

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SECRETARIA DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA DO
MATERIAL CERÂMICO CONCRETO REFRAATÓRIO UTILIZANDO A TÉCNICA
DE FIO QUENTE COM AJUSTE POR REGRESSÃO**

WILSON NUNES DOS SANTOS

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
"Doutor em Tecnologia Nuclear".**

Orientador: Dr. Joaquim de Sylos Cintra Filho

**São Paulo
1988**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA DO MATERIAL
CERÂMICO CONCRETO REFRAATÓRIO UTILIZANDO A TÉCNICA
DE FIO QUENTE COM AJUSTE POR REGRESSÃO NÃO LINEAR

WILSON NUNES DOS SANTOS

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau
de Doutor em Tecnologia Nuclear.

Orientador: Dr. Joaquim de Sylos Cintra Filho

SÃO PAULO

1988



COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP - IPEN

À Rosemília e aos nossos
filhos Gabriel e Juliana

AGRADECIMENTOS

Desejo expressar aqui os meus agradecimentos a todos que colaboraram, direta ou indiretamente, na execução deste trabalho. Em particular agradeço às seguintes pessoas:

Prof. Dr. Joaquim de Sylos Cintra Filho, pela eficiente e dedicada orientação, pelo constante apoio e incentivo na realização deste trabalho, e pela leitura minuciosa do texto,

Prof. Dr. João Baptista Baldo pelas valiosas sugestões na escolha e preparação das amostras, e pelas discussões surgidas durante o desenvolvimento deste trabalho,

Luiz Augusto Staffa, técnico em cerâmica, pela dedicação e eficiência dispensadas na preparação das amostras,

Técnicos do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar pelas colaborações prestadas,

João Jorge de Oliveira Neto e Maria Brasilina Custódio da Divisão de Processamento de Dados da UFSCar, pelas facilidades e atendimento prestado,

José Inácio Bertanha pela confecção dos desenhos e gráficos,

Marina Caetano de Faro pelo trabalho de datilografia,

e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, pelo apoio financeiro, responsável pela aquisição parcial do equipamento experimental utilizado .

Finalmente, desejo agradecer à minha esposa Rosemília e aos meus filhos Gabriel e Juliana, que me forneceram o suporte básico para a realização deste trabalho: Amor.

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA DO MATERIAL
CERÂMICO CONCRETO REFRAATÓRIO UTILIZANDO A TÉCNICA
DE FIO QUENTE COM AJUSTE POR REGRESSÃO NÃO LINEAR

WILSON NUNES DOS SANTOS

RESUMO

A condução de calor é um problema que assume vital importância em muitos problemas de engenharia. Neste caso, a condutividade térmica, a difusividade térmica e o calor específico são as três propriedades físicas do material mais importantes do ponto de vista de cálculo térmico.

Neste trabalho é feito um estudo experimental e uma análise de fatores que influenciam o comportamento da condutividade térmica do material cerâmico concreto refratário em função da temperatura, desde a temperatura ambiente até 1000°C. As amostras são preparadas com dimensões semelhantes aquelas usualmente empregadas em tijolos refratários comerciais. As matérias primas utilizadas são chamota de alumina, cimento de aluminato de cálcio e água. Amostras com diversas porosidades são obtidas variando-se a distribuição granulométrica da chamota na composição das mesmas.

O método experimental empregado é o método do fio quente paralelo, e o procedimento de cálculo da condutividade térmica a partir do transiente térmico registrado, utiliza regressão não linear com ajuste por mínimos quadrados.

Os resultados experimentais mostram uma drástica influência do teor de água adsorvida no comportamento da condutividade térmica do concreto refratário, em temperaturas abaixo de 200°C. Um modelo teórico que leva em consideração a concentração de umidade dispersa na fase cerâmica porosa, é proposto, formulado e verificado numericamente. São apresentadas, ainda, comparações entre os resultados experimentais obtidos para o concreto refratário, e aqueles previstos pelos modelos teóricos ou empíricos, propostos para avaliar os efeitos da porosidade na condutividade térmica de materiais cerâmicos sinterizados.

AN EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF THE THERMAL CONDUCTIVITY OF
REFRACTORY CONCRETE BY USING THE HOT WIRE TECHNIQUE WITH
NON LINEAR REGRESSION ANALYSIS

WILSON NUNES DOS SANTOS

ABSTRACT

The heat conduction is a problem of paramount importance in many engineering designs. In this case, the thermal conductivity, the thermal diffusivity and the specific heat are the three most important physical properties of the material having in mind thermal calculations.

In this work the behaviour of the thermal conductivity of refractory concrete is experimentally measured and analysed as a function of temperature, from room temperature up to 1000°C. The concrete samples are prepared with the shape and the dimensions of usual commercial refractory bricks. The raw materials employed are chamotte of alumina, calcium aluminate cement and water. Samples with different porosities are obtained by varying the chamotte granulometric distribution in their composition.

The experimental technique employed is the hot wire parallel technique, and the calculations, starting from the recorded temperature transient in the sample, and leading to the material thermal conductivity, are carried out by using a non linear least squares fitting method.

Experimental results show the drastic influence of the free and uncombined water in the behaviour of the thermal conductivity of the refractory concrete, at temperatures below 200°C. A theoretical model which takes into account the moisture concentration distributed in the porous fase, is proposed, numerically analysed and checked against the experimental results. Also are presented and discussed, comparisons between the experimental thermal conductivities values obtained for the refractory concrete, and the ones predicted by the theoretical and empirical models, proposed to evaluate the porosity influence in the thermal conductivity of sintered ceramic materials.

ÍNDICE

	Página
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Importância da Condutividade Térmica	1
1.2. A Dependência da Condutividade Térmica com a Temperatura e a Porosidade	3
1.3. Métodos Experimentais de Medida da Condutividade Térmica	9
1.4. A Condutividade Térmica de Materiais Cerâmicos .	11
1.5. Formulação e Objetivos do Trabalho	21
2. O MATERIAL CERÂMICO CONCRETO REFRACTÁRIO	24
2.1. Considerações Gerais e Suas Aplicações em Engenharia Nuclear	24
2.2. Cimento Refratário	26
3. O MÉTODO DO FIO QUENTE	34
3.1. Considerações Gerais	34
3.2. Fundamentos Teóricos do Método	35
3.3. Variações do Método de Fio Quente: Arranjos Experimentais	39
3.4. Evolução da Utilização do Método de Fio Quente .	48
3.5. Análise do Transiente Térmico por Regressão não Linear	51
3.6. Verificações Preliminares do Método Experimental e das Modificações Propostas no Procedimento de Análise	54
4. ARRANJO E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAIS UTILIZADOS	64
4.1. Preparação das Amostras	64
4.2. Arranjo Experimental	69

5. RESULTADOS EXPERIMENTAIS	73
6. ANÁLISE DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES ...	94
6.1. Considerações Gerais	94
6.2. Análise Interpretativa da Curva Experimental Con dutividade Térmica em Função da Temperatura	96
6.3. Influência da Porosidade	101
6.4. Influência da Água	111
7. MODELO PARA ANÁLISE NUMÉRICA DO EFEITO DA PRESENÇA DE ÁGUA NA CONDUTIVIDADE TÉRMICA DO CONCRETO REFRAATÁRIO.	113
7.1. Formulação do Modelo	113
7.2. Resultados Numéricos e Comparações	125
8. COMENTÁRIOS FINAIS E SUGESTÕES	133
APÊNDICE A - ESTIMATIVA DO ERRO EXPERIMENTAL	137
A.1. Erros Introduzidos pelo Procedimento de Medida do Transiente de Temperatura	137
A.2. Erros Devido ao Procedimento de Análise por Re gressão não Linear	142
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	144

1. INTRODUÇÃO

1.1. Importância da Condutividade Térmica

A utilização racional e a economia de energia térmica são importantes demandas de nossa época, não só pela indústria, mas de uma maneira geral. Assim sendo, a transferência de calor com a máxima eficiência possível, é tão importante quanto evitar a perda de calor com a utilização de materiais adequados.

Sabe-se também que em problemas de condução de calor em regime permanente e não permanente, a difusividade térmica, a condutividade térmica e o calor específico, são as três propriedades físicas do material mais importantes do ponto de vista de cálculo térmico. Como exemplo de problema que envolve a condução de calor em regime permanente, pode ser citado a avaliação do comportamento de materiais empregados em blindagens e isolamentos térmicos.

Além disso, em muitos projetos da engenharia cerâmica, a condução de calor em regime não estacionário é um problema que assume vital importância, podendo ser citado como exemplo o caso de materiais que sofrem constantes choques térmicos.

Essas três propriedades estão relacionadas entre si pela equação:

$$\alpha = \frac{k}{\rho c} \quad (1.1.1)$$

onde:

α = difusividade térmica (m²/s)

k = condutividade térmica (W/mK)

ρ = densidade (Kg/m³)

c = calor específico (J/KgK).

A densidade é uma propriedade facilmente mensurável.

O calor específico, quando se trata de uma amostra pequena, também pode ser medido com relativa facilidade. Entretanto, para um material cerâmico, refratário ou isolante, onde deve ser medido o calor específico do corpo como um todo, incluindo as diversas fases, inclusive a porosa, e já não é mais possível a preparação de uma amostra pequena e que seja representativa, a medida dessa propriedade torna-se bastante problemática.

A condutividade térmica de um material é definida como a taxa em que calor é trocado através de uma área unitária de material, quando sujeito a um gradiente de temperatura unitário. Matematicamente ela pode ser expressa pela equação (Lei de Fourier):

$$k = \frac{Q/At}{dT/dx} \quad (1.1.2)$$

onde:

Q = quantidade de calor trocado no tempo t através de uma área A do material, sendo esta área medida perpendicularmente à direção em que se dá a troca de calor

$\frac{dT}{dx}$ = gradiente de temperatura, isto é, a variação da temperatura com a distância, na direção do fluxo de calor.

Finalizando, deve-se ressaltar que a condutividade térmica, definida pela equação (1.1.2), é uma propriedade física do material onde se dá o processo de condução de calor, e que portanto, pode ser medida experimentalmente ou calculada teoricamente.

1.2. A Dependência da Condutividade Térmica com a Temperatura e a Porosidade

A condução de calor em um sólido é feita por três processos: condução por elétrons, por fônons e por fótons. Esses três processos podem coexistir simultaneamente. Entretanto, dependendo do tipo de material e da temperatura em que esse material se encontra, um ou outro mecanismo de condução pode se tornar preponderante em relação aos outros. Em polímeros a transmissão de calor é devida à rotação, vibração ou translação molecular.

Condução por Elétrons

A condução por elétrons é um mecanismo importante nos materiais que têm elétrons livres, como por exemplo os metais. Para bons condutores eletrônicos de calor, como a prata e o cobre, a velocidade e o livre caminho médio dos elétrons são cerca de 10 a 100 vezes maiores que a velocidade e o livre caminho médio dos fônons [1]. O calor específico dos elétrons é igual a $\frac{1}{100}$ do calor específico dos fônons. O resultado líquido é que a condutividade por elétrons é cerca de 10 a 100 vezes maior que a condutividade por fônons nestes metais. A medida que se aumenta a temperatura, as energias e as velocidades médias dos fônons e dos elétrons aumentam, enquanto que os respectivos livres caminhos médios diminuem. Esses dois fenômenos tendem a se cancelar mutuamente nos metais puros, exceto a baixas temperaturas, e, como consequência, a condutividade térmica permanece basicamente constante com a temperatura.

Condução por Fônons

Este mecanismo de condução de calor é preponderante

nos materiais que não têm elétrons livres, como os dielétricos. A condução de calor em sólidos dielétricos pode ser considerada como sendo, ou através da propagação de ondas elásticas não harmônicas através de um meio contínuo, ou através da interação entre quantas de energia térmica, os chamados fônons. Vários processos podem limitar o livre caminho médio dos fônons, influenciando na condutividade térmica resultante do material; o mais importante deles é a interação fônon-fônon, resultando num espalhamento de fônons.

Para materiais cristalinos, vários modelos teóricos para explicar e quantificar o efeito da temperatura na condutividade térmica foram propostos. O primeiro deles foi apresentado por Debye em 1914. Neste modelo a equação da condutividade térmica é dada por:

$$k = \frac{1}{4} \rho c v \lambda \quad (1.2.1)$$

onde:

ρ = densidade do material

c = calor específico

v = velocidade do fônon

λ = livre caminho médio.

Em temperaturas bem baixas os efeitos de contorno predominam e a condutividade decresce a 0 a 0°K. Em temperaturas onde a capacidade térmica é aproximadamente constante, a condutividade térmica varia inversamente com a temperatura; onde a capacidade térmica varia com T^3 , a condutividade aumenta com T^2 . Um máximo na condutividade ocorre a uma temperatura igual a 0,28 vezes a temperatura de Debye. A Figura 1.1 ilustra o que foi descrito para um cristal simples de óxido de alumínio.

A estrutura e composição de um material, contornos de grãos e impurezas, são fatores que influem no espalhamento dos fônons, e conseqüentemente alteram a condutividade térmica do material.

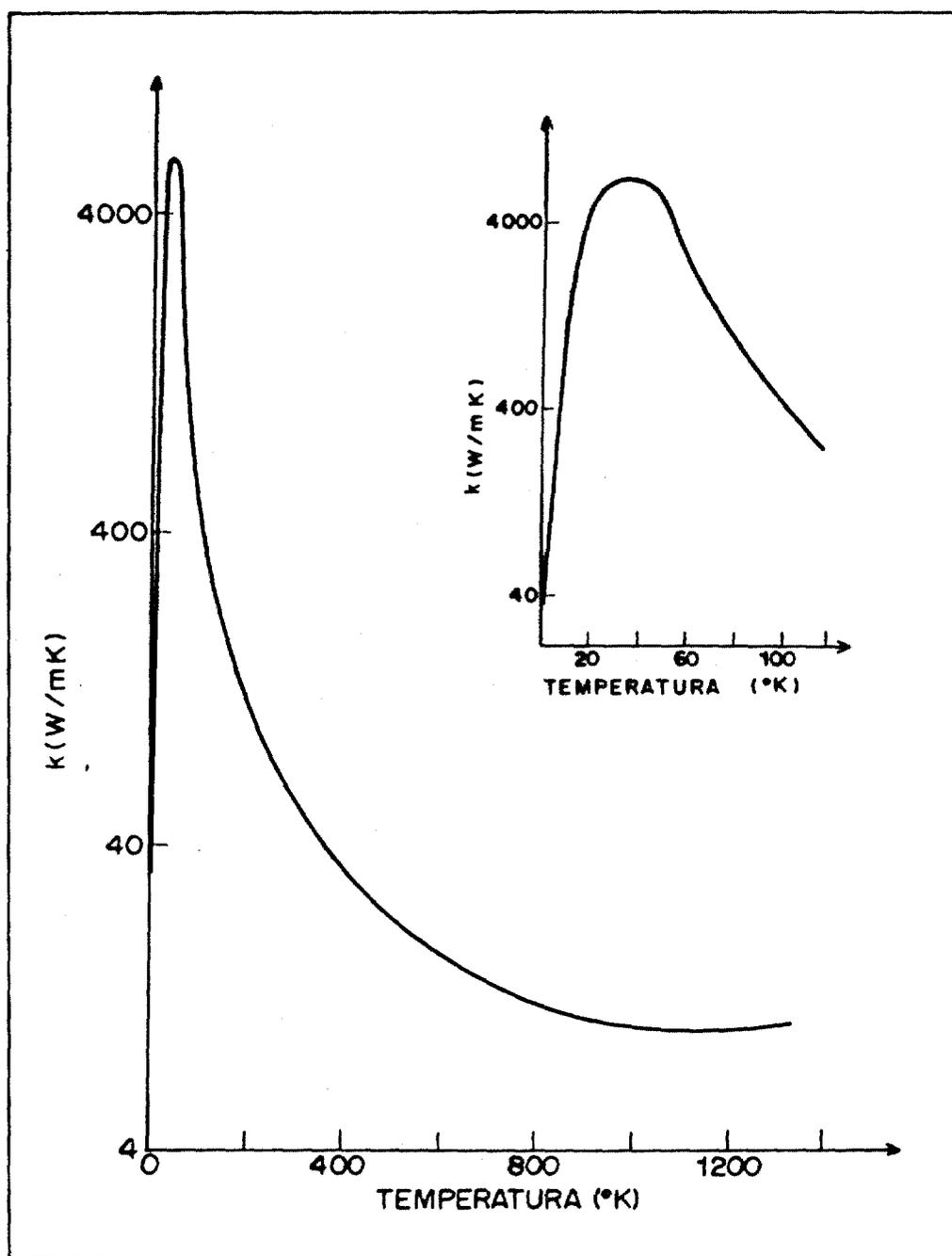


Figura 1.1. Condutividade térmica para um cristal simples de óxido de alumínio.

Assim sendo, para materiais cristalinos puros, em

temperaturas superiores à ambiente, a condutividade térmica va
ria inversamente com a temperatura.

Já no caso de materiais vítreos, o livre caminho mé
dio dos fônons é considerado constante e limitado à ordem de
grandeza das distâncias interatômicas, devido à sua estrutura
aleatória. Dessa maneira, a condutividade térmica de materiais
vítreos aumenta proporcionalmente com a capacidade térmica em
função da temperatura.

Kingery e McQuarrie [2] sugerem que para materiais
cristalinos puros a condutividade térmica pode ser representada
por uma equação da forma:

$$k = \frac{a}{T} + b \quad (1.2.2)$$

e para materiais vítreos, pela equação:

$$k = cT + d \quad (1.2.3)$$

onde:

T = temperatura absoluta

a,b,c,d = constantes a serem determinadas experimentalmente.

Para um material que apresente uma combinação de fases cristali
nas e vítrea, a dependência da condutividade térmica com a tem
peratura, segundo esses mesmos autores pode, então, ser repre
sentada pela equação:

$$k = \frac{1}{AT + B + \frac{C}{T}} \quad (1.2.4)$$

A Figura 1.2 mostra a dependência da condutividade
térmica com a temperatura, para uma mistura de SiO₂ cristalina

e vítrea [2]; a porcentagem de fase amorfa na mistura é indicada para cada curva.

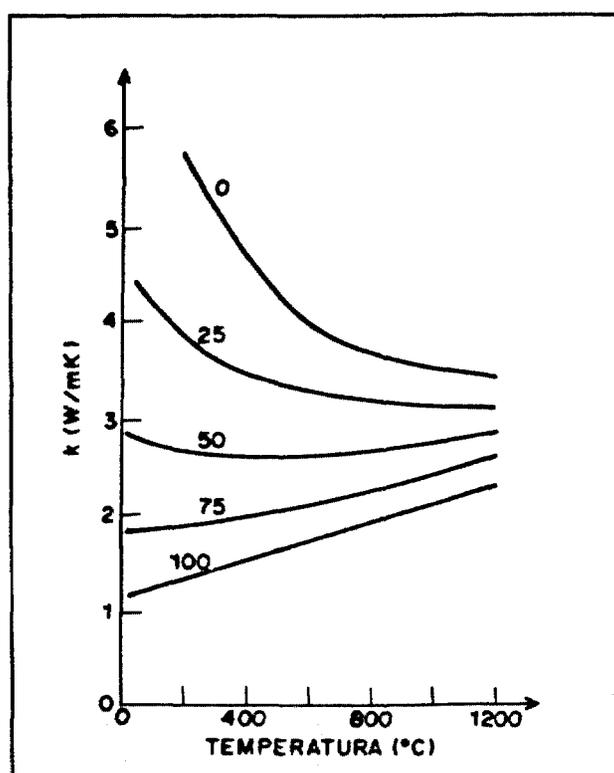


Figura 1.2. Condutividade térmica da mistura SiO_2 cristalina e SiO_2 vítrea.

Verifica-se claramente na Figura 1.2 a drástica influência da presença de fase vítrea no comportamento da condutividade térmica do material.

Condução por Fótons

A transferência de energia por radiação num material pode ser devida à sua transparência, ou à presença de poros ou de inclusões. A transferência de energia por fótons nos sólidos dielétricos se torna importante à medida que a temperatura aumenta e quando o livre caminho médio do fóton se torna apreciável. A condutividade fotônica pode ser dada pela equação [3]:

$$k_r = \frac{16}{3} \sigma n^2 T^3 l_r \quad (1.2.5)$$

onde:

σ = constante de Stefan-Boltzmann

n = índice de refração

T = temperatura absoluta

l_r = livre caminho médio da energia radiante.

A absorção e o espalhamento de fótons nas regiões do espectro visível e próximo ao infravermelho, são os processos que vão definir a condutividade fotônica. Para materiais com coeficientes de absorção baixos, a condutividade fotônica se torna importante em temperaturas de poucas centenas de graus centígrados; em materiais com altos valores do coeficiente de absorção, ou substancial espalhamento, a condutividade fotônica não é significativa até que altas temperaturas sejam alcançadas. O principal processo de espalhamento resulta da ação dos poros que atuam como centros espalhadores.

A condutividade fotônica é proporcional a T^{3+X} , sendo que resultados experimentais têm indicado que o expoente de temperatura varia de 3,5 a 5.

No caso da condução fotônica, os efeitos de contorno também predominam quando o tamanho da amostra é da ordem de grandeza do livre caminho médio do fóton, que para materiais cerâmicos varia de 0,1 a 10 cm.

A porosidade é um dos fatores que caracteriza um material cerâmico, principalmente um refratário ou isolante; ela exerce forte influência sobre a condutividade térmica desses materiais. Uma vez que a maioria dos materiais cerâmicos são dielétricos, a condução por fônons é o principal mecanismo de transferência de calor. Entretanto, em altas temperaturas, a ra

dição através dos poros também contribui no processo de condução de calor. Se o material que circunda os poros é opaco, uma condutividade efetiva de um poro, devida à radiação pode ser definida pela equação |3|:

$$k_{ef} = 4 d_p n^2 \sigma l_{ef} T_m^3 \quad (1.2.6)$$

onde:

d_p = espessura da cavidade (poro)

n = índice de refração

σ = constante de Stefan-Boltzmann

l_{ef} = emissividade da superfície radiante

T_m = temperatura absoluta média da região através do qual ocorre a radiação.

Assim sendo, o efeito da radiação na condutividade do poro é proporcional ao tamanho do poro e à terceira potência da temperatura.

1.3. Métodos Experimentais de Medida da Condutividade Térmica

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

1.ª) 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.

2ª) Métodos Indiretos

São aqueles que medem experimentalmente uma determinada propriedade do material, e a partir dessa propriedade obtem-se o valor da condutividade térmica. Como exemplo, pode ser citado o método do pulso de energia. Nesse caso, é determinada experimentalmente o valor da difusividade térmica, e a partir do conhecimento ou da medida do calor específico e da densidade do material, determina-se, com o auxílio da equação (1.1.1) o valor da condutividade térmica.

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

1ª) Métodos Comparativos

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

2ª) Métodos Absolutos

Estes métodos fazem a medida da propriedade térmica diretamente, dispensando o uso de padrões de comparação, e como um exemplo pode ser citado o método do fio quente.

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

1º) Métodos Estacionários

São aqueles que medem a condutividade térmica num regime estacionário de troca de calor. Como exemplos podem ser citados como todos os métodos calorimétricos.

2º) Métodos não Estacionários

Estes métodos medem a condutividade térmica durante um regime transiente de troca de calor.

O método do fio quente, empregado neste trabalho, é um método direto, absoluto e não estacionário.

Um método ideal de medida da condutividade térmica seria aquele que a medisse segundo um gradiente de temperatura igual a zero. Isto evidentemente é impossível, uma vez que há a necessidade de um gradiente de temperatura, para que haja fluxo de calor. No método do fio quente, o gradiente de temperatura gerado na amostra é de apenas alguns graus centígrados, enquanto que nos métodos calorimétricos convencionais o gradiente produzido chega a algumas centenas de graus centígrados. Como a condutividade térmica depende da temperatura, o que se mede, nos métodos calorimétricos, é uma condutividade média nessas temperaturas, e não numa determinada temperatura. Além disso, o método do fio quente é o único capaz de medir condutividades térmicas desde a temperatura ambiente até altas temperaturas, o que se demonstra ser extremamente vantajoso, principalmente, no caso de materiais cerâmicos refratários e isolantes.

1.4. A Condutividade Térmica de Materiais Cerâmicos

A utilização de materiais cerâmicos tem aumentado consideravelmente nos últimos anos. Como exemplos de indústrias que utilizam esses materiais podem ser citadas a própria indústria cerâmica, a siderúrgica, a eletrônica e a indústria nuclear. Em muitas dessas aplicações de materiais cerâmicos, a sua utilização se dá em regimes de trabalho sujeitos a altas temperaturas e a choques térmicos.

Por essa razão, desde há vários anos, muitos pesqui

sadores têm se dedicado ao estudo de fatores que afetam bastante a condutividade térmica de materiais cerâmicos; dentre esses fatores, destacam-se a porosidade, a temperatura, e no caso do material cerâmico concreto refratário, também o teor de umidade.

Já em 1932, Eucken [4] propôs uma relação teórica para corrigir a condutividade térmica de um material cerâmico poroso. A equação proposta foi:

$$\frac{k_p}{k_s} = \frac{1 + 2P \frac{1-Q}{2Q+1}}{1 - P \frac{1-Q}{2Q+1}} \quad (1.4.1)$$

onde:

k_p = condutividade da amostra porosa

k_s = condutividade do sólido

P = fração volumétrica de poros

k_a = condutividade do ar

$$Q = \frac{k_s}{k_a}$$

Em 1935 Russell [5] propôs uma expressão, deduzida teoricamente, para se calcular a condutividade térmica de um material poroso, levando em conta as condutividades térmicas da fase sólida e da fase gasosa contida nos poros, e a porosidade do material. A equação proposta foi:

$$\frac{k_p}{k_s} = \frac{p^{2/3} + \frac{k_s}{k_a} (1 - p^{2/3})}{p^{2/3} - p + \frac{k_s}{k_a} (1 - p^{2/3} + p)} \quad (1.4.2)$$

onde:

k_p = condutividade térmica do material poroso

k_s = condutividade térmica do sólido

k_a = condutividade térmica do ar (ou gás) contido no poro
 P = porosidade (fração volumétrica).

Loeb [6] em 1954, desenvolvendo um módulo teórico, propôs uma outra expressão relacionando a condutividade térmica de materiais porosos com o seu grau de porosidade:

$$\frac{k_p}{k_s} = 1 - P_c \frac{1 - \frac{4\gamma e \sigma d \bar{T}^3}{k_s}}{1 + \left(\frac{4\gamma e \sigma d \bar{T}^3}{k_s}\right) \left(\frac{1 - P_L}{P_L}\right)} \quad (1.4.3)$$

onde:

k_p = condutividade térmica do material poroso

k_s = condutividade térmica do sólido

P_c = relação área de poros / área total, segundo uma seção transversal perpendicular à direção do fluxo de calor

P_L = relação comprimento de poros / comprimento total segundo a direção do fluxo de calor

γ = fator geométrico que depende da forma e orientação dos poros

e = emissividade dos poros

σ = constante de Stefan-Boltzmann

d = dimensão de um poro na direção do fluxo de calor

T = temperatura absoluta da amostra.

Entretanto, quando a temperatura do material for relativamente baixa, tal que a contribuição devida à radiação, que é dada pelo termo $4\gamma e \sigma d \bar{T}^3$, possa ser desprezada, a equação (1.4.3) toma a forma:

$$k_p = k_s (1 - P_c) \quad (1.4.4)$$

que é chamada equação simplificada de Loeb. Se os poros forem isométricos, $P_c = P$, onde P é a fração volumétrica de poros, e portanto tem-se:

$$k_p = k_s (1 - P) \quad (1.4.5)$$

Em 1954, Francl e Kingery [7] estudaram o efeito de uma porosidade artificial e controladamente introduzida, na condutividade térmica de alumina, grafita e níquel. A porosidade foi obtida furando ou introduzindo partículas esféricas no processo de preparação das amostras, as quais foram posteriormente volatilizadas. Em algumas amostras foram introduzidos poros esféricos e em outras poros cilíndricos. Comparando os resultados obtidos experimentalmente, com aqueles previstos pelos modelos anteriormente desenvolvidos por Eucken, Russell e Loeb, estes pesquisadores verificaram que em temperaturas inferiores a 500°C, o comportamento da condutividade de uma amostra porosa pode ser descrito satisfatoriamente, empregando-se a equação simplificada de Loeb.

Em 1957, Charvat e Kingery [8] fizeram um estudo de cerâmicas de uma única fase, medindo a condutividade térmica de amostras de Al_2O_3 , MgO , TiO_2 e CaF_2 com microestruturas controladas. As condutividades térmicas medidas dos cristais simples e dos agregados policristalinos foram corrigidas para porosidade de zero, utilizando a equação simplificada de Loeb. Concluíram que essa equação simplificada de Loeb é válida apenas para poros isométricos.

Medidas realizadas por Powell [9] em 1954, e por Ross [10] em 1960, em amostras sinterizadas de BeO e UO_2 , mostra

ram que a equação simplificada de Loeb é insatisfatória para corrigir a condutividade térmica em função da porosidade. Melhores resultados foram obtidos com a chamada equação modificada de Loeb, dada por:

$$k_p = k_s (1 - \beta P) \quad (1.4.6)$$

onde:

k_p = condutividade térmica do material poroso

k_s = condutividade térmica do sólido

P = fração volumétrica de poros

β = constante, maior que a unidade e que depende da forma e da distribuição dos poros.

Ross, em seu trabalho, encontrou para as amostras de UO_2 fabricadas por processos convencionais de sinterização e irradiadas, o valor de 2,0 para a constante β .

Tentando obter uma relação mais geral, Biancheria [11], em 1966, considerou um modelo de poro com a forma de um elipsóide. Obteve uma relação para corrigir a condutividade térmica em função da porosidade. Em temperaturas suficientemente baixas onde a transferência de calor por radiação pode ser desprezada, sua relação é dada por:

$$\frac{k_p}{k_s} = \frac{1 - P}{1 + P (\beta - 1)} \quad (1.4.7)$$

onde:

k_p = condutividade térmica do material poroso

k_s = condutividade térmica do sólido

P = fração volumétrica de poros

β = parâmetro relacionado com as dimensões do elipsóide.

Baseando-se na aplicação da equação (1.4.7) aos resultados obtidos por Ross [10], Biancheria recomendou alguns valores de β para baixas porosidades. Esses valores variam de 1,5 a 2,6 para porosidades variando entre 0 e 25%.

Mac Ewan, Stoute e Notley [12], em 1967, verificaram que altos valores de β podem estar presentes com baixas frações volumétricas de poros, o que contraria as expectativas teóricas. Realizaram medidas em amostras de UO_2 não irradiadas, com porosidades variando entre 2 e 5%, e encontraram para β , valores variando de 2,78 a 3,02.

Marino [13], em 1971, utilizando uma equação derivada originalmente por Fricke [14] para determinar a condutividade elétrica de um agregado contendo uma dispersão de elipsóides de condutividade k_1 , distribuídos aleatoriamente numa matriz de condutividade k_2 , obtem a seguinte relação para a condutividade térmica:

$$\frac{k_p}{k_s} = \frac{3(1 - P) - 2 P\gamma S}{3(1 - P) + 2 PS} \quad (1.4.8)$$

onde:

k_p = condutividade térmica do material poroso

k_s = condutividade térmica do sólido

P = fração volumétrica de poros

$\gamma = \frac{k_{\text{poro}}(T)}{k_s(T)}$

S = fator que é função do parâmetro γ e dos semi-eixos do poro.

O efeito de porosidade considerado isoladamente não é, entretanto, suficiente para caracterizar o comportamento da condutividade térmica de um material. No caso específico de ma

teriais cerâmicos, é fundamental, também a inclusão da temperatura nessa caracterização.

Powell [9], em 1954, determinou a condutividade térmica da berila a várias temperaturas, desde 50°C até 500°C. Nessa faixa de temperaturas estudada a condutividade térmica variou aproximadamente com o inverso da temperatura absoluta, e em qualquer temperatura, linearmente com a densidade.

Asamoto, Anselin e Conti [15], em 1969, mediram a condutividade térmica de amostras de UO_2 com várias densidades, entre 800 e 2000°C em atmosfera de argônio. Verificaram que a aplicação das equações de Loeb, Maxwell-Eucken, ou modificações das mesmas, não era satisfatória em função dos resultados obtidos. Propuseram então, a partir de suas medidas, uma equação empírica para expressar a condutividade térmica do UO_2 sinterizado:

$$k = 0,0130 + [T(0,4848 - 0,4465D)]^{-1} \quad (1.4.9)$$

onde:

T = temperatura em °C, e $800^\circ\text{C} \leq T \leq 2000^\circ\text{C}$

D = razão entre a densidade da amostra e a densidade teórica, sendo $0,82 \leq D \leq 0,95$

k = condutividade térmica, em $W/cm^\circ C$.

Em 1970, Craeynest e Stora [16], com o objetivo de encontrar uma lei de correção da condutividade térmica em função da porosidade em materiais combustíveis nucleares, para diversas temperaturas, mediram a difusividade térmica de UO_2 sinterizado e do óxido misto $UO_2/20\% PuO_2$. As medidas foram feitas em amostras com porosidades variando desde 0 até 27,7, num intervalo de temperaturas compreendido entre 50°C e 1000°C. Encon

traram a seguinte lei de correção:

$$k_p = k_s [1 - (2,58 - 0,58 \times 10^{-3}T)P] \quad (1.4.10)$$

onde:

k_p = condutividade térmica do material poroso

k_s = condutividade térmica do sólido

P = fração volumétrica de poros

T = temperatura em °C.

Takahashi e Kikuchi [17], em 1980, estudaram a influência da porosidade na condutividade e difusividade térmicas do Li_2O no intervalo de temperaturas entre 200 e 900°C. As amostras ensaiadas eram obtidas por sinterização, tendo densidades compreendidas entre 70,8 e 93,4% da densidade teórica. A condutividade e a difusividade térmicas foram expressas em função da temperatura pelas equações:

$$k = (A + BT)^{-1} \quad (1.4.11)$$

e

$$\alpha = (A' + B'T)^{-1}$$

onde:

T = temperatura absoluta

A, B, A', B' = constantes.

Em 1981, Chien, Lee e Ko [18], mediram a condutividade térmica de tijolos comerciais sílico-aluminosos e de alta alumina, desde a temperatura ambiente até 1200°C. Concluíram que a condutividade térmica dos tijolos sílico-aluminosos, contendo 44 a 48% de Al_2O_3 , aumenta quase que linearmente com o aumento da temperatura. Essa dependência da condutividade com a

temperatura possivelmente é devida a natureza vítrea dos agregados. Já para os tijolos de alta alumina, contendo 60 a 80% de Al_2O_3 , a condutividade térmica decresce com o aumento da temperatura até aproximadamente $500^\circ C$; acima de $500^\circ C$ ela aumenta suavemente, acreditando-se que isso seja devido a transferência de calor por radiação através dos poros grandes.

Outros trabalhos revelam uma preocupação em investigar outros fatores, além de porosidade e de temperatura, que possam influir na condutividade térmica de um material cerâmico.

Assim, Kingery e McQuarrie [2], em 1954, fizeram um estudo de diversos fatores que também afetam a condutividade térmica de materiais cerâmicos sinterizados: natureza cristalina, impurezas, imperfeições na rede, contornos de grãos, etc.

Em 1979, Buykx [19] fez um estudo do efeito da microestrutura e de microtrincas na condutividade térmica do $UO_2-U_3O_8$. Verificou que em algumas amostras houve a formação de vazios, ou seja, poros intragranulares e microtrincas nos contornos de grãos. As microestruturas foram analisadas quantitativamente e os resultados foram utilizados no cálculo da condutividade térmica a partir de modelos teóricos. Determinou também experimentalmente a condutividade térmica das amostras. Concluiu que a fase vazia formada tem sobre a condutividade térmica, um efeito que é adicional e maior que aquele da porosidade de sinterização.

Alguns pesquisadores se preocupam também com a técnica experimental utilizada na medida da condutividade térmica.

Bucknam, Bentsen, Makosey, Angell e Hasselman [20], em 1983, mediram a condutividade térmica de uma série de materiais refratários utilizando três métodos diferentes (pulso de

energia, calorimétrico e fio quente), e fizeram comparações.

Entretanto, em várias aplicações, os materiais cerâmicos refratários moldados podem ser substituídos, com vantagens, por conformações monolíticas. Entre os materiais que podem ser utilizados, nestas substituições, está o concreto refratário. A pesquisa bibliográfica realizada para o presente trabalho mostrou uma completa e absoluta escassez de dados, ou mesmo de estudos relacionados com as propriedades térmicas desse material.

Os poucos resultados encontrados, entretanto, não se referem especificamente ao concreto refratário, mas a materiais com características apenas aproximadamente semelhantes, como é o caso de argamassas ou de concretos com cimento Portland.

Em 1980, Davis, Moore e Downs [21] fizeram algumas medidas de condutividade térmica em argamassas. Esses pesquisadores não especificaram, entretanto, nem o tipo e nem a composição dessa argamassa; o seu objetivo não era propriamente o de estudar a condutividade térmica do material, mas sim o de utilizar esse material para fazer uma comparação entre duas técnicas (calorimétrico e fio quente) experimentais de medida. Os resultados apresentados por eles não permitem, entretanto, que se chegue a nenhuma conclusão no que diz respeito ao comportamento das propriedades térmicas dessas argamassas.

A condutividade térmica do concreto feito com cimento Portland, conforme Lea [22], deve variar com a densidade, com o tipo de agregado, e com o teor de água. Para concretos secos com densidades compreendidas entre 2240 e 2560 Kg/m³ a condutividade térmica deve variar de 1,44 a 3,60 W/mK.

Segundo Robson [23], acredita-se que a condutividade térmica do concreto refratário deve ser substancialmente a mes

ma do que aquela do concreto similar feito com cimento Portland.

Assim, a condutividade térmica do concreto refratário feito com os agregados mais densos, em geral, deve apresentar o mesmo comportamento que a condutividade térmica do agregado. Na maioria dos casos a condutividade do concreto deve aumentar com o aumento da temperatura, mas com alguns agregados é reduzida a altas temperaturas. A condutividade dos concretos refratários isolantes leves deve depender menos da natureza do agregado, e mais da densidade obtida após a queima.

Tendo em vista tanto a escassez de resultados sobre as propriedades térmicas do concreto refratário, como a sua importância, é, então, proposta, neste trabalho, uma verificação experimental e um estudo da propriedade térmica que estabelece, nas condições de trabalho, os níveis de temperatura no material: a sua condutividade térmica. Para isso é necessária a escolha de uma técnica experimental de medida da condutividade térmica; a técnica escolhida neste trabalho é o método do fio quente. Uma revisão onde se faz uma análise detalhada desta técnica experimental, mostrando a sua evolução, desde o primeiro arranjo experimental proposto, até os sistemas automatizados existentes nos dias atuais, está apresentada no capítulo 3.

1.5. Formulação e Objetivos do Trabalho

Como se depreende do exposto no item anterior, os poucos dados existentes, a respeito da condutividade térmica de concretos refratários, não representam ainda um conjunto com significado prático ou tecnológico. Essa inexistência de resultados significativos motivou a realização deste trabalho, onde é feito um estudo sistemático e detalhado do comportamento da condutividade térmica do concreto refratário em função da tempe

ratura, desde a temperatura ambiente até 1000°C, levando em consideração os efeitos dos principais fatores que nela influem.

Assim sendo, é feita uma investigação aprofundada do efeito do teor de água sobre a condutividade térmica do concreto, na região de temperaturas onde se verifique a presença de água no material. Uma vez determinada experimentalmente a influência da umidade na sua condutividade térmica, é desenvolvido e formulado um modelo que, explicando qualitativa e quantitativamente esse comportamento, é capaz de possibilitar previsões teóricas, confiáveis. São estudadas amostras com diferentes densidades, o que corresponde a diferentes porosidades, de modo a permitir, também, uma avaliação da aplicabilidade dos modelos teóricos ou empíricos, desenvolvidos, em princípio, para materiais cerâmicos sinterizados, ao caso do concreto refratário. Essas amostras são preparadas utilizando-se uma chamota aluminosa, com três faixas granulométricas diferentes, porém com a mesma composição química, um cimento aluminoso e água.

A técnica experimental empregada é o método do fio quente paralelo. O procedimento de cálculo utilizado é um método de regressão não linear, com ajuste por mínimos quadrados; a utilização desse procedimento, no cálculo da condutividade térmica a partir do transiente de temperatura registrado experimentalmente, mostra-se extremamente mais vantajosa do que as técnicas de cálculo empregadas até o presente momento. Devido a inexistência de dados na literatura sobre o calor específico desse material, é feito, no procedimento de cálculo, um duplo ajuste, obtendo-se simultaneamente, a partir do mesmo transiente térmico, a condutividade térmica e o calor específico do material.

Assim sendo, resumidamente, são dois os objetivos bãsicos deste trabalho:

- 1º) Implantar no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, um sistema que permita a determinação experimental da condutividade térmica de materiais cerâmicos, refratários densos e isolantes, desde a temperatura ambiente até altas temperaturas, utilizando a técnica de fio quente;
- 2º) Investigar com o arranjo experimental montado, os efeitos de teor de água e porosidade, para diferentes temperaturas, na condutividade térmica do material cerâmico concreto refratário. Esta investigação é altamente importante, uma vez que o comportamento térmico do concreto refratário em sua primeira utilização é bastante diferente daquele após a primeira queima. A não avaliação deste comportamento temporário do concreto refratário pode levar a sérios danos nos equipamentos, com os consequentes prejuízos materiais e financeiros.

A motivação para o estabelecimento do primeiro dos objetivos citados foi a constatação da inexistência, no Brasil, da disponibilidade de um sistema capaz de medir a condutividade térmica de materiais refratários e isolantes, em temperaturas abaixo de 200°C. Os métodos calorimétricos, em geral utilizados, não podem ser empregados para medidas nessas temperaturas, devido ao pequeno gradiente térmico que é produzido nesses materiais. Além disso, para a consecução de parte do segundo objetivo (efeitos de teor de água) é absolutamente necessária a implantação de um sistema de medida não estacionário, capaz de medir a condutividade térmica em temperaturas inferiores a 200°C. O método do fio quente paralelo satisfaz plenamente essas condições, e por isso foi o escolhido para o desenvolvimento da parte experimental deste trabalho.

como concretos refratários isolantes.

O concreto refratário, em relação aos refratários convencionais, apresenta como principais vantagens uma condutividade térmica da ordem de 1/2 a 1/3 daquela de um refratário calcinado, permitindo revestimentos mais finos, ou melhoria da eficiência térmica, e uma boa resistência ao choque térmico.

O concreto refratário tem inúmeras aplicações em engenharia. Em muitas delas ele é utilizado com objetivos estruturais. Muitas vezes, essa escolha é feita quando se deseja uma estrutura onde seja necessário um endurecimento rápido, com um correspondente desenvolvimento rápido de resistência mecânica. Outras vezes, a opção pelo concreto refratário, em estruturas, é feita devido a sua maior resistência ao ataque químico, em relação ao concreto com cimento Portland comum. Em outras aplicações ele é utilizado como revestimento refratário, para regime de trabalho em altas temperaturas.

No campo da engenharia nuclear, podem ser citadas três aplicações |23|:

1. Blindagem de Neutrons Rápidos

O concreto refratário tem vantagens em relação ao concreto de cimento Portland comum, para aplicação em blindagens de reatores nucleares, porque ele retém uma quantidade maior de água combinada em temperaturas moderadamente altas. Sendo maior a quantidade de água retida, o conteúdo de hidrogênio é maior, melhorando assim a blindagem de neutrons rápidos. Este efeito pode ainda ser aumentado pela utilização de agregados hidratados como serpentina ou colemanita.

2. Blindagem Térmica

A utilização de agregados refratários convenientes ,

2. O MATERIAL CERÂMICO CONCRETO REFRAATÁRIO

2.1. Considerações Gerais e suas Aplicações em Engenharia Nuclear

O concreto refratário é um material cerâmico obtido pela mistura de agregados refratários de distribuição granulométrica definida, cimento refratário e água. A mistura seca do cimento e dos agregados é comumente chamada de argamassa refratária.

O concreto refratário pode ser submetido às condições de trabalho tão logo ele tenha obtido suficiente endurecimento, isto é, não é necessário queimá-lo previamente; se isto for feito a água livre e a água combinada com o cimento serão eliminadas.

Os agregados tipicamente utilizados na produção de concretos refratários são [24]:

1. Agregados Densos (para concretos densos): chamota (25 a 65% em Al_2O_3), mulita (65 a 75% em Al_2O_3), bauxito calcinado (75 a 90% em Al_2O_3), cõrindom marrom (95 a 97% em Al_2O_3), cõrindom branco (99,5% no mínimo em Al_2O_3), cromita, cromo-magnesita, carbeto de silício e outros.

2. Agregados leves (para concretos isolantes): alumina globular, vermiculita, diatomito, argila expandida, perlita e outros.

Os concretos refratários feitos com certos agregados leves podem ser empregados em temperaturas suficientemente altas, e devido a sua maior porosidade, eles possuem excelentes propriedades de isolamento térmica. Esses concretos, com densidades após queimado, variando entre 480 e 1600 Kg/m^3 , podem ser classificados como concretos isolantes de alta temperatura, ou

produz concretos que são adequados para serem utilizados em temperaturas elevadas. Assim nos reatores refrigerados a gás, onde o vaso de pressão e a blindagem de concreto formam uma única unidade, o concreto refratário pode ser usado como uma camada de revestimento na face quente. A refratariedade do concreto pode ainda ser útil na blindagem de neutrons térmicos, utilizando-se como um dos agregados a diatomita borada. O concreto refratário pode, ainda, também ser produzido com alguns agregados mais pesados, como basalto, bolinhas de chumbo, barita ou fósforo ferroso, para aumentar a sua capacidade de atenuação de radiação gama.

3. Revestimento Interno de Dutos

Uma outra aplicação do concreto refratário em engenharia nuclear, é a sua utilização na construção de dutos para sistemas que acoplam reatores a gás de alta temperatura (Reatores HTR), com processos industriais, e nos quais os gases (em geral, gás Hélio) saem do núcleo do reator a uma temperatura de aproximadamente 950°C.

Para facilitar a compreensão do comportamento do concreto refratário em função da temperatura, é feito a seguir um estudo sucinto de um de seus elementos constituintes, o cimento refratário.

2.2. Cimento Refratário

A. Introdução

O cimento pode ser definido como uma substância adesiva capaz de unir fragmentos ou massas de um material sólido formando um bloco compacto [22]. Os cimentos cerâmicos são, principalmente, inorgânicos e podem ser divididos em três tipos bá

sicos: cimento de pega hidráulica, de pega ao ar e de pega química |25|.

Os tipos mais importantes de cimentos de pega hidráulica são o Portland, o aluminato de cálcio, o silicato de cálcio natural e as combinações destes. O mecanismo de ligação deste tipo de cimento é conhecido como hidratação, que ocorre quando a água é adicionada ao pó seco de cimento.

Os cimentos de pega ao ar dependem da perda de umidade do cimento para se obter a ação de cimentação, e os cimentos de pega química abrangem uma ampla área de reações, usualmente reações ácida-alcalina.

Os cimentos hidráulicos, contêm vários compostos anidros que reagem com a água formando compostos hidratados. A relação água-cimento é da maior importância para este tipo de cimento.

Os cimentos de aluminato de cálcio são os mais importantes cimentos de pega hidráulica usados como ligantes em concretos refratários, porque eles desenvolvem alta resistência dentro de 6 a 24 horas.

Com o objetivo de simplificar a discussão dos compostos químicos presentes no cimento de aluminato de cálcio, é usual o emprego das seguintes abreviações |26|:

C = CaO	F = Fe ₂ O ₃	N = Na ₂ O	P = P ₂ O ₅
A = Al ₂ O ₃	M = MgO	K = K ₂ O	F = FeO
S = SiO ₂	H = H ₂ O	L = Li ₂ O	T = TiO ₂

Portanto, a notação CA representa CaO.Al₂O₃ ou seja o mono-aluminato de cálcio, CA₂ é a abreviação do CaO.2Al₂O₃, o dialuminato de cálcio, e assim por diante.

B. Composição

O monoaluminato de cálcio é a principal fase presente nos cimentos de aluminato de cálcio. As demais fases mineralógicas que podem estar presentes nesses cimentos são: dialuminato de cálcio, heptaluminato de cálcio, larnita, ghelenita, pleocroita e alumina alfa.

- . Monoaluminato de cálcio - sua fórmula estequiométrica é $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (CA). É o mais importante composto presente num cimento de aluminato de cálcio. É o principal responsável pela hidratação deste tipo de cimento, desenvolvendo boa resistência mecânica em pouco tempo. Sua densidade teórica é 2980 Kg/m^3 .
- . Dialuminato de cálcio - sua fórmula estequiométrica é $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (CA₂). Esta fase tem comportamento distinto do CA. Reage mais lentamente com a água em temperaturas ordinárias. Assim sendo o tempo de pega é lento, havendo portanto demora no desenvolvimento de boa resistência. Sua densidade teórica é 2900 Kg/m^3 .
- . Heptaluminato de cálcio - sua fórmula é $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C₁₂A₇). É encontrado em pequenas proporções nos cimentos de aluminato de cálcio. Este composto se hidrata muito rapidamente e por isso sua presença nos cimentos de aluminato de cálcio deve ser mantida nos níveis mais baixos possíveis, para que seja evitado um endurecimento prematuro do cimento, prejudicando a resistência mecânica final.
- . Larnita - sua fórmula é $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C₂S). Esta fase se forma como produto inicial das reações no estado sólido entre cálcia e sílica. Ela se hidrata de forma relativamente lenta, de tal maneira que não contribui para o desenvolvimen

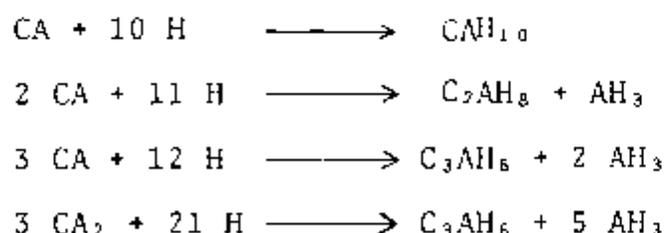
to rápido de uma boa resistência do concreto. Esta fase aparece de preferência nos cimentos que contêm menos do que 5% de SiO_2 .

- . Ghelenita - sua fórmula é $6\text{CaO}.4\text{Al}_2\text{O}_3.\text{MgO}.\text{SiO}_2$ ($\text{C}_6\text{A}_4\text{MS}$). Esta fase aparece nos cimentos onde o teor de SiO_2 é maior do que 5%. Sua reação com a água é extremamente lenta, e seus teores nos cimentos de aluminato de cálcio devem ser os mais baixos possíveis.

Os cimentos de aluminato de cálcio impuros, podem conter ainda outros compostos, mas de menor importância.

C. Hidratação e Desidratação

Quando se mistura água com cimento de aluminato de cálcio, as fases do cimento reagem exotermicamente com a água, formando quatro fases hidratadas: CAH_{10} , C_2AH_8 , C_3AH_6 e AH_3 . As reações de hidratação são [27]:



As quantidades relativas das fases formadas na hidratação dependem da temperatura, da umidade relativa e da atmosfera ambiente.

A Tabela 2.1 mostra os produtos de hidratação do cimento de aluminato de cálcio, desenvolvidos após a cura.

Tabela 2.1. Efeito da temperatura na hidratação dos cimentos de aluminato de cálcio.

Temperatura de Cura (°C)	Produtos de Hidratação
< 21	CAH_{10} + Al_2O_3 gel
21-35	C_2AH_8 + AH_3 gel
> 35	C_3AH_6 + AH_3 cristalina

A Figura 2.1 mostra as quantidades relativas de produtos de hidratação obtidos em função da temperatura de cura, para uma argamassa de cimento de aluminato de cálcio [28]. A mistura foi feita a 22 - 24°C, e curada durante 24 horas em ambiente com 90% de umidade relativa. Os resultados foram obtidos por difração de raios-x.

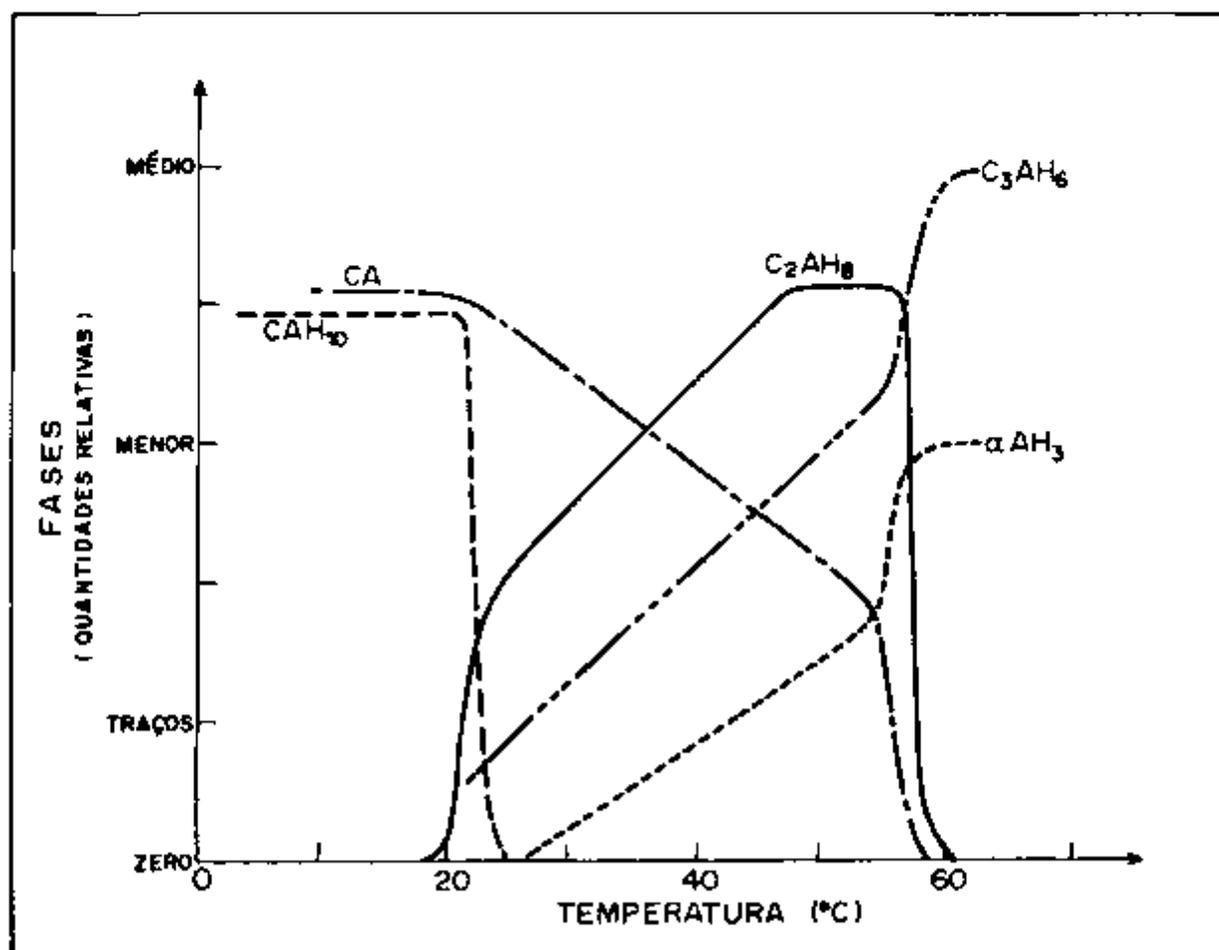


Figura 2.1. Análise de raios-x em concreto de cimento de aluminato de cálcio.

Após secagem a 110°C , as únicas fases presentes são o C_3AH_6 e o AH_3 .

Com o aquecimento as fases hidratadas presentes no concreto se desidratam, influenciando nas propriedades desse material. Como o mecanismo de perda de água de cada fase é singular, justifica-se uma análise do processo de desidratação de cada uma dessas fases isoladamente.

. Aluminato de cálcio decahidratado (CAH_{10}). A desidratação desta fase com o aquecimento é progressiva, sem picos de perda d'água. A 600°C toda água já está eliminada, resultando na formação do CA. A Figura 2.2 ilustra este processo.

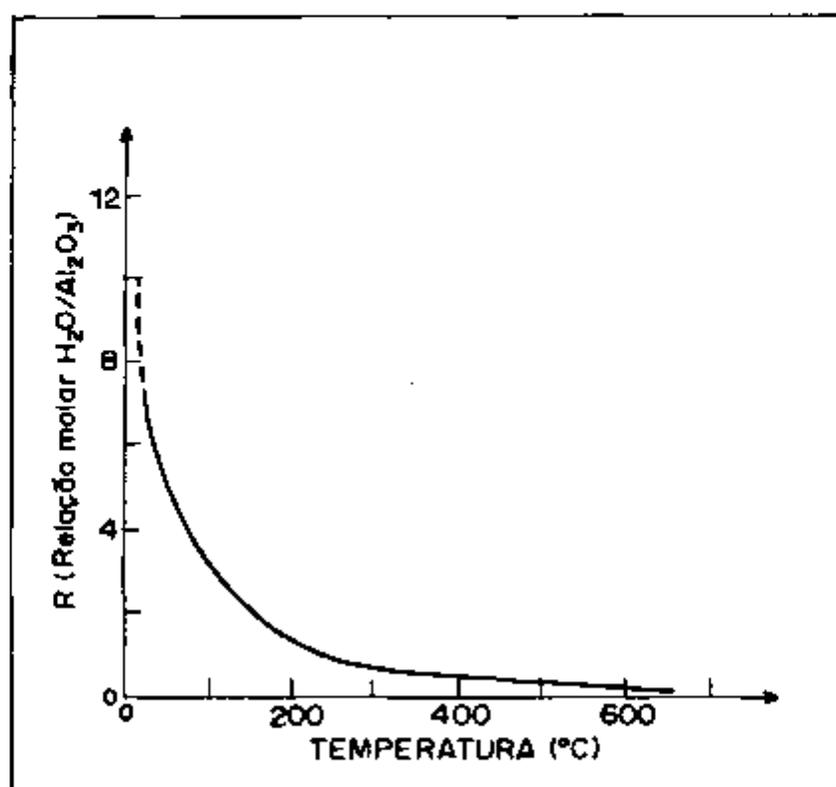


Figura 2.2. Curva de desidratação do CAH_{10} .

É uma fase instável, que se transforma gradativamente em função do tempo, aquecimento, ou ambos os fatores, em C_3AH_6 .

. Aluminato dicálcico octohidratado (C_2AH_8). Esta fase quando aquecida se desidrata gradativamente, não apresentando pontos definidos de perda de água, transformando-se primeiro em C, $C_{12}A_7$ e AH_3 e depois em CA e A [27]. A Figura 2.3 mostra a curva de desidratação do C_2AH_8 .

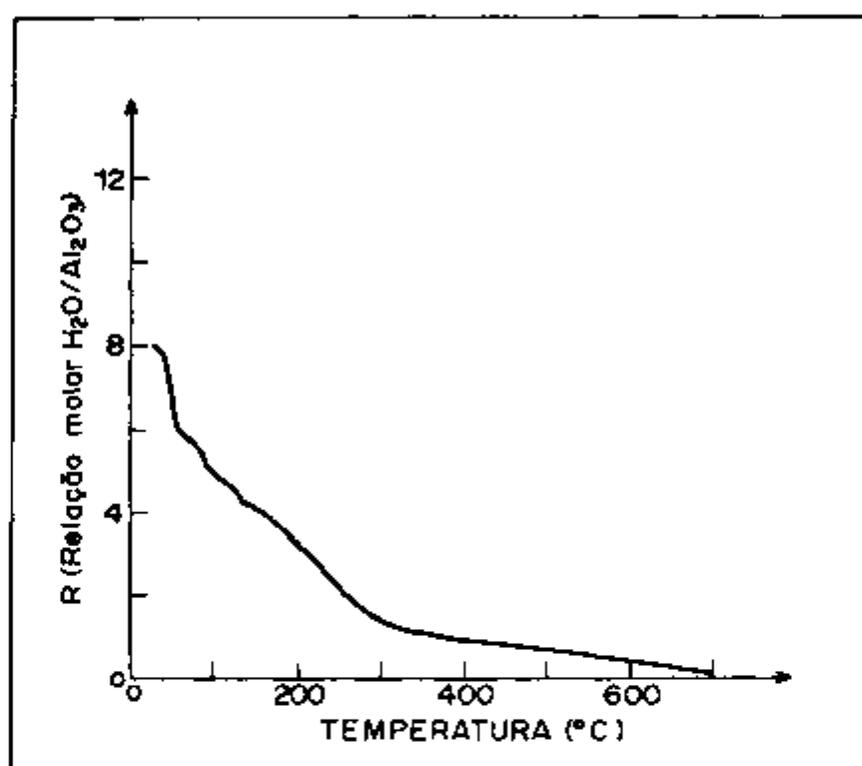


Figura 2.3. Curva de desidratação do C_2AH_8 .

. Aluminato tricálcico hexahidratado (C_3AH_6). É a única fase cristalina hidratada estável. A curva de desidratação térmica não mostra perda d'água apreciável abaixo de $275^{\circ}C$, quando 4,5 moléculas de água são liberadas deixando um sólido de composição $C_3AH_{1,5}$. Com o aquecimento, o C_3AH_6 se transforma em C, $C_{12}A_7$ e AH_3 e finalmente em CA e A [27]. A Figura 2.4 mostra a curva de desidratação do C_3AH_6 .

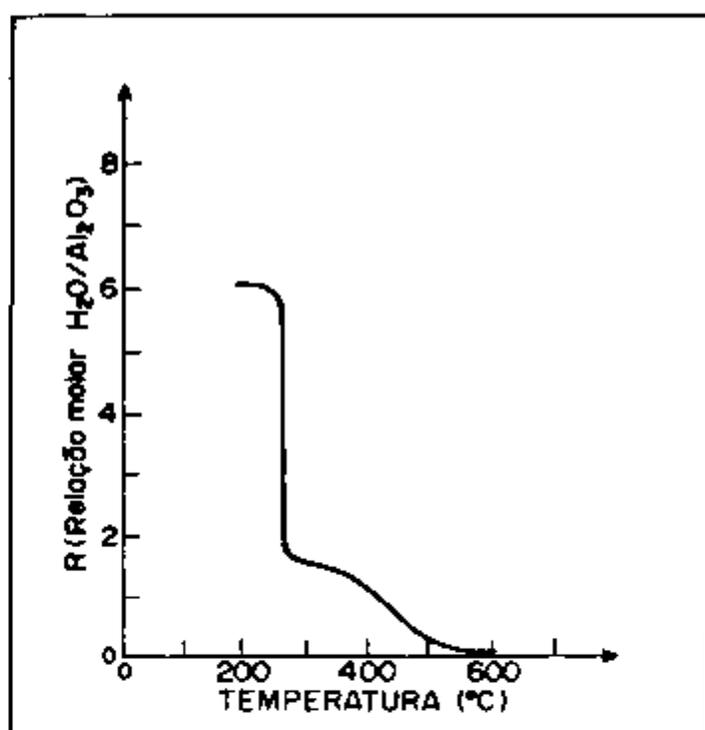


Figura 2.4. Curva de desidratação do C_3AH_6 .

. Trihidrato de alumina (AH_3). Esta fase pode ter vários graus de estabilidade, correspondentes às seguintes formas: gel de alumina, bohemita, bayerita e gibsitita [27].

3. O MÉTODO DO FIO QUENTE

3.1. Considerações Gerais

O método do fio quente foi utilizado pela primeira vez por Haupin [29] em 1960, na determinação da condutividade térmica de materiais cerâmicos, e seu trabalho formou a base de todas as variantes do método utilizadas hoje em todo o mundo.

Esse método recebeu aceitação limitada no passado, tornando-se recentemente mais popular. É um método bastante usado na França, Japão e Alemanha e pouco utilizado nos Estados Unidos. O método do fio quente é bastante adequado às necessidades da indústria cerâmica, devido às dimensões dos corpos de prova utilizados nos ensaios. É uma técnica experimental com a qual é possível medir condutividades térmicas até aproximadamente o valor de 25 W/mK, o que cobre a maioria dos produtos refratários industriais, como mostra a Figura 3.1. [30].

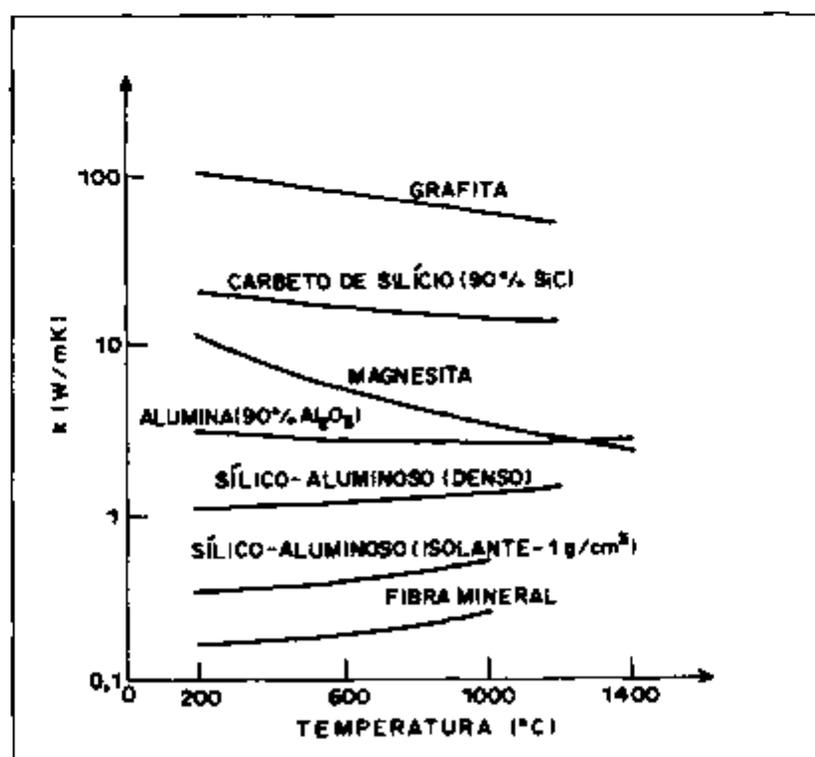


Figura 3.1. Condutividade térmica de diferentes materiais refratários.

O método do fio quente, entretanto, não é utilizado, até o momento, para se medir a condutividade térmica de materiais que conduzem eletricidade.

3.2. Fundamentos Teóricos do Método

Para uma análise analítica do método, o fio quente é assumido ser uma fonte de calor ideal, infinitamente fina e longa, a qual é circundada até o infinito pelo material cuja condutividade térmica pretende-se determinar. Ao passar uma corrente elétrica constante através do fio, uma quantidade constante de calor, por unidade de tempo e por unidade de comprimento é liberada pelo fio, e vai se propagar através do material.

Se o material é isotrópico, a condutividade térmica é a mesma em qualquer direção. O aumento de temperatura T , no instante t , na origem do sistema de coordenadas num sólido infinito, devido a uma quantidade de calor q que é instantaneamente gerada no tempo $t = 0$, no ponto (x, y, z) , é dado pela equação [31]:

$$T = \frac{q}{8\rho c(\pi\alpha t)^{3/2}} \exp\left\{-\frac{x^2+y^2+z^2}{4\alpha t}\right\} \quad (3.2.1)$$

onde:

α = difusividade térmica do material, que é dada por

$$\alpha = \frac{k}{\rho c} \quad (3.2.2)$$

k = condutividade térmica

ρ = densidade

c = calor específico.

Para uma fonte linear instantânea de calor, se uma quantidade de calor $Q'dz$ é instantaneamente gerada, no instante $t = 0$, em

todos os pontos sobre uma linha infinita paralela ao eixo z e passando pelo ponto $(x,y,0)$, o aumento de temperatura na origem, é obtido substituindo q na equação (3.2.1) por $Q'dz$ e integrando com respeito a z , obtendo-se [31]:

$$T = \frac{Q'}{4\pi kt} \exp \left\{ -\frac{x^2+y^2}{4\alpha t} \right\} \quad (3.2.3)$$

Finalmente, o aumento de temperatura, na origem, resultante de uma fonte linear, que gera a partir do instante $t = 0$, uma quantidade de calor Qdt em todos os pontos da mesma linha, é dado substituindo Q' na equação (3.2.3) por Qdt e integrando com respeito a t , obtendo-se [31]:

$$T = \frac{Q}{4\pi k} \int_{r^2/4\alpha t}^{\infty} \frac{e^{-u}}{u} du = \frac{Q}{4\pi k} \left[-\text{Ei} \left(-\frac{r^2}{4\alpha t} \right) \right] \quad (3.2.4)$$

onde:

$$r^2 = x^2 + y^2$$

A função $-\text{Ei}(-x)$ é chamada função exponencial integral, e é definida por:

$$-\text{Ei}(-x) = \int_x^{\infty} \frac{e^{-t}}{t} dt \quad (3.2.5)$$

Costuma-se também definir:

$$-\text{Ei}(-x) = \text{E}_1(x) \quad (3.2.6)$$

Para cálculos numéricos a função exponencial integral pode ser aproximada por uma série de potências. Esta série é dada por [32]:

$$-Ei(-x) = E_1(x) = -\gamma - \ln x - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n x^n}{n n!}, \text{ desde que}$$

$$|\arg x| < \pi \quad (3.2.7)$$

onde:

$$\gamma = 0,5772156649 \dots \text{ (constante de Euler)}$$

$$\arg x = \arctan (x_2/x_1) = \theta, \text{ sendo } x = x_1 + ix_2.$$

O gráfico de T em função de t aumenta monotonicamente. A inclinação dT/dt aumenta de zero em $t = 0$, até um máximo de $\frac{Q}{\pi r^2 e^{\rho c}}$ em $t = \frac{r^2}{4\alpha}$ (ponto de inflexão de T), decrescendo a seguir.

Se a expressão $\frac{r^2}{4\alpha t}$ é zero, então obtém-se, a partir da equação (3.2.4), após uma transformação para diferenças finitas, a equação:

$$k = \frac{q'}{4\pi} \frac{\ln(t_2/t_1)}{T_2 - T_1} \quad (3.2.8)$$

onde:

q' = densidade linear de potência

T_1 = temperatura da fonte no instante t_1

T_2 = temperatura da fonte no instante t_2 .

Na prática, a fonte teórica linear é aproximada por uma resistência elétrica fina, e o sólido infinito é substituído por uma amostra finita. A diferença entre as curvas tempera

tura versus tempo, teórica e real, quando se utiliza um dos quatro possíveis arranjos experimentais deste método é mostrada na Figura 3.2.

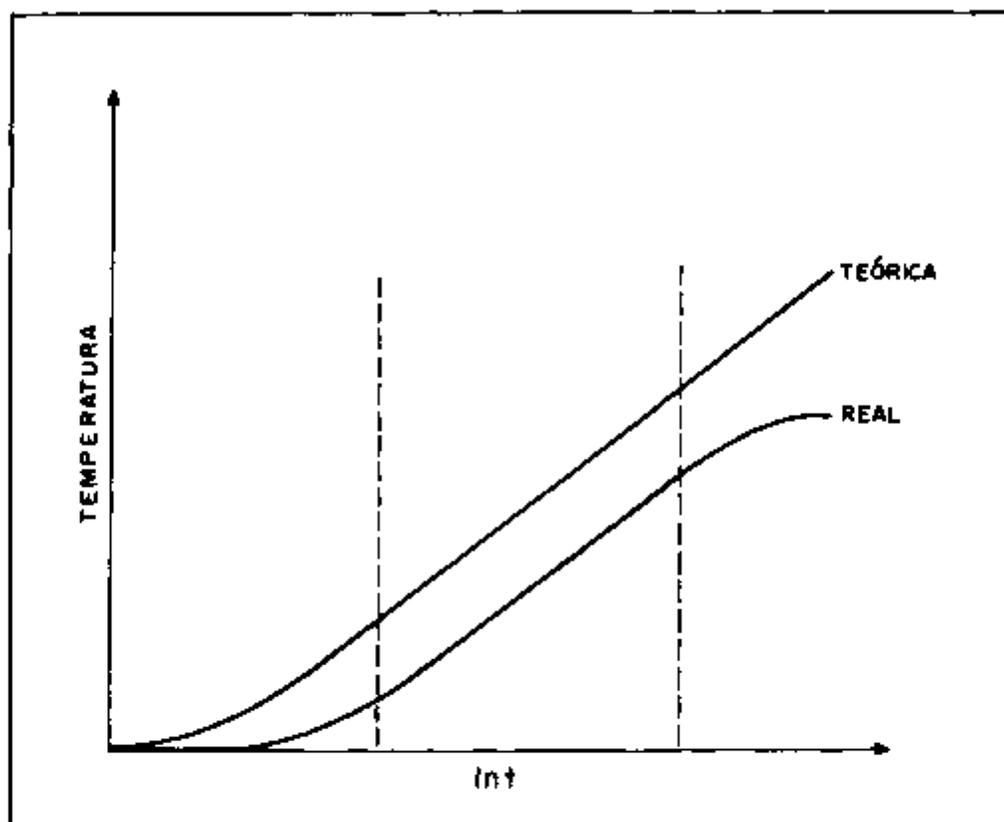


Figura 3.2. Curvas temperatura versus tempo.

A diferença entre as curvas real e teórica em seu trecho inicial, é devida à resistência de contato entre o fio quente e a amostra e à inércia térmica do material, enquanto que a diferença no trecho final é consequência do tamanho finito da amostra. A região intermediária, onde as curvas real e teórica exibem o mesmo comportamento define os limites de tempo que devem ser considerados na medida da condutividade térmica pela técnica de fio quente. Assim, o tempo máximo de medida decresce com o aumento da condutividade térmica do material a ser ensaiado. Este fato implica em uma outra limitação à aplicação deste

método para materiais metálicos, que tendo alta condutividade térmica, reduziriam drasticamente o tempo máximo de medida.

Alguns cuidados devem ser tomados ao se trabalhar com o método do fio quente, para assegurar resultados precisos e consistentes:

1. Utilizar uma resistência elétrica que se aproxime o máximo possível da fonte de calor teórica.
2. Assegurar o melhor contato possível entre a amostra e o fio quente.
3. Não considerar, para efeito de cálculo, o trecho inicial da curva, eliminando assim os efeitos de contato térmico entre a resistência elétrica e o material da amostra.
4. Limitar o tempo de ensaio para assegurar que o tamanho finito da amostra não afete as temperaturas medidas.

3.3. Variações do Método de Fio Quente: Arranjos Experimentais

No arranjo inicial, descrito por Haupin, um termopar é utilizado como fio quente e sensor de temperatura ao mesmo tempo, tendo uma de suas junções colocada no centro da amostra. A outra junção do termopar é colocada numa garrafa de Dewar contendo gelo fundente, que é utilizada como fonte de referência de temperatura. O fio é aquecido por corrente alternada, e um filtro é utilizado para bloquear a corrente alternada no circuito de medida da temperatura, permitindo, assim, medir a força eletromotriz gerada no termopar, com o auxílio de um voltímetro. A Figura 3.3 mostra o arranjo experimental descrito.

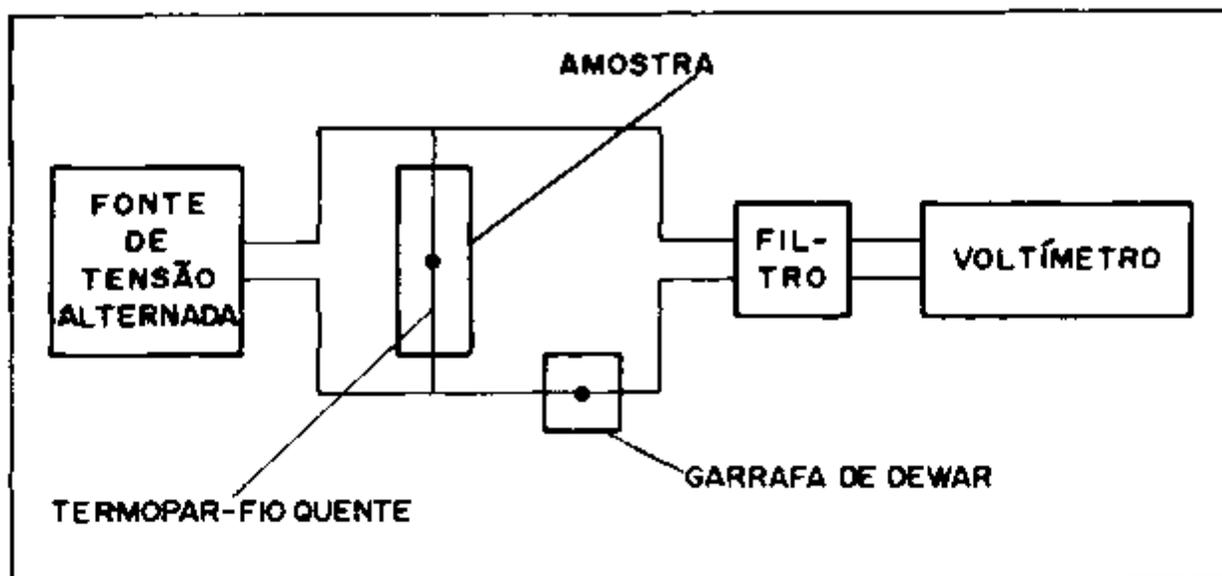


Figura 3.3. Arranjo experimental de Haupin.

Hoje são conhecidas quatro variações do chamado método de fio quente. Em todas elas são sempre necessários dois corpos de prova, com dimensões aproximadas de 230 mm x 114 mm x 65 mm. A diferença básica entre essas variações é o método de medir a temperatura, sendo os demais procedimentos experimentais, aproximadamente os mesmos.

a. Técnica Padrão de Fio Quente (Cruz de Medição)

Esta técnica foi desenvolvida por Mittenbühler [33]. É aplicada a materiais com densidade superior a 500 Kg/m^3 , sendo adequada para materiais cuja condutividade térmica seja inferior a $2,0 \text{ W/mK}$, e cuja difusividade térmica seja inferior a $8,333 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$. Nesta técnica, uma junção do termopar é soldada no meio do fio quente. A variação da temperatura no fio, que é função da condutividade térmica do material, é medida em função do tempo [34].

No caso de materiais densos, são usinadas em uma das

faces de uma das amostras duas ranhuras ortogonais para receber a cruz de medição, e uma ranhura em V para receber a junção de referência do termopar. A profundidade desses sulcos deve corresponder aproximadamente ao diâmetro dos fios a serem aí inseridos. A cruz de medição é formada pelo fio quente e pelo termopar, que tem uma de suas junções soldada perpendicularmente ao fio. A junção de referência do termopar é colocada a cerca de 10 mm da extremidade do tijolo. Após a colocação desses fios, os sulcos são preenchidos com uma massa feita com pó do mesmo tijolo, misturado com 2% de dextrina. Sobre este tijolo é então colocado o segundo corpo de prova. As superfícies dos dois tijolos devem ser bem polidas, para proporcionar o melhor contato térmico possível. A Figura 3.4 mostra um diagrama esquemático da técnica descrita.

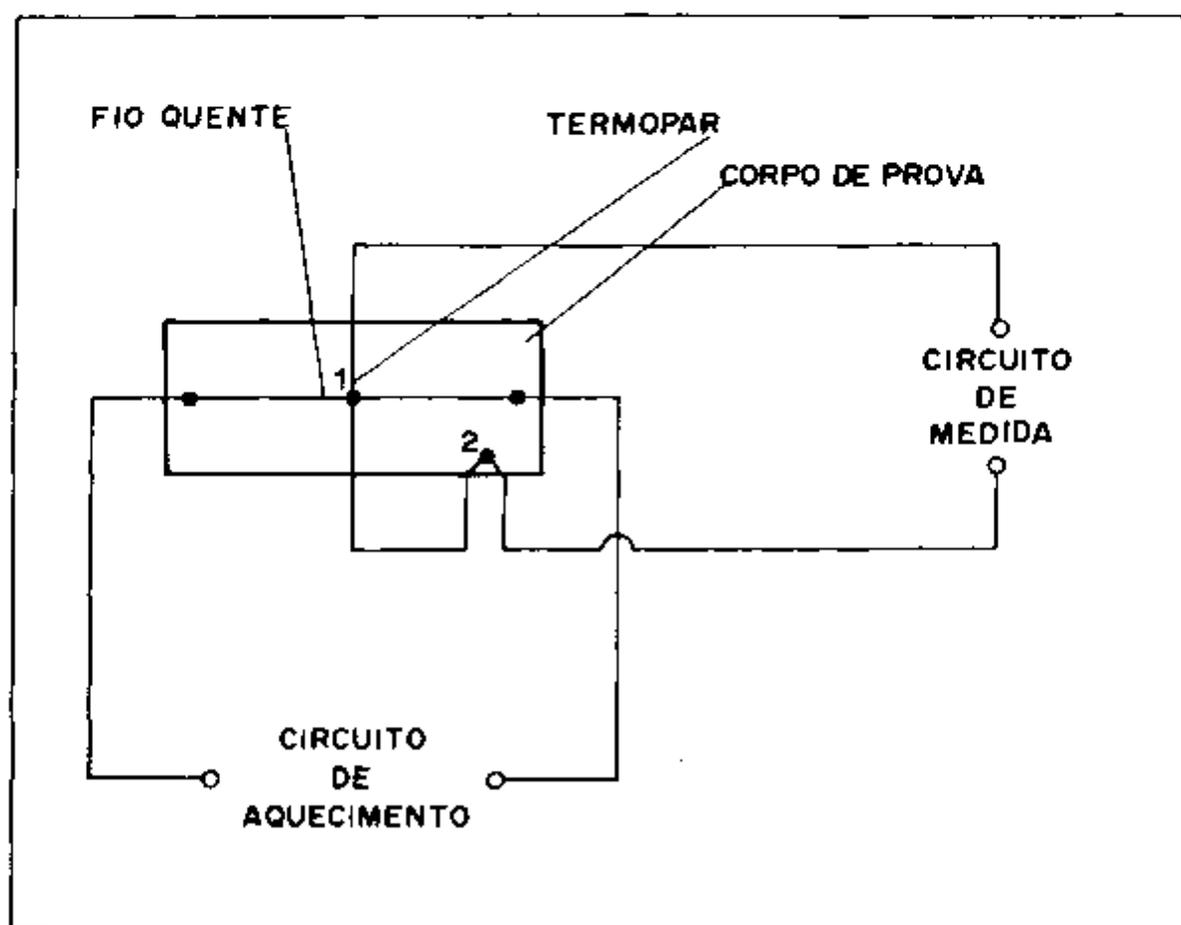


Figura 3.4. Técnica padrão de fio quente.

Esta técnica foi normalizada em 1976 [35]. A condutividade térmica é calculada a partir da equação:

$$k = \frac{q'}{4\pi} \frac{\ln(t_2/t_1)}{T_2 - T_1} \quad (3.3.1)$$

onde:

k = condutividade térmica do material (W/mK)

q' = densidade linear de potência (W/m)

t_1, t_2 = tempos contados a partir do início da liberação de calor (s)

T_1, T_2 = excessos de temperatura no fio quente nos tempos t_1 e t_2 , respectivamente, em relação à temperatura de referência (K).

A densidade de potência q' é dada por:

$$q' = \frac{V^2}{RL} \quad (3.3.2)$$

ou

$$q' = \frac{KI^2}{L} \quad (3.3.3)$$

ou ainda

$$q' = \frac{VI}{L} \quad (3.3.4)$$

onde:

V = tensão nos terminais do fio quente (V)

R = resistência elétrica do fio (Ω)

L = comprimento do fio (m)

I = intensidade da corrente que passa pelo fio (A).

b. Técnica de Resistência de Fio Quente

Nesta técnica, descrita por Morrow [36], a variação da resistência do fio quente devida ao aquecimento, é utilizada para medir a temperatura. Uma ponte de Kelvin é empregada para a medida de resistência do fio e, por consequência, da temperatura. A Figura 3.5 mostra um diagrama do arranjo experimental.

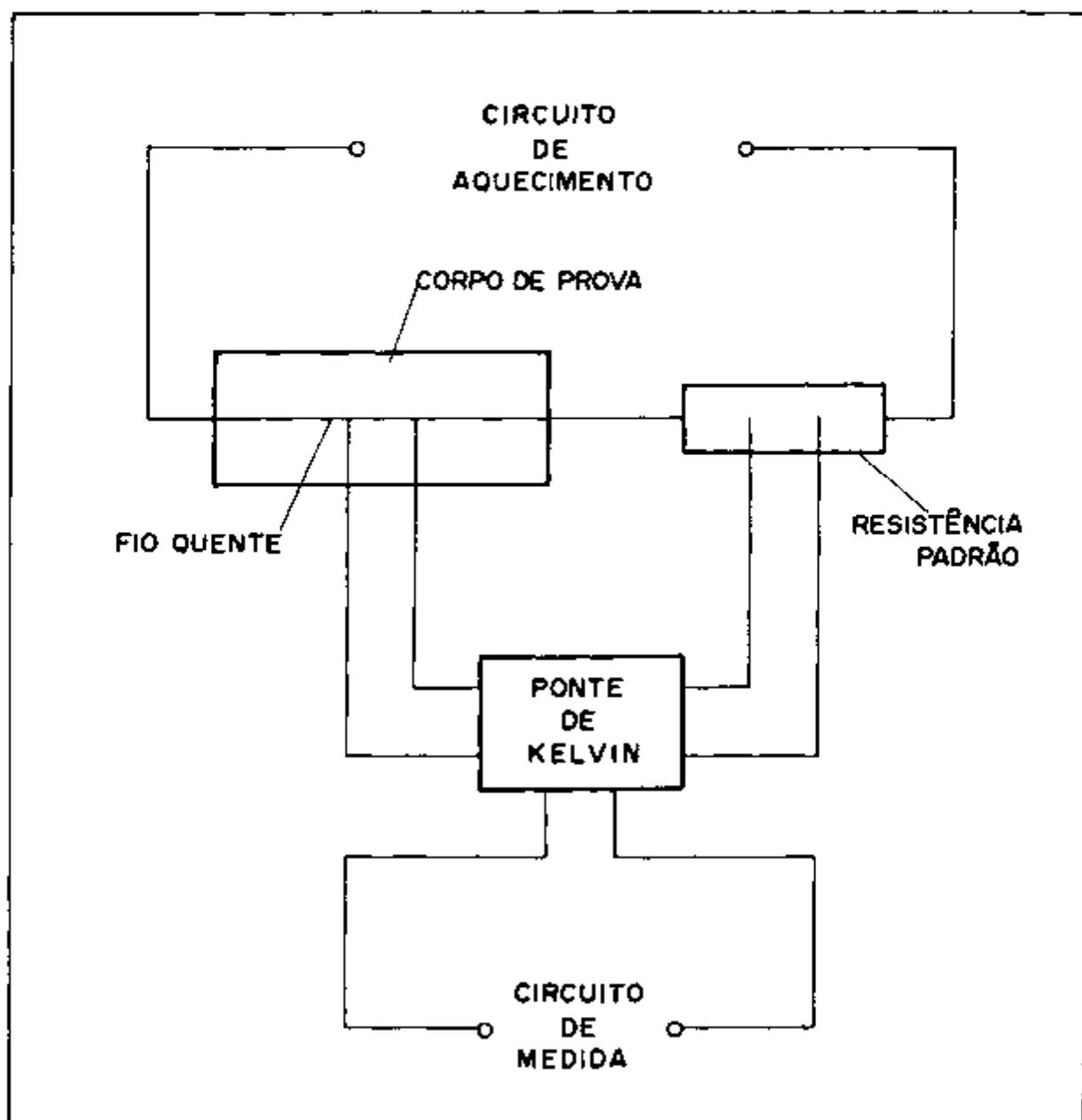


Figura 3.5 Técnica de resistência de fio quente.

Embora uma ponte de Kelvin seja projetada para trabalhar em equilíbrio, neste caso, os seus desvios em relação ao equilíbrio, em função do tempo, são registrados, obtendo-se, a partir desses resultados, a curva temperatura em função do tempo, que é utilizada para o cálculo da condutividade térmica do material. Neste método deve ser usada uma resistência elétrica cuja relação resistência-temperatura seja muito bem conhecida. Na prática, um registrador gráfico $x-t$ é utilizado para registrar o desequilíbrio da ponte em função do tempo. A partir desse registro calcula-se a resistência do fio em função do tempo. Resistências elétricas em dois tempos diferentes são convertidas em temperaturas nesses tempos, e com auxílio da equação (3.3.1) calcula-se a condutividade térmica do material. O procedimento de colocação do fio quente na amostra, e os cuidados a serem tomados com as amostras são análogos àquelas descritos anteriormente.

c. Técnica de Dois Termopares

Para se utilizar esta técnica também são necessários dois corpos de prova. Em um dos corpos de prova são feitos três sulcos paralelos. Pelo sulco central passa o fio quente, e pelos outros dois, localizados, respectivamente, a distâncias r_1 e r_2 do fio, passa o termopar. A figura 3.6 ilustra o arranjo experimental descrito.

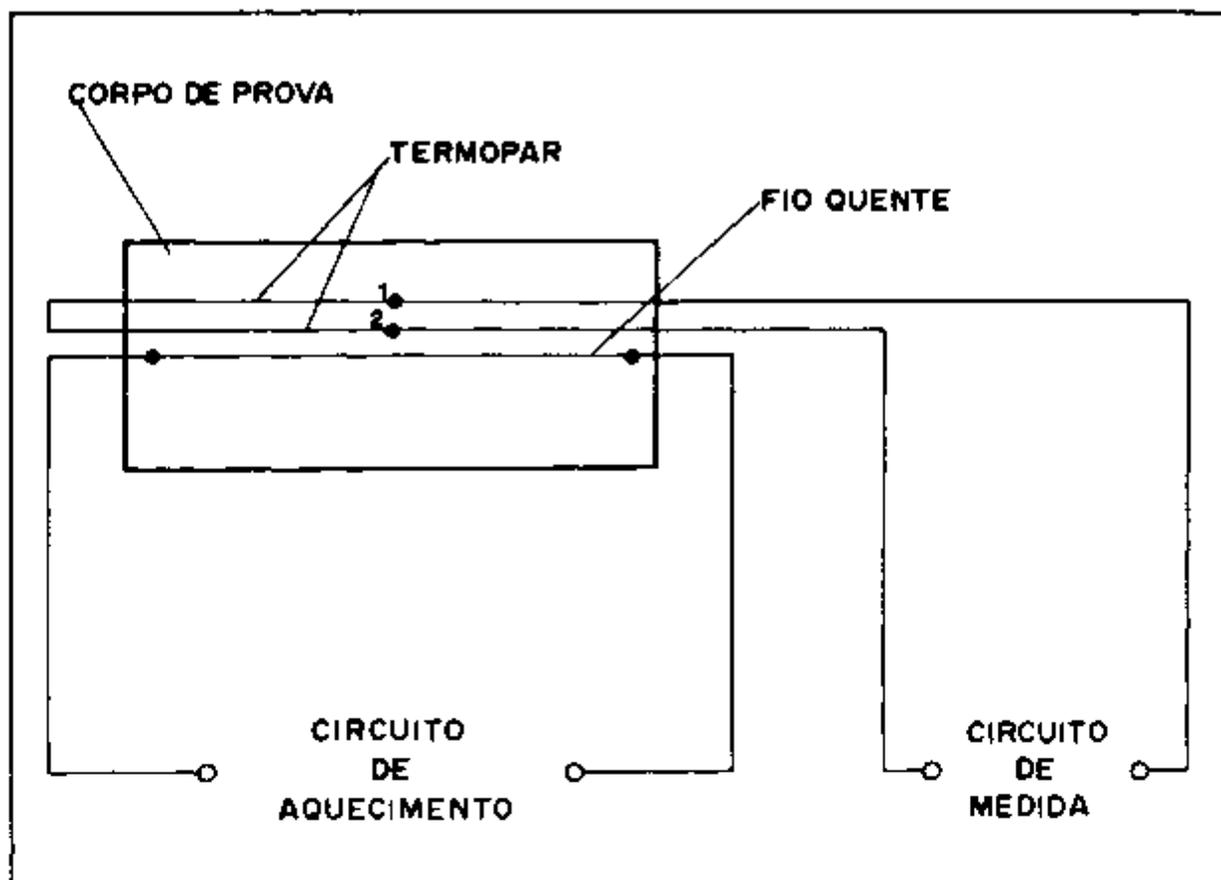


Figura 3.6. Técnica de dois termopares.

Faz-se passar uma corrente elétrica constante através do fio, e registra-se a variação da diferença de temperatura entre os pontos 1 e 2, em função do tempo. A condutividade térmica é calculada de acordo com a equação:

$$k = \frac{q'}{2\pi T} \ln \frac{r_2}{r_1} \quad (3.3.5)$$

onde:

k = condutividade térmica (W/mK)

q' = densidade linear de potência (W/m)

T = diferença de temperatura entre os pontos 1 e 2 (K)

r_1, r_2 = distâncias entre o fio quente e as junções 1 e 2 do termopar (m).

As técnicas e os cuidados na colocação do fio quente e do termopar são os mesmos já descritos.

d. Técnica de Fio Quente Paralelo

Esta técnica se aplica a amostras homogêneas, porosas ou densas, com densidade superior a 500 Kg/m^3 , e é possível medir condutividades térmicas até 25 W/mK [37]. No caso de materiais densos, em um dos corpos de prova são feitas duas ranhuras paralelas: por uma delas passa o fio quente e pela outra passa um termopar. Novamente, as técnicas e os cuidados na colocação do fio quente e do termopar, e na montagem do arranjo experimental são os mesmos descritos anteriormente. A junção de referência do termopar é mantida a uma temperatura constante (referência), que pode ser uma garrafa de Dewar, contendo gelo fundente, e portanto a 0°C , ou então pode ser um segundo par de meio tijolos. A Figura 3.7 mostra um diagrama do arranjo experimental.

Para se medir a condutividade térmica faz-se passar uma corrente elétrica constante através do fio, e registra-se o aumento de temperatura no material a uma distância r do fio quente, a partir da temperatura inicial de equilíbrio. No caso de medidas em temperaturas superiores à temperatura ambiente, os corpos de prova e o dispositivo de medida são colocados dentro de um forno. A condutividade térmica é calculada segundo a equação:

$$k = - \frac{q'}{4\pi T} \text{Ei} \left(- \frac{\rho c r^2}{4kt} \right) \quad (3.3.6)$$

onde:

k = condutividade térmica (W/mK)

q' = densidade linear de potência (W/m)

T = excesso de temperatura em relação a temperatura inicial de referência (K)

ρ = densidade do material (Kg/m^3)

c = calor específico do material (J/KgK)

r = distância radial a partir do fio quente (m)

t = tempo, contado a partir do início da liberação de calor (s)

Ei = função exponencial integral.

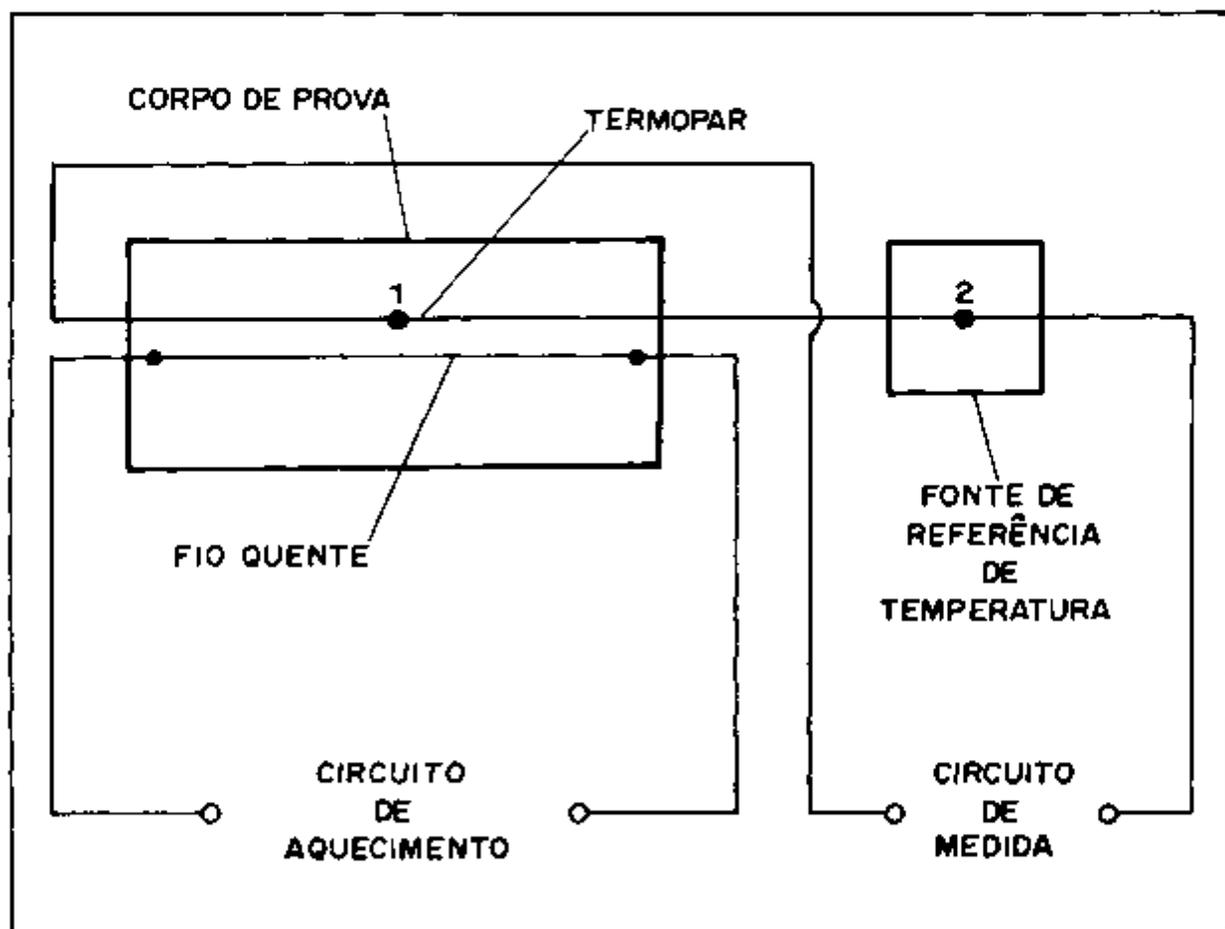


Figura 3.7. Técnica de fio quente paralelo.

3.4. Evolução da Utilização do Método de Fio Quente

São encontradas na literatura inúmeras referências à utilização do método do fio quente. São descritos, resumidamente, a seguir, alguns desses trabalhos, tentando mostrar uma evolução dos procedimentos de medida, que permitam localizar e compreender as modificações propostas neste trabalho.

Como mencionado anteriormente, o método foi introduzido por Haupin [29], em 1960, com um arranjo experimental em que o fio quente era o próprio termopar.

Em 1972, Vilcu e Ciocina [38] montaram um arranjo experimental para determinar a condutividade térmica de alguns gases e vapores orgânicos, utilizando uma primeira versão da técnica de resistência de fio quente. Utilizando, ainda, essa mesma técnica, Langecker e Rautenbach [39], em 1976, determinaram a condutividade térmica de pós poliméricos compressíveis.

Em 1978, Kerwath, Bayreuther e Kaisersberger [40] montaram um sistema experimental, para medida de condutividades térmicas em temperaturas de até 1500°C, utilizando o arranjo conhecido como técnica padrão de fio quente, em que o termopar é soldado ao fio quente, introduzida por Mittenbühler [33] em 1964, e normalizada pela norma DIN 51046 - Parte 1 [35], em 1976. Nessas medidas utilizaram um computador para controlar o aquecimento do fio, registrar o transiente térmico em fita, e determinar a condutividade térmica do material ensaiado, no caso, tijolos refratários isolantes, considerando a temperatura medida no fio, em dois instantes t_1 e t_2 do transiente térmico.

Diversas comparações entre a técnica padrão do método de fio quente e os métodos calorimétricos convencionais foram realizadas. Assim, por exemplo, em 1979, Davis e Downs [41]

utilizaram a técnica padrão de fio quente e o método calorimétrico descrito pela norma BS 1902 [42] para medir a condutividade de vários refratários isolantes. Os mesmos corpos de prova (blocos com dimensões 230 mm x 114mm x 76 mm) foram ensaiados pelos dois métodos até a temperatura de 1000°C. Comparados os resultados, os autores concluíram que as diferenças entre os dois métodos provavelmente ocorriam, apenas, devido a anisotropia do material. Assim, os resultados obtidos com o método do fio quente correspondiam a um valor médio das condutividades térmicas obtidas nas direções 76 mm e 114 mm, quando medidas pelo método da norma BS 1902. Verificaram, também, que a reprodutibilidade dos resultados era altamente satisfatória: dispersão entre os resultados de apenas $\pm 2\%$, ou menores.

Em 1980, Boer, Butter, Grosskopf e Jeschke [43] estudaram a influência de vários parâmetros experimentais nas medidas de condutividade térmica, utilizando a técnica padrão do método de fio quente. Fizeram um estudo das fontes de erro introduzidas quando se usa uma fonte de tensão contínua para aquecimento, e concluíram que o resultado correto é obtido fazendo-se uma média entre os valores medidos com a corrente elétrica passando num sentido e no sentido inverso. Quando se usa um único sentido de passagem da corrente, a condutividade térmica passa a depender da espessura do termopar. Esse erro pode ser evitado quando se usa corrente alternada. Fizeram também um estudo da influência da distância termopar-fio quente na técnica de fio quente paralelo, e concluíram que a distância de 15 a 17 mm foi a mais favorável para todos os tipos de tijolos medidos. Nesse caso, foram feitas medidas em tijolos com condutividades térmicas variando de 0,1 a 20 W/mK. Um estudo da influência da densidade linear de potência aplicada, mostrou que, para condutividades térmicas até um nível de aproximadamente 16 W/mK, este fa

tor não é significativa na determinação da condutividade térmica. Resultados experimentais mostraram também que quanto maior a distância entre o fio quente e o termopar, menor é a influência da instabilidade do fluxo de calor no valor da condutividade medida. Finalmente estes pesquisadores fizeram um estudo da influência do modo de colocação do termopar e do fio quente na amostra, nos resultados da técnica em paralelo. Verificaram que para materiais com condutividades térmicas superiores a 15 W/mK a técnica de colocação dos fios é de vital importância. Algumas das conclusões e recomendações desses pesquisadores foram utilizadas na normalização da técnica de fio quente paralelo (DIN 51046 - Parte 2) [37], e empregadas neste trabalho.

Também para a técnica de fio quente paralelo foi montado e descrito, por Le Doussal, Bisson e Heckmann [44], em 1982, um arranjo experimental controlado por um microprocessador. Neste caso, além das funções de controle do forno e de controle do aquecimento do fio quente, o microprocessador controla a interface analógico/digital que permite a aquisição e armazenagem dos dados relativos ao transiente térmico. Com esses dados, tomando as temperaturas em instantes t e $2t$, o microprocessador calcula a condutividade térmica correspondente; a impressora do sistema imprime, então, os diversos valores calculados, dentre os quais deve ser escolhido aquele que melhor representa a condutividade térmica do material ensaiado.

Neste trabalho é introduzido uma inovação no procedimento de cálculo da condutividade térmica, a partir do transiente de temperatura registrado experimentalmente pelo método do fio quente. Ao invés de se utilizar, como nos trabalhos descritos anteriormente, apenas alguns pontos do transiente térmico, o procedimento de cálculo aqui proposto leva em considera

ção a informação contida em toda a curva registrada experimentalmente. Para isso, é feita uma análise do transiente térmico por regressão não linear.

3.5. Análise do Transiente Térmico por Regressão não Linear

Quando se utiliza a técnica de fio quente paralelo, a condutividade térmica do material é dada pela equação (3.3.6), ou seja, por:

$$k = - \frac{q'}{4\pi} \frac{Ei\left(-\frac{\rho c r^2}{4kt}\right)}{T(t)} \quad (3.5.1)$$

A norma DIN 51046 - Parte 2 [37] que normalizou esta técnica de medida, bem como os diversos trabalhos encontrados na literatura e mencionados anteriormente, utilizam na determinação da condutividade térmica, um procedimento de cálculo que se pode chamar de convencional, no qual a condutividade térmica é determinada a partir da equação (3.5.1), como se segue.

Num instante t qualquer, a temperatura, a uma distância r do fio quente é dada por:

$$T(t) = - \frac{q'}{4\pi k} Ei\left(-\frac{\rho c r^2}{4kt}\right) \quad (3.5.2)$$

No instante $2t$, a temperatura no mesmo ponto será dada por:

$$T(2t) = - \frac{q'}{4\pi k} Ei\left(-\frac{\rho c r^2}{8kt}\right) \quad (3.5.3)$$

Dividindo-se as equações (3.5.2) e (3.5.3) membro a membro obtém-se:

$$\frac{T(2t)}{\tau(t)} = \frac{Ei(-x/2)}{Ei(-x)} \quad (3.5.4)$$

onde:

$$x = \frac{\rho c r^2}{4kt} \quad (3.5.5)$$

Com o auxílio de uma calculadora ou de um computador digital, é possível determinar-se então o valor de x , tal que a equação (3.5.4) seja satisfeita dentro de uma determinada precisão pré-estabelecida.

Finalmente, substituindo-se o valor de x encontrado na equação (3.5.4), na equação (3.5.1), obtém-se o valor de k no instante t .

Assim, a condutividade térmica é calculada sempre de dois em dois pontos. O resultado final é obtido fazendo-se, por exemplo, uma média aritmética dos valores encontrados para diversos t . O intervalo de tempo considerado para o cálculo dessa média aritmética é aquele onde as condutividades térmicas obtidas com a equação (3.5.1) são mais ou menos constantes.

Neste trabalho a condutividade térmica é calculada por um método numérico de regressão não linear. Este método consiste em ajustar por mínimos quadrados, a condutividade térmica do material estudado, de modo a se obter a melhor aproximação possível do transiente térmico obtido experimentalmente, com a curva proposta pelo modelo teórico. Este procedimento, aqui proposto, é mais preciso do que o chamado convencional, pois permite que o cálculo leve em consideração a informação contida em todo o transiente térmico, e não apenas em alguns pontos.

O método de regressão não linear com ajuste por míni

mos quadrados consiste basicamente em encontrar o mínimo de uma soma de quadrados $S(\hat{x})$, dada por:

$$S(\hat{x}) = \sum_{i=1}^m [r_i(\hat{x})]^2 \quad (3.5.6)$$

sendo \hat{x} o vetor que contem os n parâmetros que se quer determinar,

$$\hat{x} = [x_1, x_2, \dots, x_n]^T \quad \text{com } m \geq n \quad (3.5.7)$$

e $r_i(\hat{x})$ o resíduo no ponto t_i , dado por:

$$r_i(\hat{x}) = f(\hat{x}, t_i) - y(t_i) \quad (3.5.8)$$

onde:

$f(\hat{x}, t_i)$ = valor da função não linear no ponto t_i , que depende dos parâmetros x_1, x_2, \dots, x_n a serem ajustados

e

$y(t_i)$ = valores experimentais medidos.

Este método é iterativo, de modo que uma aproximação inicial do vetor \hat{x} deve ser fornecida. Costa [45] em 1977, e Turquetti Filho [46] em 1979, utilizaram este procedimento de cálculo para a determinação de difusividades térmicas utilizando a técnica experimental do pulso de energia.

Neste trabalho, propõe-se, ainda, que a condutividade térmica e o calor específico sejam determinados simultaneamente, a partir do mesmo transiente térmico. Assim sendo, o problema consiste em minimizar:

$$SQ = \sum_{i=1}^m [T(k,c;t_i) - T_{exp}(t_i)]^2 \quad (3.5.9)$$

ajustando o valor da condutividade térmica k e do calor específico c do material, onde:

$T(k,c;t_i)$ = temperatura dada pela equação (3.5.2)

T_{exp} = excesso de temperatura, em relação à temperatura de referência, medido experimentalmente

m = número de pontos experimentais considerados no transiente térmico.

Para essa minimização é montado um código para computador digital escrito em linguagem Fortran e empregando dupla precisão, que utiliza duas subrotinas da Harwell Subroutine Library; VAO5AD e MB11AD. Essas subrotinas utilizam basicamente três algoritmos diferentes: Newton-Raphson, Gradiente e Marquardt.

3.6. Verificações Preliminares do Método Experimental e das Modificações Propostas no Procedimento de Análise

Antes de ser iniciado o estudo da condutividade térmica do concreto refratário, inúmeras medidas são realizadas com tijolos comerciais refratários e isolantes. Os objetivos dessas medidas são basicamente:

1. Encontrar o arranjo experimental mais adequado possível;
2. Comparar os resultados obtidos, para esses tijolos, pelo método do fio quente, com aqueles obtidos por outros métodos ou com os fornecidos pelos fabricantes;

3. A partir do mesmo transiente de temperatura comparar os resultados obtidos para a condutividade térmica, calculados por três procedimentos diferentes: convencional, ajuste simples (ajustando somente condutividade térmica k), e ajuste duplo (ajustando condutividade térmica k e calor específico c). No caso do ajuste simples o calor específico é um parâmetro de entrada que é fornecido ao programa a partir de valores encontrados na literatura;
4. Estudar a influência de alguns fatores que podem afetar o valor da condutividade térmica medida (distância termopar-fio quente, preenchimento ou não dos sulcos nos tijolos, etc,...);
5. Verificar a repetibilidade do método experimental.

Os resultados mais importantes desse programa experimental preliminar são os apresentados resumidamente a seguir.

Inicialmente [47] é medida, na temperatura ambiente, a condutividade térmica de um tijolo refratário sílico-alumínoso comercial, com densidade de 2180 Kg/m^3 . Com o transiente térmico obtido experimentalmente procede-se, então, um ajuste simples para se obter a condutividade térmica do material. O calor específico é então, neste caso, um parâmetro de entrada para o cálculo, tendo o seu valor sido obtido da literatura [48]. Com esse procedimento obteve-se, assim, para a condutividade térmica do tijolo sílico-aluminoso ensaiado, o valor de $1,30 \text{ W/mK}$. Em seguida são feitas algumas comparações. O primeiro valor de comparação considerado é aquele fornecido pelo próprio fabricante; segundo este, a condutividade térmica teórica esperada do material ensaiado é de $1,25 \text{ W/mK}$, valor esse calculado a partir apenas da composição da amostra. A segunda comparação é feita com

o valor calculado a partir do procedimento convencional, proposto pela norma DIN 51046 - Parte 2. Aplicando-se, então, este procedimento de cálculo ao transiente térmico, detetado experimentalmente, obtém-se para a condutividade térmica do material sílico-aluminoso ensaiado o valor de 1,44 W/mK. A Figura 3.8 mostra o transiente térmico registrado experimentalmente, e os transientes térmicos que são obtidos com a equação (3.5.2), utilizando $k = 1,30$ (calculado neste trabalho), $k = 1,25$ (valor teórico esperado para a condutividade térmica e fornecido pelo fabricante), e $k = 1,44$ (calculado neste trabalho, a partir do procedimento convencional prescrito pela norma DIN 51046 - Parte 2).

Um modo quantitativo de se determinar, então, qual o valor da condutividade térmica que melhor se ajusta aos resultados experimentais, é calcular para cada transiente térmico ajustado a soma de quadrados de resíduos (equação (3.5.9)) em relação ao transiente experimental. Os resultados desse cálculo são os mostrados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Soma de quadrados dos resíduos

Condutividade Térmica (W/mK)	Soma dos Quadrados dos Resíduos (K ²)
1,30	3,05
1,25	3,52
1,44	6,11

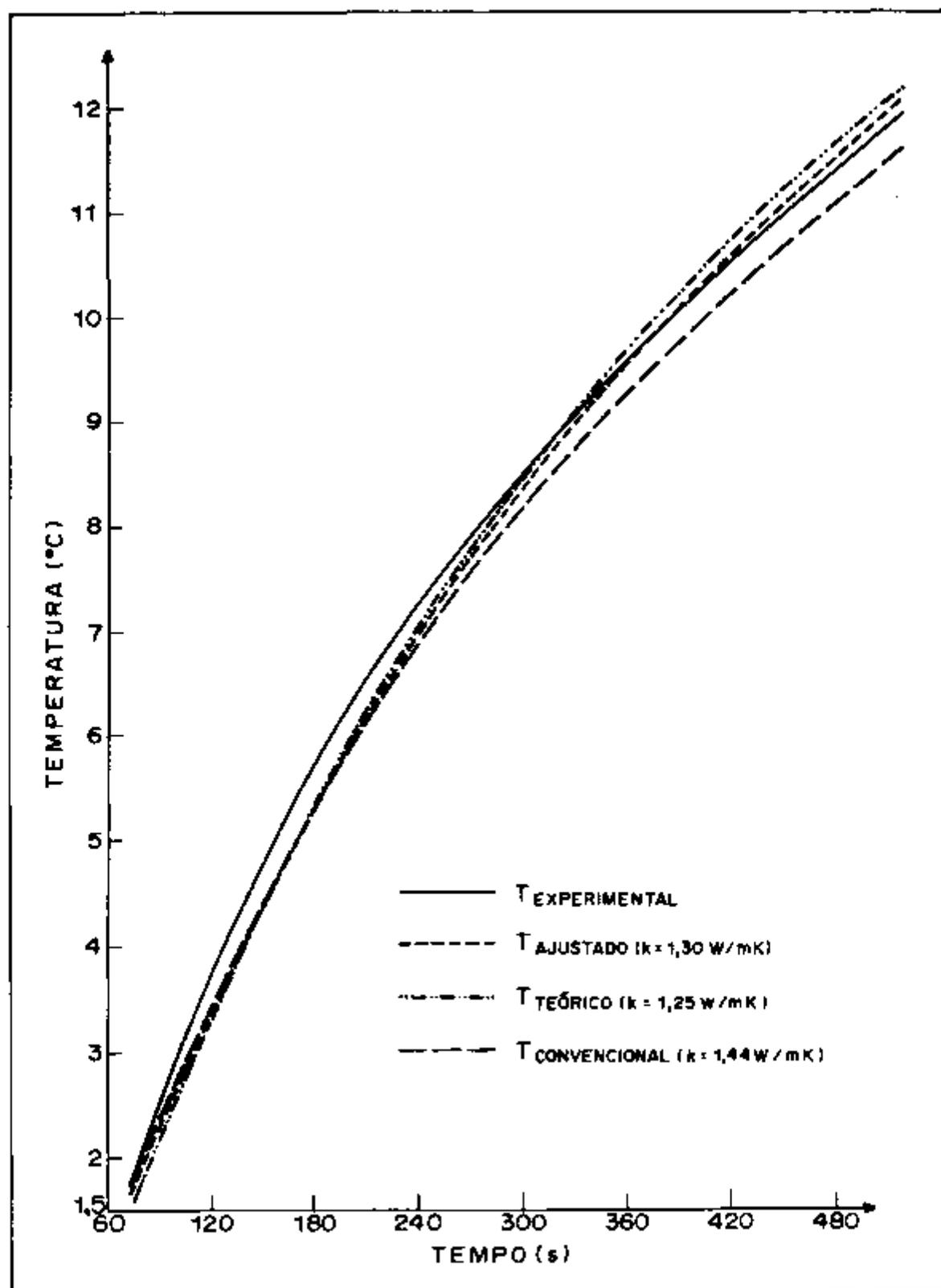


Figura 3.8. Transientes térmicos para análise comparativa de resultados.

Observa-se assim, pela Tabela 3.1, que o valor da condutividade térmica que proporciona a melhor concordância com o resultado experimental é, realmente, aquele calculado pelo método de ajuste simples proposto neste trabalho.

Entretanto, o procedimento aqui chamado de ajuste simples requer o conhecimento prévio do calor específico do material ensaiado. Este é um problema crucial uma vez que não existe até o momento, pelo menos que seja do conhecimento do autor, nenhum método independente de medida do calor específico para tijolos refratários ou isolantes. Além disso, os dados encontrados na literatura, referentes a calor específico são bastante vagos: em geral, são valores médios, para determinadas composições de refratários, e em determinadas temperaturas. Assim sendo, torna-se praticamente impossível obter-se um valor que possa ser considerado como absolutamente correto para o calor específico do material ensaiado. Esta incerteza, evidentemente afeta o valor da condutividade térmica quando calculada pela técnica de fio quente. Para contornar esta limitação, propõe-se um procedimento de duplo ajuste [49], isto é, a partir do mesmo transiente térmico registrado experimentalmente, obtêm-se, simultaneamente os valores da condutividade térmica e do calor específico do material cerâmico ensaiado. O corpo de prova estudado, para verificação desse procedimento, é um tijolo refratário isolante comercial, com uma densidade de 540 Kg/m^3 . O ensaio é feito à temperatura ambiente. Ao transiente térmico, registrado experimentalmente, aplica-se então um duplo ajuste. Obtêm-se assim, para o material ensaiado, uma condutividade térmica de $0,136 \text{ W/mK}$ e um calor específico de $920,92 \text{ J/KgK}$. Primeiramente, constata-se que os resultados obtidos com este duplo ajuste, são bastante coerentes com aqueles que seriam esperados. Assim, por

exemplo, o valor de 920,92 J/KgK para o calor específico, situa-se ligeiramente acima daqueles usualmente aceitos [48] para materiais refratários sílico-aluminosos com composição química similar àquela do tijolo ensaiado, mas com menores índices de porosidade. É bastante difícil uma comprovação mais precisa do valor do calor específico, determinado neste trabalho, por não se dispor, como já foi mencionado, de nenhuma outra medida independente para essa propriedade térmica, no caso de materiais cerâmicos refratários e isolantes. Já para a condutividade térmica foi possível uma verificação mais quantitativa do valor obtido, qual seja 0,136 W/mK. Medidas realizadas no Japão, empregando uma outra técnica, de acordo com a norma JIS [50], determinaram para a condutividade térmica do mesmo tijolo ensaiado, à temperatura ambiente, o valor de 0,137 W/mK, o que mostra que o resultado obtido com duplo ajuste é altamente aceitável. Uma outra maneira quantitativa de se determinar a validade do procedimento de duplo ajuste, quando confrontado com o de ajuste simples, é comparar para cada caso a soma de quadrados dos resíduos (equação (3.5.9)), em relação ao transiente experimental. Os resultados desses cálculos são mostrados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Soma de quadrados dos resíduos para análise comparativa de ajustes.

Tipo de Ajuste	Parâmetros Ajustados	Soma dos Quadrados dos resíduos (K ²)
simples	condutividade térmica $k = 0,137$ W/mK.	7,00
duplo	condutividade térmica $k = 0,136$ W/mK. calor específico $c = 920,92$ J/KgK	3,09

De acordo com a Tabela 3.2 verifica-se que o duplo ajuste é realmente aquele que proporciona a melhor concordância com o transiente experimental, uma vez que é o que apresenta uma menor soma de quadrados de resíduos.

Para verificar, agora, a validade do procedimento de ajuste duplo em temperaturas superiores à ambiente, são estudadas as variações da condutividade térmica e do calor específico, em tijolos isolantes, em função da temperatura, desde a temperatura ambiente até 1000°C [51]. São ensaiados dois tijolos isolantes comerciais com características físicas semelhantes, produzidos por duas indústrias diferentes e designados por amostra I_1 e amostra I_2 . Suas densidades aparentes são respectivamente 750 Kg/m^3 e 640 Kg/m^3 . A partir do transiente de temperatura obtido para cada amostra, nas várias temperaturas ensaiadas, obtém-se, por duplo ajuste a condutividade térmica e o calor específico para cada material. São, então, propostas relações empíricas que possam representar, da melhor maneira possível, o comportamento dessas propriedades térmicas em função da temperatura. No caso do calor específico não é possível fazer comparações quantitativas, pelos mesmos motivos expostos anteriormente. Entretanto, pode-se afirmar que os valores obtidos, nas diversas temperaturas, estão perfeitamente dentro da faixa de valores esperados [48]. Já para a condutividade térmica é possível fazer uma comparação quantitativa dos resultados obtidos, primeiro, com valores determinados no Japão empregando a norma JIS [50], e, segundo, com os valores indicados pelos próprios fabricantes das amostras I_1 e I_2 . As Figuras 3.9 e 3.10 ilustram então essas comparações.

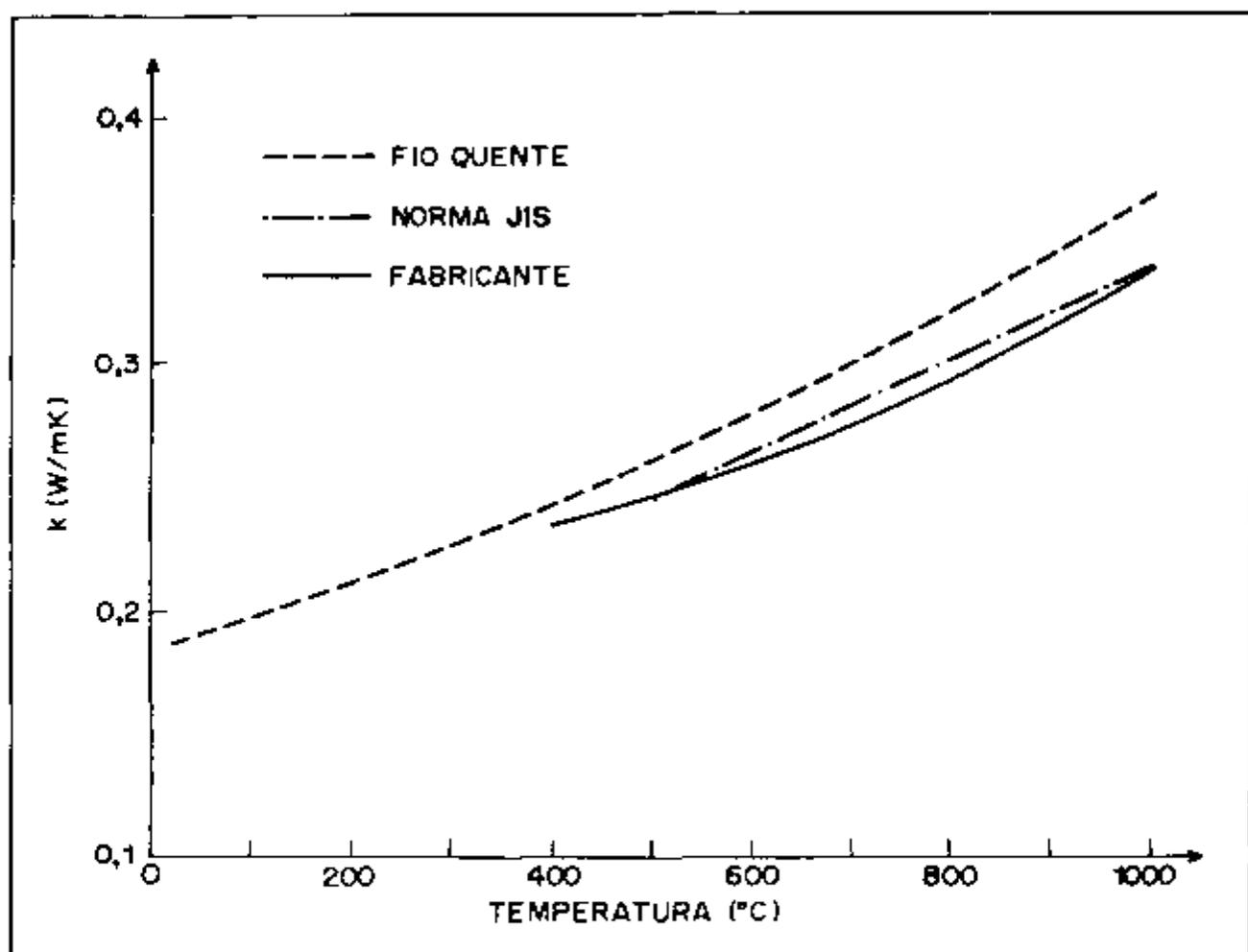


Figura 3.9. Comparação de resultados - Amostra I₁.

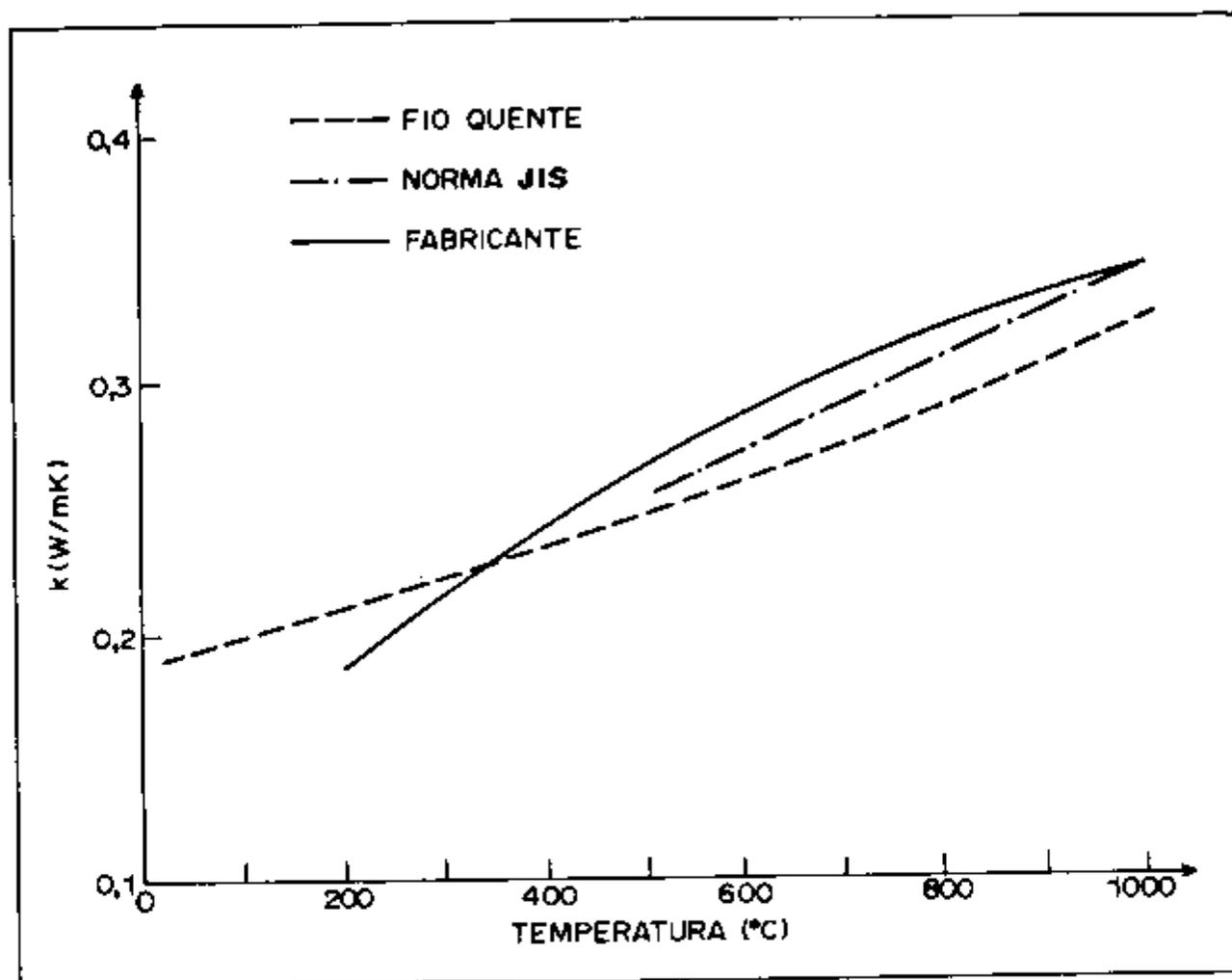


Figura 3.10. Comparação de resultados - Amostra I₂.

Da observação das Figuras 3.9 e 3.10, conclue-se que as discrepâncias observadas, entre o método de fio quente aqui empregado com duplo ajuste e a norma JIS, são bastante pequenas, na faixa de temperaturas em que essa comparação é possível.

Finalizando, são realizados outros dois grupos de ensaios, com o objetivo de verificar a reprodutibilidade do método e a influência da montagem do sistema amostra-fio quente-termopar. Especificamente para esses ensaios é fabricado um conjunto de amostras de concreto refratário de densidade 2050 Kg/m^3 .

Verifica-se, então, que a reprodutibilidade do método experimental é altamente satisfatória. Consegue-se, por exemplo, em duas medidas completamente independentes, envolvendo inclusive a desmontagem e a remontagem do sistema amostra-fio quente-termopar, uma variação de 3,7% no valor do calor específico e de apenas 0,1% no valor da condutividade térmica, utilizando-se os mesmos corpos de prova nas duas medidas. Conclue-se, também, que a montagem do sistema amostra-fio quente-termopar deve ser feita tomando-se todos os cuidados técnicos possíveis. São feitas algumas medidas, onde esse arranjo é propositadamente imperfeito, por exemplo, com cimentação deficiente do fio quente e do termopar, ou mesmo com a ausência de sulco. Obtém-se, nesses ensaios, variações máximas de 31,8% no valor do calor específico, e de apenas 0,4% no correspondente valor da condutividade térmica. Portanto o calor específico é altamente sensível a perturbações introduzidas no arranjo experimental, o que já não se verifica com a condutividade térmica.

4. ARRANJO E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAIS UTILIZADOS

4.1. Preparação das Amostras

As amostras de concreto refratário foram preparadas no Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar.

As matérias primas utilizadas na preparação das amostras foram: chamota aluminosa, como agregado, cimento de aluminato de cálcio e água.

A chamota utilizada é a produzida pela Mineração Curimbaba S.A. e conhecida comercialmente pela sigla CB-60. Foram escolhidas três granulometrias diferentes na composição do agregado. A Tabela 4.1 mostra as faixas granulométricas escolhidas.

Tabela 4.1. Faixas granulométricas da chamota - CB-60.

Faixa Granulométrica (malha)	Faixa Granulométrica (mm)	Classificação
- 3 + 6	- 6,70 + 3,35	grossa
-50 + 80	- 0,30 + 0,18	média
-140	- 0,106	fina

Foi feita a análise química para as três granulometrias da chamota. Os resultados dessa análise são mostrados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Análise química da chamota - CB-60.

Composição Química	Grossa (%)	Média (%)	Fina (%)
Al ₂ O ₃	58,44	58,20	61,82
SiO ₂	36,54	37,01	32,97
Fe ₂ O ₃	2,14	2,06	2,39
K ₂ O	1,85	1,65	1,73
TiO ₂	0,36	0,36	0,38
CaO	0,28	0,28	0,28
Na ₂ O	0,13	0,13	0,08
Perda ao fogo	0,26	0,21	0,32
TOTAL	100,00	99,90	99,97

Também foi feita uma análise por difração de raios-x para as três granulometrias. O difratograma mostrou que a única fase presente na chamota era a mulita.

O cimento utilizado é o fabricado pela Geral de Electro-Fusão Elfusa Ltda., e conhecido comercialmente por Elfusa 60-E.

A Tabela 4.3 mostra os resultados da análise química do cimento.

Tabela 4.3. Análise química do cimento Elfusa 60-E.(%).

Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	Perda ao fogo	Total
62,70	32,52	3,76	0,46	0,15	0,12	0,04	0,18	99,93

O difratograma de raios-x mostrou a presença de duas fases no cimento: o monoaluminato de cálcio (CA), e o dialuminato de cálcio (CA₂).

Foi determinada experimentalmente, por batimento, a densidade da mistura ternária formada pelas três faixas granulométricas da chamota, com o objetivo de se fazer um estudo preliminar das possíveis densidades a serem obtidas. Foram, então, selecionadas cinco composições, e, a seguir, passou-se à confecção das amostras.

Foram feitos cinco conjuntos de amostras, cada um deles com uma porosidade diferente. Esses conjuntos de amostras, por simplicidade são designados daqui em diante por amostras A-1, A-2, A-3, A-4 e A-5, segundo sua ordem decrescente de porosidade.

As amostras foram feitas adicionando-se, inicialmente, água à mistura até da chamota com o cimento, até ser obtida a consistência desejada. Em seguida essa argamassa foi colocada num molde de aço, e vibrada, numa mesa vibratória especial para concreto, durante aproximadamente 90 segundos. O molde de aço, construído especialmente para essa finalidade é desmontável e produz 5 blocos, com dimensões 230 mm x 112 mm x 59 mm, que são aproximadamente aquelas dos tijolos refratários comerciais. Depois de vibrado, o conjunto foi coberto com um plástico para evitar secagem rápida e deixado em repouso ao ar livre e à temperatura ambiente durante 24 horas. Após esse período, o molde foi desmontado e as amostras foram curadas numa câmara úmida a temperatura de 22°C e umidade relativa de 95%, durante 24 horas. Após esse tempo de cura as amostras foram retiradas da câmara úmida e secadas numa estufa a 110°C durante aproximadamente duas horas e meia. Retiradas da estufa, as amostras foram deixadas no laboratório, a temperatura ambiente, e após 24

horas estavam prontas para serem utilizadas. Finalizando a confecção das amostras, foram feitas análises por difração de raios-x, para se verificar as fases presentes no concreto.

A Tabela 4.4 mostra as características dessas amostras. A densidade aparente foi calculada de acordo com a norma ABNT-NBR-6220 [52]. Para o cálculo dessa densidade foram utilizadas 20 barrinhas que foram retiradas de um dos blocos de cada uma das amostras. O objetivo de se ter escolhido esse número relativamente alto de barras, bem superior ao mínimo recomendado pela norma, era uma verificação, também, da homogeneidade da amostra. Esse procedimento mostrou que as amostras produzidas são muito bem homogêneas.

Tabela 4.4. Características das amostras de concreto refratário

Amostra	Distribuição Granulométrica (% em peso)			Cimento (% em peso)	Relação Água/Fase Sólida na Fabricação (% em peso)	Densidade Aparente Final (Kg/m ³)	Porosidade Aparente Final (% em volu- me)	Fases
	Grossa	Média	Fina					
A-1	-	-	85	15	25	1710	34,76	Mullita C ₃ AH ₆
A-2	20	10	55	15	21	1850	29,67	Mullita C ₃ AH ₆
A-3	10	70	5	15	19	1960	19,27	Mullita C ₃ AH ₆
A-4	20	50	15	15	13	2130	17,70	Mullita C ₃ AH ₆
A-5	70	10	5	15	10	2210	14,19	Mullita C ₃ AH ₆

4.2. Arranjo Experimental

Durante a obtenção dos resultados preliminares mencionados no capítulo anterior, várias modificações foram introduzidas, até se chegar à montagem final do sistema. A Figura 4.1 mostra um diagrama do arranjo experimental final, que foi utilizado nas medidas de condutividade térmica do concreto refratário.

A fonte de tensão é uma fonte estabilizada, com 400 watts de potência, corrente contínua, modelo TCA 40-10 da TECTROL e que pode operar tanto no modo corrente constante, como no modo tensão constante. A corrente elétrica que circula no circuito de aquecimento é medida com um amperímetro de 4 1/2 dígitos, modelo MD-045, fabricado pela firma Equipamentos Científicos do Brasil (ECB). A resistência elétrica usada como fio quente é uma resistência de Kanthal DS, produzida pela Kanthal Brasil Ltda., com 0,51 mm de diâmetro, e com uma resistência nominal de 6,49 Ω /m. Um circuito auxiliar e um comutador completam o circuito de aquecimento. O circuito auxiliar consiste basicamente de uma resistência elétrica com o mesmo valor daquela utilizada como fio quente, e tem por objetivo regular a tensão ou corrente desejadas, e obter uma melhor estabilização da fonte, antes de se provocar o transiente térmico na amostra.

O circuito de medida é formado por um amplificador, um voltímetro, um multímetro e um registrador gráfico x-t. O amplificador, cuja função básica é amplificar o sinal do termopar da amostra antes de ser registrado graficamente, é um STT fabricado pela indústria Controle e Automação Digital (CAD), com sensibilidade de 0,0 mV a 10,0 mV e ganho igual a 500. Além de amplificar o sinal de saída do termopar da amostra, o amplificador tem também um circuito compensador de temperatura, que é

necessário para compensar a diferença de temperatura entre a fonte de referência e a amostra. O termopar utilizado é de cromel-alumel, tipo K, com diâmetro de 0,51 mm. Um voltímetro de 4 1/2 dígitos, modelo MD-450 da ECB monitora o sinal de saída do termopar que mede a temperatura da amostra, antes de ser amplificado. A tensão de saída do amplificador é também monitorada, utilizando-se para isso um multímetro de 4 1/2 dígitos, modelo MDM-220 da ECB. O transiente de temperatura gerado na amostra, devido a passagem da corrente elétrica pelo fio quente, após ser amplificado é, então, registrado por um registrador gráfico x-t, modelo RB-102 da ECB.

Um forno tipo mufla é utilizado para medidas em temperaturas superiores à ambiente. Sua câmara tem dimensões de (330 x 205 x 145) mm e a temperatura máxima de trabalho é 1150°C. É trifásico, e foi adaptado para esta pesquisa a partir de um original BRASIMET. O sistema de controle da temperatura é feito por um controlador proporcional. A temperatura no interior da câmara também é monitorada, utilizando-se, para isso, um voltímetro de 4 1/2 dígitos modelo MD-450 da ECB.

A fonte de referência de temperatura para os termopares utilizados é um frasco de Dewar, contendo gelo fundente.

O transiente de temperatura registrado graficamente é então discretizado, por leitura direta, sendo que em seguida os valores resultantes dessa discretização são processados no computador digital IBM/370, modelo 148, da Divisão de Processamento de Dados da UFSCar.

As amostras de concreto refratário são densas e duras. Dessa maneira é necessário fazer dois sulcos paralelos em uma de suas faces, para serem aí colocados o fio quente e o termopar. Os sulcos são feitos utilizando-se um disco de diamante.

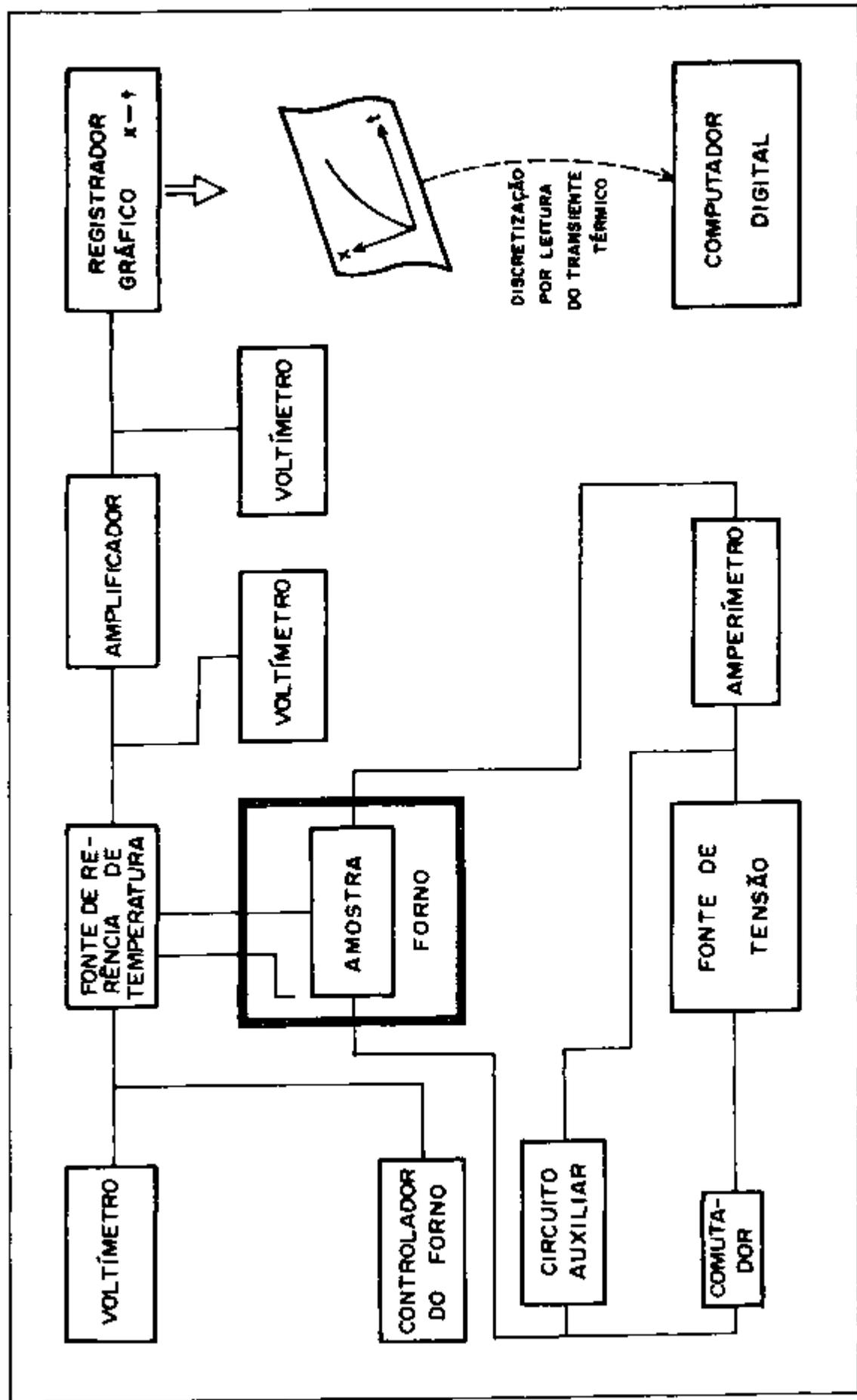


Figura 4.1. Arranjo experimental para medida de condutividade térmica.

A profundidade desses sulcos é aproximadamente igual ao diâmetro dos fios a serem embutidos. Após a colocação do fio quente e do termopar, os sulcos são preenchidos com uma massa feita de pó do próprio tijolo misturado com 2% de dextrina. A distância entre o fio quente e o termopar é de 1,55 cm para a amostra A-1; 1,65 cm para a amostra A-2; 1,60 cm para a amostra A-3 e A-5, e 1,70 cm para a amostra A-4.

Para proporcionar o melhor contato térmico possível entre as amostras, e permitir sua colocação na câmara do forno, os blocos são pressionados um contra o outro, utilizando-se para isso presilhas de aço inoxidável AISI-310.

A Figura 4.2 mostra o arranjo dos corpos de prova.

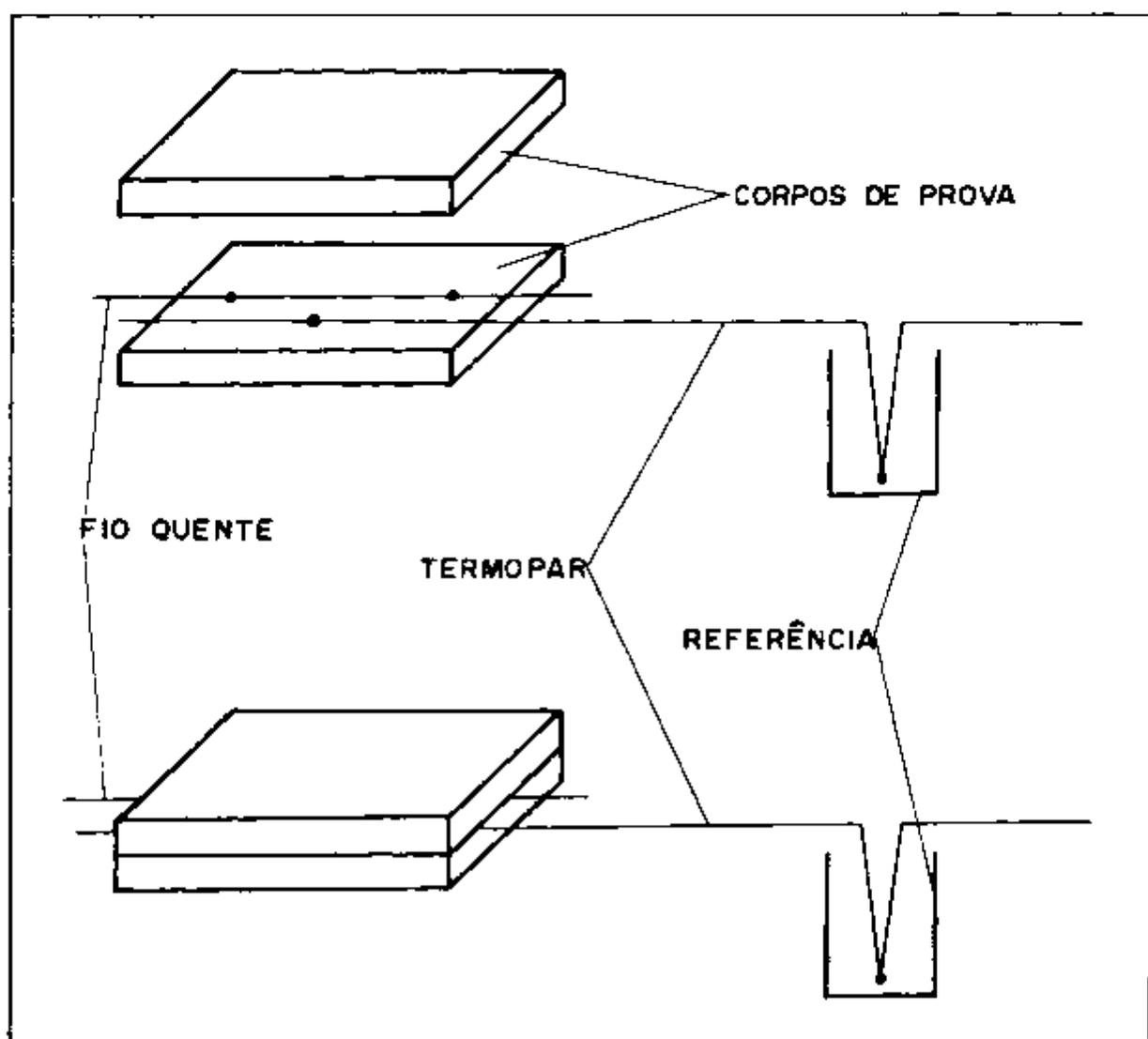


Figura 4.2. Arranjo dos corpos de prova.

5. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Com o arranjo experimental adotado, e nas condições descritas no capítulo anterior, são registrados, para cada uma das cinco amostras, os transientes de temperatura nas várias temperaturas ensaiadas. As medidas são feitas desde a temperatura ambiente até 1000°C , durante o aquecimento; para a amostra A-1 é tirado também um conjunto de medidas durante o resfriamento, isto é, com a temperatura do forno descendo de 1000°C até a ambiente.

Entre a temperatura ambiente e 200°C , são realizadas medidas a cada 40°C aproximadamente. A partir de 200°C até 1000°C o intervalo de temperatura entre medidas passa a ser de 100°C . Resultados preliminares obtidos anteriormente indicavam que a condutividade térmica do concreto refratário, entre a temperatura ambiente e 200°C , tinha um comportamento bem diferente em relação aos refratários e isolantes calcinados. Daí a necessidade de se adotar esse intervalo de 40°C entre medidas, no trecho desde a temperatura ambiente até 200°C .

Em todas as medidas realizadas, a velocidade de arraste do papel do registrador é de 10 cm/min . O trecho do transiente de temperatura, considerado para o cálculo da condutividade térmica, é aproximadamente o mesmo em todas as medidas, estando sempre entre 2 e 7 minutos. Em quase todas as medidas realizadas, são utilizados 41 pontos experimentais no procedimento de ajuste.

A força eletromotriz termoelétrica gerada no termopar não é linear com a temperatura, isto é, a tensão termoelétrica por grau centígrado varia no intervalo de temperaturas de utilização do termopar de cromel-alumel. Neste trabalho, a partir dos valores tabelados, fornecidos pelo fabricante, são calculados

valores médios para a força eletromotriz termoelétrica, nas temperaturas em que o termopar é utilizado. Estes valores são mostrados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Força eletromotriz termoelétrica-cromel-alumel.

Temperatura (°C)	20	100	200	300	400	500
Força Eletromotriz ($\mu\text{V}/^\circ\text{C}$)	41,04	40,84	40,28	41,70	42,40	42,64
Temperatura (°C)	600	700	800	900	1000	
Força Eletromotriz ($\mu\text{V}/^\circ\text{C}$)	42,40	41,72	40,74	39,70	38,66	

Os valores da resistência do fio quente nas várias temperaturas são, também, corrigidos a partir da resistência medida à temperatura ambiente, utilizando-se o coeficiente de temperatura fornecido pelo fabricante. A Figura 5.1 mostra os valores deste coeficiente em função da temperatura.

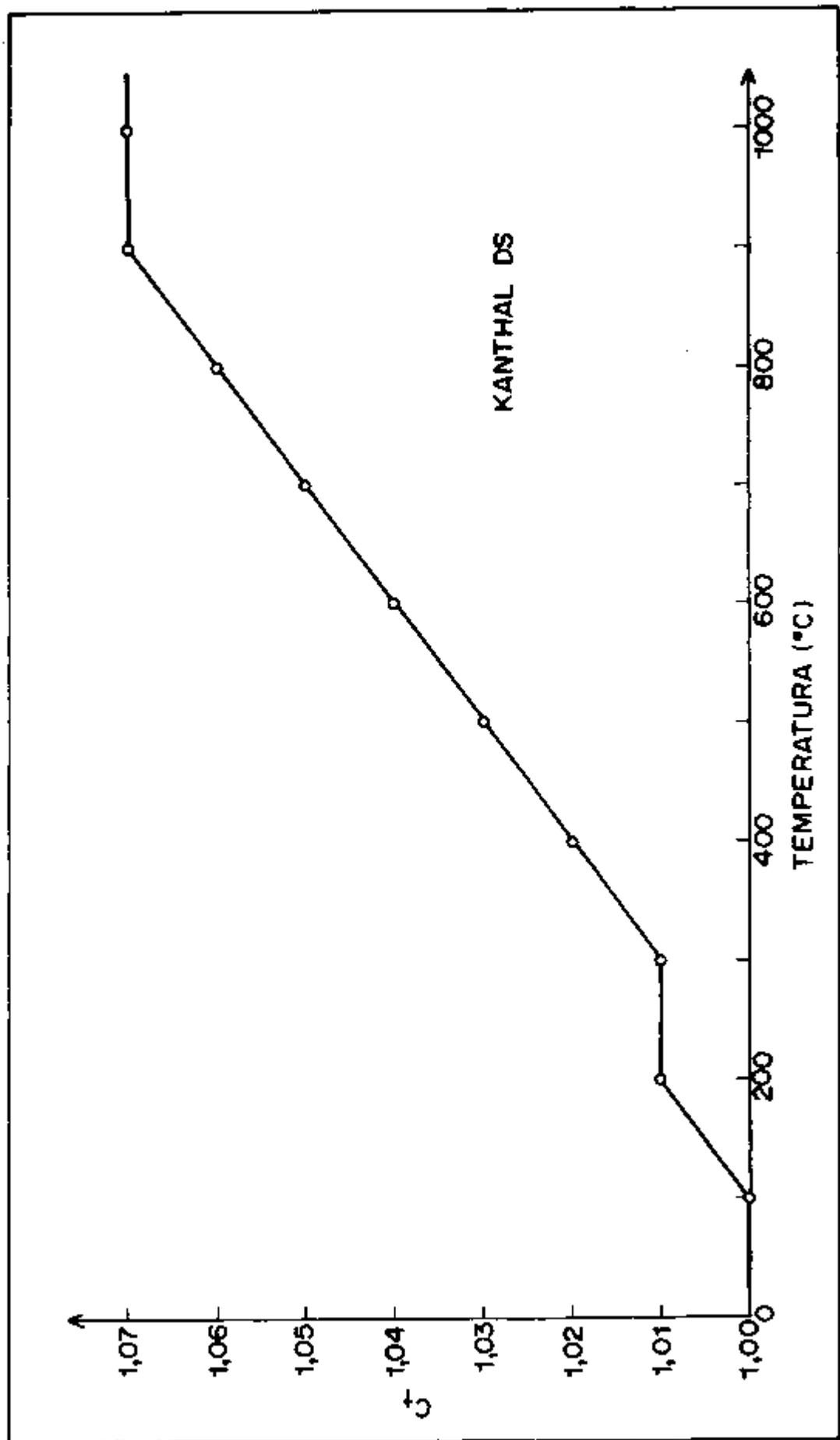


Figura 5.1. Coeficiente de temperatura.

Os valores da condutividade térmica que são fornecidos, como estimativas iniciais, ao programa de ajuste por regressão não linear, são calculados de acordo com o procedimento indicado na norma DIN 51046 - Parte 2, utilizando-se para isso 6 pontos do transiente de temperatura. Os valores iniciais do calor específico, fornecidos ao programa de ajuste, são obtidos a partir da literatura [48] e são os mostrados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2. Estimativa inicial do calor específico para concreto refratário.

Temperatura (°C)	20	100	200	300	400	500
Calor Específico (J/KgK)	711,62	753,48	795,34	837,20	920,92	962,78
Temperatura (°C)	600	700	800	900	1050	
Calor Específico (J/KgK)	1004,64	1046,50	1046,50	1088,36	1088,36	

Os tempos mínimo e máximo, que definem a região do transiente de temperatura, a ser considerada no cálculo da condutividade térmica e do calor específico, são escolhidos, levando-se em conta as considerações e as implicações discutidas e analisadas no capítulo 3.

As Tabelas 5.3, 5.4, 5.5, 5.6 e 5.7 mostram os resultados obtidos, em termos de parâmetros experimentais, e calor específico e condutividade térmica calculados, para as amostras A-1, A-2, A-3, A-4 e A-5 respectivamente. Os correspondentes resultados, obtidos durante o resfriamento, para a amostra A-1, são mostrados na Tabela 5.8.

As Figuras 5.2, 5.3, 5.4, 5.5 e 5.6 ilustram a variação da condutividade térmica obtida, em função da temperatura,

para as amostras A-1, A-2, A-3, A-4 e A-5 respectivamente. As Figuras 5.7, 5.8, 5.9, 5.10 e 5.11 mostram a variação do calor específico, em função da temperatura, para as mesmas amostras.

Tabela 5.3. Resultados experimentais: Amostra A-1.

Temp. de Ensaio (°C)	Res. do Fio (Ω/m)	Corrente (A)	Densidade de Potência (W/m)	Calor Específico (J/KgK)	Cond. Térmica (W/mK)	Coefficiente de Correlação
24	6,49	6,028	235,8	933,5	0,675	0,9999
61	6,49	6,018	235,0	1021,0	0,876	0,9998
101	6,51	6,013	235,4	1021,0	0,676	0,9999
155	6,54	5,993	234,9	1042,0	0,620	0,9999
203	6,55	5,413	191,9	1080,0	0,601	0,9995
293	6,55	5,077	168,8	1038,0	0,463	0,9999
414	6,64	5,082	171,5	1093,0	0,454	0,9998
524	6,70	5,071	172,3	1130,0	0,450	0,9995
607	6,77	5,070	174,0	1134,0	0,443	0,9998
708	6,83	5,056	174,6	1193,0	0,427	0,9997
811	6,90	5,050	176,0	1197,0	0,385	0,9996
920	6,94	5,046	176,7	1226,0	0,407	0,9985
993	6,94	5,049	176,9	1252,0	0,429	0,9996

Tabela 5.4. Resultados experimentais: Amostra A-2.

Temp. de Ensaio (°C)	Res. do Fio (Ω/m)	Corrente (A)	Densidade de Potência (W/m)	Calor Específico (J/KgK)	Cond. Térmica (W/mK)	Coefficiente de Correlação
24	6,49	5,064	166,4	883,2	0,783	0,9997
60	6,49	5,068	166,7	895,8	0,917	0,9994
98	6,49	5,060	166,2	971,2	0,859	0,9998
154	6,54	5,059	167,4	1059,0	0,799	0,9996
201	6,55	5,048	166,9	1076,0	0,787	0,9997
305	6,57	5,020	165,6	1038,0	0,560	0,9998
403	6,64	5,023	167,5	1030,0	0,544	0,9975
526	6,72	5,026	169,8	1093,0	0,541	0,9997
617	6,77	5,012	170,1	1180,0	0,526	0,9990
695	6,81	5,010	170,9	1164,0	0,531	0,9990
796	6,88	4,982	170,8	1168,0	0,530	0,9981
915	6,94	5,264	192,3	1302,0	0,688	0,9994
1002	6,94	5,261	192,1	1352,0	0,657	0,9985

Tabela 5.5. Resultados experimentais: Amostra A-3.

Temp. de Ensaio (°C)	Res. do Fio (Ω/m)	Corrente (A)	Densidade de Potência (W/m)	Calor Específico (J/KgK)	Cond. Térmica (W/mK)	Coefficiente de Correlação
24	6,49	5,424	190,9	883,0	1,037	0,9996
59	6,49	5,427	191,1	883,2	1,109	0,9997
94	6,49	5,427	191,1	879,1	1,047	0,9998
147	6,52	5,442	193,1	996,3	1,026	0,9997
198	6,55	5,425	192,8	992,1	0,977	0,9996
308	6,57	5,414	192,6	962,8	0,752	0,9993
415	6,64	5,408	194,2	1059,0	0,752	0,9997
521	6,70	5,393	194,9	1093,0	0,744	0,9991
563	6,73	5,406	196,7	1067,0	0,756	0,9993
717	6,83	5,392	198,6	1134,0	0,772	0,9991
825	6,90	5,383	199,9	1168,0	0,789	0,9983
917	6,94	5,373	200,4	1206,0	0,803	0,9987
1007	6,94	5,383	201,1	1252,0	0,784	0,9992

Tabela 5.6. Resultados experimentais: Amostra A-4.

Temp. de Ensaio (°C)	Res. do Fio (Ω/m)	Corrente (A)	Densidade de Potência (W/m)	Calor Específico (J/KgK)	Cond. Térmica (W/mK)	Coefficiente de Correlação
20	6,49	5,102	168,9	795,3	1,203	0,9989
63	6,49	6,123	243,3	824,6	1,245	0,9997
103	6,51	6,125	244,2	879,1	1,185	0,9998
147	6,52	6,112	243,6	958,6	1,181	0,9997
198	6,55	6,114	244,8	987,9	1,140	0,9995
288	6,55	6,089	242,8	962,8	0,901	0,9998
397	6,62	6,084	245,0	958,6	0,782	0,9997
520	6,70	6,093	248,7	1013,0	0,735	0,9992
603	6,77	6,080	250,3	1026,0	0,759	0,9982
707	6,83	6,097	253,9	1076,0	0,897	0,9993
807	6,90	6,094	256,2	1072,0	0,819	0,9994
884	6,94	5,585	216,5	1067,0	1,014	0,9974

Tabela 5.7. Resultados experimentais: Amostra A-5.

Temp. de Ensaio (°C)	Res. do Fio (Ω/m)	Corrente (A)	Densidade de Potência (W/m)	Calor Específico (J/KgK)	Cond. Térmica (W/mK)	Coefficiente de Correlação
24	6,49	5,456	193,2	812,1	1,362	0,9993
54	6,49	5,448	192,6	895,8	1,370	0,9988
142	6,52	5,459	194,3	937,7	1,331	0,9997
211	6,55	5,434	193,4	1017,0	1,270	0,9994
298	6,55	5,413	191,9	941,9	1,009	0,9993
400	6,62	5,417	194,3	887,4	0,885	0,9998
462	6,67	5,424	196,2	992,1	0,934	0,9996
606	6,77	5,404	197,7	1047,0	1,000	0,9998
708	6,83	5,400	199,2	1126,0	1,018	0,9997
811	6,90	5,397	201,0	1126,0	0,993	0,9997
912	6,94	5,392	201,8	1189,0	1,020	0,9994
995	6,94	5,390	201,6	1164,0	1,103	0,9990

Tabela 5.8. Resultados experimentais: Amostra A-1 - resfriamento.

Temp. de Ensaio (°C)	Res. do Fio (Ω/m)	Corrente (A)	Densidade de Potência (W/m)	Calor Específico (J/KgK)	Cond. Térmica (W/mK)	Coefficiente de Correlação
919	6,94	5,048	176,8	1226,0	0,465	0,9997
812	6,90	5,078	177,9	1222,0	0,447	0,9995
707	6,83	5,063	175,1	1164,0	0,429	0,9995
604	6,77	5,057	173,1	1118,0	0,422	0,9997
483	6,68	5,059	171,0	1072,0	0,410	0,9995
391	6,62	5,077	170,6	1042,0	0,410	0,9997
275	6,55	5,080	169,0	975,3	0,397	0,9995
180	6,55	5,097	170,2	937,7	0,403	0,9998
133	6,52	5,097	169,4	912,5	0,418	0,9998
96	6,49	5,104	169,1	853,9	0,400	0,9999
64	6,49	5,118	170,0	807,9	0,404	0,9999
25	6,49	5,128	170,7	778,6	0,416	0,9999

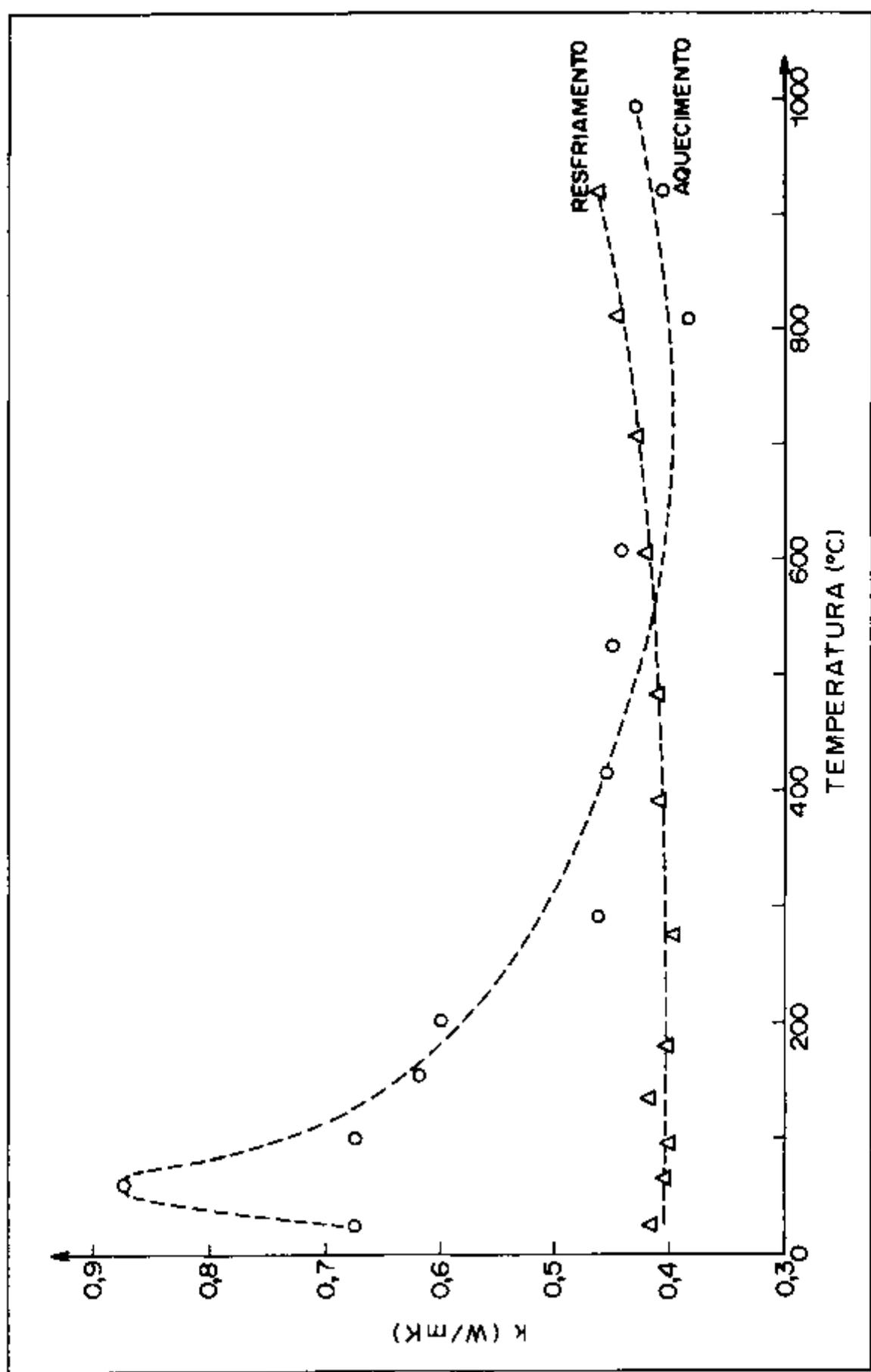


Figura 5.2. Condutividade térmica em função da temperatura - Amostra A-1.

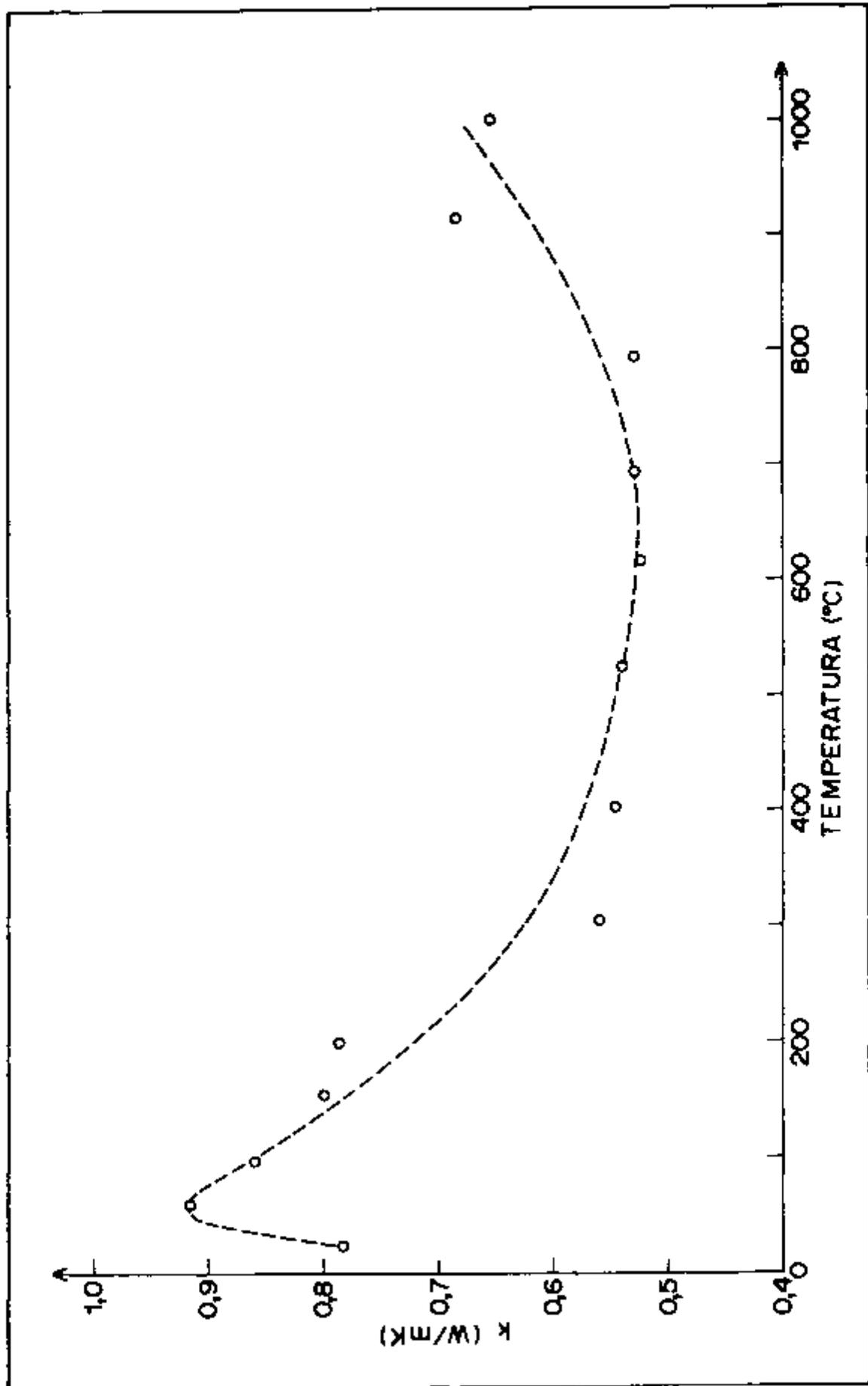


Figura 5.3. Condutividade térmica em função da temperatura - Amostra A-2.

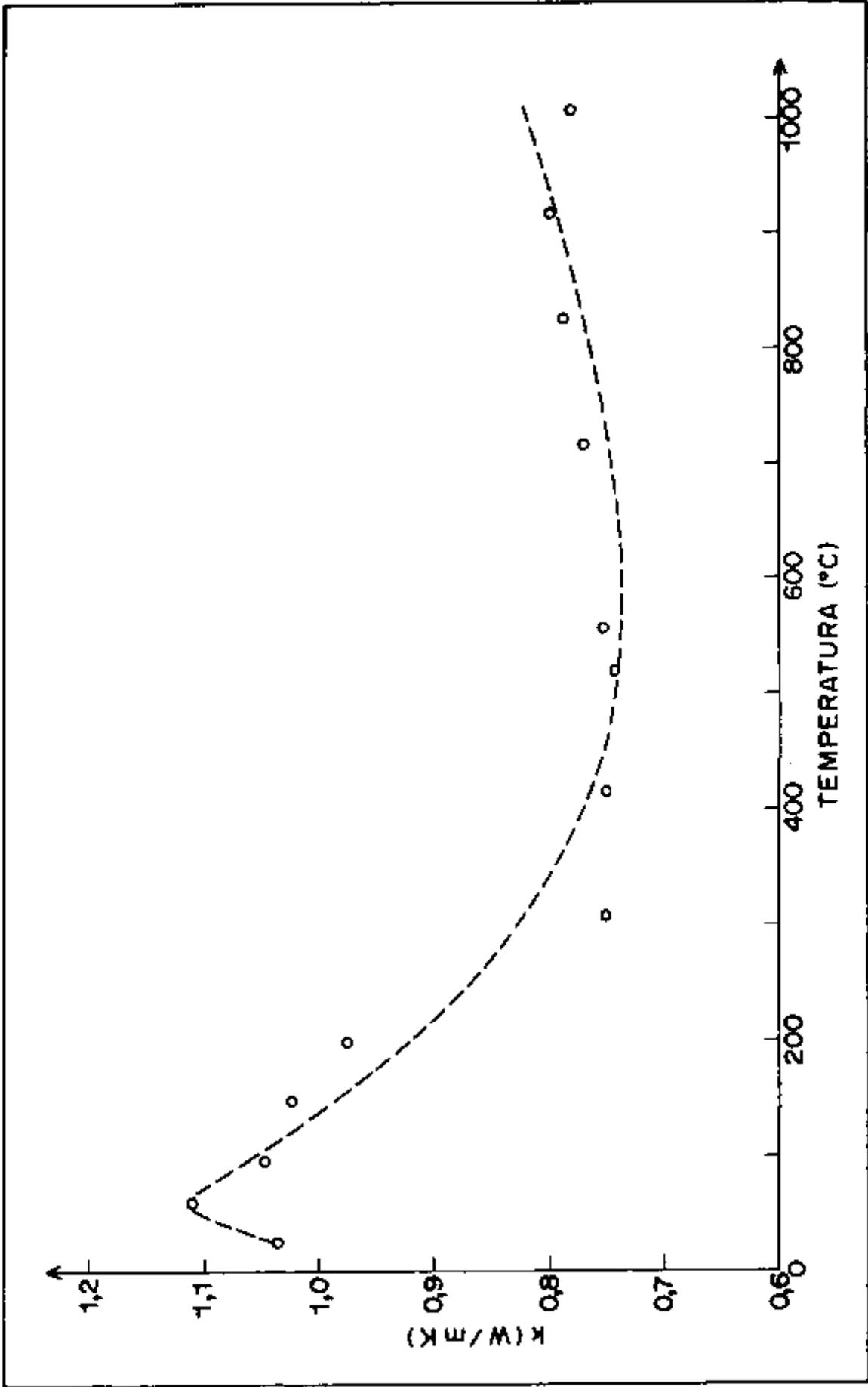


Figura 5.4. Condutividade térmica em função da temperatura - Amostra A-3.

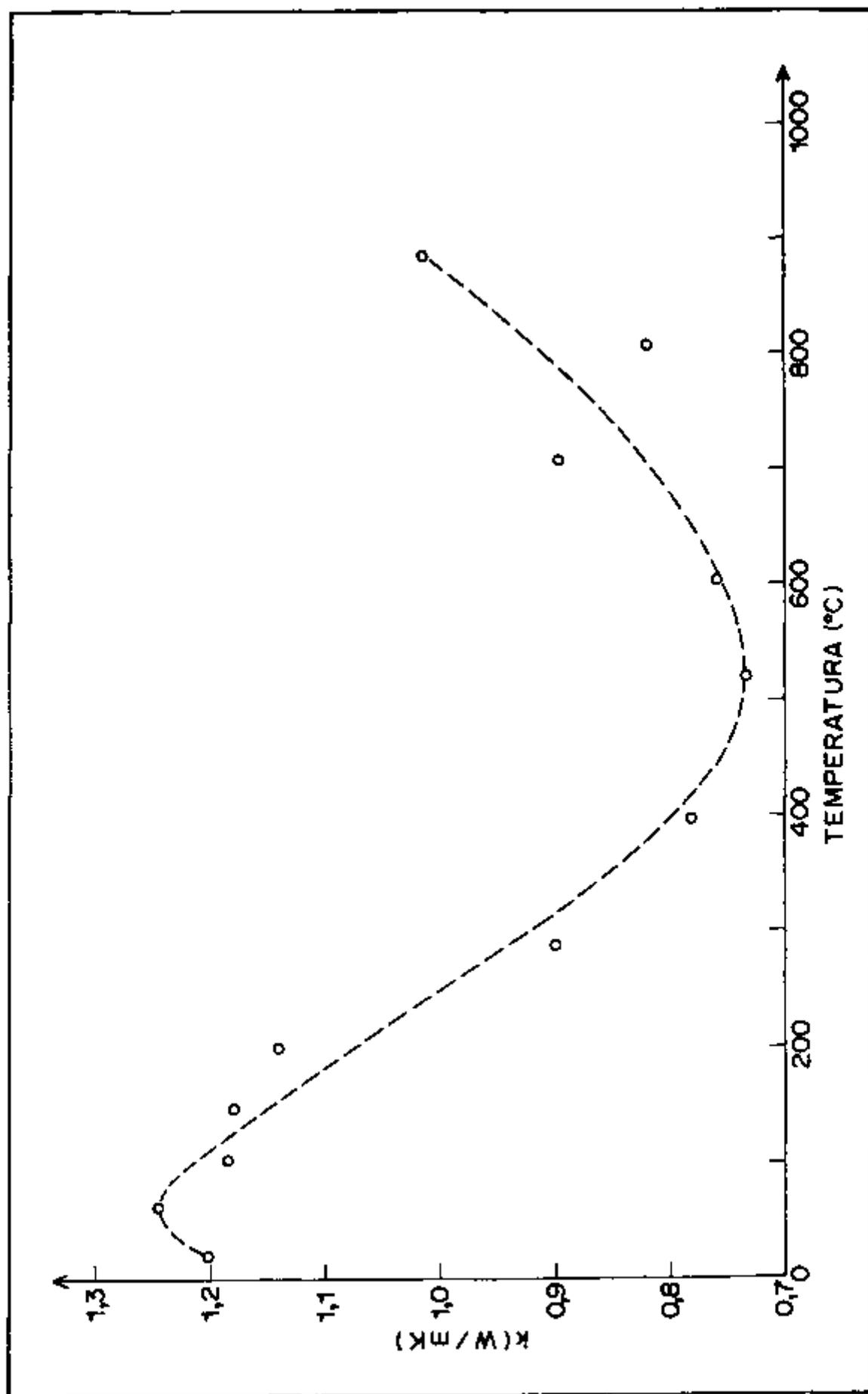


Figura 5.5. Condutividade térmica em função da temperatura - Amostra A-4.

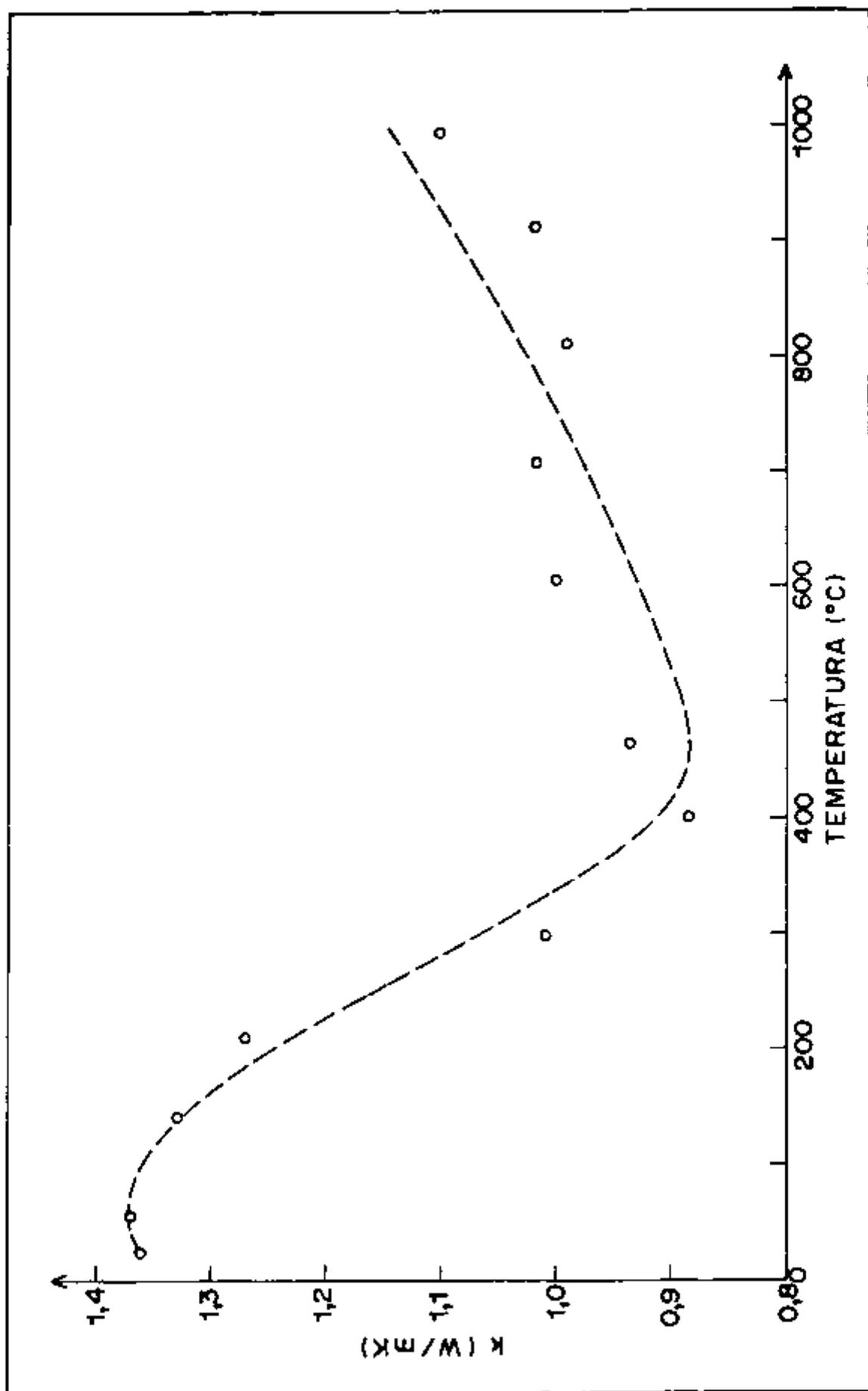


Figura 5.6. Condutividade térmica em função da temperatura - Amostra A-5.

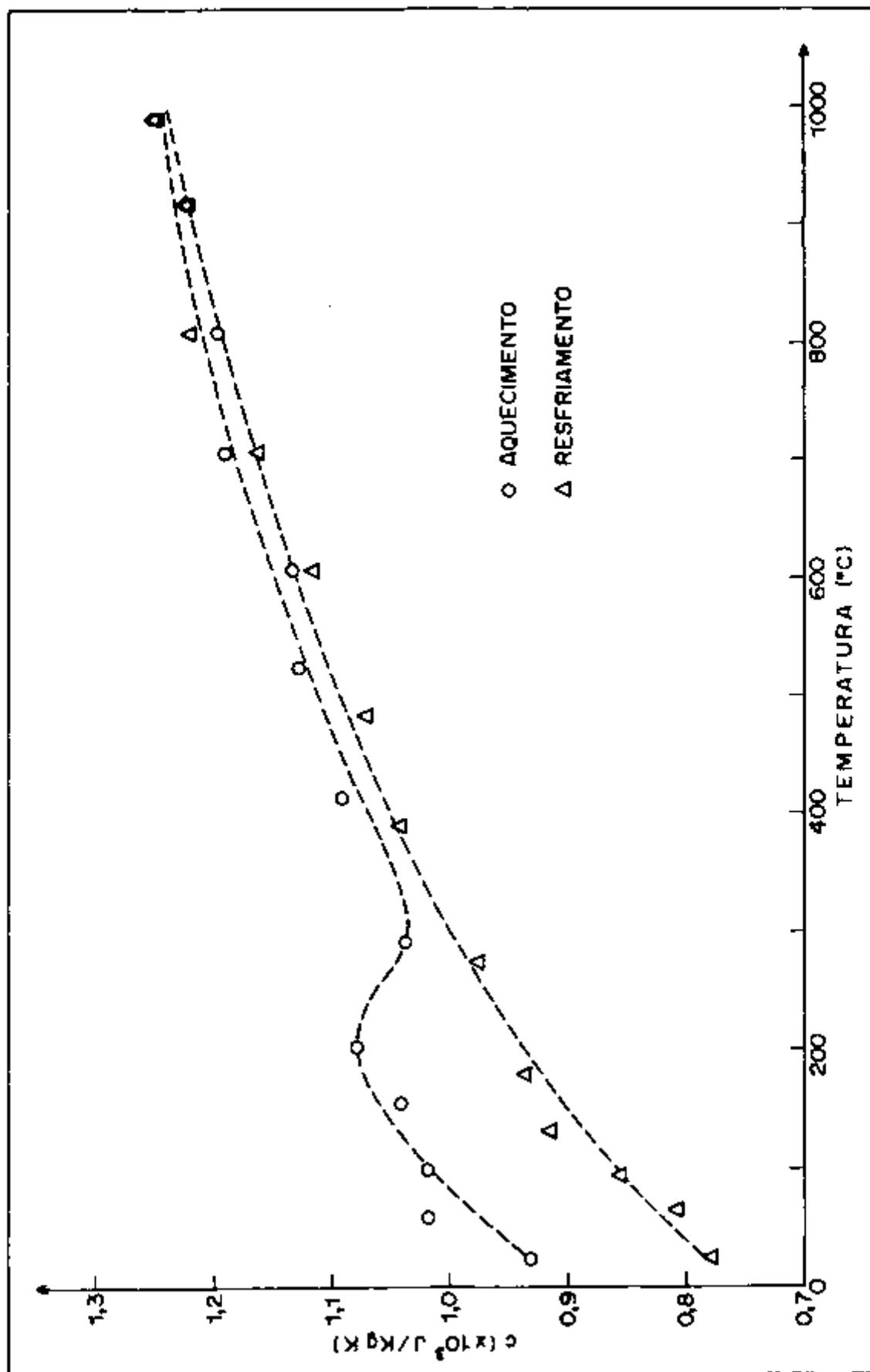


Figura 5.7. Calor específico em função da temperatura - Amostra A-1.

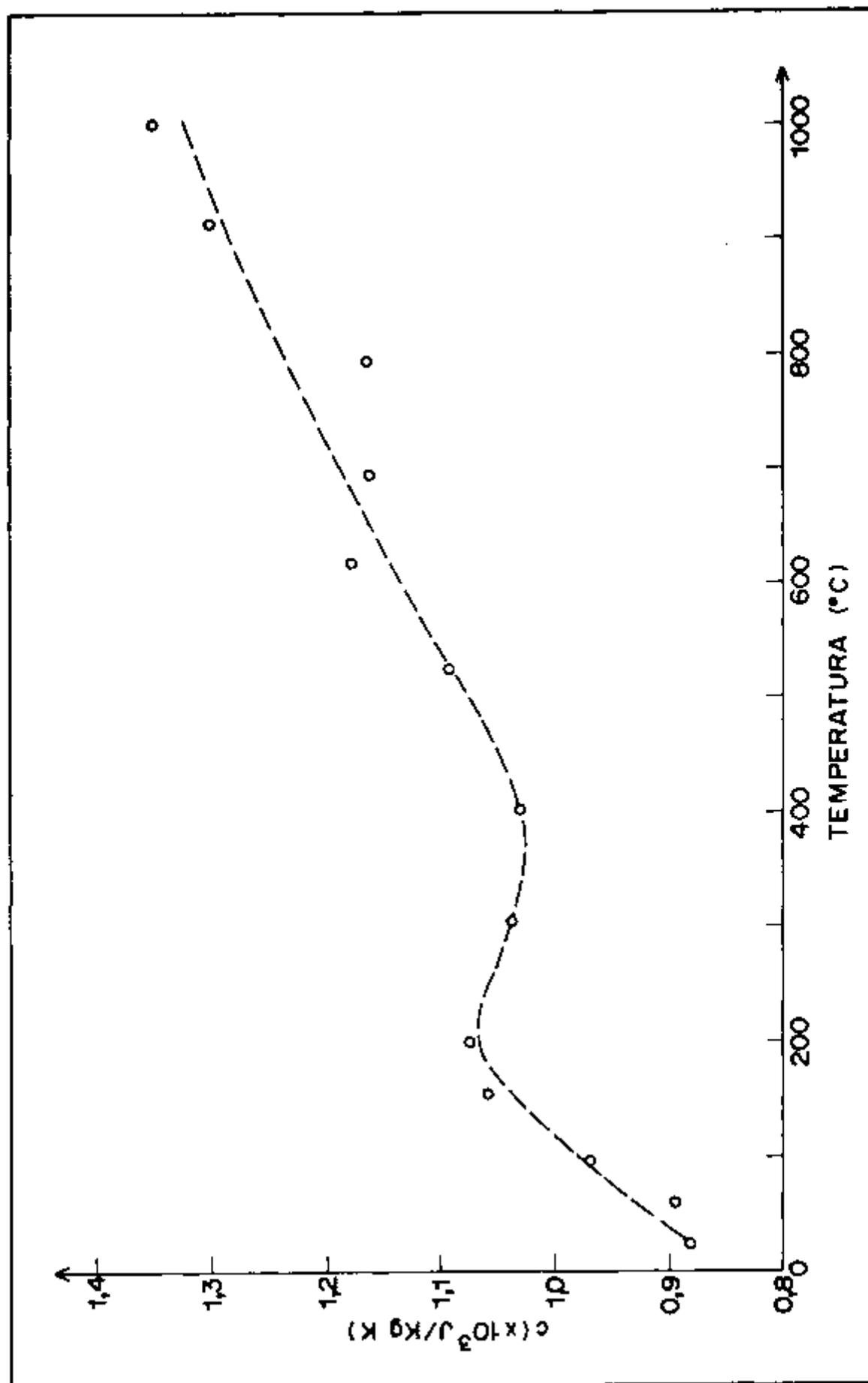


Figura 5.8. Calor específico em função da temperatura - Amostra A-2.

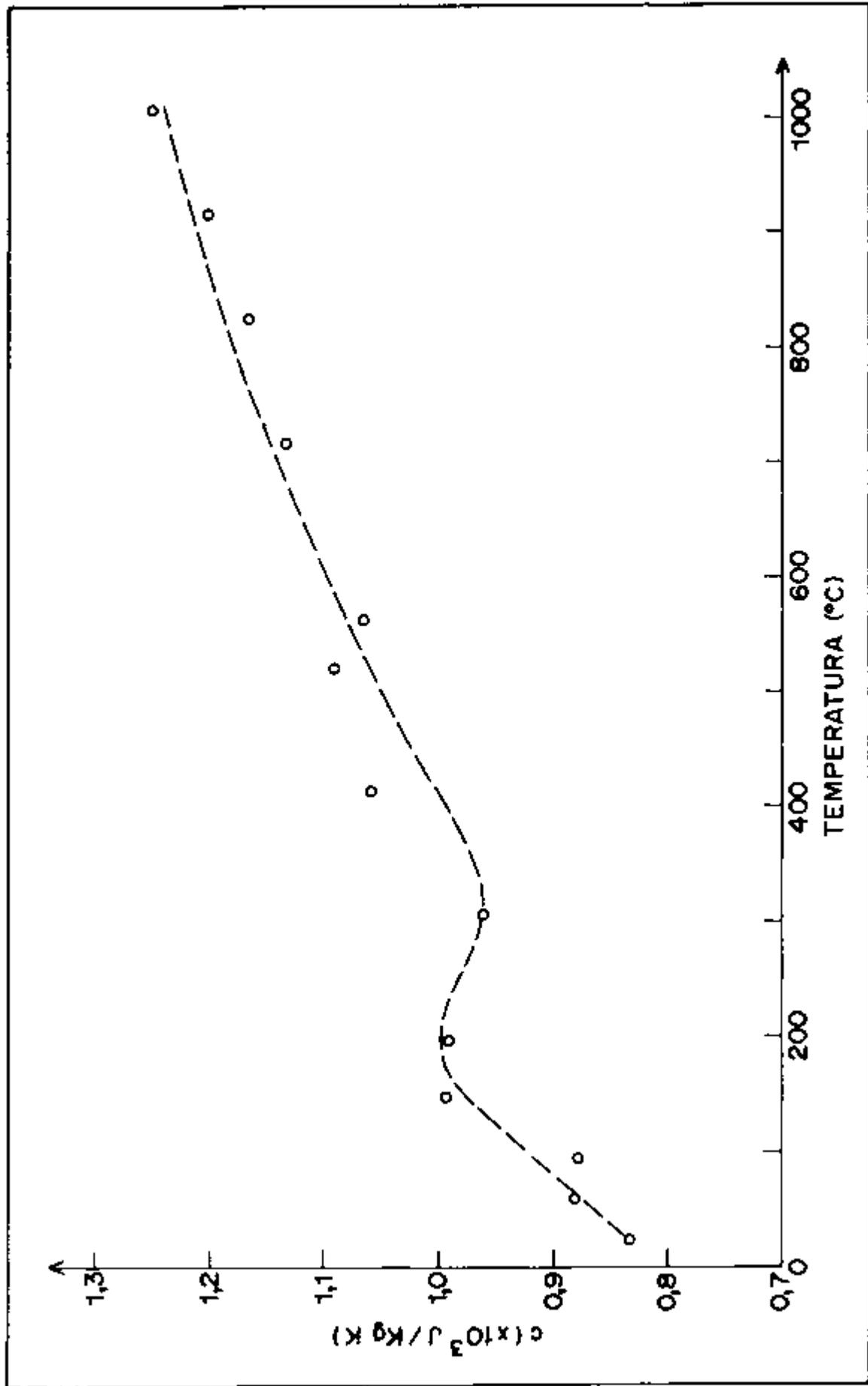


Figura 5.9. Calor específico em função da temperatura - Amostra A-3.

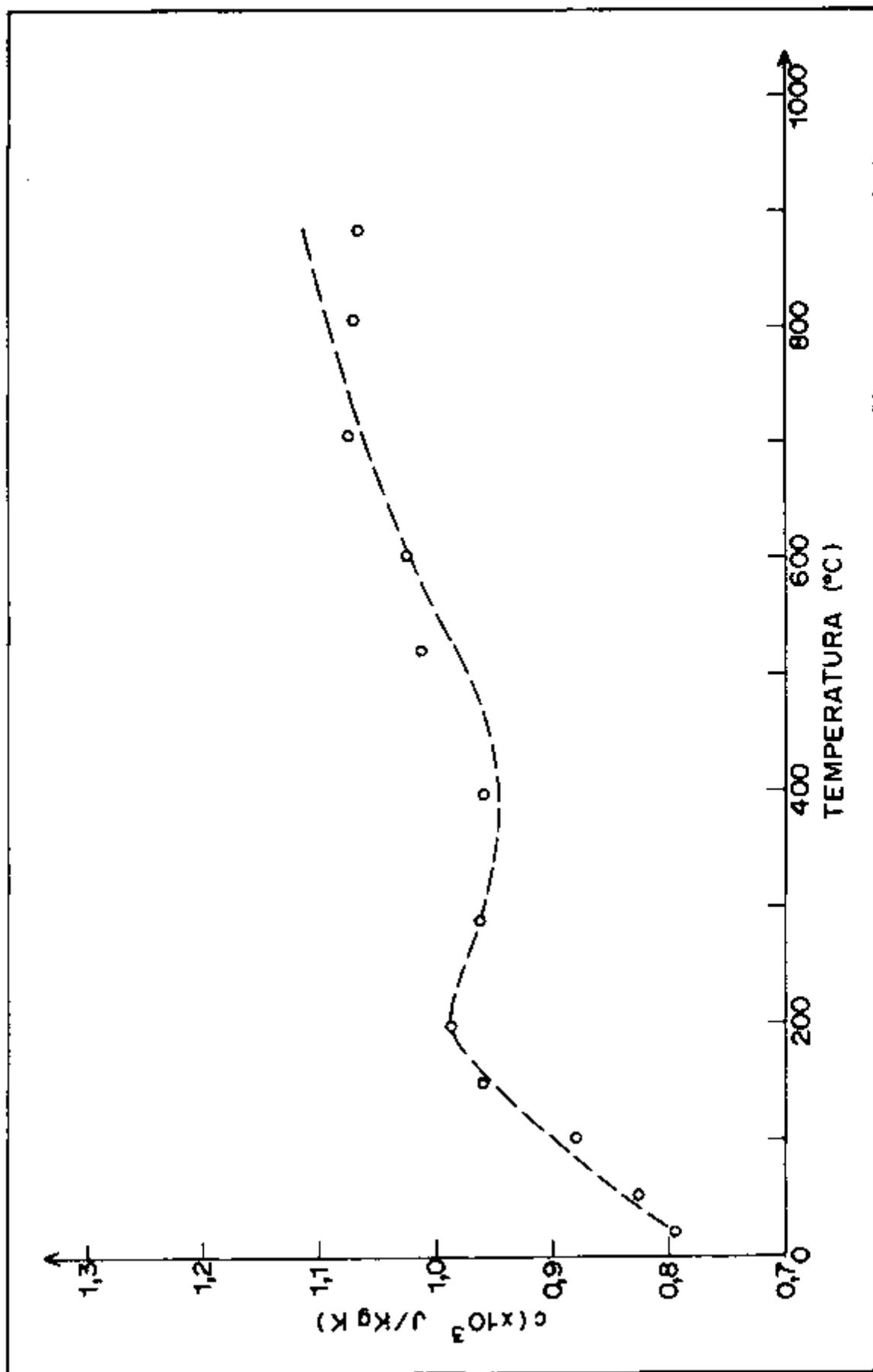


Figura 5.10. Calor específico em função da temperatura - Amostra A-4.

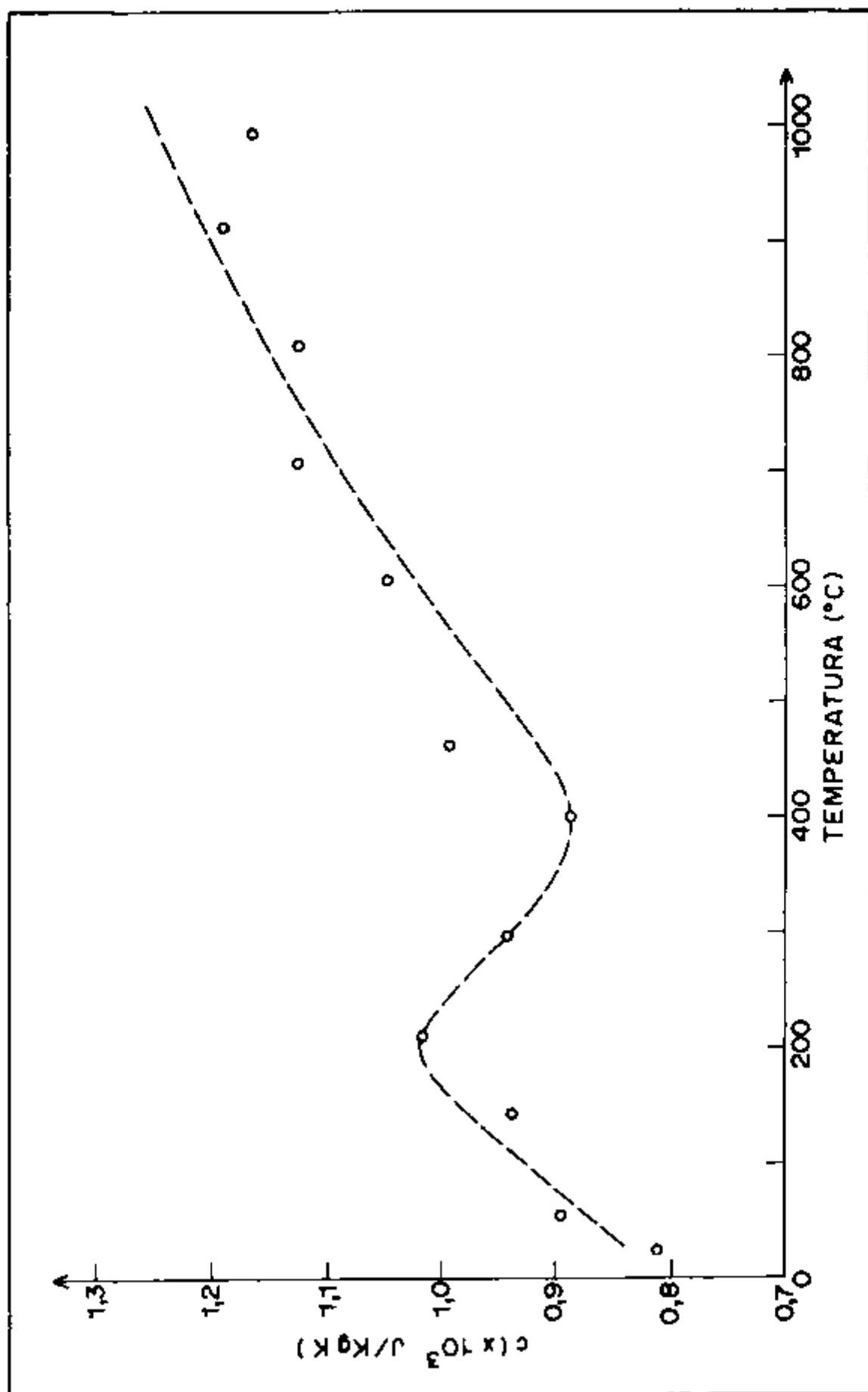


Figura 5.11. Calor específico em função da temperatura - Amostra A-5.

6. ANÁLISE DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES

Neste capítulo é analisado o comportamento da condutividade térmica do concreto refratário, medida experimentalmente em função da temperatura, e são discutidos os fatores que determinam esse comportamento.

6.1. Considerações Gerais

Um material refratário, de um modo geral, pode ser considerado como a combinação de uma ou mais fases sólidas cristalinas, uma fase vítrea e uma fase porosa (ar). A condutividade térmica resultante nesse material, depende das quantidades e da distribuição de cada uma das fases presentes, bem como da condutividade térmica individual de cada fase.

Valores típicos de condutividade térmica para alguns materiais cerâmicos são mostrados na Figura 6.1 [3].

Verifica-se que, em geral, materiais que têm alta condutividade térmica a baixas temperaturas tem um grande coeficiente negativo de temperatura, e materiais com baixa condutividade térmica tem um coeficiente positivo de temperatura.

No caso do concreto refratário, observam-se dois comportamentos distintos da condutividade térmica em função da temperatura: um para o concreto refratário verde, isto é, antes da sua primeira queima, e outro após a sua queima. Assim, pela Figura 5.2, nota-se que a variação da condutividade térmica em função da temperatura para o concreto refratário queimado, é totalmente análoga à dos refratários comerciais calcinados, apresentando um coeficiente positivo de temperatura. Entretanto, verifica-se experimentalmente que para o concreto refratário verde, o comportamento da condutividade térmica em função da tempe

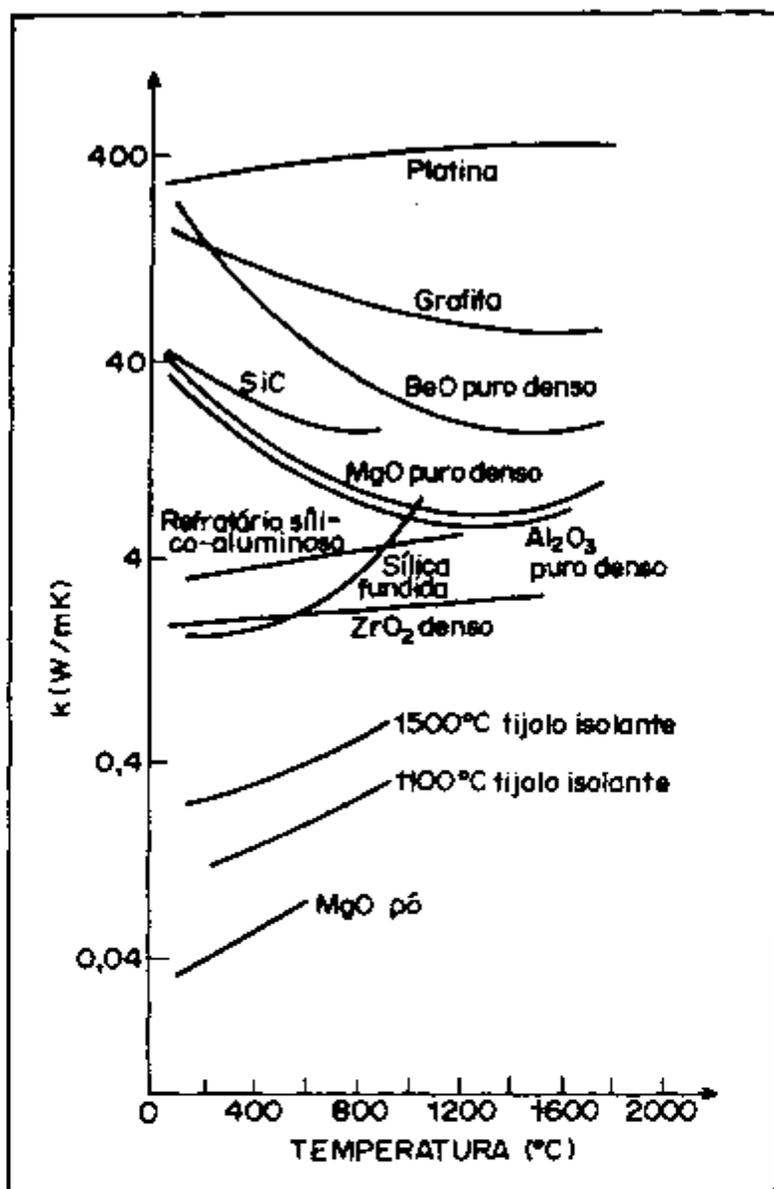


Figura 6.1. Condutividade térmica de vários materiais cerâmicos.

ratura é bem diferente daquele dos demais materiais cerâmicos; observando-se as Figuras 5.2 a 5.6 e a Figura 6.1 constata-se claramente essa diferença. Assim, verifica-se que a forma da curva condutividade térmica versus temperatura é a mesma para as cinco amostras estudadas. Em todos os casos, a condutividade térmica do concreto refratário verde parte de um valor à temperatura ambiente, atinge um máximo em torno de $60^{\circ}C$ e a partir daí decresce até atingir um mínimo, a partir do qual ela volta

então a aumentar com a elevação da temperatura até atingir o valor final medido, em torno de 1000°C.

6.2. Análise Interpretativa da Curva Experimental Condutividade Térmica em Função da Temperatura

Como foi descrito no item anterior, no caso do concreto refratário verde, a condutividade térmica parte de um valor inicial à temperatura ambiente, atinge um valor máximo em torno de 60°C, e cai gradualmente até aproximadamente 200°C (trecho 1). Sofre a seguir uma queda mais pronunciada, e prossegue decrescendo até atingir um valor mínimo a uma temperatura que depende da porosidade da amostra (trecho 2). A partir desse valor mínimo, a condutividade volta a aumentar com a elevação da temperatura até atingir o valor final medido a cerca de 1000°C (trecho 3). A análise desse comportamento pode ser feita, por partes, como se segue.

Trecho 1

A passagem da corrente elétrica através do fio quente vai dissipar uma quantidade de calor constante por unidade de tempo e por unidade de comprimento do fio; essa energia vai se propagar através do material. A água adsorvida no concreto, vai absorver parte desse calor dissipado, podendo ocorrer, inclusive, mudança de estado. Quanto maior for a temperatura do ensaio, maior será a quantidade de água que pode passar do estado líquido para o estado gasoso. Como consequência dessa absorção de energia, quer na forma de calor sensível, quer na forma de calor latente, por parte da água que existe adsorvida no concreto refratário verde, o acréscimo de temperatura, em função do tempo, registrado pelo termopar a uma distância fixa do fio

quente, é menor do que aquele que seria registrado se o material não contivesse água. Isto corresponde, na prática, a uma condutividade térmica efetiva aumentando com a temperatura, e isto explica os valores de condutividade térmica, medidos em torno de 60°C, muito maiores do que aqueles medidos à temperatura ambiente. A medida que a amostra vai sendo aquecida a temperaturas cada vez mais altas, a água adsorvida vai sendo eliminada. Isto leva a dois fatores que contribuem, agora, para uma diminuição da condutividade térmica: menor disponibilidade de água para absorver o calor dissipado pelo fio quente, e aumento da porosidade devido à evaporação da água.

A conjugação desses mecanismos de efeitos opostos, absorção de energia por parte da água adsorvida e formação de poros por evaporação dessa mesma água, leva a condutividade térmica do concreto refratário verde, em função da temperatura, a apresentar um máximo, que os resultados experimentais obtidos indicam se situar em torno de 60°C. No capítulo 7 esses mecanismos são incorporados em um modelo teórico para análise numérica da condutividade térmica do concreto refratário, e a presente interpretação é plenamente verificada.

Após passar pelo valor máximo, o mecanismo de formação de poros por evaporação da água adsorvida predomina, e a condutividade do concreto cai com o aumento de temperatura. Como medidas experimentais indicam que após uma permanência de 24 horas a 205°C o concreto elimina toda a água adsorvida, conclui-se que os efeitos da água adsorvida se encerram por volta dessa temperatura, fim do trecho 1.

Trecho 2

Mesmo não contendo mais água adsorvida, a condutividade térmica do concreto refratário continua a cair com o aumen

to de temperatura.

Essa queda não é uniforme. Num primeiro sub-trecho, entre 200 e 300°C, ocorre uma queda mais acentuada; entre 300°C e a temperatura correspondente ao valor mínimo de condutividade térmica, essa queda é mais suave. Esse comportamento pode ser claramente constatado pela observação da Tabela 6.1.

Tabela 6.1. Variação relativa de condutividades térmicas -
Trecho 2.

Temperatura Aproximada (°C)	k(T)/k(200)				
	Amostra				
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
200	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
300	0,770	0,712	0,770	0,790	0,794
400	0,755	0,691	0,770	0,686	0,697
500	0,749	0,687	0,762	0,645	*
600	0,737	0,668	*	*	
700	0,710	*			
800	0,641				

* condutividade térmica aumentando com o aumento de temperatura.

Nota-se que todas as amostras apresentam uma queda significativa, entre 20 e 30% da condutividade térmica a 200°C, quando se passa de 200 para 300°C. Pode-se atribuir essa queda brusca à perda de água de cristalização do C_3AH_6 , presente em todas as amostras. Como é mostrado na Figura 2.4, o C_3AH_6 também perde bruscamente, entre 200 e 300°C, 4,5 moléculas de água, das 6 moléculas iniciais. Uma análise térmica diferencial realizada nas amostras empregadas neste trabalho, comprovou esse comportamento da desidratação do C_3AH_6 . Como a perda de água de

crystalização ainda ocorre acima de 300°C , porém de maneira progressiva e sem picos, ainda continua a haver a formação de poros, o que faz com que a condutividade térmica do concreto refratário continue, correspondentemente, a cair, como também mostra a Tabela 6.1.

O valor mínimo da condutividade térmica ocorre em temperaturas diferentes, conforme a porosidade da amostra, deslocando-se para temperaturas maiores a medida que a porosidade aumenta. A existência desse mínimo, em temperaturas até menores do que aquela correspondente à de desidratação completa de C_3AH_6 , só pode ser explicada devido a presença de um novo mecanismo, que tenda a aumentar a condutividade térmica, e assim compense a diminuição da condutividade devida a formação de poros pela desidratação do C_3AH_6 . Esse mecanismo deve ser a pega cerâmica, que facilita a condução de calor através do sólido, aumentando portanto a condutividade térmica do concreto refratário. Para amostras mais densas, essa reação inicia-se em temperaturas mais baixas do que para amostras menos densas, devido a uma maior proximidade entre os grãos.

Como se tem dois mecanismos de efeitos opostos, a condutividade térmica do concreto refratário verde passa por um mínimo em temperaturas diferentes, ponto de mínimo esse que corresponde ao fim do trecho 2.

Trecho 3

Neste trecho a condutividade térmica do concreto refratário parte do mínimo atingido e vai aumentando com o aumento da temperatura até alcançar o valor medido a 1000°C . Esse comportamento da condutividade é análogo àquele observado em re

fratários sílico-aluminosos queimados. Acredita-se que o aumento da condutividade com o aumento da temperatura, neste trecho da curva, é, então, o resultado da combinação de três fatores: pega cerâmica, condução por radiação e presença de fase vítrea.

O desenvolvimento da pega cerâmica é função da temperatura e do tempo. A pega cerâmica aumenta o contato entre os grãos, facilitando a condução de calor, ou seja, aumentando a condutividade térmica. A reação cerâmica provoca, também, uma diminuição na porosidade aparente da amostra. Essa afirmação é comprovada experimentalmente. Comparando-se os resultados obtidos e mostrados na Tabela 6.2, verifica-se que realmente ocorre uma diminuição progressiva na porosidade aparente, de todas as amostras, em temperaturas acima de 500°C.

Tabela 6.2. Porosidade aparente relativa em função da temperatura.

Temperatura (°C)	AMOSTRA				
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
23	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
200	1,01	1,00	1,00	1,07	1,05
300	1,10	1,07	1,14	1,16	1,24
400	1,12	1,11	1,12	1,23	1,25
500	1,16	1,13	1,24	1,30	1,34
600	1,12	1,08	1,23	1,21	1,26
800	1,10	-	-	-	-
1000	1,05	1,09	1,11	1,18	1,21

A condução de calor por radiação é um mecanismo de transmissão de calor que assume importância, a medida que a temperatura aumenta, uma vez que ela é proporcional à terceira po

tência da temperatura. A temperatura mais baixa correspondente ao início deste trecho da curva, foi obtida no caso da amostra A-5, e foi de 500°C. De acordo com Francl e Kingery [7], a emissividade e o tamanho de poro assumem importância na determinação do efeito de porosidade na condutividade térmica de um material cerâmico em temperaturas superiores a 500°C. Acima desta temperatura acredita-se, portanto, que a radiação aumente a condução de calor através do material, contribuindo assim para o aumento da condutividade térmica.

Finalmente, o terceiro fator que pode contribuir para o aumento da condutividade térmica com o aumento da temperatura nesse trecho, é a presença de fase vítrea. Lamentavelmente, não foi possível medir quantitativamente a fase amorfa presente nas amostras de concreto estudadas neste trabalho. Entretanto, Chien, Lee e Ko [18], em 1982, determinaram a composição mineralógica de um tijolo refratário comercial contendo 59,75% de Al_2O_3 , 36,86% de SiO_2 , 1,58% de Fe_2O_3 , 0,29% de K_2O e 0,09% de Na_2O , obtendo: 69,0% de mulita, 4,8% de cõrindom e 26,2% de fase vítrea. Como a composição química da chamota utilizada na preparação do concreto estudado, neste trabalho, é bem parecida com aquela desse tijolo de alumina, conforme pode ser verificado pela Tabela 4.2, acredita-se na existência de uma fase vítrea na chamota. Essa fase, portanto, também contribuiria para o aumento da condutividade térmica com o aumento da temperatura, nas amostras de concreto refratário estudadas, em altas temperaturas.

6.3. Influência da Porosidade

A temperatura na qual a condutividade térmica atinge o seu valor mínimo varia de maneira direta com a porosidade das amostras, deslocando-se para temperaturas maiores, à medida

que se aumenta a porosidade da amostra. Verifica-se, também, nas Figuras 5.2 a 5.6, que a porosidade não muda a forma da curva condutividade térmica versus temperatura, mas apenas a desloca, para cima ou para baixo, no sentido de condutividades maiores ou menores, dependendo da porosidade. Esse deslocamento, como era de se esperar, ocorre na razão inversa das porosidades, ou seja, a curva é deslocada para condutividades térmicas maiores à medida que se tem amostras menos porosas. A Figura 6.2 ilustra esse deslocamento das curvas de condutividade térmica em função da porosidade.

Os modelos teóricos de porosidade propostos por Loeb, Russell e Eucken, e descritos no capítulo 2, prevêem uma dependência linear da condutividade térmica do material com a porosidade, para qualquer temperatura. A Tabela 6.3 mostra a condutividade térmica do concreto refratário, medida a 300°C, para cada uma das amostras ensaiadas, juntamente com a sua porosidade. A relação de linearidade resultante é observada claramente na Figura 6.3.

Tabela 6.3. Condutividade térmica a 300°C e porosidade do concreto refratário.

Amostra	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
Porosidade (%)	35,25	31,87	21,63	20,46	17,60
Cond. Térmica (W/mK)	0,463	0,560	0,752	0,901	1,009

É escolhida a temperatura de 300°C para se fazer esta verificação, pois nesta temperatura as amostras já perderam toda a água adsorvida, e quase toda a água de cristalização, estando portanto quase que totalmente desidratadas e, além disso, nesta temperatura ainda não começou a se desenvolver a pega ce

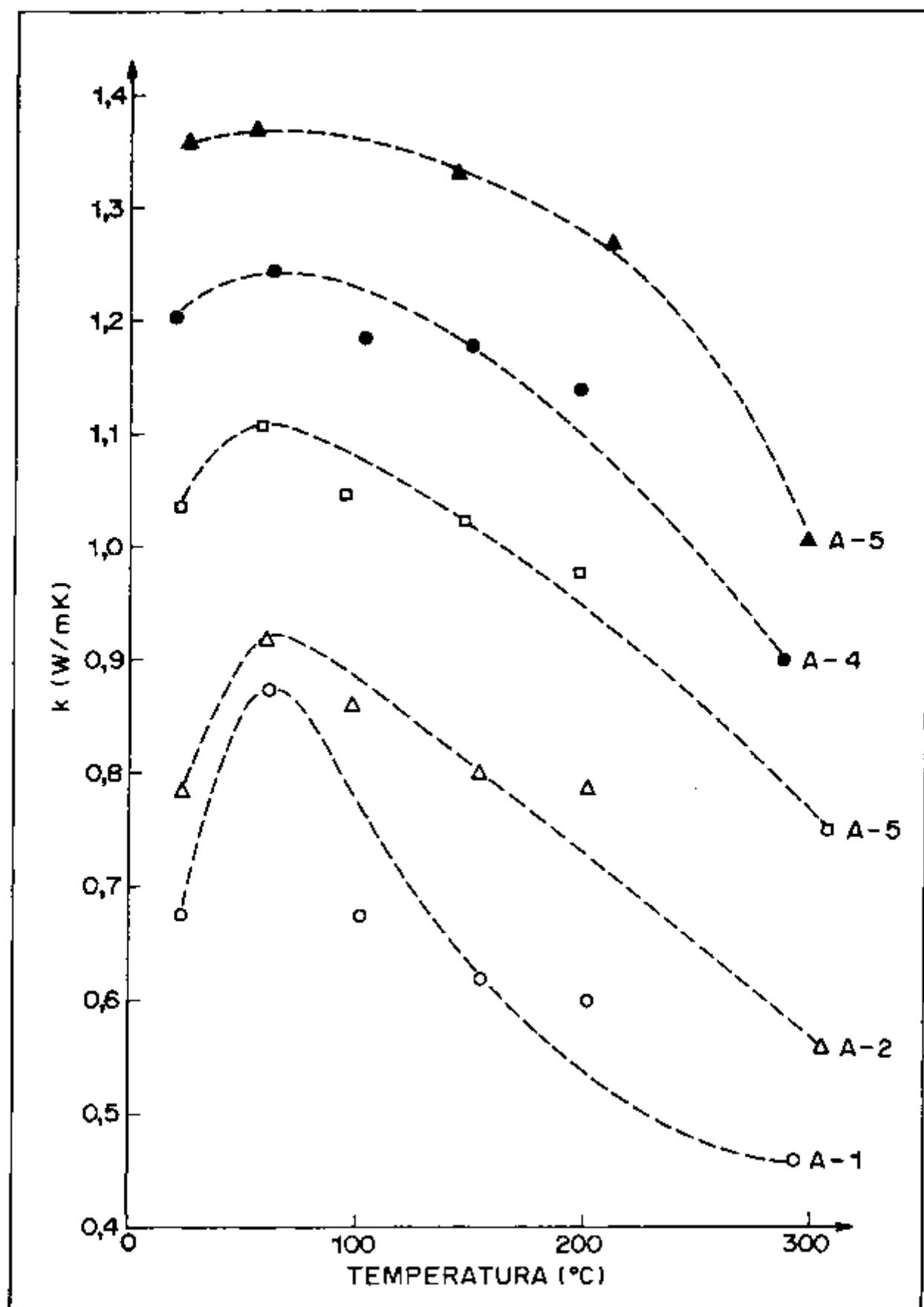


Figura 6.2. Influência da porosidade na condutividade térmica de concreto refratário.

râmica. A água adsorvida, a água de cristalização e o desenvolvimento da pega cerâmica, são fatores que alteram a condutividade térmica do concreto refratário, e por isto, para um estudo exclusivo de efeito de porosidade, deve ser escolhida uma temperatura que minimize os efeitos desses fatores.

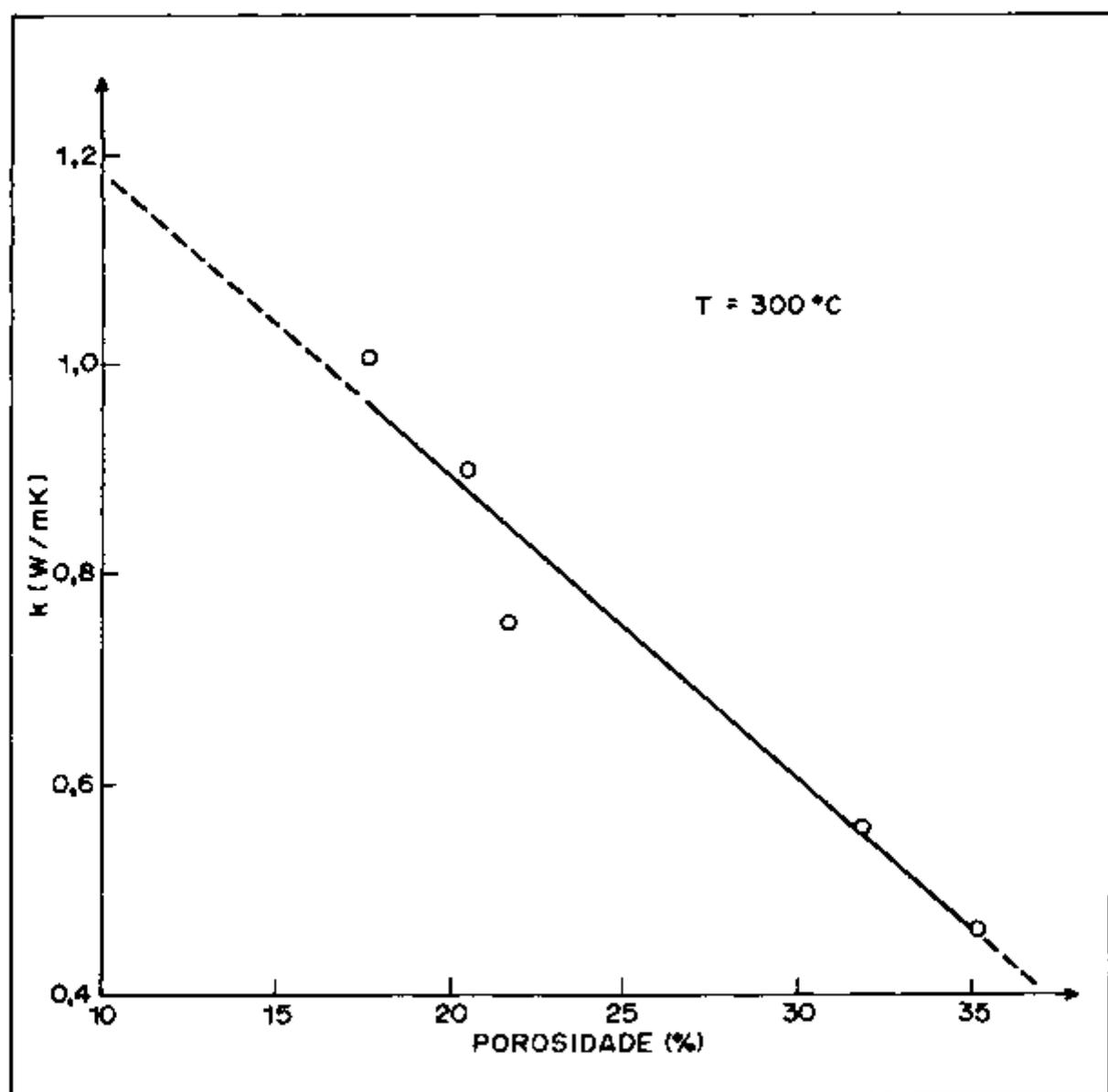


Figura 6.3. Dependência da condutividade térmica de concreto refratário com a porosidade.

Extrapolando-se, agora, a reta obtida na Figura 6.3, para porosidade zero, obtêm-se uma estimativa para a condutividade térmica do material sólido. Assim, obtêm-se $k_s = 1,48$ W/mK. Com este valor, são calculadas, então, as condutividades térmicas teóricas esperadas, de acordo com os modelos de Russell (equação (1.4.2)), Loeb (equação (1.4.3)), Eucken (equação (1.4.1)), e Loeb modificado (equação (1.4.6)). A Tabela 6.4 mostra os resultados obtidos por esse procedimento, bem como os desvios percentuais calculados em relação aos valores experimentais. No caso do modelo de Loeb modificado, o valor assumido para a constante β foi aquele determinado por Ross, ou seja, 2,0.

Já para uma comparação desses mesmos resultados experimentais com aqueles estimados pelo modelo de Biancheria (equação (1.4.7)), um procedimento diferente é utilizado. Neste caso, a comparação é feita determinando-se o valor da constante β para cada porosidade, a partir das condutividades térmicas do material sólido e poroso medidas experimentalmente. Os valores obtidos são então comparados com aqueles recomendados por Biancheria [11]. Os resultados desta comparação são mostrados na Tabela 6.5. É importante salientar que esses valores recomendados para a constante β são os obtidos a partir da aplicação da equação de Biancheria aos resultados experimentais obtidos por Ross. Os asteriscos (*) na Tabela 6.5 indicam a inexistência de dados na literatura que permitam o cálculo da constante β , para porosidades mais altas.

Tabela 6.4. Comparação dos resultados experimentais com os modelos teóricos de porosidade.

Porosidade (%)	k_{exp} (W/mK)	Russell (W/mK)	δ_R (%)	Loeb (W/mK)	δ_L (%)	Eucken (W/mK)	δ_E (%)	Loeb Mod. (W/mK)	δ_{LM} (%)
17,60	1,009	1,184	17,34	1,220	20,91	1,130	11,99	0,959	- 4,96
20,46	0,901	1,134	25,86	1,177	30,63	1,078	19,64	0,874	- 3,00
21,63	0,752	1,114	48,14	1,160	54,26	1,058	40,69	0,840	11,70
31,87	0,560	0,939	67,68	1,008	80,00	0,884	57,86	0,537	- 4,11
35,25	0,463	0,882	90,50	0,958	106,91	0,830	79,27	0,437	- 5,62

Tabela 6.5. Comparação dos resultados experimentais com o modelo de Biancheria.

Porosidade (%)	$\beta_{\text{encontrado}}$	$\beta_{\text{literatura}}$	δ (%)
17,60	2,2	2,4	9,09
20,46	2,5	2,4	-4,00
21,63	3,5	2,6	-25,71
31,87	3,5	*	-
35,25	4,0	*	-

O fator preponderante, que parece contribuir para as grandes discrepâncias observadas, tanto na Tabela 6.4, como na Tabela 6.5, é a não isometria dos poros. Todos esses modelos teóricos foram formulados para poros isométricos. No caso do modelo de Biancheria a situação é ainda mais peculiar; no modelo os poros são elipsóides distribuídos através da fase sólida, com uma certa orientação. No caso do concreto refratário, estudado neste trabalho, ao invés de poros isométricos, o que se observa é uma distribuição, relativamente ao tamanho, bem aberta de poros; além disso, essa distribuição, como depende da distribuição granulométrica da chamota, utilizada, é diferente para cada porosidade. A Figura 6.4 mostra a distribuição de poros medida experimentalmente, utilizando um porosímetro de mercúrio, para a amostra de concreto refratário A-1.

A partir da Figura 6.4 verifica-se que o diâmetro dos poros nessa amostra varia de 0,05 a 20 μm ; que 80% dos poros têm diâmetro entre 0,10 e 5,83 μm , e que o diâmetro médio dos poros é 0,58 μm . Esses resultados vêm comprovar a não isometria dos poros.

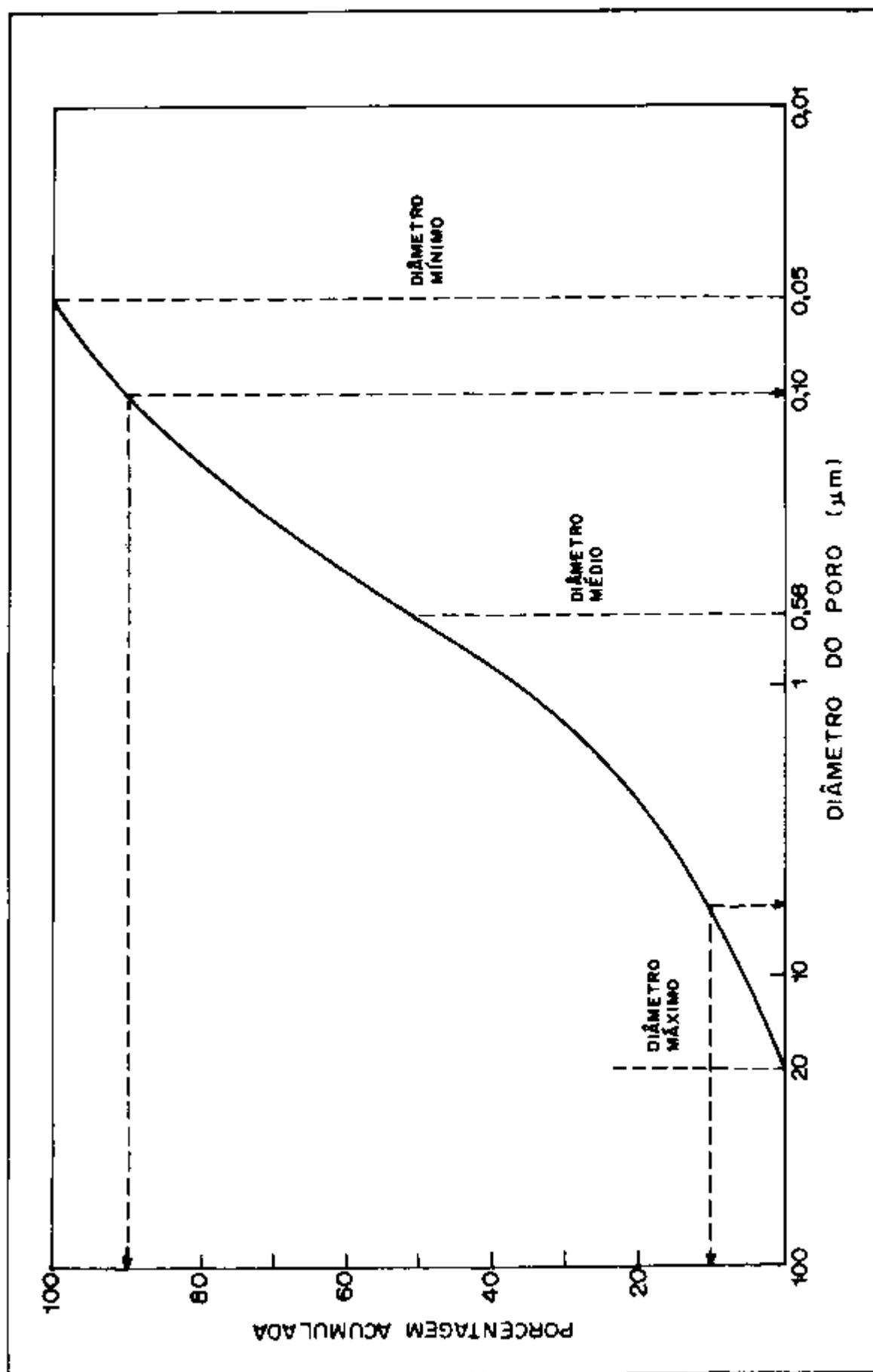


Figura 6.4. Distribuição do tamanho de poros na Amostra A-1.

Observando a Tabela 6.4, nota-se que as discrepâncias entre as condutividades térmicas, medidas experimentalmente, e os correspondentes valores previstos pelos modelos de Russell, Loeb e Eucken, aumentam drasticamente com o aumento da porosidade, chegando até a valores da ordem de 100%. Também aqui, pode-se associar esse aumento de discrepâncias com a porosidade, com um aumento na abertura da distribuição, em tamanho, de poros como pode ser comprovado pela Figura 6.5; nessa figura observa-se que, para uma porosidade P_1 , 80% dos poros encontram-se entre 0,07 e 5,86 diâmetros médios, enquanto que para uma porosidade P_2 , maior do que P_1 , essa amplitude de tamanhos aumenta, fazendo com que 80% dos poros, nesse caso, estejam entre 0,18 e 10,06 diâmetros médios.

Conclui-se, portanto, que os modelos verificados, falham em porosidades maiores por não levar em consideração a distribuição, por tamanho, dos poros no material.

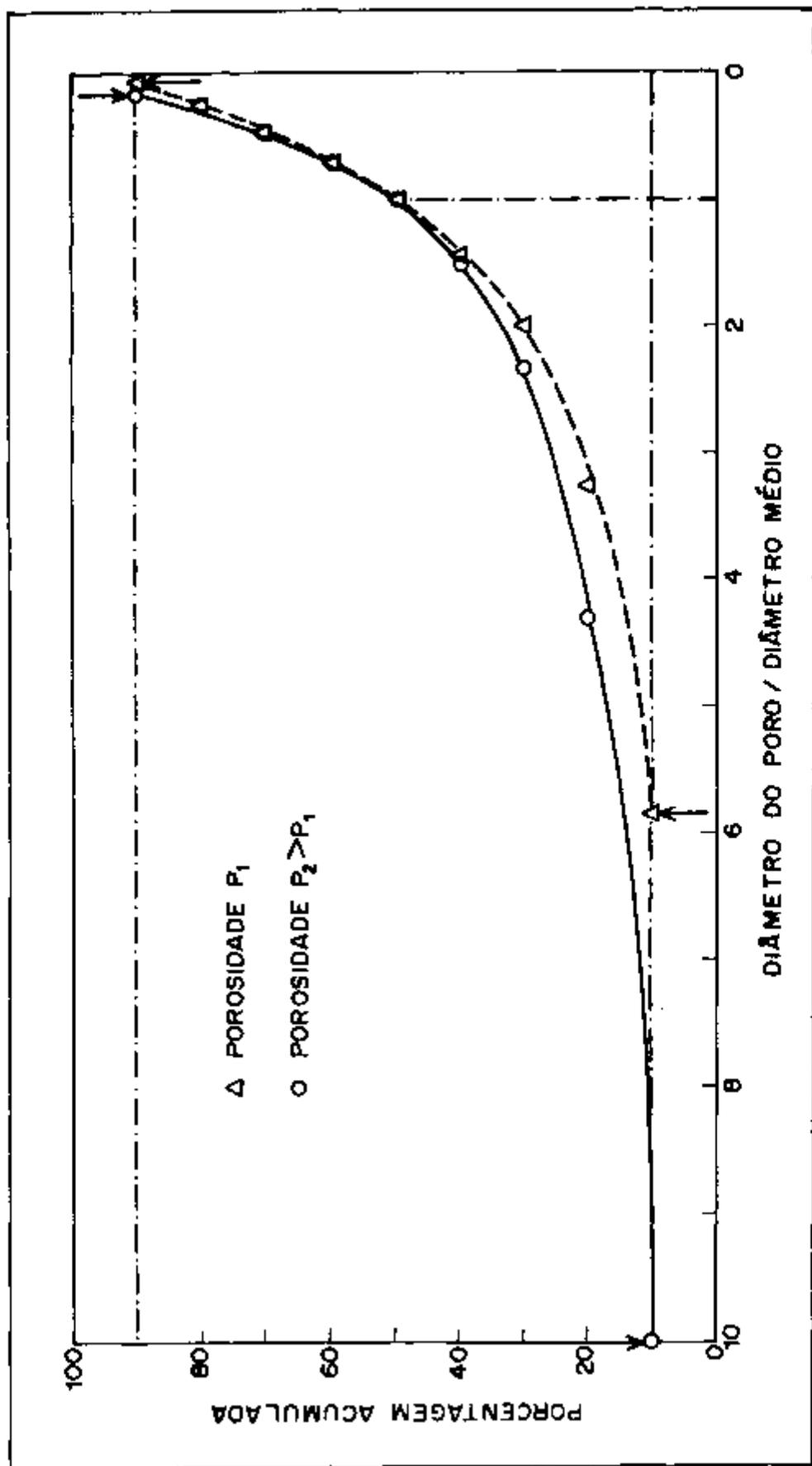


Figura 6.5. Distribuição do tamanho de poros para duas porosidades diferentes.

6.4. Influência da Água

A quantidade de água contida no concreto refratário verde influi drasticamente na sua condutividade térmica, chegando a alterar em cerca de 50% o seu valor, para a mesma amostra, em temperaturas inferiores a 200°C.

Quanto mais porosa, e, conseqüentemente, menos densa for a amostra, maior é a quantidade de água adsorvida que ela retém. Isto é perfeitamente lógico, uma vez que amostras mais porosas têm mais espaço que pode ser preenchido pela água. Assim sendo, é de se esperar que a influência da água adsorvida na condutividade térmica seja mais acentuada à medida que se consideram amostras com porosidades crescentes.

Como foi discutido e analisado no item 6.2, a água adsorvida no concreto faz com que sua condutividade térmica, entre temperatura ambiente e aproximadamente 200°C, passe por um valor máximo.

Uma maneira quantitativa de se tentar exprimir essa dependência da condutividade térmica máxima do concreto refratário com a densidade, pode ser feita através de uma relação do tipo:

$$\frac{k_{\max}}{k_{\text{amb}}} = \frac{C}{\rho} \quad (6.4.1)$$

onde:

k_{\max} = valor máximo da condutividade térmica, medido em torno de 60°C

k_{amb} = valor da condutividade medida à temperatura ambiente

ρ = densidade da amostra

C = constante dimensional de proporcionalidade.

A Tabela 6.6 mostra os resultados obtidos quando se aplica a equação (6.4.1) a cada uma das amostras ensaiadas.

Tabela 6.6. Verificação quantitativa da equação (6.4.1).

Amostra	ρ (Kg/m ³)	k_{max} (W/mK)	k_{amb} (W/mK)	k_{max}/k_{amb}	C (Kg/m ³)	$\delta = C - \bar{C} / \bar{C}$ (%)
A-1	1710	0,876	0,675	1,298	2220	1,742
A-2	1850	0,917	0,783	1,171	2166	0,733
A-3	1960	1,109	1,037	1,069	2095	3,987
A-4	2130	1,245	1,203	1,036	2207	1,146
A-5	2210	1,370	1,362	1,006	2223	1,879

Observa-se, assim, que a variação percentual da constante de proporcionalidade, para cada uma das amostras, em relação ao seu valor médio, é bem pequeno, variando de 0,7 a 4%, indicando portanto, a validade de uma relação do tipo daquela dada pela equação (6.4.1).

O efeito da presença de água adsorvida no concreto refratário pode ser estudado quantitativamente, com mais detalhes, por meio de um modelo para análise numérica, apresentado, a seguir, no Capítulo 7.

7. MODELO PARA ANÁLISE NUMÉRICA DO EFEITO DA PRESENÇA DE ÁGUA NA CONDUTIVIDADE TÉRMICA DO CONCRETO REFRAATÁRIO

Tendo em vista o comportamento singular da condutividade térmica do concreto refratário verde em temperaturas próximas à temperatura ambiente, devido a presença de água em sua estrutura, propõe-se neste trabalho, um modelo teórico capaz de explicar quantitativamente os resultados experimentais obtidos.

7.1. Formulação do Modelo

Em um material cerâmico poroso contendo água adsorvida em sua estrutura, a condutividade térmica medida experimentalmente, utilizando a técnica de fio quente, na realidade, leva em conta a condução de calor através da fase sólida e a absorção de calor pela umidade. Isto se dá, pois, ao se dissipar uma quantidade de calor em um material desse tipo, o gradiente de temperatura registrado entre dois pontos em seu interior é diferente daquele que seria produzido no mesmo material sólido, se não houvesse a presença de água.

A água na fase líquida, absorve parte do calor dissipado no material poroso, sofre, eventualmente, mudança de fase, e produz um abaixamento do perfil de temperatura em relação aquele que seria observado no material sem umidade. Isto se traduz na prática, em um aumento da condutividade térmica desse material, medida experimentalmente, se o método usado se basear no transiente térmico resultante no material.

No método experimental aqui adotado, ou seja, o método do fio quente, a fonte de calor é suposta, teoricamente, como sendo infinitamente longa e fina. Assim, a condução de calor esperada no material é radial.

O modelo para análise numérica, aqui proposto, consiste então em dividir o meio material em N regiões, que são cascas cilíndricas concêntricas, cada uma delas caracterizada por um raio r_i , medido a partir da origem, que é onde se localiza o fio quente. A Figura 7.1 ilustra este procedimento de discretização do material.

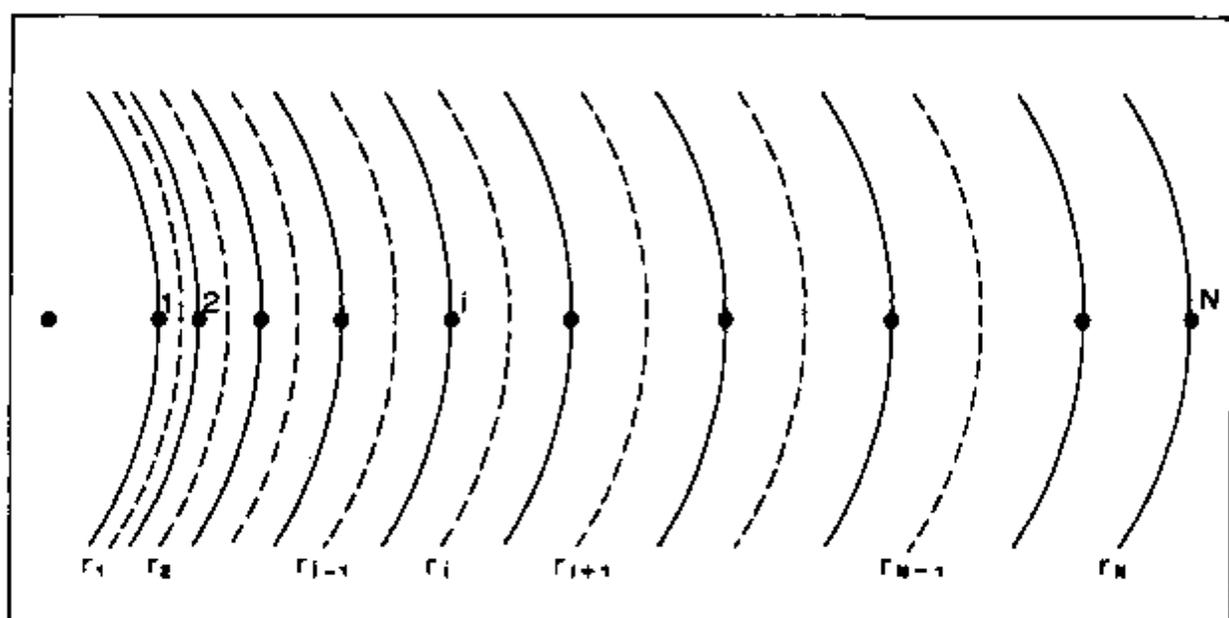


Figura 7.1. Divisão do meio material em regiões para análise numérica.

Em cada uma dessas regiões é feito um balanço de energia, ou seja, para cada região i é aplicada a equação:

$$\left[\begin{array}{l} \text{Fluxo de} \\ \text{calor que entra} \\ \text{na região.} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{Fluxo de} \\ \text{calor que sai} \\ \text{da região.} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{Taxa de variação} \\ \text{da energia inter} \\ \text{na do material} \\ \text{na região.} \end{array} \right] \quad (7.1.1)$$

A presença de umidade no material poroso é, então, levada em conta, introduzindo-se no segundo membro da equação

(7.1.1) a variação da energia interna da massa de água contida na região. Uma eventual mudança de fase é simulada introduzindo-se uma correção apropriada para o calor específico, quando a temperatura de mudança de estado é atingida, de modo análogo àquela proposta por Bonacina, Comini, Fasano e Primicerio [53], para descrever mudanças de estado sólido/líquido.

Aplicando-se, então, a equação (7.1.1) a cada uma das regiões ilustradas na Figura 7.1 obtêm-se:

Para $i = 1$:

$$q' + k2\pi\left(r_1 + \frac{r_2 - r_1}{2}\right) \frac{\langle T_2 \rangle - \langle T_1 \rangle}{r_2 - r_1} = (\rho c + Ca(1)c_a(T_1))$$

$$\pi \left[\left(r_1 + \frac{r_2 - r_1}{2} \right)^2 - \left(r_1 - \frac{r_1}{2} \right)^2 \right] \frac{T_1^{t+\Delta t} - T_1^t}{\Delta t} \quad (7.1.2)$$

Para $i = 2, 3, \dots, N-1$:

$$k2\pi\left(r_i - \frac{r_i - r_{i-1}}{2}\right) \frac{\langle T_{i-1} \rangle - \langle T_i \rangle}{r_i - r_{i-1}} + k2\pi\left(r_i + \frac{r_{i+1} - r_i}{2}\right)$$

$$\frac{\langle T_{i+1} \rangle - \langle T_i \rangle}{r_{i+1} - r_i} = (\rho c + Ca(i)c_a(T_i)) \pi \left[\left(r_i + \frac{r_{i+1} - r_i}{2} \right)^2 - \right.$$

$$\left. - \left(r_i - \frac{r_i - r_{i-1}}{2} \right)^2 \right] \frac{T_i^{t+\Delta t} - T_i^t}{\Delta t} \quad (7.1.3)$$

Para $i = N$:

$$k2\pi(r_N - \frac{r_N - r_{N-1}}{2}) \frac{\langle T_{N-1} \rangle - \langle T_N \rangle}{r_N - r_{N-1}} = (\rho c + Ca(N)c_a(T_N))$$

$$\pi [r_N^2 - (r_N - \frac{r_N - r_{N-1}}{2})^2] \frac{T_N^{t+\Delta t} - T_N^t}{\Delta t} \quad (7.1.4)$$

onde:

q' = densidade linear de potência

k = condutividade térmica do sólido

ρ = densidade do sólido

c = calor específico do sólido

$Ca(i)$ = concentração de água adsorvida na região i

$c_a(T_i)$ = calor específico da água, função da temperatura,
na região i

T_i = temperatura na região i

$\langle T_i \rangle$ = temperatura média na região i entre os instantes
 t e $t+\Delta t$

t = tempo

r_i = raio da região i .

Para facilitar o processamento com valores numéricos, são feitas as seguintes adimensionalizações de posição, tempo e temperatura:

$$r_i^* = \frac{r_i}{L_{ref}} \quad (7.1.5)$$

$$\tau = \frac{\alpha t}{L_{ref}^2} \quad (7.1.6)$$

$$\theta_i = \frac{T_i - T_{amb}}{T_{ref}} \quad (7.1.7)$$

onde:

L_{ref} = dimensão linear de referência

$\alpha = \frac{k}{\rho c}$ = difusividade térmica do sólido

T_{amb} = temperatura ambiente

T_{ref} = temperatura de referência

r_i^* = raio adimensional da região i

τ = tempo adimensional

θ_i = temperatura adimensional da região i .

Tomando-se, para as temperaturas adimensionais médias, a média aritmética entre as temperaturas nos instantes t e $t+\Delta t$, tem-se:

$$\langle \theta_{i-1} \rangle = \frac{\theta_{i-1}^{t+\Delta t} + \theta_{i-1}^t}{2} \quad (7.1.8)$$

$$\langle \theta_i \rangle = \frac{\theta_i^{t+\Delta t} + \theta_i^t}{2} \quad (7.1.9)$$

$$\langle \theta_{i+1} \rangle = \frac{\theta_{i+1}^{t+\Delta t} + \theta_{i+1}^t}{2} \quad (7.1.10)$$

Combinando, agora, as equações (7.1.2), (7.1.3) e (7.1.4) com as equações (7.1.5), (7.1.6), (7.1.7), (7.1.8), (7.1.9) e (7.1.10), obtêm-se, após algumas manipulações algébricas o seguinte sistema de equações:

Para $i = 1$:

$$\begin{aligned}
 & \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{r_i^*}{r_2^* - r_1^*} + \frac{1}{2} \right) - \left(1 + \frac{Ca(1)c_a(\theta_1)}{\rho c} \right) \frac{r_1^* r_2^* (1 + \frac{r_2^*}{2r_1^*})}{4\Delta\tau} \right] \theta_1^{t+\Delta t} + \\
 & + \frac{1}{2} \left(\frac{r_1^*}{r_2^* - r_1^*} + \frac{1}{2} \right) \theta_2^{t+\Delta t} = \left[\frac{1}{2} \left(\frac{r_1^*}{r_2^* - r_1^*} + \frac{1}{2} \right) - \left(1 + \frac{Ca(1)c_a(\theta_1)}{\rho c} \right) \right. \\
 & \left. \frac{r_1^* r_2^* (1 + \frac{r_2^*}{2r_1^*})}{4\Delta\tau} \right] \theta_1^t + \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{r_1^*}{r_2^* - r_1^*} + \frac{1}{2} \right) \right] \theta_2^t - \frac{q'}{2\pi k T_{ref}} \quad (7.1.11)
 \end{aligned}$$

Para $i = 2, 3, \dots, N-1$:

$$\begin{aligned}
 & \frac{1}{2} \left(\frac{r_i^*}{r_i^* - r_{i-1}^*} - \frac{1}{2} \right) \theta_{i-1}^{t+\Delta t} + \left(-\frac{1}{2} \left(\frac{r_i^*}{r_i^* - r_{i-1}^*} - \frac{1}{2} \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{r_i^*}{r_{i+1}^* - r_i^*} + \frac{1}{2} \right) \right. \\
 & \left. - \left(1 + \frac{Ca(i)c_a(\theta_i)}{\rho c} \right) \frac{r_i^*}{4\Delta\tau} \left[r_{i+1}^* \left(1 + \frac{r_{i+1}^*}{2r_i^*} \right) - r_{i-1}^* \left(1 + \frac{r_{i-1}^*}{2r_i^*} \right) \right] \right) \\
 & \theta_i^{t+\Delta t} + \frac{1}{2} \left(\frac{r_i^*}{r_{i+1}^* - r_i^*} + \frac{1}{2} \right) \theta_{i+1}^{t+\Delta t} = -\frac{1}{2} \left(\frac{r_i^*}{r_i^* - r_{i-1}^*} - \frac{1}{2} \right) \theta_{i-1}^t + \\
 & \left(\frac{1}{2} \left(\frac{r_i^*}{r_i^* - r_{i-1}^*} - \frac{1}{2} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{r_i^*}{r_{i+1}^* - r_i^*} + \frac{1}{2} \right) - \left(1 + \frac{Ca(i)c_a(\theta_i)}{\rho c} \right) \frac{r_i^*}{4\Delta\tau} \left[\right. \right. \\
 & \left. \left. r_{i+1}^* \left(1 + \frac{r_{i+1}^*}{2r_i^*} \right) - r_{i-1}^* \left(1 + \frac{r_{i-1}^*}{2r_i^*} \right) \right] \right) \theta_i^t - \frac{1}{2} \left(\frac{r_i^*}{r_{i+1}^* - r_i^*} + \frac{1}{2} \right) \theta_{i+1}^t
 \end{aligned} \quad (7.1.12)$$

Para $i = N$:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \left(\frac{r_N^*}{r_N^* - r_{N-1}^*} - \frac{1}{2} \right) \theta_{N-1}^{t+\Delta t} + \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{r_N^*}{r_N^* - r_{N-1}^*} - \frac{1}{2} \right) - \left(1 + \frac{Ca(N)c_a(\theta_N)}{\rho c} \right) \right. \\ & \left. \frac{1}{2\Delta\tau} \left(\frac{3}{4} r_N^{*2} - \frac{r_N^* r_{N-1}^*}{2} - \frac{r_{N-1}^{*2}}{4} \right) \right] \theta_N^{t+\Delta t} = -\frac{1}{2} \left(\frac{r_N^*}{r_N^* - r_{N-1}^*} - \frac{1}{2} \right) \theta_{N-1}^t \\ & + \left[\frac{1}{2} \left(\frac{r_N^*}{r_N^* - r_{N-1}^*} - \frac{1}{2} \right) - \left(1 + \frac{Ca(N)c_a(\theta_N)}{\rho c} \right) \right] \frac{1}{2\Delta\tau} \left(\frac{3}{4} r_N^* - \right. \\ & \left. - \frac{r_N^* - r_{N-1}^*}{2} + \frac{r_{N-1}^{*2}}{4} \right) \theta_N^t \end{aligned} \quad (7.1.13)$$

O calor específico da água $c_a(\theta_i)$ é, então, dado pela equação:

$$c_a(\theta_i) = \begin{cases} c_L & \text{se } \theta_i < \theta_{MF} - \frac{\Delta\theta}{2} \\ \frac{h_{LV}}{\Delta T} + \frac{c_L + c_V}{2} & \text{se } \theta_{MF} - \frac{\Delta\theta}{2} < \theta_i < \theta_{MF} + \frac{\Delta\theta}{2} \\ c_V & \text{se } \theta_i > \theta_{MF} + \frac{\Delta\theta}{2} \end{cases} \quad (7.1.14)$$

onde:

c_L = calor específico da água líquida

c_V = calor específico do vapor

h_{LV} = entalpia de vaporização da água

θ_{MF} = temperatura adimensional de mudança de fase

$\Delta\theta$ = intervalo de temperatura adimensional para mudança de fase.

Assim, resolver o sistema de equações dado por (7.1.11), (7.1.12) e (7.1.13), corresponde a encontrar a solução para a equação matricial:

$$B\theta^{K+1} = C\theta^K + D \quad (7.1.15)$$

onde:

$$\theta^{K+1} = \begin{bmatrix} \theta_1^{t+\Delta t} \\ \theta_2^{t+\Delta t} \\ \theta_3^{t+\Delta t} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \theta_{N-1}^{t+\Delta t} \\ \theta_N^{t+\Delta t} \end{bmatrix}$$

$$B = \begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} & 0 & \dots & 0 \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & b_{32} & b_{33} & b_{34} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & b_{43} & b_{44} & b_{45} & 0 & \dots & 0 \\ \cdot & \cdot \\ 0 & \dots & 0 & b_{i,i-1} & b_{i,i} & b_{i,i+1} & 0 & \dots & 0 \\ \cdot & \cdot \\ 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 & b_{N,N-1} & b_{N,N} \end{bmatrix}$$

$$C = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & 0 & & \dots & & & & & 0 \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & 0 & & \dots & & & & 0 \\ 0 & c_{32} & c_{33} & c_{34} & 0 & & \dots & & & 0 \\ 0 & 0 & c_{43} & c_{44} & c_{45} & 0 & & \dots & & 0 \\ & & & \vdots & & & & & & \\ & & & \vdots & & & & & & \\ 0 & \dots & 0 & c_{i,i-1} & c_{i,i} & c_{i,i+1} & 0 & \dots & & 0 \\ & & & \vdots & & & & & & \\ & & & \vdots & & & & & & \\ 0 & & \dots & & & & & 0 & c_{N,N-1} & c_{N,N} \end{bmatrix}$$

$$|G| = \begin{bmatrix} \theta_1^t \\ \theta_2^t \\ \theta_3^t \\ \vdots \\ \theta_{N-1}^t \\ \theta_N^t \end{bmatrix}$$

$$D = \begin{bmatrix} d_1 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix}$$

θ_i^t = temperatura adimensional da região i no instante t

$\theta_i^{t+\Delta t}$ = temperatura adimensional da região i no instante
t + Δt

b_{11} = coeficiente da variável $\theta_1^{t+\Delta t}$ na equação (7.1.11)

b_{12} = coeficiente da variável $\theta_2^{t+\Delta t}$ na equação (7.1.11)

⋮

$b_{i,i-1}$ = coeficiente da variável $\theta_{i-1}^{t+\Delta t}$ na equação (7.1.12)

$b_{i,i}$ = coeficiente da variável $\theta_i^{t+\Delta t}$ na equação (7.1.12)

$b_{i,i+1}$ = coeficiente da variável $\theta_{i+1}^{t+\Delta t}$ na equação (7.1.12)

⋮

$b_{N,N-1}$ = coeficiente da variável $\theta_{N-1}^{t+\Delta t}$ na equação (7.1.13)

$b_{N,N}$ = coeficiente da variável $\theta_N^{t+\Delta t}$ na equação (7.1.13)

c_{11} = coeficiente da variável θ_1^t na equação (7.1.11)

c_{12} = coeficiente da variável θ_2^t na equação (7.1.11)

⋮

$c_{i,i-1}$ = coeficiente da variável θ_{i-1}^t na equação (7.1.12)

$c_{i,i}$ = coeficiente da variável θ_i^t na equação (7.1.12)

$c_{i,i+1}$ = coeficiente da variável θ_{i+1}^t na equação (7.1.12)

⋮

$c_{N,N-1}$ = coeficiente da variável θ_{N-1}^t na equação (7.1.13)

$c_{N,N}$ = coeficiente da variável θ_N^t na equação (7.1.13)

d_1 = termo independente na equação (7.1.11).

A seguir, com base na formulação desenvolvida, são propostas duas versões que, por simplicidade, são designadas por Modelo 1 e Modelo 2.

Modelo 1

Nesta versão não é levada em consideração a formação de um poro no material, após uma eventual evaporação da água nele contida, e, além disso a concentração de água adsorvida permanece constante durante todo o transcorrer do transiente térmico no material. Assim sendo, na equação (7.1.15) a concentração de água $C_a(i)$ é, por hipótese, constante em cada região e, invariante no tempo, e a condutividade térmica do sólido k , também é, por hipótese, uma constante que não varia de região para região, e independe do tempo. Esta versão corresponde, evidentemente, à solução da equação (7.1.15) exatamente da maneira como ela está formulada.

Modelo 2

Esta versão é mais realista. Nela, considera-se, a formação de poros no material devido a evaporação da água contida e, conseqüentemente, a concentração da massa líquida em cada região varia com o tempo devido a essa mesma evaporação. Havendo formação de poros, a condutividade térmica do sistema formado pela fase sólida e pela água adsorvida diminui. Este modelo leva em conta, então, esta diminuição da condutividade do sistema introduzindo um fator de correção na condutividade térmica da fase sólida. Neste caso a condutividade térmica do material sólido não é constante. Ela varia com a posição e com o tempo, dependendo da porosidade criada em cada região, pela massa líquida que evapora. A concentração de água $C_a(i)$ e a condutividade térmica k , na equação (7.1.15), são substituídas por equações, que levam em conta essa variação.

Assim sendo, nesse Modelo 2, a concentração de água é dada por:

$$Ca(i,t) = Ca(i,t-\Delta t) - \frac{M_{ev}(i,t-\Delta t)}{V(i)} \quad (7.1.16)$$

onde:

$Ca(i,t)$ = concentração de água na região i , no instante t

$Ca(i,t-\Delta t)$ = concentração de água na região i , no instante $t-\Delta t$

$M_{ev}(i,t-\Delta t)$ = massa de água que evapora na região i , no instante $t-\Delta t$

$V(i)$ = volume da região i .

Correspondentemente, a condutividade térmica da fase sólida é corrigida pela expressão:

$$k(i,t) = k_s (1 - P(i,t-\Delta t)) \quad (7.1.17)$$

onde:

$k(i,t)$ = condutividade térmica da fase sólida porosa da região i , no instante t

k_s = condutividade térmica da fase sólida sem poros

$P(i,t-\Delta t)$ = porosidade, ou seja, fração volumétrica ocupada pelos poros na região i , no instante $t-\Delta t$, dada por:

$$P(i,t-\Delta t) = \frac{1}{\rho_{al}} \sum_{\substack{j=t-\Delta t \\ j=n\Delta t \\ n=0,1,2,\dots}} \frac{M_{ev}(i,j)}{V(i)} \quad (7.1.18)$$

sendo:

ρ_{al} = densidade da água líquida.

A equação (7.1.17), utilizada para relacionar a condutividade da fase sólida porosa com a condutividade do material sólido sem poros é a equação simplificada de Loeb, discuti

da no Capítulo 1. Essa equação foi escolhida para representar a dependência da condutividade térmica com a porosidade devido a sua formulação matemática bastante simples. Além disso, sabe-se que para baixos valores de porosidade, como é o caso desta que é introduzida pela evaporação da água adsorvida, todos os modelos teóricos de porosidade conduzem a resultados bem próximos. Vale a pena ressaltar então, que a porosidade a que se refere a equação (7.1.17) é apenas aquela introduzida no material, devido a evaporação da água adsorvida, não se considerando portanto, nesta análise, a porosidade intrínseca da fase sólida, que existe em se tratando de um material cerâmico. Assim, na equação (7.1.17) k_s é a condutividade térmica da fase sólida, quando a porosidade introduzida pela evaporação da água é nula.

Com essas alterações, a versão do Modelo 2 consiste em resolver a equação matricial (7.1.15) ligeiramente modificada, que toma, então, a forma:

$$B_{\theta}^{K_{\theta}^{K+1}} = C_{\theta}^{K_{\theta}^K} + D \quad (7.1.19)$$

7.2. Resultados Numéricos e Comparações

A verificação da validade de um modelo teórico é feita sempre comparando-se os resultados por ele previstos com aqueles obtidos experimentalmente.

Assim sendo, especificamente para estas comparações, foi preparado um novo conjunto de amostras.

Foram medidas as condutividades térmicas a 23°C e a 67°C, com uma distância entre o fio quente e o termopar de 1,60 cm. A seguir, este conjunto foi aquecido até 205°C, permanecendo nessa temperatura durante 12 horas. Com esse aquecimen

to eliminou-se toda a água adsorvida na amostra. Mediu-se então a condutividade térmica do material nessas condições, ou seja, 205°C e sem água adsorvida. Obteve-se o resultado de 0,600 W/mK. Este valor foi, então, considerado como sendo a condutividade térmica da fase sólida nas equações do modelo teórico. Esta hipótese é bastante razoável, pois nesta temperatura toda água adsorvida já foi eliminada. Quanto ao fato do valor medido a 205°C ser extrapolado para 23°C e 67°C, que são as temperaturas nas quais as comparações com o modelo numérico são feitas, também não cria nenhum inconveniente, pois como se sabe, a variação da condutividade térmica exclusivamente, do material sólido, nesse intervalo de temperaturas, é muito pequena.

A concentração de água do material ensaiado foi medida experimentalmente, medindo-se a perda de massa de um conjunto de pequenas amostras, retiradas de diferentes regiões do tijolo de concreto refratário.

Estas medidas permitiram concluir que a variação da concentração de água na amostra, de um ponto para outro, é sempre muito pequena. Assim sendo, para a utilização dessas medidas foram consideradas apenas duas regiões, com concentrações diferentes, e com uma variação de apenas 4% entre elas. Essa subdivisão em duas regiões acha-se esquematizada na Figura 7.2.

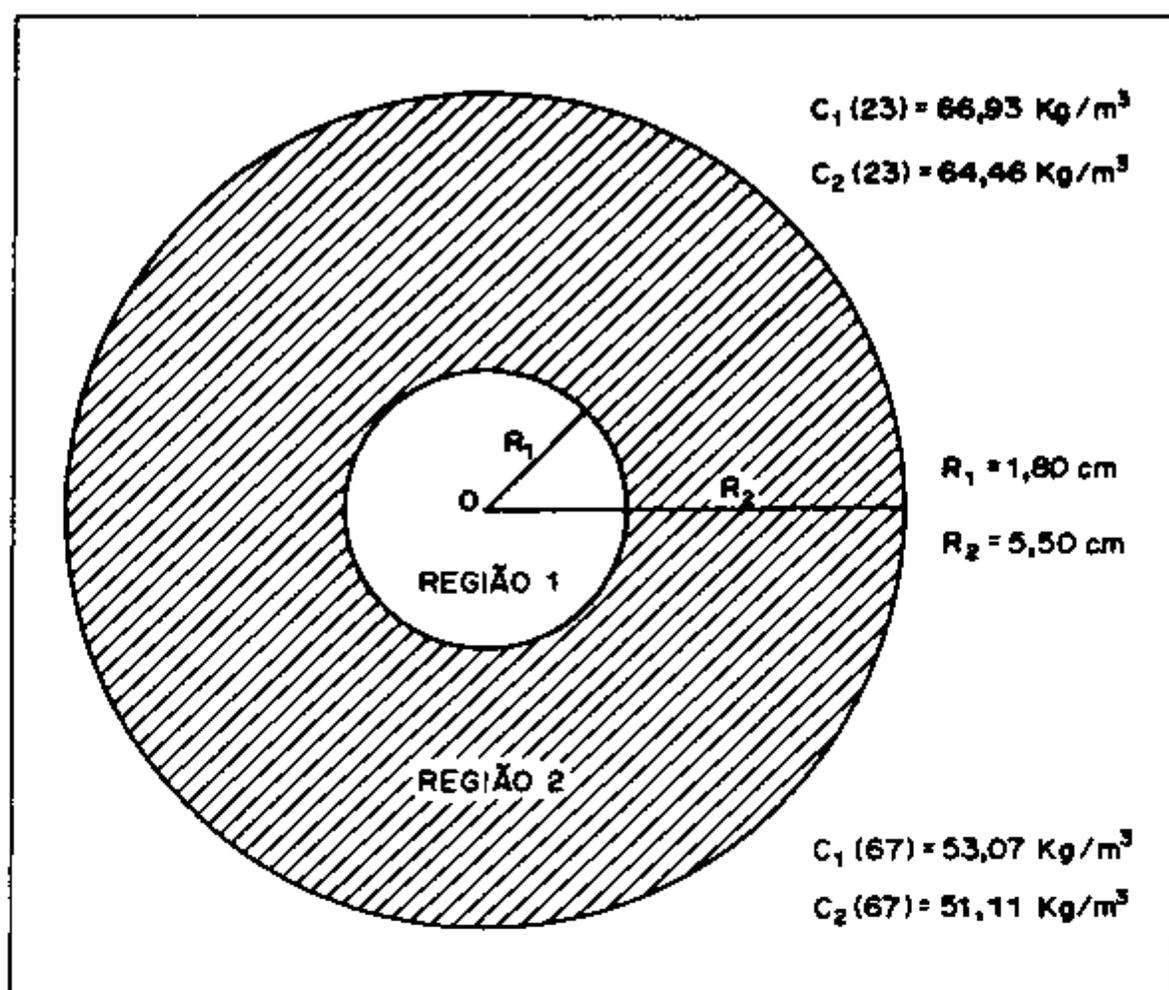


Figura 7.2. Divisão do meio material em regiões segundo a concentração de água.

Os valores, para a concentração de água adsorvida no concreto, medidos nas temperaturas de ensaio, para as regiões 1 e 2, e utilizados na simulação numérica, com o modelo teórico proposto, são mostrados na Tabela 7.1.

Tabela 7.1. Valores para concentração de água adsorvida.

Região	Concentração de Água (Kg/m^3)	
	23°C	67°C
1	66,93	53,07
2	64,46	51,11

Para resolver as equações (7.1.15) e (7.1.19) foi escrito um programa em linguagem Fortran IV e empregando dupla precisão. O processamento foi feito em um computador digital IBM/370 - Modelo 155. Para o cálculo numérico o meio foi dividido em 20 regiões. O intervalo de temperatura considerado para simular a mudança de fase foi de 95°C a 105°C, e o perfil de temperaturas na amostra foi, então, calculado a cada 1 segundo. Utilizando então o valor 0,6 W/mK para a condutividade térmica da fase sólida, foi gerado numericamente o transiente de temperatura a 1,60 cm da fonte de calor, para as temperaturas de ensaio de 23°C e 67°C, de acordo com o modelo teórico proposto. Em seguida, utilizando o procedimento de ajuste descrito no Capítulo 3, é calculada a condutividade térmica correspondente a esse transiente de temperatura. Os resultados, assim obtidos, utilizando os Modelos 1 e 2 são mostrados na Tabela 7.2, juntamente com as condutividades térmicas efetivamente medidas experimentalmente.

Tabela 7.2. Análise comparativa: resultados experimentais e valores estimados com os Modelos 1 e 2.

Temp. de Ensaio (°C)	Condutividade Térmica (W/mK)				
	Experimental A	Modelo 1 B	$\delta_1 = \frac{B-A}{A}$ (%)	Modelo 2 C	$\delta_2 = \frac{C-A}{A}$ (%)
23	0,660	0,635	- 4	0,605	- 8
67	0,748	0,846	+13	0,799	+ 7

Na Tabela 7.2 observa-se então que os valores fornecidos pelo Modelo 2 são menores do que aqueles obtidos a partir do transiente térmico gerado pelo Modelo 1. Esse resultado é esperado, uma vez que o Modelo 2 leva em consideração a porosidade criada com a evaporação da água, o que provoca um aumento no acréscimo de temperatura do material em cada ponto, o que se reflete, por sua vez, numa diminuição da condutividade térmica do material, quando calculada utilizando o mesmo procedimento de ajuste da técnica de fio quente.

Assim sendo, é de se esperar que o Modelo 1 forneça sempre resultados crescentes para a condutividade térmica, à medida que a temperatura de ensaio da amostra se aproxima da temperatura de mudança de fase da água adsorvida. Isto acontece porque uma maior quantidade de água evaporando absorve uma maior quantidade de calor, produzindo, conseqüentemente, um maior abaixamento do perfil de temperatura. Entretanto isto não deve ocorrer com o Modelo 2, pois neste caso, havendo uma maior massa de água evaporada, a porosidade formada será maior, e conseqüentemente haverá uma diminuição no valor da condutividade térmica medida.

Para analisar o comportamento desses dois modelos, considera-se uma amostra hipotética, onde a concentração de água é constante com a temperatura, bem como todos os demais parâmetros e propriedades físicas.

São então calculadas as condutividades térmicas dessa amostra, nas temperaturas de 23°C, 67°C e 95°C, utilizando os modelos de simulação numérica 1 e 2. Os resultados são os mostrados na Tabela 7.3 e na Figura 7.3.

Tabela 7.3. Condutividades térmicas para comparação de modelos.

Temperatura (°C)	Modelo 1 (W/mK)	Modelo 2 (W/mK)
23	0,628	0,603
67	0,836	0,804
95	2,005	0,747

A Figura 7.3 ilustra exatamente o que se esperava. Em temperatura ambiente, os dois modelos apresentam resultados bem próximos. A massa de água que evapora é pequena e a porosidade criada não é suficiente para produzir grandes discrepâncias entre os dois modelos. A medida que a temperatura aumenta, os resultados começam a divergir. O Modelo 2 fornece uma condutividade térmica menor do que aquela dada pelo Modelo 1; é o resultado da criação de poros, considerada no Modelo 2. Em temperaturas próximas a temperatura de mudança de fase da água, os resultados já divergem completamente. O Modelo 1 fornece valores altíssimos para a condutividade térmica, como resultado da evaporação de uma grande quantidade de água adsorvida, sem a consequente formação de poros. O Modelo 2 entretanto, já fornece a essas temperaturas uma condutividade térmica menor do que aquela calculada a temperaturas intermediárias devido a formação de poros com a evaporação da água, comportamento esse que coincide plenamente com os resultados experimentais obtidos. A Figura 7.3 mostra que o comportamento da condutividade térmica, previsto quantitativamente pelo Modelo 2, é exatamente aquele observado experimentalmente e discutido qualitativamente no Capítulo 6. Assim sendo, a água adsorvida exerce uma dupla influência na condutividade térmica do concreto refratário, em baixas tempera

turas. Se por um lado a evaporação da água aumenta a condutividade, por outro lado, a formação de poros contribui para diminuí-la. Esses dois efeitos competem entre si. Verifica-se, portanto, tanto experimentalmente como por simulação numérica, que até temperaturas em torno de 60°C o efeito que predomina é a absorção de calor pela massa líquida, produzindo um aumento na condutividade térmica do concreto. Em temperaturas superiores a aproximadamente 60°C a diminuição da concentração de água adsorvida, e a conseqüente porosidade criada, predominam, e determinam uma diminuição da condutividade térmica.

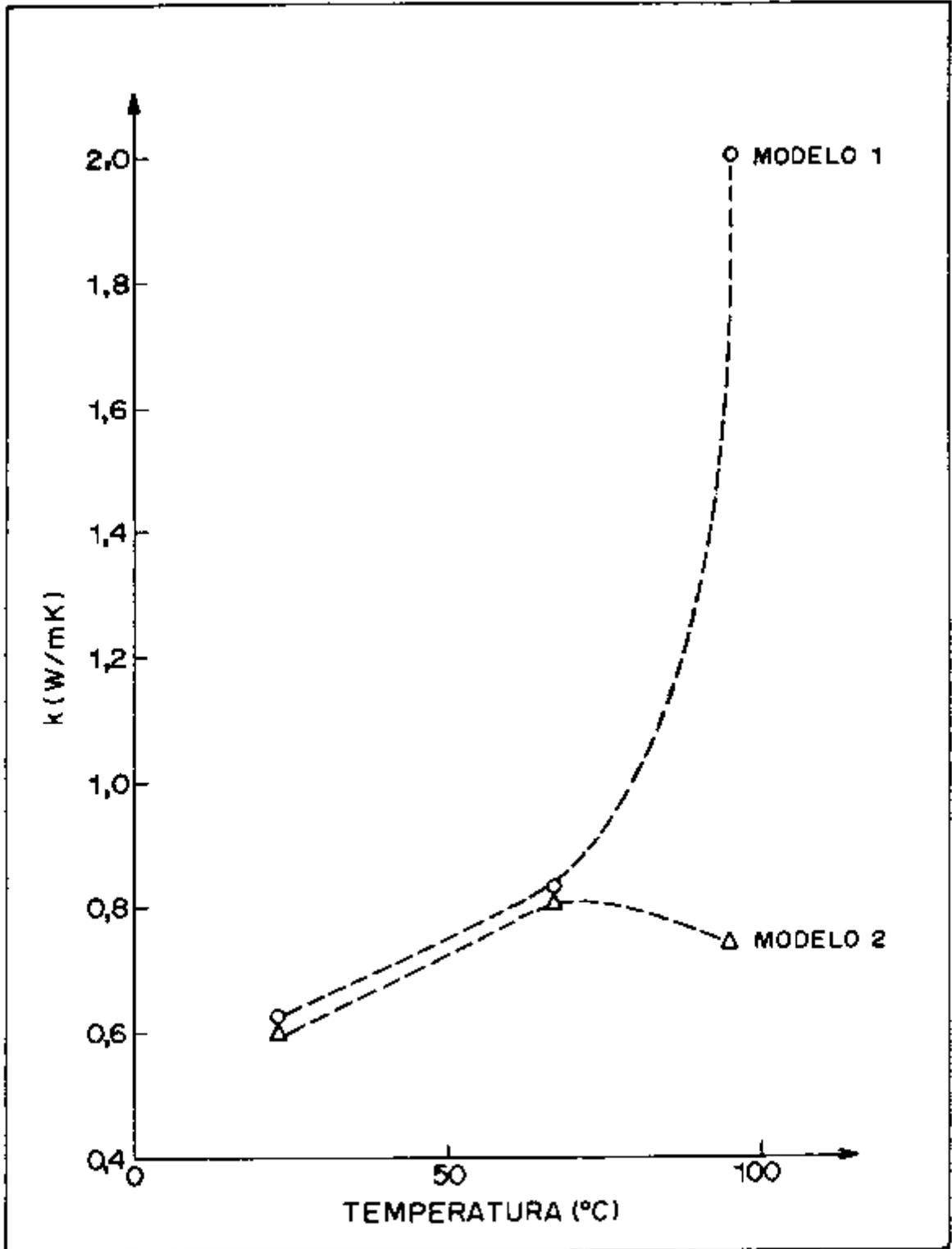


Figura 7.3. Variação da condutividade térmica com a temperatura prevista pelos modelos.

8. COMENTÁRIOS FINAIS E SUGESTÕES

Algumas considerações podem e merecem ser feitas, em relação ao método e procedimento experimentais, empregados neste trabalho; ao comportamento da condutividade térmica do concreto refratário, medida em função da temperatura; e aos modelos utilizados para análise dos efeitos de porosidade e teor de água naquela propriedade térmica.

Assim, o método de Fio Quente - Arranjo Paralelo, demonstrou-se, realmente, excelente para a execução de medidas confiáveis da condutividade térmica do concreto refratário, em uma ampla faixa de temperaturas, desde a ambiente até 1000°C , incluindo, portanto, mesmo aquelas temperaturas em que os métodos calorimétricos convencionais sequer podem ser aplicados. Ressalte-se, ainda, que todas as medidas de condutividade térmica foram realizadas com gradientes de temperatura registrados nas amostras, de no máximo 24°C ; esses valores relativamente pequenos que, portanto, se aproximam do ideal de temperatura constante, também se mostram impraticáveis nos métodos calorimétricos.

O procedimento proposto, para análise do transiente térmico, de Ajuste por Regressão não Linear, demonstrou-se plenamente satisfatório, proporcionando à condutividade térmica, por ele calculada, uma aproximação melhor, em relação ao perfil de temperaturas experimental, do que aquela obtida com a condutividade determinada pelo procedimento convencional normalizado. Além disso, o ajuste duplo por regressão não linear permitiu, inclusive, a determinação, simultaneamente com a condutividade térmica do concreto refratário, do seu calor específico, propriedade térmica extremamente difícil de ser obtida para esse tipo de material.

No programa experimental realizado, foram utilizadas amostras de concreto com porosidades diferentes, variando de 14,19 a 34,76%. Isto permitiu a elaboração de um estudo comparativo, minucioso e detalhado, da aplicabilidade ao concreto refratário, dos principais modelos desenvolvidos para estimar os efeitos de poros na condutividade térmica de materiais cerâmicos. Como resultado dessa análise verificou-se a inaplicabilidade de tais modelos ao concreto com porosidades altas, a menos que fatores de correção, empiricamente calculados, sejam utilizados, como é o caso, por exemplo, da constante β , no modelo de Loeb modificado, que pode reduzir parcialmente as discrepâncias observadas, que nos outros modelos chegaram a mais de 100%.

Além disso, o comportamento da condutividade térmica do concreto refratário, em função da temperatura, levantado experimentalmente, se mostrou extremamente diferente no caso do concreto refratário verde em relação ao queimado. Assim, verificou-se ser a condutividade térmica do concreto refratário verde altamente sensível à presença de água adsorvida no material, em temperaturas próximas à ambiente, passando inclusive essa condutividade por um máximo, de valor até 30% maior do que aquele verificado à temperatura ambiente. Foram propostos e estudados os mecanismos de atuação da água adsorvida, e a sua conseqüente influência na condutividade térmica do concreto refratário. A sua validade foi confirmada pelo modelo para análise numérica, formulado e desenvolvido com base nesses mecanismos, que mostrou resultados extremamente coerentes com o comportamento da condutividade térmica, determinado experimentalmente.

Com base no programa experimental realizado, no comportamento das medidas obtidas, e nos resultados dos modelos de análise estudados, podem ser propostos, como trabalhos futuros, algumas extensões naturais desta pesquisa.

Em primeiro lugar, o arranjo experimental utilizado pode ser modificado, para substituir, por meio de conversores A/D apropriados, o atual registro gráfico do transiente temperatura versus tempo, por um registro, na forma digital, diretamente na memória do computador. Este transiente térmico digitalizado pode, então, passar imediata e automaticamente, pelo procedimento de ajuste por regressão não linear, aqui desenvolvido e verificado, fornecendo, então, diretamente, as propriedades térmicas, condutividade, calor específico, ou ambas simultaneamente, do material ensaiado.

Com relação ao material concreto refratário, é viável e relevante uma investigação quantitativa dos efeitos da fase vítrea, na sua condutividade térmica em função da temperatura, uma vez que pode-se conseguir uma variação quantitativa dessa fase na chamota, alterando-se sua temperatura de sinterização. Um estudo desse tipo se mostra extremamente válido, tendo em vista o fato de que o coeficiente de temperatura da condutividade térmica pode ser drasticamente alterado pela quantidade de fase amorfa presente, podendo passar, inclusive, de negativo a positivo.

Para este trabalho foi possível fabricar amostras de concreto refratário com porosidades diferentes. Entretanto, os ensaios realizados com porosímetro, indicaram que a distribuição, por tamanho, dos poros presentes nas amostras, varia bastante com a sua porosidade. Isto sugere imediatamente, como extremamente importante e pertinente, o desenvolvimento teórico e a correspondente verificação experimental, de um modelo que permita estimar variações de condutividade térmica do concreto refratário com a porosidade, porém levando em conta a distribuição, por tamanho, dos poros. Este modelo deve incorporar obriga

toriamente, um parâmetro que quantifique a dispersão das dimensões dos poros presentes no material, em relação, por exemplo, a um diâmetro médio.

Finalizando, pode-se sugerir a realização de um estudo experimental comparativo, do comportamento das condutividades térmicas, em função da temperatura, do concreto refratário fabricado com cimento de aluminato de cálcio e do concreto fabricado com cimento Portland. Este estudo tem a sua importância baseada nas diferenças, já observadas, com relação ao comportamento da água nesses dois materiais, e tendo em vista a drástica influência, verificada neste trabalho, que o teor de água presente exerce na condutividade térmica.

APÊNDICE A

ESTIMATIVA DO ERRO EXPERIMENTAL

Para se fazer uma estimativa do erro experimental que afetou as medidas de condutividade térmica, realizadas neste trabalho, pode-se classificar as principais fontes de erro segundo dois tipos:

1. Erros introduzidos pelo procedimento de medida do transiente de temperatura;
2. Erros devido ao procedimento de análise por regressão não linear.

A.1. Erros Introduzidos pelo Procedimento de Medida do Transiente de Temperatura

Seja R um resultado experimental calculado, que é função das variáveis independentes $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$, ou seja:

$$R = R(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) \quad (\text{A.1})$$

Seja δR o erro no resultado obtido, e $\delta x_1, \delta x_2, \delta x_3, \dots, \delta x_n$ os erros nas variáveis independentes; nesse caso, o erro no resultado obtido pode ser dado por [54]:

$$\delta R = \left[\left(\frac{\partial R}{\partial x_1} \delta x_1 \right)^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial x_2} \delta x_2 \right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial R}{\partial x_n} \delta x_n \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A.2})$$

Reescrevendo-se, agora, a equação (3.3.6), que permite calcular a condutividade térmica, tem-se:

$$k = - \frac{R_L I^2}{4\pi T} \operatorname{Ei}\left(-\frac{\rho c r^2}{4kt}\right) \quad (\text{A.3})$$

onde:

R_L = resistência elétrica por unidade de comprimento do fio quente utilizado (Ω/m)

I = corrente elétrica que passa pelo circuito (A)

T = acréscimo de temperatura na amostra em relação a uma temperatura inicial de referência, medido a uma distância r do fio quente (K)

ρ = densidade da amostra (Kg/m^3)

c = calor específico da amostra (J/KgK)

r = distância entre o fio quente e o termopar (m)

t = tempo decorrido desde o início da passagem da corrente elétrica pelo circuito (s).

Sabendo-se que [32]:

$$- \operatorname{Ei}(-x) = E_1(x) \quad (\text{A.4})$$

a equação (A.3) pode ser escrita na forma:

$$k = \frac{R_L I^2}{4\pi T} E_1\left(\frac{\rho c r^2}{4kt}\right) \quad (\text{A.5})$$

Pretende-se, portanto, obter δk , considerando R_L , I , T , ρ , r e t como variáveis independentes, que são medidas experimentalmente e que têm associado a cada uma um erro.

De acordo com as equações (A.2) e (A.5), δk é, então, dado por:

$$\delta k = \left[\left(\frac{\partial R}{\partial R_L} \delta R_L \right)^2 + \left(\frac{\partial k}{\partial I} \delta I \right)^2 + \left(\frac{\partial k}{\partial T} \delta T \right)^2 + \left(\frac{\partial k}{\partial \rho} \delta \rho \right)^2 + \left(\frac{\partial k}{\partial r} \delta r \right)^2 + \left(\frac{\partial k}{\partial t} \delta t \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A.6})$$

Derivando a equação (A.5) em relação a cada variável obtém-se:

$$\frac{\partial k}{\partial R_L} = \frac{I^2}{4\pi T} E_1\left(\frac{\rho c r^2}{4kt}\right) = \frac{k}{R_L} \quad (\text{A.7})$$

$$\frac{\partial k}{\partial I} = \frac{2R_L I}{4\pi T} E_1\left(\frac{\rho c r^2}{4kt}\right) = \frac{2k}{I} \quad (\text{A.8})$$

$$\frac{\partial k}{\partial T} = -\frac{R_L I^2}{4\pi T^2} E_1\left(\frac{\rho c r^2}{4kt}\right) = -\frac{k}{T} \quad (\text{A.9})$$

$$\frac{\partial k}{\partial \rho} = \frac{R_L I^2 c r^2}{16\pi k T t} \dot{E}_1\left(\frac{\rho c r^2}{4kt}\right) \quad (\text{A.10})$$

$$\frac{\partial k}{\partial r} = \frac{2R_L I^2 \rho c r}{16\pi k T t} \dot{E}_1\left(\frac{\rho c r^2}{4kt}\right) \quad (\text{A.11})$$

$$\frac{\partial k}{\partial t} = -\frac{R_L I^2 \rho c r^2}{16\pi k T t^2} \dot{E}_1\left(\frac{\rho c r^2}{4kt}\right) \quad (\text{A.12})$$

sendo a notação \dot{E}_1 empregada para designar a derivada da função exponencial integral E_1 em relação ao seu argumento $\frac{\rho c r^2}{4kt}$.

Substituindo as equações (A.7), (A.8), (A.9), (A.10), (A.11) e (A.12) na equação (A.6), chega-se-ã:

$$\delta k = \left\{ \left(\frac{k}{R_L} \delta R_L \right)^2 + \left(\frac{2k}{I} \delta I \right)^2 + \left(-\frac{k}{T} \delta T \right)^2 + \left[\frac{R_L I^2 c r^2}{16\pi k T t} \dot{E}_1 \left(\frac{\rho c r^2}{4kt} \right) \delta \rho \right]^2 + \right. \\ \left. + \left[\frac{2R_L I^2 \rho c r}{16\pi k T t} \dot{E}_1 \left(\frac{\rho c r^2}{4kt} \right) \delta r \right]^2 + \left[\frac{R_L I^2 \rho c r^2}{16\pi k T t^2} \dot{E}_1 \left(\frac{\rho c r^2}{4kt} \right) \delta t \right]^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (A.13)$$

Neste trabalho, para cada amostra ensaiada foram obtidos vários valores de condutividade térmica, correspondentes às diversas temperaturas em que o ensaio foi realizado. Não é viável, entretanto, aplicar este procedimento de análise de erro, para cada valor calculado, pois isto implicaria em um trabalho altamente estafante. Assim sendo, pode-se selecionar um valor de condutividade térmica calculado, e se fazer esta análise do erro associado a este particular valor obtido. Pode-se afirmar que as incertezas associadas a cada um dos outros resultados obtidos não devem variar muito em relação ao calculado, uma vez que os equipamentos, instrumentos e procedimentos utilizados foram sempre os mesmos.

A condutividade térmica escolhida para se fazer esta análise de erros é aquela medida à temperatura ambiente, para a amostra A-1, qual seja, $k = 0,675 \text{ W/mK}$. A Tabela A-1 mostra, então, os valores das variáveis R_L , I , T , ρ , r e t , a precisão do respectivo equipamento de medida utilizado, e o correspondente erro em cada uma dessas variáveis.

Tabela A.1. Erros experimentais

Variável	Valor Medido	Equipamento Utilizado	Precisão	Erro
R_L	6,49 Ω/m	Multímetro MDM 220	$\pm (0,1\% \text{ do f.e.} + 0,1\% \text{ da leitura})$	$\pm 0,2 \Omega/m$
I	6,028 A	Amperímetro MD-045	$\pm (0,015\% \text{ do sinal} + 1 \text{ dígito})$	$\pm 0,002 \text{ A}$
T	16,9 $^{\circ}\text{C}$	Registrador RB 102 Amplificador SFT CAD	$\pm 0,1\%$ $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$	$\pm 0,6^{\circ}\text{C}$
ρ	1714,8 Kg/m^3	Balança Mettler P162	1 dígito	$\pm 0,4 \text{ Kg/m}^3$
r	0,0155 m	Régua Milimetrada	$\pm 0,0005 \text{ m}$	$\pm 0,0005 \text{ m}$
t	300 s	Registrador Gráfico RB 102	frequência da rede	$\pm 3 \text{ s}$

Substituindo os valores calculados na Tabela A-1, na equação (A.6) obtém-se:

$$\delta k = 0,05 \text{ W/mK} \quad (\text{A.14})$$

Assim sendo, pode-se finalmente escrever:

$$k \pm \delta k = (0,67 \pm 0,05) \text{ W/mK} \quad (\text{A.15})$$

Isto significa que o erro percentual, introduzido pelo procedimento de registro e medida do transiente de temperatura, na condutividade térmica da amostra A-1, na temperatura ambiente, é de $\pm 7,5\%$.

A.2. Erros Devido ao Procedimento de Análise por Regressão Não Linear

A subrotina VAQ5AD que faz a análise de regressão não linear com ajuste por mínimos quadrados, não calcula diretamente o erro no parâmetro ajustado, associado a esse ajuste.

Para se fazer uma estimativa da qualidade do ajuste, calculou-se o coeficiente de correlação, tendo-se obtido, neste caso:

$$R = 0,9999 \quad (\text{A.16})$$

Sabendo-se que a correlação perfeita corresponde a $R = 1$, conclui-se que o erro, na condutividade térmica, associado ao procedimento de análise por regressão não linear é muito pequeno, quando comparado com os erros introduzidos pelo procedimento de medida do transiente de temperatura. Assim sendo, o erro total

no cálculo da condutividade térmica, por esta técnica proposta, é estimado como sendo da ordem de $\pm 7,5\%$.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- | 1| ROSE, R.M.; SHEPARD, L.A.; WULFF, J. Electronic properties. New York, Wiley, 1966.
- | 2| KINGERY, W.D. & MCQUARRIE, M.C. Thermal conductivity: I, concepts of measurements and factors affecting thermal conductivity of ceramic materials. J. Am. Ceram. Soc. , 37(2):67-72, 1954.
- | 3| KINGERY, W.D.; BOWEN, H.K.; UHLMANN, D.R. Introduction to ceramics. New York, Wiley, 1975.
- | 4| EUCKEN, A. Thermal conductivity of ceramic refractory materials; calculation from thermal conductivity of constituents. Ceram. Abstr., 11(11):576, 1932.
- | 5| RUSSELL, H.W. Principles of heat flow in porous insulators. J. Am. Ceram. Soc., 18(1):1-5, 1935.
- | 6| LOEB, A.L. Thermal conductivity: VIII, a theory of thermal conductivity of porous materials. J. Am. Ceram. Soc., 37(2):96-9, 1954.
- | 7| FRANCL, J. & KINGERY, W.D. Thermal conductivity: IX, experimental investigation of effect of porosity on thermal conductivity. J. Am. Ceram. Soc., 37(2):99-107 , 1954.
- | 8| CHARVAT, F.R. & KINGERY, W.D. Thermal conductivity: XIII, effect of microstructure on conductivity of single phase ceramics. J. Am. Ceram. Soc., 40(9):306-15, 1957.
- | 9| POWELL, R.W. The thermal conductivity of beryllia. Trans. Br. Ceram. Soc., 53:389-97, 1954.
- | 10| ROSS, A.M. The dependence of the thermal conductivity of uranium dioxide on density, microstructure, stoichiometry and thermal neutron irradiation. Chalk River, Atomic Energy of Canada, 1960. (AECL-1060).

- [11] BIANCHERIA, A. The effect of porosity on thermal conductivity of ceramic bodies. Trans. Am. Nucl. Soc., 9:15, 1966.
- [12] MACEWAN, J.R.; STOUTE, R.L.; NOTLEY, M.J.F. Effect of porosity on the thermal conductivity of UO_2 . J. Nucl. Mater., 24:109-12, 1967.
- [13] MARINO, G.P. The porosity correction factor for the thermal conductivity of ceramic fuels. J. Nucl. Mater., 38:178-90, 1971.
- [14] FRICKE, H. A mathematical treatment of the electric conductivity and capacity of disperse systems. Phys. Rev., 4(59):575-80, 1924.
- [15] ASAMOTO, R.R.; ANSELIN, F.L.; CONTI, A.E. The effect of density on the thermal conductivity of uranium dioxide. J. Nucl. Mater., 29:67-81, 1969.
- [16] CRAEYNEST, J.C. VAN & STORA, J.P. Effet de la porosité sur la variation de conductibilité thermique du bioxyde d'uranium en fonction de la temperature. J. Nucl. Mater., 37:153-8, 1970.
- [17] TAKAHASHI, T. & KIKUCHI, T. Porosity dependence on thermal diffusivity and thermal conductivity of lithium oxide Li_2O from 200 to 900°C. J. Nucl. Mater., 91(1): 93-102, 1980.
- [18] CHIEN, Y.T.; LEE, T.F.; KO, Y.C. Thermal conductivity of fireclay and high-alumina refractory brick. Am. Ceram. Soc. Bull., 61(7):718-24, 1982.
- [19] BUYKX, W.J. The effect of microstructure and microcracking on the thermal conductivity of $UO_2-U_3O_8$. J. Am. Ceram. Soc., 62:326-32, 1979.

- |20| BUCKNAM, M.A.; BENTSEN, L.D.; MAKOSEY, J.; ANGELL, G.R.; HASSELMAN, D.P.H. The measurement of the thermal conductivity of refractories by the laser-flash method. Trans. J. Br. Ceram. Soc., 82(1):18-23, 1983.
- |21| DAVIS, W.R.; MOORE, F.; DOWNS, A.M. The hot-wire method for the determination of thermal conductivity castables and modifications to the standard method. Trans. J. Br. Ceram. Soc., 79(6):158-66, 1980.
- |22| LEA, F.M. The chemistry of cement and concrete. London, Edward Arnold, 1970.
- |23| ROBSON, T.D. High-alumina cements and concretes. New York, Wiley, 1962.
- |24| CÔRTEZ, G.W.K.P.; SPLETTSTOSER JR., J.; AZEVEDO, J.S.G.; CARVALHO, C.M.; LOBO, A.C.O.; MORAES, L.M.P. Os cimentos de aluminato de cálcio no Brasil. Cerâmica, 26(129):223-31, 1980.
- |25| TRINKLEIN, R.L. Ceramic cements: their properties and their applications for industry. Ceram. Eng. Sci. Proc., 1(9-10):772-4, 1980.
- |26| TAYLOR, H.F.W. The chemistry of cements. London, Academic, 1964.
- |27| CÔRTEZ, G.W.K.P. Tecnologia dos cimentos de aluminato de cálcio. São Paulo, Associação Brasileira de Cerâmica, 1986.
- |28| MACZURA, G.; HART, L.D.; HEILICH, R.P.; KOPANDA, J. E. Refractory cements. Ceram. Eng. Sci. Proc., 4(1-2): 46-67, 1983.
- |29| HAUPIN, W.E. Hot wire method for rapid determination of thermal conductivity. Am. Ceram. Soc. Bull., 39(3): 139-41, 1960.

- [30] HAGEMANN, L. & PETERS, E. Thermal conductivity-comparison of methods: ASTM-method-hot wire method and its variations. Inter-ceram., 2:131-5, 1982.
- [31] CARSLAW, H.S. & JAEGER, J.C. Conduction of heat in solids. 2ed. Oxford, Oxford University, 1959.
- [32] ABRAMOWITZ, M. & STEGUN, I.A. Handbook of mathematical functions. New York, Dover, 1970.
- [33] MITTENBÜHLER, A. An apparatus for the measurement of the thermal conductivity of refractory bricks, granular materials, and powders. Ber. Dtsch. Keram. Ges., 41(1) : 15-20, 1964.
- [34] FÉDÉRATION EUROPÉENNE DES FABRICANTS DE PRODUITS RÉFRACTAIRES. Détermination de la conductivité thermique jusqu'à 1500°C pour des valeurs de $\lambda \leq 1,5 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$ par la méthode du fil chaud. Bull. Soc. Fr. Ceram., 117:9-13, 1977.
- [35] DEUTSCHER INSTITUT FÜR NORMUNG. Prüfung Keramischer Roh und Werkstoffe Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit bei Temperaturen bis 1600°C nach dem Heißdraht-Verfahren. Wärmeleitfähigkeit bis $2 \text{ W.K}^{-1}\text{.m}^{-1}$. Teil 1, Aug. 1976. (DIN-51046).
- [36] MORROW, G.D. Improved hot wire thermal conductivity technique. Am. Ceram. Soc. Bull., 58(7):687-90, 1979.
- [37] STAFF, P.R.E. Essai des matières premières et produits céramiques. Détermination de la conductivité thermique jusqu'à 1600°C par la méthode du fil chaud. Conductivité thermique $\leq 25 \text{ W.K}^{-1}\text{.m}^{-1}$. Méthode en parallèle. Bull. Soc. Fr. Ceram., 126:15-24, 1980.
- [38] VILCU, R. & CIOCHINA, A. Measurement of thermal conductivity by the hot wire method. Rev. Roum. Chim., 17(10):1679-87, 1972.

- [39] LANGECKER, G.R. & RAUTENBACH, R. A method for measuring the thermal conductivity of isotropically compressed powders. Powder Technol., 15(1):39-42, 1976.
- [40] KERWATH, W.; BAYREUTHER, K.; KAISERSBERGER, E. A measuring unit for the fully automatic absolute determination of the thermal conductivity. Interceram., 27(3):227-8, 230, 1978.
- [41] DAVIS, W.R. & DOWNS, A. The hot-wire test - a critical review and comparison with BS 1902 panel test. Trans. J. Br. Ceram. Soc., 79(2):44-52, 1980.
- [42] BRITISH STANDARDS INSTITUTION. Determination of thermal conductivity. Part 1A, Sect 12, 1966. (BS-1902).
- [43] BOER, J.; BUTTER, J.; GROSSKOPF, B.; JESCHKE, P. Hot wire technique for determining high thermal conductivities. Refract. J., 55(5):22-8, 1980.
- [44] LE DOUSSAL, H.; BISSON, H.; HECKMANN, P. Nouvel appareil à microprocesseur pour la mesure automatique de la conductivité thermique par la méthode du fil chaud. Ind. Ceram., 762:468-75, 1982.
- [45] COSTA, G.J.S. Efeitos de perdas de calor na determinação da difusividade térmica pela técnica de pulso de energia. São Paulo, Escola Politécnica, USP, 1977. (Dissertação de mestrado).
- [46] TURQUETTI FILHO, R. Determinação experimental da difusividade e condutividade térmicas de materiais porosos pela técnica de pulso de energia. São Paulo, IPEN, 1979. (Dissertação de mestrado).
- [47] SANTOS, W.N. & CINTRA FILHO, J.S. Método de fio quente com ajuste por regressão não linear na determinação da condutividade térmica de materiais cerâmicos. Cerâmica, 32 (198):151-4, 1986.

- |48| GRIMSHAW, R.W. The chemistry and physics of clays and allied ceramic materials. London, Ernest Benn, 1971.
- |49| SANTOS, W.N. & CINTRA FILHO, J.S. Determinação simultânea da condutividade térmica e do calor específico de materiais cerâmicos pelo método de fio quente paralelo com ajuste por regressão não linear.//In:ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS: anais do 7º congresso brasileiro realizado em Florianópolis, SC, dezembro, 1986.//527-9.
- |50| UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, Departamento de Engenharia de materiais. 1986. (Comunicação interna).
- |51| SANTOS, W.N. & CINTRA FILHO, J.S. Efeito da temperatura na condutividade térmica e calor específico de materiais cerâmicos determinados simultaneamente pelo método de fio quente paralelo. Cerâmica, 33(212):198-202, 1987.
- |52| ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Material refratário. Determinação da massa específica aparente, massa específica aparente da parte sólida, absorção de água, porosidade aparente total. São Paulo, 1980. (ABNT-NBR-6220)
- |53| BONACINA, C.; COMINI, G.; FASANO, A.; PRIMICERIO, M. Numerical solution of phase-change problems. Int. J. Heat Mass Transfer, 16:1825-32, 1973.
- |54| HOLMAN, J.P. Experimental methods for engineers. New York, McGraw-Hill, 1971.