-1}} \frac{(u_{n-1} - u_n)}{(u_{n-2} - u_{n-1} - \Delta_{n-1})},$$

$$(25) \quad B_i = \frac{-\delta_i D_i \sqrt{\pi}}{k_i (u_{i-1} - u_i - \Delta_i)}, \quad i = 1, \dots, n-1$$

y reordenar las ecuaciones anteriores, se obtienen :

$$(S_1) \quad \operatorname{erf}(a_{i+1}) = \operatorname{erf}(\beta_i a_i) + \frac{A_i \exp[a_i^2 (1 - \beta_i^2)] \phi_i}{1 - B_i a_i \exp(a_i^2) \phi_i}, \quad i = 1, \dots, n-2,$$

$$(S_2) \quad \operatorname{erf}(a_{n-2} \beta_{n-2}) = \\ = \operatorname{erf}(a_{n-1}) - \left\{ B_{n-1} a_{n-1} \exp(a_{n-1}^2) + \frac{A_{n-1} \exp[a_{n-1}^2 (x)(1 - \beta_{n-1}^2)]}{\operatorname{erfc}(a_{n-1} \beta_{n-1})} \right\}^{-1}.$$

Para probar la existencia de solución del sistema de ecuaciones (S<sub>1</sub>)–(S<sub>2</sub>) se define una sucesión de funciones  $\{f_i(x)\}$ ,  $i = 0, 1, \dots, n$ , del siguiente modo :

$$f_0(x) = 0, \quad f_1(x) = x,$$

y para  $i = 1, \dots, n-2$ , la función  $f_{i+1}$  se define implícitamente en términos de  $f_{i-1}$  y de  $f_i$  reemplazando respectivamente los parámetros  $a_{i+1}$ ,  $a_i$  y  $a_{i-1}$  en el sistema anterior.

Una solución del sistema (S<sub>1</sub>)–(S<sub>2</sub>) viene dada por  $a_i = f_i(x^*)$ ,  $i = 1, \dots, n-1$ , siendo  $x^* / f_n(x^*) = f_{n-2}(x^*)$ .

Finalmente se demuestra [8] :

**Teorema 1 :** Dadas las constantes  $\{ A_i , B_i , \beta_i \}$  ,  $i=1 , \dots , n-1$  , con  $\beta_i > 0$  ,  $A_i > 0$  ,  $B_i \geq 0$  ,  $i=1 , \dots , n-2$  ,  $A_{n-1} , B_{n-1} \geq 0$  y  $A_{n-1} + B_{n-1} > 0$  , existe solución  $a_i > 0$  ( $i = 1 , \dots , n-1$ ) del sistema  $(S_1)-(S_2)$  , con  $a_i > a_{i-1}\beta_{i-1}$  para  $i = 1 , \dots , n-2$ .

En [3], motivado por los dos trabajos recientemente mencionados se generaliza el trabajo [5] (ver también [4]) para el caso en que se presentan multifases en un cuerpo semiinfinito con un flujo de calor de la forma  $-q_0/\sqrt{t}$  en el borde fijo  $x=0$ .

En este caso el problema consiste en encontrar condiciones sobre  $q_0 > 0$  , para que se produzcan  $n$ -fases, es decir para que existan las fronteras libres  $S_{n-1}(t) < S_{n-2}(t) < \dots < S_1(t)$  y la temperatura  $u = u(x, t)$ , definida por:

$$(26) \quad u(x, t) = u_i(x, t) \quad \text{si } S_i(t) < x < S_{i-1}(t), \quad t > 0, \quad i = 1, \dots, n,$$

de manera que se satisfagan las condiciones siguientes :

$$(27) \quad \frac{\partial u_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial u_i}{\partial x^2}, \quad x \in (S_i(t), S_{i-1}(t)), \quad t > 0, \quad i = 1, \dots, n,$$

$$(28) \quad u_1(x, 0) = u_1, \quad x > 0,$$

$$(29) \quad u_1(S_0(t), t) = u_1, \quad t > 0,$$

$$(30) \quad u_i(S_i^+(t), t) = u_{i+1}(S_i^-(t), t) = u_{i+1}, \quad t > 0, \quad i = 1, \dots, n-1,$$

$$(31) \quad k_n \frac{\partial u_n}{\partial x}(0, t) = -\frac{q_0}{\sqrt{t}}, \quad t > 0,$$

$$(32) \quad S_i(0) = 0, \quad i = 1, \dots, n-1,$$



$$(33) \quad k_i \frac{\partial u_i}{\partial x}(S_i^+(t), t) - k_{i+1} \frac{\partial u_{i+1}}{\partial x}(S_i^-(t), t) = \delta_i \dot{S}_i(t), \quad t > 0, \quad i = 1, \dots, n-1.$$

Las temperaturas  $u_i$  verifican  $u_{i+1} > u_i$  para  $i = 1, \dots, n-1$  y se considera  $S_0(t) = +\infty$  y  $S_n(t) = 0, \forall t > 0$ .

Seguindo la idea de la solución de Neumann, para el problema de Stefan a dos fases se proponen :

$$(34) \quad u_i(x, t) = A_i + B_i \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2a_i\sqrt{t}}\right), \quad i = 1, \dots, n,$$

$$(35) \quad S_i(t) = 2\omega_i\sqrt{t}, \quad \omega_i > 0, \quad i = 1, \dots, n-1,$$

donde se ha tomado por conveniencia  $a_i = \sqrt{D_i}$  y los coeficientes  $A_i, B_i$  y  $\omega_i$  son constantes a determinar.

De las condiciones (28) – (31) se obtienen:

$$(36) \quad A_i = \frac{u_{i+1} \operatorname{erf}\left(\frac{\omega_{i-1}}{a_i}\right) - u_i \operatorname{erf}\left(\frac{\omega_i}{a_i}\right)}{\operatorname{erf}\left(\frac{\omega_{i-1}}{a_i}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{\omega_i}{a_i}\right)}, \quad B_i = \frac{u_i - u_{i+1}}{\operatorname{erf}\left(\frac{\omega_{i-1}}{a_i}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{\omega_i}{a_i}\right)}, \quad i = 1, \dots, n-1$$

$$(37) \quad A_n = u_n + \operatorname{erf}\left(\frac{\omega_{n-1}}{a_n}\right) \frac{q_0 a_n \sqrt{\pi}}{k_n}, \quad B_n = -\frac{q_0 a_n \sqrt{\pi}}{k_n},$$

donde se considera un parámetro "auxiliar"  $\omega_0 = +\infty$ .

La condición (33) ( $i = 1, \dots, n-1$ ) se verificará si los parámetros  $\omega_i$  satisfacen el siguiente sistema de ecuaciones:

$$(38) \quad \left. \begin{array}{l} \text{a) } \delta_i \omega_i = \beta_{i+1} \frac{\eta(\omega_i, a_{i+1})}{\phi(\omega_i, \omega_{i+1}, a_{i+1})} - \beta_i \frac{\eta(\omega_i, a_i)}{\phi(\omega_{i-1}, \omega_i, a_i)}, \quad i = 1, \dots, n-2 \\ \text{b) } \delta_{n-1} \omega_{n-1} = q_0 \eta(\omega_{n-1}, a_n) - \beta_{n-1} \frac{\eta(\omega_{n-1}, a_{n-1})}{\phi(\omega_{n-2}, \omega_{n-1}, a_{n-1})} \end{array} \right\}$$

donde :

$$(39) \quad \beta_i = -\frac{k_i}{a_i \sqrt{\pi}} (u_i - u_{i+1}) > 0, \quad i = 1, \dots, n-1,$$

$$(40) \quad \eta(\omega, a) = \exp\left(-\frac{\omega^2}{a^2}\right)$$

$$(41) \quad \phi(\alpha, \beta, \gamma) = \operatorname{erf}\left(\frac{\alpha}{\gamma}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{\beta}{\gamma}\right).$$

A fin de demostrar la existencia de solución del sistema (38) se definen las sucesiones de funciones  $\{h_i(x)\}_{i=1}^{n-1}$ ,  $\{H_i(x)\}_{i=1}^{n-2}$  y  $\{G_i(x)\}_{i=1}^{n-1}$ .

Sean las funciones:

$$(42) \quad G_1(x) = x, \quad x > 0$$

$$(43) \quad h_1(x) = \delta_1 x + \beta_1 \frac{\eta(x, a_1)}{\operatorname{erfc}\left(\frac{x}{a_1}\right)}, \quad x > 0,$$

Recordando que la función  $F_1(x) = \exp(-x^2)/\operatorname{erfc}(x)$  ( $x > 0$ ) es una función creciente resulta que la función  $h_1$  verifica :

$$(44) \quad h_1(0) = \beta_1 > 0, \quad h_1(+\infty) = +\infty, \quad h_1'(x) > 0, \quad \forall x > 0,$$

con lo cual la ecuación (38) a) para  $i = 1$  es equivalente a :

$$(45) \quad h_1(\omega_1) = \beta_2 \frac{\eta(\omega_1, a_2)}{\phi(\omega_1, \omega_2, a_2)},$$

por lo tanto resulta que  $\phi(\omega_1, \omega_2, a_2) > 0$  y en consecuencia  $\omega_1 > \omega_2$ .

Se define :

$$(46) \quad H_1(x) = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{a_2}\right) - \beta_2 \frac{\eta(x, a_2)}{h_1(x)}, \quad x > 0.$$

A partir de las propiedades de la función  $h_1$  resulta que la función  $H_1$  verifica :

$$(47) \quad H_1(0) = -\frac{\beta_2}{\beta_1} < 0 \quad H_1(+\infty) = 1, \quad H_1'(x) > 0, \quad \forall x > 0.$$

En consecuencia, existe  $x_1 > 0$  de manera que  $H_1(x_1) = 0$  y por ende puede definirse la función

$$(48) \quad G_2(x) = a_2 \operatorname{erf}^{-1}[H_1(x)] \quad , \quad x \in (x_1, +\infty),$$

la que resulta ser una función creciente que verifica  $G_2(x_1) = 0$  y  $G_2(+\infty) = +\infty$ .

La ecuación (45) se expresa como :

$$(49) \quad \omega_2 = G_2(\omega_1)$$

o en forma equivalente por

$$(49\text{bis}) \quad \frac{\beta_2}{\phi(\omega_1, \omega_2, a_2)} = \frac{h_1(\omega_1)}{\eta(\omega_1, a_2)}.$$

Por ende se deduce que  $G_2(x) < G_1(x)$ ,  $\forall x \in (x_1, +\infty)$ . Se definen ahora en forma recursiva las funciones :

$$(50) \quad h_i(x) = \delta_i G_i(x) + \beta_i \frac{\eta(G_i(x), a_i)}{\phi(G_{i-1}(x), G_i(x), a_i)}, \quad x \in (x_{i-1}, +\infty), \quad i=2, \dots, n-2,$$

$$(51) \quad h_{n-1}(x) = \delta_{n-1} G_{n-1}(x) + h_{n-2}(x) \frac{\eta(G_{n-1}(x), a_{n-1})}{\eta(G_{n-2}(x), a_{n-1})}, \quad x \in (x_{n-2}, +\infty)$$

$$(52) \quad H_i(x) = \operatorname{erf} \frac{G_i(x)}{a_{i+1}} - \beta_{i+1} \frac{\eta(G_i(x), a_{i+1})}{h_i(x)}, \quad x \in (x_{i-1}, +\infty), \quad i=2, \dots, n-2,$$

$$(53) \quad G_i(x) = a_i \operatorname{erf}^{-1}[H_{i-1}(x)], \quad x \in (x_{i-1}, +\infty), \quad i=3, \dots, n-1$$

siendo

$$(54) \quad x_i > x_{i-1} / H_i(x_i) = 0, \quad i=2, \dots, n.$$

Si se tiene en cuenta que :

$$(55) \quad \frac{\beta_i}{\phi(G_{i-1}(x), G_i(x), a_i)} = \frac{h_{i-1}(x)}{\eta(G_{i-1}(x), a_i)}, \quad i=3, \dots, n-1,$$

resulta que  $G_{i-1}(x) > G_i(x)$ ,  $\forall x \in (x_{i-1}, +\infty)$  y por lo tanto las funciones así definidas son funciones crecientes que verifican las condiciones siguientes:

$$(56) \quad \left| \begin{array}{ll} h_i(x_{i-1}) > 0, & h_i(+\infty) = +\infty, \\ H_i(x_{i-1}) < 0, & H_i(x_i) = 0, \quad H_i(+\infty) = 1, \\ G_i(x_{i-1}) = 0, & G_i(+\infty) = +\infty. \end{array} \right.$$

Se define también la función :

$$(57) \quad Q(x) = q_0 \eta(G_{n-1}(x), a_n)$$

la cual es una función decreciente que verifica:

$$(58) \quad Q(x_{n-2}) = q_0, \quad Q(+\infty) = 0.$$

Teniendo en cuenta (51), (53) y (57), el sistema de ecuaciones ((38) a)–b)) se transforma en :

$$(59) \quad \left\{ \begin{array}{l} \omega_i = G_i(\omega_1), \quad i = 2, \dots, n-1, \\ h_{n-1}(\omega_1) = Q(\omega_1) \end{array} \right.$$

y en consecuencia existirá solución si y sólo si existe

$$(60) \quad x^* / h_{n-1}(x^*) = Q(x^*).$$

En virtud de las propiedades de las funciones  $h_{n-1}$  y  $Q$  esto ocurrirá si y sólo si  $h_{n-1}(x_{n-2}) < Q(x_{n-2})$  o lo que es equivalente (recordando las propiedades de las funciones  $G_i$ ) :

$$(61) \quad q_0 > \frac{\beta_{n-1}}{\operatorname{erf} \frac{G_{n-2}(x_{n-2})}{a_{n-1}}} > \frac{\beta_{n-2}}{\operatorname{erf} \frac{G_{n-3}(x_{n-3})}{a_{n-2}}} > \dots > \frac{\beta_2}{\operatorname{erf} \frac{x_1}{a_2}} > \beta_1.$$

Se tiene entonces la siguiente propiedad [3] :

**Teorema 2** : Existe solución al problema (26-33) si y sólo si el coeficiente  $q_0 > 0$  verifica la condición (61).

## BIBLIOGRAFIA

[1] H.S. CARSLAW – J.C. JAEGER, "Conduction of Heat in Solids", Clarendon Press, Oxford (1959).

[2] L.I. RUBINSTEIN, "The Stefan Problem", Translations of Mathematical Monographs, Vol.27, American Mathematical Society, Providence (1971).

[3] M.C. SANZIEL – D.A. TARZIA, "Necessary and sufficient condition to obtain  $n$  phases in a one-dimensional medium with a flux condition on the fixed face", *Mathematicae Notae*, 33 (1989), 25–32.

[4] A.D. SOLOMON – D.G. WILSON – V. ALEXIADES, "Explicit solutions to change problems", *Quart. Appl. Math.*, 41 (1983), 237–243.

[5] D.A. TARZIA, "An inequality for the coefficient  $\sigma$  of the free boundary  $s(t) = 2\sigma\sqrt{t}$  of the Neumann Solution for the two-phase Stefan Problem," *Quart. Appl. Math.*, 39 (1981/82), 491–497.

[6] D.A. TARZIA "Soluciones exactas del problema de Stefan unidimensional", *Cuadern. Inst. Mat. Beppo Levi, Rosario*, 12 (1984), 5–36. Ver también "Transferencia de calor y materia con cambio de fase", en "Transferencia de Calor y Materia. Aspectos Fundamentales", 1ra Escuela de Postgrado en Transferencia de Calor y Materia ECAMAT'92, J.C. Ferreri (Ed.), CAMAT, Tandil (1992), Capítulo 2, pp 2.1–2.46 (46 páginas).

[7] J.H. WEINER, "Transient heat conduction in multi-phase media", *Brit. J. Appl. Physics*, 6 (1955), 361–363.

[8] D.G. WILSON, "Existence and uniqueness for similarity solutions of one dimensional multi-phase Stefan problems", *SIAM J. Appl. Math.*, 35 (1978), 135–147.



# MODELOS DE FRONTERA LIBRE-MOVIL EN SISTEMAS DE DIFUSION-REACCION QUIMICA GAS-SOLIDO

Luis T. VILLA

## CONTENIDO

- 1 - INTRODUCCION
- 2 - MODELOS DE FRONTERA LIBRE
- 2.1 - DEPENDENCIA PARAMETRICA Y COMPORTAMIENTO ASINTOTICO DE LA  
FRONTERA LIBRE. ESTABILIDAD.
- 3 - MODELOS DE FRONTERA MOVIL
- 4 - FIGURAS

## 1 - INTRODUCCION

Desde el año 1955 en que Yagi y Kunii desarrollan un modelo de frontera móvil para un proceso de difusión-reacción gas-sólido en una partícula esférica, con una reacción química de primer orden respecto del reactivo gaseoso, la formulación, análisis y resolución de modelos para la descripción de procesos no catalíticos en sistemas gas-sólido es motivo de interés de diversos autores (ver referencias [1] - [26]).

Puede decirse que entre los modelos matemáticos que se usan más frecuentemente para describir procesos como los mencionados, se encuentran :

- (A) MODELOS HOMOGENEOS
- (B) MODELOS DE ZONA DE REACCION
- (C) MODELOS DE FRONTERA LIBRE
- (D) MODELOS MIXTOS (HOMOGENEOS - FRENTE MOVIL)
- (E) MODELOS DE FRONTERA MOVIL

En este cursillo nos referimos precisamente a cuestiones relativas a modelos de frontera libre (móvil) en procesos de difusión-reacción gas-sólido.



En efecto, consideremos un proceso entre un gas A y un sólido B para producir un sólido poroso P y gaseoso Q según la ecuación



Las hipótesis fundamentales que conllevan estos modelos son las siguientes :

- (a) Reacción isotérmica, isobárica e irreversible.
- (b) Sólido reactivo puro compacto.
- (c) El sólido no cambia de forma o tamaño en el curso de la reacción.
- (d) La superficie de reacción marca la interfase que separa las regiones de producto sólido y sólido aún no convertido. Se supone además que tal superficie es uniformemente reactiva.
- (e) Contradifusión equimolar de reactivo y producto gaseosos.

En la Figura 1 se ilustra un esquema del curso de un proceso difusión-reacción entre un gas A y un sólido reactivo esférico B.

A continuación se explicita la notación para variables, funciones, parámetros y constantes que se usarán :

b :	Coefficiente estequiométrico del reactivo B
$C_{Ab}$ :	Concentración del gas A lejos del sólido B
$C_A = C_A(r,t)$ :	Concentración del gas A en la zona de difusión
$C = C(z,\theta)$ :	Concentración adimensional del gas A ( $C = C_A/C_{Ab}$ )
$C_B$ :	Concentración molar del sólido reactivo
$D_A$ :	Difusividad del gas A
$D_e$ :	Difusividad efectiva del gas A en la capa producto sólido-poroso
k :	Constante de velocidad de reacción química
$k_c$ :	Coefficiente de transferencia pelicular de materia gas-sólido
n :	Orden de reacción con respecto al componente gaseoso A
R :	Longitud característica del sólido reactivo
$r_c$ :	Posición de la frontera libre (interfase de reacción)
r :	Coordenada espacial
$X = X(\theta)$ :	Conversión del sólido reactivo B
Z :	Coordenada espacial adimensional
$S = S(\theta)$ :	Posición adimensional de la frontera libre o interfase de reacción gas-sólido ( $S = \frac{r_c}{R}$ )
t :	Coordenada temporal

### Letras griegas

$\alpha, \beta$  : Parámetros

$\theta, \tau$  : Coordenadas temporales adimensionales

OBSERVACION 1 . Es de notar que en sistemas gas-sólido compacto se cumple que  $\frac{C_{Ab}}{b C_g} \ll 1$  y en consecuencia la suposición de estado estacionario para la concentración del gas A en la zona de difusión es una buena aproximación (ver [26]). Por la misma razón es razonable adoptar el modelo de Wen-Langmuir para describir estos sistemas, lo que se hará oportunamente en secciones siguientes.

## 2 - MODELOS DE FRONTERA LIBRE

Habida cuenta de la Observación 1, consideraremos los siguientes modelos de frontera libre como descriptivos de los procesos bajo análisis, en estado estacionario.

### Modelo (1) (adimensional)

$$\frac{1}{z^m} \frac{\partial}{\partial z} \left( z^m \frac{\partial C}{\partial z} \right) = 0, \quad S(\theta) < z < 1, \quad \theta > 0 \quad (2)$$

$$\frac{dS}{d\theta} = - \frac{\partial C}{\partial z} \quad \text{para } z = S(\theta) \quad (3)$$

$$S(\theta) = 1 \quad \text{para } \theta = 0 \quad (4)$$

$$\frac{\partial C}{\partial z} = \beta (1 - C) \quad \text{para } z = 1 \quad (5)$$

$$\frac{\partial C}{\partial z} = \alpha \beta F(C) \quad \text{para } z = S(\theta) \quad (6)$$

donde  $m$  es un factor geométrico ( $m = 0, 1, 2$  para sólidos planos, cilindricos, esféricos respectivamente).

La función  $F = F(C)$  denota la Ley Cinética para la reacción química del proceso, siendo los casos más usuales los siguientes :

$$F(C) = C^n \quad (7)$$

$$F(C) = \frac{C}{1 + k C_{Ab} C} \quad (8)$$

En (7) el parámetro  $n$  denota el orden de reacción respecto del componente gaseoso A.

**OBSERVACION 2 .** Hay abundante información empírica que invita a conjeturar que la ecuación (2) puede tomarse como buena aproximación para el caso de transformación de sólidos con geometrias tales que  $0 < m < 2$ ,  $m \neq 1$ .

**OBSERVACION 3 .** En adelante consideraremos solo la expresión dada por (7) para  $F(C)$ .

**Modelo 2**

Este modelo se obtiene reemplazando en el Modelo 1 la condición (5) por :

$$C(z,\theta) = 1 \quad \text{para} \quad z = 1, \theta > 0 \tag{5}'$$

En (2)-(6) se han usado las siguientes variables, funciones y parámetros adimensionales :

$$C = \frac{C_A}{C_{Ab}}, \quad z = \frac{r}{R}, \quad S = \frac{r_c}{R}, \quad \theta = \frac{b C_{Ab} D_e}{R^2 C_s} t \tag{9}$$

$$\beta = \frac{k_c R}{D_e}, \quad \alpha = \frac{k C_{Ab}^{n-1}}{k_c} \tag{10}$$

**2 . 1 - Análisis de los Modelos**

Definiendo las funciones  $f = f(z)$ ,  $g = g(z)$  como :

$$f(z) = \begin{cases} (1 - m) z^{1-m} - m(m - 2) \ln z & \text{si } m = 0, 1, 2 \\ \int_1^z \frac{du}{u^m} + 1 - m & \text{si } 0 < m < 2, \quad m \neq 1 \end{cases} \tag{11}$$

$$g(z) = \frac{1 - \beta(m - 1)}{\beta} - f(z) \tag{12}$$

se puede ver que la solución de (2)-(6) puede representarse por (ver [24])

$$C(z) = 1 - A(S(\theta)) g(z) \tag{13}$$

debiendo  $A(S(\theta))$  satisfacer la siguiente ecuación

$$\frac{A(S(\theta))}{S^m(\theta)} = \alpha \beta [1 - A(S(\theta)) g(S(\theta))]^n \tag{14}$$

Teniendo presente lo precedente, ahora es posible generar el siguiente problema de valor inicial no lineal de primer orden para las funciones  $A = A(\theta)$  y  $S = S(\theta)$  :

$$\begin{aligned}\frac{dA}{d\theta} &= H_0(S, A, \text{parámetros}) \\ \frac{dS}{d\theta} &= H_1(S, A, \text{parámetros})\end{aligned}\tag{15}$$

$$S(0) = 1 \quad , \quad A(0) = A_0$$

con las funciones  $H_0$  y  $H_1$  dadas como

$$H_0 = \frac{\frac{A}{S^m} \alpha m S^{m-1} [1 - A g(S)]^n \left[1 - \frac{n}{m} \frac{A}{(1 - A g(S) S^m)}\right]}{1 + \alpha \beta n S^m (1 - A g(S))^{n-1} g(S)}\tag{16}$$

$$H_1 = - \frac{A(S)}{S^m}\tag{17}$$

y  $A_0$  debe encontrarse resolviendo la siguiente ecuación algebraica

$$A_0 = \alpha \beta \left[1 - \frac{A_0}{\beta}\right]^n\tag{18}$$

Es importante destacar que cualquiera sea el orden de reacción para el gas y la geometría del sólido reactivo, la resolución computacional de (15) mediante el uso de un simulador o integración numérica clásica, brinda la posibilidad de obtener información sobre el perfil de concentración a través de la expresión (13) y sobre el comportamiento de la frontera libre  $S = S(\theta)$ , que es precisamente el objetivo central de la presente sección.

**OBSERVACION 4 .** Para los casos de geometrías comunes ( $m = 0, 1, 2$ ) se puede vincular la posición de la frontera libre  $S(\theta)$  con la fracción de transformación o conversión  $X(\theta)$  del sólido reactivo. En efecto se tiene :

$$X(\theta) = 1 - S^{m+1}(\theta) \quad , \quad (1 - X)^{\frac{1}{m+1}} = S\tag{19}$$

y consecuentemente (15) puede también formularse como :

$$\frac{dA}{d\theta} = H_2 (X, A, \text{parámetros})$$

$$\frac{dX}{d\theta} = (m + 1) A \quad (20)$$

$$A(0) = A_0, \quad X(0) = 0$$

donde la función  $H_2$  viene dada por la expresión (16) reemplazando  $S$  en términos de  $X$  a través de (19).

Si se desea, ahora el procesamiento computacional de (20) provee información sobre la conversión del sólido reactivo.

**OBSERVACION 5 .** Cabe destacar que para los valores comunes  $n = 0, \frac{1}{2}, 1, 2$  del orden de reacción respecto del reactivo gaseoso, a partir de (14) es posible explicitar  $A$  en términos de  $S$  (ver [24]). Bajo tal circunstancia obviamente el problema de valor inicial (15) se reduce al correspondiente problema de valor inicial para la función  $S = S(\theta)$ . Esto es :

$$\frac{dS}{d\theta} = - \frac{A(S)}{S^m} \quad (21)$$

$$S(0) = 1$$

Si además fuera  $m = 0, 1$  ó  $2$  la formulación de (21) en términos de la conversión  $X$  resultaría :

$$\frac{dX}{d\theta} = (m + 1) A(X) \quad (22)$$

$$X(0) = 0$$

debiendo insertarse para  $A$  en (22) la expresión que correspondiere.

A modo de una prueba simple de la generalidad de la metodología de análisis respecto del orden de reacción gaseoso y geometría del sólido para el modelo (2)-(6) presentado precedentemente, a continuación se explicita :

i) la expresión analítica de la solución implícita del problema de valor inicial (15) para el caso particular de los siguientes conjuntos paramétricos

$$n = 0, \frac{1}{2}, 1, 2 ; \quad m = 0, 1, 2 \quad (23)$$

Tal expresión es :

$$\theta = \frac{1}{\alpha \beta} \left[ 1 - (1 - X)^{\frac{1}{m+1}} \right] + \frac{\beta}{m+1} \left[ 1 - \beta (m-1) \right] X - \int_{(1-X)^{\frac{1}{m+1}}}^1 u^m f(u) du \quad (24)$$

donde

$$\int_{(1-X)^{\frac{1}{m+1}}}^1 u^m f(u) du = \begin{cases} \frac{1}{2} \left[ 1 - (1 - X)^{\frac{2}{m+1}} \right] & \text{para } m = 0 \\ \frac{1}{4} \left[ 1 - (1 - X)^{\frac{1}{m+1}} \right] - \frac{1}{2} (1 - X)^{\frac{1}{m+1}} \ln (1 - X)^{\frac{1}{m+1}} & \text{para } m = 1 \\ -\frac{1}{2} \left[ 1 - (1 - X)^{\frac{2}{m+1}} \right] & \text{para } m = 2 \end{cases} \quad (25)$$

Por ejemplo, si  $n = 1$  y  $m = 0$ , a partir de (24) y (25) se obtiene :

$$\theta = \frac{1}{\alpha \beta (m+1)} \left[ (1 + \alpha) X + \frac{\alpha \beta}{2} X^2 \right] \quad (26)$$

que es una clásica y conocida relación en sistemas gas-sólido.

ii) para el caso de  $n = 0$ ,  $m = 0, 1, 2$ , eliminando  $\theta$  en (20) y resolviendo se encuentra :

$$A(S) = \alpha \beta (1 - X)^{\frac{m}{m+1}} = \alpha \beta S^m$$

**2.1.a) Influencia del orden de reacción  $n$  sobre la pendiente inicial de la frontera libre (velocidad inicial del proceso)**

A partir de (15), teniendo presente (17) se sigue inmediatamente que

$$\frac{dS}{d\theta} (\theta = 0) = -A_0 \quad (27)$$

siendo  $A_0$  la única raíz a obtener de la ecuación (18). Es claro que hay una dependencia monótona del valor de tal raíz con  $n$ , en el sentido de que si  $n_1$  y  $n_2$  son dos órdenes de reacción para el gas se tiene

$$n_1 < n_2 \Rightarrow A_0(n_1) > A_0(n_2) \quad (28)$$

Tal propiedad se puede ver ilustrada en la Figura 2 .

Entonces, de (27) y (28) se encuentra la siguiente dependencia para  $\frac{dS}{d\theta} (\theta = 0)$  :

$$n_1 < n_2 \Rightarrow \frac{dS}{d\theta} (\theta = 0) (n_1) < \frac{dS}{d\theta} (\theta = 0) (n_2) \quad (29)$$

valiendo la pena enfatizar que la propiedad (29) prevista para el comportamiento inicial de la frontera libre vale para cualquier orden de reacción gaseoso y cualquier geometría del sólido.

Es importante tener presente que al ser  $\frac{dS}{d\theta} < 0$  ,  $\forall \theta \geq 0$  el monto de la velocidad inicial del proceso viene en realidad dado por el valor absoluto de dicha derivada, siendo entonces tal valor, mayor mientras menor es el orden de reacción gaseoso n.

En particular, para las geometrías clásicas ( m = 0, 1, 2 ) de (19) evaluada para  $\theta = 0$  y (28) se infiere la siguiente propiedad para el comportamiento inicial de la conversión del sólido :

$$n_1 < n_2 \Rightarrow \frac{dX}{d\theta} (\theta = 0) (n_1) > \frac{dX}{d\theta} (\theta = 0) (n_2) \quad (30)$$

Por otra parte, a partir de (22) y (30) se concluye rápidamente la siguiente propiedad de monotonía para la conversión X con el orden de reacción n

$$n_1 < n_2 \Rightarrow X (\theta) (n_1) > X (\theta) (n_2) \quad \forall \theta > 0 \quad (31)$$

Usando una nueva escala temporal  $\tau$  definida como

$$\tau = \alpha \beta (m + 1) \theta \quad (32)$$

y un oportuno tiempo de referencia, en las Figuras 3 a 6 se ilustra gráficamente la solución numérica del problema de valor inicial (22) para el caso de geometría plana y diversos órdenes de reacción para el gas. Se puede ver que tales Figuras están de acuerdo a lo previsto por la propiedad expresada por (31).

#### 2.1.b) Influencia del coeficiente de transferencia $k_c$ a través del parámetro $\beta$ en el comportamiento de la frontera libre $S(\theta)$ ( $\alpha \beta = cte.$ )

Para el caso de los siguientes valores de los parámetros m y n ( m = 0, 1, 2 ; n = 1,  $\frac{1}{2}$ , 2 ), a partir de (21), teniendo presente la pertinente expresión para A, se infiere rápidamente la siguiente conclusión

$$\beta_1 > \beta_2 \Rightarrow S_{\beta_1}(\theta) < S_{\beta_2}(\theta), \forall \theta > 0 \quad (33)$$

La propiedad (33) se ilustra gráficamente en las Figuras 7 y 8 .

### 2.1.c) Estabilidad de la frontera libre

Tal como fué explicitado por Ishida y Wen en [2], se pueden presentar fenómenos de inestabilidad del frente de reacción (frontera libre)  $S(\theta)$  cuando  $\frac{dS}{d\theta}$  alcanza un extremo para algún valor de  $S$ . Sohn y Szekely en [11] analizaron numéricamente la cuestión aludida en el caso particular de un sólido reactivo esférico y otras geometrias bajo condiciones operativas que permitian suponer despreciable la resistencia externa a la transferencia del gas. En el presente se proveé un argumento analítico para la predicción del comportamiento de  $\frac{dS}{d\theta}$  en términos de  $S$  y su dependencia con parámetros. En particular, reproduciendo las condiciones analizadas en el trabajo antes citado, se reencuentran los mismos resultados.

Tomando como ejemplo simple el orden de reacción gaseoso  $n = 1$ , en (24) se obtuvieron los siguientes resultados respecto de posibles mínimos para  $\frac{dS}{d\theta}$  en términos del parámetro  $\beta$

#### (i) Cilindro

Se presentará un mínimo solamente en el caso que

$$\beta > 1 \quad (34)$$

siendo las abscisas y ordenadas del mínimo dadas por

$$S_0 = \exp \left[ \frac{1}{\beta} - 1 \right], \quad - \frac{dS}{d\theta} = \alpha \beta \frac{1}{1 + \alpha \beta \exp \left[ \frac{1}{\beta} - 1 \right]} \quad (35)$$

#### (ii) Esfera

Se presentará un mínimo solo si

$$\beta > 2 \quad (36)$$

con abscisa y ordenada dadas por

$$S_0 = - \frac{1}{2} \frac{\beta}{1 - \beta}, \quad - \frac{dS}{d\theta} = \frac{\alpha \beta}{1 + \frac{\alpha \beta}{4} \frac{\beta}{\beta - 1}} \quad (37)$$

Los resultados precedentes, predichos analíticamente, se explicitan gráficamente en las Figuras 9, 10, 11 y 12 .



En particular, si  $m = 2$  y  $\beta \rightarrow +\infty$  (sería el caso de resistencia externa despreciable), se obtiene

$$S_0 = \frac{1}{2} \quad (38)$$

que es precisamente lo obtenido en [11].

### 3 - MODELOS DE FRONTERA MOVIL

En esta sección queremos resaltar la razonabilidad del modelo de Wen-Langmuir en estado estacionario para un problema de frontera móvil en procesos de difusión-reacción con sólido reactivo esférico. En efecto, consideremos el siguiente modelo adimensional de Wen-Langmuir con resistencia despreciable a la transferencia externa ( $\beta \rightarrow +\infty$ ):

$$\begin{aligned} (a) \quad & \frac{\partial}{\partial z} \left( z^2 \frac{\partial C}{\partial z} \right) = 0 \quad , \quad S(\theta) < z < 1 \quad , \quad \theta > 0 \\ (b) \quad & C(1, \theta) = \frac{1}{C_{Ab}} \phi(\theta) \quad , \quad \theta > 0 \\ (c) \quad & \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_{z=S(\theta)} = \lambda C^n(S(\theta), \theta) \quad , \quad \theta > 0 \\ (d) \quad & - \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_{z=S(\theta)} = \sigma \frac{dS}{d\theta} \\ (e) \quad & S(0) = 1 . \end{aligned} \quad (39)$$

Por otra parte, el correspondiente modelo de frontera móvil bajo la condición asintótica de reacción interfásica instantánea, resulta a partir de (39) reemplazando la condición (c) por

$$C(S(\theta), \theta) = 0 \quad (40)$$

Designaremos como (39)' a este último modelo. Introduciendo el parámetro  $\omega$  definido como  $\omega = \frac{\lambda}{\sigma}$ , resolviendo ambos modelos se obtiene

$$\phi(\theta) = C_{Ab} \left[ -\sigma S(\theta) \frac{dS}{d\theta} (1 - S(\theta)) + \frac{1}{\omega^{\frac{1}{n}}} \left( -\frac{dS}{d\theta} \right)^{\frac{1}{n}} \right] \quad \text{para el modelo (39)}$$

$$\phi(\theta) = C_{Ab} \left[ -\sigma S(\theta) \frac{dS}{d\theta} (1 - S(\theta)) \right] \quad \text{para el modelo (39)'}$$

Obviamente, la expresión de  $\phi(\theta)$  para (39) tiende a la correspondiente para (39)' cuando  $\omega \rightarrow +\infty$ , lo que precisamente significa reacción interfásica instantánea.

# FIGURAS

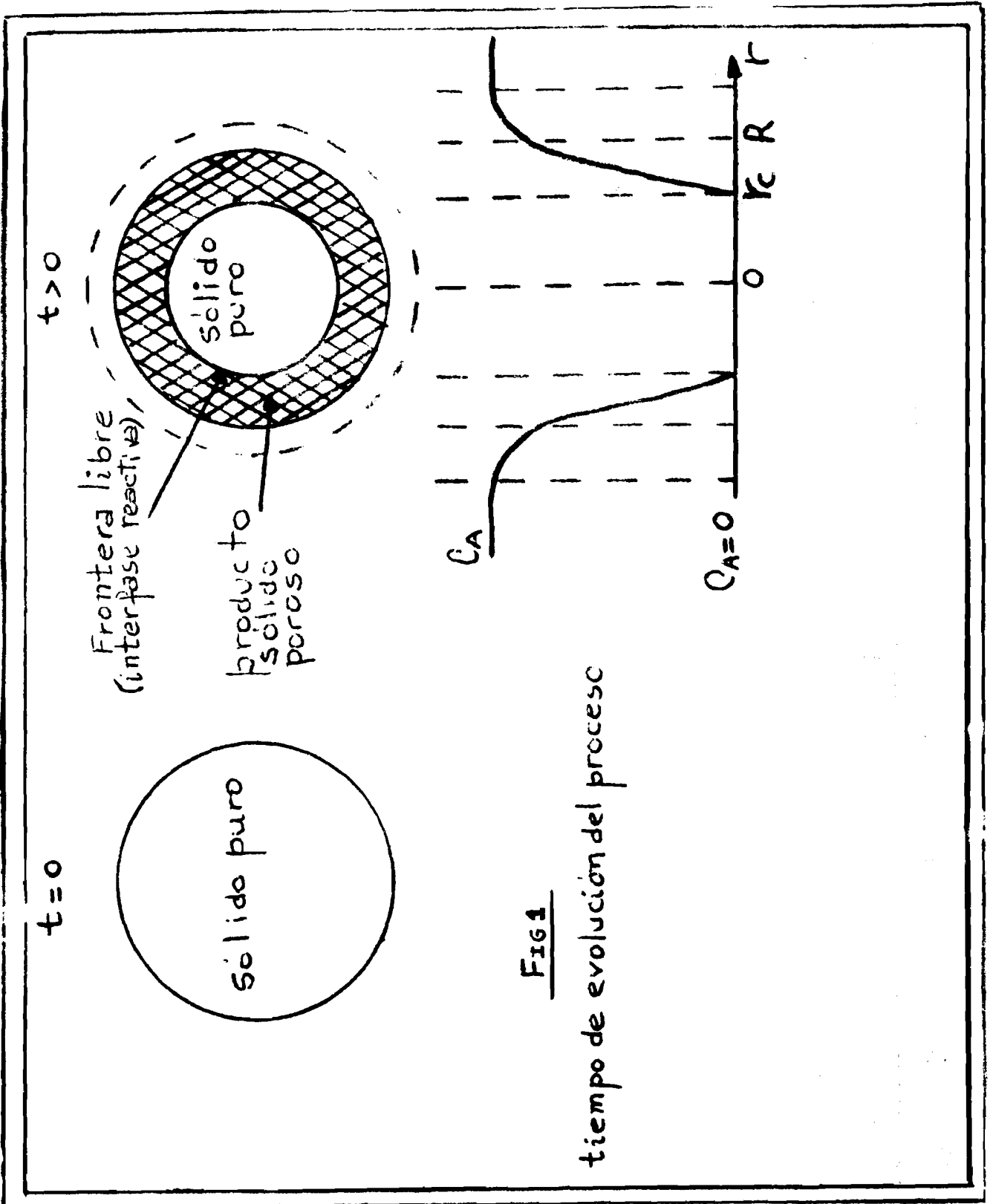
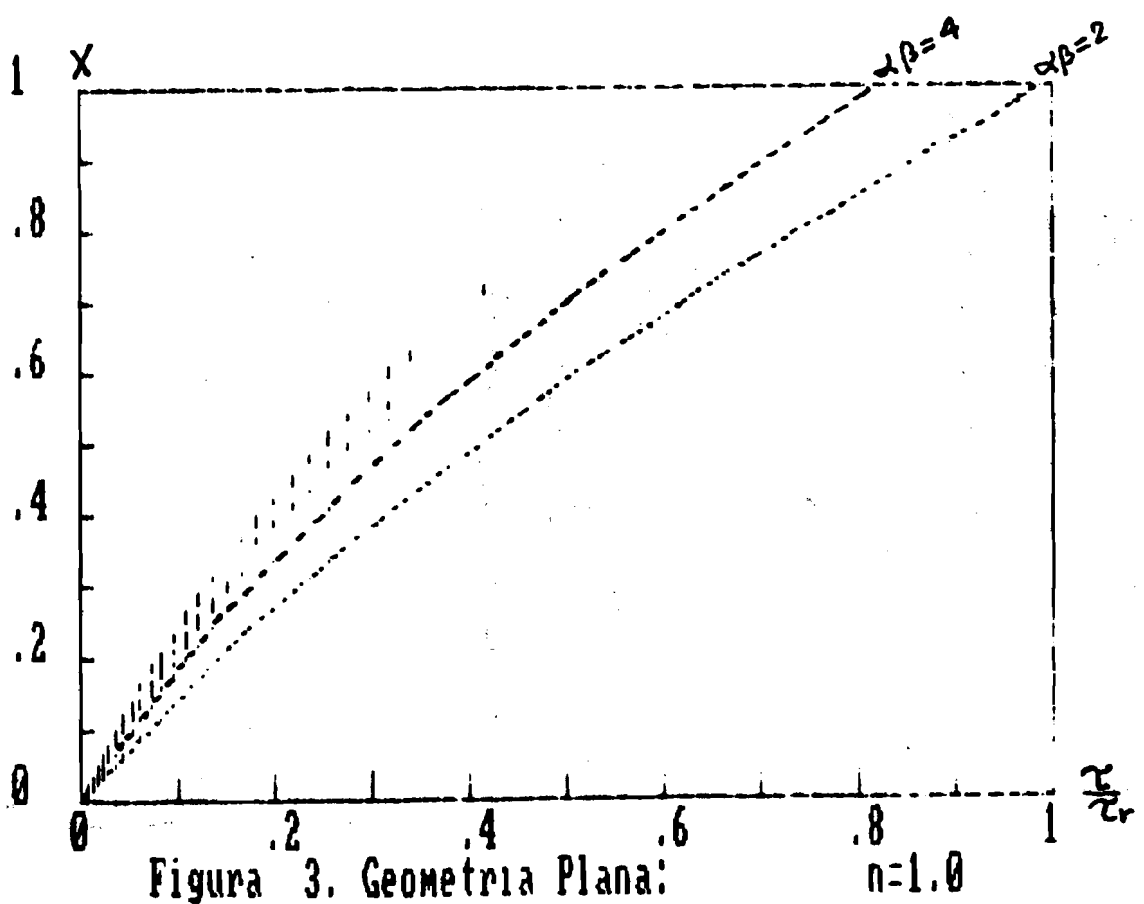
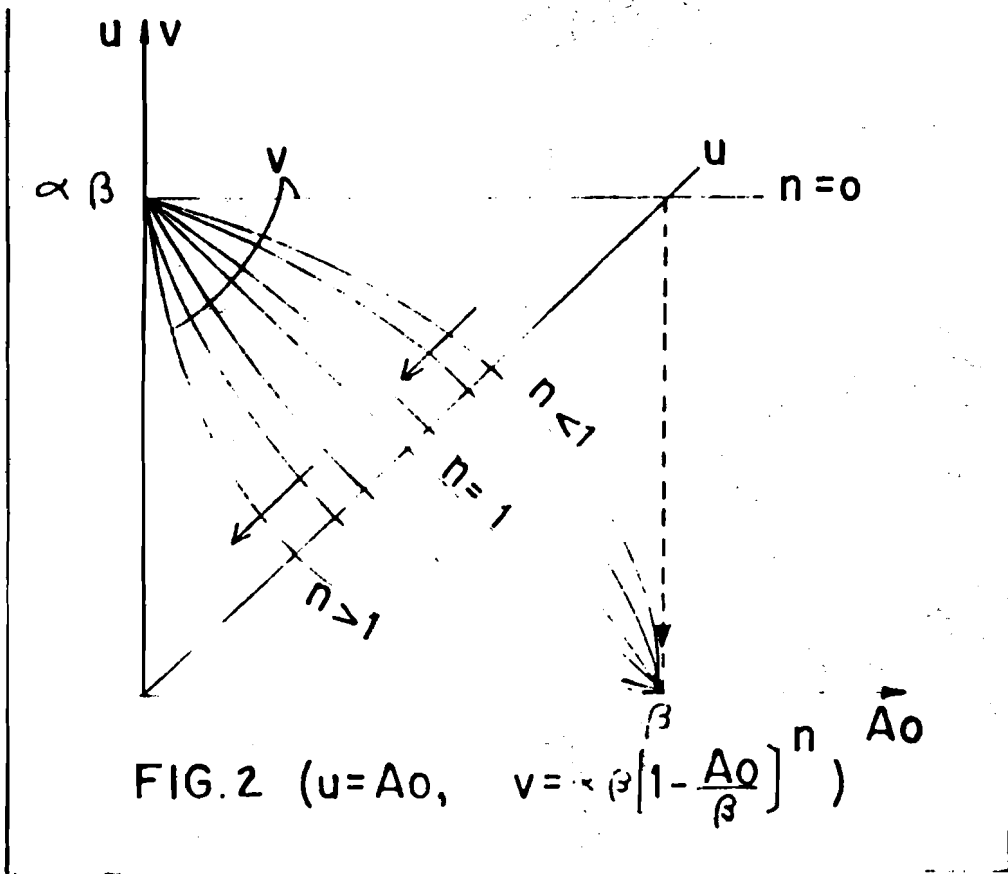
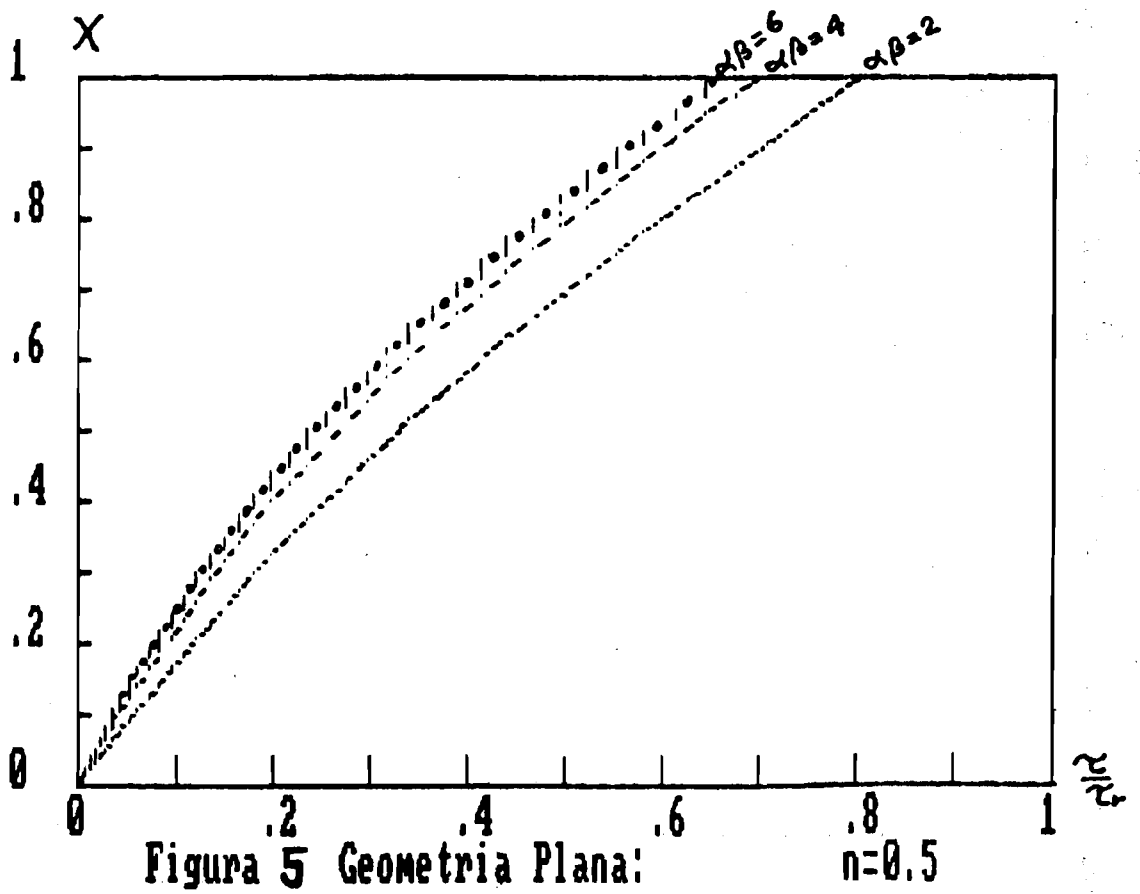
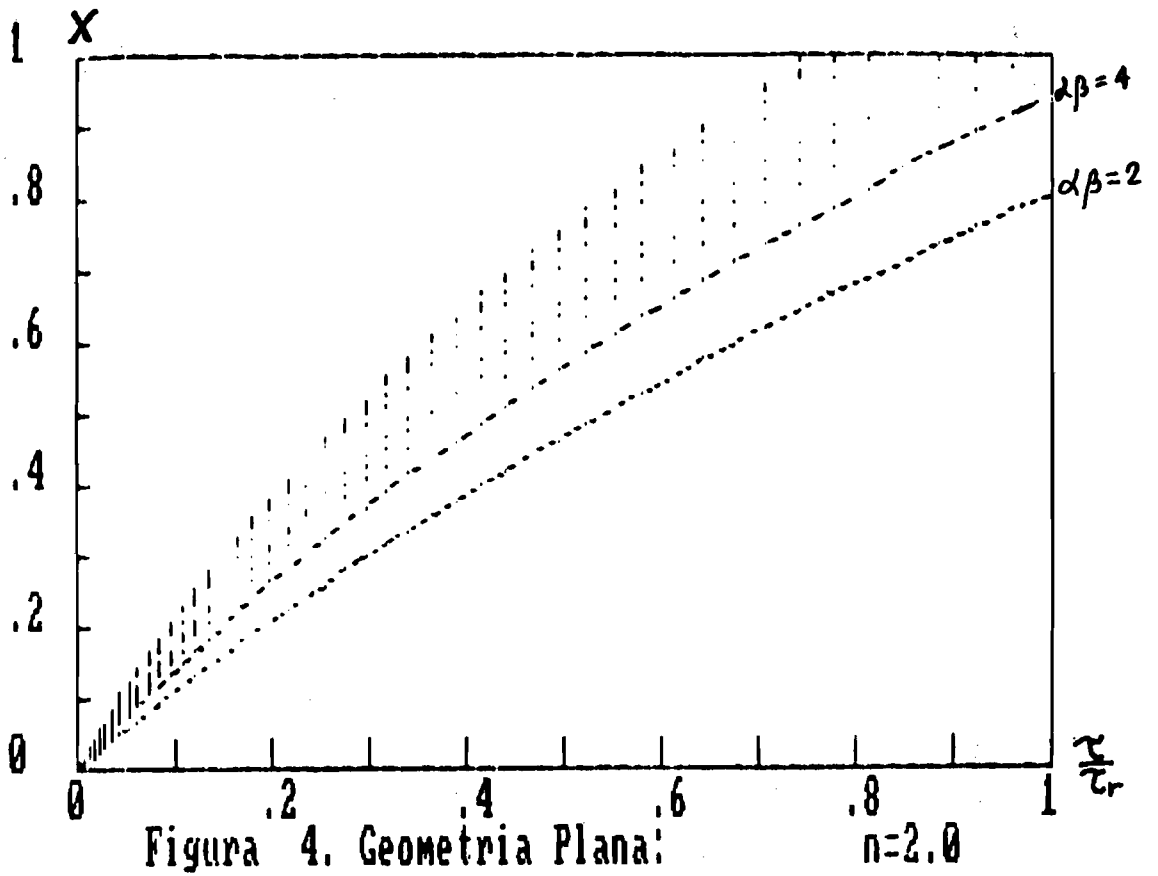


Fig 1

tiempo de evolución del proceso





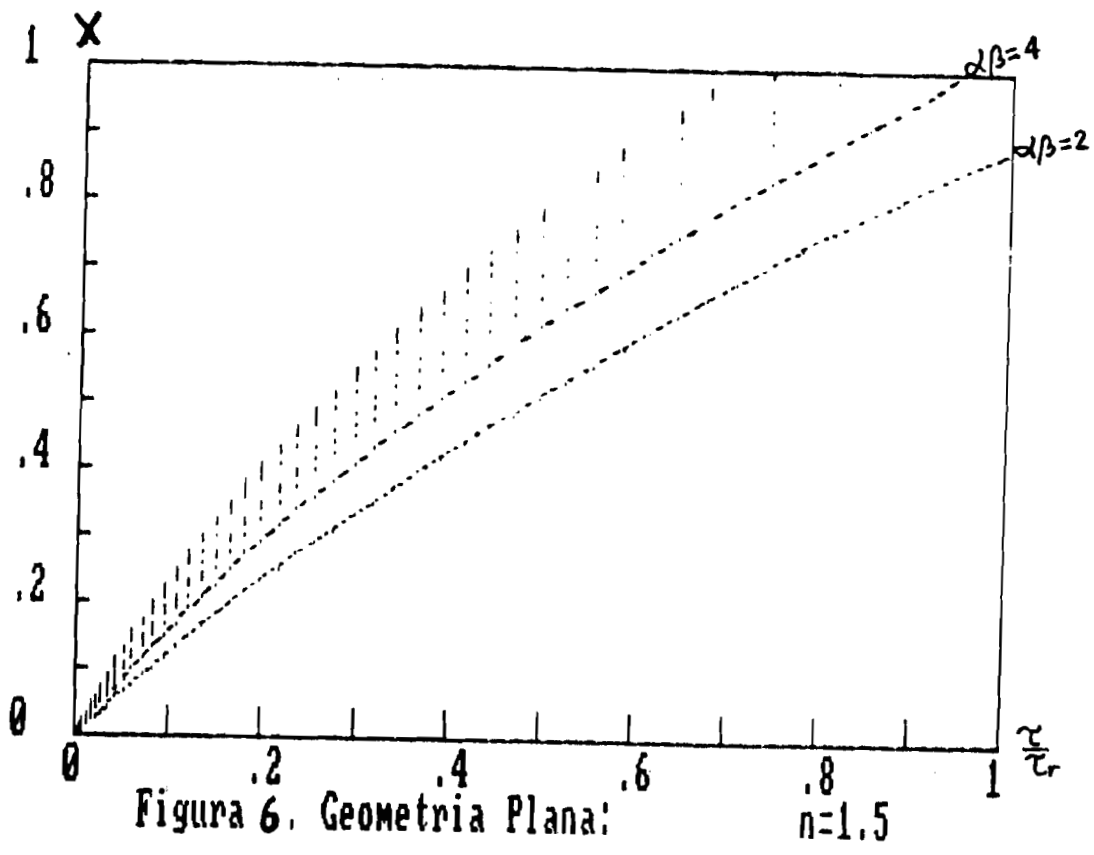
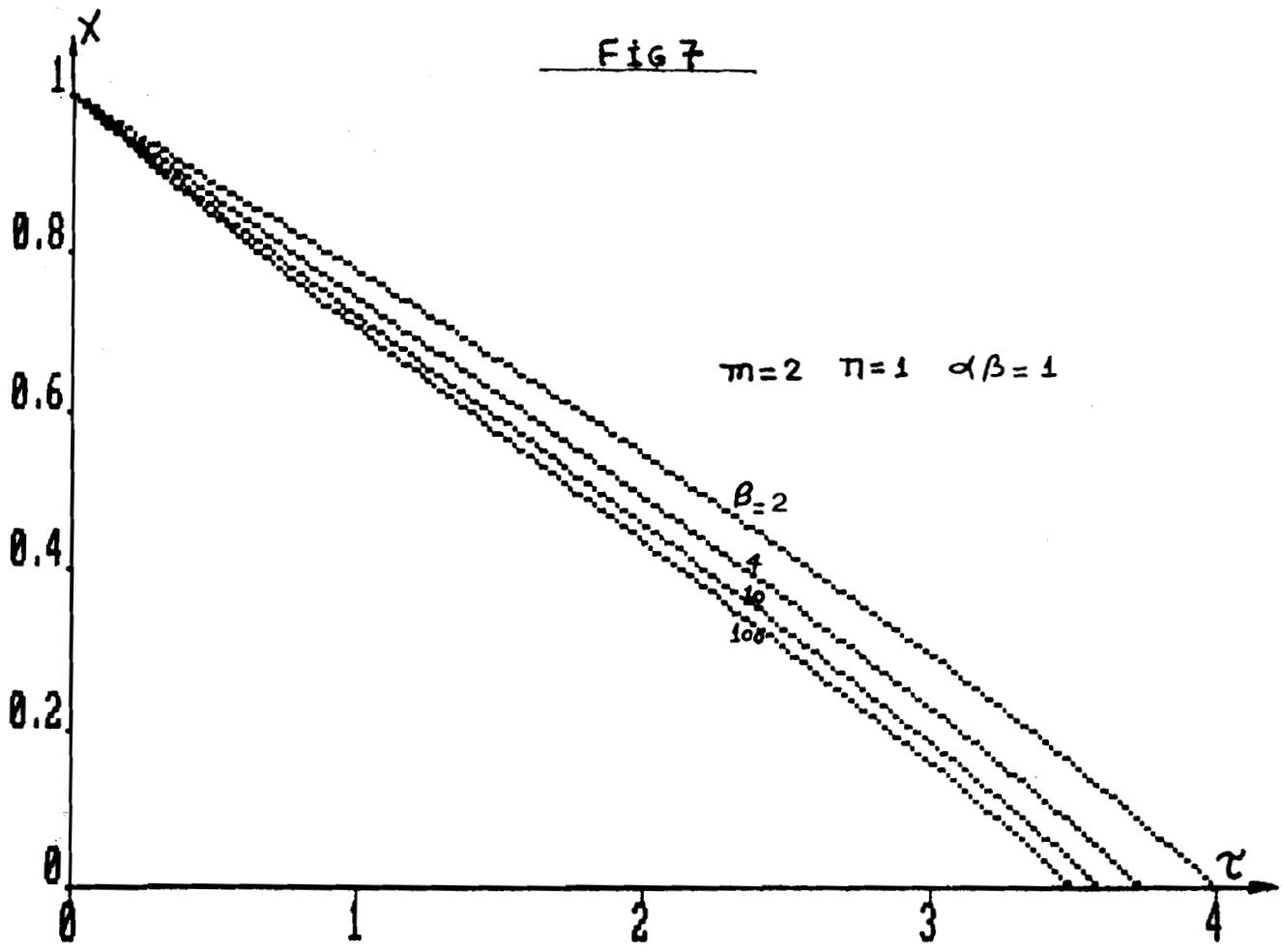


Fig 7



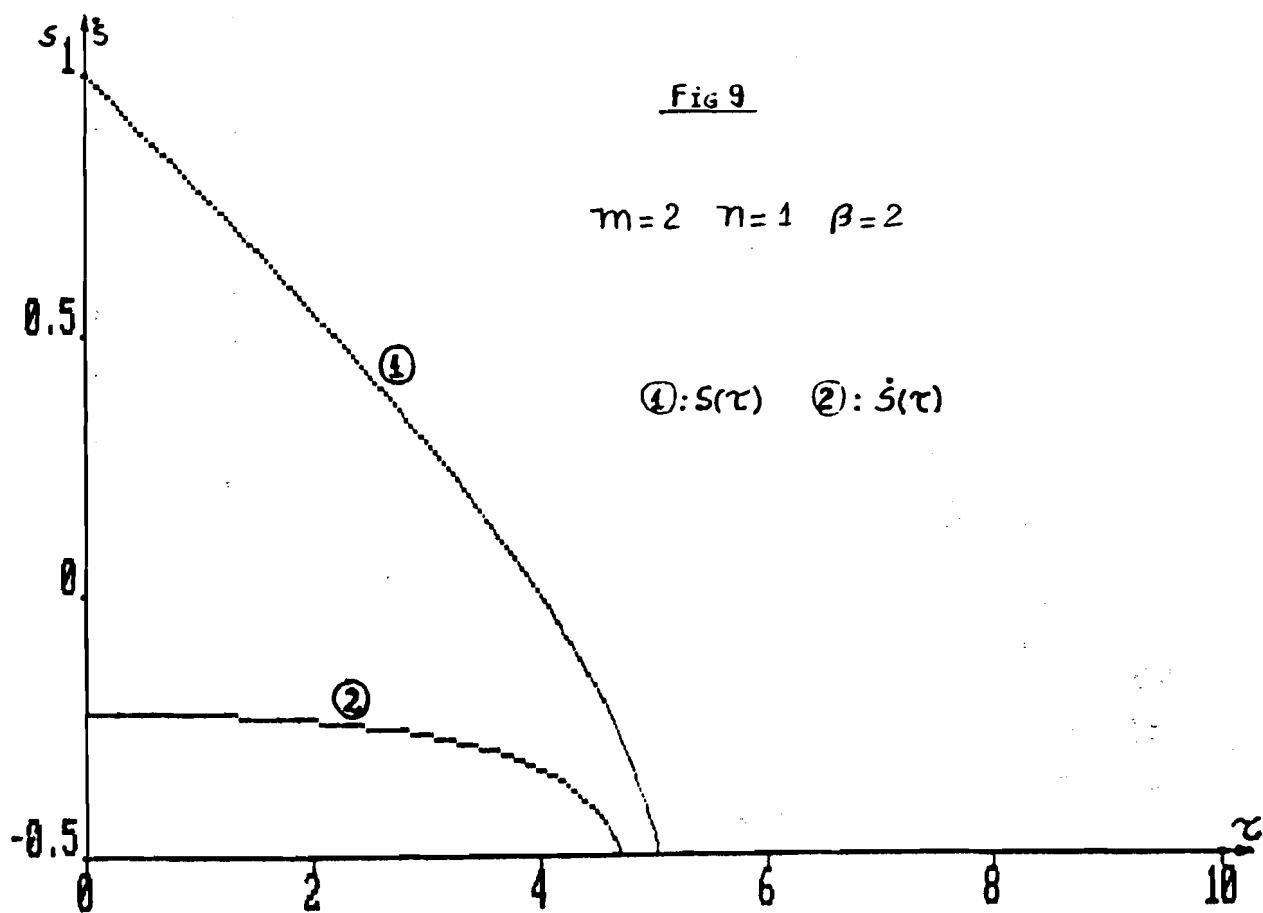
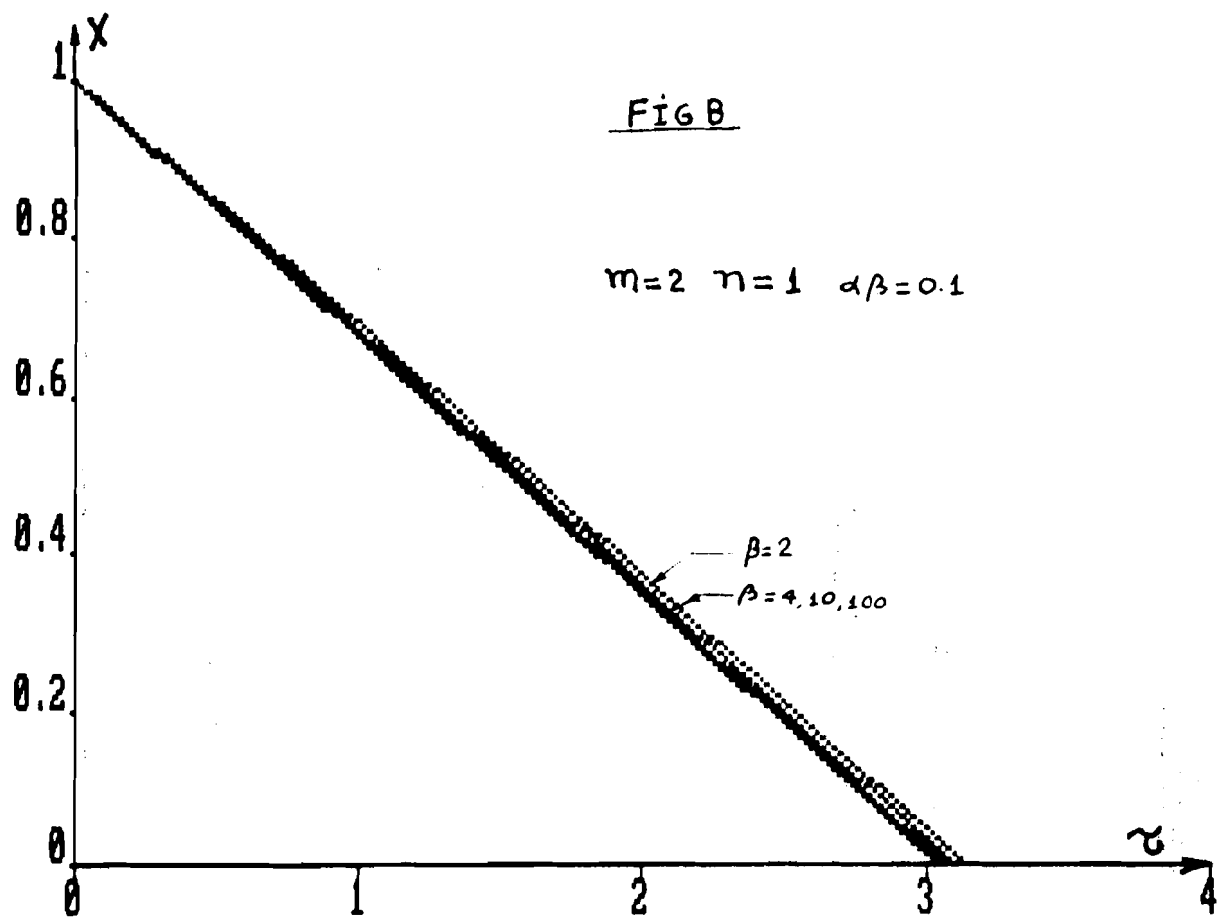


Fig 10

$m=2 \quad n=1 \quad \beta=4$

②:  $S(\tau)$     ①:  $\dot{S}(\tau)$

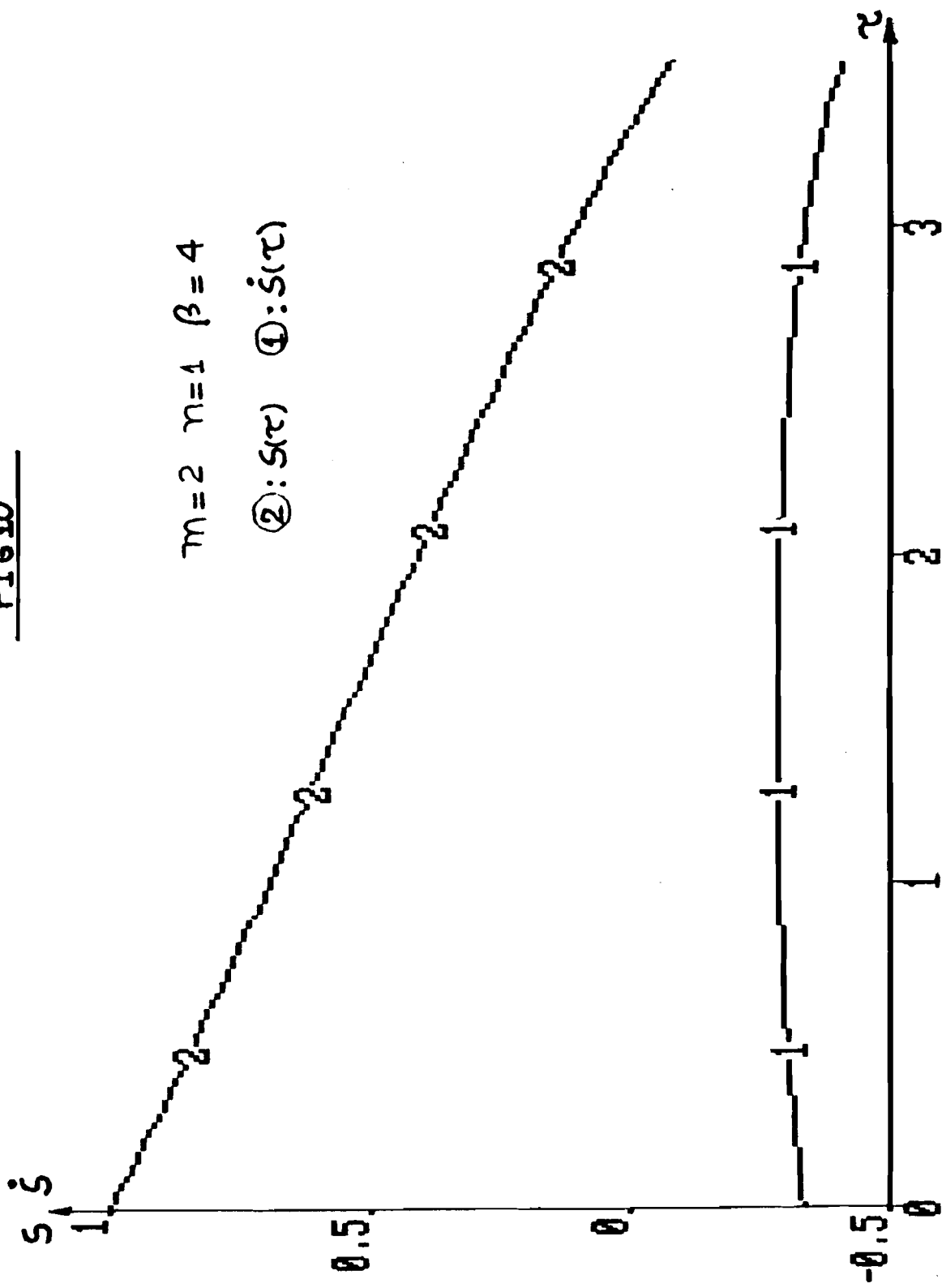
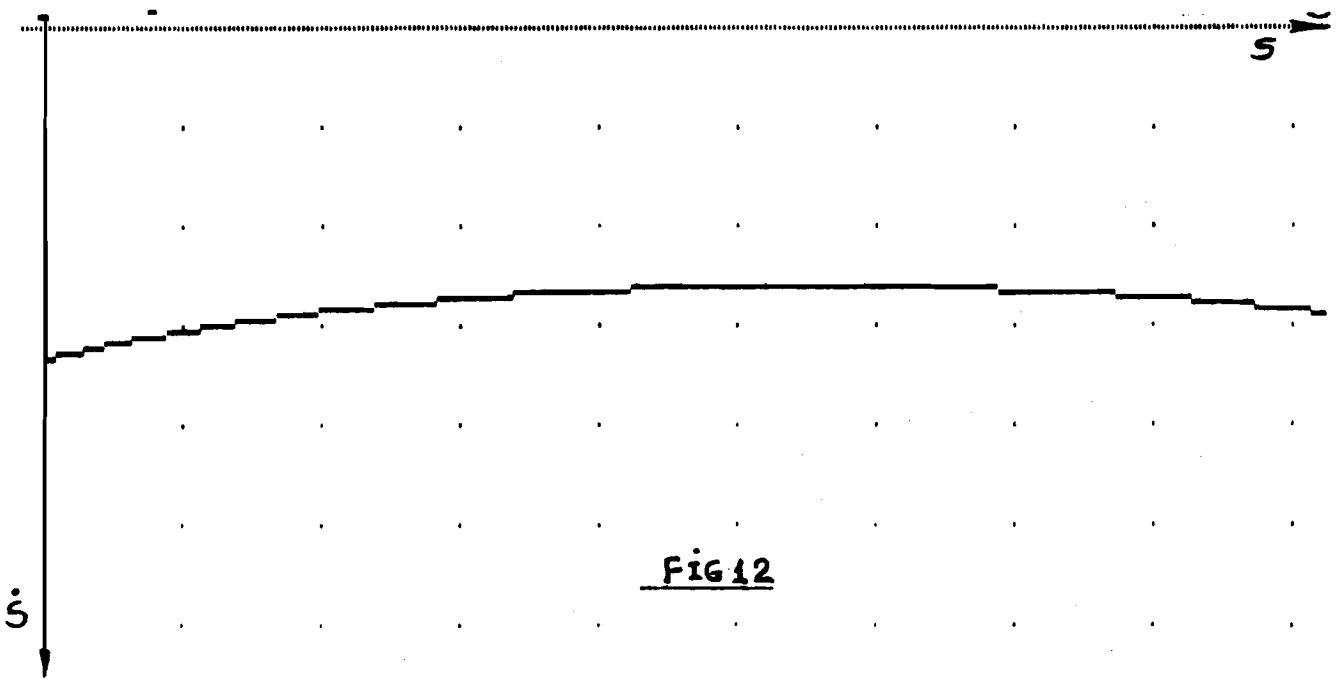
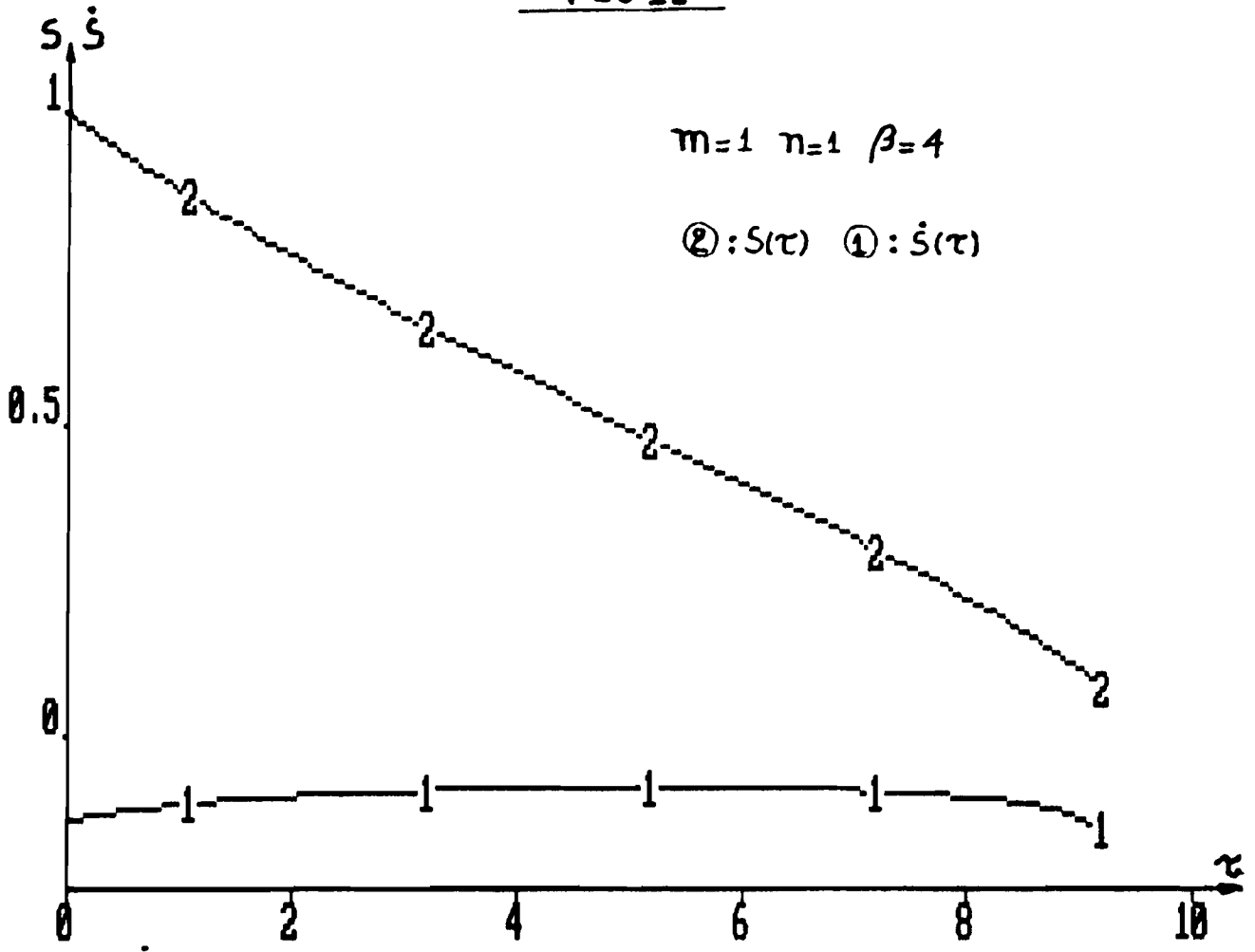


FIG 11





## REFERENCIAS

- [1] O. Levenspiel, Chemical Reaction Engineering. Wiley, New York, 1962.
- [2] C.Y. Wen, Noncatalytic Heterogeneous Solid Fluid Reaction Models, Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 60 No. 9 September 1968.
- [3] A. Calvelo, R.E. Cunningham. Criterion of Applicability of the Moving Boundary Model. Journal of Catalysis 17, 143-150 (1970).
- [4] J. Szekely, J.W. Evans. A structural model for gas-solid reactions with a moving boundary. Chemical Engineering Science, Vol. 25, pp 1091-1107, 1970
- [5] J.Szekely, J. W. Evans. The effect of grainsize, porosity and temperature on the reaction of porous pellets. Chemical Engineering Science, 1971, Vol. 26, pp 1901-1913.
- [6] H.Y. Sohn, J. Szekely. A general dimensionless representation of the irreversible reaction between a porous solid and a reactant gas. Chemical Engineering Science, 1972, Vol. 27, pp 763-778.
- [7] H.Y. Sohn, J. Szekeley. Langmuir-Hinshelwood Kinetics. Chemical Engineering Science, 1972, Vol. 28, pp 1169-1177 , 1973.
- [8] A. Calvelo, R.E. Cunningham. Critica el uso del modelo del frente móvil en reacciones sólido poroso-gas no catalizadas. Rev. Lat. Ing. Quim. Apl. 2, 77-86, (1972).
- [9] B.S. Sampath, R. Hughes. A review of Mathematical Models in Single Particle Gas-Solid Non Catalytic Reactions. The Chemical Engineer, October, 1973.
- [10] N.O. Lemcoff, A. Calvelo, R.E. Cunningham. Modelos de Difusión con reacción simultánea en sistemas gas-sólido no catalíticos. Revisión critica. Rev. Lat. Ing. Quim. y Quim. Appl. 1, 3-31 (1971)
- [11] H.Y. Sohn, J.Szekely. The Effect of Reaction Order in Non-Catalytic Gas-Solid Reactions. The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 50, October 1972.
- [12] R. Bellman, E. Stanley Lee, K.M. Wang. Invariant Imbedding and solid fluid reactions I (The unreacted core model). Chemical Engineering Science, 1977, Vol. 32, pp 1051-1054.
- [13] M. del Borghi, J.C. Dunn, K.B. Bischoff. A Technique-solid reactions with diffusion. Chemical Engineering Science, 1976, Vol. 31, pp 1065-1069.
- [14] M.P. Dudukovic, H.S. Lamba. Solution of moving boundary problems for gas-solid noncatalytic reactions by orthogonal collocation. Chemical Engineering Science, 1978, Vol. 33, pp 303-314.
- [15] W.E. King, W.S. Jones, A solution technique for noncatalytic diffusion models. Chemical Engineering Science. Vol. 34, pp 1387-1392.
- [16] Djedjess C. Essoh, G. E. Klinzing. Heat and Mass Diffusion with Chemical Reaction : A moving analysis in a particle. AIChE Journal (Vol. 26, No. 5), September, 1980, pp 869-872.
- [17] P.A.Ramachandran. Simplified Solution Technique for Moving Boundary Problems in a Gas-Solid Noncatalytic Reactions. Ind. Eng. Chem. Fundam. 1983, 22, 305-308.

- [18] P.A. Ramachandran, L.K. Doraiswamy. Modeling of Noncatalytic Gas-Solid Reactions. *AIChE Journal* (Vol. 28, No. 6) - November 1982, pp 881-889.
- [19] D.D. Do. On the validity of shrinking core model in non catalytic gas-solid reactions. *Chem. Eng. Sci.*, 37, 1477-1481 (1982).
- [20] S. Yagi, D. Kunni, 5th. Symposium (International) on Combustion. Reinhold, New York, 1955, p 231.
- [21] L.T. Villa - O.D. Quiroga. A note on a simple model for non-catalytic gas-solid reaction. *Chem. Eng. Res. Des.*, Vol 67, January, 1989.
- [22] L.T. Villa - O.D. Quiroga. A note on a non-catalytic gas-solid reaction model. *Trans. IChemE*, Vol. 68, part A. November 1990.
- [23] D.A. Tarzia - L. T. Villa. On the Free Boundary Problem in the Wen-Langmuir Shrinking core model for noncatalytic gas-solid reactions. *Meccanica*, 24, (1989), 86-92.
- [24] L.T. Villa - O.D. Quiroga - G.V. Morales. The shrinking core model for noncatalytic gas-solid reactions with arbitrary order with respect to the gaseous reactant and general boundary conditions. *Trans. IChemE*, Vol. 70, part A, May 1992.
- [25] O.D. Quiroga - J.R. Avanza - A.J. Fusco. *Introducción al Modelado de las Transformaciones Fluido-Sólido Reactivo*. Cap. 9 (1992).
- [26] K.B. Bischoff. *Chem Eng. Sci.* 1963 (18) 711, 1965 (20) 783.

Instituto de Investigaciones para la Industria Química (INIQUI – CONICET)  
Fac. de Ciencias Tecnológicas, Univ. Nac. de Salta  
Buenos Aires 177, 4400 Salta, Argentina.



# SOBRE UN PROBLEMA ESTACIONARIO DE STEFAN CON FUENTE DE ENERGIA

Lucio R. BERRONE (\*) – Graciela G. GARGUICHEVICH (\*)(\*\*)

(\*) PROMAR (CONICET-UNR), Avda. Pellegrini 250 - (2000) Rosario, Argentina.

(\*\*) Depto. de Matemática, FCE, Univ. Austral, Paraguay 1950 - (2000) Rosario, Argentina.

## 1 – PLANTEO DEL PROBLEMA.

Consideremos el problema de la distribución estacionaria de temperatura  $\theta$  de un cuerpo  $\Omega$  con una fuente de energía interna de densidad  $g$ . Supondremos que  $\Omega \subset \mathbb{R}^n$  tiene una frontera suficientemente regular  $\partial\Omega = \Gamma_1 \cup \Gamma_2 \cup \Gamma_3$ , con  $\Gamma_1$  y  $\Gamma_2$  disjuntos y de medida  $(n-1)$ -dimensional positiva. Asumiremos, sin pérdida de generalidad, que la temperatura de cambio de fase del material es  $0^\circ$  y que el flujo sobre  $\Gamma_1$  verifica una condición de tipo Fourier, y es igual a  $q$  sobre  $\Gamma_2$  y nulo sobre  $\Gamma_3$ .

Presentaremos aquí condiciones necesarias y/o suficientes que relacionarán los datos sobre la frontera  $\partial\Omega$  para que el material presente dos fases (la temperatura  $\theta$  no sea a signo constante); que fueron estudiadas en [1] generalizando los resultados obtenidos en [7] para el caso  $g = 0$ . Este problema es idéntico al analizado en [5] donde hemos reemplazado el dato  $\theta = B$  sobre  $\Gamma_1$  por una condición de tipo Fourier para el flujo.

Si definimos la temperatura estacionaria por:

$$\theta(x) = \begin{cases} \theta_1(x) & , \quad x \in \Omega_1 \text{ (fase sólida) ;} \\ 0 & , \quad x \in \mathcal{L} \text{ (frontera libre) ;} \\ \theta_2(x) & , \quad x \in \Omega_2 \text{ (fase líquida) ,} \end{cases}$$

con  $\Omega = \Omega_1 \cup \Omega_2 \cup \mathcal{L}$ , se deben satisfacer las siguientes condiciones:

(I)

$$\begin{aligned}
& -k_i \Delta \theta_i = g \quad \text{en } \Omega_i, \quad (i=1,2); \\
& \theta_1 = \theta_2 = 0, \quad k_1 \frac{\partial \theta_1}{\partial n} = k_2 \frac{\partial \theta_2}{\partial n} \quad \text{sobre } \mathcal{L}; \\
& -k_2 \frac{\partial \theta_2}{\partial n} \Big|_{\Gamma_1} = \alpha(k_2 \theta_2 - B) \quad \text{si } \theta \Big|_{\Gamma_1} > 0; \\
& -k_1 \frac{\partial \theta_1}{\partial n} \Big|_{\Gamma_1} = \alpha(k_1 \theta_1 - B) \quad \text{si } \theta \Big|_{\Gamma_1} < 0; \\
& -k_2 \frac{\partial \theta_2}{\partial n} \Big|_{\Gamma_2} = q \quad \text{si } \theta \Big|_{\Gamma_2} > 0, \\
& -k_1 \frac{\partial \theta_1}{\partial n} \Big|_{\Gamma_2} = q \quad \text{si } \theta \Big|_{\Gamma_2} < 0; \\
& \frac{\partial \theta}{\partial n} \Big|_{\Gamma_3} = 0,
\end{aligned}$$

donde  $k_i > 0$  es el coeficiente de conductividad térmica de la fase  $i$  ( $i=1$  fase sólida,  $i=2$  fase líquida),  $\alpha > 0$  es el coeficiente de transferencia de calor sobre  $\Gamma_1$ ,  $B$  es un dato de referencia y  $n$  es la normal exterior a  $\Gamma_2, \Gamma_3$  o  $\mathcal{L}$  según corresponda.

Por la conocida transformación de Duvaut ([2], [9]):  $u = k_2 \theta^+ - k_1 \theta^-$  en  $\Omega$ , este problema resulta equivalente a:

(II)

$$\begin{aligned}
& -\Delta u = g \quad \text{en } \mathfrak{D}'(\Omega), \\
& -\frac{\partial u}{\partial n} \Big|_{\Gamma_1} = \alpha(u - B), \\
& -\frac{\partial u}{\partial n} \Big|_{\Gamma_2} = q, \\
& \frac{\partial u}{\partial n} \Big|_{\Gamma_3} = 0;
\end{aligned}$$

el que a su vez admite la siguiente formulación variational:

(III)

$$\begin{aligned}
& a_\alpha(u, v) = L(v), \quad \forall v \in H^1(\Omega); \\
& u \in H^1(\Omega),
\end{aligned}$$

donde

$$a_\alpha(u, v) = \int_{\Omega} \nabla u \nabla v \, dx + \alpha \int_{\Gamma_1} \gamma_1(u) \gamma_1(v) \, d\sigma,$$

$$L(v) = \int_{\Omega} g v \, dx - \int_{\Gamma_2} q \gamma_2(v) \, d\sigma + \alpha \int_{\Gamma_1} B \gamma_1(v) \, d\sigma \quad ,$$

siendo  $\gamma_i$  el operador de traza de orden 0 sobre  $\Gamma_i$ , ( $i=1,2$ ).

## 2 – EL OPERADOR SOLUCION Y SUS PROPIEDADES.

Es conocido ([3], [9]) que si  $g \in L^2(\Omega)$ ,  $B \in H^{\frac{1}{2}}(\Gamma_1)$  y  $q \in H^{\frac{1}{2}}(\Gamma_2)$  entonces existe una única solución  $u_{[\alpha, g, q, B]}$  del problema (III). esto nos permite definir el operador solución  $\Lambda$  del problema (III) :

$$\Lambda: \mathbb{R}^+ \times L^2(\Omega) \times H^{\frac{1}{2}}(\Gamma_2) \times H^{\frac{1}{2}}(\Gamma_1) \rightarrow H^1(\Omega)$$

$$(\alpha, g, q, B) \mapsto \Lambda(\alpha, g, q, B) = u_{[\alpha, g, q, B]}$$

Teniendo en cuenta el significado físico de los datos, es decir, que  $g > 0$  representa la existencia de una fuente en  $\Omega$ ,  $g < 0$  la de un sumidero;  $q > 0$  un flujo de calor saliente por  $\Gamma_2$  y  $q < 0$  uno que ingresa; resulta natural que el operador solución satisfaga las siguientes propiedades de monotonía y acotación que se prueban en [1]:

Proposición 2.1: i) Si  $g_1 \leq g_2$ ,  $q_1 \geq q_2$  y  $B_1 \leq B_2$ , resulta  $\Lambda(\alpha, g_1, q_1, B_1) \leq \Lambda(\alpha, g_2, q_2, B_2)$ .

ii) Si  $g \leq 0$  y  $q \geq 0$ , resulta  $\Lambda(\alpha, g, q, B) \leq \tilde{B} \quad \forall \tilde{B} \in H^1(\Omega)$  tal que  $\gamma_1(\tilde{B}) = B$ .

iii) Si  $\alpha_1 \leq \alpha_2$ ,  $g_1 \leq g_2 \leq 0$ ,  $q_1 \geq q_2 \geq 0$  y  $B_1 \leq B_2$ , resulta  $\Lambda(\alpha_1, g_1, q_1, B_1) \leq \Lambda(\alpha_2, g_2, q_2, B_2)$ .

iv) Si  $g \leq 0$  y  $q \geq 0$ , resulta  $u_{[\alpha, g, q, B]} \leq u_{[g, q, B]}$ ,  $\forall \alpha > 0$ ; siendo  $u_{[g, q, B]}$  la solución del problema planteado en [5] con dato de contorno  $\theta|_{\Gamma_1} = B$ .  $\square$

## 3 – CONDICIONES NECESARIAS PARA LA EXISTENCIA DE DOS FASES.

Para obtener condiciones necesarias para la existencia de dos fases, nos planteamos cuáles serían las hipótesis sobre los datos para que la temperatura resultara de signo constante (por ej.  $u \geq 0$ ). Obviamente, las condiciones necesarias resultarán de

la negación de dichas hipótesis. Resulta razonable físicamente, por lo expuesto en el párrafo anterior, que en el caso  $g \geq 0$ ,  $q \leq 0$  y  $B \geq 0$ , la solución  $u_{[\alpha, g, q, B]}$  sea no negativa en  $\Omega$  y este hecho es una consecuencia inmediata de la Prop. 2.1 i).

La condición natural para que la solución  $u$  sea no negativa es, siguiendo las ideas desarrolladas en [8], la positividad del funcional  $L$  (es decir,  $L(v) = \int_{\Omega} g v \, dx - \int_{\Gamma_2} q \gamma_2(v) \, d\sigma + \alpha \int_{\Gamma_1} B \gamma_1(v) \, d\sigma \geq 0 \forall v \in H^1(\Omega), v \geq 0$ ). Aunque

demostramos la certeza de esta afirmación, esta condición que parecería más general que la enunciada anteriormente, no lo es, ya que, usando convenientes "regularizaciones" de  $g, q$  y  $B$ , se prueba en [1] el siguiente resultado:

**Proposición 3.2:**  $L$  es un funcional positivo sobre  $H^1(\Omega)$  si y solo si  $g \geq 0$ ,  $q \leq 0$  y  $B \geq 0$ . □

Las condiciones  $g < 0$ ,  $q > 0$  y  $B < 0$  son necesarias pero no suficientes para la existencia de dos fases, como podrá verse en el ejemplo de la sección 5.

#### 4. CONDICIONES SUFICIENTES.

Si analizamos el caso  $n = 1$ , es decir,  $\Omega \subset \mathbf{R}$ ,  $H^1(\Omega) \subset C^0([a, b])$ ; resulta que  $u$  cambia de signo en  $\Omega = (a, b)$  si  $\text{sgn} u(a) \neq \text{sgn} u(b)$ . Para  $n > 1$ , la continuidad del operador de traza de orden 0 implica que  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  son operadores positivos, y de este hecho se deduce trivialmente la propiedad general:

**Proposición 4.3:** Si  $\gamma_1(u)$  y  $\gamma_2(u)$  asumen distinto signo sobre  $\Gamma_1$  y  $\Gamma_2$  respectivamente, entonces  $u$  cambia de signo en  $\Omega$ . □

Esta propiedad nos conduce a estudiar el comportamiento de la solución  $u$  en  $\partial\Omega$  con el propósito de establecer condiciones suficientes para la existencia de dos fases que resulten fácilmente verificables.

Tomando  $v = 1$  en la ecuación variacional (III), obtenemos una expresión para

la temperatura media  $\bar{u}^1$  sobre  $\Gamma_1$  en función de los datos  $g, q$  y  $B$ , esto es:

$$L(1) = \alpha |\Gamma_1| \bar{u}^1 = \int_{\Omega} g \, dx - \int_{\Gamma_2} q \, d\sigma + \alpha \int_{\Gamma_1} B \, d\sigma.$$

De aquí resulta claramente el siguiente:

Teorema 4.4: i) Si  $L(1) > 0$ ,  $u$  asume valores positivos en  $\Omega$ .

ii) Si  $[L(1) \gamma_2(u)]^- \neq 0$ ,  $u$  no es de signo constante en  $\Omega$ . □

Dado lo simple que resulta verificar la condición i) del teorema previo, intentaremos a continuación, establecer condiciones suficientes para que la solución  $u$  asuma valores negativos en  $\Omega$  (no necesariamente sobre  $\Gamma_2$ ). Con este objetivo nos limitaremos a considerar únicamente el caso de la existencia de un sumidero, esto es  $g \leq 0$ , lo que nos permitirá usar la Prop. 2.1 iv) y un resultado previo aparecido en [5], para obtener la condición deseada.

Proposición 4.5: Si  $g \leq 0$ ,  $q \geq 0$ ,  $B \geq 0$  son constantes, y

$$g < \frac{-B|\Omega| + q \int_{\Gamma_2} \gamma_2(w) \, d\sigma}{\int_{\Omega} w \, dx},$$

donde  $w \in V_0 = \{v \in H^1(\Omega) : \gamma_1(v) = 0\}$ ,  $w > 0$  en  $\Omega$  y es la única solución de la

ecuación variacional  $\int_{\Omega} \nabla w \nabla v \, dx = \int_{\Omega} v \, dx$ ,  $\forall v \in V_0$ ; entonces  $u$  asume

valores negativos en  $\Omega$ . (Nótese que  $w$  depende únicamente de la geometría de  $\Omega$ .) □

Para el caso de datos acotados, no necesariamente constantes, se concluye directamente de la Prop. 2.1 i) y de la que antecede, los siguientes resultados:

Corolario 4.6: Si  $g, q, B$  verifican que  $\sup_{\Omega} g = g_1 \leq 0$ ,  $\inf_{\Gamma_2} q = q_1 \geq 0$ ,



$\sup_{\Gamma_1}$  es  $B = B_1 > 0$  y

$$g_1 < \frac{-B_1|\Omega| + q_1 \int_{\Gamma_2} \gamma_2(w) d\sigma}{\int_{\Omega} w dx} ;$$

entonces  $u$  asume valores negativos en  $\Omega$ . □

**Teorema 4.7:** Si  $L(1) > 0$  y se satisfacen las hipótesis del Corolario 4.6, entonces  $u$  cambia de signo en  $\Omega$ . □

Existen muchos problemas que satisfacen las hipótesis del Teorema 4.7. En particular, esto es cierto para el caso de datos constantes, cuando se verifica:

$$g \leq 0, \quad q \geq 0, \quad B > 0,$$

$$g \int_{\Omega} w dx - q \int_{\Gamma_2} \gamma_2(w) d\sigma + B|\Omega| < 0,$$

$$g|\Omega| - q|\Gamma_2| + \alpha B|\Gamma_1| > 0.$$

Estas condiciones determinan un conjunto convexo no vacío en el espacio de datos  $(g, q, B)$ , exceptuando los problemas para cuya geometría resulte:

$$\frac{1}{|\Omega|} \int_{\Omega} w dx = \frac{1}{|\Gamma_2|} \int_{\Gamma_2} \gamma_2(w) d\sigma = \frac{|\Omega|}{\alpha|\Gamma_1|}.$$

## 5. UN EJEMPLO.

Consideremos el rectángulo  $\Omega = (0, x_0) \times (0, y_0)$ , ( $x_0 \geq 0$ ,  $y_0 \geq 0$ ), con frontera  $\partial\Omega = \Gamma_1 \cup \Gamma_2 \cup \Gamma_3$ , donde  $\Gamma_1$  y  $\Gamma_2$  son respectivamente los bordes izquierdo y derecho y  $\Gamma_3$  es la unión del borde superior y el inferior. Si  $\alpha, g, q, B$  son constantes, la solución del problema (H) es:

$$u(x, y) = -\frac{1}{2}gx^2 + (gx_0 - q)x + \left(B - \frac{gx_0 - q}{\alpha}\right).$$

El caso  $g=0$  está resuelto en [7] y las dos fases se presentan si y sólo si  $0 < \frac{B}{q} + \frac{1}{\alpha} < x_0$ . En el caso  $g \neq 0$  se tienen dos fases si y sólo si

$$\delta = \omega^2 - \frac{2}{\alpha}\omega + 2\frac{B}{g} > 0, \text{ y además}$$

$$0 < \omega + \sqrt{\delta} < x_0 \quad \text{ó} \quad 0 < \omega - \sqrt{\delta} < x_0; \text{ donde } \omega = x_0 + \frac{q}{g}.$$

Esto prueba que la condición necesaria planteada en el párrafo 3 no es suficiente, como ya observamos. Eligiendo, por ejemplo,  $g < 0$ ,  $q < 0$ ,  $B < 0$  tales que  $\frac{B}{g} - \frac{\omega}{\alpha} \geq 0$  (bastará que se cumpla  $\alpha B < qx_0$ !), resulta  $u \leq 0$ .

Las condiciones suficientes enunciadas en los teoremas 4.4 y 4.7 son respectivamente, en este ejemplo:

$$(g\omega + \alpha B)\left(\frac{1}{2}gx_0^2 - \left(q + \frac{g}{\alpha}\right)x_0 + B + \frac{q}{\alpha}\right) < 0,$$

y

$$\left| \begin{array}{l} g\omega + \alpha B > 0, \\ \frac{1}{3}x_0^2g - \frac{1}{2}x_0q + B < 0. \end{array} \right.$$

Una variante interesante de este ejemplo es la considerada en [1] para idénticos  $\Omega, \Gamma_1, \Gamma_2$  y  $\Gamma_3$ ; con  $q > 0$ ,  $B > 0$  constantes y

$$g(x,y) = \left| \begin{array}{l} g_1 < 0, \quad 0 \leq x \leq \xi \\ 0, \quad \xi \leq x \leq \eta \\ g_2 > 0, \quad \eta \leq x \leq x_0 \end{array} \right.,$$

donde

$$\xi = -\frac{1}{\alpha} + \sqrt{\frac{1}{\alpha^2} - \frac{2B}{g_1}} < x_0 - \frac{q}{g_2} = \eta;$$

cuya solución exhibe una región pastosa, es decir, que la frontera libre  $\mathcal{L}$  ya no es una superficie  $(n-1)$ -dimensional sino que resulta una región de medida  $n$ -dimensional positiva. (Cf. [4], [5], [6]). Se prueba allí que, en este caso se satisfacen las condiciones suficientes del Teorema 4.4 ii).

## AGRADECIMIENTO.

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por CONICET (Argentina) a través del Proyecto "Problemas de Frontera Libre de la Física-Matemática".

## REFERENCIAS.

- [1] L. Berrone – G. Garguichevich, "On a steady Stefan problem for the Poisson equation with flux and Fourier's type boundary conditions", *Mathematicae Notae*, 36 (1992), 49 – 61.
- [2] G. Duvaut , "Problèmes à frontière libre en théorie des milieux continus" , Rapport de Recherche N° 185 , LABORIA-IRIA , Rocquencourt , ( 1976 ).
- [3] I. Ekeland – R. Temam , "Analyse convexe et problèmes variationnelles" , Dunod-Gauthier Villars , Paris , ( 1973 ).
- [4] A. Fasano , "Las zonas pastosas en el problema de Stefan" , Cuadernos Inst. Mat. Beppo Levi, N° 13 , Rosario (1987).
- [5] G.G. Garguichevich – D.A. Tarzia , "The steady-state two-phase Stefan problem with an internal energy and some related problems" , *Atti Sem. Mat. Fis. Univ. Modena*, 39 (1991), 615-634.
- [6] M. Primicerio , "Mushy regions in phase change problems" , *Applied Nonlinear Functional Analysis: Variational Methods and Ill-Posed Problems*, K. H. Hoffman – R. Gorenflo (Eds.), Verlag Peter Lang, Frankfurt (1983), 251-269.
- [7] E.D. Tabacman – D.A. Tarzia , "Sufficient and/or necessary conditions for the heat transfer coefficient on  $\Gamma_1$  and the heat flux on  $\Gamma_2$  to obtain a steady-state two-phase Stefan problem" , *J. Diff. Eq.* , 77 , ( 1989 ) , 16-37.
- [8] L. Tartar , "Equation with order preserving properties" in *Publications Mathematiques d'Orsay* , 78.13 , Part IV , ( 1978 ) , #1580.
- [9] D.A. Tarzia , "Sur le problème de Stefan à deux phases" , Thèse 3ème Cycle , Univ. Paris VI ( Mars 1979 ). See also *C. R. Acad. Sc. Paris* , 288A ( 1979 ), 941-944; *Math. Notae*, 27 ( 1979/80 ) , 145-156 and 157-165.

# Análisis de Modelos de Ablación de Polímeros

J.I. Etcheverry

## Abstract

El fenómeno de ablación de polímeros mediante láseres ultravioletas operados en régimen de pulsos (de duración del orden de los nanosegundos) ha demostrado ser un fenómeno dinámico, que tiene lugar durante el pulso. Modelos simples fueron presentados por Mahan et al. ([1]), Lazare y Granier ([17]), Schildbach ([2]). Se presenta aquí un análisis de algunos modelos, con especial énfasis en la predicción correcta de dos parámetros de interés: la energía residual en el material, y la profundidad del material descompuesto por el pulso. En particular, se obtiene un modelo con un buen comportamiento cualitativo y cuantitativo, como un problema de Stefan a dos fases, con una zona pastosa.

## 1 Introducción

Los procesos de ablación por láser tienen considerable aplicación en la industria y la técnica. El descubrimiento de la ablación de polímeros orgánicos por medio de láseres ultravioletas operados en régimen de pulsos (por lo general de duraciones del orden de los nanosegundos), data de 1983, y ha abierto nuevas perspectivas en el tratamiento de materiales, y en especial en la técnica de la microelectrónica. Permite una alta resolución espacial (del orden de la longitud de onda del láser empleado, en casos de interés, 308 nm, 248 nm, 193 nm), con escaso daño térmico al material subyacente. Entre los polímeros más usados están poli-imida, Teflon, polifenilquinoxalino, poliestireno. En particular es importante el caso de la poli-imida, muy utilizada en microelectrónica por sus buenas propiedades mecánicas y su estabilidad térmica. Sus propiedades físicas se detallan en el Apéndice.

Un primer modelo de ablación, basado en la imagen estática de un material que absorbe todo el pulso del láser, y luego se descompone, condujo a la ley de Beer para el espesor de material descompuesto por un pulso:

$$x_T(F) = \frac{1}{\alpha} \ln \left[ \frac{F}{F_T} \right] \quad (1)$$

Aquí  $\alpha$  es el coeficiente de absorción del polímero,  $F$  la fluencia del láser en la superficie (energía total entregada por pulso y por unidad de superficie) y  $F_T$  una fluencia umbral por debajo de la cual no hay ablación. Este modelo ajusta los datos experimentales sólo en un rango limitado de fluencias, y tiene una serie de inconvenientes (ver [7], [8], [9]).

Trabajos posteriores ([12], [6], [15], [14], [10]) mostraron que la ablación es un fenómeno dinámico, que ocurre durante el pulso de láser, y que la interacción del láser con el material ya descompuesto es uno de los factores de importancia.

Si bien hay aún controversia sobre si el mecanismo predominante en la ablación de polímeros es fotoquímico o térmico, hay evidencia de que el caso de poli-imida a 308 nm puede modelarse como un fenómeno térmico.

Buscamos entonces un modelo térmico unidimensional para la ablación; comenzaremos mostrando algunas conclusiones que se pueden extraer del balance de energía, y de datos experimentales sobre la cantidad de calor residual acumulada en el material y el espesor de la capa de polímero descompuesta por el pulso, para distintas fluencias.

Consideremos un medio semi-infinito, que ocupa a tiempo  $t$  la región  $x \geq x_0(t)$ . Elegimos  $x_0(0) = 0$ . El láser incide por la izquierda, con una intensidad  $I(t)$ . En muchos casos de interés,  $I(t)$  es gaussiana en  $t$ . En lo que sigue suponemos que  $I(t)$  es distinta de cero sólo en un intervalo  $[0, T]$  del orden de los nanosegundos. Con  $x_T(F) = x_0(T)$  notaremos la profundidad del material descompuesto por el láser al final del pulso, en función de la fluencia incidente. La notación para las constantes físicas del material es la del Apéndice.

## 2 Consideraciones preliminares

Una evaluación a priori de la longitud típica de difusión durante un pulso

es:  $l_d \sim 2\sqrt{\frac{\kappa T}{\rho c_p}}$ . Para los parámetros físicos de la poli-imida, y  $T = 100$  ns,

$l_d \sim 2 \cdot 10^{-4}$  mm. Suponiendo válida la ley de Beer para el amortiguamiento del láser dentro del material, la intensidad a profundidad  $d$  viene dada por  $I_s \exp(-\alpha d)$ , donde  $I_s$  es la intensidad del láser en la superficie y  $\alpha$  el coeficiente de absorción del polímero. La longitud típica de penetración del láser es por lo tanto  $l_\alpha \sim 1/\alpha \sim 1 \cdot 10^{-4}$  mm para poli-imida a 308 nm, y aún menor para 248 nm o 193 nm. En el caso de 308 nm,  $l_d$  y  $l_\alpha$  son aproximadamente del mismo orden, por lo que no es físicamente descriptivo incorporar

el efecto del láser sólo en una condición de flujo en la frontera (como en el conocido como problema de ablación). Es necesario incorporarlo como un término de fuentes en la ecuación para el material.

Para hacer uso del balance de energía al final de un pulso de láser: *energía del pulso = energía residual en el material + energía del material descompuesto* debemos evaluar los términos involucrados. La energía entregada por el láser es simplemente  $\int_0^T I(t) dt = F$ .

Mediciones de la cantidad de calor almacenada por el material al final del pulso [18] indican (suponiendo que toda la energía se encuentra en forma de calor) que la energía residual es aproximadamente constante para fluencias mayores que la fluencia umbral (ver Figura 1). Por lo tanto, suponiendo que la descomposición del material ocurre a una temperatura determinada  $u_f$  e involucra un calor latente  $\lambda$  fijo, la energía del material descompuesto debe crecer linealmente con la fluencia. Si se supone que el material descompuesto no absorbe el haz de láser (y por simplicidad, que  $\rho c_p$  es constante), la energía almacenada en él puede evaluarse:  $x_T(\lambda + \rho c_p(u_f - u_0))$  de manera tal que también la curva  $x_T(F)$  resulta lineal, y de pendiente  $\frac{1}{\lambda + \rho c_p(u_f - u_0)}$ .

A partir de resultados experimentales, vemos que el espesor de la capa de material descompuesto por un pulso crece menos que linealmente con la fluencia (ver Figura 2), por lo que debe asumirse un mecanismo adicional de almacenamiento de energía. Es razonable suponer que la absorción de energía por el material desprendido pueda jugar en esto un papel importante.

### 3 Modelo comprehensivo

Plantearemos para el polímero la ecuación del calor, con un término de fuentes dado por el amortiguamiento de láser dentro del material. Según lo anterior, debe modelarse además la absorción del láser por el material desprendido. Suponiendo que es aplicable la ley de Beer con un coeficiente de absorción constante  $\alpha_g$ , y que los fragmentos de material descompuesto no se difunden lateralmente (ver [2]), obtenemos para el término de fuentes:

$$I(x, t) = I(t) \exp(-\alpha_g x_0(t)) \exp(-\alpha(x - x_0(t))) \quad x \geq x_0(t)$$

Modelamos el proceso de ablación como un cambio de fase con calor latente de transición  $\lambda$ , que ocurre a temperatura  $u_f$ . Se puede ver que un modelo que consista simplemente en plantear la ecuación del calor con el término de

fuentes, con una condición de Stefan en  $\mathbf{x}_0(t)$ , conduce a sobrecalentamientos sin significado físico en el interior. Esta situación es característica de la aparición de una zona pastosa (ver [20]). De acuerdo con esto, emplearemos una formulación clásica para la energía (o entalpía)  $\epsilon$ . La relación entre  $\epsilon$  y la temperatura  $u$  está dada por:

$$\epsilon(\mathbf{x}, t) = \int_{u_0}^{u(\mathbf{x}, t)} \rho c_p(s) ds + \lambda \Theta(u(\mathbf{x}, t) - u_f)$$

donde  $\Theta$  es la función salto unitario de Heaviside y  $c_p$  es igual a la capacidad calorífica del sólido  $c_{p_s}$  si  $u \leq u_f$  e igual a la capacidad calorífica supuesta para el material descompuesto  $c_{p_g}$  si  $u \geq u_f$ . Tenemos entonces el siguiente problema:

$$\begin{aligned} \rho c_{p_s} u_t &= (\kappa u_x)_x + I(t) \alpha \exp(-\alpha_g \mathbf{x}_0(t)) \exp(-\alpha(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0(t))) && \text{en S} \\ \epsilon_t &= I(t) \alpha \exp(-\alpha(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0(t))) && \text{en P} \\ \rho c_{p_g} u_t &= (\kappa_g u_x)_x + I(t) \alpha_g \exp(-\alpha_g \mathbf{x}) && \text{en D} \end{aligned}$$

donde S simboliza el sólido, P la zona pastosa, y D el material descompuesto.

Se trata de un proceso en tres etapas. Primero, el polímero se calienta por influencia de la fuente interna hasta llegar a la temperatura de descomposición  $u_f$  a tiempo  $t^*$ . Luego, aparece toda una zona que va cambiando de fase,  $0 \leq \mathbf{x} \leq \mathbf{x}_1(t)$ , sin que el borde haya llegado aún a adquirir la energía necesaria para desprenderse. A continuación, para  $t > t^{**}$  comienza la ablación. El material ocupa a tiempo  $t$  la región  $\mathbf{x}_0(t) \leq \mathbf{x} \leq \infty$ . Las condiciones de contorno que deben satisfacerse son las habituales (ver [20]):

$$\begin{aligned} u(\mathbf{s}(t), t) &= u_f \quad \text{para } t \geq t^* \\ [\epsilon]_A^B \dot{\mathbf{s}}(t) &= [-\kappa u_x]_A^B \quad \text{para } t \geq t^* \end{aligned}$$

donde  $\mathbf{s}(t)$  representa a las interfases  $\mathbf{x}_0(t)$ ,  $\mathbf{x}_1(t)$ . Se necesitan además condiciones en  $\mathbf{x} = 0$  y  $\mathbf{x} \rightarrow \infty$ :

$$u_x(0, t) = 0, \quad t > 0 \quad u(+\infty, t) = u_0, \quad t > 0$$

Este problema se puede resolver numéricamente, por ejemplo, regularizando la expresión para  $\epsilon$ :

$$[\rho c_p + \lambda \delta_a(u - u_f)] u_t = (\kappa u_x)_x + I(t) \alpha \exp(-\alpha_g \mathbf{x}_0(t)) \exp(-\alpha(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0(t))) \quad (2)$$

donde  $\delta_a(u) = \frac{3}{4} \left( 1 - \left( \frac{u}{a} \right)^2 \right)$ . Este método tiene la ventaja de no requerir un seguimiento específico de las fronteras libres. Perfiles representativos de

la distribución de temperaturas obtenidos se muestran en la Figura 3. El modelo permite buenos ajustes de las curvas experimentales de espesor de material descompuesto por un pulso vs fluencia, para varios polímeros. Ver Figura 4.

Es interesante analizar una simplificación del problema anterior, considerando la intensidad del láser,  $\rho$ ,  $c_p$ ,  $\kappa$  constantes, y despreciando el coeficiente de absorción y la conductividad térmica de la fase descompuesta. Se obtiene así un problema con una zona pastosa, en la cual la energía es continua, y que admite soluciones asintóticas cuando  $t \rightarrow \infty$  en la forma de ondas viajeras. Estas pueden ser obtenidas analíticamente. La velocidad de la onda viajera resulta  $c = \frac{I}{\Delta\epsilon}$ , y el ancho de la zona pastosa  $x_1(t) - x_0(t) = \frac{1}{\alpha} \ln \frac{\Delta\epsilon}{\rho c_p (u_f - u_0)}$ . Aquí  $\Delta\epsilon = \lambda + \rho c_p (u_f - u_0)$ . La densidad de energía (o entalpía) resulta: ( $\eta = x - x_0(t)$ )

$$\begin{aligned} & (\rho c_p (u_f - u_0) + \lambda) \exp(-\alpha\eta) && \text{en P} \\ & \rho c_p (u_f - u_0) \left[ \left(1 - \frac{M}{M-1}\right) \exp(-M\alpha\eta) + \frac{M}{M-1} \exp(-\alpha\eta) \right] && \text{en S} \end{aligned}$$

donde  $M = \frac{\rho c_p F}{\kappa \Delta\epsilon \alpha T} = \frac{\rho c_p c}{\kappa \alpha}$ . Simulaciones numéricas muestran que la forma final del perfil es prácticamente igual a la asintótica para duraciones del pulso del orden de las decenas de nanosegundos, es decir, que estas expresiones son representativas de la distribución final de energía dentro del material. Es interesante comparar con la situación de [19].

Notar que el espesor de la zona pastosa no depende de la conductividad térmica del material, ni de la fluencia empleada. Además, en la expresión para la energía en el sólido, aparecen dos términos muy significativos. El primero corresponde a la influencia de la difusión térmica, mientras que el segundo sigue el decaimiento de la intensidad del láser en el interior del material. Su importancia relativa está dada por la constante  $M$ : cuando  $M$  es grande, la primer exponencial decae muy rápidamente en el interior, y el coeficiente que la multiplica se hace pequeño. Es decir, la difusión térmica comienza a no jugar ningún papel en la determinación de la distribución de energía interior. Por el contrario, cuando  $M$  es chica, es el primer término el dominante, y la difusión es la responsable de la distribución de temperaturas. Para el caso concreto de la poli-imida, a 308 nm,  $F = 1. \text{J/mm}^2$  y  $T = 30. \text{ns}$ ,  $M \sim 30$ . Es decir, la importancia de la difusión es ya enteramente despreciable. Esto nos lleva a analizar qué ocurre con el modelo anterior, despreciando la influencia de la difusión. Veremos que conduce a una fórmula



propuesta por Schildbach [2] dentro de un modelo diferente.

## 4 Modelo sin difusión

Consideramos el modelo precedente, suponiendo  $\kappa = \kappa_g = 0$ . En términos de la densidad de energía:

$$\epsilon_t(\mathbf{x}, t) = \alpha I(t) \exp(-\alpha_g \mathbf{x}_0(t)) \exp(-\alpha(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0(t))) \quad \mathbf{x} \geq \mathbf{x}_0(t) \quad (3)$$

De acuerdo a lo anterior, el polímero debe alcanzar una densidad de energía  $\epsilon_a = \Delta\epsilon$  antes de ser descompuesto. El proceso de ablación consta ahora de dos etapas: primero el material se calienta desde su temperatura inicial  $u_0$ , hasta que su densidad de energía llega a  $\epsilon_a$ . Luego, comienza la ablación debida al flujo de láser apantallado por el material descompuesto. Para la primera etapa se tiene: ( $\mathbf{x} \geq 0, t \geq 0$ )

$$\begin{aligned} \epsilon_t(\mathbf{x}, t) &= \alpha I(t) \exp(-\alpha \mathbf{x}) \\ \dot{\mathbf{x}}_0(t) &= 0 \\ \epsilon(\mathbf{x}, 0) &= 0 \end{aligned}$$

Resolviendo:

$$\epsilon(\mathbf{x}, t) = \alpha \exp(-\alpha \mathbf{x}) \int_0^t I(s) ds \quad (4)$$

Para  $t^*$  tal que  $\alpha \int_0^{t^*} I(s) ds = \epsilon_a$ , comienza la segunda etapa. Si  $t^* > T$ , no hay ablación, por lo que tenemos:  $F_T = \frac{\epsilon_a}{\alpha}$ , la fluencia umbral.

En la segunda etapa tenemos ( $\eta = \mathbf{x} - \mathbf{x}_0(t)$ ):

$$\begin{aligned} \epsilon_t(\eta, t) - \dot{\mathbf{x}}_0(t) \epsilon_\eta &= \alpha I(t) \exp(-\alpha_g \mathbf{x}_0(t)) \exp(-\alpha \eta) \\ \epsilon(0, t) &= \epsilon_a \\ \epsilon(\eta, t^*) &= \epsilon_a \exp(-\alpha \eta) \end{aligned}$$

para  $\eta \geq 0, t > t^*$ .

La solución de este problema es: ( $\eta \geq 0, t > t^*$ )

$$\begin{aligned} \epsilon(\eta, t) &= \epsilon_a \exp(-\alpha \eta) \\ \dot{\mathbf{x}}_0(t) &= \frac{I(t)}{\epsilon_a} \exp(-\alpha_g \mathbf{x}_0(t)) \end{aligned}$$

Esta ecuación diferencial para  $\mathbf{x}_0$  se resuelve, con la condición inicial  $\mathbf{x}_0(t^*) = 0$  dando:

$$\mathbf{x}_0(t) = \frac{1}{\alpha_g} \ln\left(\frac{\alpha_g}{\alpha F_T} \left(\int_0^t I(s) ds - F_T\right) + 1\right) \quad (5)$$

El espesor del material descompuesto al final del pulso resulta entonces

$$x_T(\mathbf{F}) = \frac{1}{\alpha_g} \ln \left[ \frac{\alpha_g}{\alpha \mathbf{F}_T} (\mathbf{F} - \mathbf{F}_T) + 1 \right] \quad (6)$$

(ver [2]). Esta fórmula permite ajustar muy bien datos de ablación para varios polímeros, y a varias longitudes de onda.

## 5 Conclusión

El fenómeno de ablación de polímeros por láseres UV, en aquellos casos en que es esencialmente térmico y no fotoquímico, se puede modelar como un problema de Stefan a dos fases, con aparición de una zona pastosa. En especial, el ajuste es muy bueno para poli-imida a 248 nm, para polifenilquinoxalino a 193nm, 248 nm y 351 nm, y bueno para poli-imida a 308 nm.

Es esencial considerar el efecto dinámico de apantallamiento por la pluma, de modo que pueden esperarse mejoras al modelo incorporando modelización del carácter 3-D de la evolución del material descompuesto.

Los efectos de difusión térmica comienzan a ser despreciables a fluencias altas, es decir, cuando el frente de ablación se mueve muy rápido. Notar sin embargo, que a estas fluencias, comienzan a aparecer nuevos fenómenos, que complican el panorama: formación de plasmas, etc. Para pulsos de duraciones de decenas de *ns*, la difusión no juega prácticamente ningún papel a fluencias del orden  $2\mathbf{F}_T$ . Para duraciones del orden de los centenares de *ns*, ya comienza a afectar sustancialmente los resultados. Además, no es la estimación más grosera  $l_d \sim 2\sqrt{\frac{\kappa T}{\rho c_p}}$  la que da la longitud típica de difusión, sino la más precisa  $l_d \sim \frac{\kappa \Delta \epsilon T}{\rho c_p \mathbf{F}}$ , cosa curiosamente no tenida en cuenta en las estimaciones de la literatura.

Otro aspecto importante son las altas temperaturas que el modelo predice para la pluma, llegando a 10000 °K o superiores. Aquí es de esperar que el comportamiento esté ya ligado a la existencia de un plasma, y a las complejas reacciones de descomposición involucradas.

Longitud de onda (nm)	193	248	308	351
Coefficiente de absorción (1/mm)	43 000	22 000	10 000	3 000

Table 1: Coeficientes de absorción de la poli-imida

## 6 Apéndice: Constantes físicas de la poli-imida

Los valores de las constantes físicas de la poli-imida son:

- 1) Densidad  $\rho = 1.12 \cdot 10^{-3} \text{ g/mm}^3$
- 2) Reflectividad  $R = 0.11$  para 248 nm, 308 nm, medida a bajas fluencias.
- 3) Calor específico  $c_p$ : (datos de [22])

$$c_p(u) = 0.96 + 1.39 \left( \frac{u - 300}{400} \right) - 0.43 \left( \frac{u - 300}{400} \right)^2$$

donde  $u$  es la temperatura en Kelvin, y las unidades son J/(g °K).

- 4) Conductividad térmica: (Ajustado a partir de datos de [21])

$$\kappa(u) = 0.00155 + 0.00060 \left( \frac{u - 300}{400} \right) - 0.00017 \left( \frac{u - 300}{400} \right)^2$$

Aquí  $\kappa$  está dado en Watt/(cm °K).

Ambas expresiones se suponen válidas para temperaturas en el rango 300 °K – 900 °K. Se tomó  $u_0 = 300^\circ\text{K}$  como la temperatura ambiente, y  $u_f = 1100^\circ\text{K}$  para la temperatura de fusión.

- 5) Los coeficientes de absorción para diferentes longitudes de onda de interés son los dados en la tabla 1.

## References

- [1] G.D. Mahan, H.S. Cole, Y.S. Liu, H.R. Philipp. *Theory of polymer ablation*. Appl.Phys.Lett. 53(24) 12 December 1988.
- [2] K.Schildbach. *A simple analytic model including shielding by the plume during Excimer laser ablation of polyimide*. SPIE Vol 1279 Laser Assisted Processing II (1990).
- [3] R.Sauerbrey, G.H.Pettit. *Theory for the etching of organic materials by ultraviolet laser pulses*. Appl. Phys. Lett. 55 (5) July 1989.
- [4] S.Lazare, V.Granier. *Excimer laser light induced ablation and reactions at polymer surfaces as measured with a quartz-crystal microbalance*. J. Appl. Phys. 63 (6) 1988.
- [5] R.S.Taylor, D.L.Singleton, and G.Paraskevopoulos. *Effect of optical pulse duration on the XeCl laser ablation of polymers and biological tissue*. Appl.Phys.Lett. 50(25), 22 June 1987.
- [6] G.Koren. *Temporal measurements of photofragment attenuation at 248 nm in the laser ablation of polyimide in air*. Appl.Phys.Lett. 50(16), 20 April 1987.
- [7] E.Sutcliffe, R.Srinivasan. *Dynamics of UV laser ablation of organic polymer surfaces*. J.Appl.Phys. 60(9) 1 November 1986.
- [8] R.Srinivasan, B.Braren, R.W.Dreyfus. *Ultraviolet laser ablation of polyimide films*. J.Appl.Phys. 61 (1), 1 Jan.1987.
- [9] H.S.Cole, Y.S.Liu, and H.R.Philipp. *Dependence of photoetching rates of polymers at 193 nm on optical absorption depth*. Appl.Phys.Lett. 48(1) 6 January 1986.
- [10] P.E.Dyer, and R.Srinivasan. *Nanosecond photoacoustic studies on ultraviolet laser ablation of organic polymer*. Appl.Phys.Lett. 48(6), 10 February 1986.
- [11] T.Keyes, R.H.Clarke, J.M.Isner. *Theory of Photoablation and Its implications for Laser Phototherapy*. J.Phys.Chem. 1985, 89, 4196-4200.
- [12] P.Simon. *Time-Resolved Ablation-Site Photography of XeCl-Laser Irradiated Polyimid*. Appl.Phys.B 48, 253-256 (1989).

- [13] C.E.Otis, P.M.Goodwin, D.P.Brunco, M. O. Thompson. *Temperature measurements of polyimide during KrF excimer laser ablation*. IBM internal report.
- [14] D.L.Singleton, G.Paraskevopoulos, R.S.Irwin, and R.S.Taylor. *Time Resolved Reflectivity as a Probe of the Dynamics of Laser Ablation of Organic Polymers*. Ablation of Organic Polymers. National Research Council of Canada 506/14 (1990)
- [15] G.M.Davis, M.C.Gower. *Time resolved transmission studies of poly-(methylnmethacrylate) films during ultraviolet laser ablative photodecomposition*. J.Appl.Phys. 61 (5), 1 March 1987.
- [16] J.E.Andrew, P.E.Dyer, D.Forster, and P.H.Key. *Direct etching of polymeric materials using a XeCl laser*. Appl.Phys.Lett. 43(8) 15 October 1983.
- [17] S.Lazare, V.Granier. *Empirical photoablation rate model exemplified with the etching of polyphenylquinoxaline*. Appl.Phys.Lett. 54 (9), February 1989.
- [18] P.E.Dyer, J.Sidhu. *Excimer laser ablation and thermal coupling efficiency to polymer films*. J.Appl.Phys. 57 (4), 15 Feb.1985.
- [19] R.Ricci. *Traveling wave solutions of the Stefan and the ablation problems*. SIAM J. Math. Anal. 21 (6) 1386-1393 Nov. 1990.
- [20] A.Fasano. *Las zonas pastosas en el problema de Stefan*. Cuadernos del Instituto de Matemática Beppo Levi, II Seminario sobre el problema de Stefan y sus aplicaciones. 1987.
- [21] *Kapton Polyimide Film Summary of Properties*. DuPont brochure.
- [22] G.V. Kotelnikov, A.V. Sidorovich. Polymer Science USSR, Vol.25, N° 3053.

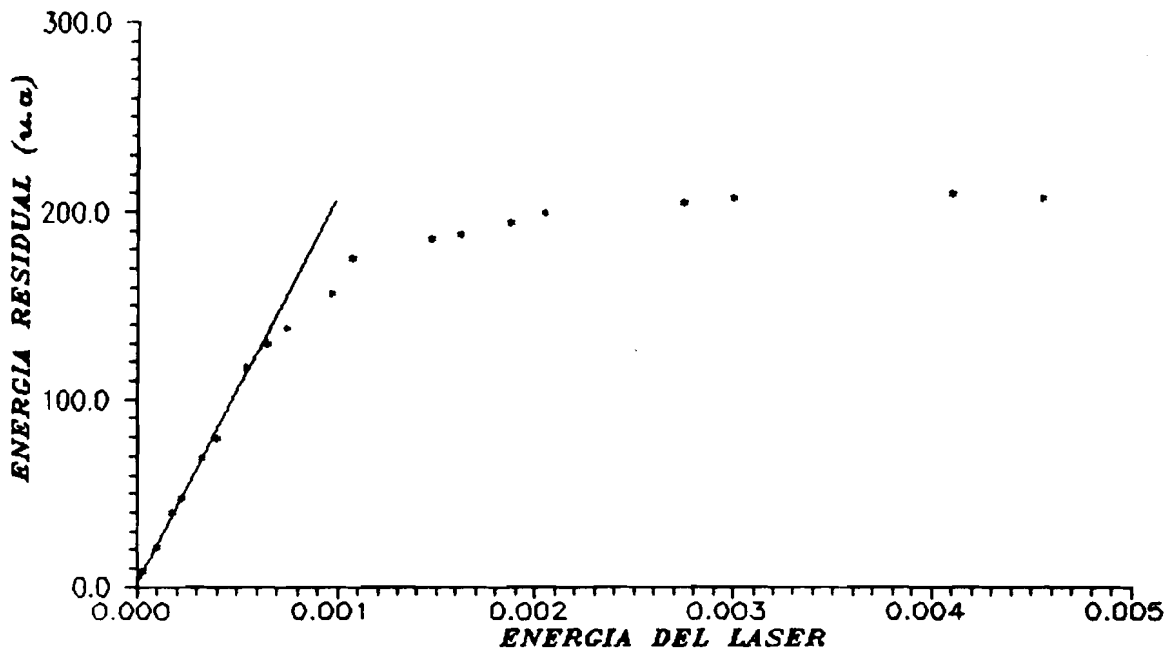


Figura 1. Energia residual en funcion de la fluencia para poli-imida a 248 nm

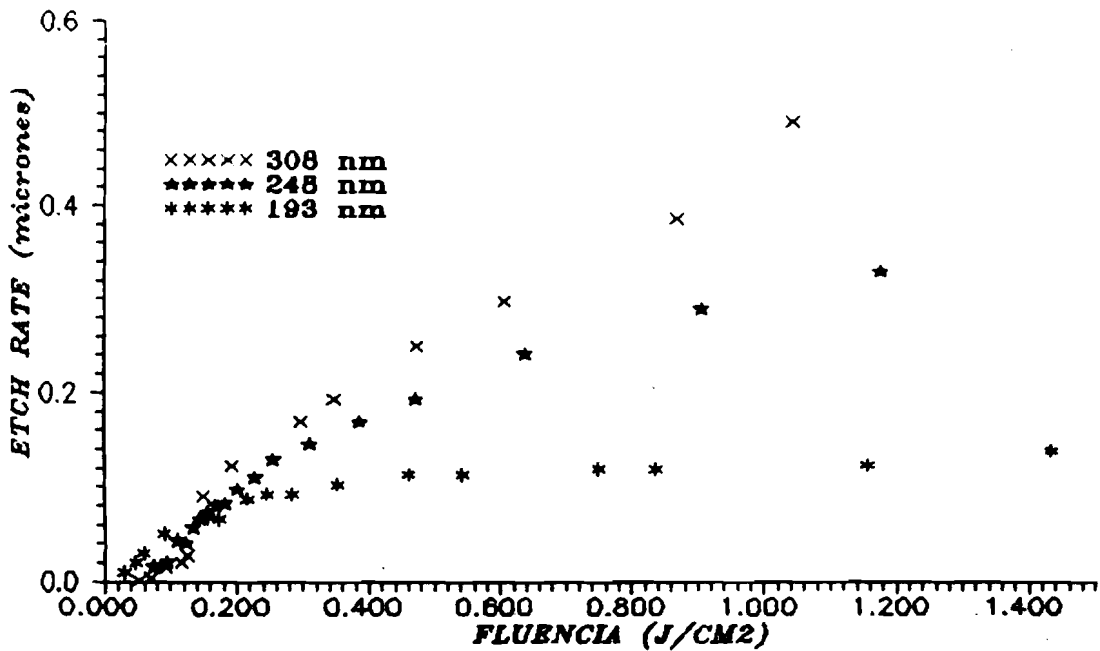


Figura 2. Curvas de etch rate vs F para poli-imida.

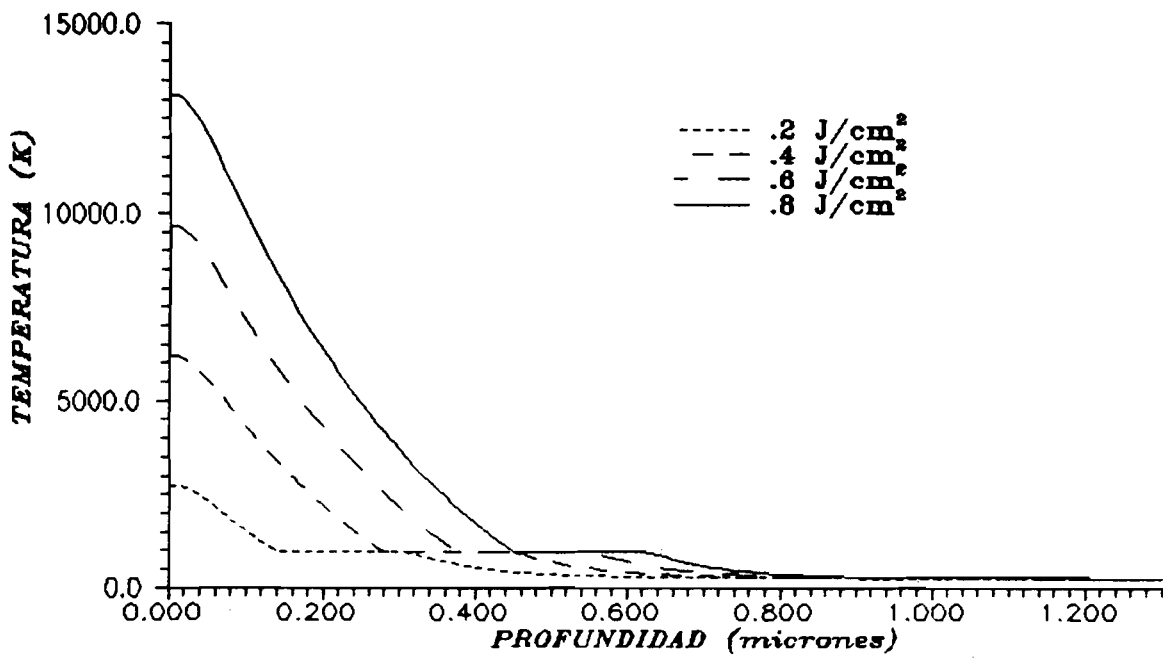


Figura 3. Perfiles típicos de temperatura.

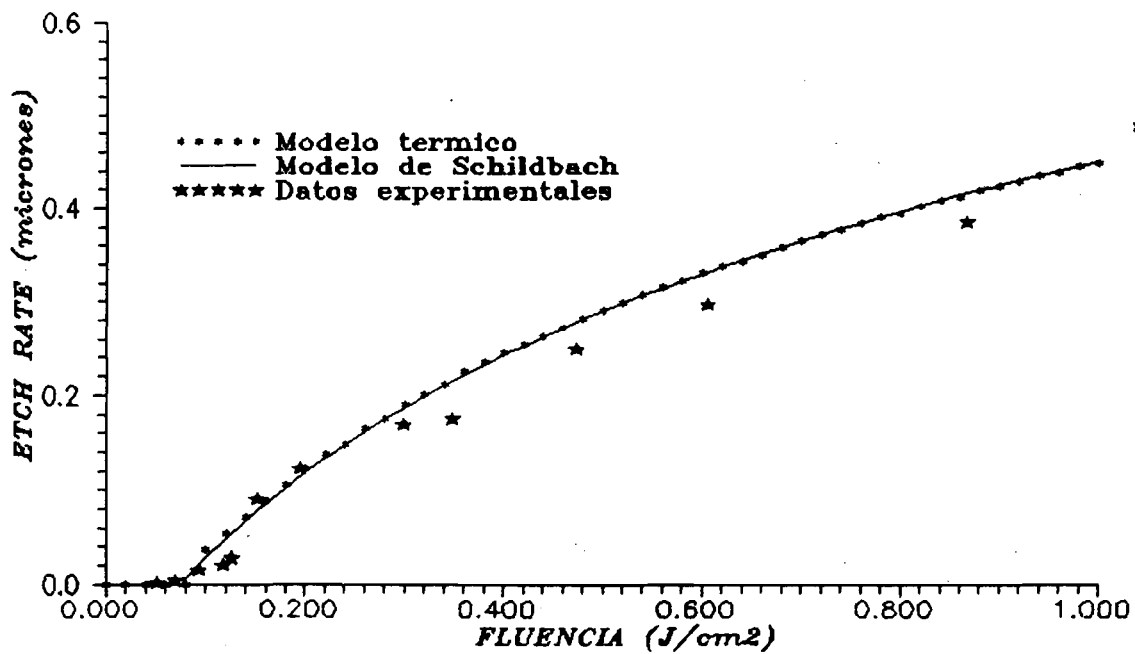


Figura 4. Curvas de etch rate para poli-imida a 308 nm

## DYNAMIC STUDY OF EVAPORATION OF DROPLETS

Victor A.Kuz

Instituto de Fisica de Liquidos y Sistemas Biologicos .IFLYSIB  
(U.N.L.P.-CONICET-CIC) c.c 565. 1900 La Plata Argentina.

### ABSTRACT

A fluidodynamic description of evaporation of droplets is presented here. Single-component , in the continuum and the free molecular regime, as well as coated droplets with in-miscible layers of nonvolatile liquids, will be considered . First it is derived a thermal boundary condition for a spherical interface . Then surface and bulk balance equations are used to model the process . The transfer of sensible heat per unit volume and time, from the droplet to the gas phase , is also taken into account. For a single-component, in the free molecular regime , it is found that the radius decreases exponentially with time and at small time they are linearly related like is predicted by the Hertz-Knudsen kinetic model and observed by the experiments . In the continuum regime ( forced evaporation ) the convective effect produced in the gas phase is taken into account . At small time, the square of the droplet's radius decreases linearly with time while for large  $t$  it diminishes exponentially . The coated regime is also studied. Finally, in the case of a single-component, it is found the sensible heat values by a direct comparison with experiment .

### INTRODUCTION

An early theoretical description of the evaporation of droplets is related with the names of Maxwell and Hertz . They approach to this problem via a kinetic model . The model [1, 2, 3, 4] itself, of standard use nowadays, considers a kinetic balance between the net rate of arrival and departure of random molecules from the drop's surface . In the case of droplets surrounded by completely unsaturated air vapor (free continuum regime ) Maxwell found, by assuming evaporation a diffusion-controlled process , that the rate of change of the square of the droplet diameter is a constant, which is proportional to the diffusion coefficient of the vapor phase , the molecular weight of the vapor , the vapor pressure , the density of the droplet and the absolute temperature. This description is not valid, when droplets have only a layer of saturated vapor adjacent to it. This regime of "natural evaporation" is called



"the free molecular regime" . By considering this problem Hertz, in a theoretical analysis, found that the maximum rate of evaporation of a substance is constant and it can never be larger than the number of vapor molecules that strike the interface. Knudsen completed the analysis by introducing the so called evaporation coefficient. This coefficient considers the fact that not all the molecules which strike the surface will be reflected into the vapor phase [5]. It must be mentioned here the contributions of Fuch[1] who extended this analysis to droplets initially smaller than 10  $\mu$ m where the validity of the equations break down . The effect of monolayers on the rate of evaporation of small drops is a very important field of research . Bradly [6]has been one of the first who study theoretically and experimentally this problem. Recent studies of evaporation rate data of droplets coated with immiscible layers of nonvolatile liquids shows [7], that the liquid core of droplets (glycerol) covered with DOP (dioctylphthalate), evaporates faster than pure glycerol droplets of the same size. The inverse case has also been observed in droplets covered with hexadecanol monolayers [8, 9, 10]. A model [9]which considers the diffusion of glycerol molecules through the DOP layer , has been developed in order to explain this last fact. All these analysis, done by applying the kinetic model or an incomplete fluid-dynamic description [10], suffer basically from considering constant the temperature of the whole system . Cooling of a fluid surface [11] during evaporation is a well establish experimental fact. Besides , they neither consider the transfer of sensible heat from the liquid droplet to the gas phase nor the latent heat of vaporization during the phase transformation that happens during evaporation . However a more realistic model may include all these effects as well as the convection of heat into the gas phase . Basically our analysis is performed by including all these effects via the surface [12, 13, 14]and bulk balance equations of heat and mass. Convective motion of the core liquid due to superheating or to surface tension gradients ( Landau or Marangoni instability ) [15, 16]which could induce a chaotic motion or a tessellation of the droplet, will be not considered . Both regimes , the continuum and the free molecular , will be treated separately. In the free molecular case the gas phase surrounding the droplet is considered motionless while in the continuum regime, the steady convective radial flow of the gas is taken into account. We show, in a special paragraph , that the sensible heat per unit volume and time transferred from the droplet to the gas phase is constant. At the end, after of discussing some aspects of the obtained drying laws, it is predicted the sensible heat for both

regimes .

## THEMAL BOUNDARY CONDITION FOR A DROPLET.

Before considering the specific fluid-dynamic problem of evaporation of liquid tinny droplets into vapor , it is necessary to know, in spherical symmetry, the interfacial thermal balance equation . This equation has been previously derived for the case of a plane surface of separation [14]. We follow here a phenomenological approach . We start by considering the conservation law [17] of the specific internal energy  $u$  of an inhomogeneous fluid (the interface)

$$\frac{\partial \rho u}{\partial t} = -\text{div}(\rho u v + J_q) - P : \text{grad}(v) \quad (1)$$

where  $\rho$  is the density ,  $v$  the velocity ,  $J_q$  is the heat flow , and  $P$  is the total pressure tensor . From here on it will be considered that on the surface itself of the sphere ( the drop ) there is not any gradient of temperature , velocity or concentration . That is all the changes occurs along the radial direction  $r$  . Then the hydrostatic part of the product  $P : \text{grad}(v)$  reduces to

$$P : \text{grad}(v) = \sum_{\alpha\beta} P_{\alpha\beta} \frac{\partial v_{\alpha}}{\partial x_{\beta}} = P_N \frac{\partial v_r}{\partial r} \quad (2)$$

where  $P_N$  and  $v_r$  are the pressure and the velocity along the radial direction . Besides all these special restriction on the gradients and on the tensor , we also assume that the system is in a steady state situation . However under these assumptions , equations (1) and (2) becomes :

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 (\rho u v_r - \frac{\partial T}{\partial r})) + P_N \frac{\partial v_r}{\partial r} = 0 \quad (3)$$

where  $\kappa \frac{\partial T}{\partial r}$  is the normal part of the heat flow vector  $J_q$  and  $\kappa$  the heat conductivity. This last equation can be written as follow

$$\frac{\partial}{\partial r} [r^2 (v_r (\rho u + P_N) - \kappa \frac{\partial T}{\partial r})] - v_r \frac{\partial}{\partial r} (r^2 P_N) \quad (4)$$

By integrating this equation between two concentric spheres ,  $r - \epsilon < r_s < r + \epsilon$  , one at the gas and in the other at the liquid side and assuming that  $v_r$  is in this region a smooth function of  $r$  then we have :

$$[r^2 (v_r \rho h - \kappa \frac{\partial T}{\partial r})]_{r-\epsilon}^{r+\epsilon} - (v_r)_s [(r^2 P_N)]_{r-\epsilon}^{r+\epsilon} = 0 \quad (5)$$

h indicates the specific enthalpy ( $h = u + \frac{P_N}{\rho}$ ) and the velocity  $v_r$  has been approximated by  $(v_r)_s$ , its value at the Gibbs dividing surface. By inserting the Laplace relation ( $\Delta P = 2\sigma/r$ ) into the above equation, it becomes:

$$[(v_r \rho h - \kappa \frac{\partial T}{\partial r})]_{r-\epsilon}^{r+\epsilon} + (v_r)_s \frac{2\sigma}{r} = 0 \quad (6)$$

As it can be seen this thermal boundary condition takes into account the enthalpics and the thermal flow of each phase as well as the capillary pressure contribution.. This equation is a basic equation for the description of the condensation process.

## FLUIDODYNAMIC APPROACH

a) **The free molecular regime.** Let us assume the droplet has an adjacent layer of saturated vapor. The natural slow flow, from the interface to the gas phase, results in a diminution of the droplet's radius with time. Evaporation cools the liquid layers [11] below the interface, therefore the thermal surface balance equation [12, 14], equation (6), when the capillary pressure contribution is not taken into account, becomes:

$$[\rho \frac{\partial r}{\partial t} h]_g^l = \left[ \kappa \frac{\partial T}{\partial r} \right]_g^l \quad (7)$$

where  $\rho$  is the density,  $\frac{\partial r}{\partial t}$  the velocity component in the radial direction,  $h$  the specific enthalpy (enthalpy per unit mass),  $\kappa$  is the heat conductivity.  $[\ ]_g^l$  indicates a difference of the corresponding property at both side of the Gibbs dividing surface (the liquid side and the gas side respectively). In the present situation the gas density is such that the mean free path  $\lambda$  is much less than the drop's radius (the free molecular regime) and the droplet's liquid remains nearly motionless. By assuming that nearly all the thermal energy transferred from the liquid phase to the surface is consumed in the latent heat, equation (7), becomes:

$$\rho_g \left( \frac{\partial r}{\partial t} \right)_g L + \kappa_l \left( \frac{\partial T}{\partial r} \right)_l = 0 \quad (8)$$

where  $\rho_g$  is the gas density,  $\left( \frac{\partial r}{\partial t} \right)_g$  is the rate of change of the radius at the gas side,  $L$  is the latent heat of vaporization,  $\kappa_l$  is the liquid heat conductivity

. Let us determine at the interface from the liquid side ,  $\left(\frac{\partial T}{\partial r}\right)_l$ . The heat evolves with time by the following equation [17]:

$$\rho \frac{dq}{dt} = -div J_q \quad (9)$$

where  $dq$  is the sensible heat per unit mass transferred from the liquid droplet to the gas phase . We will show below , in an special paragraph , that  $A_o = \rho \frac{dq}{dt}$  can be considered constant  $J_q$  is the "heat flow " and it is given by the law of Fourier (  $J_q = -\kappa_l \cdot gradT$  ). Then the thermal evolution of the droplet can be found by

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dT}{dr} \right) = \frac{A_o}{\kappa_l} \quad (10)$$

The solution of this equation is

$$T = \frac{A_o}{6\kappa_l} r^2 + C \quad (11)$$

where  $C$  is a constant . By substitution of  $\frac{dT}{dr}$ , obtained from equation (5), into equation (2) , we have

$$\frac{\partial r}{\partial t} + \frac{A_o}{3\rho_g L} r = 0 \quad (12)$$

: The liquid and the gas phase are separated by a mathematical equimolecular plane ( the Gibbs surface ). The real surface layer has a thickness  $D$  . In general this thickness , far away from the critical point , is less than few molecular diameters . However to measured the radius at the liquid side or at the gas side of the Gibbs surface makes no difference if  $r \gg D$  . This is the reason we have dropped the indexes from equation (12) . The solution of this equation is

$$r = r_o \cdot e^{-\left(\frac{A_o}{3\rho_g L}\right)t} \quad (13)$$

Equation (13) ,for small values of  $t$  , reduces to

$$r = r_o - \left(\frac{A_o}{3\rho_g L} r_o\right) t \quad (14)$$

Equation (14) represents the solution of the problem . We will return to this point later .

b) The continuum regime . When the surrounding air of the single component droplet. is unsaturated, the natural evaporation regime  $\lambda \ll r_{drop}$  ( free molecular regime ) is modified. The pressure and the density of the gas phase surrounding the droplet, diminishes in such a way that  $\lambda \gg r_{drop}$  . The droplet is subject to a forced evaporation . The driving force in the liquid side is the thermal gradient produced by the cooling effect of the evaporation . The evaporation rate is such that the instability of the liquid droplet will not be initiated . The gas phase surrounding the droplet moves with a steady radial flow. Let us write , for the steady state situation , the continuity equation [12]at the droplet's surface . It reads :

$$\rho_g \left( \frac{\partial r}{\partial t} \right)_g = \rho_l \left( \frac{\partial r}{\partial t} \right)_l \quad (15)$$

From equation (15), we can see that  $\left( \frac{\partial r}{\partial t} \right)_g \gg \left( \frac{\partial r}{\partial t} \right)_l$  because  $\rho_l \gg \rho_g$  , then the surface balance energy equation can be approximated by

$$\left( \frac{\partial r}{\partial t} \right)_g = - \frac{\kappa_l}{\rho_g L} \left( \frac{\partial T}{\partial r} \right)_l + \frac{\kappa_g}{\rho_g L} \left( \frac{\partial T}{\partial r} \right)_g \quad (16)$$

It must be mentioned that we keep here the contribution coming from the gas side (second term of equation (16) ) , because the density in this situation ( continuous regime ) is much less than in the free molecular regime case . The fluids are suppose to follow standard laws of the thermodynamics of liquid mixtures [18]. We will not consider the effects of droplet's curvature upon equilibrium . L indicates here the latent heat of vaporization of the core liquid mixture . The temperature inside the core follows from equation (11) , while the gas phase surrounding the droplet evolves according the convection-conduction equation

$$\left( \frac{\partial r}{\partial t} \right)_g \left( \frac{\partial T}{\partial r} \right) = K \frac{1}{r^2} \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r^2 T) \right) \quad (17)$$

K is thermal diffusivity of the liquid into the gas . In order to solve this equation we assume that the velocity close to the liquid interface is

$$\left( \frac{\partial r}{\partial t} \right)_g \simeq + \frac{\kappa_g}{\rho_g L} \left( \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad (18)$$

By introducing this approximation into equation (17) we get

$$\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} - \frac{\kappa_g}{\rho_g L K} \left( \frac{\partial T}{\partial r} \right)^2 = 0 \quad (19)$$

The solution of this equation is

$$T = \left( \frac{\rho_g L K}{\kappa_g} \right) \ln r \quad (20)$$

This is the temperature distribution in the gas phase, close to the fluid core. By inserting into equation (16) the respective gradients of temperature obtained from equations (11) and (20), the velocity  $\left( \frac{\partial r}{\partial t} \right)$  is

$$\left( \frac{\partial r}{\partial t} \right)_g = -\frac{A_o}{9\rho_g L} r + K \frac{1}{r} \quad (21)$$

The velocity close to the interface is the result of two flow contributions, one coming from the the liquid core and the other from the gas phase. With the help of this equation and the surface mass balance equation, equation (15), we find the following differential equation,

$$\frac{\partial r^2}{\partial t} + \frac{A_o}{6\rho_l L} r^2 = \frac{\rho_g K}{\rho_l} \quad (22)$$

here also are assumed to be valid the same kind of consideration we made at the paragraph below equation (12). The solution of equation (22) is

$$r^2 = r_o^2 \cdot e^{-\frac{A_o}{6\rho_l L} t} + \left( \frac{6\rho_g K}{A_o} \right) \quad (23)$$

where  $r_o$  is the radius of the core liquid for  $t = 0$ . For  $t$  small, equation (23) becomes

$$r^2 = r_o^2 - \left( r_o^2 \frac{A_o}{6\rho_l L} - \frac{\rho_g K}{\rho_l} \right) t \quad (24)$$

: We can see from equations (23) and (24) that the rate of evaporation of the liquid depends on the fluid properties (densities, diffusivity and heat of evaporation) and on the minimum heat transfer per unit volume and time.

c) **The Coated Regime.** The evaporation of droplets coated with immiscible layers of nonvolatile liquids is a difficult problem. The layers can favor or inhibit the evaporation process. As it is known the mutual solubility of the components of a mixture separated by a plane interface is basically a function of the pressure, temperature, volume and composition of the mixture. If the liquid is dispersed at constant temperature in the form of droplets, the vapor pressure required to maintain the equilibrium is greater than for a flat surface. Because of the curvature of the surface, the attractive forces between the molecules at the interface, are slightly modified. The size of the droplet becomes important in the sustaining of the equilibrium. By using thermodynamic arguments, Kelvin showed that the logarithm of the partial pressure is inversely related to the radius of a droplet. Smaller droplets need higher external partial pressure to maintain the equilibrium. The phase diagrams of these systems is yet an unsolved problem. The temperature inside the liquid core and in the coated liquid layer follow from equation (11) and equation (17) respectively. Following the same procedure as before, we could obtain an equation similar to (23) for the droplet's radius evolution, where the parameters  $A_o$ ,  $L$ ,  $K$ , and the densities  $\rho$  will correspond to the core-coated regime. When the third phase is gas in equilibrium with the core-coated liquid layer, the radius will evolve following an equation similar to (13) always that evaporation happened in the free molecular regime.

## THEORY, EXPERIMENT and COMMENTS.

Let us compare some of the present results with those found by experiment. In the free molecular regime, it is known from evaporation rate data [4], that the droplet diameter diminishes linearly with time. This behavior, valid for small values of time, is given by equation (14). The slope of this diminution  $\left(\frac{A_o}{3\rho_g L} r_o\right)$  could be evaluated if the initial radius  $r_o = r(t=0)$ , the gas density  $\rho$ , the vaporization heat  $L$  and the sensible heat  $A_o$  per unit volume and time, were known. But from present experiments the first three quantities are only known; the sensible heat  $A_o$  could be estimated theoretically, if the thermodynamic parameters involved in were known [19]. Since this is not the case we shall obtain  $A_o$  by direct comparison with the experiment. For droplets of oleic acid the density is  $\rho = 2.8 \times 10^{-2} \text{ mol/m}^3$ ,  $r_o = 7 \times 10^{-6} \text{ cm}$  and  $L_{ol.acid} = 20 \text{ Cal/mol}$ . We find from equation (14) that  $A_o(ol.acid) = 3.7 \times 10^{-1} \text{ cal/(cm}^3 \cdot \text{sec)}$ . Let us do the same analysis for the continuum regime. In the case of glycerol we have  $L_{gly} = 18 \text{ Cal/mole}$

,  $\rho_{gly} = 1.36 \times 10^4 \text{ mol/m}^3$  and  $r_o^2 = 8 \times 10^{-11} \text{ m}^2$ . The thermal diffusivity of glycerol in air is  $9.0 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ . The density  $\rho_g = 1.68 \times 10^{-7} \text{ Kgr/m}^3$  was obtained from the pressure data of reference [4]. Finally from equation (24), it comes that  $A_o$  is  $A_o(\text{gly}) \simeq 13 \text{ Cal}/(\text{m}^3 \cdot \text{sec})$ . By comparing the two heats per unit volume and time, we can say that evaporation in the continuous regime proceeds hundred time faster than in the free molecular case. It can be concluded by saying that the present fluid dynamic description of droplet's evaporation is realistic because it takes into account the fact that evaporation besides of being a phase transformation, involves a transfer of sensible heat from the droplet to the gas phase as is shown by equations (14) and (24).

**Acknowledgments** I thank to CIC and CONICET for financial support

## References

- [1] Fuchs, N.A., *Evaporation and Droplet Growth in Gaseous Media*, Pergamon, Oxford 1959.
- [2] Davies J.T. and Ridel E.K., *Interfacial Phenomena*, Academic Press, New York and London 1963.
- [3] Hinds W.C., *Aerosol Technology*, John Wiley & Sons: New York and Chichester, 1982.
- [4] Tang I.N. and Munkelwitz H.R., *J. Colloid and Interface Sci.* 141, 109 (1991).
- [5] Knacke O. and Stranki I.N., *Prog. Met. Phys.* 6, 181 (1956)
- [6] Bradley R.S., *J. Colloid Sci.* 10, 571 (1955)
- [7] Ray A.K., Devakottai B., Souyri A. and Huckaby J.L., *Langmuir* 7, 525 (1991).
- [8] Rubel G.O. and Gentry, J.W., *J. Phys. Chem.* 88, 3142, (1984)
- [9] Rubel G.O. and Gentry, J.W., *Aerosol Sci.* 16, 571, (1985)



- [10] Tafin D.C.;Zhang S.H.;Allen T.and Davis E.J., AIChE J. 34, 1310 (1989). A.K. Ray , E.J. Davis, and P. Ravindran ; J.Chem.Phys. 71(2) 582,1979.
- [11] Barnes G.T.and Feher A.I. ,J.Colloid and Interface Sci. 75,584 (1980)
- [12] Aris R ., Vectors ,Tensors and the Basic Equations of Fluid Mechanics, Prentice-Hall ,Inc. Englewood Cliffs ,N.J. 1962 .
- [13] Goodrich F.C., in " The Modern Theory of Capillarity " Edited by Goodrich F.C. and Rusanov A.I. , Akademie-Verlag . Berlin 1981.
- [14] Kuz V.A., J.Colloid and Interface Sci. 132, 269 (1989).
- [15] Xie J.G., Ruekgauer T.E., Armstrong R.L. and Pinnick R.G., Phys.Rev.Lett.66,2988,(1991).
- [16] Jacobs J.W.,Catton I.and Plesset M.S.,J.of Fluid Eng.106,352 (1984)
- [17] De Groot S.R.and Mazur P., Non-Equilibrium Thermodynamics, North-Holland Amsterdam-London 1969. 18) Rowlinson J.S. and Swinton F.L., Liquids and Liquids Mixtures, Butterworths
- [18] Rowlinson, J.S.; Swinton F.L., Liquids and Liquids Mixtures ; Butterworths &Co.:London 1982.
- [19] Kuz, V.A.; J.Appl.Phys.69,7034,1991.

# Oscilaciones de frontera de entalpía en flujos de dos fases

Darío F. Delmastro y Alejandro Clause

Centro Atómico Bariloche  
8400 Bariloche, Argentina.

## Resumen

En el presente trabajo se presentan las ecuaciones no lineales que gobiernan el fenómeno de ondas de densidad y se muestran dos nuevas técnicas que están siendo utilizadas para obtener la solución numérica de este tipo de problemas. La primera consiste en resolver las ecuaciones integrando primero a lo largo de las características y luego a lo largo del canal, refiriendo la solución en cada punto a la historia de la velocidad de entrada. La segunda consiste en la utilización de elementos unidimensionales móviles, usando una aproximación nodal de Galerkin.

Se presentan varias soluciones y se comentan las ventajas e inconvenientes de cada método.

## 1 Introducción

Sea un canal refrigerante de longitud  $L$ , como el que se muestra en la figura 1, el cual entrega una potencia constante y uniforme  $Q$  y al cual entra un fluido con una velocidad  $u_i$ , a una temperatura  $T_i$  menor que la temperatura de equilibrio (o saturación).

En estado estacionario la temperatura del fluido a lo largo del canal aumenta en forma lineal, como se muestra en la curva  $a$  de la figura 2, pero si se aumenta la potencia se llega a una situación en la cual la temperatura al final de éste alcanza

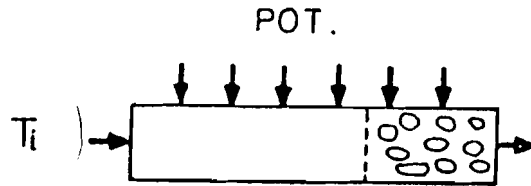


Figura 1: Canal refrigerante.

su valor de equilibrio y no continúa aumentando. Para potencias mayores existen en el canal 2 regiones, como se muestra en la curva *b* de la figura 2, una en la cual la temperatura del fluido varía linealmente con la posición y otra en la cual la temperatura permanece constante. La primera de éstas corresponde a la presencia en el flujo de un fluido en una sola fase (por ejemplo agua líquida) y la otra a la coexistencia en éste de dos fases (por ejemplo agua y vapor en equilibrio termodinámico). El punto que separa ambas regiones recibe el nombre de frontera de ebullición.

Los flujos de fluidos en ebullición bajo ciertas condiciones se vuelven inestables dando origen al fenómeno conocido como *ondas de densidad* [1]. En esta situación el estado estacionario del flujo no puede ser mantenido, y el sistema evoluciona hacia un estado de oscilación autosostenida, debido a la realimentación positiva de las caídas de presión a lo largo de la dirección del flujo. En la figura 3 se muestra una evolución del caudal de entrada obtenida experimentalmente en un circuito de agua en ebullición bajo circulación natural donde puede observarse

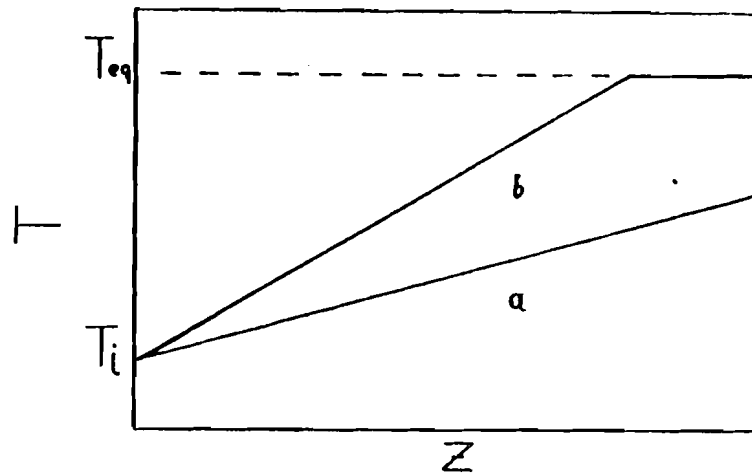


Figura 2: Perfil de temperatura dentro de un canal refrigerante.

este tipo de comportamiento.

La posición de la frontera de ebullición  $\lambda(t)$  es por definición la longitud que recorre una partícula de fluido durante el tiempo que se eleva su temperatura hasta la de saturación. Dado que, por la incompresibilidad del líquido, la velocidad de entrada,  $u_i$ , es uniforme en la zona subenfriada, podemos expresar  $\lambda(t)$  como [2]:

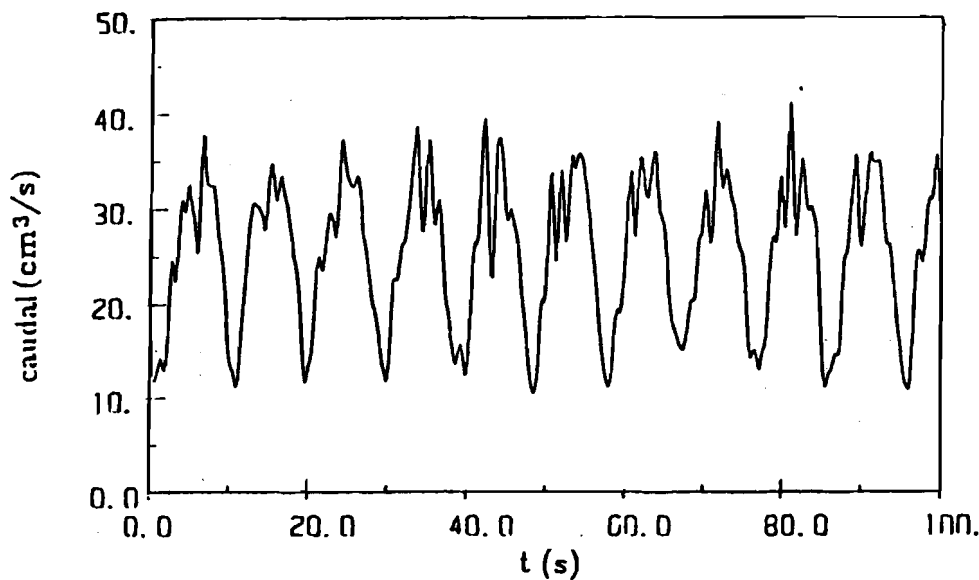
$$\lambda(t) = \int_{t-\nu}^t u_i(t') dt' \quad (1)$$

donde

$$\nu = \frac{\rho_f L A}{Q} (h_f - h_i) \quad (2)$$

es el tiempo que necesita una partícula de fluido que se encuentra en el comienzo del canal para alcanzar la entalpía de saturación  $h_f$ . Cabe notar que  $\nu$  es constante si la potencia y el subenfriamiento de entrada permanecen constantes.

Luego conociendo  $u_i(t)$  del experimento, se puede calcular la evolución de la frontera de ebullición utilizando las ecuaciones anteriores. Es importante hacer notar que esta función representa a la frontera de ebullición solo cuando esta



**Figura 3: Evolución del caudal de entrada.**

última es menor que la longitud activa del canal  $L$  [3].

En la figura 4 se muestra la evolución temporal de la frontera de ebullición para el caso correspondiente a la figura 3.

## **2 Canal en ebullición**

La dinámica de un flujo en ebullición está gobernada por las ecuaciones de conservación de la masa, el momento y la energía planteadas para cada fase (líquido y vapor). Dada la complejidad del problema, se plantearon las siguientes hipótesis respecto al flujo:

- flujo homogéneo (deslizamiento despreciable entre fases) en equilibrio termodinámico,
- las variaciones de presión son pequeñas frente a la presión total del sistema,
- ambas fases son incompresibles,

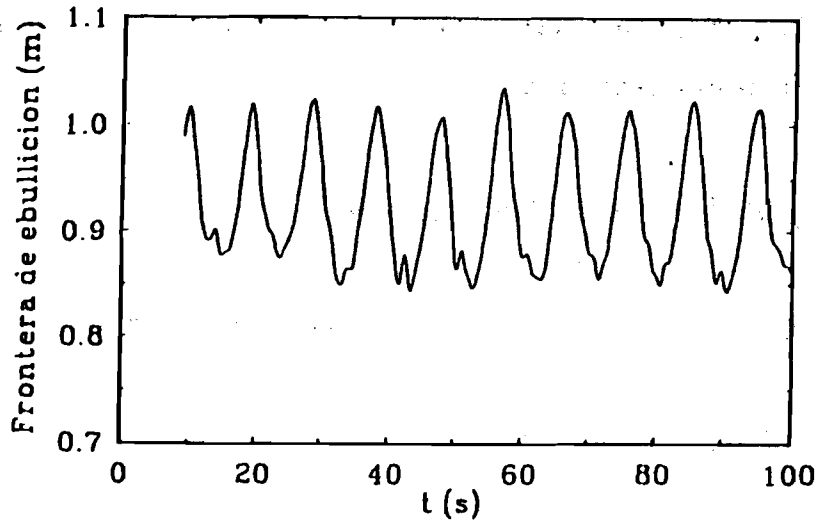


Figura 4: Evolución temporal de la frontera de ebullición.

- flujo de calor y área de pasaje uniforme,
- la disipación viscosa, la energía cinética y potencial, y el trabajo de flujo son despreciables.

Bajo estas suposiciones las ecuaciones de conservación para un flujo unidimensional bifásico se pueden escribir en forma adimensional como [4, 5]:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z}(\rho u) = 0 \quad (3)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho h) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho h u) = \frac{N_{sub}}{N_{pch}} f(t) \quad (4)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho u) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho u^2) = -\Lambda \rho u^2 - \frac{\rho}{Fr} - Eu \frac{\partial p}{\partial z} \quad (5)$$

y las ecuaciones de estado correspondientes (con  $h_f = 0$ ) son:

$$\rho = 1 \quad \text{para } h \leq 0 \quad (6)$$

$$\rho = \frac{1}{(1+N_{pch}h)} \quad \text{para } h > 0 \quad (7)$$

donde  $N_{sub}$ ,  $N_{pch}$ ,  $Fr$  y  $Eu$ , son los números de subenfriamiento, cambio de fase, Froude y Euler, respectivamente.

### 3 Modelado por demoras

Sean la temperatura de entrada al canal y la potencia entregada constantes, para este caso en la introducción se mostró una expresión que relaciona la posición de la frontera de ebullición con la historia previa de la velocidad a la entrada del canal. En forma similar puede obtenerse una expresión que relacione la densidad en cada punto de la zona bifásica con la velocidad de entrada utilizando una descripción Lagrangiana [6] en la cual el observador viaja sobre una partícula de fluido. La ecuación de conservación de la masa se puede reescribir como:

$$\frac{D\rho}{Dt} = \frac{\partial\rho}{\partial t} + u\frac{\partial\rho}{\partial z} = -\rho\frac{\partial u}{\partial z} \quad (8)$$

donde  $D/Dt$  es la derivada convectiva [6].

Podemos combinar las ecuaciones de conservación de la masa y la energía en la región en ebullición para obtener [1]:

$$\frac{\partial u}{\partial z} = \Omega = q\frac{v_{fg}}{h_{fg}} \quad (9)$$

Combinando las ecuaciones 8 y 9 obtenemos:

$$\frac{D\rho}{Dt} = -\Omega\rho \quad (10)$$

Integrando la ecuación 10 durante el pasaje de la partícula por la región en ebullición tenemos que:

$$\rho_c(t) = \rho_f \exp\{-\Omega\tau(t)\} \quad (11)$$

donde  $\tau(t)$  es el tiempo de residencia en dos fases.

Integrando la ecuación 9 se obtiene que la velocidad de una partícula de la mezcla en la zona de dos fases viene dada por:

$$u(z, t) = u_i(t) + \Omega[z - \lambda(t)] \quad (12)$$

y su posición satisface la siguiente ecuación:

$$\frac{dz}{dt} = u_i(t) + \Omega[z - \lambda(t)] \quad (13)$$

Integrando la ecuación 13 a lo largo de la zona en ebullición obtenemos:

$$L - \lambda(t) = \int_0^{\tau(t)} \exp(\Omega t') u_i(t - t' - \nu) dt' \quad (14)$$

Conociendo la evolución de la velocidad de entrada,  $u_i(t)$ , el tiempo de residencia en dos fases,  $\tau(t)$ , puede ser calculado utilizando las ecuaciones 1 y 14.

Trabajando de este modo, el conjunto de ecuaciones en derivadas parciales que describe la dinámica de un canal en ebullición uniformemente calefaccionado con potencia y subenfriamiento de entrada constantes, se reduce, via integraciones a lo largo de las características (o sea siguiendo a las partículas de fluido) y a lo largo del canal, a un conjunto de 2 ecuaciones ordinarias no lineales acopladas [2, 7, 8]. El resultado es una ecuación no lineal integrodiferencial en demoras con complicadas integrales sobre la historia previa de la velocidad a la entrada del canal,  $u_i(t)$ , y una ecuación no lineal integral en demoras para el tiempo de residencia en dos fases,  $\tau(t)$ . Estas ecuaciones pueden escribirse como:

$$\begin{aligned} \frac{du_i(t)}{dt} = & \frac{1}{[\lambda(t) + I_0(t)]} \left( -K_i u_i^2(t) \right. \\ & - K_e \exp[-N_{sub} \tau(t)] [u_i(t) + N_{sub} I_3(t)]^2 \\ & - \Lambda_1 u_i^2(t) \lambda(t) - Fr^{-1} [\lambda(t) + I_0(t)] \\ & - N_{sub} u_i(t - 1) I_0(t) - N_{sub}^2 I_1(t) \\ & \left. - \Lambda_2 [u_i^2(t) I_0(t) + 2N_{sub} u_i(t) I_1(t) + N_{sub}^2 I_2(t)] \right. \\ & \left. + Eu \Delta P_{ext} \right) \quad (15) \end{aligned}$$



y

$$1 - \lambda(t) - I_3(t) = 0 \quad (16)$$

donde

$$\lambda(t) = \int_{t-1}^t u_i(t') dt' \quad (17)$$

$$I_0(t) = \int_0^{r(t)} u_i(t - t' - 1) dt' \quad (18)$$

$$I_1(t) = \int_0^{r(t)} \int_0^{t'} e^{N_{sub} t''} u_i(t - t'' - 1) dt'' u_i(t - t' - 1) dt' \quad (19)$$

$$I_2(t) = \int_0^{r(t)} \left( \int_0^{t'} e^{N_{sub} t''} u_i(t - t'' - 1) dt'' \right)^2 u_i(t - t' - 1) dt' \quad (20)$$

$$I_3(t) = \int_0^{r(t)} e^{N_{sub} t'} u_i(t - t' - 1) dt' \quad (21)$$

## 4 Modelado por elementos finitos

### 4.1 Zona de una fase

Como ya se mencionó, la zona de una fase del canal se extiende desde la entrada del canal hasta el punto donde comienza la ebullición (frontera de ebullición). Como se puede ver en la figura 5, se subdivide esta zona en  $N_s$  elementos de longitud variable. El aumento de entalpía desde la entrada,  $h_i = h_{i0} + \Delta h_i(t)$ , hasta saturación,  $h_f$ , se subdivide también en  $N_s$  intervalos iguales de magnitud  $(h_f - h_i)/N_s$ . Luego la posición del nodo líquido  $L_n$  se define como el punto donde la entalpía del fluido alcanza el siguiente valor:

$$h_n = \left( \frac{n - N_s}{N_s} \right) \left( \frac{N_{sub}}{N_{pch}} - \Delta h_i \right) \quad (22)$$

Se debe notar que esta entalpía  $h_n$  si bien es función del tiempo tiene una evolución conocida ya que sólo depende de la condición de contorno a la entrada  $\Delta h_i(t)$ . Sin embargo su ubicación espacial es una variable temporal solución del problema.

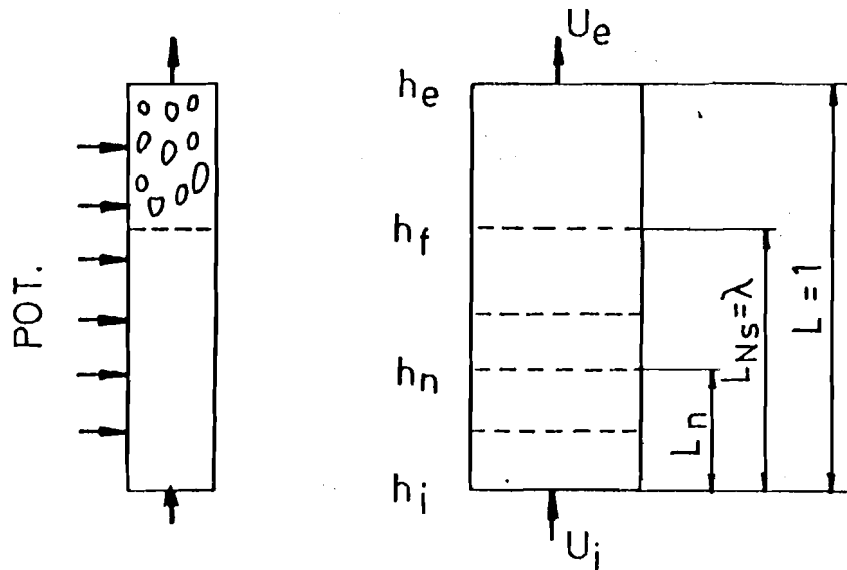


Figura 5: Esquema del canal en ebullición y su discretización por el método de elementos finitos móviles.

Las ecuaciones diferenciales que gobiernan la evolución de las posiciones de los nodos  $L_n$  se pueden obtener mediante una aproximación nodal de Galerkin, usando una función de forma lineal para el perfil de entalpía dentro de cada elemento [9]. Integrando la ecuación de energía (ec. 4) usando la regla de Leibnitz entre  $L_{n-1}$  y  $L_n$ , obtenemos:

$$\frac{dL_n}{dt} = 2u_i + N_s(L_n - L_{n-1}) \frac{\left( \frac{2N_s+1-2n}{N_s} \frac{d\Delta h_i}{dt} - 2 \frac{N_{\text{sat}}}{N_{\text{pch}}} f(t) \right)}{\left( \frac{N_{\text{sat}}}{N_{\text{pch}}} - \Delta h_i \right)} - \frac{dL_{n-1}}{dt} \quad (23)$$

## 4.2 Zona de dos fases

También se eligió la masa total del canal como variable de estado. Su ecuación de conservación puede obtenerse integrando la ecuación de continuidad sobre toda la longitud del canal:

$$\frac{dM_{ch}}{dt} = u_i - \rho_c u_e \quad (24)$$

La velocidad a la salida  $u_e$ , puede ser calculada combinando primero las ecuaciones 3, 4 y 7, para obtener:

$$\frac{\partial u}{\partial z} = N_{sub} f(t) \quad (25)$$

Integrando la ecuación 25 entre la frontera de ebullición y una posición  $z$  en la zona bifásica del canal, se obtiene:

$$u = u_i + N_{sub}(z - \lambda)f(t) \quad (26)$$

De donde la velocidad a la salida viene dada por:

$$u_e = u_i + N_{sub}(1 - \lambda)f(t) \quad (27)$$

La densidad a la salida,  $\rho_e$ , se puede expresar en términos de la masa total del canal, usando también un perfil lineal para interpolar en el elemento de dos fases. Combinando las ecuaciones 3, 6 y 7, e integrando a lo largo del canal se tiene que:

$$M_{ch} = \lambda + (1 - \lambda) \frac{\ln(1/\rho_e)}{1/\rho_e - 1} \quad (28)$$

Por eficiencia numérica se utilizó un polinomio de grado 5, que ajusta a esta expresión, para expresar  $\rho_e$  en función de  $(M_{ch} - \lambda)/(1 - \lambda)$ .

### 4.3 Ecuación de impulso y condiciones de cierre

Integrando la ecuación de impulso entre los extremos del canal y usando como condición de contorno una caída de presión  $\Delta p_{ext}(t)$  fijada externamente sobre el canal, se obtiene que:

$$Eu\Delta p_{ext}(t) = \Delta P_I + \Delta P_G + \Delta P_{fr} + \Delta P_a \quad (29)$$

Donde la caída de presión debida a la inercia

$$\Delta P_I = \int_0^L \frac{\partial}{\partial t}(\rho u) dz = \frac{d}{dt} \int_0^L \rho u dz = \frac{dW}{dt} \quad (30)$$

viene dada por:

$$\Delta P_f = \frac{d}{dt} \left( M_{ch} u_i + \frac{N_{sub}(1-\lambda)(1-M_{ch})}{(1/\rho_e) - 1} f(t) \right) \quad (31)$$

En forma similar las caídas de presión gravitacionales, de fricción y de aceleración se pueden expresar como:

$$\Delta P_G = \int_0^L \frac{\rho}{Fr} dz = \frac{M_{ch}}{Fr} \quad (32)$$

$$\begin{aligned} \Delta P_{fr} &= \int_0^L [\Lambda + K_n \delta(z - z_n)] \rho u^2 dz \\ &= \Lambda_1 \lambda u_i^2 + \Lambda_2 \left\{ (M_{ch} - \lambda) u_i^2 + \frac{2u_i(1 - M_{ch})(u_e - u_i)}{(1/\rho_e) - 1} \right. \\ &\quad \left. + \left[ \frac{u_e - u_i}{1/\rho_e - 1} \right]^2 \left[ \frac{(1/\rho_e - 3)(1 - \lambda)}{2} + M_{ch} - \lambda \right] \right\} \\ &\quad + K_i u_i^2 + K_e \rho_e u_e^2 \end{aligned} \quad (33)$$

$$\Delta P_a = \int_0^L \frac{\partial \rho u^2}{\partial z} dz = \rho_e u_e^2 - u_i^2 \quad (34)$$

donde  $\Lambda_1$  y  $\Lambda_2$  son los coeficientes de fricción distribuida para las zonas de una y dos fases respectivamente.

#### 4.4 Canal en una sola fase

En algunos casos la posición de la frontera de ebullición alcanza el final de la sección calefaccionada, dejando al canal completamente lleno de líquido.

Durante este período las ecuaciones que gobiernan la evolución de los nodos de una fase no cambian, pudiendo verse en forma simple como si se estuviera trabajando con un canal imaginario más largo que el real. La masa total del canal, la densidad y la velocidad de salida toman entonces los valores 1, 1 y  $u_i$ , mientras que la ecuación de momento se simplifica quedando sólo los términos de una fase del canal real.

## 4.5 Integración temporal

Las ecuaciones diferenciales que describen al canal en ebullición son integradas numéricamente en forma explícita por medio de un método de Runge-Kutta [10].

## 4.6 Resultados

Los flujos bifásicos en ebullición en ciertos rangos presentan un comportamiento estable, pero bajo ciertas condiciones estos sistemas se vuelven inestables dando origen a fenómenos oscilatorios. Las condiciones límites que separan los dos tipos de comportamientos reciben el nombre de frontera de estabilidad. En la figuras 6 y 7, se muestran ambos tipos de comportamientos. En los dos casos las condiciones de contorno se mantienen constantes (pero distintas en cada uno), después de una perturbación en la velocidad de entrada producida en el instante inicial ( $t = 0$ ).

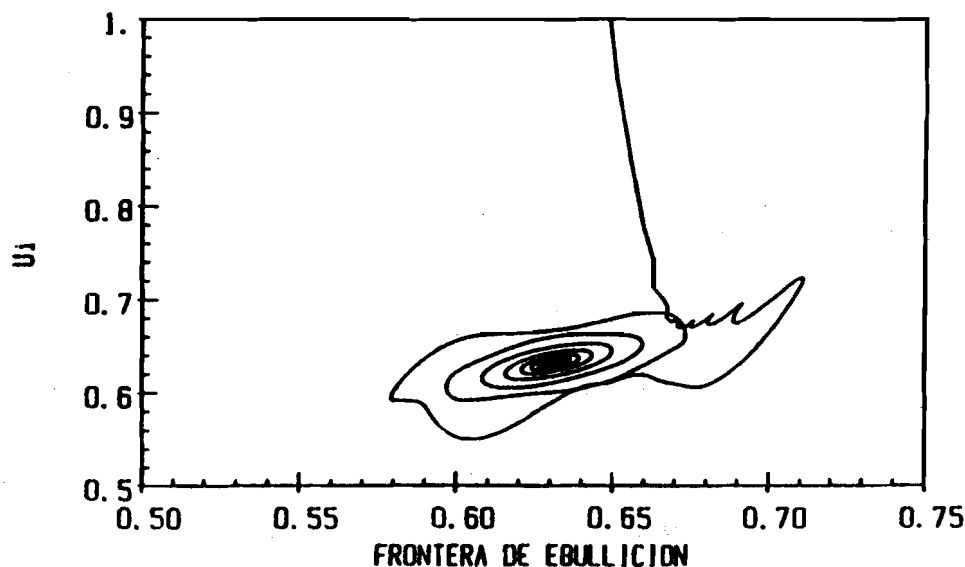
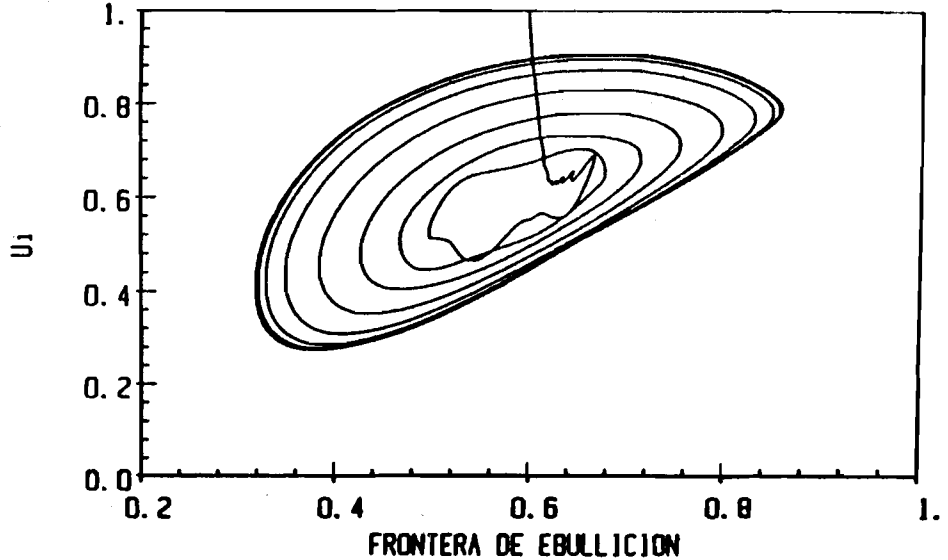


Figura 6: Proyección de la trayectoria en el plano  $\lambda - u_i$  para un comportamiento estable.



**Figura 7: Proyección de la trayectoria en el plano  $\lambda - u_i$  para un comportamiento inestable.**

En la figura 8 se muestra la evolución temporal de la velocidad a la entrada del canal producida por una caída exponencial del subenfriamiento de entrada (debida por ejemplo a una pérdida parcial de los generadores de vapor en una central nuclear). En ella se observa cómo el sistema evoluciona entre dos puntos estables atravesando en su trayecto una región de comportamiento oscilatorio.

En la figura 9 se muestra la evolución temporal de la velocidad entrante al canal producida por una variación de la potencia de la forma  $t \exp(-t/\tau)$  con  $\tau = 3$ . Esta situación puede corresponder a un desbalance en el sistema de control de potencia que introduzca momentáneamente al sistema en una región inestable.

En la figura 10 se muestra la evolución temporal de la velocidad de entrada, producida por una caída exponencial de la fuerza impulsora externa, la cual se puede originar por la pérdida de una de las bombas de refrigeración.

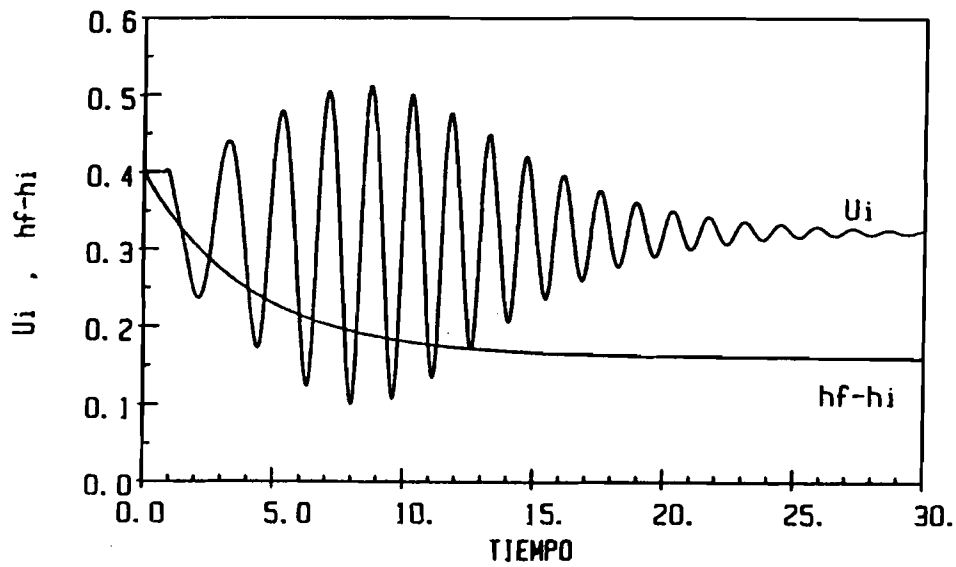


Figura 8: Evolución temporal de la velocidad  $u_i$ , debida a un decaimiento exponencial del subenfriamiento de entrada.

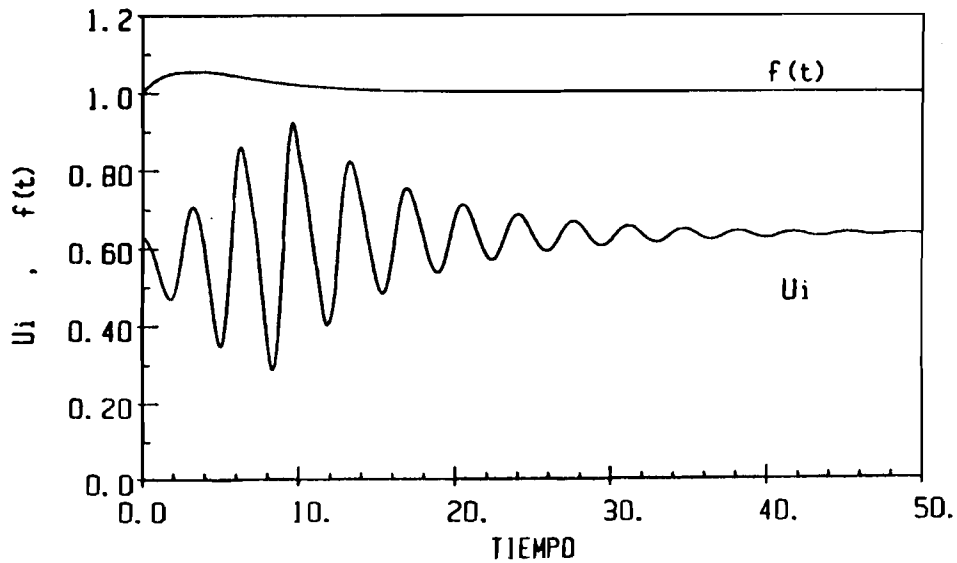


Figura 9: Evolución temporal de la velocidad  $u_i$ , debida a una oscilación de potencia en el flujo de calor.

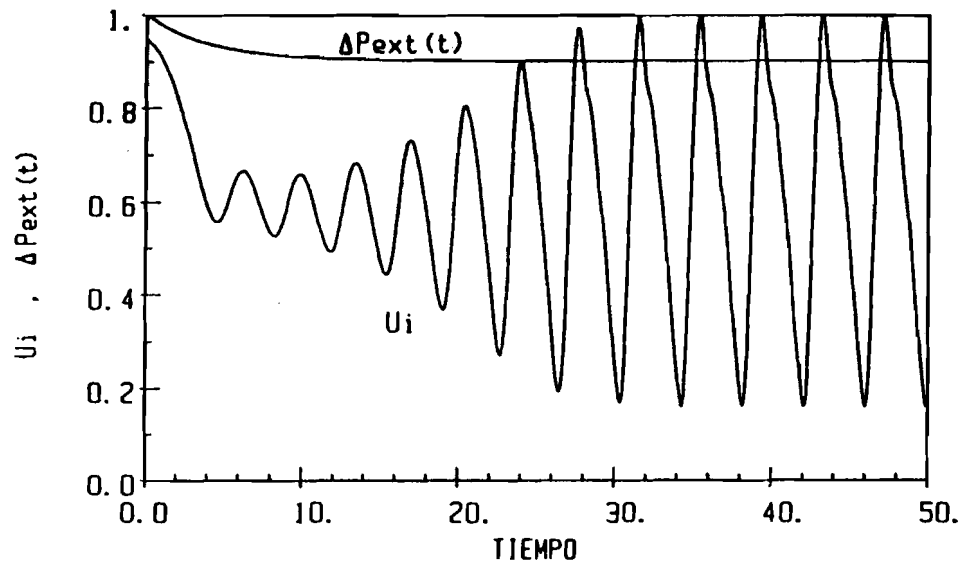


Figura 10: Evolución temporal de las velocidad  $u_i$ , debida a un decaimiento exponencial del salto de presión.

#### 4.7 Evolución temporal de la red

En la figura 11 se muestra, a modo de ejemplo, la evolución temporal de la red para el caso mostrado en la figura 7, pudiendo observarse fácilmente en ella una onda de entalpía que viaja a lo largo del canal y es característica de este tipo de fenómeno.

### 5 Comentarios finales

Se presentaron dos formas diferentes de abordar la representación numérica del fenómeno de ondas de densidad. La primera, la cual consiste en resolver las ecuaciones integrando primero a lo largo de las características y luego a lo largo del canal, refiriendo la solución en cada punto a la historia de la velocidad de entrada, resulta más exacta, pero suele presentar un elevado costo computacional.



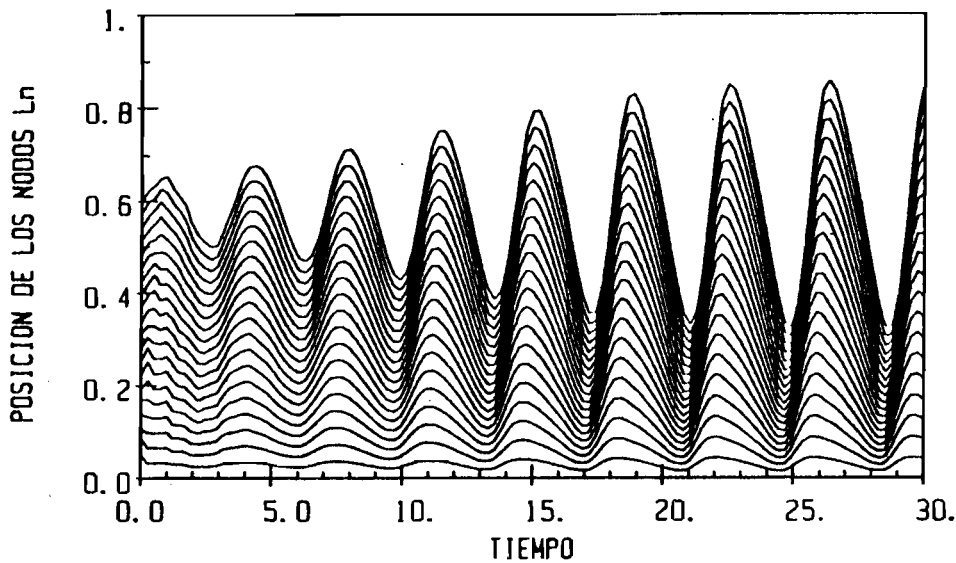


Figura 11: Evolución temporal de la red.

La segunda basada en la utilización de elementos finitos unidimensionales móviles, resulta en cambio rápida y de fácil implementación, pero puede no representar correctamente algunas situaciones.

## Referencias

- [1] R. T. Lahey and F. J. Moody. *The Thermalhydraulics of a Boiling Water Nuclear Reactor*. ANS Monograph, 1977.
- [2] J. L. Achard, D. A. Drew, and R. T. Lahey. The effect of gravity and friction on the stability of boiling flows in a channel. *Chem. Eng. Commun.*, 11:59–79, 1981.
- [3] D. F. Delmastro and A. Clause. Experimental attractors in boiling flow oscillations In *Second World Conf. on Exp. Heat Transf.*, Dubrovnik, 1991

- [4] A. Clausse, D. F. Delmastro, and R. T. Lahey. The analysis of chaotic instabilities in natural circulation boiling systems. *Eurotherm Seminar*, (16):161–167, 1990.
- [5] D. F. Delmastro and A. Clausse. Modelado por medio de elementos finitos móviles de la dinámica de flujos en ebullición. *Mecánica Computacional*, 11:293–301, 1991.
- [6] F. M. White. *Fluid Mechanics*. McGraw-Hill, New York, 1979.
- [7] J. L. Achard, D. A. Drew, and R. T. Lahey. The analysis of nonlinear density-wave oscillation in boiling channels. *J. Fluid Mech.*, 155:213–232, 1985.
- [8] Rizwan-Uddin and J. J. Dorning. A chaotic attractor in a periodically forced two-phase flow system. *Nucl. Sci. Eng.*, 100:393–404, 1988.
- [9] D. R. J. Owen and E. Hinton. *A Simple Guide to Finite Elements*. Pineridge Press Limited, 1980.
- [10] G. Marshall. *Solución Numérica de Ecuaciones Diferenciales*. Reverté Argentina, 1985.



# **Serie : CUADERNOS del Inst. de Matemática "B. Levi"**

Coordinador : Domingo Alberto TARZIA , Secretaria : María Cristina SANZIEL

## **NUMEROS APARECIDOS :**

1. G. STAMPACCHIA, "Introducción a las ecuaciones en derivadas parciales e inecuaciones variacionales".
2. C. PROCESI, "Teoría de Galois elemental".
3. U. MOSCO, "Transformada de Fourier y distribuciones".
4. P. BERNHARD, "Introducción a la teoría de Control Optimo".
5. P. FAURRE, "Teoría de Control. Filtrado estadístico e Introducción al Control Estocástico".
6. "Encuentro Latinoamericano sobre Métodos Teóricos y Numéricos de la Física-Matemática", Rosario, 2-7 de julio de 1973.
7. A. BENSOUSSAN, "Teoría moderna de Control Optimo".
8. C. BAIOCCHI, "Movimiento de un fluido en medios porosos. Enfoque variacional, cuasi-variacional y numérico".
9. R. GLOWINSKI, "Introducción a la aproximación de inecuaciones variacionales elípticas".
10. H. SAMARA, "Resolución numérica de ecuaciones diferenciales. Formulación variacional del método TAU".
11. "Seminario sobre el Problema de Stefan y sus Aplicaciones", Rosario, 4-8 de julio de 1983, Volumen 1.
12. "Seminario sobre el Problema de Stefan y sus Aplicaciones", Rosario, 4-8 de julio de 1983, Volumen 2.
13. A. FASANO, "Las zonas pastosas en el problema de Stefan", en "II Seminario sobre el Problema de Stefan y sus Aplicaciones", Rosario, 13-17 de octubre de 1986, Volumen 1.
14. "II Seminario sobre el Problema de Stefan y sus Aplicaciones", Rosario, 13-17 de octubre de 1986, Volumen 2.
15. P.L. GEORGE, "Introducción a la utilización del Software Científico MODULEF".
16. J.L. MENALDI, "Programación dinámica estocástica".
17. "III Seminario sobre Problemas de Frontera Libre y sus Aplicaciones", Rosario, 11-15 de octubre de 1988, Volumen 1.
18. M. PRIMICERIO - R. GIANNI, "La filtración en medios porosos", en "III Seminario sobre Problemas de Frontera Libre y sus Aplicaciones", Rosario, 11-15 de octubre de 1988, Volumen 2.
19. J.C. CESCO, "Economía matemática", en "Reunión Anual de la Unión Matemática Argentina", Rosario, 11-14 de octubre de 1989.
20. L. QUINTAS, "Teoría de juegos", en "Reunión Anual de la Unión Matemática Argentina", Rosario, 11-14 de octubre de 1989.
21. E. GENTILE, "Forma Normal de Jordan", en "Reunión Anual de la Unión Matemática Argentina", Rosario, 11-14 de octubre de 1989.
22. M. UGHI, "On the porous media equation with either source or absorption"
23. "IV Seminario sobre Problemas de Frontera Libre y sus Aplicaciones", Rosario, 14-18 de diciembre de 1992, Volumen 1.
24. "IV Seminario sobre Problemas de Frontera Libre y sus Aplicaciones", Rosario, 14-18 de diciembre de 1992, Volumen 2.

## CONTENIDO DE NUMEROS ESPECIALES

6. "Encuentro Latinoamericano sobre Métodos Teóricos y Numéricos de la Física-Matemática", E. Rofman (Ed.), Rosario, 2-7 de julio de 1973 :  
U. D'AMBROSIO, "Superficies generalizadas no cálculo das variacoes", p. 5-24.  
L.A. MEDEIROS, "Ecuaciones diferenciales en derivadas parciales", p. 25-58.  
E. ROFMAN, "Desigualdades variacionales. Existencia y aproximación numérica de soluciones", p. 59-86.
11. "Seminario sobre el Problema de Stefan y sus Aplicaciones", D.A. Tarzia (Ed.), Rosario, 4-8 de julio de 1983, Volumen 1 :  
  
D.A. TARZIA, "Introducción al Seminario sobre el problema de Stefan y sus aplicaciones", p. 5-32.  
D.A. TARZIA, "Problemas unidimensionales de conducción del calor con frontera móvil", p. 33-61.  
J.E. BOUILLET, "Algunos resultados sobre ecuaciones de tipo parabólico", p. 63-74.  
J.E. BOUILLET, "Soluciones autosemejantes con cambio de fase", p. 75-104.  
L.T. VILLA, "El problema inverso de Stefan", p. 105-131.  
L.T. VILLA, "Problemas optimales en la conducción del calor con cambio de fase", p. 133-142.  
R.H. NOCHETTO, "Una introducción general a la resolución numérica del problema de Stefan unidimensional", p. 143-166.  
G.G. GARGUICHEVICH-M.C. SANZIEL, "Una introducción general a la resolución aproximada del problema de Stefan unidimensional", p. 167-177.
12. "Seminario sobre el Problema de Stefan y sus Aplicaciones", D.A. Tarzia (Ed.), Rosario, 4-8 de julio de 1983, Volumen 2 :  
  
D.A. TARZIA, "Soluciones exactas del problema de Stefan unidimensional", p. 5-36.  
D.A. TARZIA, "Estudios teóricos en el problema de Stefan unidimensional a una fase", p. 37-85.  
P.R. MARANGUNIC, "Algunos conceptos básicos del análisis funcional", p. 87-118.  
H.R. BERTORELLO, "Sobre la solidificación de aleaciones binarias", p. 119-142.  
L. CRIVELLI - S. IDELSOHN - C. BAIGORRIA, "Análisis de la fusión en barras de combustible nuclear originada por sobrecargas térmicas accidentales", p. 143-170.  
E.E. ALANIS, "Problemas de cambio de fase en la acumulación de calor a partir

IMPRESO en I.R.I.C.E 27 de Febrero 210 bis 2000 Rosario

MARZO DE 1994

de energía solar", p. 171-177.

M.B. STAMPELLA, "Sobre la determinación de coeficientes térmicos desconocidos de un material a través de un problema con cambio de fase", p. 179-193.

14. "II Seminario sobre el Problema de Stefan y sus Aplicaciones", D.A. Tarzia (Ed.), Rosario, 13-17 de octubre de 1986, Volumen 2 :

H. BERTORELLO, "Termodinámica del cambio de fase con aplicación a transformaciones sólido-líquido", p. 9-27.

J.E. BOUILLET, "Comparación de soluciones de ecuaciones parabólicas", p. 29-44.

D.A. TARZIA, "Estudios teóricos básicos en el problema de Stefan unidimensional a dos fases", p. 45-75.

D.A. TARZIA, "El problema de Stefan multidimensional a una fase", p. 77-99.

L.T. VILLA, "La ecuación de la difusión y su aplicación a problemas de frontera libre", p. 101-116.

N. AGUILERA, "El método de Alt para el problema del dique poroso", p. 117-128.

G.G. GARGUICHEVICH, "Las inecuaciones variacionales elípticas", p. 129-138.

P.R. MARANGUNIC, "Distribuciones y espacios de Sobolev", p. 139-165.

E. ZARANTONELLO, "Teoría espectral cónica", p. 167-169.

17. "III Seminario sobre Problemas de Frontera Libre y sus Aplicaciones", D.A. Tarzia (Ed.), Rosario, 11-15 de octubre de 1988, Volumen 1 :

J.E. BOUILLET, "Comportamiento asintótico en ecuaciones de conducción-difusión degeneradas", p. 7-13.

C. CORTAZAR - M. ELGUETA, "Sobre localización de soluciones de la ecuación de medios porosos", p. 15-27.

G.G. GARGUICHEVICH - D.A. TARZIA, "Sobre un problema de Stefan a dos fases con fuente de energía interna", p. 29-44.

M. KORTEN, "Soluciones autosemejantes de ecuaciones de difusión-conducción generalizadas", p. 45-53.

R. MASCHERONI, "Métodos simplificados para la predicción de tiempos de congelación y descongelación de alimentos", p. 55-71.

D.A. TARZIA, "Comportamiento asintótico exponencial en la ecuación de medios porosos con absorción", p. 73-86.

C.V. TURNER, "Difusión de un solvente en un polímero no homogéneo", p. 87-104.

K. TWARDOWSKA, "A free boundary value problem in solidification of binary

alloys. Deterministic and stochastic approach", p. 105–119.

L.T. VILLA, "Problemas de frontera libre y móvil en procesos de ingeniería química", p. 121–132.

D.A. TARZIA, "El caso estacionario del problema de Stefan a dos fases y problemas relacionados", p. 133–151.

23. "IV Seminario sobre Problemas de Frontera Libre y sus Aplicaciones", D.A. Tarzia (Ed.), Rosario, 14–18 de diciembre de 1992, Volumen 1 :

J.C. REGINATO — D.A. TARZIA, "Free boundary models for root growth of crops", p. 1–26.

E. PARDO, "Modelado térmico de soldaduras GMA", p. 27–33.

M.K. KORTEN, "Fronteras libres en soluciones de la ecuación  $u_t = \Delta(u-1)_+$ ", p. 35–37.

M.C. SANZIEL — D.A. TARZIA, "Problemas con multifases", p. 39–51.

L.T. VILLA, "Modelos de Frontera Libre—Móvil en sistemas de difusión reacción química gas—sólido", p. 53–71.

L.R. BERRONE—G.G. GARGUICHEVICH, "Sobre un problema estacionario de Stefan con fuente de energía", p. 73–80.

J.I. ETCHEVERRY, "Análisis de Modelos de Ablación de Polímeros", p. 81–92.

V.A. KUZ, "Dynamic study of evaporation of droplets", p. 93–102.

D.F. DELMASTRO — A. CLAUSSE, "Oscilaciones de frontera de entalpía en flujos de dos fases", p. 103–119.

Nota : Para intercambiar esta serie con publicaciones similares, dirigirse a:

CUADERNOS del Instituto de Matemática "Beppo Levi",  
Facultad de Ciencias Exactas, Ingeniería y Agr.,  
Universidad Nacional de Rosario,  
Avda. Pellegrini 250,  
2000 Rosario, Argentina.

Note : To exchange this serie with similar publications, please write to:

CUADERNOS del Instituto de Matemática "Beppo Levi",  
Facultad de Ciencias Exactas, Ingeniería y Agr.,  
Universidad Nacional de Rosario,  
Avda. Pellegrini 250,  
2000 Rosario, Argentina.