

# Métodos transientes de troca de calor na determinação das propriedades térmicas de materiais cerâmicos: I - O método de pulso de energia

## *(Thermal properties of ceramic materials by non-steady state techniques: I - the laser flash technique)*

W. N. dos Santos

Departamento de Engenharia de Materiais - DEMa

Universidade Federal de S. Carlos

Rod. Washington Luiz, km 235, C.P. 676, S. Carlos, SP 13565-905

dwns@power.ufscar.br

### Resumo

A condutividade térmica, a difusividade térmica e o calor específico, conhecidas como propriedades térmicas são as três propriedades físicas mais importantes de um material do ponto de vista de cálculos térmicos. Essas propriedades são observadas quando calor é adicionado ou removido do material, e se tornam importantes em qualquer projeto que precise funcionar em qualquer ambiente térmico. A condutividade térmica é uma das propriedades físicas mais importantes de um material. A sua determinação experimental apresenta algumas dificuldades e requer alta precisão na determinação dos fatores necessários para o seu cálculo. A difusividade térmica pode ser medida mais facilmente e com maior precisão do que a condutividade térmica. Por essa razão, muitos pesquisadores preferem medir a difusividade, e a partir dela calcular a condutividade térmica do material. Hoje são conhecidos vários métodos para a determinação da condutividade térmica e difusividade térmica de um material. Recentemente, os métodos transientes de troca de calor têm sido os métodos preferidos na determinação das propriedades térmicas de materiais. Neste trabalho é feita uma descrição e uma análise crítica de um dos métodos mais utilizados na determinação das propriedades térmicas de materiais cerâmicos: o método de pulso de energia. Resultados numéricos são também apresentados.

**Palavras-chave:** métodos transientes, propriedades térmicas, difusividade térmica, método de pulso de energia.

### Abstract

*Thermal conductivity, thermal diffusivity and specific heat, namely as the thermal properties, are the three most important physical properties of a material that are needed for heat transfer calculations. Those properties are observed when heat is added or removed from a material, and they become important in any design that must function in any thermal environment. Thermal conductivity is one of the most important physical properties of a material. However, its experimental evaluation may presents some specific troubles, and high precision in the determination of the factors involved in its calculation is required. The thermal diffusivity can be measured more easily and accurately than the thermal conductivity. For this reason, many researchers prefer to measure the thermal diffusivity and then to derive the thermal conductivity. Nowadays, several different techniques for the determination of the thermal diffusivity and thermal conductivity may be found in the literature. Recently, transient techniques have become the preferable way for measuring thermal properties of materials. In this work it is presented a description as well as a critical analysis of one experimental technique employed worldwide for thermal properties measurements of ceramic materials: the laser flash technique. Numerical results are also presented.*

**Keywords:** transient techniques, thermal properties, thermal diffusivity, laser flash technique.

## INTRODUÇÃO

No decorrer dos últimos anos a modelagem matemática tem se tornado uma ferramenta essencial na melhoria do controle do processo na indústria cerâmica. À medida que os modelos matemáticos se tornam mais sofisticados, há um aumento na necessidade de dados confiáveis das propriedades térmicas dos materiais: condutividade térmica,

difusividade térmica e calor específico. Essas propriedades são observadas quando calor é adicionado ou removido do material, e se tornam importantes em qualquer projeto que precise funcionar em qualquer ambiente térmico. Elas estão relacionadas entre si pela equação:

$$a = \frac{k}{\rho c_p} \quad (A)$$

onde:  $a$  = difusividade térmica ( $m^2/s$ ),  $k$  = condutividade térmica ( $W/mK$ ),  $\rho$  = densidade ( $kg/m^3$ ) e  $c_p$  = calor específico a pressão constante ( $J/kgK$ ).

A condutividade térmica é uma das propriedades físicas mais importantes de um material. A sua determinação experimental apresenta algumas dificuldades e requer alta precisão na determinação dos fatores necessários para o seu cálculo. Essa propriedade assume um papel crítico no desempenho de materiais refratários em processos que envolvem altas temperaturas: fornalhas, fornos, retortas e outros. Baixos valores de condutividade térmica são exigidos, quando se pretende minimizar as perdas de calor. Por outro lado, a transferência de calor de uma parte para outra em uma olaria (desejável em certas operações de aquecimento) é obtida mais facilmente usando refratários de condutividade térmica mais alta. Esta característica é também desejável, se não crítica, para evitar as falhas devido ao choque térmico. Assim sendo, dados confiáveis de condutividade térmica são essenciais na seleção de um material, para que o mesmo possa ter o melhor desempenho possível em uma dada aplicação. A condutividade térmica é a propriedade que estabelece os níveis de temperatura de trabalho de um material, sendo um parâmetro importante em problemas envolvendo transferência de calor em regime estacionário.

A difusividade térmica tem considerável interesse em aplicações onde materiais são expostos a altas temperaturas por um intervalo de tempo tão curto que o equilíbrio térmico sequer é atingido (choque térmico). Fisicamente a difusividade térmica é uma medida da rapidez com a qual o calor se propaga através de um material.

O calor específico (capacidade térmica por unidade de massa) é uma propriedade decisiva de um material, quando usado em aplicações em altas temperaturas. O calor específico, quando se trata de uma amostra pequena, pode ser medido com relativa facilidade. Entretanto, para certos tipos de materiais, onde deve ser medido o calor específico do corpo como um todo, incluindo as diversas fases, e já não é mais possível a preparação de uma amostra pequena e que seja representativa, a medida dessa propriedade torna-se bastante problemática.

Hoje são conhecidos vários métodos para a determinação da condutividade térmica de um material. Esses métodos podem ser divididos em duas grandes classes: métodos diretos, e métodos indiretos.

Os métodos diretos são aqueles que medem diretamente a condutividade térmica a partir dos resultados experimentais, e como exemplo pode ser citado o método calorimétrico de placa quente-placa fria.

Os métodos indiretos são aqueles que medem experimentalmente uma determinada propriedade do material, e a partir dessa propriedade obtém-se o valor da condutividade térmica. Como exemplo pode ser citado o método de pulso de energia. Nesse caso, é determinado experimentalmente o valor da difusividade térmica, e a

partir do conhecimento ou medida do calor específico e da densidade do material, determina-se a condutividade térmica.

Quanto à utilização ou não de padrões, os métodos experimentais podem ser classificados em duas categorias: comparativos e absolutos.

Os métodos comparativos são aqueles que requerem um ou mais corpos calibrados, que são tomados como referência. Como exemplo pode ser citado o método da coluna fracionada, que utiliza dois corpos padrão como referência.

Os métodos absolutos, como o próprio nome indica fazem a medida da condutividade térmica diretamente, dispensando o uso de padrões de comparação, e como exemplo pode ser citado o método do fio quente.

De acordo com o regime de troca de calor utilizado, os métodos existentes podem ainda ser classificados em dois grandes grupos: métodos estacionários e não estacionários.

Métodos estacionários são aqueles que medem a condutividade térmica num regime estacionário de troca de calor. Como exemplos podem ser citados todos os métodos calorimétricos. Já os métodos não estacionários medem a condutividade térmica durante um regime transiente de troca de calor.

Os métodos não estacionários podem ainda ser divididos em duas categorias: métodos de fluxo de calor periódico, e métodos de fluxo de calor transiente.

Os métodos de fluxo de calor periódico são aqueles onde as condições nas extremidades de uma barra ou de uma placa variam com um período conhecido. Quando o estado estacionário é atingido, as temperaturas em certos pontos pré-estabelecidos são registradas, e a difusividade térmica, no caso, é calculada a partir dessas temperaturas. Como exemplo desse método, pode ser citado o método de Amgstrom. A condutividade térmica pode então ser calculada, desde que se conheça o calor específico e a densidade do material.

Nos métodos de fluxo de calor transiente um pulso de energia de curta duração incide na face frontal da amostra a ser ensaiada, e a difusividade térmica é calculada a partir do registro da história da temperatura na face posterior da amostra. A partir da difusividade térmica medida experimentalmente, e conhecendo-se o calor específico e a densidade do material, determina-se então a condutividade térmica. A técnica de pulso de energia introduzida por Parker e colaboradores é, sem dúvida, o exemplo mais conhecido dessa classe de métodos.

A técnica de pulso de energia é um método direto na determinação da difusividade térmica, mas é também um método indireto na determinação da condutividade térmica. A difusividade térmica pode ser medida mais facilmente e com maior precisão do que a condutividade térmica. Por essa razão muitos pesquisadores preferem determinar a condutividade térmica de alguns materiais a partir da difusividade térmica medida experimentalmente. Há algumas vantagens em se calcular a condutividade térmica a partir da difusividade térmica: 1. a

equação para o cálculo da difusividade térmica é independente do fluxo de calor e do gradiente de temperatura; 2. as perdas de calor podem ser tratadas analiticamente e determinadas durante o experimento; 3. a aquisição de dados é bastante rápida; 4. o uso de pequenas amostras permite a preparação de amostras homogêneas.

Os métodos experimentais utilizados na determinação da condutividade térmica de materiais cerâmicos mais usados hoje em todo o mundo, tanto nos centros de pesquisa, quanto nos laboratórios industriais, são o Método do Fio Quente e o Método de Pulso de Energia. O primeiro deles é extensivamente utilizado para materiais refratários. Esse método foi desenvolvido e normalizado especificamente para essa classe de materiais, enquanto que o método de pulso de energia é utilizado para cerâmicas finas, não sendo adequado para refratários, devido a granulometria e a porosidade desses materiais.

## MÉTODO DE PULSO DE ENERGIA

### Considerações gerais

O método de pulso de energia foi introduzido em 1961 por Parker e colaboradores [1]. Embora já existisse na época um grande número de métodos estacionários e não estacionários para a medida da condutividade e difusividade térmica, o rápido avanço na tecnologia de materiais, associado a inúmeras novas aplicações em altas temperaturas, motivaram o interesse no desenvolvimento de novos métodos de medida dessas propriedades. Como é descrito, havia na época uma certa insatisfação com o tamanho das amostras e com o longo tempo requerido por esses métodos para a obtenção de resultados confiáveis. Para se ter uma idéia, no método de Amgstron [2], uma medida de difusividade térmica à temperatura ambiente pode demorar até 12 horas para um tijolo isolante.

Na técnica de pulso de energia, um pulso de energia radiante e de curta duração incide na face frontal de uma amostra em forma de disco, e o transiente de temperatura na face posterior é registrado. Em seu trabalho Parker e colaboradores determinaram experimentalmente a difusividade térmica de vários metais à temperatura ambiente, mas afirmou na época que o método seria aplicável para outros tipos de materiais, em qualquer intervalo de temperaturas, desde que se providenciasse o aquecimento ou o resfriamento da amostra. Em seu trabalho foi usada como fonte pulsada de energia radiante uma lâmpada flash de xenônio. Outros pesquisadores nos anos seguintes também usaram esse tipo de fonte de energia radiante. Com o aparecimento do raio laser, este passou a substituir as lâmpadas de xenônio na técnica de pulso de energia, embora ainda hoje existam equipamentos que ainda utilizam lâmpadas de xenônio devido ao seu baixo custo em relação ao raio laser. Os motivos que levaram a substituição das lâmpadas de xenônio pelo raio laser foram as seguintes características do feixe de laser: é monocromático, é colimado, e concentra

considerável energia em uma pequena área. Os primeiros pesquisadores a usarem um raio laser como fonte pulsada de energia na determinação da difusividade térmica foram Deem e Wood [3] em 1962.

### Fundamentos teóricos

Se a distribuição inicial de temperatura dentro de um sólido termicamente isolado de espessura uniforme  $L$  é  $T(x,0)$ , a distribuição de temperatura em qualquer instante posterior  $t$  é dada segundo Carslaw and Jager [4] por:

$$T(x, t) = \frac{1}{L} \int_0^L T(x,0) dx + \frac{2}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 a t}{L^2}\right) \cos \frac{n\pi x}{L} \int_0^L T(x,0) \cos \frac{n\pi x}{L} dx \quad (B)$$

onde  $a$  é a difusividade térmica do material.

Se um pulso de energia radiante  $Q$  é instantânea e uniformemente absorvido numa pequena espessura  $g$  da face frontal em  $x=0$  de um sólido de espessura uniforme  $L$  termicamente isolado, a distribuição de temperatura naquele instante é dada por:

$$T(x,0) = \frac{Q}{\rho c g} \quad \text{para } 0 < x < g$$

e

$$T(x,0) = 0 \quad \text{para } g < x < L \quad (C)$$

onde  $\rho$  é a densidade e  $c$  é o calor específico.

Aplicando a condição inicial dada por C, a equação B pode ser escrita na seguinte forma:

$$T(x, t) = \frac{Q}{\rho c L} \left[ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \cos \frac{n\pi x}{L} \frac{\text{sen}(n\pi g/L)}{(n\pi g)} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2}{L^2} a t\right) \right] \quad (D)$$

A série da equação Q converge rapidamente. Assim sendo, poucos termos dessa série são considerados na prática, e desde que  $g$  é muito pequena para materiais opacos, a seguinte aproximação pode ser feita:

$$\text{sen } n\pi g/L \approx n\pi g/L \quad (E)$$

Assim sendo, na ausência de perdas de calor, o acréscimo de temperatura na face posterior da amostra em  $x=L$  é dado por:

$$T(L, t) = \frac{Q}{\rho c L} \left[ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2}{L^2} a t\right) \right] \quad (F)$$

Definindo-se os parâmetros adimensionais:

$$V(L,t) = T(L,t)/T_m \quad (G) \quad \text{e} \quad \omega = \pi^2 a t/L^2 \quad (H)$$

a equação F pode ser escrita na forma:

$$V = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2 \omega) \quad (I)$$

onde:  $V = T/T_m =$  acréscimo adimensional de temperatura na face posterior da amostra,  $T =$  acréscimo instantâneo de temperatura na face posterior,  $T_m = Q/\rho c_p L =$  máximo acréscimo de temperatura na face posterior,  $Q =$  energia do feixe incidente,  $\rho =$  densidade,  $c_p =$  calor específico à pressão constante,  $L =$  espessura da amostra e  $\omega = \pi^2 a t / L^2 =$  parâmetro adimensional, onde  $a$  é a difusividade térmica e  $t$  é o tempo decorrido a partir do disparo do pulso de energia. A equação I é plotada na Fig. 1.

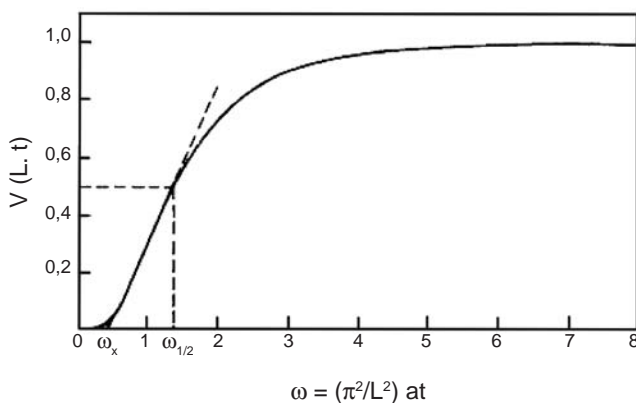


Figura 1: Transiente de temperatura adimensional.  
[Figure 1: Dimensionless temperature history at the rear face.]

Parker sugeriu duas maneiras distintas para se determinar a difusividade térmica.

Tomando-se a equação (I), quando  $V$  é igual a 0,5,  $\omega$  é igual a 1,38, e assim, da equação (H) obtém-se:

$$a = 1,38 L^2 / \pi^2 t_{1/2} \quad (J)$$

onde  $t_{1/2}$  é o tempo necessário para que o aumento de temperatura na face posterior da amostra atinja a metade do seu valor máximo.

Uma outra relação útil pode ser obtida de acordo com a segunda sugestão dada por Parker. Quando o prolongamento da porção linear da curva da Fig 1 intercepta o eixo  $\omega$  tem-se que  $\omega_x$  é igual a 0,48 e a partir da equação (H) obtém-se:

$$a = 0,48 L^2 / \pi^2 t_x \quad (K)$$

onde  $t_x$  é o tempo correspondente à interseção do prolongamento da porção linear da curva com o eixo  $\omega$ .

A condutividade térmica do material é então calculada a partir da difusividade térmica medida experimentalmente, com o auxílio da equação (A). Neste caso, o calor específico e a densidade da amostra devem ser previamente conhecidos.

Entretanto a condutividade térmica pode ser determinada sem o conhecimento prévio do calor específico e da densidade da amostra. Lembrando que  $T_m = Q/\rho c_p L$ , a energia  $Q$  incidente na face frontal de uma amostra padrão pode ser calculada medindo-se a espessura e o aumento de temperatura na face posterior dessa amostra padrão, cujo calor específico e densidade devem ser conhecidos neste caso. Se as condições experimentais são mantidas, isto é, se a energia da fonte térmica e a quantidade de energia que atinge a face frontal da amostra são as mesmas, a quantidade de energia  $Q$  absorvida por qualquer face frontal é constante. Combinando-se então essa equação com a equação (A) obtém-se

$$k = aQ / LT_m \quad (L)$$

por meio da qual é possível determinar a condutividade térmica de uma amostra, sem o conhecimento do calor específico e da densidade da amostra.

#### Preparação das amostras

As amostras devem ser preparadas em forma de discos circulares ou pequenas placas quadradas, cujo diâmetro ou aresta depende do diâmetro do feixe de laser. Usualmente elas têm um diâmetro de 5 a 15 mm, ou se for quadrada uma aresta equivalente, devendo ser o mais homogênea possível. A espessura da amostra deve satisfazer a três requisitos básicos: 1. deve ser representativa do material que está sendo ensaiado; 2. ela deve ter espessura suficiente tal que o valor de  $t_{1/2}$  da equação J seja  $> 50$  vezes a largura do pulso do laser, reduzindo assim o efeito de tempo finito de pulso; 3. ela deve ser suficientemente fina para minimizar as perdas de calor pela sua superfície. Na prática, a espessura ótima de uma amostra depende da magnitude da difusividade térmica estimada.

No caso de materiais cerâmicos as amostras normalmente são obtidas por dois processos: são cortadas a partir de barras cilíndricas ou placas, ou então podem ser preparadas a partir do pó pelo processo de prensagem e sinterização. Após preparadas em forma de discos ou placas quadradas as amostras devem ser recobertas com uma finíssima camada de grafita coloidal, ouro, cobre, níquel ou platina. Amostras com superfícies muito polidas devem passar por um processo de abrasão para torná-las mais ásperas, onde o tamanho das irregularidades superficiais seja  $< 0,1\%$  da espessura. Esta etapa é necessária para melhorar a adesão do recobrimento e possibilitar uma absorção mais difusa. O objetivo desse recobrimento é melhorar a emissividade e absorção da amostra. O recobrimento deve ser opaco e não refletivo, deve ser aderente à superfície e não reagir com a amostra no intervalo de temperatura do ensaio.

#### Equipamentos de medida

Hoje existem no mundo inúmeros equipamentos que utilizam a técnica de pulso de energia na determinação da

difusividade térmica de materiais: uns utilizam lâmpadas de xenônio como fonte pulsada de energia, outros utilizam o raio laser. Além disso, a energia dissipada em cada pulso pode variar de alguns até algumas dezenas de joules. No Brasil, pelo menos que seja do conhecimento do autor, existem dois equipamentos desse tipo que utilizam laser como fonte pulsada de energia. São equipamentos de baixa energia por pulso (da ordem de 5 a 10 J) e são equipamentos comerciais. Esse tipo de equipamento apresenta um inconveniente para fins de pesquisa científica: não é possível, ou às vezes é muito difícil introduzir mudanças ou fazer adaptações, tais como, correção do caminho ótico, utilização de lentes especiais, introdução de fatores de correção no programa computacional, etc., muitas vezes necessárias em pesquisa científica.

Em 1980 Taylor [5] desenvolveu na Universidade de Manchester, Inglaterra, um equipamento que, à época de sua construção só existiam no mundo outros dois com a mesma versatilidade: energia do feixe de laser variável de 5 a 95 J, e capaz de medir difusividades térmicas até 3000 K. Desde 1990 vários trabalhos conjuntos entre o Laboratório de Propriedades Térmicas (UFSCar) e o Laboratório de Altas Temperaturas (Universidade de Manchester) foram realizados em um sistema de parceria. A Fig. 2 mostra o arranjo experimental da Universidade de Manchester.

Os componentes básicos desse equipamento são: fonte pulsada de energia, porta-amostra e sistema de aquecimento, sistema de detecção e amplificação do sinal e sistema de análise e processamento dos dados.

A fonte pulsada de energia é um laser Nd: glass ( $\lambda = 1,067 \mu\text{m}$ ), sendo de 16 mm o diâmetro do feixe. A energia dissipada pode variar de 5 a 95 J, e o tempo de dissipação do pulso é nominalmente 0,6 ms.

O porta-amostras tem a forma de um disco e é ajustado dentro de um susceptor. Uma tampa, com o mesmo diâmetro da amostra é também ajustada na parte superior do susceptor, e tem a finalidade de cortar o excesso do feixe de laser. Todos os componentes são feitos de grafita. Antes da amostra ser colocada no porta-amostras, ambas as faces são cobertas por uma fina camada de grafita coloidal, para melhorar a sua emissividade.

O aquecimento é proporcionado por um sistema de indução e permite medidas desde a temperatura ambiente até 3000 K. A temperatura da amostra é monitorada por um termopar, ou por um pirômetro ótico, dependendo do intervalo de temperatura das medidas. O susceptor em forma de um cilindro é colocado dentro do sistema de indução, que é montado dentro de uma câmara de vácuo ou pressão, tornando assim, possível, medidas em diferentes atmosferas ou vácuo.

A radiação emitida pela face oposta da amostra é coletada dentro deste vaso e transmitida a um sistema de detecção externo a esta câmara por um sistema ótico. O detector de radiação utilizado é um detector de InSb, sensível a  $5,5 \mu\text{m}$  e tem um tempo de resposta de  $1,5 \mu\text{s}$ . O sinal de saída do detector é amplificado por um amplificador adequado.

O sinal amplificado é então armazenado e processado por um computador via um conversor analógico-digital. O sistema de aquisição e processamento de dados é totalmente automatizado, e um código de computação foi especialmente desenvolvido para este objetivo.

Tempo finito de pulso [6-8] e perdas de calor [9, 10] são fatores de desvios das condições idealizadas no modelo teórico. O efeito de tempo finito de pulso pode ser desprezível, preparando-se amostras com uma espessura adequada. Todavia, as perdas de calor são impossíveis de serem

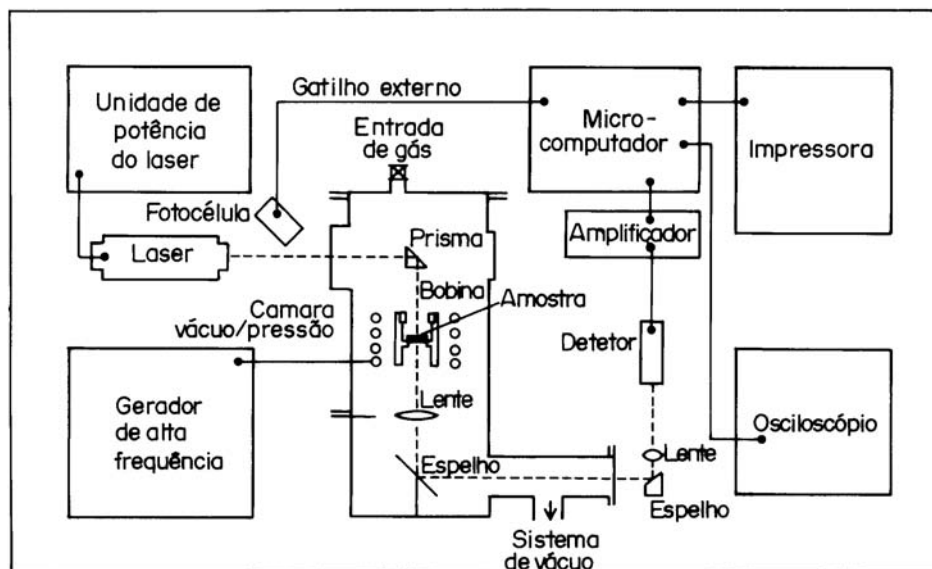


Figura 2: Diagrama esquemático do arranjo experimental-Universidade de Manchester.

[Figure 2: Schematic of the University of Manchester apparatus.]

evitadas em altas temperaturas. Vários trabalhos analisando este efeito foram publicados, e as correspondentes correções devido a essas perdas de calor podem ser feitas usando as expressões de correção propostas. No equipamento da Universidade de Manchester o efeito de tempo finito de pulso é corrigido utilizando o método proposto por Taylor e Clark [8]:

$$a = C_1 L^2 / (C_2 t_{1/2} - t) \quad (M)$$

onde  $t$  é o tempo de dissipação do pulso e  $C_1$  e  $C_2$  são constantes cujos valores dependem da forma do pulso. As perdas de calor são corrigidas usando o método desenvolvido por Cowan [10].

## RESULTADOS

Desde 1993 vários trabalhos foram realizados no Brasil utilizando o equipamento descrito, graças a um programa de parceria entre o Laboratório de Altas Temperaturas Universidade de Manchester e o Laboratório de Propriedades Térmicas da UFSCar. Os quatro resultados mais significativos obtidos neste período são resumidamente apresentados a seguir, com o objetivo de se dar uma idéia das potencialidades desse equipamento.

Em 1993 foi feita uma investigação do efeito da porosidade na condutividade térmica da alumina [11]. Nove níveis de porosidade diferentes foram obtidos variando-se a temperatura de sinterização das amostras, as quais foram preparadas a partir do pó por prensagem a frio. A Fig. 3 mostra os resultados experimentais obtidos.

Para cada material a dependência da condutividade térmica com a temperatura foi expressa pela equação

$$k = (A + BT)^{-1} \quad (N)$$

onde A e B são coeficientes ajustados. Neste trabalho

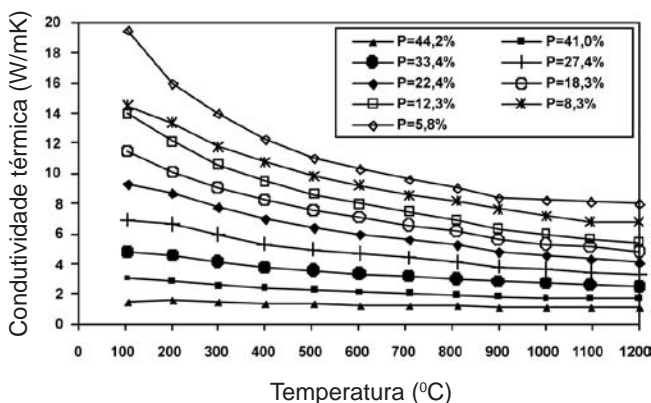


Figura 3: Condutividade térmica da alumina com diferentes porosidades.

[Figure 3: Thermal conductivity of alumina with different porosity levels.]

verificou-se também que para porosidades  $\leq 10\%$  ocorre uma diminuição abrupta na fração volumétrica de poros abertos e um correspondente aumento na fração volumétrica de poros fechados. Um aumento repentino na condutividade térmica também foi observado em baixas temperaturas para porosidades  $\leq 10\%$ . Microscopia eletrônica de varredura mostrou um crescimento exagerado de grãos para amostras com esses níveis de porosidade, o que poderia explicar esse aumento brusco na condutividade térmica. Um aumento do tamanho de grãos tem o efeito de reduzir o espalhamento de fônons pelos contornos de grãos e pode possivelmente ter outros efeitos como a redução de espalhamento por defeitos pontuais.

Em 1994, considerando-se as exigências de maior condutividade térmica impostas a refratários de sílica de modo que viessem a contribuir para o aumento da produtividade das coqueiras, estudou-se o efeito das inversões cristalinas reversíveis  $\alpha \leftrightarrow \beta$  da cristobalita na difusividade térmica de uma composição típica de um refratário de sílica [12]. A Fig. 4 mostra os resultados experimentais obtidos.

Os resultados experimentais mostraram que a difusividade térmica varia de modo análogo ao coeficiente de expansão térmica do material. Foi também observado que existe uma relação estreita entre os efeitos microestruturais provocados pelas inversões cristalinas e a variação da difusividade térmica. Essa variação tem implicações óbvias no rendimento térmico de coqueiras, considerando-se as operações de carga e descarga dos fornos de coque.

Em 1998 foi estudado o efeito da adição de óxido de nióbio na condutividade térmica da alumina [13]. O objetivo deste trabalho era, com o uso desse aditivo, obter uma alumina densa e com boa resistência mecânica a uma temperatura de sinterização da ordem de 1450 °C, bem mais baixa do que aquela necessária para se obter essas mesmas propriedades com a alumina pura, que é da ordem de 1650 °C. Amostras com adição de 1 a 6% de  $Nb_2O_5$  foram sinterizadas a 1400 °C

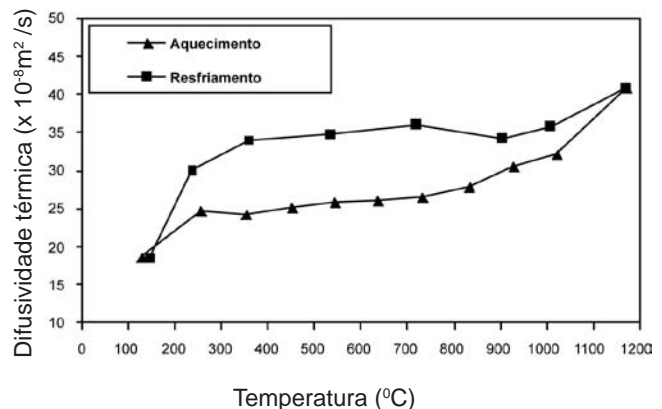


Figura 4: Difusividade térmica de uma composição típica de um refratário de sílica.

[Figure 4: Thermal diffusivity of a typical silica refractory composition.]

e 1450 °C. Para as amostras sinterizadas a 1400 °C não houve, como já era esperada, a formação de fase líquida no processo de sinterização. O efeito final líquido da adição de nióbia foi o da introdução de uma impureza na rede cristalina da alumina, aumentando o espalhamento de fônons, e produzindo assim um pequeno, mas detectável decréscimo na condutividade térmica do sistema  $Al_2O_3/Nb_2O_5$  quando comparado com alumina pura. Já para as amostras sinterizadas a 1450 °C houve uma influência positiva no processo de densificação com a adição de  $Nb_2O_5$ . A Fig. 5 mostra a condutividade térmica em função da temperatura para as adições de 1 a 6%, bem como para alumina pura, sinterizada nas mesmas condições a 1450 °C.

As amostras sinterizadas a 1450 °C contendo 3% ou

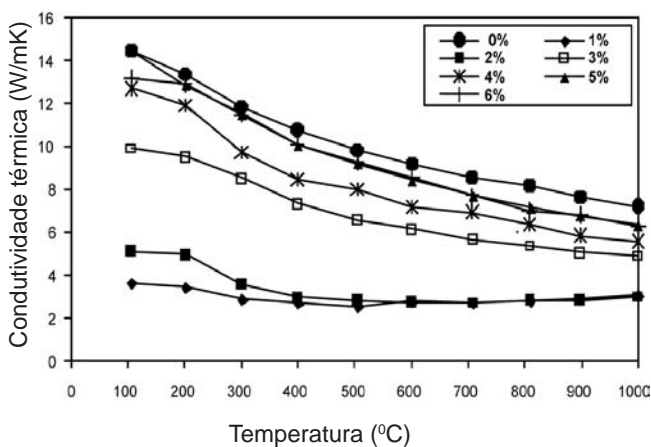


Figura 5: Condutividade térmica da alumina sinterizada com diferentes porcentagens de  $Nb_2O_5$ .  
[Figure 5: Thermal conductivity of alumina sintered with different amounts of  $Nb_2O_5$ .]

mais de  $Nb_2O_5$  mostraram uma microestrutura contínua com baixa porosidade. Todavia, o efeito da fase líquida formada no processo de sinterização a 1450 °C sobre as propriedades térmicas foi realmente dramático. Adições de 1 a 2% produziram uma queda brusca na condutividade térmica quando comparada com a condutividade térmica da alumina pura, como mostra a Fig. 5, além de um relativo decréscimo na densidade do material. Nesse caso parece que a nióbia atuou apenas como impureza introduzida na alumina pura, aumentando, assim, o espalhamento de fônons e, conseqüentemente diminuindo a condutividade térmica do sistema  $Al_2O_3/Nb_2O_5$  em relação a alumina pura. Entretanto, adições de 3 a 6% de  $Nb_2O_5$  resultaram num aumento da condutividade térmica, sendo o maior deles observado para 5% de adição. A diferença na condutividade térmica entre as amostras sinterizadas com 5 ou 6% de  $Nb_2O_5$ , comparada com a alumina pura, sem aditivo, é desprezível. Todavia as densidades obtidas são significativamente maiores, 3720 a 3780  $kg/m^3$ . Estes valores de densidade são comparáveis àqueles obtidos quando se sinteriza a alumina pura a 1600 °C. Entretanto, a condutividade térmica do sistema  $Al_2O_3/Nb_2O_5$  é cerca de 25% menor do que a condutividade térmica da alumina pura sinterizada a 1600 °C. Isto indica que o benefício

de se obter densidades maiores a temperaturas de sinterização menores, é anulado em parte, pelo fato das fases presentes após a solidificação da fase líquida ter uma condutividade térmica bem baixa, resultando numa condutividade menor para o sistema  $Al_2O_3/Nb_2O_5$ . A Fig. 6 mostra a condutividade térmica em função da porcentagem de nióbia para 4 temperaturas selecionadas.

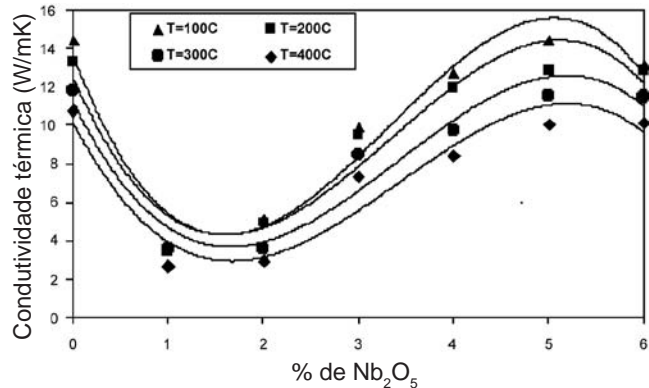


Figura 6: Condutividade térmica do sistema  $Al_2O_3/Nb_2O_5$  em função da porcentagem de  $Nb_2O_5$ .  
[Figure 6: Thermal conductivity of  $Al_2O_3/Nb_2O_5$  system as a function of  $Nb_2O_5$  amount.]

Em 2000, ainda com o objetivo de se aumentar a eficiência das coqueiras, estudou-se o efeito da adição de fases secundárias de alta condutividade térmica, principalmente SiC na difusividade térmica de refratários de sílica [14]. Duas rotas diferentes de adição de SiC foram estudadas: adição colateral e produção de SiC como uma segunda fase *in situ* através da reação de silício em pó com negro de fumo. Em ambos os casos foram estudadas adições de 5, 10 e 15% de SiC. A adição de carvão de silício produz um substancial aumento na difusividade térmica quando comparada com a composição básica de sílica. Observou-se que a adição

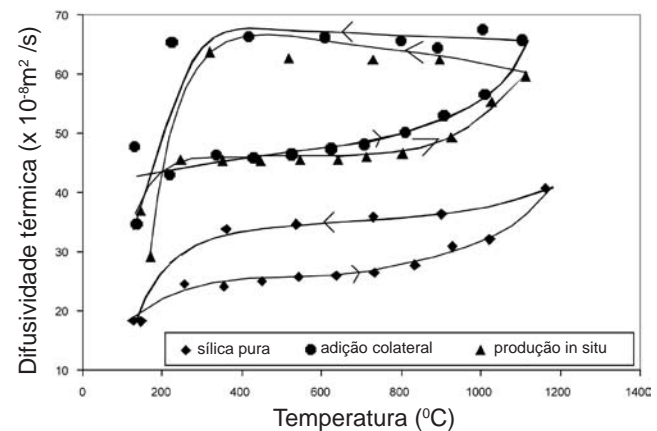


Figura 7: Difusividade térmica da sílica pura e com adição de 10% de SiC em função da temperatura.  
[Figure 7: Thermal diffusivity of silica without and with 10% of SiC addition.]

de 5% de SiC é suficiente para produzir um aumento de 50% em relação a composição básica se sílica. Verificou-se também que a adição de 10% de SiC, tanto como adição colateral, quanto como uma segunda fase produzida *in situ* foi a que mais aumentou a difusividade térmica, praticamente dobrando o seu valor, e conseqüentemente produzindo um efeito similar na condutividade térmica em relação à composição básica. A Fig. 7 ilustra esse resultado.

Em 2002 algumas adaptações foram introduzidas nesse equipamento e ele está sendo atualmente utilizado também na determinação das propriedades térmicas de materiais poliméricos [15, 16].

#### *Erro experimental*

Uma excelente avaliação das fontes de erro nesta técnica foi feita por Taylor [17] em 1975 e rediscutida novamente [5] em 1980. Ele considera três possíveis fontes de erros: erros de medida, erros não mensuráveis e erros sistemáticos. No primeiro grupo estão as incertezas nas quantidades medidas das quais a difusividade térmica será calculada. Os desvios das condições teóricas durante o experimento, como tempo finito de pulso, perdas de calor e aquecimento não uniforme da amostra são responsáveis por esta segunda categoria de erros. Finalmente, os erros sistemáticos estão associados com o desempenho dos equipamentos eletrônicos, uma vez que todos os detectores e amplificadores têm suas inerentes características de atraso [5, 17]. No equipamento da Universidade de Manchester as correções para tempo finito de pulso e perdas de calor são introduzidas no programa computacional de cálculo da difusividade térmica utilizando as expressões apropriadas encontradas na literatura. O aquecimento não uniforme da amostra pode ser evitado ou minimizado alinhando-se o feixe de laser no início de cada experimento. Em relação aos erros sistemáticos, Taylor mostra que a melhor maneira de evitá-los é medir sistematicamente materiais padrão como grafita POCO e ferro Armco. Este procedimento é sempre adotado no equipamento da Universidade de Manchester. Resumindo, o erro nas medidas calculado por Taylor é de  $\pm 5\%$ .

#### *Reprodutibilidade*

A reprodutibilidade dos resultados é muito boa desde que aspectos referentes ao modelo teórico sejam cuidadosamente observados. Normalmente acima de 100 °C são feitas 5 medidas experimentais em cada temperatura de ensaio. Para temperaturas abaixo de 100 °C recomenda-se um número maior de medidas, principalmente à temperatura ambiente onde a dispersão entre os resultados experimentais é maior. Espalhamento entre os valores a baixa temperatura é sempre esperado, uma vez que a radiação ambiente, principalmente à temperatura ambiente é sempre detectada pelo detector

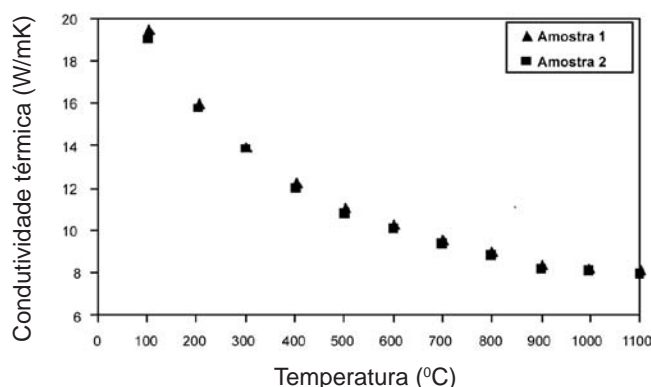


Figura 8: Reprodutibilidade da técnica de pulso de energia.  
[Figure 8: Reproducibility of the laser flash technique.]

infravermelho, exercendo, assim, uma influência sobre os resultados experimentais a baixas temperaturas. Este efeito pode ser minimizado utilizando-se lentes especiais e blindando a trajetória ótica entre a face posterior da amostra e o detector, e ao mesmo tempo, fazendo um número bem maior de medidas experimentais a essas temperaturas. A Fig. 8 ilustra essa reprodutibilidade para duas amostras de alumina, preparadas e sinterizadas simultaneamente e nas mesmas condições a 1500 °C. O maior desvio entre as medidas foi de 2,5% e ocorreu à temperatura ambiente.

#### *Vantagens desta técnica*

A técnica de pulso de energia é largamente utilizada na determinação da difusividade térmica de materiais metálicos, cerâmicos, compósitos, metais líquidos, e recentemente está sendo utilizada também para materiais poliméricos [15, 16].

A grande vantagem desta técnica é a utilização de amostras pequenas. Isto torna o processo de medida extremamente rápido, pois o tempo necessário para a amostra atingir a temperatura de ensaio desejada é bastante pequeno. Para quantificar esta afirmação basta observar o seguinte exemplo: o tempo necessário para se atingir o equilíbrio a uma determinada temperatura de ensaio é da ordem de 1 minuto, e o programa experimental completo mostrado na Fig. 4 pode ser realizado em apenas 3 horas. Outra grande vantagem é que, o fato das amostras serem pequenas, viabiliza também a utilização deste método para materiais onde a preparação de amostras maiores, por razões tecnológicas ou econômicas, torna-se problemática. Entretanto ele não é adequado para materiais refratários com granulometria grossa, e materiais isolantes com alto nível de porosidade. A restrição relativa ao primeiro caso é devido à impossibilidade de se preparar uma amostra cuja espessura satisfaça as condições requeridas pelo método e que seja representativa do material, enquanto que no segundo caso pode haver passagem, ainda que uma pequena fração, da luz laser através dos poros da amostra



**AGRADECIMENTOS**

O autor agradece ao CNPq (Proc. 302969/2002-0) pelo apoio financeiro.

**REFERÊNCIAS**

- [1] W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butter, G. L. Abbot, J. Appl. Phys. **32** (1961) 1679.
- [2] W. N. dos Santos, J. B. Baldo, Cerâmica **42**, 278 (1996) 103.
- [3] H. W. Deem, W. D. Wood, Rev. Sci. Instr. **33**, 10 (1962) 1107.
- [4] H. S. Carslaw, J. C. Jaeger, Conduction of Heat in Solids, Oxford University Press, Oxford (1959) 255.
- [5] R. Taylor, J. Phys. Sci. Instr. **13** (1980) 1193.
- [6] J. A. Cape, G. W. Lehman, J. Appl. Phys. **34** (1963) 1909.
- [7] K. B. Larson, K. Koyama, J. Appl. Phys. **38** (1967) 465.
- [8] R. E. Taylor, L. M. Clark, High Temp.-High Press. **6** (1974) 65.
- [9] L. M. Clark, R. E. Taylor, J. Appl. Phys. **46** (1975) 714.
- [10] R. D. Cowan, J. Appl. Phys. **34** (1963) 1679.
- [11] W. N. dos Santos, R. Taylor, High Temp.-High Press. **25** (1993) 89.
- [12] W. N. dos Santos, J. B. Baldo, R. Taylor, Cerâmica **40**, 266 (1994) 64.
- [13] W. N. dos Santos, P. I. Paulin Filho, J. Eur. Ceram. Soc. **18**, 7 (1998) 807.
- [14] W. N. dos Santos, J. B. Baldo, R. Taylor, Mater. Res. Bull. **35**, 13 (2000) 1853.
- [15] W. N. dos Santos, R. Gregório Filho, P. Mummery, A. Wallwork, Polímeros: Ciência e Tecnologia, **13**, 4 (2003) 265.
- [16] W. N. dos Santos, P. Mummery, A. Wallwork, Polymer Testing **24**, 5(2005) 28-634.
- [17] R. E. Taylor, Rev. Int. Htes Temp. Refract. **12** (1975)141.  
(*Rec. 21/02/2005, Ac. 05/08/2005*)