

## **MEDIÇÃO DE PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DO PYROCERAM 9606 ATÉ 175 °C PELO MÉTODO FLASH LASER**

E.H.C. Silva<sup>1</sup>, F.L. Migliorini<sup>2</sup>, R.A.N. Ferreira<sup>3</sup>, P.A. Grossi<sup>4</sup>, D.M. Camarano<sup>5</sup>

<sup>1, 2, 3, 4, 5</sup> Comissão Nacional de Energia Nuclear/Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Laboratório de Medição de Propriedades Termofísicas – LMPT, Av. Antônio Carlos 6627, Pampulha, Caixa postal 941, CEP 30 161-970, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil

<sup>5</sup>[dmc@cdtn.br](mailto:dmc@cdtn.br)

### **RESUMO**

*O Método Flash Laser tem se tornado uma das técnicas mais comuns para medição de difusividade térmica e determinação da condutividade térmica de sólidos e de líquidos. Apesar de inúmeras vantagens, alguns obstáculos experimentais vêm sendo encontrados devido à dificuldade de fornecer as condições ideais e de contorno exigidas por este método. Uma maneira para verificar a exatidão dos resultados é através da comparação de resultados com os de materiais de referência. O Pyroceram 9606 é um dos poucos materiais de referência para as grandezas difusividade térmica e condutividade térmica. Este artigo descreve um melhoramento do método original em que uma modelagem matemática probabilística foi desenvolvida, onde foram aplicadas de maneira híbrida técnicas de Volumes Finitos, Solução de Problemas Inversos e o método de Monte Carlo para avaliação de incertezas. Os resultados são apresentados e comparados com os do certificado de referência, na faixa de temperatura ambiente a 175 °C.*

Palavras-chave: Método Flash Laser, Difusividade térmica, Pyroceram 9606.

### **INTRODUÇÃO**

Materiais de referência são ferramentas essenciais para validação de técnicas e de aparatos baseados em métodos primários de medição. Contudo, poucos são os materiais padrão disponíveis para a difusividade térmica e condutividade térmica. E,

quando disponíveis, estas propriedades são determinadas para uma faixa limitada de temperatura. O Pyroceram 9606 é um dos materiais de referência para as grandezas difusividade térmica e condutividade térmica até 1000 °C<sup>(1)</sup>, devido a sua estabilidade e reprodutibilidade de suas propriedades térmicas em uma grande faixa de temperatura. Desde 2007, o Pyroceram 9606 é fornecido pela *European Commission Institute for Reference Materials and Measurement* como material de referência (BCR-724) para a difusividade térmica e condutividade térmica, com uma incerteza relativa igual a 6,1 % e a 6,5 % para um nível de confiança de aproximadamente 95%, respectivamente<sup>(2,3)</sup>.

O crescente aparecimento de novos materiais (metálicos, cerâmicos, compósitos, biomateriais etc.) provocou um aumento na necessidade de determinar as propriedades termofísicas (por exemplo: condutividade térmica, difusividade térmica e calor específico) desses materiais com maior exatidão e menor incerteza de medição. Com o aumento da utilização de simulações computacionais de problemas de transferência de calor, etapa fundamental em projetos de engenharia modernos, torna-se necessário o desenvolvimento de técnicas para a identificação de valores com grande exatidão para as propriedades termofísicas que aparecem na formulação do problema. Na verdade, resultados pouco confiáveis podem ser obtidos com a simulação computacional de problemas físicos, caso tais propriedades não sejam bem conhecidas. Este fato é mais significativo quando novos materiais são usados no projeto em questão. Diversas falhas em projetos de equipamentos e de processos, ou do não atendimento de especificações de desempenho, são atribuídas à escolha dos valores das propriedades usadas na análise térmica dos sistemas. A exatidão da difusividade térmica, e como consequência, o calor específico e a condutividade térmica em função da temperatura é fundamental para o desenvolvimento de novos materiais, garantindo máxima eficiência a partir da correta informação dos dados.

O método do Flash Laser é o método escolhido pelo Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial – Inmetro, como o método padrão no país para determinação de propriedades termofísicas de materiais<sup>(4)</sup>. Este método é utilizado para medir as propriedades térmicas de materiais sólidos foi proposto em 1960 por Parker, Butler Jenkins e Abbott <sup>(5)</sup>, do U.S. Navy Radiological Defense Laboratory. O método Flash Laser consiste na variação do transiente de temperatura na face oposta de uma amostra cilíndrica, quando a mesma tem sua face frontal

irradiada por um pulso de energia radiante, neste caso originado por um feixe de laser. O pulso de energia difunde unidirecionalmente para a face oposta, provocando uma variação na temperatura. Essa variação da temperatura é obtida através de um termograma, e a difusividade térmica ( $\alpha$ ) do material é calculada através da equação:

$$\alpha = \frac{1,37 \cdot L^2}{\pi^2 \cdot t_{1/2}}. \quad (A)$$

onde  $L$  é a espessura da amostra e  $t_{1/2}$  é o tempo requerido para a face oposta atingir metade da variação máxima de temperatura.

A partir do método também é possível calcular o valor do calor específico  $C_p$  da amostra, mediante o conhecimento da quantidade de energia recebida pela amostra ( $Q$ ), sua massa específica ( $\rho$ ) e da variação entre a temperatura inicial ( $T_i$ ) e final ( $T_M$ ) na mesma, expressa por:

$$C_p = \frac{Q}{\rho \cdot L \cdot (T_M - T_i)}. \quad (B)$$

Com os valores da difusividade térmica ( $\alpha$ ), calor específico ( $C_p$ ) e da massa específica ( $\rho$ ) é possível determinar a condutividade térmica do material ( $k$ ), segundo a equação:

$$k = \alpha \cdot \rho \cdot C_p. \quad (C)$$

Entretanto, o método se baseia na solução analítica da equação de difusão térmica e impõe simplificações que geram limitações físicas, principalmente no que se refere à obtenção das condições iniciais e de contorno ideais exigidas pelo método. Modelos adicionais são propostos na literatura para a correção do resultado de medição<sup>(6)</sup>. O uso de modelos matemáticos válidos para a obtenção de soluções numéricas da equação de difusão térmica permite reduzir as restrições físicas impostas pelo método original. Assim, soluções numéricas a partir de modelos matemáticos, considerando as condições reais de medição, tornam-se mais atrativas para a investigação de fenômenos físicos que são difíceis de serem investigados experimentalmente. Nesse sentido, no Laboratório de Medição de Propriedades

Termofísicas do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (LMPT/CDTN) foi desenvolvida uma metodologia para propagação de distribuição de probabilidade através de modelos matemáticos probabilísticos desenvolvidos para processo de medição em regime transiente<sup>(7)</sup>. Tal metodologia de baseia na aplicação do Método de Monte Carlo (MMC)<sup>(8)</sup> a um modelo central de difusão térmica em regime transiente, em meio sólido, considerando condições iniciais e de contorno reais de um modelo físico, para a estimativa da incerteza de medição das grandezas de saídas. A partir desse método são avaliadas as propriedades termofísicas do material e suas respectivas incertezas associadas.

Este trabalho apresenta a modelagem matemática desenvolvida no LMPT/CDTN para a estimativa das propriedades termofísicas. Esta metodologia foi aplicada para a estimativa da difusividade térmica, calor específico e condutividade térmica do Pyroceram 9606 da temperatura ambiente a 175 °C. Estes resultados são discutidos e comparados com os do certificado de referência.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Aparato Experimental

A bancada experimental do flash laser é constituída por um laser de CO<sub>2</sub> de 100 W de potência (com um comprimento de onda de 10,6 µm), um forno, um termômetro infravermelho, uma bomba de vácuo e um sistema para aquisição de sinais. A amostra (8 mm de diâmetro e aproximadamente 2 mm de espessura) é posicionada no forno termicamente isolado com controle da temperatura. O porta-amostra é constituído por três parafusos de molibdênio que fixam a amostra em uma posição vertical na zona central do forno. A face frontal da amostra é irradiada pelo feixe de laser e o transiente de temperatura é medido através da face oposta. Este transiente é medido pelo termômetro infravermelho cujo sinal é digitalizado usando um conversor A/D de 16 bits (placa multifuncional NI PCI-6052). O programa de computador (SGA-LMPT) desenvolvido pelo LMPT em plataforma Lab View adquire, processa e armazena os dados para emissão do respectivo registro da medição. A difusividade térmica é então calculada pela equação (A).

### Procedimento

Com o objetivo de evitar transmissão do feixe de laser pela amostra e garantir que a emissividade seja uniforme, a amostra é revestida por uma fina camada de carbono em sua superfície. As medidas foram feitas da temperatura ambiente até 175 °C. Uma importante característica da determinação da difusividade térmica é a necessidade de manter o aumento da temperatura da amostra o menor possível, em particular, o aumento da temperatura na face frontal da amostra. As medições foram feitas com uma faixa de energia do pulso de laser, que produziram um aumento da temperatura na face oposta entre 1,4 °C a 4,3 °C. Para cada temperatura foram realizadas cinco medidas.

### Modelagem matemática

A solução numérica da equação de calor da amostra pelo método Flash Laser é baseada no domínio matemático considerando as reais condições iniciais e de contorno da bancada experimental do LMPT, onde um disco de uma pequena amostra é aquecido em sua face frontal por um curto pulso de laser. Este processo complexo de difusão de calor considera o efeito de tempo de pulso finito, condição não adiabática e os efeitos dinâmicos do sistema de medição de temperatura. As propriedades termofísicas foram determinadas a partir das medições dos transientes térmicos da face oposta da amostra.

A modelagem proposta considera as condições experimentais sob as quais são realizadas as medições das propriedades termofísicas, adotando o sistema de coordenadas cilíndricas e o processo de transferência de calor unidirecional. O Método de Volume Finito<sup>(9)</sup> foi aplicado para resolver o Problema Inverso de Condução de Calor (IHPC)<sup>(10,11)</sup> e assim obter a solução numérica do processo de difusão de calor. O modelo estocástico foi implementado em linguagem FORTRAN usando um programa central que implementa o MCM, a solução numérica do Problema Inverso de Condução de Calor (subrotina FLASH.FOR). Subrotinas auxiliares realizam a solução numérica do processo de difusão térmica (CONDUCT.FOR), avaliação e inserção das grandezas de entrada, condições iniciais e de contorno (ADAPT.FOR), reavaliação dos valores de busca das grandezas (ARRANGE.FOR) e geração de valores aleatórios para as funções de distribuição de probabilidades normal, uniforme ou triangular (NORMAL.FOR), como mostrado esquematicamente na figura 1. A incerteza de cada grandeza de entrada

foi estimada conforme ISO/BIPM Guia para a Expressão da Incerteza de Medição<sup>(12,13)</sup>.

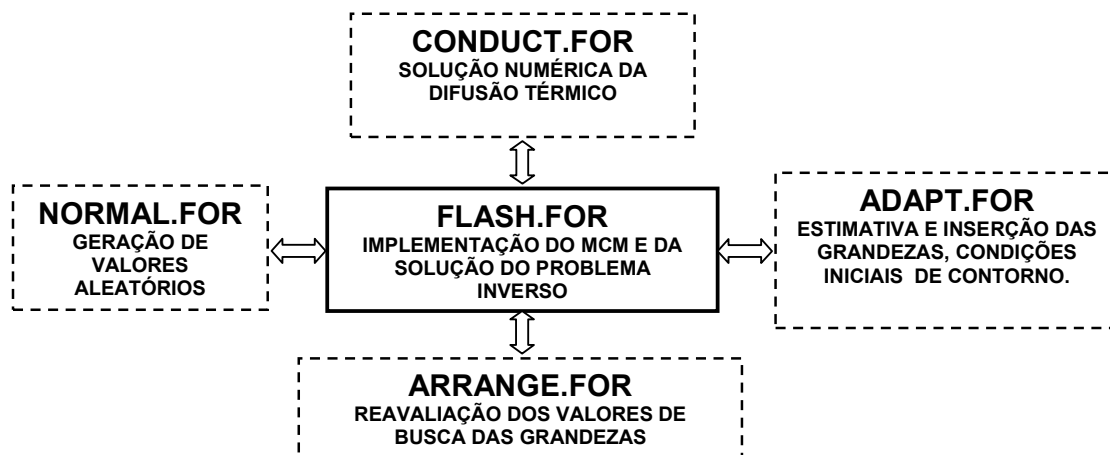


Figura 1 - Diagrama esquemático da estrutura do modelo: programa principal e subrotinas

## RESULTADOS

Foram realizadas 100 simulações de Monte de Carlo para a obtenção das estimativas dos valores das grandezas de saída (difusividade térmica, calor específico e condutividade térmica) em cada temperatura, das incertezas padrão associada e dos respectivos intervalos de abrangência de aproximadamente 95 %. As tabelas 1, 2 e 3 apresentam os resultados obtidos para a difusividade térmica, condutividade térmica e calor específico do Pyroceram 9606 em função da temperatura juntamente com o valor de referência<sup>(14)</sup>, respectivamente. A maior diferença relativa com relação ao valor de referência é igual a 5,5 % para a difusividade térmica, 8,5 % para a condutividade térmica e 4,0 % para o calor específico. A incerteza expandida relativa da difusividade térmica e da condutividade térmica é da ordem de 6,1 % e 6,5 % na faixa de 23 °C a 752 °C, valores correspondentes ao da certificação do Pyroceram 9606 como material de referência<sup>(2)</sup>. Para o calor específico, considerou-se o valor da incerteza expandida relativa igual 2,5 %, valor correspondente à exatidão do sistema DSC 404C utilizado nas medições conforme declarado no certificado do fabricante<sup>(14)</sup>. Estes valores têm a mesma ordem de grandeza do valor relativo à diferença do valor de referência, indicando a viabilidade da modelagem matemática. Para este exemplo, uma menor diferença seria esperada para um valor suficientemente grande de simulações. O

intervalo de abrangência determinado pelo Método de Monte Carlo é inferior à menor incerteza de medição relativa assumida pelo LMPT/CDTN, igual a 11 % para um nível de confiança de aproximadamente 95 %.

**Tabela 1** Difusividade térmica do Pyroceram 9606

| Temperatura<br>/ °C | Difusividade térmica<br>/ mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> |                  |                               |                    |                                                         |
|---------------------|------------------------------------------------------------|------------------|-------------------------------|--------------------|---------------------------------------------------------|
|                     | Valor médio                                                | Incerteza padrão | Intervalo de abrangência 95 % | Referência Netzsch | Diferença do valor de referência <sup>(12)</sup><br>/ % |
| 25                  | 2,027                                                      | 0,037            | [- 0,074;+ 0,074]             | 1,926              | 5,2                                                     |
| 50                  | 1,847                                                      | 0,024            | [- 0,048;+ 0,048]             | 1,771              | 4,3                                                     |
| 100                 | 1,688                                                      | 0,072            | [- 0,143;+ 0,143]             | 1,596              | 5,8                                                     |
| 175                 | 1,488                                                      | 0,053            | [- 0,105;+ 0,105]             | 1,485              | 5,5                                                     |

**Tabela 2** Calor específico do Pyroceram 9606

| Temperatura<br>/ °C | Calor específico<br>/ Jmm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> |                  |                               |                    |                                                         |
|---------------------|---------------------------------------------------------|------------------|-------------------------------|--------------------|---------------------------------------------------------|
|                     | Valor médio                                             | Incerteza padrão | Intervalo de abrangência 95 % | Referência Netzsch | Diferença do valor de referência <sup>(12)</sup><br>/ % |
| 25                  | 818                                                     | 42               | [ - 84;+ 84]                  | 800                | 2,3                                                     |
| 50                  | 883                                                     | 34               | [ - 69;+ 69]                  | 849                | 4,0                                                     |
| 100                 | 944                                                     | 54               | [- 108;+ 108]                 | 908                | 4,0                                                     |
| 175                 | 986                                                     | 38               | [ - 77;+ 77]                  | 970                | 1,7                                                     |

**Tabela 3** Condutividade Térmica do Pyroceram 9606

| Temperatura<br>/ °C | Condutividade térmica<br>/ W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> |                  |                               |                    |                                                         |
|---------------------|---------------------------------------------------------------|------------------|-------------------------------|--------------------|---------------------------------------------------------|
|                     | Valor médio                                                   | Incerteza padrão | Intervalo de abrangência 95 % | Referência Netzsch | Diferença do valor de referência <sup>(12)</sup><br>/ % |
| 25                  | 4,276                                                         | 0,154            | [- 0,309;+ 0,309]             | 4,009              | 6,7                                                     |
| 50                  | 4,210                                                         | 0,131            | [- 0,262;+ 0,262]             | 3,910              | 7,7                                                     |
| 100                 | 4,084                                                         | 0,034            | [- 0,068;+ 0,068]             | 3,765              | 8,5                                                     |
| 175                 | 3,795                                                         | 0,006            | [- 0,013;+ 0,013]             | 3,550              | 6,9                                                     |

## CONCLUSÕES

O presente trabalho apresenta os resultados obtidos para a difusividade térmica, calor específico e condutividade térmica do Pyroceram 9606, na faixa de temperatura de 25 °C a 175 °C. Os resultados indicam uma boa concordância entre os valores calculados pela modelagem matemática e os valores certificados recentemente propostos para o Pyroceram 9606 como material de referência. O uso do modelo matemático proposto para obtenção da solução numérica da equação de difusão térmica permite reduzir os níveis de restrições com relação ao modelo original proposto. Assim, a solução numérica a partir do modelo matemático, considerando as condições reais de medição, torna-se mais atrativa, pois permite a estimativa simultânea da difusividade térmica, calor específico e condutividade térmica, a implementação efetiva de correções dos problemas experimentais observados para o Método Flash Laser e, finalmente, avaliação das incertezas associadas às estas propriedades.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e à FAPEMIG (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais) pelo suporte financeiro à pesquisa.

## REFERÊNCIAS

- (1) HAY, B.; RONGIONE, L.; FILTZ, J.-R.; HAMEURY, J. A new reference material for high-temperature thermal transport properties – LNE participation in the certification process of Pyroceram 9606. **High Temperatures - High Pressures**, v. 37, p.13-20, 2008.
- (2) ASSAEI, M.J.; Antoniadis, K.D.; Kakosimos, K.E; Metaxa, I.N. An improved application of the transient hot-wire technique for the absolute accurate measurement of the thermal conductivity of pyroceram 9606 up to 420 K. **International Journal of Thermophysics**, v. 29, p.445-456 ,2008.
- (3) HAY, B.P.; FILTZ, J.R.; HAMEURY, J. ; RONGIONE, L. **International Journal of Thermophysics**, v. 26, n.6, p.1883-1898 ,2005.
- (4) COUTO, P.; ORLANDE, H.R.B.; COTTA, R.M.; OLIVEIRA, S.P. ET. AL. Flash Method standardization in Brazil for the measurement of solid thermophysical properties. In: CONGRESSO METROLOGIA 2001, Recife, PE, 2003. **Anais...** Rio de Janeiro, SBM, 2003.

- (5) PARKER, W. J; JENKINS, R. J.; BULTER, C. P.; ABBOTT, G. L. Abbott. **J. Appl. Phys.**, v. 32, p.1679-1684, 1961.
- (6) ASTM. **ASTM E 1461-07**: Standard test method for thermal diffusivity of solids by the flash method. In: ... Annual book of ASTM standards. Philadelphia: ASTM, v. 14.02, p.750-757, 1992 (reapproved 2007).
- (7) GROSSI, P.A. **Metodologia para Avaliação das Incertezas Associadas às Propriedades Termofísicas Estimadas pelo Método Flash Laser**. 2008, XP. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Minas Gerais.
- (8) JCGM, **Evaluation of measurement data - Supplement 1 to the Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement — Propagation of distributions using a Monte Carlo Method**, JCGM 101:2008 (Joint Committee for Guides in Metrology), 2008.
- (9) PATANKAR, S.V., **Numerical heat transfer and fluid flow**. New York: Hemisphere, 1980.
- (10) LUENBERGER, D.G. **Linear and nonlinear programming**, New York: Addison-Wesley, 1984.
- (11) ÖZISIK, M.N., **Heat conduction**, Raleigh: Wiley-Interscience, 1993.
- (12) JCGM, **Evaluation of measurement data - Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement**, JCGM 100:2008 (Joint Committee for Guides in Metrology), 2008.
- (13) MIGLIORINI, F.L.; SILVA, E.H.C.; GROSSI, P.A.; FERREIRA, R.A.N.; CAMARANO, D.M. Calculated Uncertainty of Measurement In: XIX IMEKO WORLD CONGRESS, LISBOA, 2009. **Proceedings** ... XIX IMEKO World Congress, IMEKO. Disponível em: <http://www.imeko2009.it.pt/papers>. Acesso em: 15 de abril 2009.
- (14) BLUMM, J.; LINDEMANN, A. **Manufacture's Certification**, NETZSCH Gerätebau GmbH Applications Laboratory, Thermophysical Properties Standard – Pyroceram 9606, 2009.

**MEASUREMENT OF THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF PYROCERAM 9606  
UP TO 175 °C BY LASER FLASH METHOD**

**ABSTRACT**

The laser flash method has become one of the most common techniques for the measurement of the thermal diffusivity and determination of the thermal conductivity of solids and liquids. Despite its several advantages, some experimental obstacles have been found due to the difficulty of supplying the initial and boundary conditions required by the original method. One way of checking the accuracy of the results is to cross-check the unit with certified reference materials. Pyroceram 9606 is a certified thermal diffusivity and thermal conductivity reference material. This paper describes an improvement of the original method in which a mathematical modeling was developed applying the Finite Volumes technique, Inverse Heat Conduction Problems (IHCPs), and Monte Carlo Method (MCM) was used for propagating the uncertainties. The results are presented and compared with the certified values, from room temperature to 175 °C.

**Keywords:** Laser Flash Method, Thermal diffusivity, Pyroceram 9606.