



**João Francisco  
Martins**

**Estudo do impacto das condições de arrefecimento de  
um processo de sinterização em eletrólitos sólidos à  
base de zircónia.**





**João Francisco  
Martins** **Estudo do impacto das condições de arrefecimento de um  
processo de sinterização em eletrólitos sólidos à base de  
zircónia**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação científica dos Doutores Fernando Manuel Bico Marques, Professor Catedrático do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica e Mónica Sandra Abrantes de Oliveira Correia, Professora Auxiliar do Departamento de Engenharia Mecânica, da Universidade de Aveiro, e sob orientação na Rauschert Italia do Engenheiro Diamantino Manuel Cunha Dias.



*“A ship is always safe at shore but that is not what it’s built for.”  
Albert Einstein*



**o júri**  
presidente

Prof. Doutor Jorge Ribeiro Frade  
professor catedrático da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Daniel Gil Afonso  
professor adjunto convidado da Universidade de Aveiro

Prof. Doutora Mónica Sandra Abrantes de Oliveira Correia  
Professora auxiliar da Universidade de Aveiro





## **Agradecimentos**

Não posso deixar de agradecer ao Engenheiro Diamantino Dias pela extraordinária oportunidade. Tendo sido ele a reforçar a ideia da contabilização de palavras e cumprimento de prazos. (“As chamadas softskills”), tendo ainda tido um papel relevantíssimo no meu desenvolvimento como profissional.

A busca pela perfeição é algo mesquinha e minuciosa, no entanto são experiências desta natureza que me fizeram realizar o quanto ela é importante, ainda que não seja apreciada por todos da mesma forma.

Por esta lição tenho a agradecer aos senhores Alessandro Barbarini e Andréa, por toda a ajuda e conversa motivadora que deu durante meses de alguma angústia e frustração.

Ao Professor Doutor Fernando Manuel Bico Marques por toda a orientação, nunca tendo deixado de exercer o seu papel de tutor, apontando apenas o caminho deixando comigo a liberdade de o tomar. À Doutora Ana Inês Rondão pela inesgotável paciência de me atender o telefone em momentos críticos e pela participação no meu “ótimo” sarcasmo.

À Professora Doutora Mónica Oliveira sem conseguir precisar, penso que uns milhares de agradecimentos não chegariam para igualar a incansável ajuda e dedicação, sem dúvida fantástica.

À Inês por me conseguir suportar nos momentos em que decidia simplesmente desligar do mundo e entrar num “loop” de asneiras e burrices, sem dúvida a minha pessoa favorita.

À minha família por ter feito o esforço de me deixar experienciar uma aventura como esta.

Por último ao meu pai, a pessoa mais brilhante que conheço e que vai sempre toar na minha cabeça para que consiga superar todos os desafios.



**Palavras-chave**

Zircónia parcialmente estabilizada; sensores de oxigénio; mecânica de fluidos computacional (CFD); sinterização; expansão térmica.

**Sumário**

O trabalho, no âmbito desta dissertação, pretendeu levar a efeito um estudo do processo de fabrico de sensores de oxigénio, no sentido de otimizar as suas propriedades elétricas, térmicas e mecânicas, fortemente condicionadas pelo perfil de sinterização. Este trabalho, que decorreu num estágio na Rauschert Italia, surge na sequência de um já longo projeto de cooperação entre o grupo empresarial e a Universidade de Aveiro. Durante o estágio foram estudadas e aplicadas algumas técnicas e ferramentas que visam otimizar etapas do processo produtivo. Deste modo, por recurso a ferramentas de *CFD* foi desenvolvida uma metodologia de simulação numérica de um forno laboratorial, tendo-se o mesmo validado através de resultados obtidos experimentalmente. Mais ainda, o estudo mencionado serviu de apoio à definição de toda uma metodologia numérica conducente ao estudo da distribuição térmica dentro de um forno de dimensão industrial. Os resultados obtidos permitiram concluir que, durante o ciclo térmico, a carga pode sofrer variação térmica, dependendo da sua posição relativa dentro do forno, algo a ter em consideração dada a sensibilidade deste tipo de materiais e a forte dependência dos mesmos no que concerne a sua qualidade final com o historial térmico induzido durante o ciclo de arrefecimento. Deste modo, apresentam-se algumas propostas, tecessem-se algumas considerações no que concerne reposicionamentos de carga no sentido de aumentar a homogeneidade térmica no interior de um forno e apresentam-se alguns resultados envolvendo o comportamento térmico e elétrico de eletrólitos com base na zircónia.



**Keywords**

Partially stabilized zirconia; oxygen sensors; computational fluid dynamics (CFD); sintering; thermal expansion.

**Abstract**

The work, within the scope of this dissertation, intends to carry out a study of the process to produce oxygen sensors. Moreover, it is intended to optimize the product electrical, thermal and mechanical properties, strongly conditioned by the sintering profile. This work, which took place during an internship at Rauschert Italia, follows an already long cooperation project between the business group and the University of Aveiro. Within the scope of the internship, some techniques and tools have been studied and applied to optimize the production process steps. In this way, a CFD tool was used to model a laboratory furnace, validated through experimental results. Moreover, the mentioned study supported the definition of a whole numerical methodology leading to the study of the thermal distribution within an industrial size furnace. The obtained results allowed to conclude that during the thermal cycle, the load can undergo thermal variation, depending on its relative position inside the furnace, something to consider given the sensitivity of this type of materials and their final quality strong dependence on the thermal history induced during the cooling cycle. In this way, some proposals are presented, and a few considerations are issued regarding load repositioning to promote thermal homogeneity inside a furnace. Moreover, some results of tests on the thermal and electrical performance of zirconia based electrolytes are presented.



# Índice

Lista de figuras

Lista de tabelas

Lista de símbolos

Lista de abreviaturas

Preâmbulo.....	1
1 Zircónia e sensores de oxigénio.....	3
1.1 Zircónia como cerâmico de engenharia .....	4
1.1.1 Sistema $ZrO_2$ -MgO .....	5
1.1.2 Química de defeitos, dopantes e diagrama de Brouwer.....	7
1.1.3 Propriedades elétricas da zircónia.....	10
1.1.4 Propriedades termofísicas .....	11
1.2 Sensores de Oxigénio.....	13
1.3 Sensores para a indústria de fundição.....	15
1.3.1 Processo de fabrico.....	16
1.3.2 Descrição do processo de fabrico .....	17
1.4 Efeitos do ciclo térmico nas propriedades.....	18
1.5 Objetivos gerais .....	21
2 A metodologia de trabalho .....	23
2.1 Simulação Numérica do Processo de Fabrico .....	24
2.1.1 Mecânica de fluidos computacional.....	25
2.1.2 Discretização de domínio de cálculo e técnicas de homogeneização ..	27
2.1.3 Transferência de calor.....	29
2.1.4 Modelação de fornos com auxílio de <i>CFD</i> .....	30

2.2	Técnicas de caracterização.....	33
2.2.1	Difração de raios-X.....	33
2.2.2	Análises térmicas dilatométricas .....	34
2.2.3	Caracterização elétrica.....	34
3	Desenvolvimento experimental .....	37
3.1	Medição de temperaturas em ciclo térmico controlado .....	37
3.1.1	Descrição da bancada experimental .....	37
3.2	Modelo de condutividade efetiva e validação.....	39
3.2.1	Definição do modelo numérico .....	40
3.2.2	Validação do modelo .....	43
3.3	Simulação numérica de um forno elétrico laboratorial .....	44
3.3.1	Modelo numérico .....	45
3.3.2	Condições fronteira. ....	46
3.3.3	Fontes de calor.....	47
3.4	Simulação numérica de forno tipo industrial.....	50
3.4.1	Modelo numérico .....	50
3.4.2	Condições fronteira .....	52
3.4.3	Fonte de calor.....	53
4	Resultados do modelo e discussão.....	55
4.1	Curvas de temperatura em ciclo térmico controlado .....	55
4.1.1	Curvas entre 1000 °C – 850 °C .....	55
4.1.2	Curvas entre 850 °C – 600 °C .....	57
4.2	Modelo de condutividade térmica efetiva e validação .....	59
4.2.1	Análise de independência de malha.....	60
4.2.2	Resultados.....	61
4.2.3	Validação.....	62
4.2.4	Efeito da definição do <i>time-step</i> . ....	64



4.3	Modelo numérico de um forno laboratorial.....	65
4.3.1	Análise de independência de malha.....	65
4.3.2	Resultados e discussão.....	66
4.4	Modelo numérico de um forno industrial.....	70
4.4.1	Resultados e discussão.....	70
4.5	Avaliação crítica global.....	76
4.6	Proposta de alterações ao processo.....	76
5	Caracterização de alguns materiais.....	79
5.1	Medição da razão entre condutividade eletrónica e iónica (A).....	79
5.2	Quantificação de fases.....	81
6	Conclusões.....	85
7	Propostas de trabalho futuro.....	87
	Referências Bibliográficas.....	89



# Lista de figuras

Figura 1– Esquemas das distintas células unitárias; a) Estrutura cúbica (CFC); b) Estrutura tetragonal; c) Estrutura monoclinica. (adaptado de [5]) .....	4
Figura 2– Diagrama de fases do sistema $ZrO_2$ -MgO.[3].....	5
Figura 3– Esquema da microestrutura de uma Mg-PSZ e respetiva distribuição de fases; M –monoclinica; T – tetragonal; C – cúbica.[3].....	7
Figura 4– Notação Kröger-Vink para diferentes tipos de defeitos pontuais.[2] .....	8
Figura 5– a) Diagrama de condutividade de uma zircónia pura; b) Diagrama de condutividade de uma zircónia dopada com cálcia (linha a negro- 1820 K; linha a cinzento 1662 K).(adaptado de [2]) .....	10
Figura 6– Curva dilatométrica de uma zircónia. (adaptado de [9]).....	12
Figura 7– Esquema de um sensor de oxigénio para metais fundidos. (adaptado de [12])...	15
Figura 8– Esquema do processo produtivo de um cerâmico.....	16
Figura 9– Curvas de ensaios térmicos dilatométricos visando correlacionar as condições de sinterização e as propriedades do material; a) Influência da velocidade de arrefecimento; b) Influência de dois patamares de temperatura; c) Influência de um patamar a 1400 °C; d) Influência de um patamar a 1300 °C.(adaptado de [2]) .....	19
Figura 10– Esquema explicativo da variação dimensional com a temperatura devido à transformação M-T.[16] .....	21
Figura 11– Fluxograma da abordagem ao problema.....	24
Figura 12– Esquema da tipologia de malha utilizada pelo software de simulação.[18].....	27
Figura 13– Curva tipo de evolução de temperatura envolvendo uma rampa e um patamar, usando um controlador PID.....	32
Figura 14– Montagem experimental, a) Suporte com roldana; b) Extremidade fria; c) Extremidade quente. ....	35

Figura 15– Esquema de montagem dos sensores desde a peça à fixação em lança de mulite. ....	36
Figura 16– Esquema da carga e da câmara do forno.....	38
Figura 17– Ciclo térmico utilizado na medição de temperaturas. ....	38
Figura 18– Geometria de empacotamento de sensores e posterior corte .....	40
Figura 19– Modelo numérico para a definição de condutividade térmica efetiva. ....	41
Figura 20 – Modelo numérico utilizado para a validação; a) geometria real da carga b) geometria para modelo de condutividade térmica efetiva. ....	43
Figura 21– Descrição de condições fronteira e fontes de calor utilizados.....	44
Figura 22– Modelo numérico de forno laboratorial. ....	45
Figura 23– Condições fronteira e posicionamento das fontes de calor.....	47
Figura 24– Imposição de condições fronteira.....	51
Figura 25– Pontos e planos descritos verticalmente no modelo numérico do forno. ....	51
Figura 26– Instrumento de medição HT-VEGA; Esquema de medição de potência trifásica. ....	54
Figura 27– Curvas de temperaturas durante o arrefecimento (valores entre 1000 °C e 850 °C).....	56
Figura 28– Linearização de curvas de arrefecimento no intervalo de 1000 °C – 850 °C.....	57
Figura 29– Curvas de temperatura entre 900 °C e 600 °C .....	58
Figura 30– Taxas de arrefecimento em °C/min em função de temperatura. ....	59
Figura 31– Análise de independência de malha, estudo do valor da condutividade térmica efetiva. ....	60
Figura 32– Curvas térmicas de aquecimento para a validação do modelo de condutividade térmica efetiva.....	63
Figura 33– Estudo de comparação de curvas entre a geometria real e condutividade térmica efetiva; diferença entre definição de <i>time-step</i> . ....	63

Figura 34– Primeiro resultado de validação numérica.....	65
Figura 35– Comparação entre resultados numéricos e resultados experimentais.....	67
Figura 36– Curva de potência térmica para curva de temperatura definida.....	68
Figura 37– Curvas resultantes da imposição de fluxo térmico.....	69
Figura 38– Curvas de temperatura para fonte calor de potência imposta.....	70
Figura 39– Curva experimental da medição de potência e temperaturas obtidas.....	71
Figura 40– Curva total de ciclo térmico industrial, historial térmico da carga.....	72
Figura 41– Zoom do comportamento térmico da carga entre gamas de temperatura de interesse. ....	73
Figura 42– Diferença de temperatura entre planos do forno e a curva registada pelo controlo. ....	74
Figura 43– Visualização gráfica dos conteúdos apresentados previamente, campos térmicos do forno durante o arrefecimento. ....	75
Figura 44– Alteração do posicionamento da carga e da estrutura da mesma. ....	77
Figura 45– Alterações no posicionamento das alterações anteriores, com a adição de uma curva de arrefecimento lento. ....	78
Figura 46– Medição da tensão no sensor ao longo do tempo para determinação do valor de A da Mg-PSZ da amostra 1 (1200 °C).....	80
Figura 47– Medição da tensão ao longo do tempo para várias amostras (1200 °C).....	80
Figura 48 – Análises térmicas dilatométricas de três amostras cujo ciclo passou por arrefecimento de 2 graus por minuto, interrompido por um patamar isotérmico, tendo-se variado o tempo de patamar e a temperatura do mesmo.....	81



## Lista de tabelas

Tabela 1– Intervalos de temperatura considerados para o cálculo da condutividade efetiva. .....	42
Tabela 2– Materiais e propriedades utilizados para a definição do modelo.....	45
Tabela 3– Variação da emissividade com a temperatura.....	46
Tabela 4– Materiais e propriedades presentes no domínio de cálculo.[29] .....	52
Tabela 5– Taxas de arrefecimento médias das diferentes posições. ....	57
Tabela 6– Taxas de arrefecimento médias nas diferentes posições .....	58
Tabela 7– A.I.M. estudo de condutividade térmica efetiva .....	61
Tabela 8– Resultados para a condutividade térmica efetiva como função da temperatura..	62
Tabela 9– Comparação entre o tempo necessário para a finalização do cálculo. ....	64
Tabela 10– Análise de independência de malha do modelo numérico forno laboratorial.....	66
Tabela 11–Valores entre modelo numérico e sistema experimental; fonte de calor volumétrica.....	67
Tabela 12–Taxas de arrefecimento de zonas controladas por ação de potência e por ação dissipativa. ....	71
Tabela 13– Valores médios de temperatura entre diferentes posições na carga e a temperatura do ar da camara. ....	73
Tabela 14 Valor da razão entre a condutividade eletrónica e condutividade iónica a 1200 °C.[2].....	79
Tabela 15– Resultados de quantificação de fases por combinação de DRX de pós e DIL de amostras sinterizadas. ....	82
Tabela 16– Resultados de quantificação de fases de amostras sinterizadas, obtidos por DRX de pós e DIL (COMB) ou só por DRX de amostras densas (frações mássicas expressas em %). ....	82





## Lista de símbolos

A leitura da lista de símbolos/abreviaturas carece de alguma explicação. Uma vez que o presente estudo aborda várias áreas do saber, é de esperar que existam símbolos e algumas abreviaturas se repitam na descrição de distintas variáveis, no entanto, por forma a manter a descrição tradicional das grandezas em estudo, optou-se por manter essa definição explicitando em cada secção as variáveis utilizadas e a sua descrição.

$a, b, c$  – Arestas da célula unitária de uma rede cristalina

$A$  – Área da secção normal à propagação do calor

$A$  – Razão entre a condutividade tipo-n extrapolada para uma pressão unitária e a condutividade iónica

$B$  – Razão entre a condutividade tipo-p extrapolada para uma pressão unitária e a condutividade iónica

$C_{p_{ar}}$  – Calor específico do ar a pressão constante

$C_p$  – Calor específico a pressão constante

$C_{ps}$  – Calor específico do sistema a pressão constante

$d$  – Direcção da propagação de calor no espaço

$d_{hkl}$  – Distância entre planos com índices (h k l)

$e'$  – Electrão na banda de condução

$E_n$  – Energia necessária de aquecimento

$F$  – Constante de Faraday ( $9,65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$f_i$  – Fração volúmica de fase  $i$  ( $i = C, T, M$  ou  $\text{MgO}$ )

$F''_M$  – Dopante divalente aceitador em posição de catião tetravalente (e.g.,  $\text{Mg}^{2+}$  na posição do  $\text{Zr}^{4+}$ )

$g_i$  – Aceleração da gravidade

$h$  – Entalpia

$h$  – Coeficiente de convecção ( $\text{W}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$ )

$h'$  – Buraco de electrão

$I$  – Intensidade de corrente (A)

$I$  – Inércia térmica

$K$  – Solução constante de uma equação de transferência de primeira ordem.

$k$  – Energia cinética turbulenta

$k$  – Condutividade térmica ( $W/m^2.K$ )

$K_D$  – Constante de ação diferencial

$K_I$  – Constante de ação integral

$k_i$  – Constante de equilíbrio termodinâmico

$K_P$  – Constante de ação proporcional

$l$  – Comprimento ou espessura (m)

$l_0$  – Comprimento inicial da amostra

$m_{ar}$  – Massa de ar

$M_i''$  – Catião intersticial

$m_s$  – Massa do sistema (kg)

$M_M^X$  – Catião regular

$m_{PSZ}$  – massa de sensores numa carga

$n$  – Concentração de elétrões na banda de valência

Mg-PSZ – zircónia parcialmente estabilizada com magnésio

$O_i''$  – Oxigénio intersticial com dupla carga negativa

$O_O^X$  – Oxigénio em posição regular carga nula

$p$  – Concentração de buracos de eletrão.

$P$  – Perdas convectivas

$P_H$  – Pressão parcial de oxigénio mais elevada em equilíbrio com o elétrodo de uma célula eletroquímica

$P_L$  – Pressão parcial de oxigénio mais baixa em equilíbrio com o elétrodo de uma célula eletroquímica

$P(+)$  – Limite superior do domínio iónico

$P(-)$  – Limite inferior do domínio iónico

$P'$  – Perdas térmicas do sistema

$Q$  – Calor

$Q_H$  – Fonte de calor por unidade de volume

$q_i$  – Fluxo de calor difusivo

$R$  – Constante universal dos gases perfeitos ( $8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ )

$R_t$  – Resistência térmica

$S_i$  – Força volumétrica por unidade de massa

$S_i^{\text{gravity}}$  – Força Volumétrica gravitacional

$T$  – Temperatura absoluta (K)

$T_{\text{amb}}$  – Temperatura ambiente

$T_F$  – Temperatura do fluido

$T_{F^-}$  – Temperatura da fonte fria

$T_{\text{int}}$  – Temperatura no interior

$T_Q$  – Temperatura da fonte quente

$T_S$  – Temperatura da superfície

t.s. – *Time-step*

$T_{\text{REF}}$  – Temperatura de referência

$T_{\text{SET}}$  – Temperatura de set-point

$T_{\text{Viz}}$  – Temperatura da vizinhança

$t$  – Tempo

$t_i$  – Número de transporte iónico

$u_{(i,j,k)}$  – velocidade do fluido nas diferentes direções do espaço (i, j, k)

$V$  – Tensão (V)

$V_{\text{ar}}$  – Volume de ar

$V_M''$  – Lacuna de catião

$V_O''$  – Lacunas de oxigénio com dupla carga positiva

$V_T$  – Volume total

$x_{(i,j,k)}$  – Posição num referencial cartesiano de coordenadas (i, j, k)

### Símbolos Gregos

$\alpha, \beta, \gamma$  – Ângulos axiais da célula unitária

$\beta$  – Taxa de aquecimento/arrefecimento

$\varepsilon$  – Emissividade

$\zeta$  – Constante de tempo

$\theta$  – Ângulo de incidência (DRX)

$\lambda$  – Comprimento de onda (DRX)

$\rho$  – Densidade ou massa específica

$\rho_{ar}$  – Densidade do ar

$\dot{Q}$  – Potência térmica

$\sigma_e$  – Condutividade eletrónica

$\sigma_i$  – Condutividade iónica

$\sigma_n$  – Condutividade eletrónica tipo n

$\sigma_n^0$  – Condutividade eletrónica tipo n extrapolada para uma pressão unitária de oxigénio

$\sigma_{O_i}''$  – Condutividade iónica derivada de oxigénios intersticiais

$\sigma_p$  – Condutividade eletrónica tipo p

$\sigma_p^0$  – Condutividade eletrónica tipo p extrapolada para uma pressão unitária de oxigénio

$\sigma_{V_O}$  – Condutividade iónica derivada de lacunas de oxigénio

$\sigma_t$  – Condutividade total

$\sigma$  – Constante de Boltzman ( $5,67 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}^4$ )

$\Delta$  – Variação

$\tau_{ik}$  – Tensor das tensões

$\tau_{ij}^R$  – Tensor das tensões de Reynolds

$\delta_{ij}$  – Função delta de Kronecker

$\mu$  – Coeficiente de viscosidade dinâmica

$\mu_t$  – Coeficiente de viscosidade de turbulência

## Lista de Abreviaturas

A.I.M – Análise de independência de malha

C – (fase) cúbica.

CC – Linguagem de programação computacional

C# – Linguagem de programação computacional

CAD 3D – *Three-Dimensional Computational Aided Development*

CFC – Estrutura cúbica de faces centradas

CFD – *Computational Fluid Dynamics*

CNC – *Computer Numeric Control*

CPU – *Computer Processing Unit*

DIL – Análise térmica dilatométrica

DRX – Difração de raios-X

hh – Horas

Kef – Condutividade térmica efetiva

M – (fase) monoclinica

mm – Minutos

P1 – Posição 1 de leitura de termopar

P2 – Posição 2 de leitura de termopar

P.I.D. – Controlador de ação proporcional, integral e derivativa

pO<sub>2</sub> – Pressão parcial de oxigênio

T – (fase) tetragonal



## Preâmbulo

O Grupo Rauschert dedica-se a vários setores de atividade, sendo um deles o dos cerâmicos técnicos. Os sensores de oxigénio para alta temperatura fazem parte da área de interesses deste grupo, sendo que para o efeito se consideram composições baseadas em zircónia parcialmente estabilizada com magnésia. Este, é um material conhecido há mais de meio século, como material de engenharia, e tem vindo a ser estudado pelas suas aplicações e propriedades variadas.

O trabalho, no âmbito desta dissertação, pretendeu levar a efeito um estudo do processo de fabrico de sensores de oxigénio, no sentido de otimizar as suas propriedades elétricas, térmicas e mecânicas, fortemente condicionadas pelo perfil de sinterização. Este trabalho, que decorreu no âmbito de um estágio na Rauschert Itália, surge na sequência de um já longo projeto de cooperação entre o grupo empresarial e a Universidade de Aveiro (UA). No âmbito do estágio foram estudadas e aplicadas algumas técnicas e ferramentas que visam otimizar etapas do processo produtivo, situação complementada com o treino em diferentes técnicas de caracterização de materiais.

O documento é organizado de forma a apresentar uma revisão bibliográfica de engenharia de materiais, onde são abordados tópicos relevantes para a compreensão da discussão que é realizada no final. Posteriormente é apresentada uma pequena introdução referente ao tema mecânica de fluidos computacional, uma vez que foram utilizadas ferramentas deste tipo, no estudo das condições térmicas do forno. Apresenta-se, de seguida, toda a descrição experimental e modelos numéricos desenvolvidos, discutindo-se os resultados obtidos e apresentando propostas para a solução de alguns problemas que se julgaram pertinentes.





# 1 Zircónia e sensores de oxigénio

Os sensores de eletrólito sólido (em zircónia) são utilizados na indústria como medidores e transdutores de concentração de oxigénio. A necessidade de quantificar concentrações de gases em etapas de processos produtivos é um requisito ditado por diferentes razões, nomeadamente controlo do processo, controlo ambiental ou controlo de qualidade. No caso específico da concentração de oxigénio, este tipo de sensores começou por ser introduzido como elemento de cadeias de instrumentação em processos de combustão. De facto, a medida da concentração de oxigénio nos produtos de combustão é um parâmetro de controlo fundamental, seja por razões energéticas seja por razões ambientais. Atualmente, estes sensores são utilizados em siderurgias para o controlo da concentração de oxigénio no fundido, sendo uma solução bastante interessante dada a relação físico-química do sensor com o meio (nomeadamente a estabilidade química e o princípio de funcionamento). As aplicações de sensores de eletrólito sólido são vastas sendo amplamente utilizados, desde a indústria automóvel à indústria siderúrgica, sendo as exigências funcionais dependentes da finalidade.[1,2]

Na indústria siderúrgica os sensores são utilizados para quantificar a concentração de oxigénio em aço fundido, onde as temperaturas rondam valores próximos de 1600 °C, sendo necessário que o material escolhido garanta a sua funcionalidade a esta gama de temperaturas. É ainda de referir que, neste caso, a resistência ao choque térmico é um parâmetro de extrema relevância, uma vez que a medição é efetuada colocando rapidamente o sensor (montado numa lança de cartão) no material fundido (a 1600 °C). Esta grande e repentina variação de temperatura do sensor, desde a temperatura ambiente até à temperatura de fusão do metal, pode levá-lo à fratura impossibilitando a medição pretendida.[2]

Além das propriedades termomecânicas, é ainda necessário garantir que o material é quimicamente estável durante a fase de utilização, não alterando as suas condutividades iónica e eletrónica (função da temperatura e da pressão parcial de oxigénio). Para além das propriedades já descritas, uma propriedade que também deve ser considerada é a expansão térmica. Esta, influencia diretamente a resistência à fratura. Materiais para esta aplicação não devem exceder valores globais de expansão superiores a 1%, entre temperatura ambiente e temperatura final. As tensões provocadas pela expansão da camada externa em relação às camadas internas do

material, podem provocar fratura do mesmo. A resistência ao choque térmico destes materiais, é conseguida por uma combinação invulgar de características, incluindo variações dimensionais por mudança de fase e (micro)fissuração controlada através de mecanismos de tenacificação, garantidos pela microestrutura[3]

## 1.1 Zircónia como cerâmico de engenharia

A escolha do material para a aplicação anteriormente descrita, remete para cerâmicos técnicos de engenharia. No entanto, não existem muitos capazes de efetuar medições nas condições exigidas pela natureza do ensaio. A zircónia parcialmente estabilizada é um caso raro de material cerâmico de engenharia compatível com esta aplicação. Este material é altamente atrativo devido à sua elevada gama de possíveis aplicações, que estão relacionadas com a versatilidade das suas propriedades.[4]

A zircónia pura é conhecido na literatura pelas suas alterações cristalográficas. Sem dopantes apresenta três fases cristalinas distintas a diferentes temperaturas (monoclínica-M, tetragonal-T e cúbica-C), sendo que à temperatura ambiente a única fase estável é a monoclínica. A figura (1) inclui representações esquemáticas das redes destas fases. As transformações de fase dão-se, em equilíbrio termodinâmico, a temperaturas específicas.

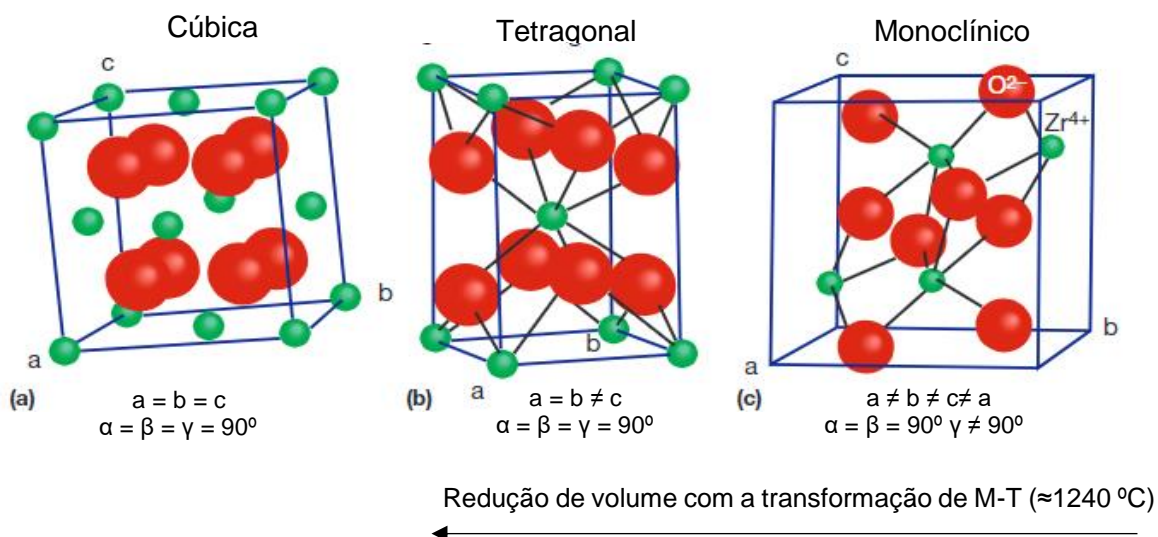


Figura 1– Esquemas das distintas células unitárias; a) Estrutura cúbica (CFC); b) Estrutura tetragonal; c) Estrutura monoclínica. (adaptado de [5])

É também conhecido que as propriedades quer mecânicas quer elétricas são dependentes da estrutura cristalina. Do ponto de vista da aplicação as estruturas mais interessantes e que conferem à zircónia condutividades elétricas desejáveis, são a cúbica e tetragonal, o que levou ao desenvolvimento de técnicas de estabilização parcial de estruturas de alta temperatura à temperatura ambiente. Estas técnicas na maioria dos casos consistem na introdução de dopantes, que, quando a altas temperaturas, se difundem na matriz cúbica. A estrutura pode passar assim a ser termodinamicamente estável à temperatura ambiente, sendo que em alguns casos a estabilização é somente cinética.[6]

### 1.1.1 Sistema $ZrO_2$ -MgO

Um dos sistemas possíveis para a estabilização parcial da zircónia é o Mg-PSZ, que resulta da dopagem de zircónia pura com óxido de magnésio. A figura (2) ilustra a parte mais importante do diagrama de fases do sistema  $ZrO_2$ -MgO, central no presente trabalho. Ao analisar a linha vertical 0% molar de MgO (zircónia pura), identificam-se as temperaturas a que as transformações cristalinas ocorrem.

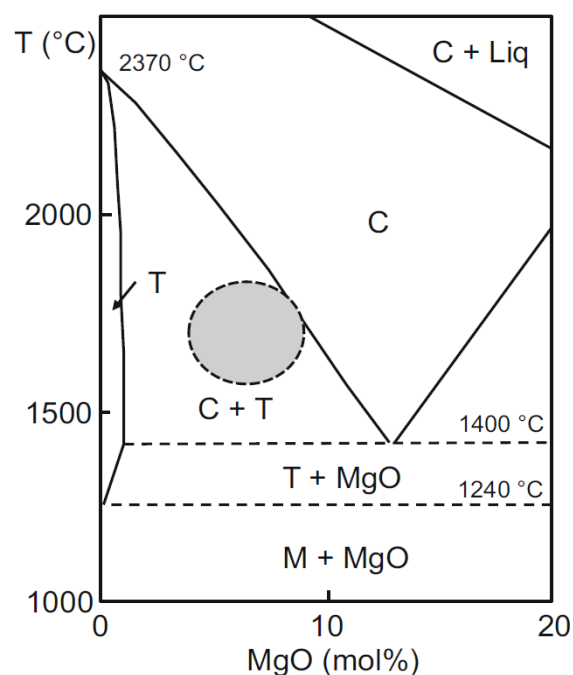


Figura 2– Diagrama de fases do sistema  $ZrO_2$ -MgO.[3]

A zircónia pura apresenta grãos de fase monoclinica à temperatura ambiente, quando sinterizada. No entanto, quando parcialmente estabilizada, o mesmo pode não acontecer. A estabilização da zircónia consiste essencialmente em substituir posições

na sub-rede catiónica com espécies de raio iónico maior, mantendo assim estável uma coordenação (8) para os catiões, em detrimento da coordenação (7) típica da estrutura monoclinica. Em sensores de oxigénio para metais fundidos o valor típico de concentração de dopante (MgO) encontra-se na gama de 7-9% molar.[2]

Para aplicações como eletrólito sólido, a fase cúbica é também essencial devido à sua elevada condutividade iónica, decorrente da formação de lacunas de oxigénio no sentido de manter a eletroneutralidade do material quando as posições do Zr tetravalente (4+) são substituídas por dopantes di ou trivalentes (2+ ou 3+). Assim, do ponto de vista eletroquímico, é essencial que a zircónia preserve, à temperatura ambiente, as fases cúbica e tetragonal, ainda que estas sejam apenas metaestáveis.[3]

Se se analisar o diagrama de fases apresentado na figura (2) consegue prever-se o que seria uma microestrutura de zircónia parcialmente estabilizada com MgO. No aquecimento, à temperatura estabelecida como patamar superior (normalmente acima dos 1600 °C), a composição e microestrutura vão ser maioritariamente regidas pela condição de equilíbrio de fases e sinterização/densificação alcançadas. Nesse instante, tem-se apenas fase cúbica e tetragonal em percentagens diferentes (zona sombreada do diagrama na figura 2).

No arrefecimento, a fase cúbica tenderá a converter-se em fase tetragonal e a fase tetragonal vai transformar-se em fase monoclinica. Contudo, parte das fases cúbica e tetragonal poderão prevalecer em condição metaestável à temperatura ambiente. Ao atravessar a temperatura eutectóide, a fase cúbica deveria desaparecer totalmente, podendo existir nucleação de fase tetragonal na periferia ou dentro dos grãos de fase cúbica.

Atendendo à natureza difusiva deste processo (lento), elevadas velocidades de arrefecimento impedirão a conversão de fase cúbica. Em condições mais favoráveis de conversão da fase cúbica (arrefecimentos mais lentos), surgirão grãos de fase tetragonal na periferia dos grãos originais de fase cúbica. A figura (3) demonstra, de forma esquemática, o tipo de microestruturas de uma zircónia parcialmente estabilizada com óxido de magnésio, tendo precipitados finos de fase tetragonal ou monoclinica no seio da matriz cúbica.

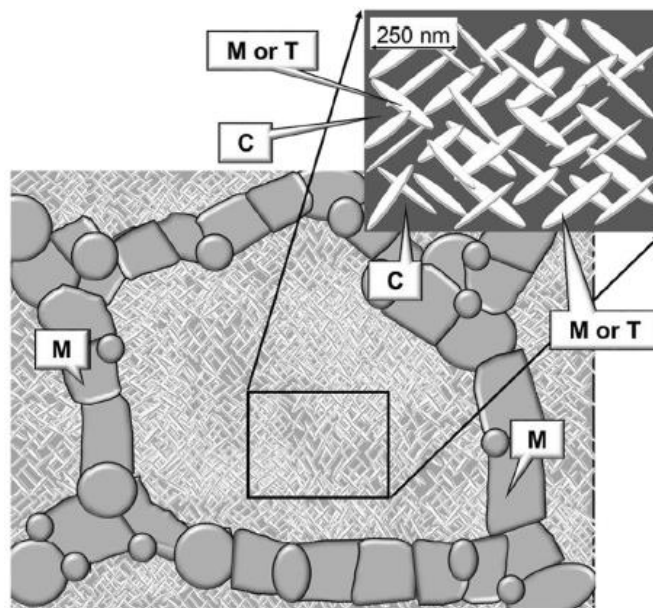


Figura 3– Esquema da microestrutura de uma Mg-PSZ e respetiva distribuição de fases; M – monoclínica; T – tetragonal; C – cúbica.[3]

Esta estrutura de precipitados finos é restringida pelos domínios envolventes de fase cúbica sendo que, no final deste processo, tensões compressivas poderão inibir a conversão (expansiva) em fase monoclínica, ou alterar (diminuir) a temperatura de conversão. O objetivo microestrutural para maximizar a resistência ao choque térmico, inclui a formação deste tipo de precipitados e a diminuição, tanto quanto possível, da formação de grãos periféricos de fase monoclínica.

A importância da fase cúbica do ponto de vista da aplicação deve-se exclusivamente às suas propriedades elétricas, sendo, desta forma necessária uma discussão sobre as propriedades elétricas da zircónia, da química de defeitos e da influência do dopante no seu comportamento.

### 1.1.2 Química de defeitos, dopantes e diagrama de Brouwer.

A definição de um material cristalino tem por base a periodicidade de posições espaciais de átomos. Esta disposição periódica repete-se ao longo das três direções do espaço, tratando-se no caso ideal de um monocristal. Esta repetição verifica-se em todo o domínio do material. No entanto, em materiais cerâmicos, o ponto de partida da sua produção ou síntese envolve um empacotamento de pós e posterior consolidação como materiais policristalinos com diferentes orientações e fronteiras de grão. As propriedades elétricas dependem da existência de defeitos. Consideram-se como defeitos, alterações à distribuição espacial de átomos. Estes, podem ser defeitos em

superfície (fronteiras de grão), lineares (deslocações) e defeitos pontuais. A existência de defeitos pontuais está diretamente relacionada com a ausência ou presença anormal de espécies em posições específicas da rede. Os defeitos iônicos mais frequentes em óxidos são cátions dopantes, cátions intersticiais, lacunas de oxigênio, lacunas de cátion, ou ainda íons oxigênio em posição intersticial. A figura 4 apresenta alguns exemplos destes tipos de defeitos. A formação de defeitos pontuais deve ainda garantir o princípio da eletroneutralidade, ou seja, que a soma da carga total de defeitos positivos e negativos seja nula.[2]

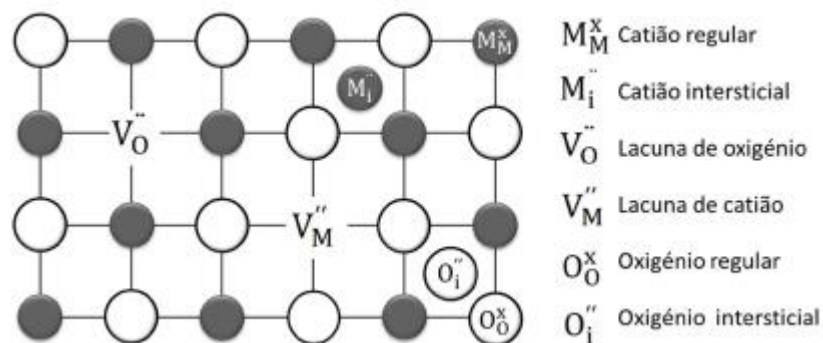


Figura 4– Notação Kröger-Vink para diferentes tipos de defeitos pontuais.[2]

A rede cristalina pode exibir defeitos nas duas sub-redes (aniônica e catiónica). A existência de condições termodinâmicas favoráveis (normalmente dependentes da temperatura) leva a que se gerem defeitos intrínsecos. A dopagem pode originar a formação de defeitos extrínsecos para salvaguarda da eletroneutralidade, constituindo um dos mecanismos mais usados de manipulação das propriedades elétricas de um material.

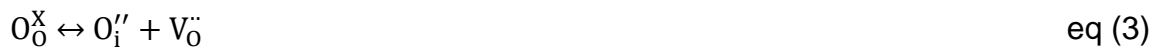
O equilíbrio da sub-rede aniônica da zircónia com a atmosfera envolvente pode ser descrito pela equação (1), sendo a constante de equilíbrio termodinâmico,  $k_1$ , descrita pela equação (2).



$$k_1 = pO_2^{1/2} [V_O^{..}] \times n^2 \quad \text{eq (2)}$$

Nestas equações a notação adotada é a de Kröger-Vink, já apresentada na figura 4, sendo ainda  $pO_2$  a pressão parcial de oxigénio,  $e'$  a notação utilizada para eletrões na banda de condução e  $n$  a concentração de electrões na banda de valência.

A formação de defeitos do tipo anti-Frenkel, dominantes na zircónia, é descrita pela equação (3), enquanto a equação (4) descreve a formação de defeitos eletrónicos.



sendo as suas constantes de equilíbrio termodinâmico ( $k_2$  e  $k_3$ ) descritas através das equações (5) e (6), respetivamente.

$$k_2 = [O_i''] \times [V_O^{\cdot\cdot}] \quad \text{eq (5)}$$

$$k_3 = n \times p \quad \text{eq (6)}$$

Sendo  $p$  a concentração de buracos de eletrão.

Na zircónia pura a condição de eletroneutralidade é dada pela equação (7).

$$n + 2[O_i''] = p + 2[V_O^{\cdot\cdot}] \quad \text{eq (7)}$$

No entanto, as equações descritas acima descrevem apenas a química de defeitos da zircónia pura, que é alterada através da inserção de dopantes (normalmente di- ou tri-valentes), influentes na estabilização das fases cúbica e tetragonal. Uma vez presente, um dopante divalente altera a condição geral de eletroneutralidade para (eq. 8)

$$n + 2[O_i''] + 2[F_M''] = p + 2[V_O^{\cdot\cdot}] \quad \text{eq (8)}$$

onde  $F_M''$  representa o dopante divalente.

As equações das constantes de equilíbrio termodinâmico (equações 2, 5 e 6) e da condição de eletroneutralidade (equação 8), quando combinadas sob a forma de um sistema de equações lineares podem ser resolvidas em ordem à pressão parcial de oxigénio e apresentadas na forma de diagramas de Brouwer. Partindo deste tipo de

diagrama e assumindo valores para as mobilidades dos diferentes defeitos podem-se também obter os chamados diagramas de condutividade ( $\sigma$ ), correspondendo a representações (do logaritmo) da condutividade elétrica em função (do logaritmo) da pressão parcial de oxigénio.[2] A figura 5 apresenta dois destes diagramas, um para uma zircónia pura outro para uma zircónia dopada com cálcia, onde é possível evidenciar as zonas e o efeito dos dopantes nas propriedades elétricas. Nestes diagramas,  $\sigma_n$ ,  $\sigma_p$ ,  $\sigma_{V_{\bar{O}}}$ , e  $\sigma_{O_i''}$  representam respetivamente a condutividade eletrónica tipo n, condutividade eletrónica tipo p e condutividade iónica de lacunas e oxigénios intersticiais.

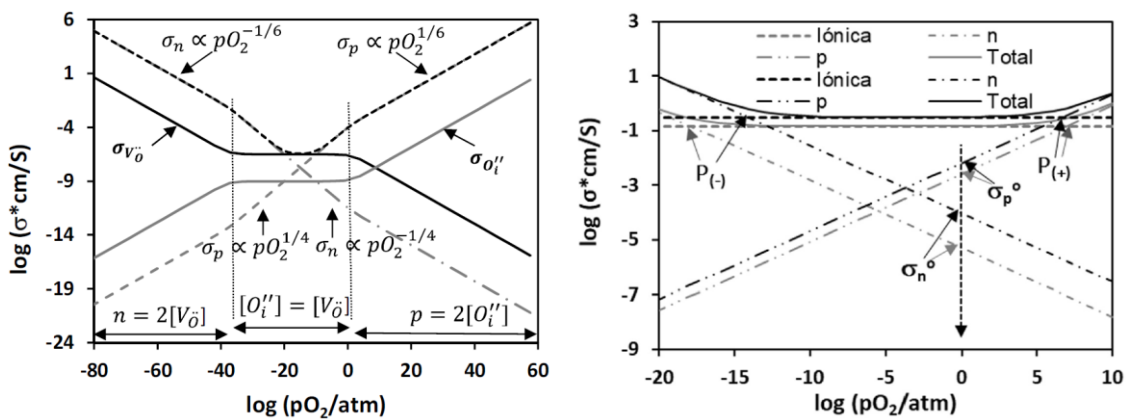


Figura 5– a) Diagrama de condutividade de uma zircónia pura; b) Diagrama de condutividade de uma zircónia dopada com cálcia (linha a negro- 1820 K; linha a cinzento 1662 K).(adaptado de [2])

A figura 5 a) permite verificar que defeitos associados a transporte eletrónico são numa zircónia pura, dominantes sendo apenas possível verificar transporte iónico numa gama reduzida de valores de  $pO_2$ . No entanto, na figura 5 b) o domínio do transporte iónico afirma-se numa gama mais alargada de pressões parciais de oxigénio.

### 1.1.3 Propriedades elétricas da zircónia

No caso específico das zircónicas dopadas, a concentração de defeitos iónicos é constante e definida pela concentração de dopante, e a sua condutividade eletrónica depende da pressão parcial de oxigénio elevada a  $-1/4$  (defeitos tipo n) e  $1/4$  (defeitos tipo p).

As equações 9 e 10 definem as dependências, a temperatura constante, da pressão parcial de oxigénio da condutividade eletrónica ( $\sigma_e$ ) e total ( $\sigma_t$ ) de uma zircónia parcialmente estabilizada.[3]



$$\sigma_e = \sigma_n^0 \times pO_2^{-\frac{1}{4}} + \sigma_p^0 \times pO_2^{\frac{1}{4}} \quad \text{eq (9)}$$

$$\sigma_t = \sigma_i + \sigma_n^0 \times pO_2^{-\frac{1}{4}} + \sigma_p^0 \times pO_2^{\frac{1}{4}} \quad \text{eq (10)}$$

Os parâmetros  $\sigma_n^0$  e  $\sigma_p^0$  correspondem aos valores das condutividades tipo n e tipo p extrapoladas para uma pressão de oxigênio unitária (e.g., 1 atm). Estes valores só dependem da temperatura.

A presença de três fases cristalinas na Mg-PSZ confere ao material propriedades diferentes. Das três fases presentes no sistema, a monoclinica é uma fase isolante e a cúbica supostamente a mais condutora. Na fase tetragonal os valores de condutividade podem ser considerados intermédios.

Já foi discutida anteriormente a impossibilidade (termodinâmica) de obtenção da fase cúbica à temperatura ambiente sem adição de dopantes estabilizadores. Esta impossibilidade é a principal razão do uso de óxidos di- ou tri- valentes na dopagem da zircónia, como forma de estabilizar, à temperatura ambiente, uma fase condutora, sendo ainda complementar o aumento da extensão do domínio iónico com a dopagem.

Nestes materiais, e como forma de os caracterizar eletricamente, é comum o uso da comparação do valor do limite inferior do domínio iónico, muitas vezes designado por P(-). Este representa o valor de pressão parcial de oxigênio abaixo do qual o transporte iónico deixa de prevalecer sendo ultrapassado pela condutividade eletrónica por elétrons na banda de condução. O limite superior do domínio iónico (P(+)) corresponde à condição de pressão parcial de oxigênio a partir da qual a condutividade por buracos de elétron ultrapassa a condutividade iónica. Estes dois parâmetros encontram-se esquematicamente indicados na figura 5 b). Do ponto de vista da aplicação em sensores para aço fundido, o P(-) é extremamente importante porque define até que pressão parcial de oxigênio pode o material originar um sinal com razoável rigor.

#### 1.1.4 Propriedades termofísicas

Do ponto de vista da aplicação, as propriedades termofísicas são de extrema relevância. No caso específico da zircónia parcialmente estabilizada com óxido de magnésio é possível desenvolver microestruturas que tenham uma resistência ao choque térmico extraordinária. Esta capacidade deve-se essencialmente à existência da retração volúmica originada pela transformação de fase monoclinica em tetragonal,

durante o processo de aquecimento (cerca de 3 a 4 %). Este fenómeno possibilita que a expansão térmica resultante do aquecimento seja compensada.[7]

A transformação de fase monoclinica em tetragonal é uma transformação tipo martensítica, e por isso ocorre com uma velocidade elevada. Assim, seria de esperar que a redução volúmica anteriormente descrita ocorresse de forma instantânea a uma temperatura bem definida. Isto evidencia-se em ensaios dilatométricos como o descrito na figura (6). Perto da temperatura de transição M-T ( $\approx 1240$  °C), existe uma variação súbita na curva dilatométrica, correspondendo à transformação martensítica de M-T.[8]

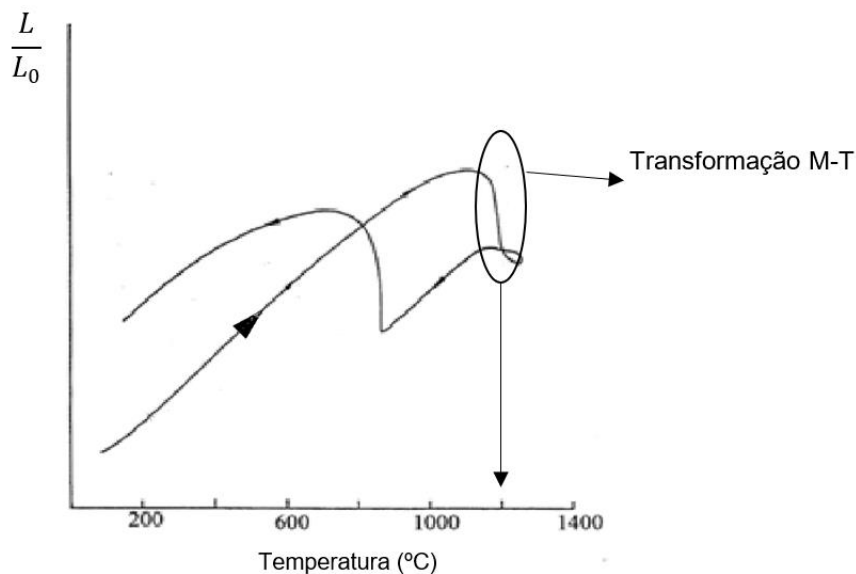


Figura 6– Curva dilatométrica de uma zircónia. (adaptado de [9])

As variações dimensionais bruscas não são de toda uma característica que favoreça a resistência do material ao choque térmico. Assim, foi necessário desenvolver métodos que atenuassem a transformação martensítica num processo mais distribuído ao longo do ciclo térmico. O desenvolvimento microestrutural deste material é essencial para a suavização da transformação martensítica.

Na realidade, a formação e presença de precipitados nanométricos de fase tetragonal na matriz cúbica, leva a que a conversão destes em fase monoclinica seja diferida para temperaturas inferiores às previstas com base no diagrama de fases (figura 2). O mesmo é verdade no aquecimento, com a curva dilatométrica suavizada, visto que parte da mudança dimensional da fase monoclinica em tetragonal ocorre também a temperaturas mais baixas. Este efeito, permite que o material possa ser sujeito a grandes variações de temperatura sem fraturar, quer como consequência direta da

expansão térmica, quer pela variação brusca de volume associada às mudanças de fase, associadas aos mecanismos de tenacificação e (micro)fissuração controlada.

Este tipo de microestruturas é introduzido por uma técnica tipo envelhecimento, que envolve tratamentos térmicos a temperaturas próximas das de transição da fase cúbica em tetragonal e da tetragonal em monoclinica, para que os finos precipitados de fase tetragonal e monoclinica possuam uma dimensão e distribuição compatível com a elevada resistência ao choque térmico.[10]

Deste modo, visto que a precipitação da fase tetragonal é regida pelos processos de nucleação e difusão, existe uma relação do tamanho de partícula com o tempo a que o material se encontra a uma dada temperatura. No limite, se se conseguisse variar a temperatura de forma instantânea, poderiam ser obtidos tamanhos médios próximos da ordem de grandeza do raio crítico para a formação dos núcleos. O material pode apresentar comportamentos totalmente distintos com taxas de arrefecimento diferentes.

## 1.2 Sensores de Oxigénio

Em geral, os sensores de eletrólito sólido podem ser classificados como potenciométricos ou amperimétricos com base no sinal obtido durante a leitura. Os sensores potenciométricos, mais usados em metais fundidos, exibem uma diferença de potencial elétrico (tensão, V) que pode ser correlacionada através das leis de Nernst (eq 11), com a concentração de oxigénio (pressão parcial de oxigénio,  $pO_2$  em dois meios, referência e meio em análise).[3] Estes valores correspondem aos limites de integração em:

$$V = \frac{RT}{4F} \int_{p_{O_2,ref}}^{p_{O_2,meio}} t_i d(\ln pO_2) \quad \text{eq (11)}$$

Sendo R a constante dos gases perfeitos, T a temperatura absoluta, F a constante de Faraday e  $t_i$  o número de transporte iónico (eq(12))

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma_e + \sigma_i} \quad \text{eq (12)}$$

Para eletrólitos sólidos como a zircónia ( $t_i \approx 1$ ), após integração, esta equação pode ser convertida em:

$$V = \frac{RT}{4F} \ln \frac{pO_{2,ref}}{pO_{2,meio}} \quad \text{eq (13)}$$

Recorrendo à equação (13) é possível correlacionar valores de diferença de potencial em circuito aberto, com valores de concentração de oxigénio no meio em análise. Contudo, é também necessário que exista um meio de referência com concentração de oxigénio bem conhecida. O ar é uma mistura frequentemente usada para esse efeito, já que ar atmosférico, teoricamente, tem uma pressão parcial de oxigénio de cerca de 0,21 atm.

A diferença de potencial em circuito aberto descrita pela equação (13) relaciona-se assim com o gradiente de pressão parcial de oxigénio a que se encontra sujeito o sensor.[3] Por se tratar de uma medição em circuito aberto, nominalmente não há corrente elétrica a percorrer o sensor, sendo possível medir de forma quase imediata sem necessitar de grandes períodos de estabilização do sinal, tornando possível efetuar leituras num curto espaço de tempo o que, no caso de variações abruptas de temperatura em banhos de fusão a 1600 °C, se vê como uma vantagem.[11]

A equação 13 descreve uma solução que pressupõe que o número de transporte iónico é constante e aproximadamente 1. No entanto, da análise das equações (9) e (10) e através da relação estabelecida pela equação (12), é possível entender que esta simplificação se mostra compatível apenas num intervalo reduzido de valores de pressão parcial de oxigénio. Em geral a equação (12) toma a forma: [3]

$$t_i = \frac{1}{1+A \cdot pO_2^{-1/4} + B \cdot pO_2^{1/4}} \quad \text{eq (14)}$$

em que  $A = \sigma_n^\circ / \sigma_i$  representa a razão entre condutividade tipo-n extrapolada para uma pressão unitária de oxigénio e condutividade iónica e  $B = \sigma_p^\circ / \sigma_i$  a condição análoga para a condutividade tipo-p. Estes valores dependem unicamente da temperatura. Em condições de trabalho, a equação (14) pode considerar somente a componente eletrónica tipo-n, uma vez que estão presentes condições de pressão parcial de oxigénio reductoras, sendo  $B \approx 0$ .

Utilizando a nova expressão para o número de transporte iónico (eq 14), pode integrar-se corretamente a equação (11), dando origem à equação (15): [3]

$$V = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_H}{P_L} + \frac{RT}{F} \ln \frac{1+A \cdot P_H^{-1/4}}{1+A \cdot P_L^{-1/4}} \quad \text{eq (15)}$$

A equação (15) separa convenientemente os termos correspondentes ao comportamento ideal e não ideal, podendo esta observação ser avaliada pelos termos do segundo membro, que contêm a componente ideal da resposta do sensor apresentado pela eq (13) estando o segundo termo a descrever o desvio do comportamento ideal. Nesta equação  $P_H$  é normalmente a pressão de  $O_2$  no meio de referência e  $P_L$  a pressão de  $O_2$  no meio a medir.[3]

A utilização do ar atmosférico como gás de referência não é viável no caso dos sensores para metais fundidos, uma vez que estes são selados. Nestes casos são utilizados elétrodos de coexistência metal/óxido metálico (frequentemente envolvendo Cr), uma vez que a pressão parcial de oxigénio é o resultado de uma reação conhecida (formação de óxido de cromo a partir do metal e oxigénio), podendo esta ser representada através da equação (16).[2]

$$\text{Log } P_{Cr/Cr_2O_3} = -\frac{39425}{T} + 8,94 \quad \text{eq (16)}$$

### 1.3 Sensores para a indústria de fundição

As aplicações de sensores de eletrólito sólido são vastas sendo amplamente utilizados, desde a indústria automóvel à indústria siderúrgica. No entanto, as exigências funcionais dependem da finalidade, tal como em qualquer material. O esquema da figura 7 representa a estrutura do sensor anteriormente descrito.[12]

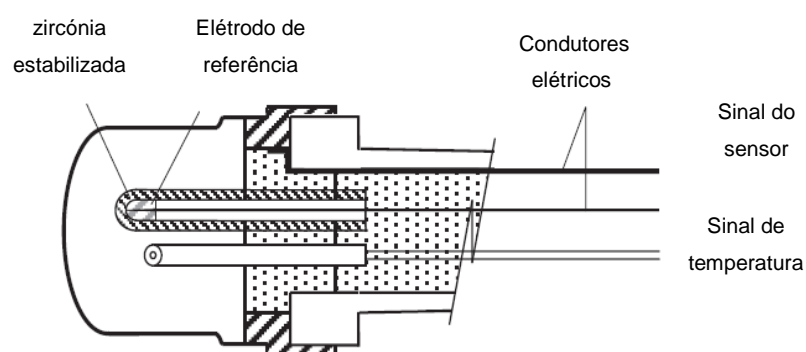


Figura 7– Esquema de um sensor de oxigénio para metais fundidos. (adaptado de [12])

A utilização deste tipo de sensores na indústria siderúrgica tem vindo a ser estudada, por forma a criar condições que permitam maximizar a qualidade do produto final, através do controlo da concentração de  $O_2$  no fundido. Neste sentido, apesar de

existirem algumas soluções distintas, passando por testes a amostras em laboratório, os sensores de eletrólito sólido são os mais utilizados pela possibilidade da medição *in situ* sem paragem da produção.

Na indústria siderúrgica a resistência ao choque térmico é um parâmetro de extrema relevância, uma vez que a medição é efetuada colocando rapidamente o sensor (montado numa lança de cartão) no material fundido (a 1600 °C). A variação repentina da temperatura do sensor, desde a temperatura ambiente até à temperatura de fusão do metal, pode levá-lo à fratura, impossibilitando a medição pretendida.[13]

Além das propriedades termomecânicas, é ainda necessário garantir que o material é quimicamente estável durante a utilização, não alterando as suas condutividades iónica e eletrónica.

Além dos fatores anteriormente descritos, materiais para esta aplicação não devem exceder valores globais de expansão térmica superiores a 1%, entre temperatura ambiente e temperatura final. As tensões provocadas pela expansão da camada externa em relação às camadas internas do material, podem provocar fratura do mesmo.[9]

### 1.3.1 Processo de fabrico

O processo de fabrico utilizado pela empresa na produção dos sensores descritos anteriormente passa por várias etapas produtivas. Ainda que se trate de cerâmicos técnicos de engenharia, a produção é, em muitos aspetos, análoga à produção de cerâmicos tradicionais. O esquema da figura 8 descreve a sequência do processo.

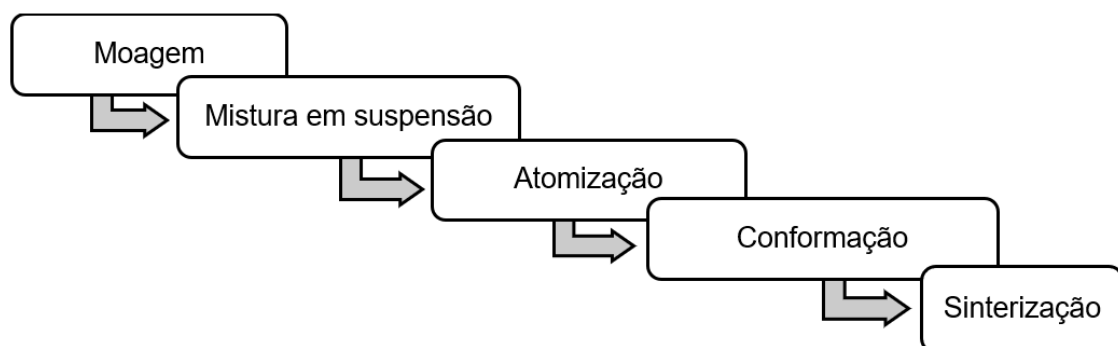


Figura 8– Esquema do processo produtivo de um cerâmico.

O processo de produção utilizado na empresa não pode ser descrito em pormenor. No entanto, e tendo em vista o tema do presente estudo, é necessária a descrição da tipologia do forno utilizado, bem como das características da carga cerâmica.

A variabilidade das condições de produção é um fator influente na qualidade final. Esta pode ter origem em impurezas não controladas, na variação de características na sequência das fases de conformação, ou ainda em historiais térmicos distintos durante a sinterização. Para que se possa compreender melhor de que forma pode ser garantida a homogeneidade da produção é necessário perceber cada etapa do processo.

### **1.3.2 Descrição do processo de fabrico**

Na moagem procede-se à redução granulométrica das matérias-primas, bem como à homogeneização da mistura das mesmas. Posteriormente é preparada uma suspensão com os pós resultantes da moagem. Neste passo, controla-se a viscosidade por recurso ao método de taça Ford ou viscosímetro de gravidade. Uma vez homogeneizada a suspensão, a mesma é bombeada e pulverizada num atomizador. Durante a atomização, retira-se a água da suspensão devido aos fluxos de ar quente que envolvem as partículas pulverizadas evaporando-a. No final desta etapa, tem-se um pó de granulometria calibrada e composição homogénea.

Todos os parâmetros de controlo do atomizador (pressão; temperatura) são estudados e mantidos fixos durante a produção. O pó atomizado é então usado na preparação de uma pasta com plasticidade adequada para conformação sob a forma de tubo fechado numa extremidade. Uma vez conformados, a densidade em verde é medida com o objetivo de verificar se está dentro dos valores padrão. Por fim, a etapa de sinterização. Nesta, pretende-se promover o crescimento de grão, consolidando o material cerâmico e aumentando a sua densidade. Esta etapa é normalmente realizada em fornos de alta temperatura, sendo que estes podem divergir na fonte de calor, no isolamento e na distribuição de cargas, originando diferentes comportamentos quer durante o aquecimento quer durante o arrefecimento.

Tal como já discutido anteriormente a relevância do ciclo térmico para as propriedades finais do material pode ser comprometida pela capacidade de homogeneização térmica em todas as peças, durante o processo de sinterização. Num processo industrial é importante um conhecimento aprofundado das zonas isotérmicas. No

entanto, este conhecimento em fornos cuja temperatura de serviço excede os 1600 °C necessita de instrumentação dispendiosa, inviável ou de uso infrequente.

O processo de transferência de calor deste sistema em particular é descrito e explicado posteriormente, sendo que nesta fase apenas interessa referir a tipologia dos fornos normalmente utilizados em ambiente industrial. Tratando-se de fornos elétricos de operação descontínua, cuja fonte de calor é assegurada por elementos resistivos dispostos verticalmente nas paredes laterais.

Admite-se que a homogeneização térmica dentro de uma câmara de um forno elétrico não seja tão eficaz quanto num forno com queimadores.[14] A inexistência de escoamentos turbulentos (convecção forçada) torna o processo de transferência térmica menos eficiente. É ainda importante referir os mecanismos de controlo utilizados. Estes são normalmente controladores de ação proporcional, integral e diferencial (P.I.D), calibrados para o forno em questão, sendo ajustadas as constantes do mesmo. A medição de temperatura é feita com termopares distribuídos em dois pontos. Esta medição é apenas representativa da temperatura do forno na câmara e não na carga. Assim, para materiais que exijam ciclos térmicos precisos, como é o caso, é necessário conhecer exatamente o desfasamento entre a temperatura da carga e a temperatura efetiva da câmara (controlada pelo controlador), bem como saber se esta é igual em toda a carga.[15]

## **1.4 Efeitos do ciclo térmico nas propriedades**

A microestrutura da zircónia para sensores de oxigénio é de extrema importância. Desta forma é necessária a compreensão total da influência do historial térmico de sinterização nas propriedades finais. Foram antes realizadas análises térmicas dilatométricas de diferentes perfis de sinterização, com o intuito de se relacionarem as condições do arrefecimento com as propriedades finais [2]. A Figura 9 inclui uma compilação de ensaios dilatométricos referidos na bibliografia. Nesta figura são apresentados em a) o estudo de diferentes taxas de arrefecimento, em b) o estudo da influência de dois patamares isotérmicos durante o arrefecimento, e em c) a influência de um patamar isotérmico de diferente duração a 1400 °C e em d) a influência de um patamar isotérmico a 1300 °C análogo ao anterior. Todos os ensaios aqui apresentados são referentes a uma composição (7,5% molar de MgO).



Para a compreensão dos resultados é necessária a descrição parcial do método de quantificação e da correlação das curvas resultantes dos ensaios dilatométricos com a microestrutura, e posteriormente desta com as propriedades termomecânicas. Como já mencionado, a presença de agulhas nanométricas na amostra introduz no material a capacidade de suportar variações de temperatura abruptas.

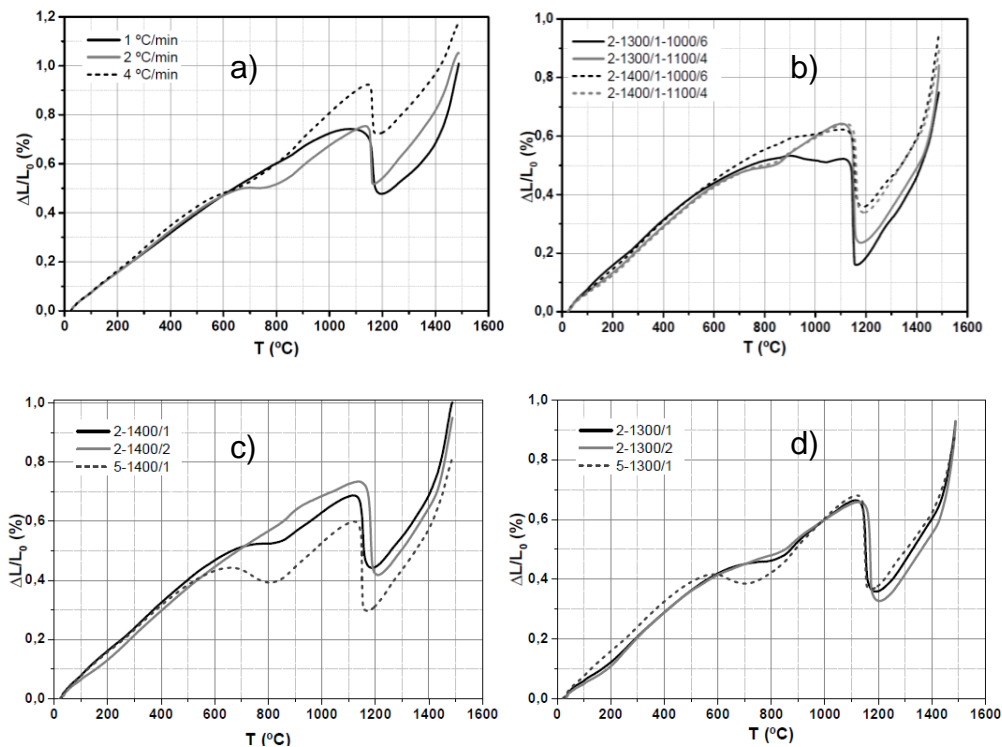


Figura 9– Curvas de ensaios térmicos dilatométricos visando correlacionar as condições de sinterização e as propriedades do material; a) Influência da velocidade de arrefecimento; b) Influência de dois patamares de temperatura; c) Influência de um patamar a 1400 °C; d) Influência de um patamar a 1300 °C.(adaptado de [2])

A presença destes constituintes microestruturais permite a atenuação da curva dilatométrica a cerca de 600 °C – 800 °C. Quanto menor o máximo global de expansão térmica melhor será a resistência destes materiais ao choque térmico. Conclui-se assim, por análise da figura 9, que uma das curvas dilatométricas que apresenta melhores resultados corresponde a um arrefecimento a 5 °C/min e um patamar durante o arrefecimento com a duração de uma hora. Da figura 9 pode também concluir-se que variações pequenas, quer nas taxas de arrefecimento quer na duração dos patamares isotérmicos, influenciam severamente a resposta em ensaios dilatométricos. O desenvolvimento das microestruturas desempenha, desta forma, um papel de extrema relevância na resposta do material.[9]

A inflexão que pode ser observada a temperaturas mais baixas deve-se exclusivamente aos precipitados nanométricos de fase monoclinica no seio da fase cúbica. A sua transformação, devido ao seu confinamento, pode ser descrita do ponto de vista da cinética, como tipo Avrami, perdendo, desta forma, a natureza súbita da transformação martensítica.[2] Este fenómeno pode ser evidenciado através da dilatometria presente na curva 2-1300/1-1000/6 da figura 9 b).

Os patamares isotérmicos perto das zonas de transição de fase têm propósitos distintos embora tentando incidir sobre o desenvolvimento microestrutural das fases nanométricas que se desenvolvem no seio dos grãos de fase cúbica. Na região com o domínio da fase tetragonal, o patamar promove a nucleação da mesma. Já o patamar a temperatura próxima da transição M-T favorece a conversão de fase tetragonal em monoclinica. As curvas dilatométricas não revelam apenas o comportamento termomecânico do material. Em complementaridade com informação específica proveniente de análises de difração de raios-x (parâmetros de rede), podem ser usadas como técnica de quantificação de fases.[16]

A figura 10 mostra um exemplo esquemático da evolução da composição em fases e dilatométrica com a temperatura. Nela é possível verificar a transformação M-T que ocorre a 1200 °C. A técnica utiliza a linearização da curva em gamas de temperatura cuja expansão é linear e estende-a para a temperatura de referência. A expansão linear ideal é comparada com a real a uma temperatura assumida como referência ( $T_{ref}$ ), correspondendo à conversão total da fase monoclinica na tetragonal. A diferença entre os valores de  $\Delta l / l_0$  correspondentes a estas situações é utilizada na quantificação de fases. Na sua versão mais simples este método apresenta algumas limitações, nomeadamente por não considerar a variação das densidades das diferentes fases com a temperatura.

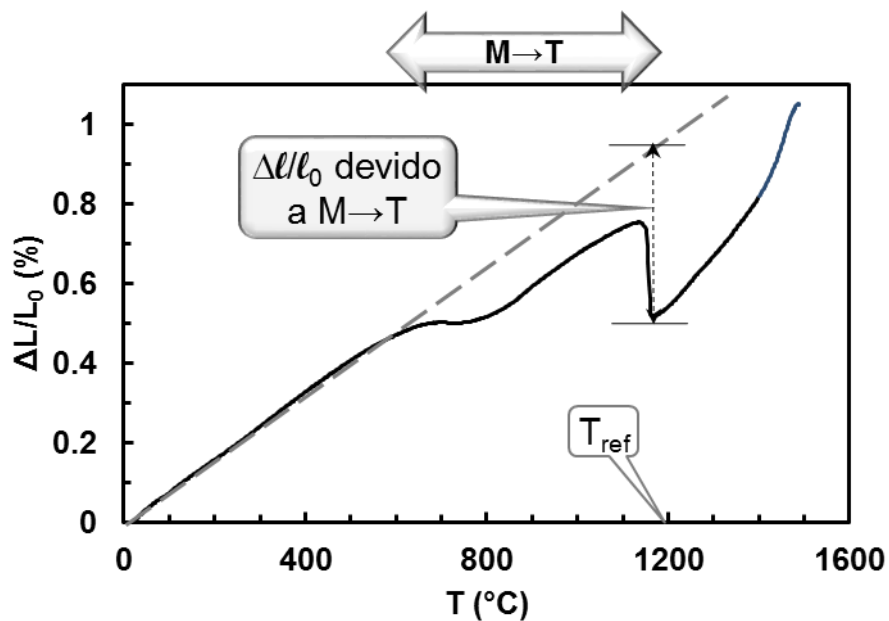


Figura 10– Esquema explicativo da variação dimensional com a temperatura devido à transformação M-T.[16]

No entanto, ainda que as curvas possam refletir a microestrutura e as frações mássicas relativas de cada uma das fases, a técnica afere apenas as características da amostra analisada através dos ensaios térmicos dilatométricos. O comentário anterior é relevante devido à dificuldade em garantir a existência de uma correlação entre a quantificação efetuada e a restante produção, se se verificarem diferenças entre curvas.

## 1.5 Objetivos gerais

A Rauschert Italia pretende produzir sensores (tubulares) de oxigénio de Mg-PSZ, usados na leitura da atividade química de oxigénio em metais fundidos, nomeadamente em aço. O presente estudo visa compreender e avaliar as consequências de eventuais desvios térmicos no sistema carga-câmara e desenvolver um modelo de fácil compreensão que seja capaz de quantificar estas mesmas diferenças.



## 2 A metodologia de trabalho

Para estudar e analisar os gradientes térmicos em fornos, especificamente durante o arrefecimento, utiliza-se um modelo computacional de simulação dinâmica baseado em software comercial (SOLIDWORKS®). A simulação de processos desta natureza, com o auxílio de cálculo computacional, é bastante utilizada na resolução de problemas de transferência de calor.[17]

A justificação de simulação CFD (do inglês *Computational Fluid Dynamics*) reside no seu baixo custo em comparação com a montagem de uma bancada experimental com sensores de temperatura capazes de operar dentro das gamas de temperaturas em questão. No entanto, a maioria dos modelos resultantes da simulação que são desenvolvidos, descrevem situações de alta dificuldade de computação quanto aos mecanismos de transferência de calor. Nestes casos, são utilizados métodos de homogeneização através do desenvolvimento de expressões analíticas, posteriormente processadas em computadores.

No presente caso de estudo, devido a enormes variações de escala nas geometrias a simular e visto que a capacidade de processamento é sempre limitada, existe uma necessidade de definir um método simplificado que passa pela homogeneização de escala, para que o problema possa ser calculável. Este processo de homogeneização não representa qualquer tipo de implicação do ponto de vista dos resultados, visto que o processo de transferência de calor a estudar, apesar de conjugar vários mecanismos, dá-se sem convecção forçada, bem como sem reações da carga com o meio, durante o ciclo térmico. Contudo, por forma a garantir a clareza dos resultados provenientes desta metodologia, são realizadas simulações com geometrias originais e geometrias simplificadas, estabelecendo-se a comparação entre os resultados obtidos em ambos os casos.

Reforçando ainda a intenção de validação dos métodos abordados, são realizados ensaios experimentais com medições de temperatura, sendo os dados obtidos comparados com os resultados provenientes da simulação.

De referir que os ensaios experimentais mencionados foram realizados a uma escala reduzida, quando comparada com a do problema real, no entanto, permitem definir toda a metodologia de trabalho computacional que servirá de base à modelação de um forno de dimensão industrial.

A metodologia de homogeneização abordada é descrita de forma detalhada mais à frente. No entanto, passa por simular, à escala real, as geometrias de dimensões mais reduzidas, sendo o objetivo quantificar o valor da condutividade térmica efetiva nas diferentes direções do espaço. Posteriormente, estes valores irão ser introduzidos em geometrias da mesma escala do domínio computacional, facilitando o processo e reduzindo significativamente o tempo de cálculo. Este procedimento foi escolhido pela facilidade em testar várias disposições da carga, de forma a aumentar a possibilidade de maximizar a homogeneização da temperatura no arrefecimento. Após a validação do modelo e simuladas as cargas do forno durante o processo de arrefecimento, são realizados ensaios de caracterização mecânica e microestrutural ao material.

De forma esquemática a metodologia pode ser apresentada pelo esquema seguinte (Figura 11).

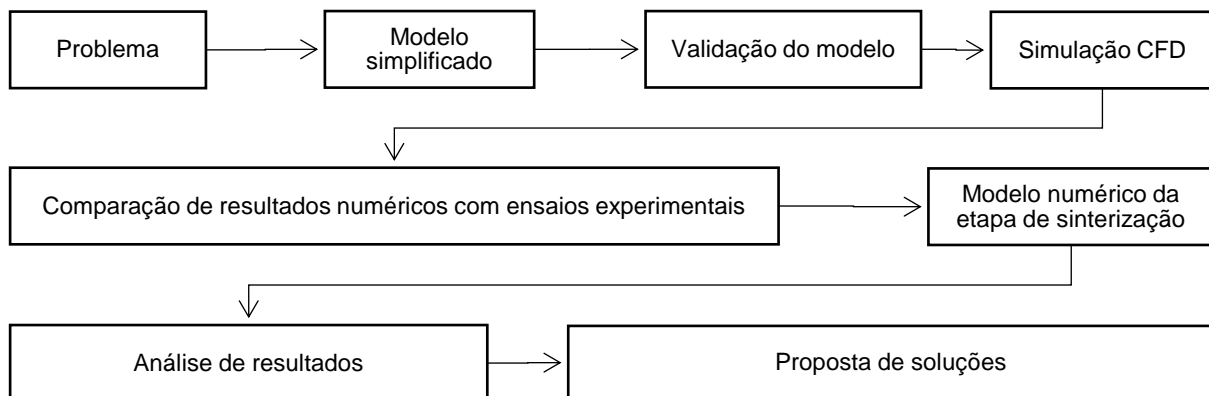


Figura 11– Fluxograma da abordagem ao problema

## 2.1 Simulação Numérica do Processo de Fabrico

É, do ponto de vista económico e prático, pouco viável a montagem de uma bancada experimental para o reconhecimento, em tempo real, de grandezas físicas como a temperatura durante um processo de sinterização. Uma bancada experimental, para armazenar valores de temperatura acima de 1000 °C, necessita de equipamentos capazes de filtrar ruído causado nos termopares, sendo ainda necessário que estes sejam de platina em situações de temperatura muito elevada. O recurso a ferramentas de simulação numérica torna-se pois uma mais valia na compreensão e estudo de um problema complexo de engenharia, na medida que permite a realização de análises paramétricas que, de outro modo, só seriam passíveis de levar a efeito com muito tempo e recursos. Neste estudo, o sistema em análise será modelado por recurso ao

*Solidworks Flow Simulation*®, um software comercial de mecânica de fluidos computacional que, com a ajuda de mecanismos desenhados pelo utilizador, consegue facilmente obter soluções para problemas complexos de engenharia.

### 2.1.1 Mecânica de fluidos computacional

A mecânica de fluidos computacional ou *CFD* é usada em muitos *softwares* comerciais atualmente para a simulação de processos físicos, tais como escoamentos ou processos de transferência de calor.

A versatilidade deste tipo de *software* leva a que sejam possíveis análises de sistemas complexos apenas com simulações numéricas. Esta tecnologia foi evoluindo ao longo do tempo, sendo que se aproveita da capacidade de processamento de computadores para a resolução de equações diferenciais de transporte de massa, transferência de calor. É uma técnica extremamente poderosa e versátil do ponto de vista das aplicações dentro da indústria, tais como:

- Estudo da aerodinâmica a carros e aviões
- Estudo da hidrodinâmica de barcos
- Estudo de escoamentos em centrais termoelétricas
- Estudo de motores de combustão em motores

Os resultados obtidos de uma simulação em *CFD* são dependentes das condições impostas pelo utilizador, sendo necessário um estudo prévio, ainda que este seja apenas aproximado. É crítico, portanto, que a tendência do sistema esteja previamente estudada e que os fenómenos que regem o problema sejam do conhecimento do utilizador.

Existem vários *softwares* comerciais disponíveis para a simulação de sistemas, sendo que, como já referido se selecionou o *Solidworks*® *Flow Simulation*. À semelhança de outros códigos de *CFD*, o *Solidworks*® *Flow Simulation* simula fenómenos de transferência e de transporte, discretizando e resolvendo as equações diferenciais de Navier-Stokes, num domínio espaço-temporal. Estas equações descrevem as leis de conservação de massa, momento angular e energia, e num sistema cartesiano podem ser sumariamente descritas da seguinte forma.[17]

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho u_i) = 0 \quad \text{eq (17)}$$

$$\frac{\partial \rho u_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho u_i u_j) + \frac{\partial \rho}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_j} (\tau_{ij} + \tau_{ij}^R) + S_i \quad i = 1,2,3 \quad \text{eq (18)}$$

$$\frac{\partial \rho H}{\partial t} + \frac{\partial \rho u_i H}{\partial x_i} = \frac{\partial \rho}{\partial x_i} (u_j (\tau_{ij} + \tau_{ij}^R) + q_i) + \frac{\partial \rho}{\partial t} - \tau_{ij}^R \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \rho \varepsilon + S_i u_i + Q_H, \quad \text{eq (19)}$$

$$\text{em que } H = h + \frac{u^2}{2}$$

onde  $u$  é a velocidade do fluido,  $\rho$  é a densidade do fluido,  $S_i$  é uma força volumétrica externa por unidade de massa, devido a uma resistência ao meio poroso ( $S_i^{\text{porous}}$ ), a capacidade de sustentação ( $S_i^{\text{gravity}} = -\rho g_i$ ), em que  $g_i$  é a componente de aceleração gravitacional, ao longo das três direções,  $h$  a entalpia,  $Q_H$  uma fonte de calor por unidade de volume e  $\tau_{ik}$  o tensor da tensão de corte e  $q_i$  é o fluxo de calor difusivo.[17]

Para fluidos newtonianos o tensor da tensão de corte é definido da seguinte forma (equação 20)

$$\tau_{ij} = \mu \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ij} * \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \right) \quad \text{eq (20)}$$

E assumindo-se a aproximação de Boussinesq, o tensor das tensões de Reynolds (equação 21)

$$\tau_{ij}^R = \mu_t \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ij} * \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \right) - \frac{2}{3} \rho k \delta_{ij} \quad \text{eq (21)}$$

onde  $\delta_{ij}$  é a função delta de Kronecker (igual a 1, quando  $i=j$  ou 0 nos restantes casos),  $\mu$  é o coeficiente de viscosidade dinâmica,  $\mu_t$  é o coeficiente de viscosidade de turbulência,  $\rho$  é a densidade do fluido;  $k$  é a energia cinética de turbulência. Este modelo é denominado modelo de turbulência de  $k$ - $\varepsilon$ . [17]

O módulo *Flow Simulation* é capaz de juntar no mesmo cálculo características e mecanismos de transferência de calor que existem devido ao fluido circundante.



## 2.1.2 Discretização de domínio de cálculo e técnicas de homogeneização

As ferramentas de simulação seguem as grandezas físicas e equações que foram descobertas e estabelecidas ao longo da história. No entanto, para a transposição de equações diferenciais de domínio contínuo em sistemas finitos, são necessários métodos de discretização.

Existem três abordagens diferentes para a discretização do domínio de cálculo.

- Diferenças finitas
- Volumes finitos
- Elementos finitos

Apesar de todas terem modelos numéricos distintos todos eles se resumem ao conceito básico do processo de discretização. Este processo passa por transformar regimes contínuos no domínio em elementos finitos, transformando as equações diferenciais contínuas em variações. De forma a entender melhor o conceito a figura 12 representa um esquema de uma malha estruturada.[17]

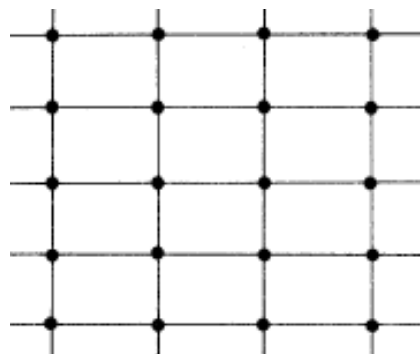


Figura 12– Esquema da tipologia de malha utilizada pelo software de simulação.[18]

O programa utilizado segue o método dos volumes finitos, sendo que este é utilizado em tipo de simulações onde a difusão de partículas em fronteiras não é considerada. No entanto, para o cálculo de escoamentos e de transferência de calor este método é relevante pela capacidade de conservação de energia e massa, anteriormente descritas com o modelo de Navier-Stokes, sendo considerado que cada célula da malha é um volume finito e o as variáveis tomam valores no seu centroide. Este modelo é descrito pelas equações adaptadas das séries de Taylor, juntamente com o teorema da

divergência. No entanto, para uma análise mais completa deste tipo de metodologia é recomendada a consulta da referência [17].

Este processo está diretamente ligado com a precisão e veracidade dos resultados. As equações de transporte (equações diferenciais que regem o modelo a estudar) são compostas por sistemas de equações em que o número de equações a calcular aumenta com o número de nós, sendo que estas, são resolvidas sequencialmente tendo, as seguintes, os valores resolvidos nas anteriores.

Da natureza dos *softwares* de simulação advém uma realidade que define o tempo de simulação e que, no caso de limitações em capacidade de processamento pode levar a que o problema não possa ser resolvido em tempo útil. A quantidade de células criadas para descrever o domínio é normalmente estudada com o objetivo de se encontrar um ponto ótimo entre capacidade de processamento e a quantidade de células necessárias para uma resposta aproximada.[19]

Em problemas de múltipla-escala e em rigor de cálculo, o problema deveria ser analisado com apenas uma dimensão. No entanto, isto exige uma capacidade computacional que não está disponível ao utilizador regular. Posto isto, existem alternativas propostas pelo *software*, no entanto, ainda que esta alternativa seja possível de resolver, mantém a escala temporal longa tornando difícil a repetibilidade da simulação. A forma de contornar esta situação está descrita na literatura como métodos de homogeneização de escala, passando estes por dividir o domínio de cálculo em blocos de simulação, transportando para o domínio de cálculo de maior escala resultados de simulações feitas ao nível de escala menor.[20];[21];[22]

Para problemas de múltipla escala são utilizados vários métodos, no entanto, todos eles passam por encontrar uma unidade geométrica que seja repetitiva em todo o domínio, sendo esta a utilizada para os cálculos. Estes, posteriormente são extrapolados para a geometria original. Mais uma vez é necessário considerar que esta célula unitária não deve afetar a teoria base do cálculo a efetuar.

### 2.1.3 Transferência de calor

A transferência de calor é regida pelos fenômenos de transferência de energia sob a forma de calor entre corpos. Do estudo destes fenômenos físicos obtiveram-se três mecanismos de transferência de calor que regem qualquer processo. Todos estes métodos definem a quantidade de energia que é transferida quando existe uma diferença de temperatura.

- Condução
- Convecção
- Radiação

A transferência de energia, sob a forma de calor, ocorre de zonas de temperatura mais alta para zonas de temperatura mais baixa. A quantidade de energia é proporcional à condutividade térmica do material, à área da secção e à diferença de temperaturas entre as zonas a considerar, e é inversamente proporcional à distância. A equação de Fourier (eq 22) descreve o modelo matemático que define a transferência de calor por condução.

$$Q_{\text{COND}} = \frac{k.A.(T_Q - T_F)}{L} \quad \text{eq (22)}$$

onde  $Q_{\text{COND}}$  representa o calor transferido por condução [W],  $k$  a condutividade térmica do material [W/m.K],  $A$  a área de transferência de calor [m<sup>2</sup>],  $T_Q$  a temperatura da fonte quente [K],  $T_F$  a temperatura da fonte fria [K] e  $L$  a distância entre as duas temperaturas [m]

Este mecanismo é responsável pela condução de calor num sólido.

No mecanismo descrito por convecção, descreve-se o processo de transferência de calor entre um corpo sólido e um fluido. Este, pode ser dividido em convecção natural ou convecção forçada. Em convecção natural os escoamentos do fluido existem pela alteração da densidade do mesmo com o aumento de temperatura. Em convecção forçada, o fluido é forçado a passar nos corpos sólidos. Estas duas tipologias afetam o mecanismo de transferência de diferentes formas. A equação de arrefecimento de Newton (eq 23) descreve o mecanismo anteriormente explicado.

$$Q_{\text{CONV}} = h.A.(T_S - T_F) \quad \text{eq (23)}$$

onde  $Q_{\text{CONV}}$  representa o calor transferido por convecção [W],  $h$  o coeficiente de transferência de calor por convecção [ $\text{W}/\text{m}^2\cdot\text{K}$ ],  $A$  a área de superfície em contacto com o fluido [ $\text{m}^2$ ],  $T_s$  a temperatura do sólido [K] e  $T_f$  a temperatura do fluido [K].

Por último, a radiação térmica é um mecanismo de transferência de calor que não necessita de meio para que existam trocas térmicas. Neste, transmite-se energia térmica através de ondas eletromagnéticas. Este mecanismo de transporte é responsável pela sensação de calor existente quando sujeitos à radiação solar, por exemplo.

A equação de Stefan-Boltzman (eq 24) que define este mecanismo de transferência é descrita da seguinte forma:

$$Q_{\text{RAD}} = \varepsilon \cdot \sigma \cdot A \cdot (T_s^4 - T_{\text{viz}}^4) \quad \text{eq (24)}$$

Onde  $Q_{\text{RAD}}$  representa o calor transferido por radiação,  $\varepsilon$  a emissividade ( $0 \leq \varepsilon \leq 1$ ),  $\sigma$  a constante de Stefan-Boltzman,  $5.67 \times 10^{-8} \left( \frac{\text{W}}{\text{m}^2\cdot\text{K}^4} \right)$ ,  $T_s$  a temperatura absoluta da superfície (K) e  $T_{\text{viz}}$  a temperatura da vizinhança (K).

#### **2.1.4 Modelação de fornos com auxílio de CFD**

A utilização de código numérico de mecânica de fluidos computacional, como ferramenta de auxílio ao estudo de fenómenos de transferência de calor, tem vindo a ser utilizada em estudos de campos térmicos e otimização de processos, em ambientes cuja instrumentação devida não pode ser implementada, normalmente por razões económicas. No entanto, a simulação deste tipo de sistemas representa normalmente geometrias e problemas de transferência complexos, sendo o seu cálculo pesado e extenso.[23]

No caso da simulação de fornos industriais, o domínio de cálculo é normalmente representado por geometrias multi-escalares, que do ponto de vista do código numérico podem representar limitações.[24] Ainda, a atribuição de condições de fronteira é uma dependência direta da tipologia do forno em estudo e das suas características específicas. Na sua descrição mais pragmática, um forno utiliza calor em processos de síntese ou modificação de materiais, de forma controlada.

Na literatura podem ser encontrados estudos numéricos de fornos industriais de tipologias distintas, sendo comum e fundamental a delimitação do domínio físico em

análise, a atribuição e definição de condições fronteira (entre elas a modelação da fonte de calor) bem como a discretização do domínio de cálculo.[25] A fonte de calor é a condição fronteira que permite definir a entrada de energia no sistema, e por esta razão (tendo em conta as especificidades do forno a simular) pode ser imposta sob diferentes condições, nomeadamente através de uma condição de temperatura, de fluxo de calor ou reação (combustão). No caso particular de fornos elétricos sem convecção forçada, a fonte de calor é normalmente modelada por recurso à modelação da função do controlo PID.[23] Este tipo de imposição visa uma abstração do cálculo numérico com as condições reais de imposição de calor.

O *Solidworks Flow Simulation*® permite separar condições de entrada e condições de saída, sendo que nelas podem ser descritas condições de fronteira que definem fluxos térmicos através da definição de um coeficiente de transferência de calor por convecção ( $h$ ) e de uma temperatura de fluido, ou ainda através da definição de paredes adiabáticas (com imposição de fluxo de calor nulo). De notar, que neste código em particular, é fundamental delinear os limites térmicos globais do sistema, e que estes não são apenas definidos através de condições de parede. Existem condições de fonte de calor que definem vectorialmente fluxos térmicos ou temperaturas em volumes.[17] Esta definição é, pois, importante e influente nos resultados. A descrição das propriedades dos materiais pode ser efetuada por recurso à base de dados do *software* ou realizada manualmente, se essa informação for omissa.

No que concerne as condições de entrada e saída de fluxo, essas são descritas tendo por base o conhecimento real do sistema, o que nem sempre é possível em fornos de alta temperatura. Como condições de saída de energia (fluxo) podem ser definidas condições de parede onde, pela definição de um coeficiente de transferência de calor por convecção e de uma temperatura do fluido envolvente, se define um fluxo de saída, restando apenas a modelação da fonte de calor. Ao contrário das condições de saída de fluxo, as condições de entrada são normalmente mais complexas de definir.

A definição deste tipo de condição em ambiente numérico é possível, no entanto, apenas a partir de funções escritas em código (C/C#) e que posteriormente são integradas no modelo de cálculo numérico. A ação do controlador na potência, é resultante da correção do erro entre leituras constantes de temperatura ao longo do ciclo e a temperatura parametrizada pelo utilizador, sendo isso possível através de funções de transferência de processos de malha fechada. Os controladores são

normalmente do tipo PID (ação proporcional, integral e derivativa), estando à sequência lógica de controlo associada uma função de transferência que rege o processo. Em simulação numérica a utilização de funções de transferência de controladores desta natureza é utilizada e são normalmente descritas por funções similares à equação (25).

$$Q_{PID} = K_P e(t) + K_I \int_0^t e(t) d\tau + K_D \frac{\partial e(t)}{\partial t} \quad \text{eq (25)}$$

onde  $K_P$ ;  $K_I$ ;  $K_D$  são respetivamente as constantes da ação proporcional, integral e derivativa. Nesta equação descreve-se uma definição de fluxo imposta sobre o cálculo numérico onde  $e(t) = T_{SET} - T_a$ , isto é, representa a diferença entre a temperatura de *set-point* ( $T_{SET}$ ), definida previamente, e a temperatura resultante do cálculo numérico ( $T_a$ ). A este tipo de definição são chamadas UDF's (*user defined functions*), e permitem que a condição de entrada de energia seja o mais próxima possível da condição real. As funções do tipo apresentado pela equação (25) descrevem normalmente gráficos de temperatura em função do tempo semelhantes ao apresentado na figura 13.

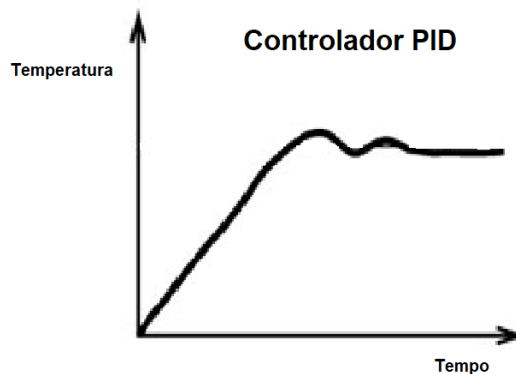


Figura 13– Curva tipo de evolução de temperatura envolvendo uma rampa e um patamar, usando um controlador PID.

A definição das fontes de calor com auxílio de funções de transferência é uma das formas mais reportadas em bibliografia, no entanto, exigem o desenvolvimento do código computacional (CC ou C#) e ainda que o *software* de simulação tenha a capacidade de as integrar no próprio código. O uso de expressões matemáticas de controlo para a definição das curvas de temperatura, é de fato uma das soluções mais utilizadas, no entanto, esta definição não integra, ou depende das propriedades do domínio, o que em simulações de sistemas reais, cuja intenção reside no estudo de campos térmicos do mesmo, não permite retirar conclusões sobre as propriedades das

paredes do domínio, que no estudo de processos térmicos em fornos, são importantes visto que influenciam diretamente a fase de arrefecimento.[26]

## 2.2 Técnicas de caracterização.

Tratando-se de um estágio em ambiente industrial envolvendo engenharia de materiais, procurou-se ainda usar e aprofundar o conhecimento sobre um conjunto de técnicas de caracterização de materiais.

### 2.2.1 Difração de raios-X

Uma das técnicas de caracterização mais utilizada na caracterização de materiais é a difração de raio-X (DRX). Num material onde os átomos estão arrançados periodicamente no espaço, característica das estruturas cristalinas, o fenómeno da difração de raios-X ocorre nas direções de dispersão que satisfazem a Lei de Bragg (eq.26). Admitindo que um feixe monocromático com determinado comprimento de onda ( $\lambda$ ) incide sobre um cristal com ângulo  $\theta$ , tem-se:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad \text{eq (26)}$$

onde as variáveis presentes representam o número inteiro de comprimentos de onda ( $n$ ), a distância interplanar dos sucessivos planos do cristal ( $d_{hkl}$ ) e o ângulo medido entre o feixe incidente e os planos do cristal ( $\theta$ ).

A Rauschert Italia contrata estes ensaios como serviço externo, estando disponíveis resultados de inúmeros ensaios prévios, como os usados neste trabalho. Para a obtenção destes dados foi utilizado um difractor Panalytical X'Pert Pro3, com ampola de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,541 \text{ \AA}$ ). No caso de pós foi utilizada a gama contínua de ângulos  $2\theta$  de  $27^\circ$  a  $37^\circ$ , com passo de  $0,01^\circ$  e para pastilhas ou tubos o varrimento foi contínuo entre  $23^\circ$  a  $67^\circ$ , com passo de  $0,02^\circ$ . A base de dados do Joint Committee on Powder Diffraction – International Center for Diffraction Data (JCPDS-ICDD) foi utilizada na identificação de fases cristalinas, nomeadamente recorreu-se às fichas técnicas com as referências ICDD: 04-001-9307; 04-012-8132 e 04-013-4343.[2]

## 2.2.2 Análises térmicas dilatométricas

Os ensaios térmicos dilatométricos são efetuados medindo a variação dimensional de uma amostra ao longo de um aquecimento (e/ou arrefecimento), normalmente com velocidades de aquecimento (e/ou arrefecimento) constantes. Os ensaios foram elaborados num dilatômetro vertical Linseis L70, tendo sido este previamente calibrado com recurso a uma amostra padrão de  $Al_2O_3$ . As curvas dilatométricas analisadas neste trabalho foram obtidas no âmbito de um estudo antes realizado sobre o efeito dos perfis de sinterização no comportamento da Mg-PSZ, estando igualmente disponíveis os resultados da caracterização por DRX de materiais sinterizados e dos pós resultantes da moagem dos mesmos.[16]

O comportamento dilatométrico dos materiais com a temperatura pode ser linear, mas em alguns casos as curvas resultantes das análises térmicas dilatométricas apresentam grandes variações dimensionais em temperaturas específicas. Estas, correspondem normalmente a temperaturas de transição de fase com variações de volume substanciais. Assim, as curvas dos ensaios dilatométricos conjugadas com informação obtida por difração de raios x, podem oferecer uma técnica de quantificação relativamente precisa em circunstâncias onde a eficácia da DRX está limitada. Este método utiliza os parâmetros de rede resultantes de análises de DRX como forma de calcular a densidade teórica do material e volume para uma dada composição de fases. Estes valores são utilizados na quantificação de fases. Para tal considera-se, no essencial, a conservação da massa total da amostra ao longo do ensaio e que o volume total é dado pela soma das contribuições do volume de cada fase.[16]

## 2.2.3 Caracterização elétrica

A solução experimental para a medição do parâmetro A (que indica a importância relativa da condutividade eletrónica tipo-n no material em estudo, ver equação (14) e texto anexo) foi especificamente desenhada e desenvolvida para uma condição experimental com algumas condicionantes. A solução experimental incluiu a utilização de um forno de alta temperatura de dimensão considerável, usando-se uma saída tipo chaminé para transporte de sinais elétricos. O dispositivo experimental envolveu dois tubos de alumina, sendo um deles guia do sensor até uma espera fixa de platina, e outro protetor para um termopar tipo B. A montagem experimental pode ser vista na



figura 14. O aquecimento elevado observado nos materiais de ligação colocados no topo do forno limitou a temperatura máxima dos ensaios a cerca de 1200 °C.

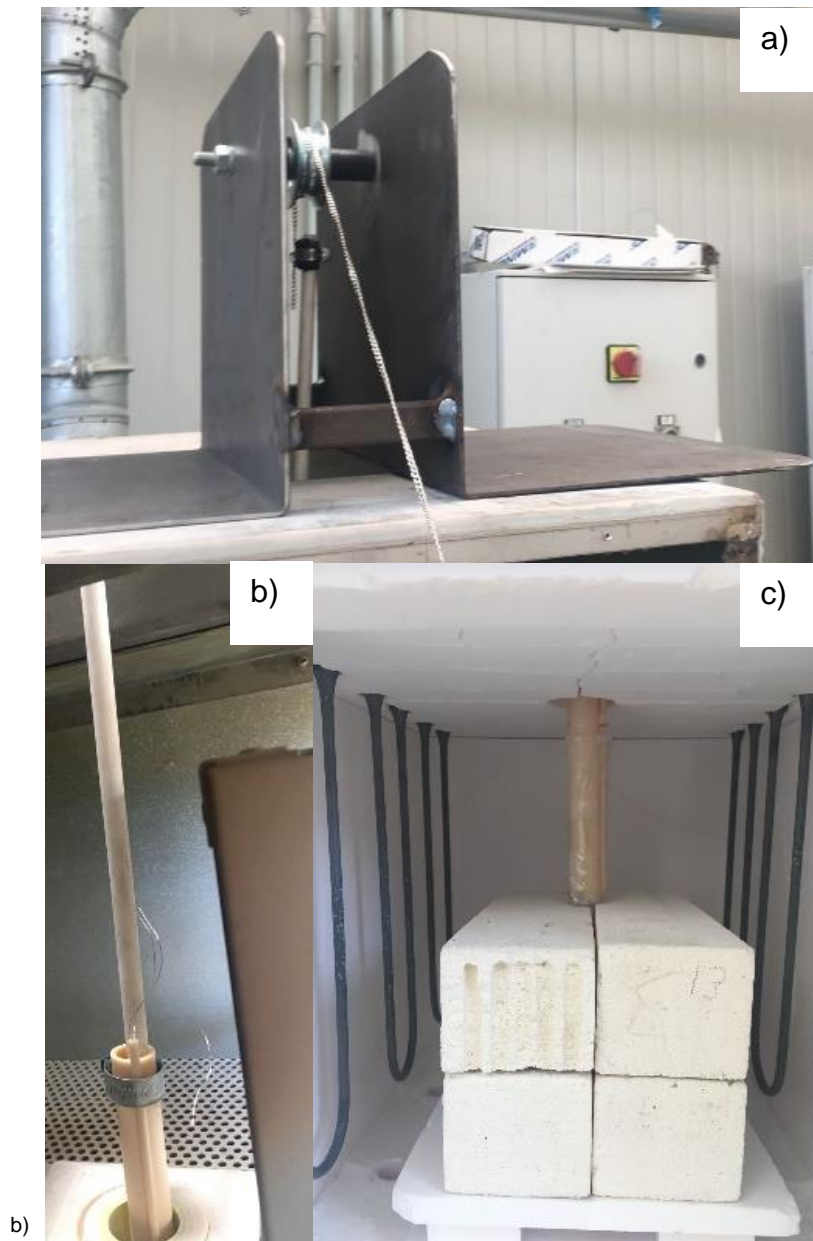


Figura 14– Montagem experimental, a) Suporte com roldana; b) Extremidade fria; c) Extremidade quente.

Além do desenvolvimento da bancada experimental foi necessário realizar a montagem de alguns sensores para efetuar a medição. Os sensores são montados através da inserção de crómio em pó, que irá fazer o papel do elétrodo de referência, alumina com granulometria controlada (para enchimento), sendo posteriormente selados com o auxílio de um cimento. A figura 15 demonstra um esquema básico da montagem dos

sensores. Para ensaios laboratoriais os sensores são colocados na ponta de uma lança de mulite.

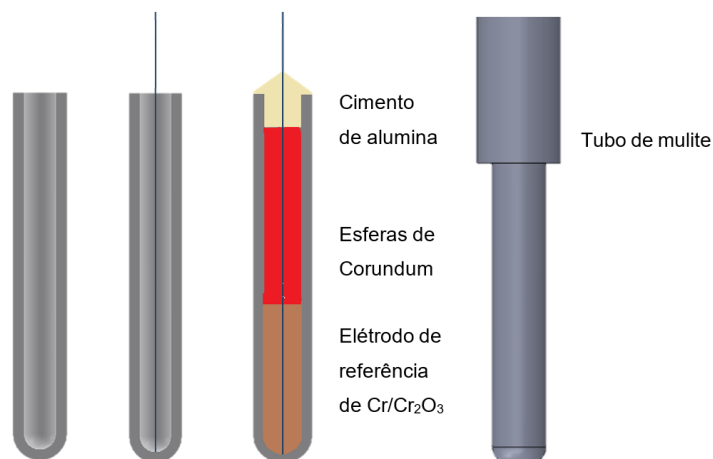


Figura 15– Esquema de montagem dos sensores desde a peça à fixação em lança de mulite.

A medição dos sinais foi efetuada através de uma placa de aquisição (OMEGA OMB-DAQ-56). Nesta foram configurados dois canais, um destinado à medição de temperatura e outro à medição do sinal do sensor (V), mantendo a escala entre valores de -2,5 V a 2,5 V. Em cada ensaio é introduzido o sensor até contacto com uma esfera fixa de platina. Durante este processo ambos os sinais são lidos pela placa. Uma vez em formato digital os dados foram tratados com base na eq. 15, já apresentada. Esta equação permite calcular o já referido parâmetro A, que pode ser usado como indicador do nível de condutividade eletrónica no material em estudo.

## **3 Desenvolvimento experimental**

Neste capítulo apresenta-se a metodologia implementada com o objetivo de estabelecer uma relação causal entre históricos térmicos durante o processo de sinterização e as propriedades das peças produzidas. Todo o trabalho experimental desenvolvido teve como intenção estabelecer uma relação entre eventuais variações ocorridas durante o processo de sinterização do material e as suas propriedades finais, com ênfase na resistência ao choque térmico. Esta propriedade é majoritariamente dependente dos constituintes microestruturais. Assim, a relação causal entre a resistência ao choque térmico e os constituintes microestruturais é definida pela quantidade de fases presentes e a alteração microestrutural ao longo do histórico térmico do material.

### **3.1 Medição de temperaturas em ciclo térmico controlado**

O ensaio descrito neste capítulo teve como objetivo a medição e aquisição de curvas de temperatura em diferentes posições no interior de um pequeno forno laboratorial elétrico, com convecção natural sujeito a um ciclo térmico pré-estabelecido. Este ensaio foi concebido e executado com o objetivo de calibrar e validar os modelos numéricos computacionais a desenvolver.

#### **3.1.1 Descrição da bancada experimental**

Para a elaboração do ensaio foi utilizado um pequeno forno laboratorial (aquecimento elétrico e convecção natural), onde foi colocada uma carga de tubos para sensores organizada de forma a simular uma distribuição tipo do processo de sinterização industrial. Foram ainda sinterizadas caixas de cimento refratário para simular um “escudo térmico” usual em condições industriais.

Para a medição de temperatura foram utilizados três termopares de tipo K, colocados nas posições descritas como P1, P2 e P3 (ver figura 16). Foi utilizada uma placa de aquisição com uma frequência de aquisição de 2 Hz. O ciclo térmico reproduzido caracteriza-se por uma rampa de aquecimento a uma taxa de 1 °C/min até se atingirem os 1000 °C, seguida de um patamar de uma hora à temperatura de 1000 °C e de uma rampa de arrefecimento a uma taxa de -5 °C/min até à temperatura ambiente.



Figura 16– Esquema da carga e da câmara do forno.

A aquisição de dados foi efetuada apenas no início do estágio de arrefecimento, curva descrita pela figura 17.

A aquisição e registo de dados foi efetuado utilizando uma placa de aquisição de dados (OMEGA OMB-DAQ-56) bem como o software de controlo e parametrização da placa de aquisição fornecido pelo fabricante.

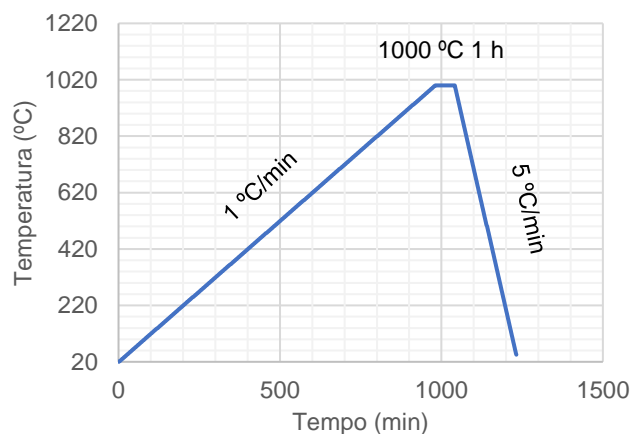


Figura 17– Ciclo térmico utilizado na medição de temperaturas.

Posteriormente à aquisição de dados, estes foram sujeitos a uma análise estatística que teve como objetivo estudar o comportamento real do arrefecimento em comparação com o inicialmente estabelecido. Para isso foram analisadas as curvas de temperatura e calculadas as taxas de arrefecimento em cada ponto, sendo ainda estabelecida uma relação entre a temperatura e a capacidade de arrefecimento em °C/min.

Para a síntese do betão à base de cimento refratário e inertes (caco) de alta temperatura foi efetuado um molde em espuma, maquinado com o auxílio de uma máquina ferramenta CNC. A taxa de aquecimento considerada é particularmente lenta, por se ter aproveitado o ciclo térmico do ensaio para a sinterização do betão do escudo térmico, sendo requerido uma taxa de aquecimento reduzida para evitar a fratura deste durante o processo de sinterização.

### **3.2 Modelo de condutividade efetiva e validação**

A simulação dos fenómenos de transferência de calor na carga, ainda que simples de entender do ponto de vista teórico, levanta sérias dificuldades computacionais. De facto, a coexistência de escalas geométricas muito diferentes ao nível da câmara do forno e ao nível da carga constitui um desafio importante do ponto de vista computacional, pois a necessidade de respeitar a escala mais pequena resulta num número de elementos extremamente elevado em zonas onde não seriam à partida requeridos. A este número elevado de nós de cálculo corresponde uma também elevada exigência de memória computacional e de tempo de cálculo, tornando proibitivo o desenvolvimento de um estudo paramétrico capaz de fornecer resultados práticos de alguma utilidade. Desta premissa resulta a necessidade de um modelo de condutividade efetiva de modo a dar resposta às limitações existentes, seja pela disponibilidade de *hardware*, seja pela de *software*. [27]

Parâmetros como a geometria dos sensores, o número de sensores, o seu posicionamento dentro da câmara do forno e ainda as diferenças abruptas entre escalas levam a que este tipo de sistemas numéricos sejam extremamente complexos e pesados do ponto de vista da análise. Problemas desta natureza, sem qualquer tipo de simplificação, conduzem a elevados tempos de computação ou mesmo a impossibilidade de manter ativa a interface do *software*.

A figura 16 e 18 representam esquemas representativos da geometria e disposição das peças adotados neste trabalho. Para a posterior simulação de um forno de dimensão industrial estes blocos foram agrupados em unidades de maior dimensão, sendo estas (caixas cerâmicas) agrupadas por empilhamento numa câmara com cerca de 1m<sup>3</sup> de volume.

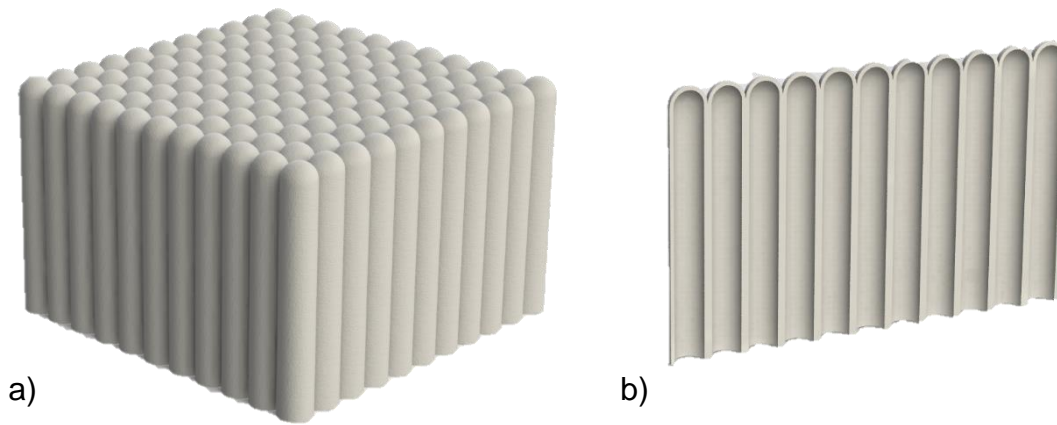


Figura 18– Geometria de empacotamento de sensores e posterior corte

A utilização de métodos idênticos para o desenvolvimento de modelos capazes de simular domínios de cálculo multi-escalares ou altamente complexos é referida por vários autores como métodos e mecanismos de homogeneização.[28] Estes, descrevem métodos de alteração de geometrias e domínio, através da aferição de propriedades representativas, simplificando o modelo. Em analogia ao utilizado no estudo em questão, utiliza-se uma diferença de temperatura, e medição de fluxo direcional para a aferição de propriedades térmicas. Mais ainda, outros autores reportam o uso desta metodologia, bem como a sua validação, quer com cálculos numéricos quer com ensaios experimentais.[22]

### 3.2.1 Definição do modelo numérico

A definição do modelo de condutividade efetiva consiste em substituir geometrias consideravelmente complexas, de ordem de grandeza distinta do domínio computacional, por uma geometria sólida simples que possa ser representada com a mesma definição de malha do restante domínio. A metodologia descrita nesta secção é descrita em bibliografia com algumas variantes, no entanto todas elas passam pela definição de um modelo numérico cuja finalidade seja descrever uma diferença de temperatura através de um domínio causada por um fluxo de calor, que varia consoante as propriedades térmicas do material, nomeadamente a condutividade térmica.[27]

Para que a substituição da geometria não altere a natureza dos resultados é necessário que exista uma definição prévia de propriedades térmicas e físicas do material, os valores de calor específico e de densidade devem ser também ajustados, devido à sua relação com o conceito de inércia térmica (capacidade de armazenamento e dissipação

de energia de um material) que além da energia armazenada dita também a quantidade de energia necessária para o aquecimento.

A figura 19 apresenta um esquema do modelo numérico utilizado para a definição da condutividade efetiva da carga. Este modelo é definido por condições fronteira, domínio computacional, materiais e propriedades e ainda superfícies radiativas.

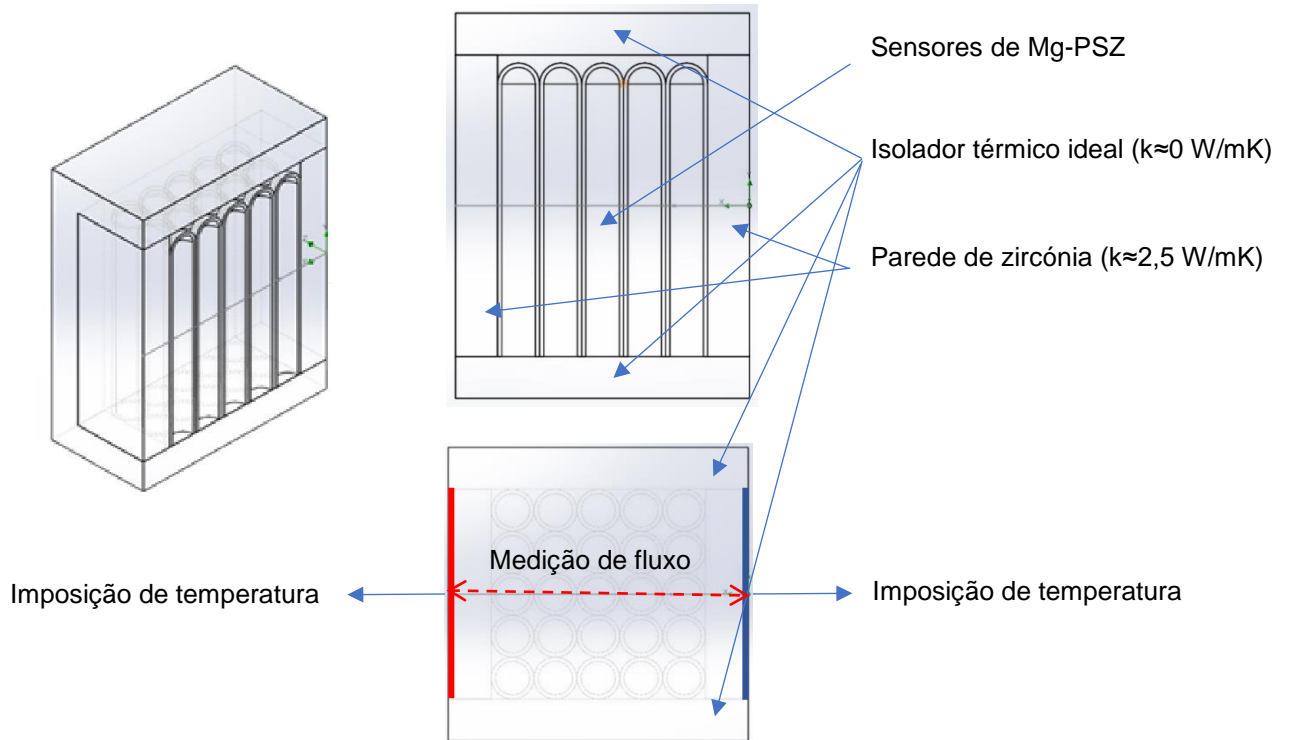


Figura 19– Modelo numérico para a definição de condutividade térmica efetiva.

$$Q = k_{ef} * A * \frac{\Delta T}{l} \quad \text{eq (27)}$$

$$Q = k_{ef} * A * \frac{(T_f - T_i)}{l} \quad \text{eq (28)}$$

$$k_{ef} = \frac{Q * l}{A * (T_f - T_i)} \quad \text{eq (29)}$$

onde Q representa o fluxo térmico,  $k_{ef}$  a condutividade térmica efetiva,  $T_i$  a temperatura inicial,  $T_f$  a temperatura final e l o comprimento da secção por onde difunde o calor.

A solução de regime estacionário para o modelo previamente descrito na figura 19, define um fluxo de calor segundo a direção pretendida. Para que o cálculo possa ser considerado como correto, o fluxo de calor que atravessa o domínio deve ser constante e o balanço energético deve ser verificado, isto é, o parâmetro integrado em todo o domínio deve igual a zero.

É então possível usufruir da equação de Fourier (eq 27) para o cálculo da condutividade térmica efetiva. De notar, que todos os modelos numéricos uma vez que, previamente validados, foram sujeitos a testes de independência de malha.

Para o cálculo da propriedade, através do método já descrito, foram utilizados diferentes intervalos de temperatura entre 25 °C e 1700 °C. Neste intervalo, foi estabelecido uma diferença de temperatura cerca de 200 °C entre cada ponto de referência, originando uma curva de dependência entre condutividade térmica e temperatura. Os intervalos considerados são descritos pela tabela 1.

Tabela 1– Intervalos de temperatura considerados para o cálculo da condutividade efetiva.

Temperatura (°C)
125
300
600
800
1000
1300
1500
1700

Este cálculo foi efetuado para as três direções espaciais, sendo que duas delas são consideradas isotrópicas (direção transversal aos tubos).

É ainda possível a utilização de uma célula unitária representativa da geometria a analisar para a descrição do modelo de condutividade térmica efetiva, uma vez que a geometria efetiva tem um carácter periódico. Esta simplificação, reduz significativamente o tempo de cálculo e possibilita uma discretização do domínio de cálculo muito mais detalhada com os meios computacionais disponíveis.



### 3.2.2 Validação do modelo

A validação dos resultados numéricos, relativos à quantificação da condutividade térmica efetiva, tem como objetivo quantificar o erro relativo entre simulações da mesma natureza e condições efetuadas com ambas as geometrias (real e efetiva). Para tal, a metodologia de validação passou pela simulação de dois modelos computacionais, recorrendo a métodos de cálculo numérico de transporte de calor onde se variam apenas as geometrias utilizadas e as propriedades das mesmas. Num caso a geometria real e propriedades reais, no segundo, uma geometria homogénea com propriedades efetivas, procedendo-se à comparação dos resultados obtidos. A figura 20, apresenta ambos os domínios de cálculo desenvolvidos recorrendo a ferramentas de CAD 3D.

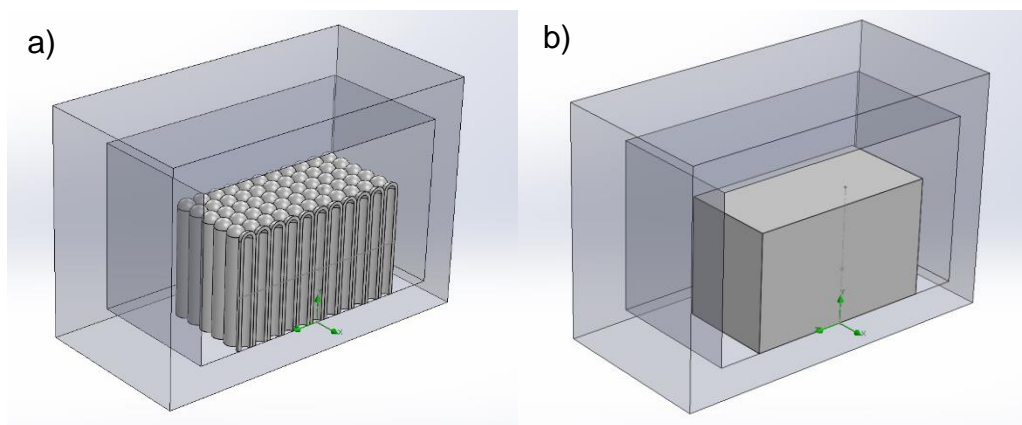


Figura 20 – Modelo numérico utilizado para a validação; a) geometria real da carga b) geometria para modelo de condutividade térmica efetiva.

A figura 20 a) apresenta o domínio computacional do modelo numérico relativo à geometria real. Neste modelo, são usadas as propriedades do ar e do óxido de zircónia, assim como todos os mecanismos de transferência de calor envolvidos (condução nos sólidos, convecção nos gases e radiação entre os sólidos). Como se pode constatar, a geometria é complexa e de natureza multi-escalar (uma consequência da dimensão dos elementos da carga, i.e., sensores; ser muito reduzida face à dimensão da câmara do forno). Este tipo de geometrias constitui um problema muito exigente do ponto de vista do cálculo numérico, devido à necessidade de compatibilizar escalas muito diferentes no processo de discretização do domínio. Na figura 20 b) apresenta-se o problema em estudo, modelado como um corpo sólido, de composição homogénea (ainda que anisotrópica), onde o único fenómeno de transferência de calor a considerar

é a condução, sendo adotada uma condutividade térmica efetiva (dependente da temperatura e da geometria da carga), que incorpora na solução os efeitos, quer da anisotropia da carga real quer dos restantes mecanismos de transferência de calor que efetivamente têm lugar (convecção e radiação). Esta abordagem permite uma economia significativa de recursos computacionais, seja no que se refere ao tempo de cálculo, seja no que se refere a memória necessária para carregar o modelo, uma vez que a geometria é descrita de uma forma simples, sem alterações de escala e por isso passível de ser descrita com um número muito mais reduzido de nós/elementos de cálculo. Às geometrias descritas na figura 20, foram aplicadas condições fronteira e fontes de calor idênticas. A figura 21 descreve as condições aplicadas bem como a fonte de calor utilizada.

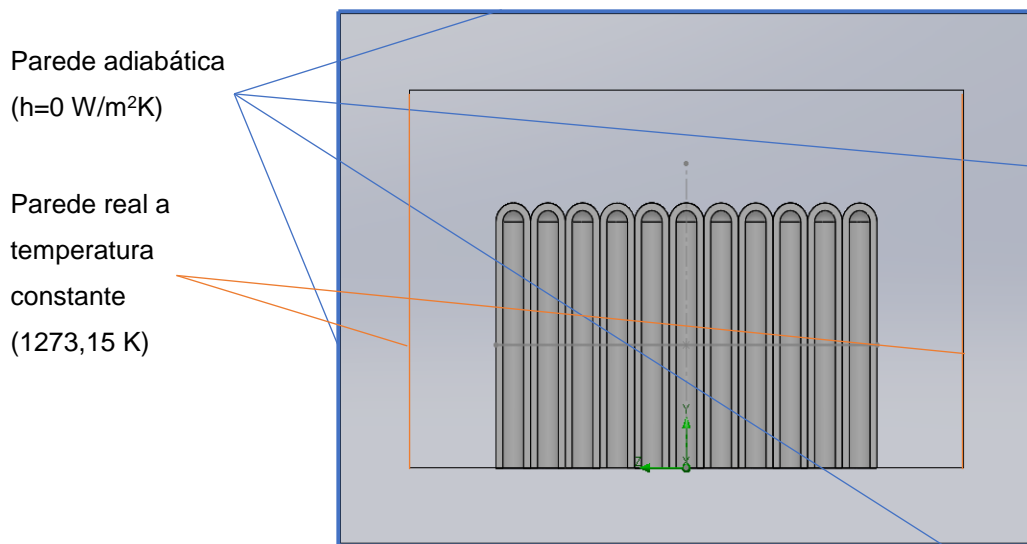


Figura 21– Descrição de condições fronteira e fontes de calor utilizados.

Uma vez definidas as condições fronteira e fontes de calor foi efetuado o cálculo de ambas as geometrias e analisado o respetivo erro.

### 3.3 Simulação numérica de um forno elétrico laboratorial

Para melhor compreender como se deveria proceder à modelação de um forno industrial, foram utilizadas as temperaturas medidas (descritas em 3.1.1) bem como o sistema conhecido do forno laboratorial. Para isso, e para eliminar ao máximo erros e entropia causados por propriedades de materiais, foi necessário o cálculo quer das propriedades térmicas da parede quer das fontes de potência.

### 3.3.1 Modelo numérico

O modelo numérico utilizado pode ser descrito pelo esquema da figura 22. Neste, está apresentado o domínio de cálculo bem como a sua constituição.

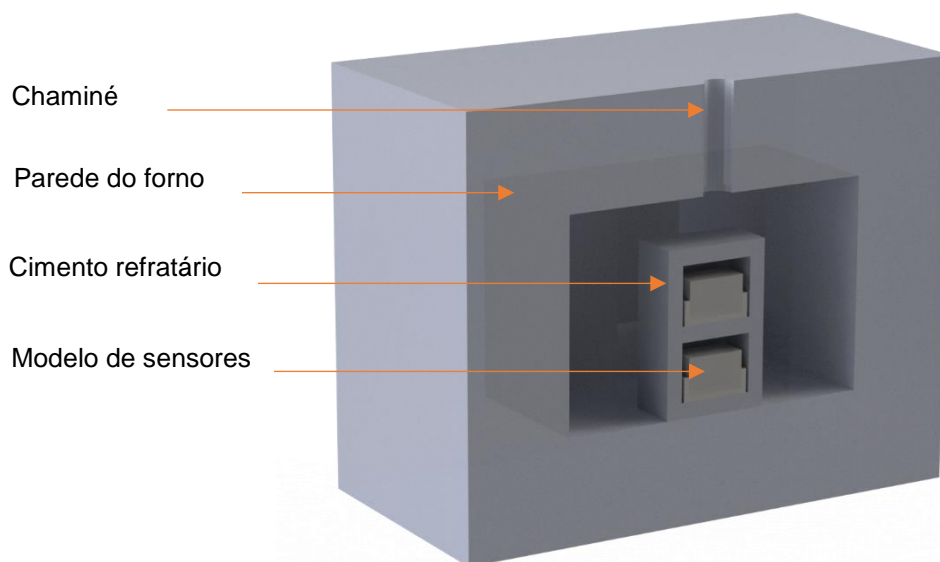


Figura 22– Modelo numérico de forno laboratorial.

A definição do modelo numérico passa por definir, além da geometria, as propriedades dos materiais do sistema. Desta forma, e sendo o modelo numérico composto por vários, a tabela 2 apresenta os materiais utilizados bem como as suas propriedades. De notar que os valores da tabela 2 são valores teóricos consultados em bibliografia. [29]

Tabela 2– Materiais e propriedades utilizados para a definição do modelo.

	Material	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	Condutividade térmica (W/m·K)	Calor específico (kJ/kg K)
	Cerâmico refratário	2200	0,180-0,230	-
<b>Forno</b>	Caixa de ar	1,250	-	1,050
	Chapa de aço	8050	78,00	0,718
	Cimento refratário	2900	0,250	0,837
<b>Carga</b>	Zircónia	5680	2,500	0,420-0,540
	Carga de tubos	2870	1,170-2,380	0,430

### 3.3.2 Condições fronteira.

A definição de condições fronteira, no domínio anteriormente descrito, passou pela utilização de uma condição de parede. As definições no *software* utilizado permitem enunciar, numa análise interna, quais as paredes exteriores do domínio, onde nestas se pode definir um fluxo. No entanto, a natureza desta condição fronteira exige que se conheça a temperatura do fluido em contato com a parede e o coeficiente de transferência de calor, neste caso, de convecção. Assim, e mais uma vez tirando partido da informação consultada em bibliografia, definiu-se uma temperatura do ar de 25 °C e um coeficiente de transferência de calor por convecção de 15 W/m.K.[29] No entanto, além da definição de condições fronteira é necessário definir fontes de calor, bem como as propriedades radiativas, térmicas intrínsecas dos materiais. A tabela 2 representa algumas das propriedades utilizadas, no entanto é importante referir algumas das propriedades radiativas. Sendo possível definir todo o modelo apenas com três materiais a tabela 3 representa a variação da emissividade dos materiais utilizados com a temperatura.

Tabela 3– Variação da emissividade com a temperatura.

Temperatura (K)	Zircónia	Alumina	Betão refratário
200	0,86	-	
400	0,74	0,78	
600	0,63	0,69	
800	0,51	0,61	
1000	0,44	0,54	0,8
1200	0,42	0,49	
1400	0,40	0,42	
1500	0,41	0,40	

Além das condições referidas anteriormente foi ainda definida uma condição de abertura à pressão atmosférica que representa a chaminé, uma vez que não existe qualquer tipo de ventilação no interior da câmara. A velocidade do ar e o caudal existentes dependem apenas da diferença de pressão e temperaturas entre o exterior e as duas zonas em questão.

A figura 23 representa de forma gráfica a síntese das condições fronteira utilizadas.

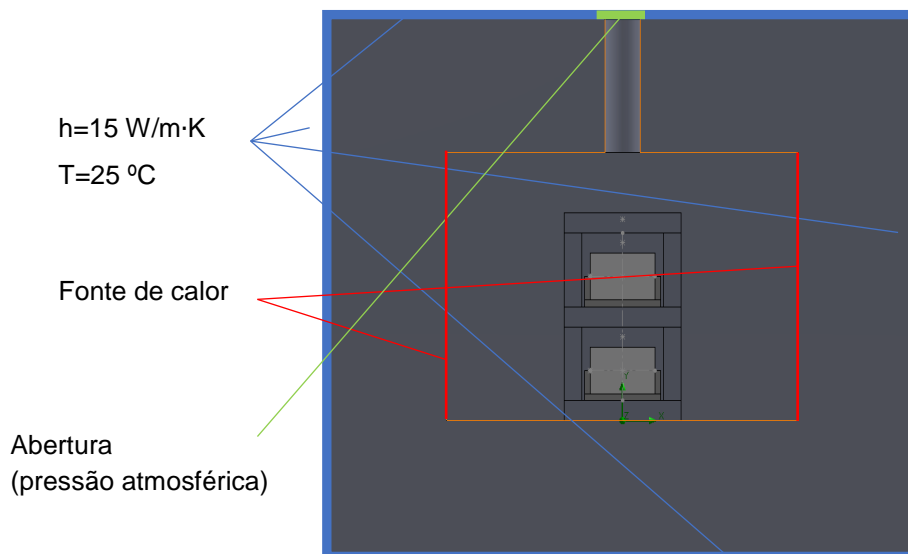


Figura 23– Condições fronteira e posicionamento das fontes de calor.

A descrição das fontes de calor é descrita em secção dedicada, uma vez que a sua especificação constitui um desafio adicional.

### 3.3.3 Fontes de calor

Uma vez que no modelo descrito anteriormente era desconhecida a curva de potência durante o ciclo térmico, foi necessário estudar o efeito de diferentes tipos de fontes de calor sobre os resultados numéricos, comparando-os com as curvas de temperaturas resultantes da análise experimental já descrita na secção 3.1.1.

#### 3.3.3.1 Temperatura de fluido imposta

Da análise das curvas experimentais e visto que em ambiente industrial é possível retirar curvas de temperatura reais do ciclo térmico (servindo-se do termopar usado para o controlo do forno), foi estudado o comportamento térmico da carga sob a influência de variações de temperatura homogêneas em todo o volume de ar envolvente da carga.

Esta aproximação, para a fonte de calor, considera que as correntes de convecção no fluido são desprezáveis, uma vez que estas são geradas pelas diferenças de temperatura no fluido. No entanto, a altas temperaturas em que todas as paredes do forno se encontram com temperaturas próximas, as correntes de convecção podem vir a ter uma influência reduzida nos processos de transferência de calor.

Para tal foi desenvolvido um modelo CAD do volume representado pelo ar da câmara (circundante da carga) para que neste fosse possível aplicar a condição fronteira de fonte de calor volumétrica, sendo que nesta, é possível descrever uma curva de temperatura ao longo de um espaço temporal.

### 3.3.3.2 Potência térmica imposta

A descrição da fonte de calor como um fluxo térmico, sob uma superfície, pode ser utilizada na descrição do modelo. No entanto, uma vez que a potência do forno não foi medida durante o ciclo térmico experimental, não seria possível descrever as mesmas no modelo numérico. Desta forma, com o auxílio de expressões matemáticas e funções Excel, foi desenvolvida uma folha de cálculo onde, com a descrição das propriedades térmicas e físicas do modelo, foi possível calcular a potência durante o processo.

$$E_n + P' = \dot{Q} \quad \text{eq (30)}$$

$$E_n = Q = m_s * c_{p_s} * \frac{\partial T}{\partial t} \quad \text{eq (31)}$$

$$m_s * c_{p_s} * \frac{\partial T}{\partial t} = \dot{Q} - P' \quad \text{eq (32)}$$

$$P' = -\frac{(T_{int}-T_{amb})}{R_t} \quad \& \quad R_t = \frac{L}{kA} + \frac{1}{hA} \quad \text{eq (33;34)}$$

$$m_s * c_{p_s} * \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{(T_{int}-T_{amb})}{R_t} - m_{ar} * c_{p_{ar}}(T_{int} - T_{amb}) + \dot{Q} \quad \text{eq (35)}$$

$$U * A = \frac{1}{R_t} \quad \text{eq (36)}$$

$$\beta = \frac{\partial T}{\partial t} \quad \text{eq (37)}$$

$$T_{int} = T_0 + \beta t \quad \text{eq (38)}$$

$$P = (U * A + m_{ar} * c_{p_{ar}}) \quad \text{eq (39)}$$

$$\dot{Q}(t) = P(T_0 - T_{amb}) + (m * cp + Pt)\beta \quad \text{eq (40)}$$

onde  $\dot{Q}$  representa a potência térmica,  $E_n$  a energia necessária de aquecimento,  $m_s$  a massa do sistema,  $c_{p_s}$  o calor específico do sistema,  $P'$  as perdas térmicas do sistema,  $P$  as perdas convectivas e  $R_t$  a resistência térmica,  $\beta$  a taxa de variação de temperatura,  $T_{int}$  a temperatura no interior,  $T_0$  a temperatura inicial.

A dedução matemática expressa pelas equações anteriores, define um modelo de potência para a variação de temperatura de um sistema, cuja massa é representada por  $m_s$  e o calor específico por  $c_{p_s}$ . No entanto, o balanço energético presente considera apenas a potência necessária para que o sistema varie a sua temperatura segundo a equação (38). Este método de cálculo não considera a definição de perdas radiativas das paredes externas, no entanto a gama de temperatura das paredes externas é considerada baixa (30 °C – 60 °C) e, portanto, o efeito radiativo é desprezável. Além desta aproximação, o método tem como objetivo a definição da potência necessária para que todo o sistema varie a sua temperatura de forma homogênea. Mais ainda, de modo a tornar mais realista o cálculo da potência, definiu-se a variação da temperatura como um sistema de primeira ordem.

Nesta abordagem, assume-se que a potência é conhecida (calculada pelo método anterior), sendo que se pretende descrever o comportamento térmico. A associação de um processo de primeira ordem a um sistema térmico pode ser efetuada quando este descreve uma constante de tempo baixa.

$$\zeta \frac{\partial T}{\partial t} + T = K \quad \text{eq (41)}$$

$$T(t) = K + (T_0 - k) * e^{-\frac{t}{\zeta}} \quad \text{eq (42)}$$

$$\zeta = \frac{m * c_p}{P} \quad \& \quad K = T_{amb} + \frac{\dot{Q}}{P} \quad \text{eq (43)}$$

$$T(t) = \left[ T_{amb} + \frac{\dot{Q}}{P} \right] + \left[ T_0 - T_{amb} + \frac{\dot{Q}}{P} \right] e^{-\frac{P}{m c_p} t} \quad \text{eq (44)}$$

A utilização de um processo de primeira ordem para a evolução da temperatura numa câmara deve ser vista como uma aproximação, sendo essa possível de ser efetuada, devido à grande constante de tempo  $\zeta$  que processos desta natureza apresentam. Desta forma, e combinando as duas expressões numa folha de cálculo, é possível

anular o erro associado ao cálculo da potência pela equação (40), uma vez que esta, quando utilizada na equação (44) representa uma temperatura para o instante de tempo  $t$ . O resultado das equações (44) e (40) combinado com a equação (45), imposta em folha de cálculo Excel, representa o erro entre o valor de temperatura calculado com o valor descrito pelo *set-point*.

$$\text{erro}(t) = T(t) - T_{\text{set}} \quad \text{eq (45)}$$

Posteriormente em folha de cálculo, foi desenvolvida uma função macro, devolvendo o novo valor de  $\dot{Q}(t)$  forçando a que o erro(t) seja nulo. Deste modo, foi possível descrever a curva de potência teórica que representa qualquer processo de aquecimento de qualquer sistema que seja possível de ser descrito, segundo as suas propriedades termofísicas como um processo de primeira ordem.

Uma vez calculadas as curvas de potência, estas foram utilizadas sob a forma de uma fonte de fluxo térmico, definindo para cada *time-step*, o valor em Watt da fonte de calor do sistema.

### **3.4 Simulação numérica de forno tipo industrial**

Uma vez definidos e afinados todos os processos, bem como validados os resultados numéricos anteriores, desenvolveu-se, com base no conhecimento já adquirido, um modelo numérico representativo do processo numa dimensão tipo industrial. Este, tem como objetivo estudar a dispersão térmica durante o processo, bem como a influência da disposição da carga no campo térmico do forno e inércia.

#### **3.4.1 Modelo numérico**

A definição do domínio numérico em analogia aos descritos anteriormente, passou por uma análise em regime transitório de domínio interno. Para tal, foram desenvolvidas algumas geometrias que fazem parte do sistema real. A figura 24 representa um esquema do domínio computacional utilizado para o cálculo numérico. No entanto, para que sejam evidentes as diferenças entre situações, esta é complementada pela tabela 4 que representa os constituintes do modelo, bem como as suas dimensões.

A análise da tabela 4 e da figura 24, permite retirar ilações quer acerca da estrutura do forno quer relativamente à da disposição da carga, sendo que, entre caixas, são



colocados espaçadores cerâmicos que visam melhorar a homogeneização térmica devido ao efeito convectivo natural proveniente do aquecimento. Ainda de modo a facilitar e reduzir o tempo de cálculo, foi apenas simulado um quarto do forno.

Esta abordagem pode ser efetuada, uma vez que existe simetria no problema e que além de reduzir bastante o tempo de cálculo, não são afetados os resultados.

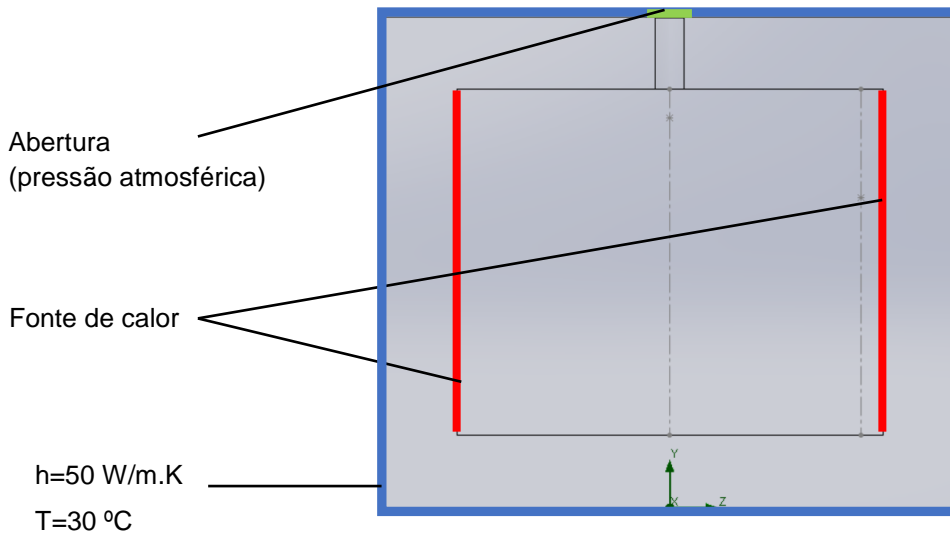


Figura 24– Imposição de condições fronteira.

Para o estudo dos históricos térmicos foram modelados 4 planos paralelos ao longo da altura do forno, em que se destacaram pontos no interior da carga, ver Figura 25. Esta definição de objetivos específicos, tem como função descrever o historial térmico de cada localização da carga.

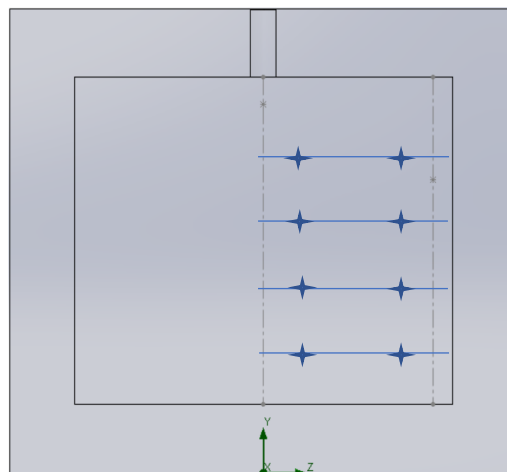


Figura 25– Pontos e planos descritos verticalmente no modelo numérico do forno.

### 3.4.2 Condições fronteira

O cálculo numérico serviu-se de condições fronteira, sendo estas principalmente condições de parede. Uma vez que se trata de um cálculo interno, são descritas condições de paredes externas ("*outer Wall condition*"), sendo possível descrever um fluxo sob a forma de um coeficiente de transferência de calor entre a parede e o fluido em contato, tendo ainda de ser definida a temperatura do fluido. Uma vez definidas as paredes exteriores, definiram-se as fontes de calor para que a temperatura do sistema variasse de acordo com a curva utilizada durante o processamento da carga. Para tal, foram medidas as curvas de potência durante um ciclo térmico real utilizando um forno real com uma carga modelo. Este procedimento mostrou-se necessário, uma vez que os resultados encontrados posteriormente às simulações do forno laboratorial se mostraram realmente eficientes, sendo no entanto difícil o cálculo da potência, sem uma definição perfeita das propriedades. Em analogia a todos os sistemas numéricos descritos anteriormente a definição de propriedades dos materiais utilizada segue-se representada pela tabela 4.

Tabela 4– Materiais e propriedades presentes no domínio de cálculo.[29]

	Carga			Forno
	Caixas	Modelo $k_{efetivo}$	Suportes	Parede
Material	Alumina	Mg-PSZ	Mg-PSZ	Refratário
Massa [kg/unidade]	4,834	0,294	0,235	–
Volume [m <sup>3</sup> /unidade]	$1,29 \times 10^{-3}$	$1,06 \times 10^{-4}$	$4,2 \times 10^{-5}$	–
Densidade [kg/m <sup>3</sup> ]	3720	2779	5600	374,0
Condutividade térmica [W/mK]	24,7	$k_{efetivo}(T)$	2,500	0,300
Calor específico [J/kgK]	880,0	500,0	500,0	370,0

A definição das propriedades dos materiais para o cálculo numérico é extremamente relevante, uma vez que a fonte de calor utilizada se fixa na utilização da potência medida durante um ciclo térmico de produção. Este, para que se mantenha igual ou próximo do pretendido, deve servir-se de propriedades próximas de um sistema real. Para este efeito, foram calculadas de forma ponderada as propriedades a aplicar no modelo de condutividade térmica efetiva. O cálculo das propriedades pode ser

exemplificado pelas equações 46 e 47, sendo que todas se basearam na geometria demonstrada na figura 20. A geometria apresenta dois domínios importantes, sendo eles ar e zircónia parcialmente estabilizada.

$$\rho = \frac{m_{PSZ} + m_{ar}}{V_t} \quad \text{eq (46)}$$

$$\rho = \frac{(V_{PSZ} * \rho_{PSZ}) + (V_{ar} * \rho_{ar})}{V_{PSZ} + V_{ar}} \quad \text{eq (47)}$$

A equação 46 representa a equação para o cálculo da densidade sendo que, para que esta possa ser descrita corretamente, e uma vez que o volume seria a única forma de quantificar a massa de ar, a equação 47 advém da anterior, sendo esta escrita em função de volumes. Utilizando a equação 47, definiu-se o valor da densidade teórica da forma geométrica, representada pela figura 20 a). O cálculo do calor específico representa apenas uma ponderação mássica entre as propriedades de ambos os domínios, ar e zircónia, sendo que este cálculo é suportado através das unidades da propriedade. É ainda de referir que, apenas a condutividade térmica, foi calculada em função da temperatura.

### 3.4.3 Fonte de calor

A necessidade de utilizar fontes de calor quantificadas tem como propósito eliminar variáveis desconhecidas, tentando manter o mais real possível todo o modelo numérico. Para tal, foi medida experimentalmente, com o auxílio de um analisador de corrente, a curva de potência descrita num ciclo térmico industrial típico, sendo esta utilizada como fonte de calor no modelo numérico. A figura 26 representa um esquema da montagem experimental bem como do instrumento de medição.

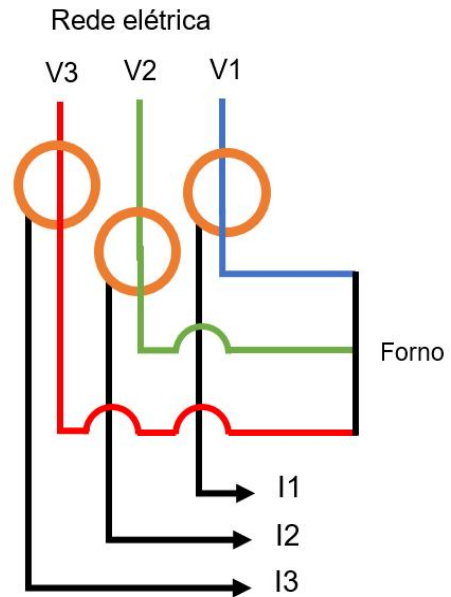


Figura 26– Instrumento de medição HT-VEGA; Esquema de medição de potência trifásica.

A medição é efetuada com a aplicação dos crocodilos e dos anéis amperimétricos presentes na figura 26 nas três fases distintas, uma vez ajustada a escala, o Instrumento mede potência, corrente e tensão, registando os valores ao longo do tempo. Num esquema elétrico de um forno industrial existem duas zonas, uma de alta e outra de baixa tensão, sendo estas separadas essencialmente por um transformador de corrente. Os elementos resistivos são parte integrante do circuito de baixa tensão, sendo que este desenvolvimento faz parte de um fator de segurança evitando descargas perigosas entre o forno e o operador que o carrega. No entanto, esta precaução dificulta a medição nesta zona do circuito, sendo necessário a desmontagem das carnagens do forno. Assim, a medição foi feita no circuito de alta tensão, não considerando as perdas térmicas no transformador de corrente.

## **4 Resultados do modelo e discussão**

### **4.1 Curvas de temperatura em ciclo térmico controlado**

Após a obtenção das curvas de temperatura, tal como descrito anteriormente, segue-se a análise de resultados. Para uma melhor compreensão dos resultados é necessária uma descrição prévia das diferentes posições avaliadas.

- P1 é referente ao termopar posicionado na parte inferior da carga.
- P2 é referente ao termopar posicionado na parte superior da carga.
- Referência ou P3 é referente ao termopar posicionado na câmara do forno o mais próximo possível da parede de refratário.

É ainda de referir que as curvas de temperatura foram divididas em dois setores de interesse. As posições referidas podem ser visualizadas na figura 16. As curvas de temperatura foram ainda divididas em duas seções, por se considerarem zonas críticas.

#### **4.1.1 Curvas entre 1000 °C – 850 °C**

A fase de arrefecimento registada entre as temperaturas de 1000 °C e 850 °C é referente ao estágio inicial do arrefecimento, tendo sido o forno deixado por uma hora à temperatura de patamar de 1000 °C. Desta forma, e da análise da figura 27, pode observar-se que, mesmo existindo um patamar de temperatura durante o ciclo térmico, as temperaturas nas diferentes posições da carga são heterogéneas.

Esta discrepância pode ser devida a diferentes fatores, sendo mais razoável admitir que o tempo estabelecido para a temperatura de patamar tenha sido insuficiente para se atingir o equilíbrio térmico no interior do forno. No entanto, uma vez que não foram registados os valores das curvas de temperatura durante o aquecimento, bem como durante o patamar é difícil estabelecer essa conclusão. Esta observação levou a que, em análises posteriores, se optasse por avaliar o ciclo térmico completo, em detrimento de apenas o ciclo de arrefecimento.

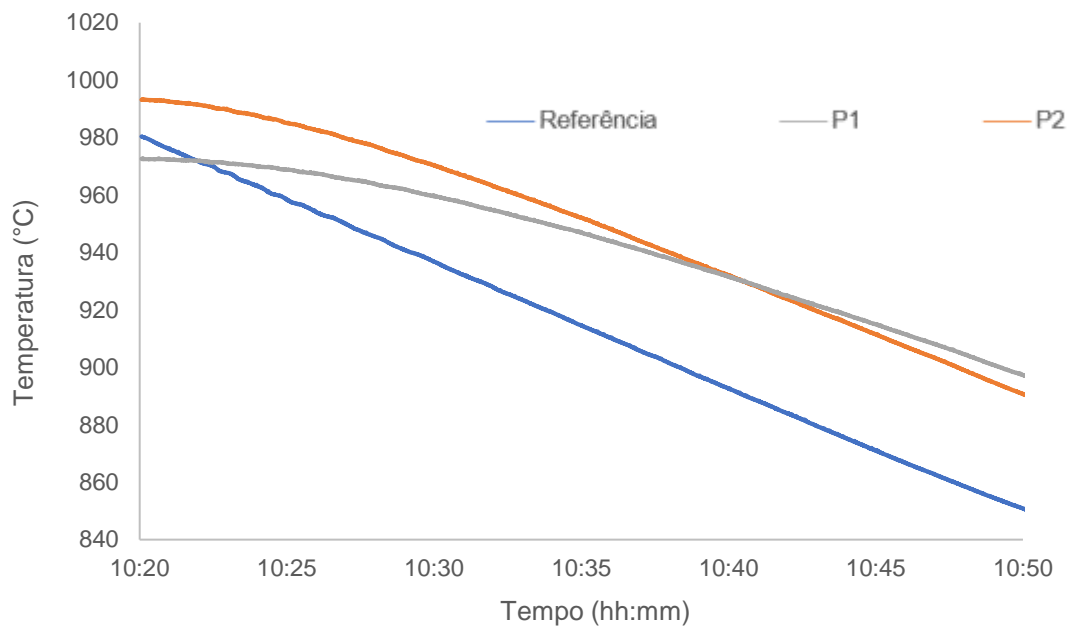


Figura 27– Curvas de temperaturas durante o arrefecimento (valores entre 1000 °C e 850 °C).

A diferença entre os estágios iniciais de temperatura descrito pelas diferentes posições, pode, no entanto, ser quantificada. É possível observar que a posição P1 nunca atingiu os 1000 °C durante o ciclo térmico, sendo que esta diferença de temperatura, foi de 27,6 °C. Ainda que não se tenham medido valores durante o patamar é possível evidenciar que esta foi a temperatura máxima atingida, uma vez que o declive do arrefecimento, durante os primeiros 5 minutos da medição, é aproximadamente nulo.

As diferenças térmicas entre posições, durante o ensaio, foram evidentes e por esta razão, com o uso das taxas de arrefecimento médias presentes no intervalo, foram linearizadas as curvas de temperatura. Esta análise tenta prever qual a taxa de arrefecimento média durante o ensaio, sendo que os resultados são representados pelo gráfico da figura 28 bem como pela tabela 5.

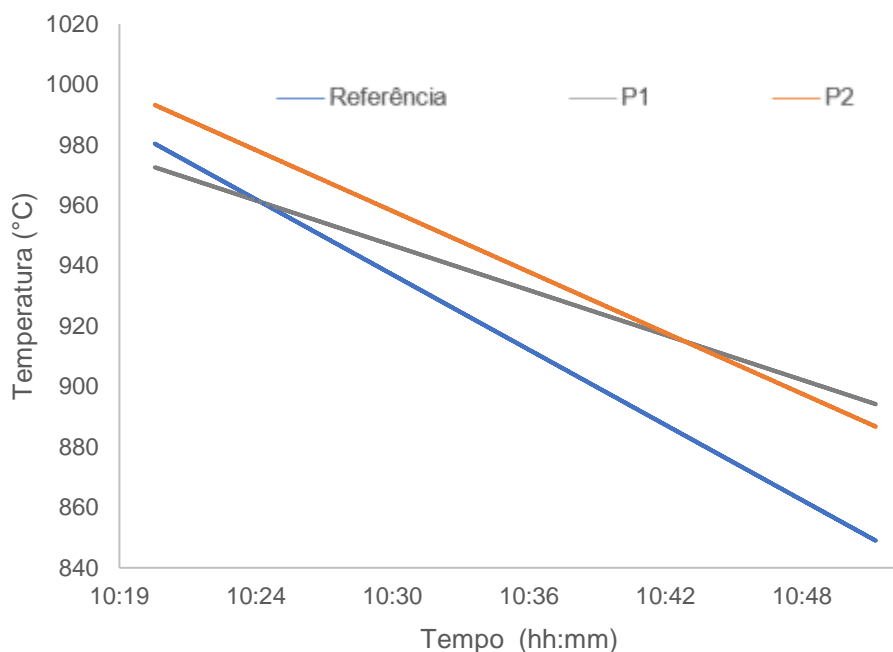


Figura 28– Linearização de curvas de arrefecimento no intervalo de 1000 °C – 850 °C

Utilizando o valor do declive das retas indicadas anteriormente, obtiveram-se as taxas de arrefecimento durante o estágio indicado.

Tabela 5– Taxas de arrefecimento médias das diferentes posições.

<b>Intervalo de temperatura 1000 °C – 850 °C</b>		
P1 (°C/min)	P2 (°C/min)	Referência (°C/min)
2,6	3,5	4,3

Os valores apresentados na tabela 5 representam as taxas de arrefecimento das três diferentes posições analisadas durante o intervalo de temperaturas 1000-850 °C. Deste modo, pode ser observado que nenhuma das posições arrefeceu segundo a taxa imposta no controlador (5 °C/min).

#### 4.1.2 Curvas entre 850 °C – 600 °C

Ao estudo do arrefecimento da carga durante o intervalo de 850°C a 600°C é necessário associar a descrição do comportamento da fonte térmica. No momento descrito, todas as resistências estavam desligadas, sendo que o processo de arrefecimento é regido

apenas pela capacidade de dissipação térmica do forno. A figura 29 permite analisar as curvas de arrefecimento obtidas durante o ensaio.

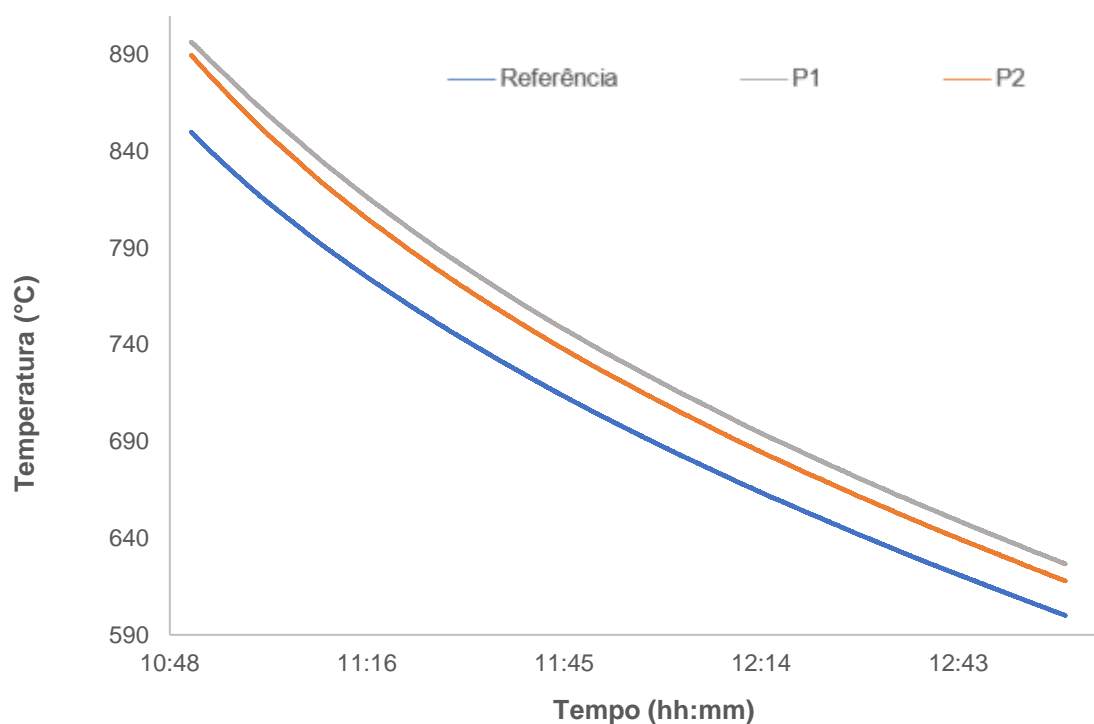


Figura 29– Curvas de temperatura entre 900 °C e 600 °C

É possível avaliar da análise do gráfico anterior, que as curvas de temperatura entre as três posições da carga são semelhantes, sendo, no entanto, evidente um desfasamento entre os valores de temperatura para um mesmo instante temporal. Ainda assim o declive é semelhante, sendo evidente que as taxas de arrefecimento se mantêm idênticas ao longo do processo. A tabela 6 representa o valor médio de arrefecimento no intervalo considerado.

Tabela 6– Taxas de arrefecimento médias nas diferentes posições

<b>Intervalo de temperatura 850 °C – 600 °C</b>		
P1 (°C/min)	P2 (°C/min)	Referência (°C/min)
2,1	2,1	1,9

A análise da tabela 6 e do gráfico da figura 29 demonstram que a capacidade de arrefecimento de um forno, sem auxílio durante o arrefecimento, varia com a temperatura, sendo que, no caso em estudo, a capacidade de dissipação até cerca de 840 °C é capaz de manter um arrefecimento de 5 °C/min, tal como programado. No



entanto, a temperaturas mais baixas, a capacidade de dissipação térmica torna-se uma barreira ao comportamento pretendido. Ainda que o valor médio entre as taxas de arrefecimento seja idêntico e possível de quantificar, uma vez que não se trata de um processo de variação constante ao longo do eixo temporal, para uma melhor compreensão do fenómeno físico, foram analisadas as taxas de arrefecimento das três diferentes posições em função da temperatura. O gráfico da figura 30 tenta demonstrar a evolução das condições de arrefecimento entre as três diferentes posições ao longo do ciclo térmico.

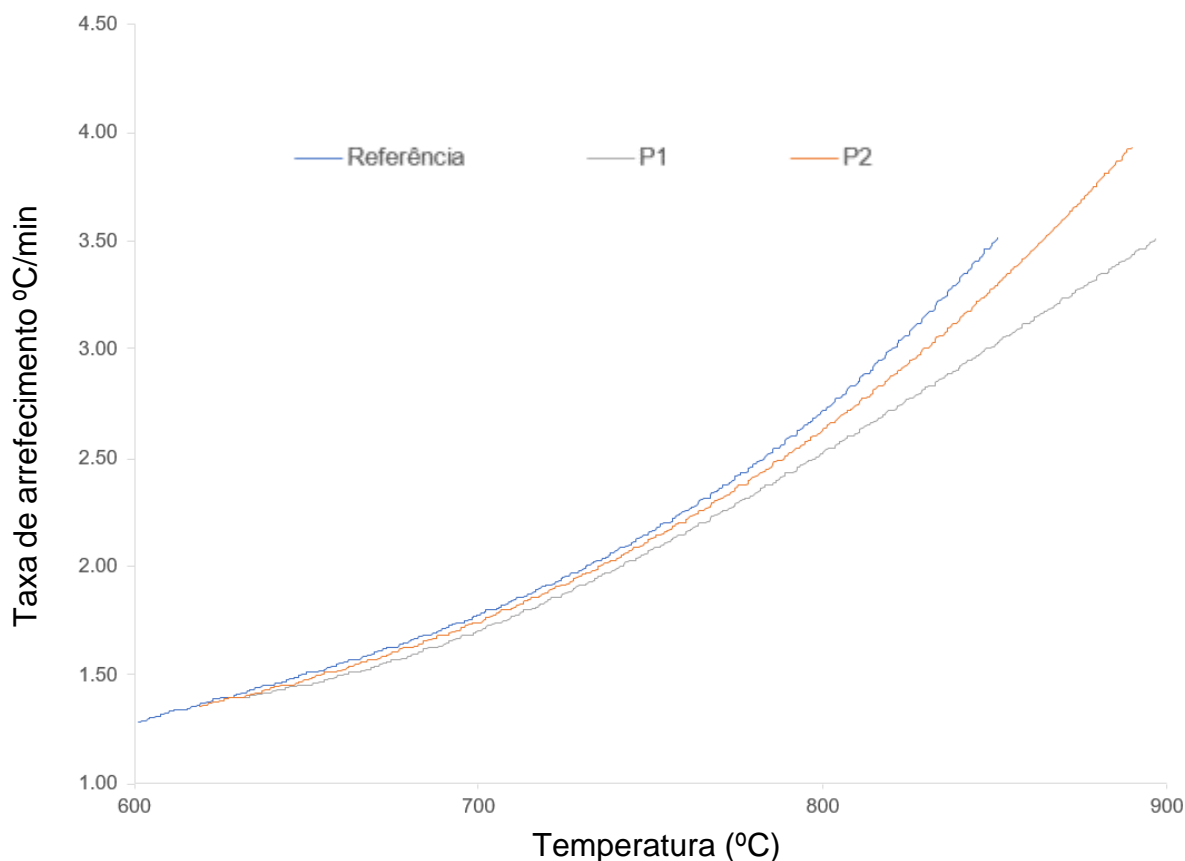


Figura 30– Taxas de arrefecimento em °C/min em função de temperatura.

## 4.2 Modelo de condutividade térmica efetiva e validação

A utilização de um modelo de condutividade térmica efetiva em substituição de uma geometria complexa, cujas propriedades são independentes da forma, tem como objetivo a utilização de um modelo cuja geometria seja simplificada facilitando, tanto o desenvolvimento do modelo numérico, como os recursos necessários para a obtenção de resultados, sem prejuízo da representatividade global das propriedades termofísicas relevantes no sistema em análise.

### 4.2.1 Análise de independência de malha

A discretização do domínio de cálculo é um dos parâmetros importantes em qualquer cálculo numérico. Em falta, pode ser utilizado um sobredimensionamento da malha e posteriormente o aumento do tempo de cálculo, ou o contrário, sendo que neste último cenário, o erro associado ao cálculo numérico é aumentado podendo mesmo não corresponder ao comportamento físico espectável. Desta forma, para evitar fontes de erro conhecidas, todos os modelos numéricos foram sujeitos a uma A.I.M. (análise de independência de malha).

No caso do modelo numérico, respetivo ao cálculo da condutividade térmica efetiva, foram analisadas 5 malhas diferentes, tendo posteriormente sido efetuada uma relação entre o tempo de cálculo e o resultado obtido. A figura 31 representa o gráfico que demonstra a variação do resultado do cálculo, para uma variação de malha de 100% entre pontos.

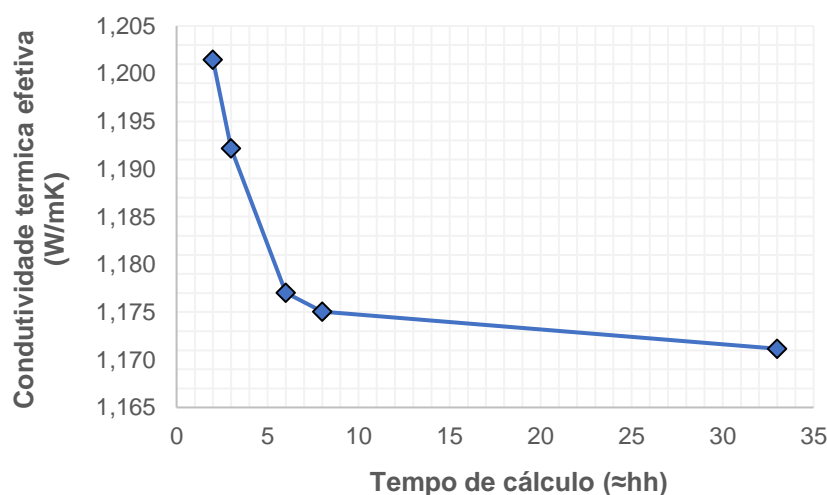


Figura 31– Análise de independência de malha, estudo do valor da condutividade térmica efetiva.

A análise da figura 31 demonstra que o refinamento da malha altera o valor do resultado, como seria de esperar. No entanto, tal deixa de se verificar no final do quarto refinamento na malha, onde a variação, que se verifica apenas na milésima da unidade de medida, é devolvida após 33 horas de cálculo. Para tornar mais fácil a análise, foi elaborada uma tabela que pretende demonstrar o valor do erro relativo entre as várias malhas, apresentando-se também o tempo de cálculo inerente a cada estudo.

Tabela 7– A.I.M. estudo de condutividade térmica efetiva

<b>Intervalo térmico 25 °C – 1400 °C</b>			
<b>Nº total de nós</b>	$K_{ef,d1}$ (W/mK)	Tempo ( $\approx$ hh)	Variação (%)
<b>145 738</b>	1,201	2	2,52%
<b>248 988</b>	1,192	3	1,76%
<b>698 578</b>	1,177	6	0,50%
<b>810 048</b>	1,175	8	0,33%
<b>6 000 000</b>	1,171	33	–

Ao analisar a tabela anterior é perceptível que o ganho na precisão da propriedade não justifica a utilização do último refinamento da malha. Desta forma, justifica-se a utilização do refinamento 3, em que o número total de células é de 810 048, sendo este representativo do domínio com um grau de precisão suficiente.

#### 4.2.2 Resultados

Uma vez finalizada a discussão anterior pode realizar-se o cálculo da condutividade térmica efetiva. A condutividade térmica efetiva é, na sua definição, um transporte de todos os mecanismos de transferência de calor sob a forma de condução, incorporando efeitos radiativos e convectivos na propriedade. Já descrita no capítulo 2 a geometria, quantidade e disposição do processo que se pretende estudar é complexa e numericamente pesada, tornando praticamente impossível de realizar qualquer estudo em tempo útil. O modelo aproximado de condutividade define-se através de geometrias simples sem variações de escala, obtendo resultados próximos da realidade em tempo útil e com um erro quantificável. A tabela 7 apresenta o valor das condições impostas, bem como o resultado obtido. Este, é representativo apenas para uma gama de temperaturas, não estando nele considerada a dependência da propriedade com a temperatura. Posteriormente à validação de resultados foi possível verificar a existência de erros grandes, o que levou ao cálculo do valor da condutividade térmica em função da temperatura, com intervalos de temperatura de 200 °C entre os 25 °C e os 1650 °C, sendo assim possível descrever o efeito da radiação no modelo de condutividade efetiva, que é mais evidente a temperaturas mais elevadas. A tabela 8 apresenta os valores posteriormente calculados para as diferentes temperaturas, bem como a aplicação do modelo à geometria dos tubos, tendo sido calculada a propriedade para um sistema anisotrópico numa direção.

Tabela 8– Resultados para a condutividade térmica efetiva como função da temperatura.

Temperatura (°C)	K d1,2 (W/mK)	K d3(W/mK)
125	1,03	1,67
300	1,09	1,79
600	1,19	1,97
800	1,25	2,07
1000	1,33	2,11
1300	1,48	2,19
1500	1,60	2,28
1700	1,65	2,31

A tabela 8 mostra que, os resultados obtidos entre os valores de condutividade, se distinguem bastante entre temperaturas. É também possível avaliar que os valores se encontram dentro da gama espetável, uma vez que são geometrias tubulares com parede de 1 mm de espessura e consecutivas caixas de ar de volume significativo. De notar que o material sólido (óxido de zircónia) apresenta valores próximos de 2,5 W/mK.[30]

### 4.2.3 Validação

A metodologia adotada para a validação teve por base a comparação entre resultados de uma curva de temperatura para as diferentes geometrias, tal como atrás mencionado. A figura 32 apresenta o gráfico do incremento de temperatura observado em ambos os sistemas modelados, a sua variação no tempo e o erro associado entre as duas situações analisadas.

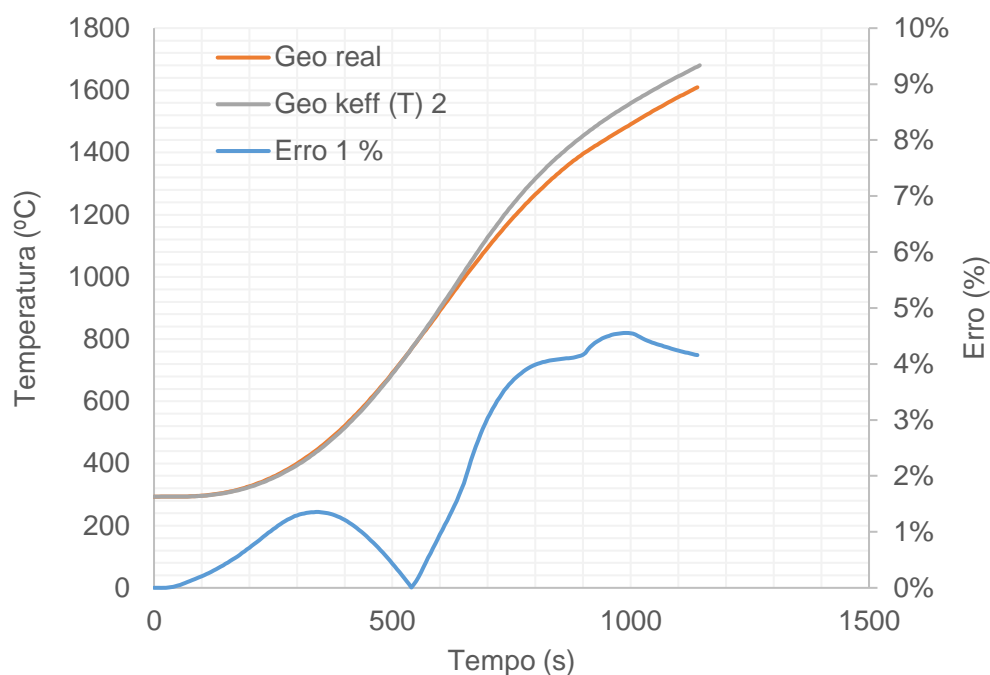


Figura 32– Curvas térmicas de aquecimento para a validação do modelo de condutividade térmica efetiva.

Os resultados ilustrados no gráfico da figura 32 são, em perspectiva geral, aceitáveis uma vez que a variação não é superior a 5 %. No entanto, num panorama onde o material é sensível a variações térmicas muito reduzidas, podendo representar influências enormes nas propriedades finais do material, foi efetuado um novo cálculo à geometria real onde se definiu um *time-step* muito fino durante todo o cálculo, resultado que se apresenta na figura 33.

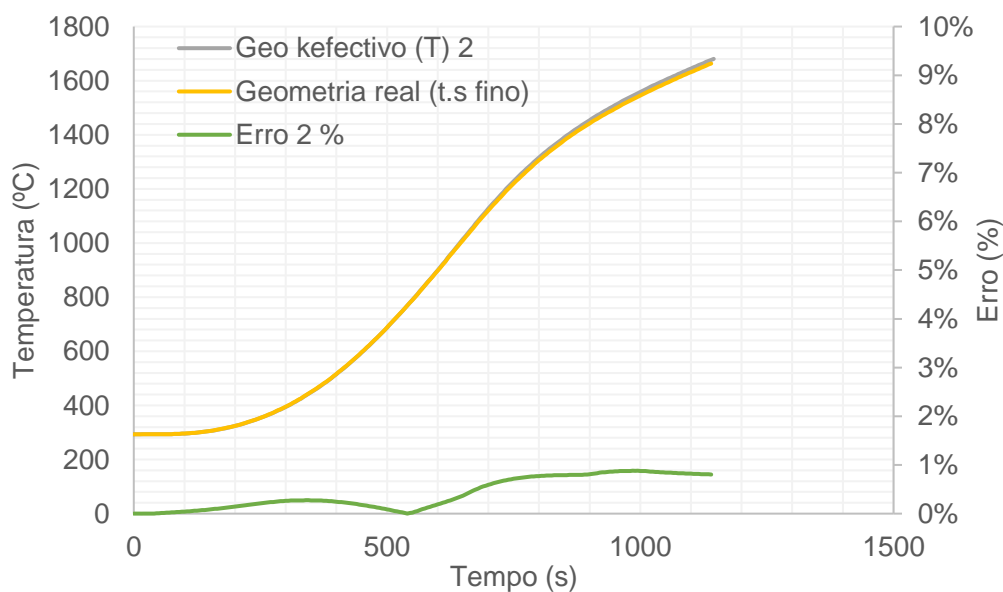


Figura 33– Estudo de comparação de curvas entre a geometria real e condutividade térmica efetiva; diferença entre definição de *time-step*.

A comparação entre as curvas (32 e 33) de temperatura, descritas pelos resultados numéricos da simulação da geometria real, validam o modelo de condutividade efetiva, uma vez que a definição mais apurada das condições do cálculo transitório diminui o erro, alterando os resultados descritos pela geometria real. Ainda de forma a demonstrar a redução elevada em tempo de cálculo, a tabela 9 apresenta os valores de erro, bem como os tempos necessário de cálculo para cada um dos modelos numéricos levados a efeito.

Tabela 9– Comparação entre o tempo necessário para a finalização do cálculo.

	<b>Kefetivo</b>	<b>Tubos</b>	<b>Tubos 2</b>
<b>Tempo(≈hh)</b>	8	160	290

Além de todas os resultados apresentados anteriormente, o cálculo numérico foi relevante para a percepção e a importância da definição dos *time-steps*. O manual técnico do *software* declara que a utilização de diferentes parâmetros para o controlo do cálculo transitório influencia os resultados, sendo possível obter resultados semelhantes em menos tempo, com erros reduzidos (<5 %). No entanto, em casos de estudo como o presente, 5 % de variação representa alterações nos valores de 66 °C o que torna qualquer cálculo posteriormente efetuado obsoleto, uma vez que os objetos em estudo são sensíveis a variações inferiores. Contudo, apesar de serem apresentadas curvas cuja variação seja inferior à sensibilidade do material (≈0,5 °C), a tendência da alteração dos resultados é observada na geometria real. É também de esperar que a definição do comportamento térmico numa geometria mais complexa necessite de uma malha mais refinada, de um *time-step* reduzido para a definição perfeita do fenómeno físico, não sendo esta descrição tão exigente num modelo sólido simples.

#### **4.2.4 Efeito da definição do *time-step*.**

Além de toda a discussão efetuada é ainda necessário apresentar a diferença entre resultados constantes com a temperatura e a utilização de um modelo de condutividade dependente da temperatura. A figura 34 apresenta o primeiro resultado numérico efetuado em regime transitório durante o estudo. Neste, desconhecia-se a forma correta da definição do *time-step* tendo sido imposto um valor extremamente elevado (300 s).

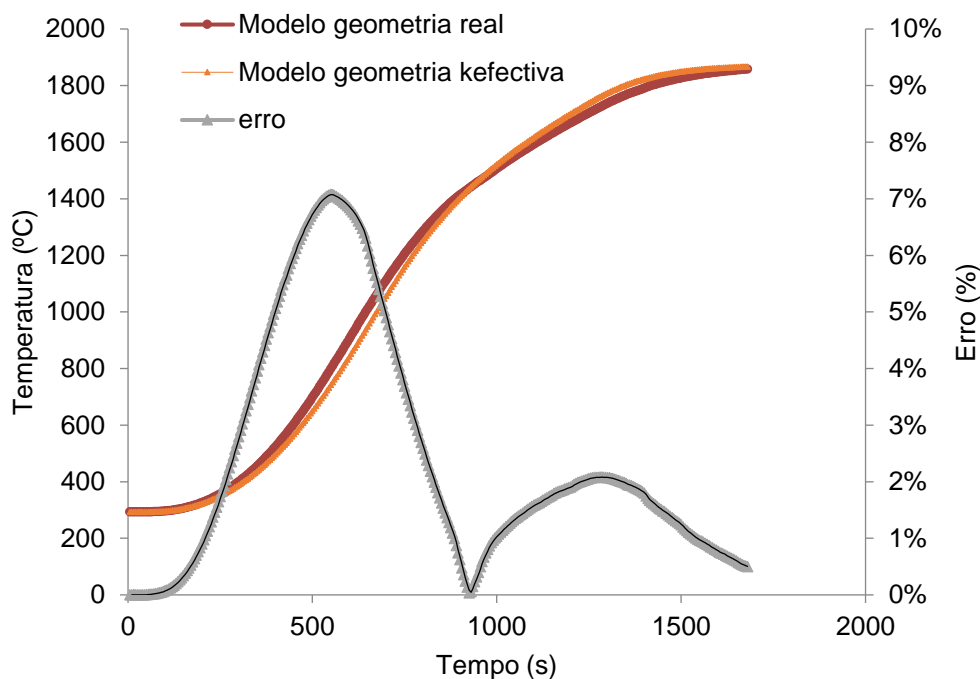


Figura 34– Primeiro resultado de validação numérica.

Da análise da figura anterior poderia concluir-se que o valor da condutividade térmica efetiva se ajustava minimamente à descrição do modelo, no entanto, não seria o valor esperado fisicamente, uma vez que a radiação deve tornar-se evidente a temperaturas mais elevadas.

### 4.3 Modelo numérico de um forno laboratorial

Nesta secção são apresentados todos os resultados obtidos através dos modelos de simulação do forno laboratorial que outrora foi estudado experimentalmente.

#### 4.3.1 Análise de independência de malha

À semelhança da análise anterior, o modelo foi sujeito a uma análise de independência de malha. No entanto, neste caso está presente um estudo em regime transitório. Esta análise foi separada em duas fases distintas, a análise do nível de discretização do domínio de cálculo, e a análise do efeito do *time-step* e das iterações entre espaços temporais. A tabela 10 apresenta os resultados obtidos da primeira análise efetuada.

Tabela 10– Análise de independência de malha do modelo numérico forno laboratorial.

	Malha 1	Malha 2	Malha 3	Malha 4	Malha 5
Número de células X	16	20	24	25	26
Número de células Y	14	18	22	23	24
Número de células Z	16	20	24	25	26
Refinamento em fluido	0	1	2	3	3
Refinamento em sólido	0	1	2	2	2
Refinamento em fluido/sólido	0	1	2	3	3
Número total de células	7 628	63 725	87 568	2 182 796	2 521 332
Tempo de CPU (≈hh)	2	5	7	35	45
Temperatura dentro da câmara (°C)	1918	1958	1965	1967	1968
Temperatura P1 (°C)	1918	1958	1964	1965	1966
Temperatura P2 (°C)	1913	1954	1960	1961	1962
Varição de temperatura (°C)	-	41	6	2	1

A análise de independência de malha mostra que existem de facto dependências do resultado com o nível de discretização do domínio de cálculo, no entanto é também notório que a introdução de refinamentos extremos que aumentam significativamente o tempo de cálculo não se demonstram relevantes ao nível da ordem de grandeza dos resultados.

### 4.3.2 Resultados e discussão

A modelação de um sistema conhecido experimentalmente tem como objetivo detetar a melhor abordagem para a simulação de um sistema de dimensão industrial, devendo-se principalmente à dificuldade de medição de propriedades ou temperaturas. A primeira e mais relevante de todas as condições a definir é a da fonte de calor. Esta, pode ser definida sob diferentes formas, podendo afetar, quer o tempo de cálculo, quer os resultados. A figura 33 ilustra um gráfico onde se observam valores de temperatura ao longo do arrefecimento em comparação com valores experimentalmente medidos, sendo usada a fonte de calor como uma variação de temperatura imposta no volume de ar circundante da carga.



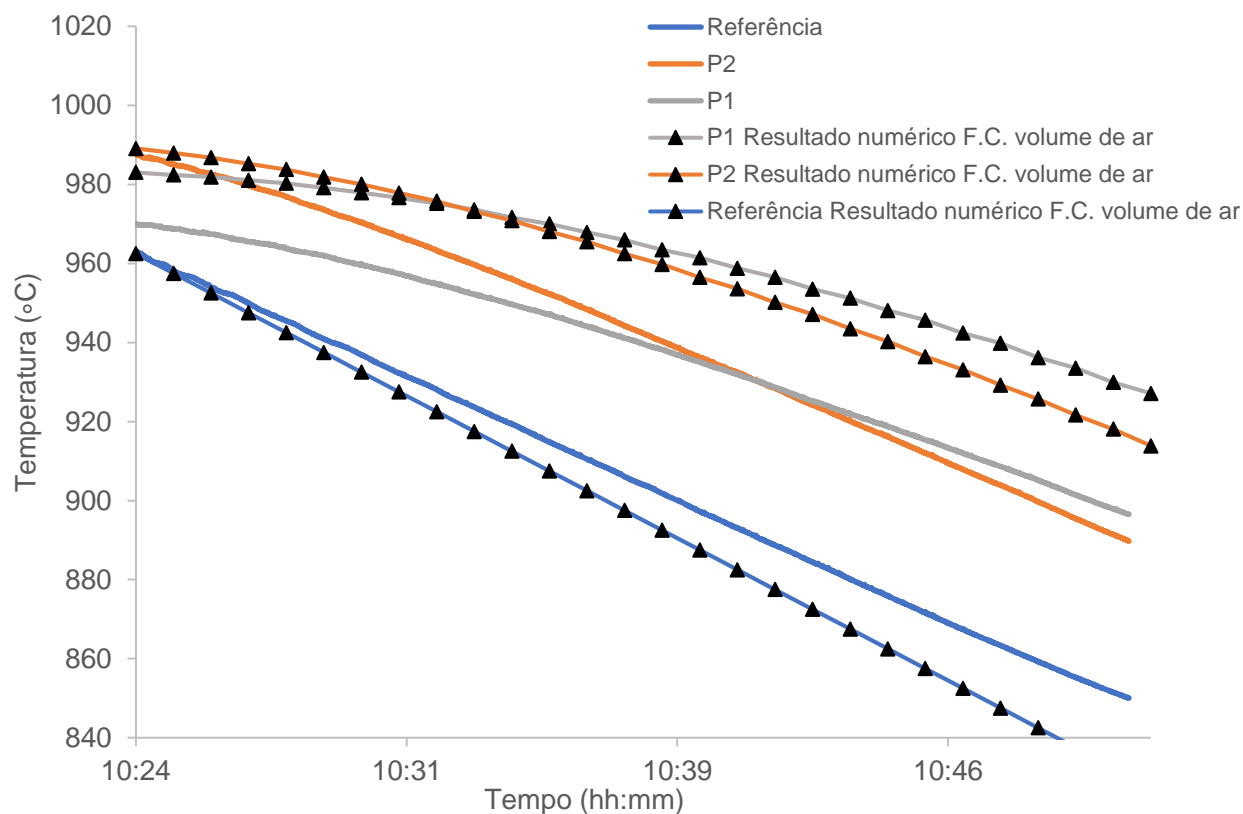


Figura 35– Comparação entre resultados numéricos e resultados experimentais.

É possível verificar, da análise da figura 35, que a aproximação efetuada pela forma descrita anteriormente devolve valores que diferem dos experimentais. É ainda verificado que todas as posições atingiram valores de temperatura mais altas durante o patamar em comparação com os dados obtidos por via experimental. Estes resultados são apresentados na tabela 11, sendo nela descritas as diferentes velocidades de arrefecimento entre os valores experimentais e os valores numéricos.

Tabela 11–Valores entre modelo numérico e sistema experimental; fonte de calor volumétrica.

	Resultados experimentais (°C)			Resultados numéricos (°C)		
	P1	P2	Referência	P1	P2	Referência
<b>10:20</b>	972	993	980	983	991	982
<b>10:51</b>	896	889	850	927	913	837

Uma vez que a solução anterior não concede o nível de precisão desejado, posteriormente foi efetuado o estudo de uma solução alternativa. Esta, tal como exposto anteriormente, visa a imposição de um fluxo térmico sob as paredes internas da câmara do forno que incluíam elementos de aquecimento. A figura 36 apresenta a potência e

a curva térmica para a qual esta foi calculada, obtida a partir das equações apresentadas anteriormente.

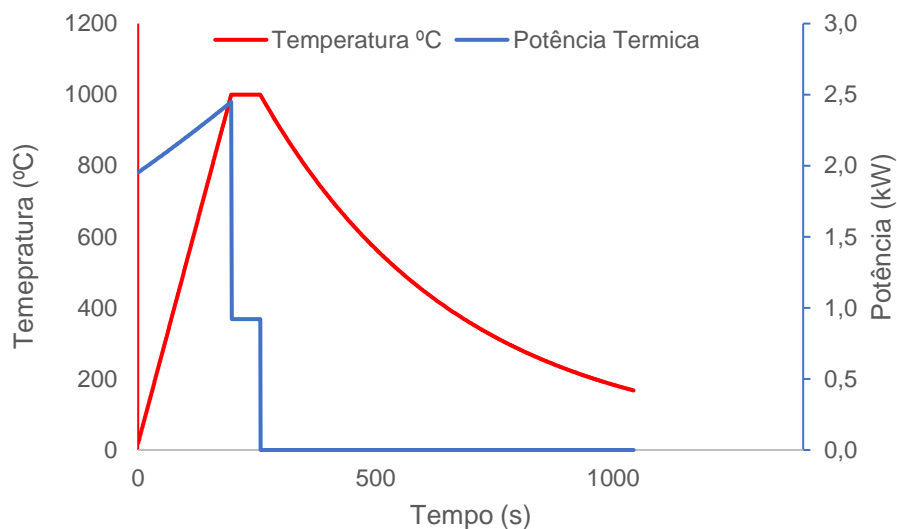


Figura 36– Curva de potência térmica para curva de temperatura definida.

Uma vez esta, descrita e aplicada ao modelo, o cálculo foi efetuado sendo que os resultados são apresentados pela figura 36. A aplicação de um fluxo térmico como fonte de calor, em alternativa à definição de uma curva térmica sob a parede, é justificada pela ausência da medição desse valor, nestas condições em particular.

Tal como já discutido anteriormente, a modelação de um sistema conhecido experimentalmente tem como objetivo detetar a melhor abordagem para a simulação do sistema industrial, devendo-se principalmente à dificuldade de medição de propriedades ou temperaturas. No entanto, apesar dos resultados apresentados pela figura 37 serem de novo diferentes dos verificados experimentalmente, pensa-se que esta diferença seja atribuída, não pela má definição da fonte de calor, mas sim pelo desconhecimento das propriedades termofísicas do sistema experimental, tendo estas sido apenas estimadas.

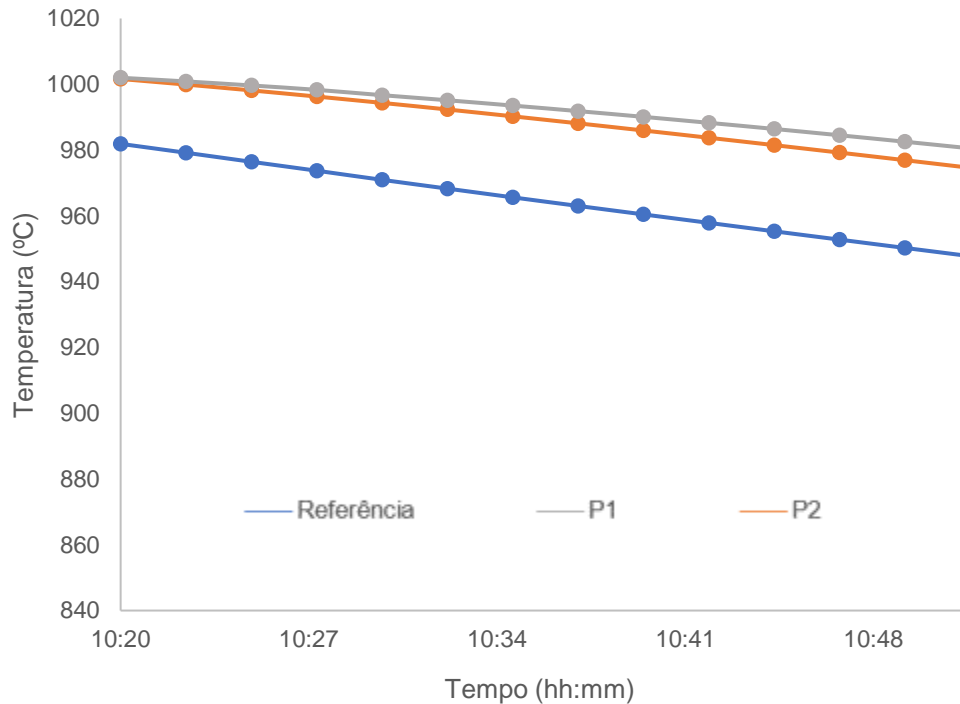


Figura 37– Curvas resultantes da imposição de fluxo térmico.

A discrepância mencionada é, contudo relativa, se for assumida constante a variação temporal entre os valores numéricos e os experimentais, isto é, se se selecionarem duas variações de temperatura e se, as mesmas, se analisarem no mesmo espaço temporal, pode verificar-se que o comportamento do sistema numérico se assemelha ao medido por via experimental.

Deve ainda mencionar-se que a incerteza da definição das propriedades dos materiais pode explicar a razão pela qual, em todos os cálculos numéricos, se atinge uma temperatura mais elevada nas diferentes posições, durante o patamar. Para uma definição mais assertiva seria necessária a medição de todas as propriedades termofísicas, respetivamente calor específico, condutividade térmica e densidade, de modo a que as únicas variáveis influentes nos resultados fossem os parâmetros numéricos e a sua definição.

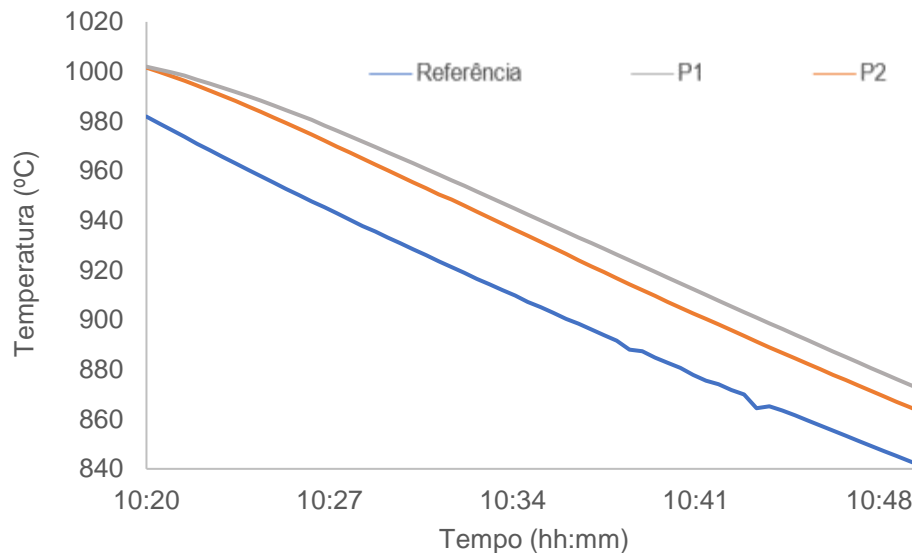


Figura 38– Curvas de temperatura para fonte calor de potência imposta.

A análise do gráfico da figura 38 permite verificar que, o comportamento do arrefecimento sob a definição de um fluxo térmico como fonte de calor, descreve o que foi comprovado experimentalmente, existindo, no entanto, uma translação na escala temporal. Uma vez analisado o resultado, chegou-se à conclusão de que ainda que se possa descrever uma curva teórica que defina a potência durante o aquecimento e arrefecimento de um sistema térmico, este modelo teórico, além de não considerar perdas radiativas, necessita de uma descrição detalhada das propriedades termofísicas dos materiais que constituem o domínio do sistema. A simulação de ambos os modelos previamente abordados, levaram a que se justificasse a medição das propriedades de todos os constituintes do domínio numérico de um sistema tipo industrial, bem como da curva de potência que é descrita pelo ciclo térmico definido.

## 4.4 Modelo numérico de um forno industrial

A modelação descrita na secção 3.4.1 teve como objetivo a simulação do modelo numérico de um forno de dimensão industrial. Nesta, estudaram-se os históricos térmicos da carga durante um ciclo térmico típico.

### 4.4.1 Resultados e discussão

A medição experimental da potência durante um ciclo térmico típico é descrita segundo a figura 39, onde se apresenta o gráfico da variação da potência durante o ciclo térmico,

bem como a variação de temperatura obtida pelos termopares instalados do forno, durante o mesmo.

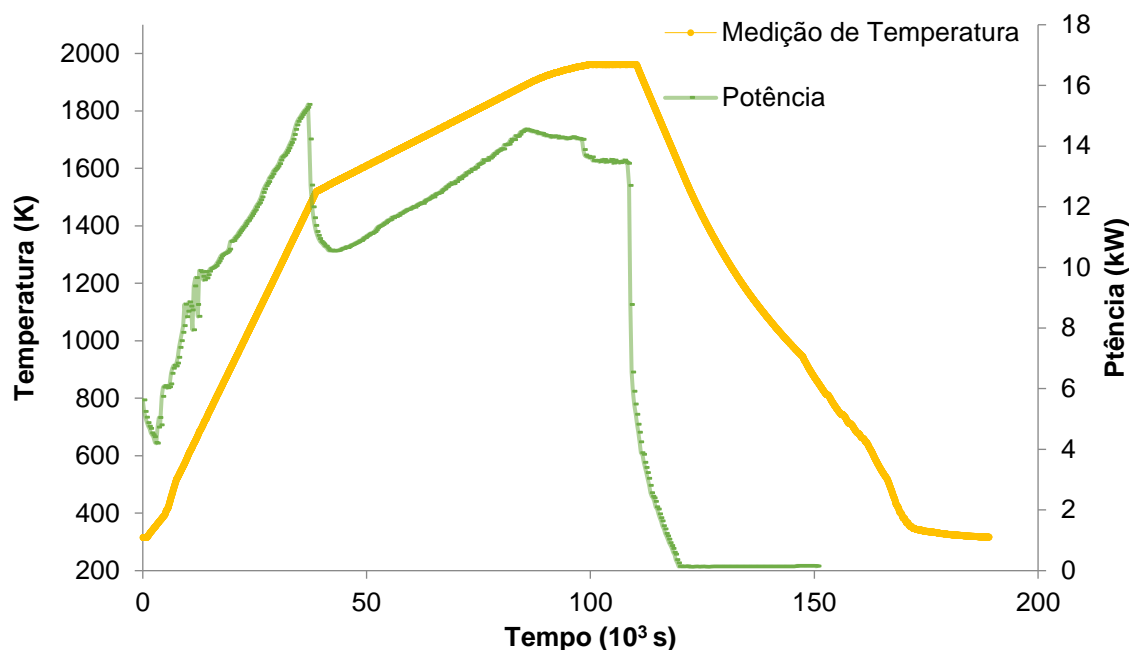


Figura 39– Curva experimental da medição de potência e temperaturas obtidas.

O ciclo térmico, aqui composto por duas fases, possui uma mais rápida outra mais lenta. No entanto, pela análise da Figura 39 pode verificar-se que a curva de potência acompanha o ciclo térmico até cerca de 3,33 horas depois de se iniciar o arrefecimento. É ainda notório que o arrefecimento é controlado por ação da potência, entre os valores de 1935 K e 1595 K, sendo, no entanto, a temperaturas mais baixas, apenas regido pela capacidade de dissipação térmica do forno. Na tabela 12 apresentam-se as taxas de arrefecimento entre as duas regiões identificadas.

Tabela 12–Taxas de arrefecimento de zonas controladas por ação de potência e por ação dissipativa.

	Ação da potência	Ação dissipativa
Taxa de arrefecimento (°C/min)	2,2	1,9

A análise estatística, baseada na média ponderada das taxas de arrefecimento de minuto a minuto, resulta numa diferença entre regiões de 0,33 °C/min. O resultado demonstra que o arrefecimento do forno é controlado em todo o ciclo térmico. No entanto, a representatividade do arrefecimento segundo a curva descrita na figura 39, reflete-se apenas na temperatura lida pelo termopar do forno em cada instante. Deve,

contudo, mencionar-se, que tendo em conta o atrás referido, tal pode não representar homogeneidade térmica em toda carga.

A figura 40 representa as curvas de temperatura gerais de todas as posições medidas na carga durante a simulação levada a efeito. De referir que o estudo numérico do forno foi conduzido utilizando apenas um quarto do forno, pelas razões já mencionadas anteriormente

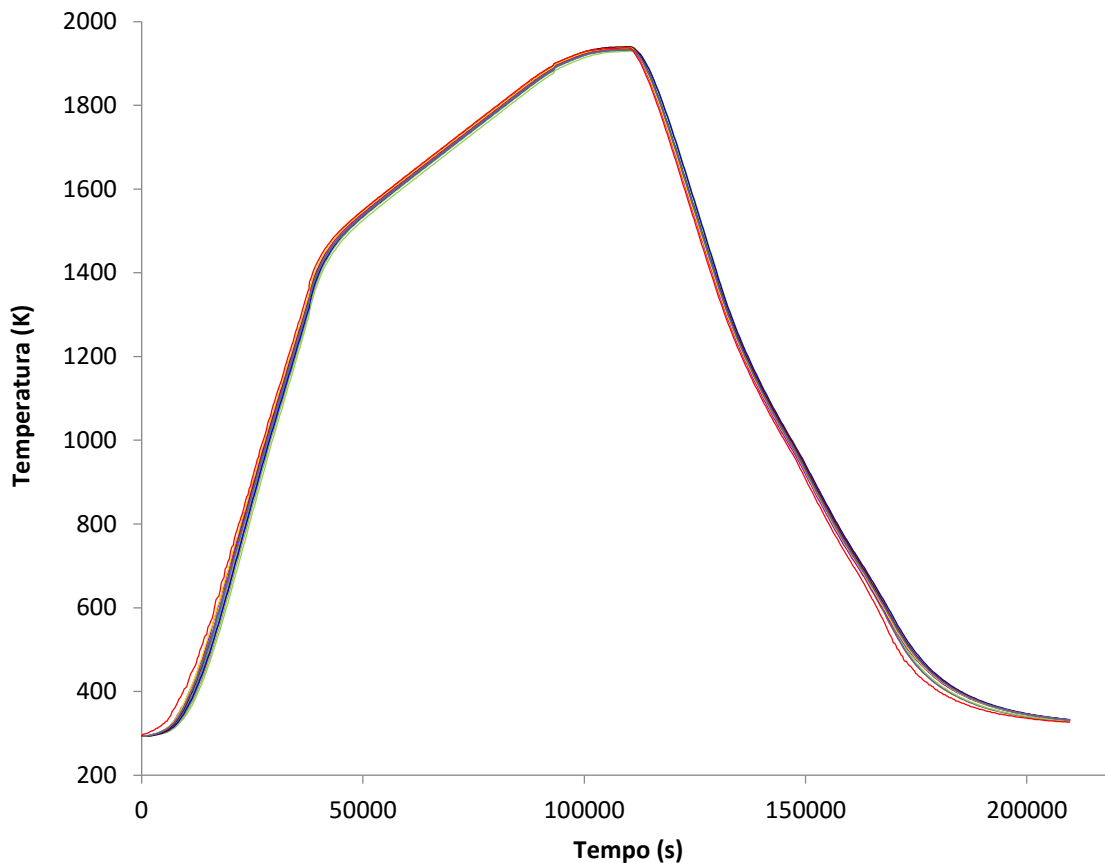


Figura 40– Curva total de ciclo térmico industrial, historial térmico da carga.

Pela análise da figura 40 pode constatar-se que, no que concerne as taxas quer de aquecimento, quer de arrefecimento, as mesmas, são relativamente constantes durante o processo. Deve, contudo, mencionar-se um atraso expectável entre a temperatura do fluido (representada no gráfico a vermelho) das restantes temperaturas, que representam pontos no interior da carga (meio sólido) em diferentes localizações do forno. No entanto, e dado que a zona de interesse durante a sinterização destes materiais assume uma importância extrema entre 800 °C e 1200 °C (processos de transformação de fase), apresenta-se, na figura 41, o mesmo gráfico neste intervalo de temperaturas. Pela análise da figura 41, torna-se evidente que, nos diferentes planos

analisados, a carga se encontra a diferentes temperaturas no mesmo instante de tempo.

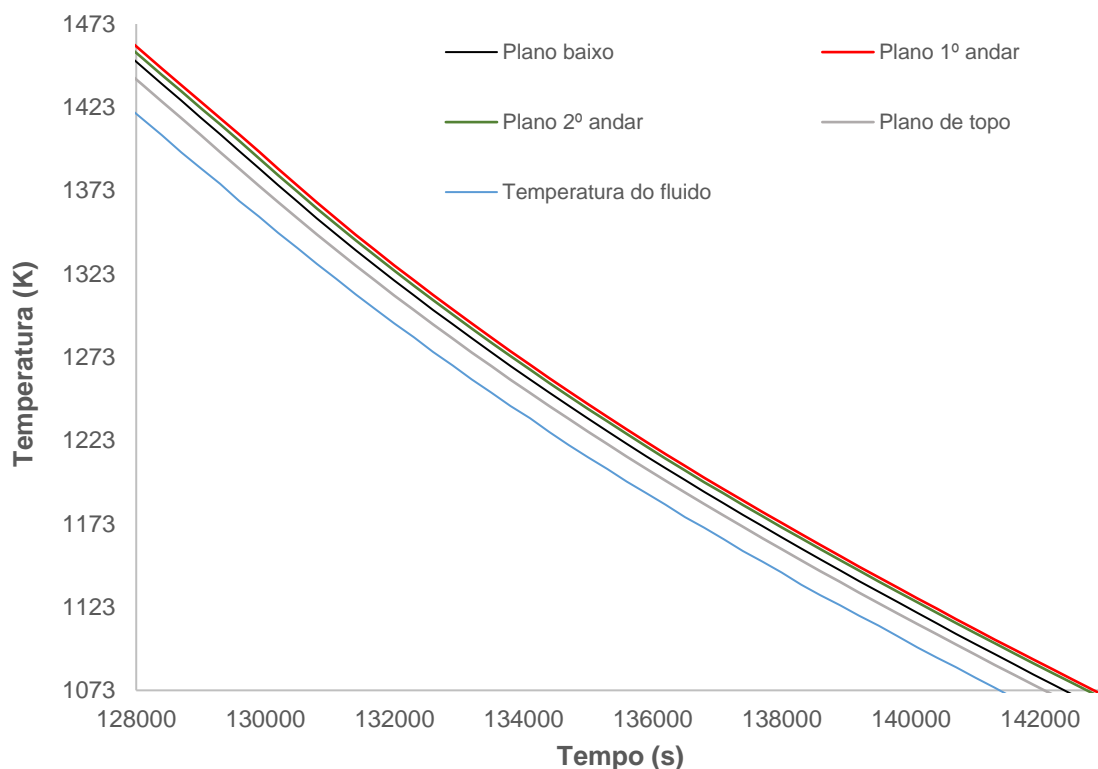


Figura 41– Zoom do comportamento térmico da carga entre gamas de temperatura de interesse.

Nesta análise os planos descritos como 1º e 2º andar, posições mais centrais no forno, chegam mesmo a apresentar um atraso de cerca de 20 °C. Na tabela 13, apresenta-se uma análise quantitativa da distribuição térmica observada nas diferentes posições da carga, analisadas.

Tabela 13– Valores médios de temperatura entre diferentes posições na carga e a temperatura do ar da camara.

	Plano de baixo	Plano 1º andar	Plano 2º andar	Plano de topo
$\Delta T$ médio	8,2	17,2	14,5	0,6

Como forma de correlacionar a diferença de temperatura das diferentes posições da carga no forno com o ciclo imposto, a evolução das diferenças térmicas entre planos verticais do forno e a temperatura registada pelo termopar, é apresentada na figura 42.

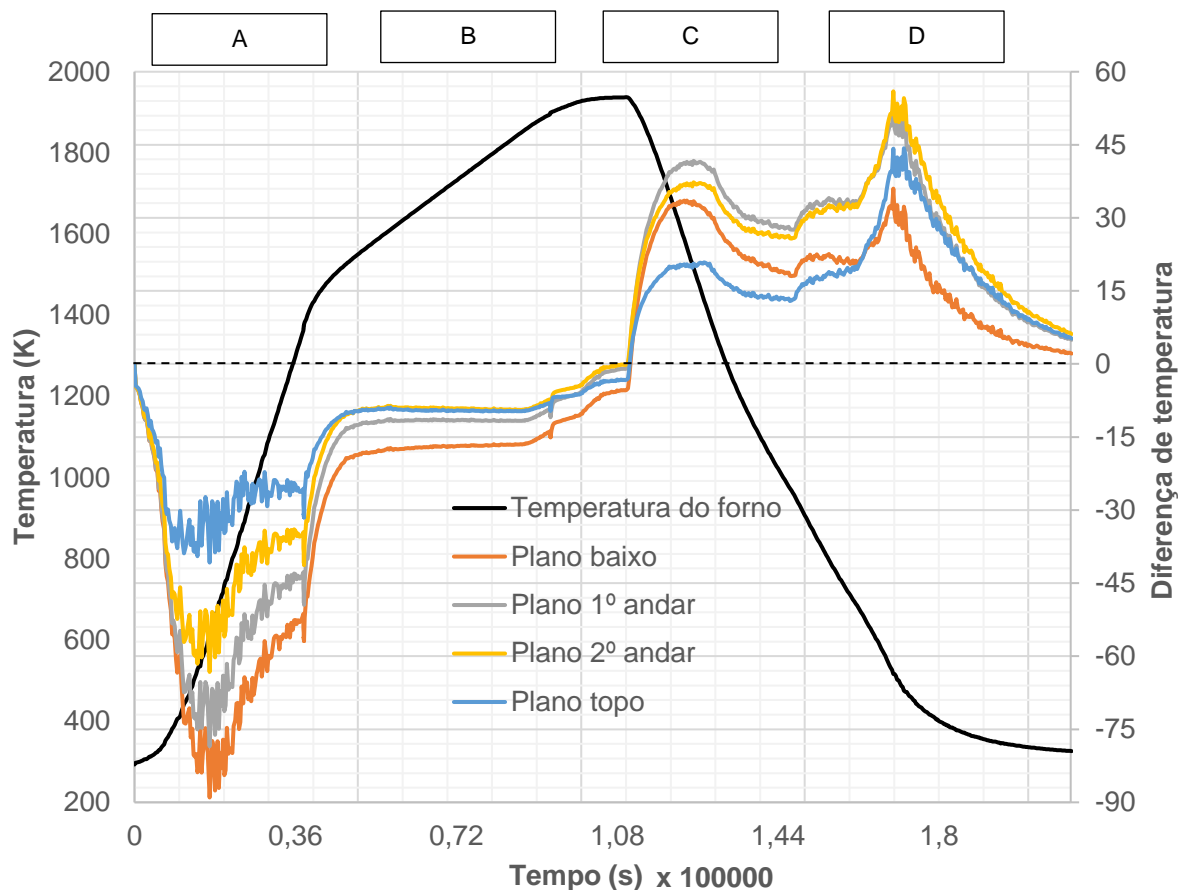


Figura 42– Diferença de temperatura entre planos do forno e a curva registada pelo controlo.

A curva de potência obtida experimentalmente descreve no forno um ciclo térmico de aquecimento rápido em fase inicial (até cerca de 600 °C) e uma taxa de aquecimento lenta ( $\approx 0,5$  °C/min) entre 600 °C e o patamar de aproximadamente 1600 °C. Na verdade, e segundo os resultados presentes na figura 42 pode observar-se que o aquecimento lento entre estas temperaturas favorece a homogeneização térmica em toda a carga, sendo que esta difere entre ela de 5 °C. Uma homogeneização total poderia ser conseguida com um patamar de temperatura superior ou de maior duração. As zonas destacadas pela figura 42 de A a D distinguem fases diferentes do ciclo térmico, ainda que do ponto de vista da otimização do material não seja o desejado, este serve de estudo da influência de diferentes processos térmicos na temperatura da carga e na sua variação com a temperatura da câmara. Na secção A o forno está sob aquecimento rápido o que leva a que exista uma diferença negativa entre a temperatura da carga nos diferentes planos e a temperatura média da câmara. Esta, tende para 0 durante a fase B de aquecimento muito lento, sendo que na secção entre B e C apresenta-se o mínimo de diferença térmica entre as várias posições do forno. No final do patamar existe uma diferença térmica entre a carga e o fluido máxima de 5 °C, sendo



que esta não é homogénea em todos os planos. As curvas de diferenças térmicas, quando representadas tal como na figura 42, demonstram que variações bruscas nas condições de temperatura da câmara não são seguidas de forma imediata pela carga. A zona D de arrefecimento é composta por um pico de diferença de temperatura, que posteriormente diminui, este deve-se à técnica de arrefecimento do forno que atua sob um caudal de ar a temperatura ambiente em contato com as paredes externas da câmara.

Graficamente os campos térmicos podem ser representados através da figura 43.

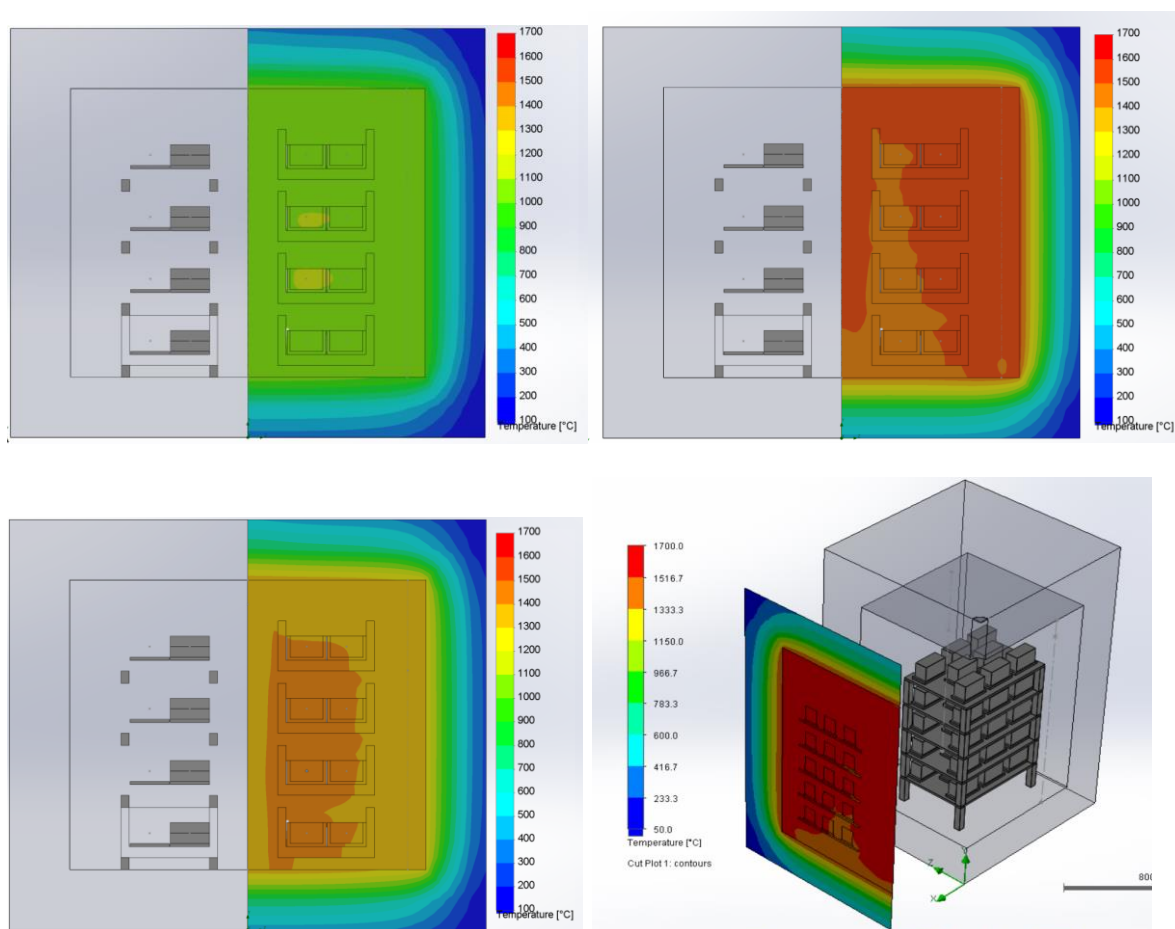


Figura 43– Visualização gráfica dos conteúdos apresentados previamente, campos térmicos do forno durante o arrefecimento.

As imagens anteriores mostram, de forma qualitativa, a distribuição de temperaturas dentro da câmara do forno.

## 4.5 Avaliação crítica global

O sistema térmico descrito pelo modelo numérico utilizado num forno de dimensão industrial tem como objetivo perceber como este se comporta, quer em regime de aquecimento quer em regime de arrefecimento. Os resultados anteriores mostram que, em geral, as taxas de aquecimento e arrefecimento impostas pelo utilizador são efetivamente cumpridas, podendo este fato verificar-se através do declive das retas das figuras 40 e 41. No entanto, é de admitir um atraso em algumas zonas devido à inércia térmica da carga. Este atraso faz com que, no início do arrefecimento, a carga mantenha uma diferença entre 15 a 45 graus entre a temperatura do ar da câmara (leitura do termopar) e o seu interior. Esta situação decorre principalmente da inexistência de convecção forçada ou regimes turbulentos de escoamento. Em comparação com fornos de gás, por exemplo, que a literatura aponta como sendo mais eficientes em termos de homogeneização térmica do forno. Foi ainda efetuada uma pesquisa sobre o desenvolvimento de métodos de introdução de turbulência em forno elétricos, no entanto foram difíceis de encontrar resultados comprovados que pudessem ser utilizados sem a alteração total das paredes do forno. A adição de ventilação no interior da câmara carece de aquecimento do ar para que este não altere a temperatura de controlo ou quebre as resistências por choque térmico. Foi também verificado que, ao avaliar os campos térmicos do sistema forno-carga, seria proveitoso deslocar a carga para as zonas mais próximas das paredes e das resistências. Deste modo, para se comprovar esta teoria, efetuaram-se dois estudos que introduziam variações, quer na geometria da carga quer na disposição da mesma, apresentando-se e discutindo-se, os mesmos, enquanto propostas alternativas, de seguida.

## 4.6 Proposta de alterações ao processo

Num sistema térmico onde esteja em causa o aquecimento ou o arrefecimento de uma massa, não deve ser ignorado o conceito de inércia térmica. Esta relaciona a capacidade de armazenamento de energia com as propriedades dos materiais nomeadamente densidade, calor específico e condutividade térmica sendo esta relação descrita de forma simples pela equação (48).

$$I = \sqrt{\rho * C_p * k} \quad \text{eq (48)}$$

No sistema descrito, neste estudo, são utilizados materiais densos e por sua vez pesados, deste modo, numa primeira análise, a redução da massa introduzida no forno deve melhorar a capacidade de transferência de calor entre o meio e os tubos. No entanto, a alteração da geometria não se deve apenas à diminuição da massa. Num forno elétrico a transferência de calor é dominada pelo efeito da radiação o que significa que qualquer superfície de emissividade alta, que seja um impedimento à transferência de calor é considerada um escudo térmico, desta forma, outra sugestão passa pela alteração das estruturas de suporte da carga dentro da câmara. A solução global proposta e modelada é apresentada na figura 43. Os resultados das alterações propostas podem ser avaliados pela análise das figuras 44 e 45.

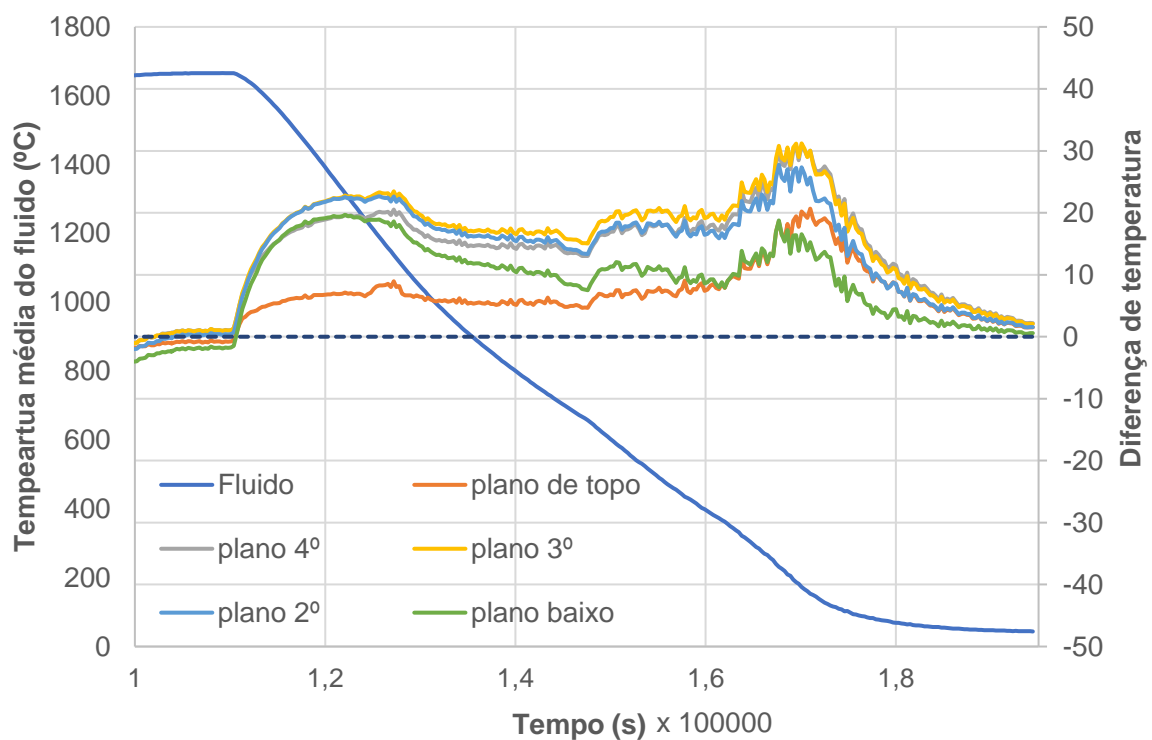


Figura 44– Alteração do posicionamento da carga e da estrutura da mesma.

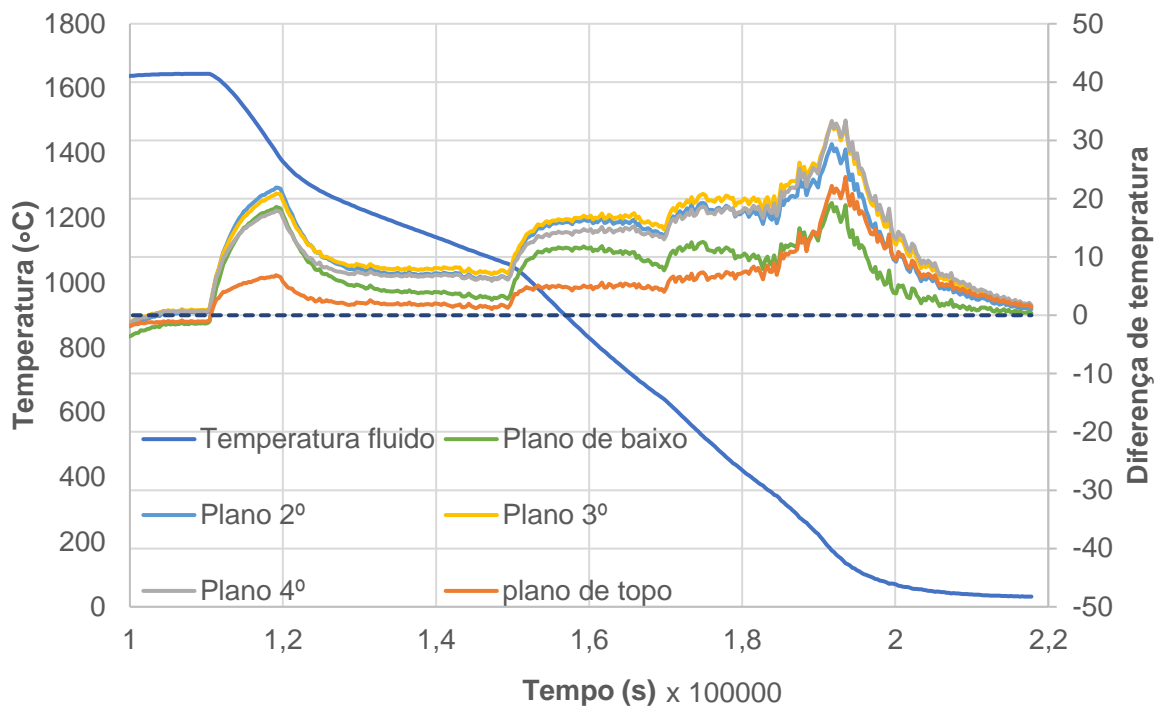


Figura 45– Alterações no posicionamento das alterações anteriores, com a adição de uma curva de arrefecimento lento.

A análise das figuras 44 e 45 permitem verificar que, as alterações propostas no que concerne a disposição da carga bem como a introdução das estruturas de suporte que beneficiam a transferência de calor dentro do forno, se induzem uma melhor homogeneidade térmica durante o ciclo térmico, nos diferentes pontos da carga analisados.

Esta poderá constituir uma solução. No entanto, sugere-se também o estudo da utilização de um modelo com introdução de convecção forçada, de modo a que o regime de escoamento turbulento possa favorecer a homogeneidade térmica. Reconhece-se contudo que a introdução de convecção forçada num forno elétrico para alta temperatura depara com limitações sérias ao nível da disponibilidade técnica de equipamentos para esse efeito. Do mesmo modo, decisões de investimento substanciais precisam de uma fundamentação muito cuidadosa, ultrapassando claramente os limites da informação decorrente deste trabalho.

## 5 Caracterização de alguns materiais

Numa lógica de treino no estudo de eletrólitos para sensores de oxigénio foram estudados dois métodos, um de caracterização de fases (combinando análise dilatométrica e DRX) e outro de caracterização elétrica. Esta secção é dedicada a estes resultados e sua discussão.

### 5.1 Medição da razão entre condutividade eletrónica e iónica (A)

A medição da razão entre condutividade eletrónica e iónica a uma pressão de referência (o antes apresentado parâmetro A) teve por base uma curva que relaciona tensão (V) com tempo (t). Em condições normais de funcionamento uma medição leva alguns segundos (3 a 10 s) sendo que os momentos iniciais servem para estabilização do sinal. A figura 46 descreve o gráfico resultante de uma das medições efetuadas a 1200 °C, atingindo-se um sinal de cerca de 1,18 V durante cerca de 3 s. A Tabela 14 inclui os resultados obtidos para o cálculo de A numa amostra de Mg-PSZ nestas condições.

Tabela 14 Valor da razão entre a condutividade eletrónica e condutividade iónica a 1200 °C.[2]

Amostra	Tensão (V)	A
1	1,18	$6,1 \times 10^{-5}$
Ref.1	1,20	$5,2 \times 10^{-5}$
Ref.2	1,22	$4,5 \times 10^{-5}$
Ref.3	1,24	$3,8 \times 10^{-5}$

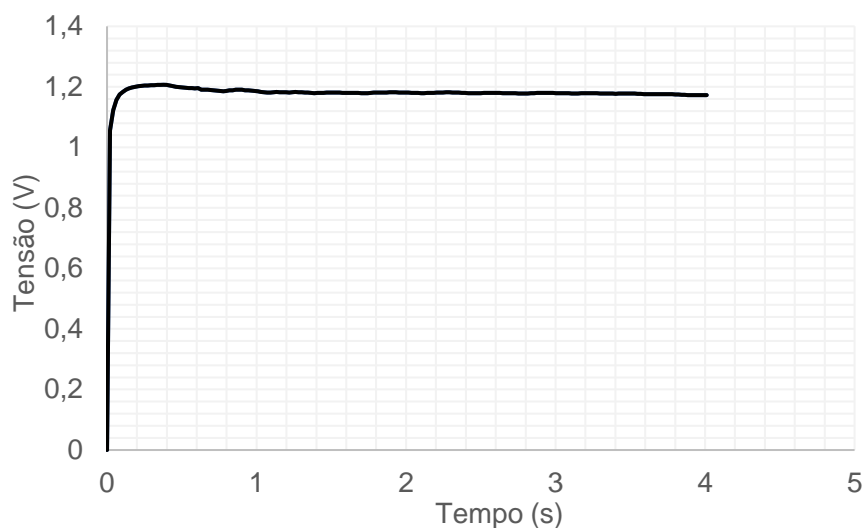


Figura 46– Medição da tensão no sensor ao longo do tempo para determinação do valor de A da Mg-PSZ da amostra 1 (1200 °C).

Para algumas amostras o sinal mostrou características flutuantes. A natureza dos resultados levou a que a análise dos mesmos fosse efetuada com base numa linha de tendência. A figura 47 mostra os resultados obtidos a 1200 °C para as várias amostras elaboradas.

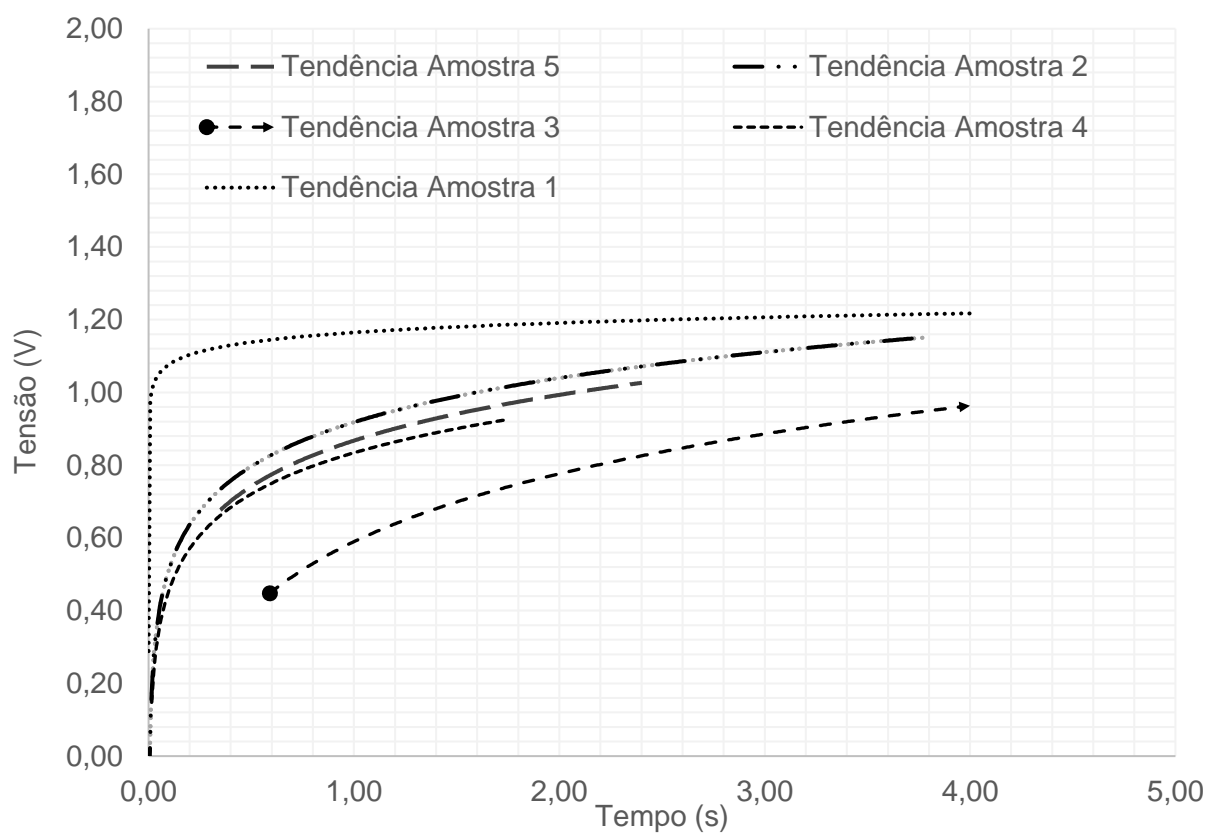


Figura 47– Medição da tensão ao longo do tempo para várias amostras (1200 °C).

## 5.2 Quantificação de fases

Tal como já foi descrito a utilização de ensaios térmicos dilatométricos pode ter como objetivo avaliar a potencial resistência ao choque térmico destes materiais, sendo que esta está intrinsecamente relacionada com as microestruturas e as fases presentes nas amostras. A análise das curvas dilatométricas pode também constituir uma forma alternativa de avaliação da reprodutibilidade em composição de fases e arranjos microestruturais.

A figura 48 apresenta os gráficos de três ensaios dilatométricos de uma zircónia parcialmente estabilizada com magnésio, usados neste estágio como instrumentos de trabalho.

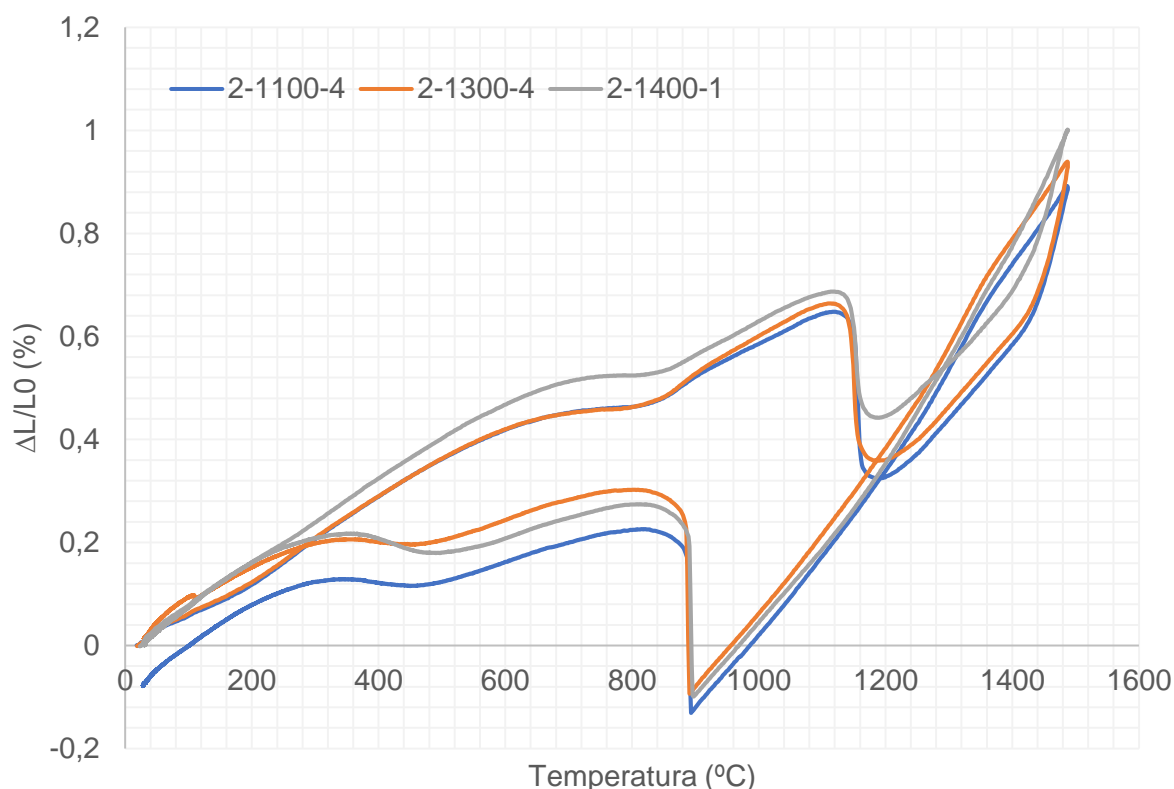


Figura 48 – Análises térmicas dilatométricas de três amostras cujo ciclo passou por arrefecimento de 2 graus por minuto, interrompido por um patamar isotérmico, tendo-se variado o tempo de patamar e a temperatura do mesmo.

Da análise da figura 48 é possível evidenciar que os máximos de expansão térmica não ultrapassam o valor de 1 % até cerca de 1500 °C. Além desta observação, os resultados são globalmente muito parecidos, sugerindo uma condição moderadamente diferenciada para as diferentes amostras. Alguma irregularidade nas curvas a baixa

temperatura (abaixo dos 200 °C) permite também admitir ligeira imprecisão nas medições na condição inicial de aquecimento.

Através do método antes descrito é possível realizar a quantificação de fases tetragonal e monoclinica, já que se presume que a fase cúbica presente nas amostras moídas existe exatamente na mesma percentagem nas amostras sinterizadas (tubos). Os resultados destas análises e cálculos encontram-se apresentados nas Tabelas 15 e 16.[2]

Tabela 15– Resultados de quantificação de fases por combinação de DRX de pós e DIL de amostras sinterizadas.

	2-1100-4		2-1300-1		2-1400-1	
	Fração volúmica (%)	Fração mássica (%)	Fração volúmica (%)	Fração mássica (%)	Fração volúmica (%)	Fração mássica (%)
<b>Monoclínica</b>	35,1	34,4	29,0	28,4	6,4	6,2
<b>Tetragonal</b>	44,4	45,8	43,8	45,8	64,7	65,9
<b>Cúbica</b>	20,4	19,9	27,2	26,5	28,9	27,9

Tabela 16– Resultados de quantificação de fases de amostras sinterizadas, obtidos por DRX de pós e DIL (COMB) ou só por DRX de amostras densas (frações mássicas expressas em %).

		2-1100-4		2-1300-1		2-1400-1	
		COMB	DRX	COMB	DRX	COMB	DRX
		<b>Teor de fases (%p/p)</b>	Monoclínica	34,4	27,1	29,0	30,8
	Tetragonal	45,8	60,3	43,8	48,4	64,7	46,0
	Cúbica	19,9	12,6	27,2	20,8	28,9	21,4

A análise dos valores obtidos, segundo os dois métodos, apresenta um aparente maior teor de fase tetragonal para todos os patamares, sendo muito acentuado para o tratamento a 1100 °C, com subestimação do teor em fase cúbica. As diferenças entre os valores de fase monoclinica, obtidas seguindo os dois tipos de análises, são pequenas em dois casos (patamares a temperaturas mais baixas), mas substanciais para o patamar a 1400 °C. Confirma-se a possibilidade de sobrestimar o teor em fase



monoclínica nas análises por DRX, o que se entende por esta análise incidir principalmente sobre a superfície das amostras, onde as partículas de fase monoclínica se encontram menos estrangidas em termos de formação a partir da fase tetragonal com expansão.

Através dos resultados apresentados pode observar-se que, na realidade, existem diferenças entre quantificação de fases pelas duas técnicas, sendo espectável que a utilização da dilatométrica em conjunção com a DRX de pós, apresente resultados mais realísticos uma vez que efetivamente se avalia o comportamento total do material.

A utilização de estágios isotérmicos intermédios durante o ciclo térmico industrial é à priori um desafio. Por se tratar de cargas de grande massa térmica e volume induz-se neste sistema a capacidade de reter energia, conceito descrito por inércia térmica. Mesmo que seja retirada a fonte de calor durante o arrefecimento, a carga comporta-se como fonte de calor com base na energia acumulada durante o processo de aquecimento. Para que seja possível realizar estágios de temperatura eficazes, estes poderão ter de ser mais longos, sem garantia de que toda a carga sofra a mesma experiência térmica.



## 6 Conclusões

O objetivo definido passou pelo desenvolvimento de uma metodologia que fosse capaz de evidenciar de forma clara a existência de diferenças térmicas dentro de um forno de dimensão industrial. Para tal foram conduzidos ensaios laboratoriais e medições de temperatura a uma escala reduzida, juntamente com o desenvolvimento de um modelo numérico que fosse capaz de simular o ambiente observado experimentalmente. Todo o desenvolvimento em escalas mais reduzidas foi posteriormente transposto para a dimensão industrial sendo que, neste caso, devido à natureza de múltipla escala do problema, foi necessário recorrer a técnicas de homogeneização de escala. Estas, passam por substituir geometrias complexas por geometrias simples com representatividade ao nível das propriedades da carga. O modelo de homogeneização desenvolvido permitiu, deste modo, integrar no modelo do forno tipo industrial, uma carga definida por uma geometria simplificada representada por propriedades termofísicas globais dependentes da temperatura, a que se designou de modelo de condutividade efetiva. De notar, que o modelo mencionado foi desenvolvido tendo por base a literatura e foi validado por comparação com dados obtidos a partir de uma simulação de uma geometria complexa.

Através da modelação e simulação do forno tipo industrial, por recurso a ferramentas computacionais de *CFD*, verificou-se a existência de perfis de temperatura dentro da câmara do forno e que estes variam ao longo do ciclo térmico. Esta realidade é mais notória em algumas posições da carga. No entanto, tanto a forma como o próprio sistema de posicionamento da carga têm um papel importante na dinâmica de escoamento dentro do forno e, por inerência nos fenómenos de transporte de calor, influenciando sobremaneira a homogeneização térmica. A dependência desta tipologia de sistema com a massa total nele inserida, demonstra que um forno com menor carga tem mais facilidade de homogeneização térmica, no entanto estratégias de posicionamento podem ser aplicadas diminuindo tanto quanto possível este efeito.

Num processo de aquecimento/arrefecimento não devem ser introduzidos escudos térmicos ou barreiras à propagação do calor, a título de exemplo uma parede branca entre peças a aquecer e a fonte de calor, é normalmente um escudo térmico impedindo que esta aqueça e arrefeça na mesma medida do que a carga.

A sensibilidade do material a uma curva térmica programada pode influenciar quer as propriedades elétricas quer as propriedades térmicas do material. Esta realidade pode ser acompanhada por ensaios dilatométricos, um dos meios de caracterização mais frequentes e acessíveis em ambiente industrial.

Foi possível realizar medições de propriedades elétricas (em particular da razão entre condutividade eletrónica e iónica) com recurso a meios básicos de instrumentação, ficando assim em aberto a possibilidade de usar também esta técnica numa lógica de estudo das relações entre percursos térmicos, microestruturas, composições de fases e propriedades.

Como forma de otimizar a homogeneidade de percursos térmicos podem ser abordadas várias vias, incluindo a afinação da composição, do ciclo de cozedura, da disposição da carga e da utilização da capacidade do forno. Numa lógica mais extrema pode-se encarar ainda a alteração do forno, introduzindo regimes de alta turbulência, homogeneizando, deste modo, a câmara do forno. Patamares de temperatura isotérmicos durante o arrefecimento podem garantir convergência acrescida entre as propriedades das unidades de uma carga.

## 7 Propostas de trabalho futuro.

Neste trabalho foi demonstrado que um forno industrial com as características estudadas não apresenta capacidade de arrefecimento superior a 2°C/min. Para se conseguir este resultado deveriam ser introduzidas modificações que possam, além de aumentar o regime de turbulência do escoamento da câmara, aumentar também a capacidade de arrefecimento da mesma. Para tal, e de acordo com alguma pesquisa efetuada, apresentam-se de seguida algumas considerações.

1– Devido à influência do ciclo térmico deveria ser caracterizado o efeito de diferentes curvas térmicas nas propriedades termomecânicas do material tendo sempre em consideração que patamares isotérmicos são passíveis de originar um grau de homogeneização acrescido.

2– O escoamento na câmara de um forno é essencial do ponto de vista da homogeneização térmica. Desta forma deveria ser estudada a possibilidade da introdução de mecanismos que possam aumentar a turbulência dentro da câmara de um forno.

3– Uma vez que a capacidade do arrefecimento é conferida, em grande parte, pela espessura e condutividade das paredes externas deveria de ser estudada a influência da alteração das paredes do forno e da sua influência na velocidade de arrefecimento do forno.

4– Ficam por estudar as consequências de várias e diferentes disposições de carga e de materiais envolvidos no empilhamento da carga, de forma a encontrar um modelo otimizado para as condições de sinterização e arrefecimento.

5 - Numa lógica de materiais fica por estudar o eventual papel de efeitos composicionais na cinética de transformações de fases, como alternativa potencialmente eficaz de aumentar a homogeneidade de cargas.

6 - Fica por concluir um trabalho sistemático de análise de materiais com diferentes características e suas consequências nos resultados que podem ser obtidos por técnicas e instrumentos de uso acessível a nível industrial.



## Referências Bibliográficas

- [1] Nagata, K. and Goto, K.S. (1991) Recent development and future of chemical sensors for high temperature use. *Materials Science and Engineering*. 146.
- [2] Rondão, A.I.B.L. (2018) Papel do eletrólito e elétrodos na performance de sensores de oxigénio, Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro, 2018.
- [3] Rondão, A.I.B., Muccillo, E.N.S., Muccillo, R., and Marques, F.M.B. (2017) On the electrochemical properties of Mg-PSZ: an overview. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1091–1113.
- [4] Kelly, J.R. and Denry, I. (2008) Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview. *Dental Materials*. 24(3), 289–298.
- [5] Holz, L.I.V. (2017) Zircónia estabilizada com ítria com coloração bege. Tese de Mestrado, Universidade Aveiro.
- [6] Whitney, E.D. (1965) Kinetics and mechanism of the transition of metastable tetragonal to monoclinic zirconia. *Transactions of the Faraday Society*. 61(61), 1991.
- [7] Jiang, L., Guo, S., Qiao, M., Zhang, M., and Ding, W. (2017) Study on the structure and mechanical properties of magnesia partially stabilized zirconia during cyclic heating and cooling. *Materials Letters*. 194 26–29.
- [8] Zhang, Y.X. and Wang, B.L. (2013) Thermal shock resistance analysis of a semi-infinite ceramic foam. *International Journal of Engineering Science*. 62 22–30.
- [9] Liu, Q. (1999) Study on thermal expansion and thermal shock resistance of MgO-PSZ. *Solid State Ionics*. 121(1–4), 61–65.
- [10] Jung, H., Oh, Y., and Lee, H. (1988) Effect of thermal aging on mechanical and electrical properties of the MgO-partially stabilized zirconia bodies. *Journal de Physique Colloques*. 49 C5-611-C5-616.
- [11] Brailsford, a. D., Yussouff, M., and Logothetis, E.M. (1997) A first-principles model of the zirconia oxygen sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 44 (1–

- 3), 321–326.
- [12] Liu, T., Zhang, X., Yuan, L., and Yu, J. (2015) A review of high-temperature electrochemical sensors based on stabilized zirconia. *Solid State Ionics*. 283 91–102.
- [13] Muccillo, R., Muccillo, E.N.S., and Saito, N.H. (1998) Thermal shock behavior of ZrO<sub>2</sub>:MgO solid electrolytes. *Materials Letters*. 34 (3–6), 128–132.
- [14] Gokhale, S., Ravi, M.R., Dhar, P.L., and Kaushik, S.C., Simulation of ceramic furnaces using one-dimensional model of heat transfer – Part I: Model development and validation.
- [15] Saidur, R., Hossain, M.S., Islam, M.R., Fayaz, H., and Mohammed, H.A. (2011) A review on kiln system modeling. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 15 (5), 2487–2500.
- [16] Rondão, A.I.B., Soares, M.R., Tobaldi, D.M., Ferreira, A., Labrincha, J.A., and Marques, F.M.B. (2018) A combined structural, microstructural and dilatometric analysis of MgPSZ. *Journal of the European Ceramic Society*. 38 (4), 1769–1777.
- [17] Dassaults, S. (2012) SolidWorks Flow Simulation 2012 Technical Reference. .
- [18] Fábio Alves (2014) Análise e Otimização do Processo Fused Filament Fabrication, Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, 2014.
- [19] Bejan, A. (2003) Forced Convection : Internal Flows. *Heat Transfer Handbook*. 395–438.
- [20] Moyne, C. and Amaral Souto, H.P. (2014) Multi-scale approach for conduction heat transfer: One- and two-equation models: Part 1: Theory. *Computational and Applied Mathematics*. 33 (1), 257–274.
- [21] Laschet, G. (2002) Homogenization of the thermal properties of transpiration cooled multi-layer plates. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*. 191 (41–42), 4535–4554.
- [22] Song, Y.S. and Youn, J.R. (2006) Evaluation of effective thermal conductivity for carbon nanotube/polymer composites using control volume finite element method.



*Carbon*. 44 (4), 710–717.

- [23] Kang, J. and Rong, Y. (2006) Modeling and simulation of load heating in heat treatment furnaces. *Journal of Materials Processing Technology*. 174 (1–3), 109–114.
- [24] Jaluria, Y. (2017) Multiscale modeling in thermal materials processing. *Applied Thermal Engineering*. 111 1574–1580.
- [25] Soh, G.Y., Yeoh, G.H., and Timchenko, V. (2017) A CFD model for the coupling of multiphase, multicomponent and mass transfer physics for micro-scale simulations. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 113 922–934.
- [26] Yongxiang YANG, Reinier A. de JONG, M.A.R. (2005) Use of Cfd To Predict the Performance of a Heat Treatment Furnace. *Fourth International Conference on CFD in the Oil and Gas, Metallurgical and Process Industries*. (June).
- [27] Chen, L., Chen, Y., Huang, K., and Liu, S. (2016) Investigation of effective thermal conductivity for pebble beds by one-way coupled CFD-DEM method for CFETR WCCB. *Fusion Engineering and Design*. 106 1–8.
- [28] Haymes, R., Davidy, A., and Gal, E. (2018) Practical Thermal Multi-Scale Analysis for Composite Materials–Mechanical-Orientated Approach. *Heat Transfer Engineering*. 39 (11), 998–1010.
- [29] Engineering Toolbox. Disponível em: <https://www.engineeringtoolbox.com/>
- [30] Feng, J., Ren, X., Wang, X., Zhou, R., and Pan, W. (2012) Thermal conductivity of ytterbia-stabilized zirconia. *Scripta Materialia*. 66 (1), 41–44.