

# EVOLUÇÃO DE ESPÉCIE GASOSA DURANTE A SOLIDIFICAÇÃO: O USO DE UM COEFICIENTE DE PARTIÇÃO

**Sandra P. Renz** - srenz@bol.com.br

**Marcus V. A. Bianchi** - bianchi@mecanica.ufrgs.br

Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Engenharia Mecânica  
Cx. P. 17819 - 90035-972 - Porto Alegre, RS, Brasil

**Resumo.** *Durante a solidificação de um líquido com gás dissolvido, a solubilidade da espécie gasosa na fase sólida é muito inferior àquela na fase líquida. Assim, gás é rejeitado na interface sólido-líquido, causando um acúmulo na frente de solidificação que, eventualmente, dá origem a bolhas gasosas no sólido formado. Este trabalho analisa a segregação de espécies gasosas durante a solidificação, considerando um coeficiente de partição de equilíbrio  $K$  para as concentrações de gás nas fases sólida e líquida. Uma solução analítica é proposta para o modelo, utilizando-se a transformada de Laplace para resolver a equação de conservação de espécie gasosa na fase líquida. A concentração máxima de gás na interface sólido líquida é estimada pelo método da análise de ordem de grandeza. Os resultados são analisados para a concentração de gás na interface sólido-líquido considerando-se diferentes valores de  $K$  e também para o perfil de concentração de gás para diversos momentos. Os perfis de concentração de gás são comparados com os resultados apresentados na literatura.*

**Palavras-chave:** *transferência de massa, redistribuição de gás, porosidade gasosa, coeficiente de partição*

## 1. INTRODUÇÃO

Solidificação é um fenômeno importante em diversas áreas do conhecimento. Praticamente todos os objetos que circundam o ser humano passam, em algum momento, por algum processo de solidificação, como os metais, plásticos e muitos outros. Por exemplo, lingotamento e fundição são os processos envolvendo solidificação mais utilizados na metalurgia. O processo de lingotamento contínuo revolucionou a indústria siderúrgica, por se tratar de um processo econômico para a produção de aço (Kurz e Fisher, 1989).

Apesar do mais absoluto rigor no processo de fundição, muitos problemas podem ocorrer durante a fabricação de peças metálicas. Defeitos mecânicos e segregação (heterogeneidades de soluto), que aparecem durante o processo de solidificação, não podem ser

removidos a posteriori por nenhum tratamento metalúrgico e permanecem na peça até o produto final (Ohno, 1987). Possíveis defeitos incluem cavidades por causa da diferença de densidade entre as fases sólida e líquida, porosidade gasosa devida à diferença de solubilidade do gás nas fases sólida e líquida e muitos outros (Davies, 1973).

O estudo dos efeitos de gases durante a solidificação de metais se iniciou há mais de 150 anos, mas o assunto somente começou a receber atenção no início do século (Eastwood, 1946). A solubilidade do gás no sólido é muito menor do que no líquido. A interface rejeita gás para o líquido, aumentando assim a concentração do gás na frente de solidificação. Quando a concentração excede o valor da solubilidade do gás no líquido, uma bolha pode nuclear. Para uma revisão bibliográfica mais completa no assunto, sugere-se o trabalho de Bianchi e Viskanta (1997).

O estudo da segregação de impurezas durante o processo de solidificação de misturas se estende por mais de quatro décadas. Memelink (1956) calculou a distribuição de impurezas de um metal para o caso homogêneo. Considerou constantes a concentração de impurezas e a velocidade na interface sólido-líquido e a equação de conservação de espécies químicas foi resolvida utilizando-se uma combinação linear das funções. A observação da distribuição de impurezas no sólido foi realizada por Hulme (1956). As equações foram resolvidas utilizando a transformada de Laplace e o método dos resíduos. Smith, Tiller e Rutter (1956) analisaram a distribuição de soluto no estado estacionário e transiente resolvendo cada problema separadamente. Para o regime permanente foi adotado o coeficiente de partição de equilíbrio,  $K$ , para a razão entre as concentrações na interface. Boomgaard (1978) concluiu que o perfil de concentração presente à frente da interface durante a solidificação direcional depende dos valores de  $K$ . O autor ainda observou que, dependendo da taxa de crescimento dos cristais (velocidade de solidificação), bolhas de gás são formadas na frente de solidificação. Mais recentemente, um estudo detalhado sobre o processo de segregação de espécies gasosas durante o processo de solidificação foi desenvolvido por Bianchi e Viskanta (1997). A concentração de gás na fase sólida foi considerada constante, de forma que o balanço de espécie gasosa na frente de solidificação não envolvia um coeficiente de partição de equilíbrio.

No presente trabalho a segregação de espécies gasosas durante a solidificação é analisada, considerando-se um coeficiente de partição  $K = C_s/C_l$  para as concentrações na interface. O presente trabalho resolve a equação de concentração de gás em regime transiente. Uma solução analítica e uma análise de ordem de grandeza são apresentadas e os resultados obtidos são comparados com os resultados da literatura.

## 2. MODELO MATEMÁTICO

Considere uma interface plana de solidificação que se encontra inicialmente estacionária. A concentração de gás no líquido  $C$ , inicialmente igual a  $C_i$ , se altera quando a interface começa a se mover com velocidade de solidificação  $V$  e é descrita pela seguinte equação:

$$\frac{\partial C}{\partial t} - V(t) \frac{\partial C}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad (1)$$

onde  $t$  é o tempo,  $x$  é a distância medida no líquido da interface,  $D$  é o coeficiente de difusão de gás no líquido, constante e independente da temperatura, e  $V(t)$  é a velocidade na interface, conforme Fig. 1.

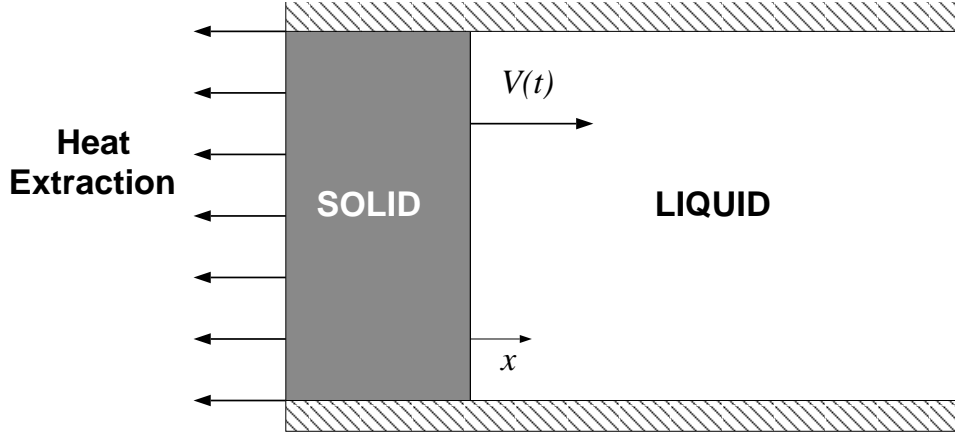


Figura 1: Diagrama para frente de solidificação plana

Inicialmente a concentração de gás dissolvido no líquido é uniforme e dada por:

$$C(x, 0) = C_i. \quad (2)$$

A espécie gasosa na interface sólido-líquido é conservada. Assumindo que a mistura da substância que está solidificando e o gás estejam em equilíbrio durante o processo, assume-se um coeficiente de partição  $K = C_s/C_l$ . As condições de contorno são expressas como:

$$V(t) [C(0, t) - KC(0, t)] = -D \frac{\partial C}{\partial x}(0, t), \quad (3)$$

$$C(\infty, t) \rightarrow C_i. \quad (4)$$

Introduzem-se as variáveis adimensionais,  $\varsigma = V/V_r$  ( $V_r$  é uma velocidade de referência necessária para adimensionalizar as equações),  $\chi = V_r x/D$ ,  $\tau = V_r^2 t/D$  e  $C^* = (C - C_i)/C_i$ , de forma que a Eq. (1) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\frac{\partial C^*}{\partial \tau} - \varsigma(\tau) \frac{\partial C^*}{\partial \chi} = \frac{\partial^2 C^*}{\partial \chi^2}, \quad (5)$$

sujeita à condição inicial

$$C^*(\chi, 0) = 0, \quad (6)$$

e às condições de contorno

$$C^*(0, \tau) [1 - K] + [1 - K] = -\frac{\partial C^*}{\partial \chi}(0, \tau), \quad (7)$$

$$C^*(\infty, \tau) \rightarrow 0. \quad (8)$$

As Equações (5)-(8) definem a difusão de gás no líquido. A taxa de solidificação  $\varsigma(\tau)$  é uma consequência do problema térmico de solidificação, que não é o escopo do presente trabalho e a taxa de solidificação  $V(t)$  será considerada constante para os resultados

obtidos, de forma que

$$V(t) = V_r \quad (9)$$

e, conseqüentemente,

$$\varsigma(\tau) = 1. \quad (10)$$

### 3. SOLUÇÃO ANALÍTICA

A Equação (5) tem solução analítica quando a velocidade da interface  $\varsigma$  é constante. O termo advectivo pode ser eliminado através da transformação:

$$Y(\chi, \tau) = e^{\frac{\chi}{2} + \frac{\tau}{4}} C^*(\chi, \tau). \quad (11)$$

Substitui-se a Eq. (11) em (5)-(8), obtendo-se:

$$\frac{\partial^2 Y}{\partial \chi^2}(\chi, \tau) - \frac{\partial Y}{\partial \tau}(\chi, \tau) = 0, \quad (12)$$

com as respectivas condições inicial e de contorno:

$$Y(\chi, 0) = 0, \quad (13)$$

$$Y(0, \tau) \left[ \frac{1}{2} - K \right] + [1 - K] e^{\frac{\tau}{4}} = -\frac{\partial Y}{\partial \chi}(0, \tau), \quad (14)$$

$$Y(\infty, \tau) \rightarrow 0. \quad (15)$$

Utiliza-se a técnica da transformada de Laplace com respeito à variável temporal na Eq. (12) e nas condições de contorno, Eqs. (14)-(15), resolvendo-se a equação diferencial e obtendo:

$$\bar{Y}(\chi, s) = \frac{K - 1}{\left(s - \frac{1}{4}\right) \left(\sqrt{s} + K - \frac{1}{2}\right)} e^{-\sqrt{s}\chi}. \quad (16)$$

Invertendo a equação transformada encontra-se a seguinte solução:

$$C^*(\chi, \tau) = \frac{1 - K}{2K} e^{-\chi} \operatorname{erfc} \left( \frac{\chi}{2\sqrt{\tau}} - \frac{\sqrt{\tau}}{2} \right) + \frac{1 - K}{2(K - 1)} \operatorname{erfc} \left( \frac{\chi}{2\sqrt{\tau}} + \frac{\sqrt{\tau}}{2} \right) \\ + \frac{2K - 1}{2K} e^{\chi(K - \frac{1}{2}) + (K - \frac{1}{2})^2 \tau} \operatorname{erfc} \left[ \frac{\chi}{2\sqrt{\tau}} - \left(K - \frac{1}{2}\right) \sqrt{\tau} \right]. \quad (17)$$

### 4. ANÁLISE DE ESCALA

A análise de escala ou análise de ordem de magnitude pode ser usada para estimar a concentração máxima de gás na interface sólido-líquido. Esse método é simples e permite determinar a ordem de grandeza de outras variáveis importantes do problema. Maiores detalhes sobre análise de ordem de grandeza podem ser encontrados (Bejan, 1984).

Primeiramente estima-se a ordem de magnitude de cada um dos 3 termos presentes na Eq. (1):

Armazenamento:

$$\frac{\partial C}{\partial t} \sim \frac{\Delta C}{t}, \quad (18)$$

Advectivo:

$$V(t) \frac{\partial C}{\partial x} \sim V(t) \frac{\Delta C}{\delta_d}, \quad (19)$$

Difusivo:

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \sim D \frac{\Delta C}{\delta_d^2}, \quad (20)$$

onde  $\Delta C = C(0, t) - C_i$ . Para analisar a ordem de magnitude para concentração de gás a forma integral da Eq. (1) é usada:

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \int_0^\delta C^* d\chi = \varsigma(\tau) (1 - K) - \varsigma(\tau) K C^*(0, \tau). \quad (21)$$

Avaliando a ordem de magnitude da Eq. (1) pode-se mostrar que:

$$C^*(0, \tau) \sim \frac{(1 - K) \tau \varsigma(\tau)}{\delta + K \tau \varsigma(\tau)}. \quad (22)$$

A existência da velocidade é o que cria a segregação de espécie gasosa, de forma que a advecção é sempre o termo dominante. Faz-se necessário analisar os termos de armazenamento e de difusão para determinar a ordem de magnitude. Essa relação pode ser examinada pela razão:

$$\varepsilon = \frac{\delta_d^2}{Dt} = \frac{\delta^2}{\tau}. \quad (23)$$

Quando  $\varepsilon \ll 1$ , o termo de armazenamento é desprezível e então o termo advectivo tem a mesma ordem de grandeza que o termo difusivo. Por outro lado, quando  $\varepsilon \gg 1$ , a difusão é desprezível e a advecção balança com o armazenamento. Quando a advecção tem a mesma ordem de magnitude da difusão, pode-se escrever:

$$V(t) \frac{\Delta C}{\delta_d} \sim D \frac{\Delta C}{\delta_d^2}. \quad (24)$$

Simplificando a Eq. (24), introduzindo as variáveis adimensionais, a análise de escala mostra que,

$$\delta \sim \frac{1}{\varsigma(\tau)}. \quad (25)$$

A concentração de gás na interface escala da forma:

$$C^*(0, \tau) \sim \frac{(1 - K) \varsigma^2 \tau}{1 + K \tau \varsigma^2}. \quad (26)$$

Para o caso limite quando a difusão é negligenciada e a advecção escala com o armazenamento, tem-se:

$$V(t) \frac{\Delta C}{\delta_d} \sim \frac{\Delta C}{t}, \quad (27)$$

simplificando encontra-se:

$$\delta \sim \tau \zeta(\tau). \quad (28)$$

A concentração de gás na interface escala da forma:

$$C^*(0, \tau) \sim \frac{1 - K}{1 + K}. \quad (29)$$

## 5. RESULTADOS

É importante comparar a solução analítica utilizando um coeficiente de partição  $K$  com a solução apresentada por Bianchi e Viskanta (1997), onde a concentração do gás no sólido foi considerada constante. Isto é equivalente a fazer  $K = 0$  na solução analítica, considerando-se a concentração de gás no sólido,  $C_S$ , muito pequena.

A Figura 2 apresenta a concentração de gás na interface para valores de  $K$  entre 0 e 0,001. Note que o valor real de  $K$  para misturas de água e ar, por exemplo, é muito pequeno (Ashby e Jones, 1986). Quanto maior é o valor do coeficiente de partição, menor é a concentração de gás na interface. Além disto, para valores de  $K$  diferentes de 0, a concentração da interface tende a atingir um valor fixo, depois de passado um determinado período de tempo. Nesta condição, estabelece-se um regime permanente, onde advecção e difusão são da mesma ordem de grandeza, segundo a Eq. (26). Na figura, isto é claro para  $K = 0, 1$ , quando a concentração se estabiliza em  $C^*(0, \infty) = 9$ , que é exatamente o valor previsto pela análise de ordem de grandeza. Para  $K = 0$ , o transiente não termina jamais, e para  $K = 0,001$  e  $K = 0,01$  os valores de regime permanente de  $C^*(0, \infty)$  obtidos através da análise de ordem de grandeza são, respectivamente, 999 e 99, mas o regime permanente somente acontecerá para valores elevados de  $\tau$ . A Figura 3 apresenta a concentração de gás na interface para valores de  $K$  entre 0,3 e 0,7. O comportamento é semelhante, embora os valores em regime permanente são bastante inferiores, uma vez que eles diminuem com o aumento do coeficiente de partição. Os valores são confirmados pela análise de ordem de grandeza.

As Figuras 4 e 5 apresentam os perfis de concentração de gás no líquido para os dois valores de  $K = 0$  e 0,001 para confirmar a igualdade dos dois para pequenos valores de  $\tau$ . Note ainda que  $\delta$  tem ordem de grandeza 1 para ambos os casos quando  $\tau$  é maior do que 1. As duas soluções somente começam a se diferenciar para valores de  $\tau$  superiores a 20, conforme pode ser observado na Fig. 2.

## 6. CONCLUSÕES

Uma solução para o problema de segregação de espécies gasosas durante a solidificação considerando um coeficiente de partição de equilíbrio  $K$  foi encontrada quando considerase a velocidade na interface constante. A análise de escala foi utilizada para avaliar

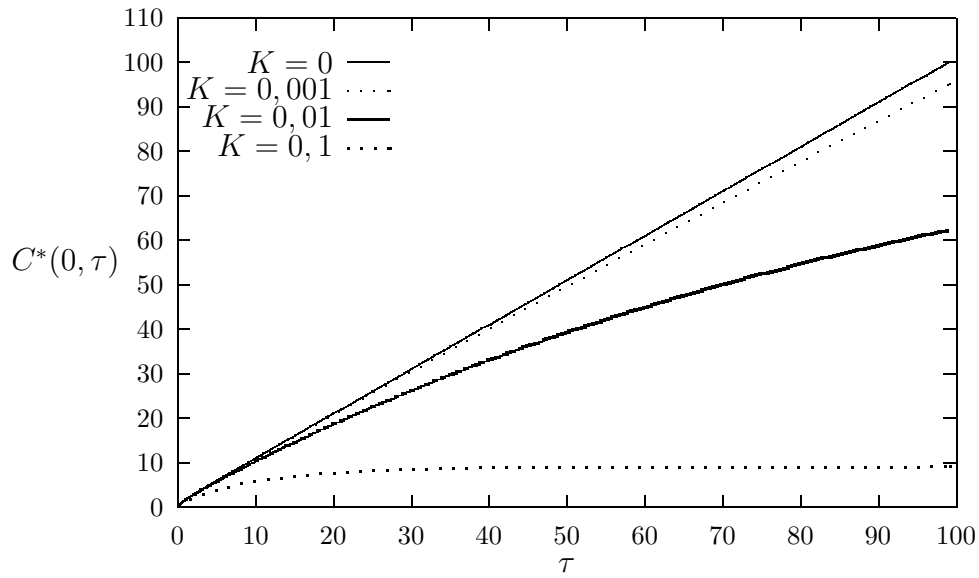


Figura 2: Concentração de gás na interface em função do tempo para  $K = 0$  (Bianchi e Viskanta, 1997) e  $K = 0,001$ .

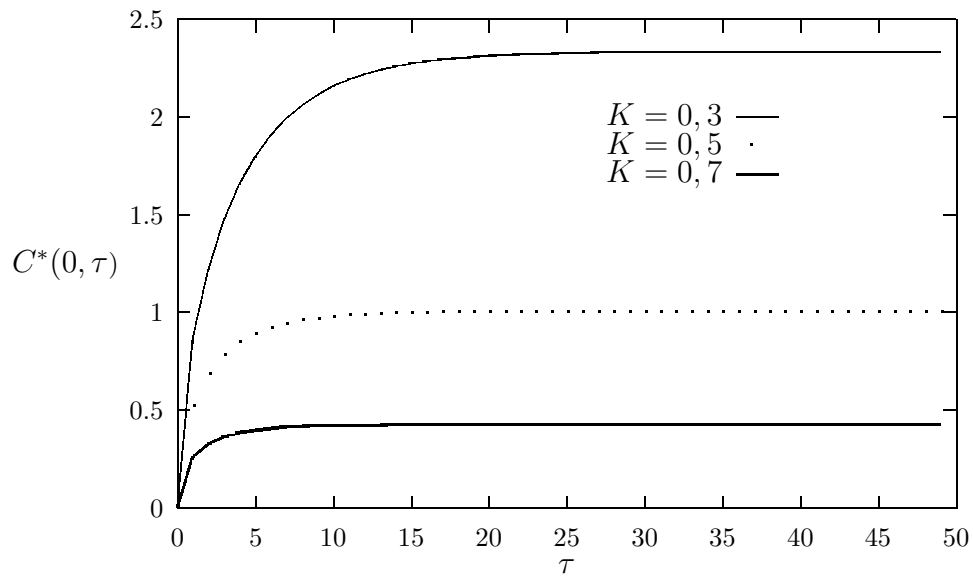


Figura 3: Concentração de gás na interface em função do tempo para valores de  $K$  mais elevados.

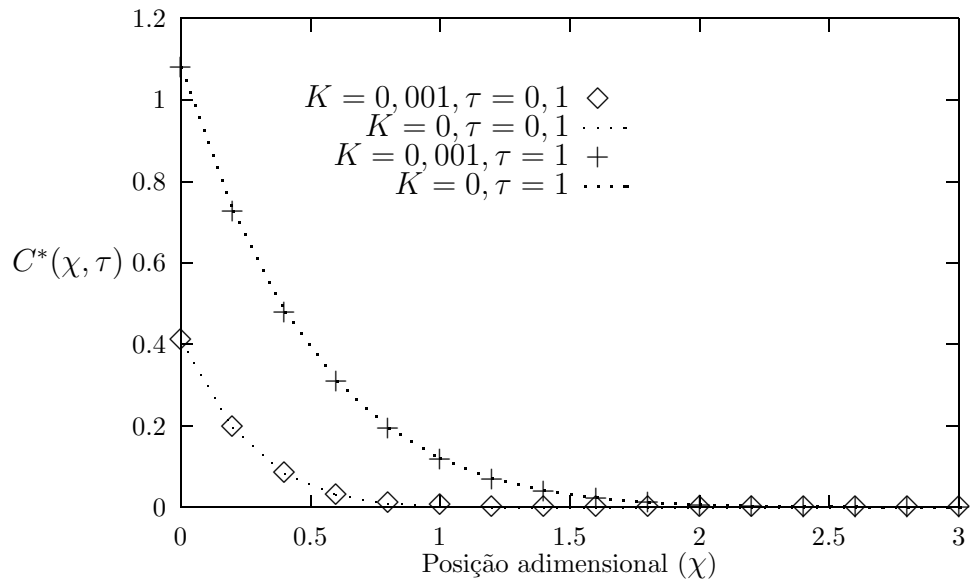


Figura 4: Concentração de gás ao longo de  $\chi$  para  $K = 0$  e  $0,001$  para valores de  $\tau$  iguais a  $0, 1$  e  $1$

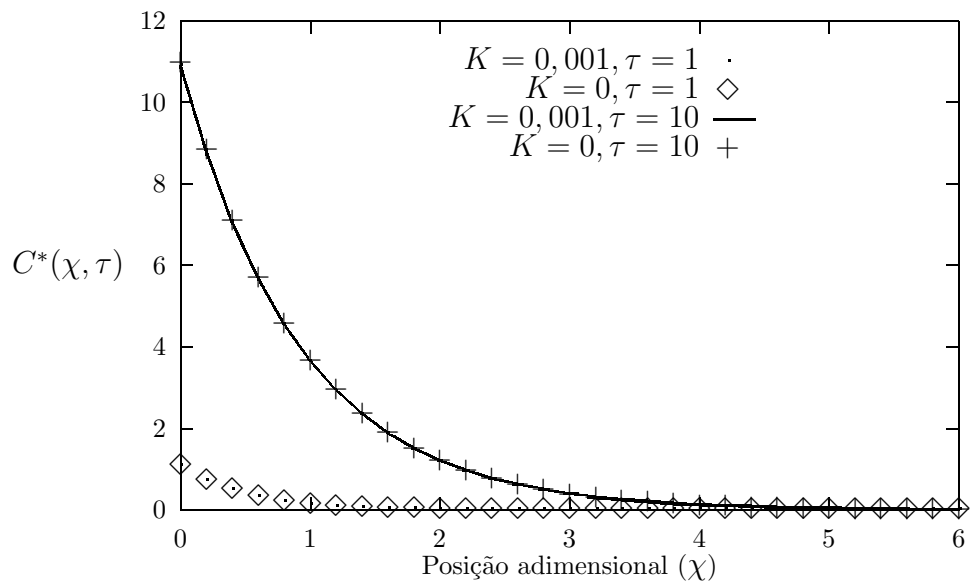


Figura 5: Concentração de gás ao longo de  $\chi$  para  $K = 0$  e  $0,001$  para valores de  $\tau$  iguais a  $1$  e  $10$



os parâmetros da solução do problema. A partir dos resultados encontrados é possível concluir que:

1. Quando  $K$  tende a 0, a solução se aproxima do perfil apresentado por Bianchi e Viskanta (1997). Neste caso, o sólido não dissolve gás e a interface rejeita a espécie gasosa para a fase líquida completamente.
2. A análise de ordem de grandeza apresentada prevê com excelentes resultados o comportamento da solução para o problema. Isto é uma grande vantagem para se validar as soluções encontradas, uma vez que a medição do perfil de concentração de gás dissolvido no líquido na frente de solidificação é um problema extremamente complexo. É importante ressaltar que a análise de escala vale para quaisquer valores de  $K$  e para diferentes dependências funcionais de  $V(t)$ .
3. Para valores de  $K$  diferentes de 0, o regime permanente se estabelece durante o processo de solidificação. Por outro lado, para  $K = 0$ , a concentração de gás na interface cresce indefinidamente, ocasionando sempre a nucleação de bolhas.

A solução apresentada vale somente quando a velocidade da interface é constante, uma vez que não foi identificada uma solução analítica para outros casos. Num trabalho futuro, os autores pretendem desenvolver uma solução integral para o problema genérico (i.e., com  $V(t)$  qualquer) permitindo assim a aplicação num espectro maior de problemas. É importante ressaltar que resultados experimentais para o problema em questão constituem um grande desafio, de forma que esta solução analítica serve para validar eventuais soluções aproximadas para o problema.

### ***Agradecimentos***

M. V. A. Bianchi agradece o apoio recebido pelo CNPq - Conselho de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - processo 300063/99-7.

### **REFERÊNCIAS**

- Ashby, M. F. e Jones, D. R. H. (1986). *Engineering Materials 2: An Introduction to Microstructures, Processing and Design*, Pergamon Press, Oxford, England.
- Bejan, A. (1984). *Convection Heat Transfer*, John Wiley & Sons, New York. p. 17.
- Bianchi, M. V. A. e Viskanta, R. (1997). Gas segregation during solidification processes, *International Journal of Heat and Mass Transfer* **40**(9): 2035–2043.
- Boomgaard, J. v. d. (1978). Gas bubble formation ahead of a solidification front, *Phillips Journal of Research* **33**: 149–185.
- Davies, G. J. (1973). *Solidification and Casting*, John Wiley & Sons, New York.
- Eastwood, L. W. (1946). *Gas in Light Alloys*, John Wiley & Sons, New York. Chap. 1.
- Hulme, K. F. (1956). On the distribution of impurity in crystals grown from impure unstirred melts, *Proceedings of the Physics Society* **7B**: 393–399.

Kurz, W. e Fisher, D. J. (1989). *Fundamentals of Solidification*, 3rd edn, Trans Tech Publications, Aedermannsdorf, Switzerland. Chap. 1.

Memelink, O. W. (1956). The distribution of impurity in a semi-infinite solidified melt, *Phillips Research Reports* **11**: 183–189.

Ohno, A. (1987). *Solidification*, Springer-Verlag, Berlin.

Smith, V. G., Tiller, W. A. e Rutter, J. W. (1956). A mathematical analysis of solute redistribution during solidification, *Canadian Journal of Physics* **33**: 723–745.

## **GAS EVOLUTION DURING SOLIDIFICATION PROCESSES: THE USE OF AN EQUILIBRIUM PARTITION COEFFICIENT**

**Abstract.** *During the solidification of a liquid containing a dissolved gas, the gas solubility in the solid is orders of magnitude smaller than that in the liquid phase. Thus, gas is rejected at the solid-liquid interface, causing gas segregation at that location, and eventually a bubble nucleates, causing gas porosity in the solid. The present work analyzes the gas species segregation during solidification processes considering an equilibrium partition coefficient  $K$  for the gas concentrations at the solid and liquid phases. An analytical solution for the problem is proposed, using the Laplace transform to solve the gas species conservation equation in the liquid phase. The maximum gas concentration at the interface is estimated through a scale analysis. The results are discussed for the limiting case when the gas concentration is maximum, using different values of  $K$  and for a fixed time. The gas concentration profiles are compared with results in the literature.*

**Keywords:** *mass transfer, gas redistribution, gas porosity, equilibrium partition coefficient*