

Condutividade térmica e sua correlação com a temperatura e a massa específica volumétrica de materiais refratários sílico-aluminosos e aluminosos

(Correlation between thermal conductivity, temperature and bulk density for fireclay and alumina refractories)

M. M. Akiyoshi, A. P. da Silva, M. G. da Silva, V. C. Pandolfelli

Universidade Federal de S. Carlos, DEMA

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

pmmak@iris.ufscar.br ou vicpando@power.ufscar.br

Resumo

Neste trabalho foram estudadas as correlações existentes entre a condutividade térmica e as características físicas de materiais refratários comerciais com massa específica volumétrica na faixa entre 0,55 g/cm³ e 3,14 g/cm³ e porosidade total compreendida entre 15% e 81%. É apresentado e discutido um modelo empírico que correlaciona a condutividade térmica como função da massa específica volumétrica, fornecendo assim uma forma rápida para estimar a condutividade térmica de materiais refratários em função da temperatura (dentro da faixa de variação de teor de alumina, massa específica e porosidade empregados neste trabalho). Tal correlação é possível conhecendo-se apenas a massa específica volumétrica que é comumente avaliada no controle de qualidade durante a produção de refratários. Análises estatísticas são apresentadas para a validação do modelo proposto.

Palavras-chave: materiais refratários, condutividade térmica.

Abstract

Thermal conductivity was correlated to the properties of commercial refractory materials with bulk densities in the range of 0.55 g/cm³ and 3.14 g/cm³ and the total porosity between 15% and 81%. An empirical model correlating the thermal conductivity as a function of bulk density and temperature is presented and discussed. The proposed model provides a very fast route to estimate the thermal conductivity of refractories within the variation range of alumina content, bulk density and total porosity employed in this work. In order to apply the model, the only required property is the bulk density, which is commonly evaluated by the quality control during refractory production. Statistical analysis are employed to validate the proposed empirical model.

Keywords: refractory materials, thermal conductivity.

INTRODUÇÃO

A condutividade térmica é uma das principais variáveis envolvidas no projeto e otimização de revestimentos refratários, sendo necessária na determinação das taxas de aquecimento e resfriamento admissíveis e do perfil de temperaturas resultante durante a operação. Além disso, a crescente utilização de técnicas de simulação computacional tem impulsionado a busca por propriedades térmicas e mecânicas em função da temperatura para “alimentar” estes programas, uma vez que a precisão das simulações está diretamente relacionada com a qualidade das propriedades empregadas nos modelos.

Seria ideal que as técnicas de medida possibilitassem a determinação pontual da propriedade, ou seja, na temperatura de ensaio. Além disso, como a maioria dos materiais refratários apresenta microestrutura grosseira (tamanho máximo de agregado entre 4 e 8 mm), é necessário que sejam utilizados corpos de prova de dimensões realistas.

Dentre as várias técnicas disponíveis para a avaliação da condutividade térmica de materiais refratários, neste trabalho, optou-se pela técnica de fio quente paralelo [1], uma vez que esta emprega corpos de prova de dimensões representativas (230 x 114 x 64 mm³) e um pequeno gradiente térmico, o que permite uma medida pontual.

Existem diversos trabalhos na literatura que correlacionaram a condutividade térmica com a massa específica geométrica (ρ_g). Uma relação linear foi encontrada entre a condutividade térmica determinada pelo método calorimétrico e a massa específica geométrica (0,48 g/cm³ $\leq \rho_g \leq$ 0,77 g/cm³) de refratários isolantes comerciais [2]. Utilizando também um equipamento calorimétrico, foi mostrado que um polinômio do terceiro grau ajustava adequadamente os dados experimentais de condutividade térmica em função da massa específica geométrica de refratários monolíticos secos (1,97 g/cm³ $\leq \rho_g \leq$ 2,56 g/cm³) [3]. Empregando o método calorimétrico, a técnica de fio quente é um método comparativo no estudo de refratários monolíticos comerciais, a

massa específica geométrica ($0,5 \text{ g/cm}^3 \leq \rho_g \leq 3,45 \text{ g/cm}^3$) foi correlacionada com a condutividade térmica através de uma relação exponencial [4]. Esta relação exponencial também foi obtida [5, 6] para refratários comerciais.

Em todos esses trabalhos, a condutividade térmica foi apresentada como uma função da massa específica geométrica para cada uma das temperaturas de ensaio. Diferentemente, neste trabalho, além de confirmar a correlação exponencial existente entre a condutividade térmica e a massa específica geométrica (ρ_g) apresentada na literatura, buscou-se uma generalização através do desenvolvimento de um modelo empírico para correlacionar simultaneamente a condutividade térmica com a massa específica volumétrica (ρ_v) e a temperatura. Optou-se pela utilização de ρ_v ao invés de ρ_g devido à maior precisão do volume obtido por imersão em água.

Tal relação pode fornecer uma forma rápida e precisa para estimar a condutividade térmica de materiais refratários em função da temperatura (dentro da faixa de teor de alumina, massa específica e porosidade empregados neste trabalho) através da medida da massa específica volumétrica que é comumente empregada no controle de qualidade durante a produção de refratários.

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Materiais utilizados

Os materiais refratários utilizados neste trabalho foram refratários comerciais monolíticos e não monolíticos com massas específicas volumétricas na faixa compreendida entre $0,55 \text{ g/cm}^3$ e $3,14 \text{ g/cm}^3$ e porosidade total variando entre 15% e 81%. As composições químicas dos materiais utilizados neste trabalho são apresentadas nas Tabelas I a III. Na Tabela I foram agrupados concretos refratários isolantes e semi-isolantes que apresentaram temperatura máxima de queima de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Na Tabela II, foram reunidos materiais pré-formados e concretos refratários convencionais. Por fim a Tabela III contém concretos refratários de baixo teor de cimento. Todos os refratários utilizados foram tratados termicamente em temperaturas superiores a temperatura de ensaio. Tipicamente, os materiais foram tratados termicamente a $1250 \text{ }^\circ\text{C}$. Os excepcionalmente tratados em temperaturas diferentes apresentam a indicação da temperatura de tratamento térmico em frente à nomenclatura (vide Tabelas I-III).

Tabela I: Composição química dos materiais refratários isolantes. [Table I: Chemical composition for the insulating refractory materials].

| Nomenclatura | Composição química (%-em peso) | | | | | | | |
|--------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|---------|-------|-------------------------------|------------------|------|
| | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | Álcalis | CaO | P ₂ O ₅ | TiO ₂ | MgO |
| I1 | 35,81 | 34,31 | 5,07 | 3,16 | 14,19 | 0,09 | 1,33 | 6,05 |
| I2-1000 °C | 36,24 | 35,74 | 5,62 | 1,71 | 11,45 | 0,09 | 0,71 | 8,43 |
| I2-600 °C | 36,24 | 35,74 | 5,62 | 1,71 | 11,45 | 0,09 | 0,71 | 8,43 |
| I3 | 36,33 | 40,15 | 5,30 | 2,65 | 11,34 | 0,12 | 1,25 | 2,85 |
| I4 | 40,10 | 42,51 | 2,35 | 1,59 | 9,96 | 0,06 | 1,39 | 2,05 |
| I5-1000 °C | 41,85 | 47,67 | 2,23 | 1,94 | 4,43 | 0,02 | 1,44 | 0,44 |
| I5-600 °C | 41,85 | 47,67 | 2,23 | 1,94 | 4,43 | 0,02 | 1,44 | 0,44 |
| I6 | 52,19 | 34,29 | 2,04 | 1,51 | 7,61 | 0,17 | 1,82 | 0,36 |

Álcalis: K₂O + Na₂O

Tabela II: Composição química dos materiais refratários densos. [Table II: Chemical composition for the dense refractory materials].

| Nomenclatura | Composição química (%-em peso) | | | | | | | |
|--------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|---------|------|-------------------------------|------------------|--------|
| | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | Álcalis | CaO | P ₂ O ₅ | TiO ₂ | MgO |
| D01 | 42,58 | 51,92 | 1,42 | 1,99 | 0,15 | 0,08 | 1,65 | 0,21 |
| D02 | 44,72 | 43,41 | 1,58 | 1,31 | 6,99 | 0,11 | 1,59 | 0,28 |
| D03 | 51,89 | 40,02 | 1,99 | 1,62 | 0,31 | 2,11 | 1,78 | 0,27 |
| D04 | 55,62 | 37,82 | 2,63 | 1,65 | 0,19 | traços | 2,02 | 0,07 |
| D05 | 60,86 | 30,78 | 2,37 | 1,22 | 0,48 | 2,07 | 2,01 | 0,20 |
| D06 | 62,93 | 30,66 | 2,76 | 1,16 | 0,38 | 0,03 | 2,01 | 0,06 |
| D07-P | 71,04 | 22,04 | 1,77 | 0,53 | 0,44 | 2,23 | 1,78 | 0,16 |
| D07-S | 67,11 | 25,35 | 2,07 | 0,78 | 0,27 | 2,39 | 1,82 | 0,19 |
| D08 | 68,58 | 20,18 | 1,70 | 0,89 | 6,69 | 0,05 | 1,73 | 0,18 |
| D09 | 71,06 | 21,31 | 1,41 | 0,32 | 4,45 | 0,19 | 1,16 | 0,10 |
| D10 | 72,14 | 21,60 | 1,53 | 0,93 | 0,42 | 2,11 | 1,15 | 0,12 |
| D11-P | 72,37 | 24,29 | 0,43 | 0,36 | 0,13 | 2,11 | 0,18 | 0,13 |
| D11-S | 73,31 | 23,30 | 0,35 | 0,42 | 0,38 | 1,97 | 0,13 | 0,14 |
| D12 | 72,42 | 20,53 | 1,52 | 0,44 | 2,96 | 0,57 | 1,46 | 0,09 |
| D13 | 75,93 | 17,80 | 1,65 | 0,34 | 0,33 | 2,16 | 1,61 | 0,18 |
| D14-P | 84,31 | 11,27 | 0,70 | 0,25 | 0,20 | 2,05 | 1,06 | 0,16 |
| D14-S | 84,41 | 11,05 | 0,90 | 0,22 | 0,29 | 2,09 | 0,77 | 0,25 |
| D15 | 89,80 | 9,50 | 0,10 | 0,00 | 0,00 | - | - | - |
| D16 | 90,34 | 3,36 | 0,31 | 0,19 | 4,60 | traços | 1,09 | 0,10 |
| D17 | 90,71 | 6,52 | 0,87 | 0,16 | 0,39 | traços | 1,21 | 0,14 |
| D18 | 91,39 | 3,17 | 0,88 | 0,14 | 2,84 | 0,02 | 1,55 | traços |
| D19 | 92,33 | 4,78 | 0,57 | 0,16 | 0,58 | traços | 1,56 | 0,01 |
| D20 | 92,38 | 3,99 | 0,52 | 0,35 | 0,19 | 1,05 | 1,36 | 0,15 |
| D21 | 93,48 | 0,35 | 0,29 | 0,07 | 4,71 | 0,00 | 1,09 | 0,00 |

Nota: P: prensado - S: Socado

Tabela III: Composição química dos concretos refratários baixo cimento. [Table III: Chemical composition of the low cement refractory castables].

| Nomenclatura | Composição química (%-em peso) | | | | | | | |
|--------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|---------|------|-------------------------------|------------------|--------|
| | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | Álcalis | CaO | P ₂ O ₅ | TiO ₂ | MgO |
| C1 | 52,86 | 40,10 | 2,05 | 1,43 | 1,82 | 0,02 | 1,55 | 0,18 |
| C2 | 64,54 | 28,55 | 1,90 | 1,16 | 1,39 | 0,35 | 1,97 | 0,14 |
| C3-600 °C | 76,44 | 18,51 | 1,43 | 0,22 | 1,80 | traços | 1,55 | 0,06 |
| C3-800 °C | 76,44 | 18,51 | 1,43 | 0,22 | 1,80 | traços | 1,55 | 0,06 |
| C3-1000 °C | 76,44 | 18,51 | 1,43 | 0,22 | 1,80 | traços | 1,55 | 0,06 |
| C3-1280 °C | 76,44 | 18,51 | 1,43 | 0,22 | 1,80 | traços | 1,55 | 0,06 |
| C4 | 82,68 | 12,74 | 1,68 | 0,10 | 0,85 | 0,02 | 1,93 | traços |
| C5 | 89,59 | 6,71 | 0,38 | 0,31 | 1,37 | traços | 1,52 | 0,13 |

Os corpos de prova utilizados na determinação das características físicas eram aproximadamente cúbicos, com 64 mm de aresta e foram obtidos a partir dos corpos de prova utilizados nas medidas de condutividade térmica. Serão adotados, neste trabalho, os termos massa específica geométrica (ρ_g) e massa específica volumétrica (ρ_v). Em ambos os casos, a massa específica é determinada a partir da razão entre a massa do corpo de prova e seu volume. Na massa específica geométrica, o volume é determinado através da medida das dimensões do corpo de prova (geralmente avaliadas com medidas em 3 ou 4 pontos distintos), enquanto que na massa específica volumétrica o volume é determinado através do princípio de Arquimedes, que considera todo o corpo de prova, portanto uma medida mais precisa.

Determinação da massa específica e da porosidade

Existem várias maneiras para avaliar a massa específica e a porosidade de materiais refratários [7], uma vez que, em geral, tais materiais podem apresentar tanto poros abertos quanto fechados. A massa específica aparente (ρ_a) e a porosidade aparente (PA) quantificam somente o volume de material sólido e o dos poros fechados. Já a massa específica geométrica (ρ_g), a massa específica volumétrica (ρ_v) e a porosidade total (PT) quantificam também os poros abertos. Como já citado, a massa específica geométrica foi determinada através da razão entre a massa de material e seu volume obtido através da medida de suas dimensões. Já a massa específica volumétrica e a massa específica aparente foram obtidas através do método de imersão. Neste procedimento, os corpos de prova imersos em água foram submetidos por 30 min a um processo de desaeração sob vácuo e deixados a seguir em água a temperatura e pressão ambiente por 24 h. Após esse período de encharque, foram avaliadas a massa imersa (m_i), a massa úmida (m_u) e a massa seca (m_s) para a determinação da massa específica e da porosidade através das equações:

$$PA = \text{Porosidade aparente} = 100 \frac{m_u - m_s}{m_u - m_i} (\%) \quad (A)$$

$$\rho_a = \text{Massa específica aparente} = \frac{m_s}{m_s - m_i} \rho_L \text{ (g/cm}^3\text{)} \quad (B)$$

$$\rho_a = \text{Massa específica volumétrica} = \frac{m_s}{m_u - m_i} \rho_L \text{ (g/cm}^3\text{)} \quad (C)$$

Nas quais:

- m_i : massa imersa (g);
- m_u : massa úmida (g);
- m_s : massa seca (g); e
- ρ_L : massa específica do líquido na temperatura de avaliação (g/cm³).

Para a determinação da porosidade total dos corpos de prova, é necessário que a massa específica real (ρ_r) do material seja conhecida. A técnica de picnometria de hélio foi utilizada para a determinação de ρ_r . No caso de materiais porosos, geralmente se realiza a

cominuição do corpo de prova a fim de se obter um pó fino. Como as moléculas de hélio são bastante pequenas, estas são capazes de cobrir toda a área superficial do material cominuído. Conhecendo-se a massa utilizada na medida, pode-se determinar a massa específica real do material, isto é, a razão entre a massa de sólido e o volume ocupado pelo sólido. A porosidade total é dada por:

$$PT (\%) = 100 * \left[1 - \frac{\rho_r}{\rho_s} \right] \quad (D)$$

Neste trabalho foi utilizado o picnômetro de hélio AccuPyc 11330 V2.01 (Micromeritics), sendo realizadas 5 repetições para cada uma das amostras.

Determinação da condutividade térmica através da técnica de fio quente paralelo

A técnica de fio quente é um método transiente que possibilita a determinação direta da condutividade térmica, uma vez que não necessita de padrões de comparação. Pelo fato de ser transiente, essa técnica utiliza gradientes térmicos pequenos, ao contrário dos métodos calorimétricos, possibilitando avaliar a condutividade térmica tanto em baixas (temperatura ambiente) quanto em altas temperaturas (até 1250 °C). O modelo teórico no qual a técnica foi concebida considera que o fio quente é uma fonte de calor ideal, longa e fina, que está circundado até o infinito pelo material que se deseja medir. O aumento da temperatura a uma distância (r) conhecida do fio quente pode ser expresso pela equação (E).

$$T(r,t) = - \frac{q}{4k\tau} \text{Ei}(x) \quad (E)$$

Na qual:

- T: aumento de temperatura em relação à temperatura de referência (°C);
- q: fluxo de calor (W/m);
- r: distância radial à fonte de calor (m);
- t: tempo decorrido desde o início da liberação de calor (s);
- k: condutividade térmica (W/m.°C);
- c: calor específico (J/kg.°C);
- ρ_g : massa específica (kg/m³); e
- $\text{Ei}(-x) = -\text{Ei}(x)$: é uma função exponencial integral da forma,

$$\int_x^\infty \frac{e^{-u} du}{u} \text{ na qual, } x = \left(\frac{\rho_g c r^2}{4kt} \right)$$

O valor da função Ei(x) necessário para o cálculo de k pode ser aproximado numericamente. Conhecendo-se os valores de temperatura nos tempos t e 2t é possível estimar o valor da função Ei(x) através da razão:

$$\frac{T(2t)}{T(t)} = \frac{\text{Ei} \left(-\frac{x}{2} \right)}{\text{Ei} (-x)} \quad (F)$$

Uma vez que os valores da função Ei(x) podem ser encontrados

em tabelas [1], calcula-se o valor de $\frac{\text{Ei} \left(-\frac{x}{2} \right)}{\text{Ei} (-x)}$ até este convergir

para a razão $\frac{T(2t)}{T(t)}$ obtida experimentalmente. Após obter o valor

de $Ei(x)$, este é substituído na equação (E) para obtenção de k .

A Fig. 1 apresenta um gráfico típico de temperatura versus tempo para a técnica de fio quente paralelo, onde podem ser observados três trechos [8].

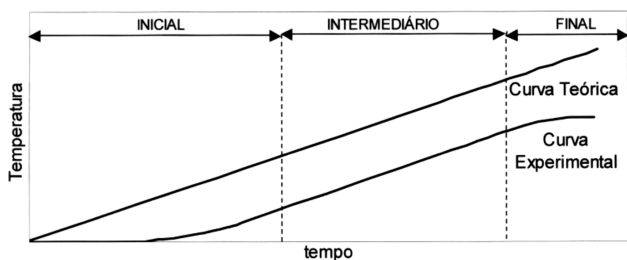


Figura 1: Curvas de temperatura em função do tempo.
[Figure 1: Curves of temperature versus time].

No trecho inicial, a curva experimental desvia-se da curva teórica devido à inércia térmica do material e à resistência de contato entre o fio quente e a amostra. Segue-se então um trecho retilíneo onde a curva experimental e a curva teórica apresentam o mesmo comportamento. Somente os valores de condutividade térmica calculados nessa região são corretos. Após esse trecho retilíneo, a curva experimental novamente se desvia da curva teórica devido às dimensões finitas da amostra.

Neste trabalho, a avaliação da condutividade térmica foi realizada em corpos de prova de dimensões padrões ($230 \times 114 \times 64 \text{ mm}^3$). As faces dos corpos de prova que ficam em contato com os fios foram retificadas para garantir a máxima área de contato entre os corpos. Em cada uma dessas faces foram produzidas ranhuras com 0,15 mm de profundidade para acomodar os fios de platina (0,30 mm de diâmetro). Deste modo, não foi necessária a utilização de nenhum tipo de cimentação para garantir um bom contato térmico entre os tijolos e os fios. Uma representação esquemática da montagem experimental é apresentada na Fig. 2.

Os parâmetros fundamentais para que as medidas de condutividade térmica sejam efetuadas na região linear (trecho intermediário na Fig. 1) são a potência dissipada pelo fio quente (P) e o tempo máximo de ensaio empregado (t). É preciso salientar que quando se trata de materiais desconhecidos, os parâmetros P e t precisam ser determinados experimentalmente, por tentativa e erro, uma vez

que dependem da difusividade térmica do material $\left[a = \frac{k}{\rho_g C} \right]$. Quando

se emprega uma potência muito alta, corre-se o risco de causar a fusão do fio quente. Por outro lado, quando a potência é insuficiente, o fluxo de calor que atinge o termopar sofre grandes oscilações, devido à dissipação de calor pelo material, levando a um grande espalhamento dos dados experimentais. A importância da utilização de parâmetros de potência e tempo adequados foi detalhada em [6].

A condutividade térmica foi avaliada nas temperaturas de: 25, 200, 400, 600, 800, 1000 e 1200 °C. Todos os refratários utilizados neste trabalho foram tratados termicamente em temperatura superior à temperatura de medida, sendo assim, alguns desses materiais não foram avaliados em todas as temperaturas.

Tratamento dos dados

O procedimento para obter uma expressão que correlacionasse a condutividade térmica como função da massa específica volumétrica e da temperatura é descrito a seguir. Inicialmente, foram ajustadas linhas de tendência para os gráficos $\ln k$ em função da ρ_v , a partir dos dados experimentais, para cada uma das temperaturas. Optou-se pelo ajuste de $\ln k$ versus ρ_v , uma vez que este proporciona um ajuste linear mais estável. As funções ajustadas foram do tipo:

$$\ln k = p_1 \cdot \rho_v + p_2 \quad (G)$$

Na qual:

k : condutividade térmica ($\text{W/m} \cdot ^\circ\text{C}$);

ρ_v : massa específica volumétrica (g/cm^3);

p_1 e p_2 são constantes a serem determinadas através do ajuste.

A equação (G) expressa o logaritmo natural da condutividade térmica em função da massa específica volumétrica como tipicamente é encontrado na literatura [4-6], ou seja, limitando-se ao ajuste de k para uma única temperatura.

Diferentemente, neste trabalho, foi possível obter conjuntos de valores para p_1 e p_2 . A fim de se encontrar uma expressão de k em função de ρ_v e T , os parâmetros p_1 e p_2 foram ajustados em função da temperatura através de equações do tipo:

$$p_1 = m_1 \cdot T^2 + m_2 \cdot T + m_3 \quad (H)$$

$$p_2 = n_1 \cdot T^2 + n_2 \cdot T + n_3 \quad (I)$$

Nas quais:

T : temperatura ($^\circ\text{C}$);

$m_1, m_2, m_3, n_1, n_2, n_3$ são constantes a serem determinadas.

Substituindo-se as equações (H) e (I) em (G) obteve-se uma equação que correlacionava a condutividade térmica simultaneamente como uma função da massa específica volumétrica e da temperatura:

$$\ln k = (m_1 \cdot T^2 + m_2 \cdot T + m_3) \cdot \rho_v + n_1 \cdot T^2 + n_2 \cdot T + n_3 \quad (J)$$

A qualidade dos ajustes foi avaliada através do coeficiente de correlação linear ao quadrado, o qual é dado por:

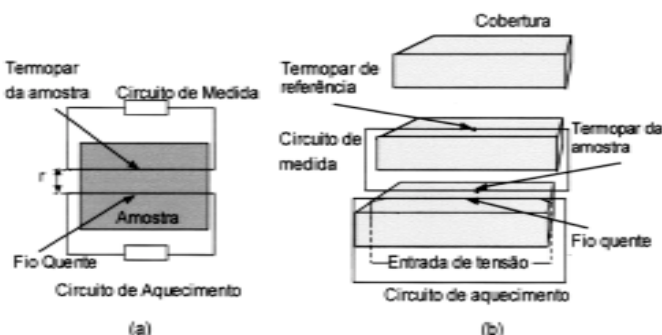


Figura 2: Representação do arranjo experimental da técnica de fio quente paralelo.
[Figure 2: Experimental assemblage for the hot wire technique].

$$r^2 = \left(\frac{\text{SQR}}{\text{SQT}} \right) \quad (k)$$

Nas quais:

SQR = $\sum_{u=1}^n (\ln \hat{k}_u - \ln \bar{k})^2$ soma dos quadrados dos resíduos, que está relacionada com o desvio do valor previsto pelo modelo para cada condição experimental em relação à média dos valores observados;

SQT = $\sum_{u=1}^n (\ln \hat{k}_u - \ln \bar{k})^2$: soma dos quadrados total, que está relacionada com os desvios dos resultados experimentais para cada condição experimental em relação à média dos dados observados;

$\ln k_u$: u-ésimo valor do logaritmo da condutividade térmica medido;

$\ln \hat{k}_u$: u-ésimo valor do logaritmo da condutividade térmica previsto pelo modelo;

$\ln \bar{k} = \sum_{u=1}^n \frac{\ln k_u}{N}$: média dos dados observados; e

N: número total de dados experimentais = 259.

O coeficiente de correlação linear ao quadrado para os ajustes realizados em cada uma das temperatura individuais será denominado r^2 , ao passo que quando o ajuste envolver todos os pontos experimentais o coeficiente de correlação linear ao quadrado será denotado r^2_{global} .

Visando a linearização do modelo, dadas as vantagens inerentes, a resposta ajustada foi $\ln k$. Contudo, a obtenção da expressão geral desejada para k em função de ρ_v e T pôde ser obtida facilmente, resultando em:

$$k = \exp [(m_1 \cdot T^2 + m_2 \cdot T + m_3) \cdot \rho_v + n_1 \cdot T^2 + n_2 \cdot T + n_3] \quad (L)$$

Para avaliar o espalhamento dos dados experimentais em relação ao ajuste, calculou-se o erro percentual através da equação (M) e o erro percentual médio através da equação (N)

$$\varepsilon = 100 \cdot \left| \frac{k_u - \hat{k}_u}{k_u} \right| \quad (M)$$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{100}{N} \sum_{u=1}^n \left| \frac{k_u - \hat{k}_u}{k_u} \right| \quad (N)$$

Nas quais:

k_u : u-ésimo valor de condutividade observado

\hat{k}_u : u-ésimo valor de condutividade previsto pelo modelo.

ε : erro percentual;

$\bar{\varepsilon}$: erro percentual médio;

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização física dos refratários

As Tabelas IV a VI apresentam os valores de massa específica geométrica (ρ_g), massa específica volumétrica (ρ_v), massa específica real (ρ_r), porosidade aparente (PA) e porosidade total (PT) para os refratários utilizados neste estudo.

Neste trabalho optou-se pela utilização da massa específica

Tabela IV: Características físicas dos materiais refratários isolantes.

[Table IV: Physical characteristics for the insulating refractory materials].

| Nomenclatura | ρ_g (g/cm ³) | ρ_v (g/cm ³) | ρ_a (g/cm ³) | ρ_r (g/cm ³) | PA (%) | PT (%) |
|--------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------|-----------|
| I1 | 0,73 | 0,80 | 2,03 | 2,76 | 60,78 | 71,14 |
| I2-1000 °C | 0,57 | 0,62 | 2,25 | 2,86 | 72,45 | 78,36 |
| I2-600 °C | 0,51 | 0,55 | 2,14 | 2,76 | 74,34 | 80,09 |
| I3 | 1,17 | 1,20 | 1,97 | 2,76 | 38,90 | 56,50 |
| I4 | 1,06 | 1,14 | 2,58 | 2,71 | 55,66 | 57,88 |
| I5-1000 °C | 1,41 | 1,45 | 2,63 | 2,73 | 44,62 | 46,66 |
| I5-600 °C | 1,42 | 1,49 | 2,59 | 2,66 | 42,61 | 44,13 |
| I6 | 1,76 | 1,81 | 2,66 | 2,82 | 32,19 | 35,96 |

Tabela V: Características físicas dos materiais refratários densos.

[Table V: Physical characteristics for the dense refractory materials].

| Nomenclatura | ρ_g (g/cm ³) | ρ_v (g/cm ³) | ρ_a (g/cm ³) | ρ_r (g/cm ³) | PA (%) | PT (%) |
|--------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------|-----------|
| D01 | 1,94 | 1,99 | 2,63 | 3,20 | 24,03 | 37,64 |
| D02 | 1,90 | 1,92 | 2,77 | 2,87 | 30,59 | 33,09 |
| D03 | 2,24 | 2,31 | 2,82 | 2,91 | 18,15 | 20,50 |
| D04 | 2,06 | 2,12 | 2,80 | 3,31 | 24,45 | 35,98 |
| D05 | 2,28 | 2,30 | 2,89 | 2,97 | 20,19 | 22,45 |
| D06 | 2,18 | 2,25 | 2,96 | 3,35 | 24,08 | 30,83 |
| D07-P | 2,29 | 2,30 | 3,09 | 3,15 | 25,78 | 27,23 |
| D07-S | 2,43 | 2,49 | 3,11 | 3,19 | 20,07 | 21,90 |
| D08 | 2,14 | 2,17 | 3,14 | 3,25 | 30,94 | 33,31 |
| D09 | 2,20 | 2,21 | 2,99 | 3,14 | 25,92 | 29,38 |
| D10 | 2,52 | 2,55 | 3,12 | 3,25 | 18,36 | 21,39 |
| D11-P | 2,53 | 2,58 | 3,04 | 3,13 | 15,31 | 17,59 |
| D11-S | 2,58 | 2,59 | 3,07 | 3,14 | 15,75 | 17,49 |
| D12 | 2,10 | 2,13 | 3,17 | 3,56 | 32,85 | 40,12 |
| D13 | 2,47 | 2,51 | 3,19 | 3,25 | 21,37 | 23,51 |
| D14-P | 2,69 | 2,74 | 3,44 | 3,52 | 20,23 | 22,19 |
| D14-S | 2,77 | 2,82 | 3,43 | 3,50 | 17,92 | 19,60 |
| D15 | 2,88 | 2,87 | 3,60 | 3,63 | 20,17 | 20,89 |
| D16 | 2,51 | 2,55 | 3,82 | 3,85 | 33,24 | 33,74 |
| D17 | 2,63 | 2,75 | 3,64 | 3,79 | 24,33 | 27,31 |
| D18 | 2,82 | 2,86 | 3,65 | 3,77 | 21,62 | 24,23 |
| D19 | 3,12 | 3,11 | 3,65 | 3,80 | 14,79 | 18,11 |
| D20 | 3,07 | 3,11 | 3,69 | 3,74 | 15,78 | 16,91 |
| D21 | 2,85 | 2,99 | 3,40 | 3,52 | 12,16 | 15,25 |

P: Prensado - S: Socado

Tabela VI: Características físicas dos concretos refratários baixo cimento.

[Table VI: Physical characteristics for the low cement refractory concretes].

| Nomenclatura | ρ_g (g/cm ³) | ρ_v (g/cm ³) | ρ_a (g/cm ³) | ρ_r (g/cm ³) | PA (%) | PT (%) |
|--------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------|-----------|
| C1 | 2,25 | 2,27 | 2,71 | 2,85 | 16,21 | 20,28 |
| C2 | 2,32 | 2,36 | 2,90 | 3,12 | 18,82 | 24,62 |
| C3-600 °C | 2,61 | 2,66 | 3,02 | 3,21 | 12,07 | 17,19 |
| C3-800 °C | 2,60 | 2,67 | 3,07 | 3,23 | 13,18 | 17,42 |
| C3-1000 °C | 2,60 | 2,63 | 3,03 | 3,25 | 12,99 | 18,91 |
| C3-1280 °C | 2,61 | 2,62 | 3,08 | 3,27 | 14,82 | 19,60 |
| C4 | 2,68 | 2,74 | 3,37 | 3,52 | 18,74 | 22,33 |
| C5 | 3,07 | 3,14 | 3,72 | 3,81 | 15,44 | 17,50 |

volumétrica devido à maior precisão na determinação do volume através do princípio de Arquimedes (principalmente em corpo de prova com geometria irregular) e pelo fato da determinação de ρ_v ser um procedimento usual no controle de qualidade de materiais refratários.

A Fig. 3-a apresenta as correlações entre a massa específica volumétrica (ρ_v) e as massas específicas geométrica (ρ_g) e aparente (ρ_a). Essas correlações são apresentadas, respectivamente, nas equações (O) e (P). A correlação entre a massa específica volumétrica e a porosidade total e aparente são dadas pelas equações (Q) e (R), respectivamente, sendo apresentadas na Fig. 3-b.

$$\rho_v = \rho_g + 0,06 ; r^2 = 1,00 \quad (O)$$

$$\rho_v = 1,29 \cdot \rho_a + 1,62 ; r^2 = 0,80 \quad (P)$$

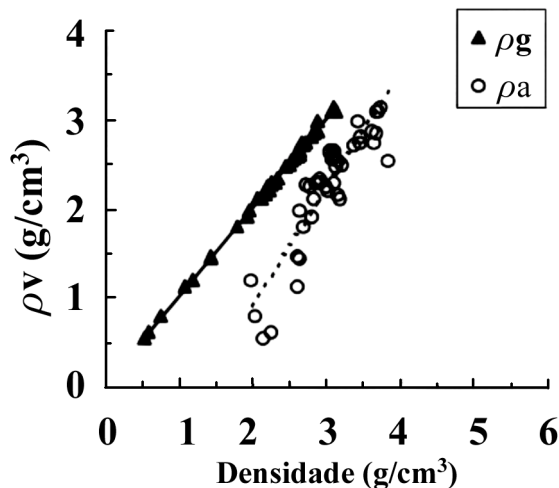
$$\rho_v = - 0,04 \cdot PT + 3,41 ; r^2 = 0,89 \quad (Q)$$

$$\rho_v = - 0,04 \cdot PA + 3,30 ; r^2 = 0,84 \quad (R)$$

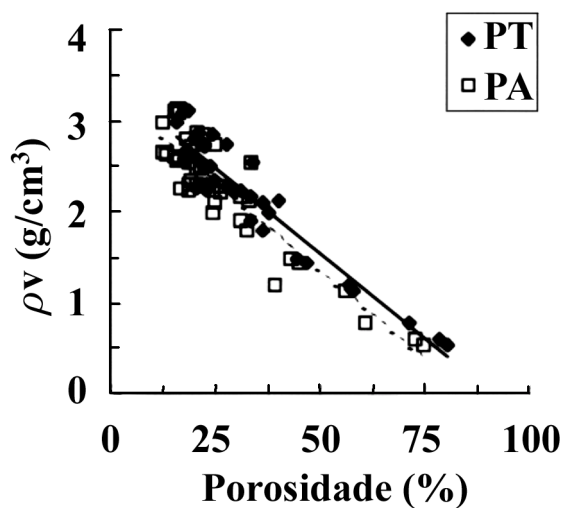
A Fig. 3-a e as Tabelas IV a VI mostram que existe uma correlação muito clara entre ρ_v e ρ_g . Como no caso de materiais porosos freqüentemente se tem elevada rugosidade, o volume avaliado através da medida das dimensões geralmente é maior que o volume obtido pelo princípio de Arquimedes, levando a valores de ρ_g sistematicamente menores que ρ_v . A Fig. 3-a também mostra que a correlação entre a massa específica aparente e a massa específica volumétrica não é tão clara como a correlação existente entre ρ_g e ρ_v .

Analogamente, a Fig. 3-b mostra que existe uma correlação entre a porosidade aparente e a porosidade total com a massa específica volumétrica. Como era de se esperar, o coeficiente de correlação linear ao quadrado entre ρ_v e PT é ligeiramente maior do que entre ρ_v e PA, uma vez que tanto ρ_v quanto PT consideram todos os tipos de porosidade.

Neste trabalho, optou-se por centralizar todas as análises sobre a correlação entre a condutividade térmica e a massa específica volumétrica, uma vez que, devido à possibilidade de linearização decorrente da já conhecida dependência exponencial entre k e ρ_g , obteve-se uma maior estabilidade numérica nos ajustes para cada temperatura. As correlações entre a condutividade térmica e as de-



(a)



(b)

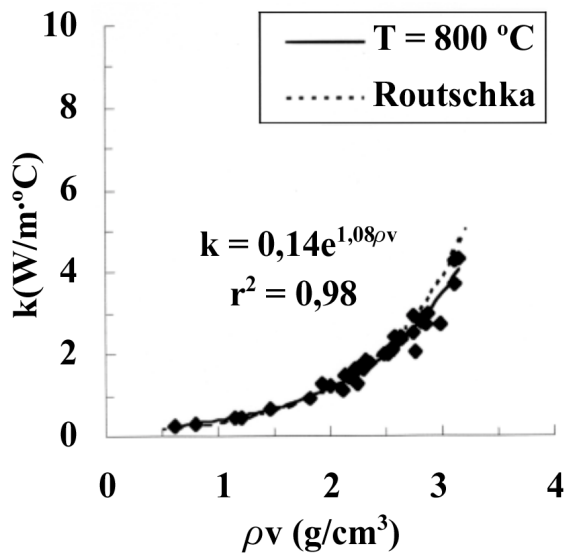
Figura 3: Densidade volumétrica: (a) em função da densidade geométrica e da densidade aparente (b) em função da porosidade.

[Figure 3: Bulk density: (a) as a function of geometrical bulk density and apparent density (b) as a function of porosity].

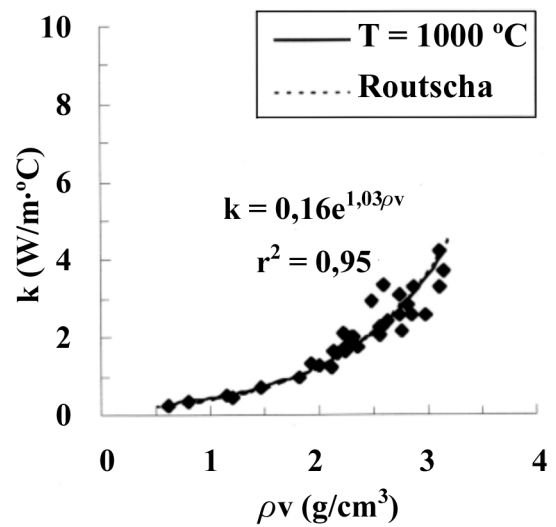
mais características físicas listadas nas Tabelas IV a VI podem ser aproximadas através das relações entre a massa específica volumétrica e essas características através das equações (O), (P), (Q), (R).

Obtenção da condutividade térmica em função da massa específica volumétrica e a temperatura.

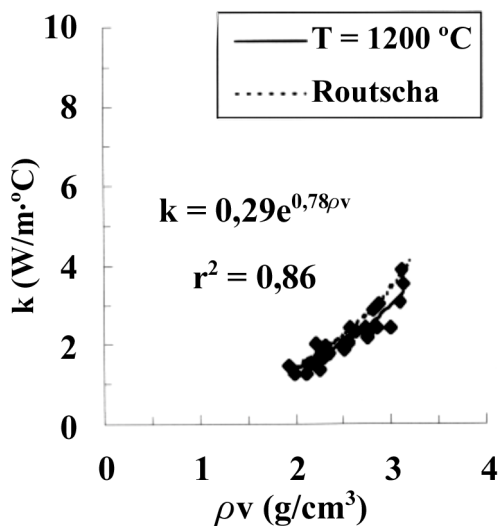
A partir dos valores experimentais de condutividade térmica e dos dados das Tabelas IV a VI buscou-se uma expressão de k em função de ρ_v . Os gráficos para as temperaturas de ensaio de 800, 1000 e 1200 °C são apresentados na Fig.4. A Fig. 4-d apresenta apenas as linhas de tendências e o valor de r^2 para todas as temperaturas utilizadas. Nas Figs. 4a-c são apresentados os ajustes [4] mostrando uma ótima concordância com o modelo utilizado neste trabalho.



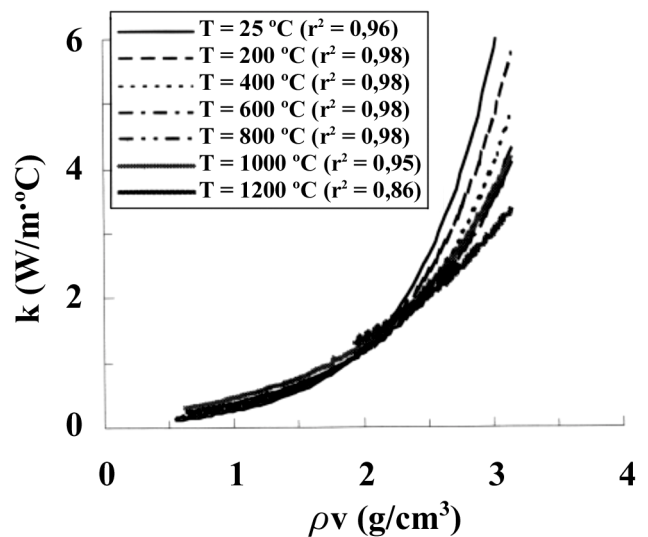
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4: Gráficos de condutividade térmica em função da densidade volumétrica para as temperaturas de 800, 1000 e 1200 °C.
 [Figure 4: Thermal conductivity as a function of bulk density for the temperatures of 800, 1000 and 1200 °C].

Todos os ajustes de k em função de ρ_v apresentaram tendência exponencial e $r^2 \geq 0,95$, exceto para $T = 1200$ °C. Os refratários isolantes utilizados neste trabalho (Tabela I) apresentaram temperatura máxima de uso inferior a 1200 °C. Deste modo, a curva de 1200 °C (Fig. 4-c) apresenta um número menor de pontos e um coeficiente de correlação linear ao quadrado menor que o obtido nas demais temperaturas. Por esse motivo, durante o ajuste dos parâmetros p_1 e p_2 em função da temperatura, não foram utilizados os dados referentes à temperatura de 1200 °C. A Tabela VII apresenta, para cada uma das temperaturas de ensaio, o número de pontos experimentais, os coeficientes de ajustados (p_1 e p_2) e o coeficiente de correlação linear ao quadrado obtido.

A partir dos dados da Tabela VII, exceto 1200 °C, foram ajustados os parâmetros p_1 e p_2 em relação a temperatura, como apresentado pela Fig. 5.

Como pode ser observado na Fig. 5, o comportamento tanto do parâmetro p_1 quanto do p_2 em relação à temperatura pode ser ade-

quadamente descrito através de um polinômio de segundo grau, com coeficiente de correlação linear ao quadrado, $r^2 \geq 0,99$. Desta forma, os parâmetros p_1 e p_2 puderam ser expressos por:

$$p_1 = 4,095 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 - 9,277 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1,555; r^2 = 0,997 \quad (S)$$

$$p_2 = 4,908 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 - 1,5437 \cdot 10^{-3} \cdot T - 2,892; r^2 = 0,992 \quad (T)$$

A expressão geral que correlaciona o logaritmo da condutividade térmica com a massa específica volumétrica e a temperatura é obtida substituindo-se as equações (S) e (T) na equação geral (G).

$$\ln k = (4,0947 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 - 9,277 \cdot T + 1,5549) \cdot \rho_v - 4,9084 \cdot 10^{-7} + T^2 + 1,543 \cdot 10^{-3} \cdot T - 2,8915 \quad (U)$$

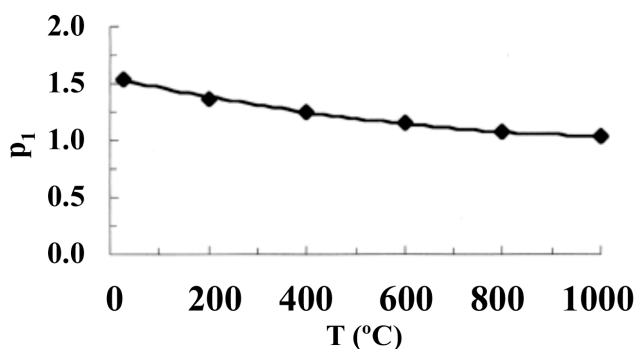
A avaliação da adequação do modelo foi realizada na equação

Tabela VII: Número de pontos experimentais por temperatura, parâmetros p_1 , p_2 e o coeficiente de correlação ao quadrado (r^2) para os refratários avaliados.

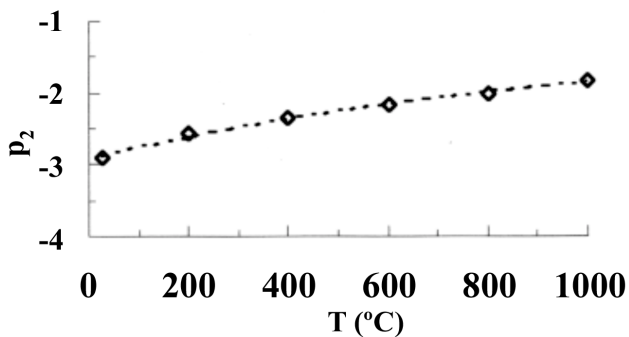
[Table VII: Experimental points for each temperature, parameters p_1 , p_2 and the linear square correlation coefficient for the evaluated refractory materials].

| T (°C) | Número de pontos | p_1 | p_2 | r^2 |
|--------|------------------|--------|---------|--------|
| 25 | 37 | 1,5434 | -2,8880 | 0,9634 |
| 200 | 41 | 1,3666 | -2,5465 | 0,9751 |
| 400 | 41 | 1,2487 | -2,3477 | 0,9818 |
| 600 | 38 | 1,1534 | -2,1637 | 0,9799 |
| 800 | 37 | 1,0814 | -1,9965 | 0,9794 |
| 1000 | 36 | 1,0305 | -1,8177 | 0,9491 |
| 1200 | 29 | 0,7923 | -1,2708 | 0,8716 |

Numero total de pontos = 259



(a)



(b)

Figura 5: Ajustes dos parâmetros p_1 e p_2 em função da temperatura.
[Figure 5: Fitting of parameters p_1 and p_2 as a function of temperature].

(U), por esta ser linear, uma vez que o coeficiente de correlação linear ao quadrado só possui um significado estatístico para modelos lineares onde os coeficientes (m_1 , m_2 , ..., n_1 , n_2 , etc.) ocupam posições lineares. É importante salientar que o valor do coeficiente

de correlação linear global ao quadrado foi obtido considerando-se todos os pontos experimentais. A equação (U) apresentou coeficiente de correlação linear ao quadrado (r^2_{global}) para todos os 259 pontos experimentais (incluindo $T = 1200$ °C) de 0,991.

Retornando à resposta desejada, k (e não $\ln k$), obteve-se a equação (V)

$$K = \exp \left[\frac{(4,095 \cdot T^2 - 9,277 \cdot T + 1,555) \rho_v - 4,908 \cdot 10^{-7} T^2}{+ 1,543} \cdot T - 2,892 \right] \quad (V)$$

(25 °C ≤ T ≤ 1200 °C)

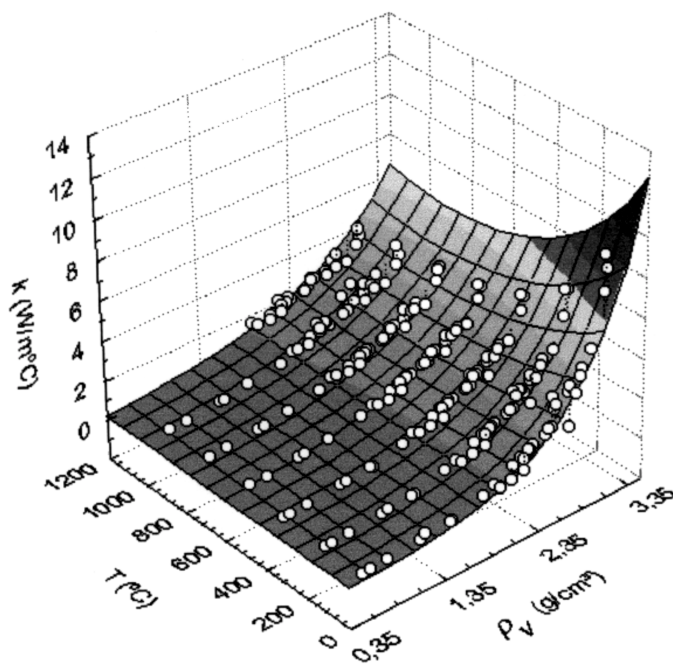


Figura 6: Representação tridimensional da condutividade térmica em função da densidade volumétrica e da temperatura com todos os pontos experimentais.
[Figure 6: Three-dimensional plot of thermal conductivity as function of bulk density and temperature considering all experimental data].

Uma representação tridimensional da equação (V), onde são ajustados todos os 259 pontos experimentais, incluindo os dados para a temperatura de 1200 °C, é apresentada na Fig. 6.

A Tabela VIII apresenta os valores do erro percentual máximo para cada uma das temperaturas e do erro médio calculado para o ajuste obtido através da equação (V).

De acordo com a Tabela VIII, o erro médio calculado pela equação (N) para o conjunto de todos os pontos experimentais foi de 10,85%, sendo que a ampla maioria dos dados apresenta erro percentual menor que 20% em relação aos valores previstos pelo modelo. Observa-se que os maiores desvios estão concentrados na temperatura ambiente, onde geralmente a condutividade térmica medida é muito superior à prevista pelo modelo. Nota-se que há uma diminuição da condutividade térmica à medida que a temperatura aumenta, sendo essa diminuição tanto mais acentuada quanto maior o valor da condutividade térmica para a temperatura ambiente. Com isso, tem-se uma melhora progressiva do ajuste com o aumento da temperatura, de modo que mesmo os pontos a 1200 °C, que não foram utilizados na obtenção da equação (V), apresentam uma boa correlação com o modelo utilizado.

Tabela VIII: Erro percentual máximo (ϵ_{\max}) para cada temperatura e erro percentual médio ($\bar{\epsilon}$) para o ajuste obtido através da equação (U) considerando todos os 259 pontos experimentais.

[Table VIII: Maximum percentual error (ϵ_{\max}) for each temperature and average percentual error ($\bar{\epsilon}$) for the fitting evaluated by equation (U), taking into account all 259 experimental data].

| T(°C) | ϵ_{\max} (%) |
|----------------------|-----------------------|
| 25 | 80,83 |
| 200 | 56,22 |
| 400 | 38,35 |
| 600 | 32,73 |
| 800 | 30,50 |
| 1000 | 36,93 |
| 1200 | 55,88 |
| $\bar{\epsilon}$ (%) | 10,85 |

CONCLUSÕES

Neste trabalho foi apresentado e discutido um modelo empírico correlacionando a condutividade térmica simultaneamente com a massa específica volumétrica e a temperatura. O modelo foi construído utilizando-se 40 refratários distintos, com diferentes composições químicas e/ou processamentos, resultando num total de 259 pontos experimentais. O modelo considerando todos os pontos experimentais apresentou um coeficiente de correlação linear ao quadrado, $r^2_{\text{global}} = 0,991$. O erro médio foi da ordem de 10,85% sendo que os maiores desvios se concentraram na temperatura ambiente.

Embora toda a análise tenha sido centralizada na correlação

entre k e ρ_v , os resultados obtidos também podem ser correlacionados com a massa específica geométrica, porosidade aparente e a porosidade total através de correlações apresentadas.

Em resumo, a equação geral obtida neste trabalho pode ser uma ferramenta valiosa na estimativa do valor da condutividade térmica de tijolos e concretos refratários sílico-aluminoso e aluminosos com $0,55 \text{ g/cm}^3 < \text{massa específica volumétrica} < 3,14 \text{ g/cm}^3$ e $15\% < \text{porosidade total} < 81\%$, bastando-se para isso conhecer a massa específica volumétrica do produto.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP, à CAPES, e à Cerâmica Saffran pelo apoio para a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] ISO-8894-2, ISO (1992).
- [2] K. W. Cowling, A. Elliott, W. T. Hale, Trans. Brit. Ceram. Soc. **53** (1954) 461-73.
- [3] R. W. Wallace, G. H. Criss, Am. Ceram. Soc. Bull. **47**, 2 (1968) 176-9.
- [4] G. Routschka, Interceram **37**, 3 (1988) 24-33.
- [5] W. N. dos Santos, J. S. Cintra Filho, Cerâmica **33**, 212 (1987) 198-202.
- [6] M. M. Akiyoshi, M. G. da Silva, M. D. M. Innocentini, C. Pagliosa Neto, V. C. Pandolfelli. A ser publicado nos Anais do 44º Congresso Brasileiro de Cerâmica, S. Pedro, SP, Junho de 2000.
- [7] J. T. Jones, M. F. Berard, Ceramics Industrial processing and testing, The Iowa State University Press, AMES, Iowa (1972) 104.
- [8] G. D. Morrow, Am. Ceram. Soc. Bull. **58**, 7(1979) 687-90.
- [9] A. I. Khuri, J. A. Cornell, Response Surface: Designs and Analyses, Marcel Dekker INC., New York, U.S.A., (1987) 405.

(Rec. 09/09/00, Ac. 02/02/01)