

Previsão da permeabilidade a partir de propriedades físicas de concretos refratários (Prediction of permeability constants through physical properties of refractory castables)

M. D. M. Innocentini, A. R. F. Pardo, V. R. Salvini, V. C. Pandolfelli

Departamento de Engenharia de Materiais - DEMA

Universidade Federal de S. Carlos - UFSCar

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

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

Resumo

A caracterização física de um material cerâmico auxilia na avaliação do seu processamento e desempenho em altas temperaturas. Dentre as técnicas de avaliação microestrutural, três delas foram estudadas neste trabalho: método de imersão (Arquimedes), de expulsão de água e de intrusão de mercúrio. O objetivo do estudo foi o de avaliar quais delas fornecem parâmetros mais representativos para estimar as constantes de permeabilidade de concretos refratários auto-escoantes de alta alumina. Os valores de permeabilidade foram calculados pela equação de Ergun e comparados com resultados de permeabilidade obtidos experimentalmente. A estimativa da permeabilidade a partir da utilização conjunta de parâmetros obtidos pelos métodos de imersão (porosidade aparente) e de expulsão de água (diâmetro máximo de poro) se mostrou mais adequada que a obtida a partir de resultados fornecidos pela técnica de porosimetria de mercúrio.

Palavras-chave: permeabilidade, porosimetria, microestrutura, concreto refratário, equação de Ergun.

Abstract

For refractory castables, permeability is a key property that rules both drying behavior during processing and infiltration of corrosive fluids during use at high temperatures. However, for an accurate permeability prediction, it is important that the structural physical parameters reliably represent the dynamic interaction between the percolating fluid and the porous channels. In this context, the aim of this work was to estimate the permeability constants of high-alumina refractory castables using parameters obtained by three different porosimetry techniques: water immersion (Archimedes' method), water expulsion and mercury intrusion porosimetry. Permeability parameters were calculated through Ergun's equation and compared with values experimentally obtained under airflow. Results revealed that mercury porosimetry overestimates the pore fraction available for fluid flow and underestimates the effective pore channel size. The consequence was a poor correlation between experimental and calculated values of both constants k_1 and k_2 . The combination of water immersion and water expulsion techniques resulted, on the other hand, in a good estimate of the Darcian constant k_p , even though it has overestimated the non-Darcian constant k_2 .

Keywords: permeability, porosimetry, microstructure, refractory castables, Ergun's equation.

INTRODUÇÃO

A avaliação das propriedades fluidodinâmicas de um material cerâmico é importante para a previsão de sua vida útil. Por exemplo, no caso de concretos refratários quimicamente similares atacados por um mesmo agente corrosivo aquele mais permeável provavelmente sofrerá maior corrosão.

Dentre os modelos de equacionamento existentes, aquele proposto por Forchheimer tem se mostrado mais adequado para a determinação de constantes de permeabilidade representativas de um material poroso [1]. Em tal equação, a queda de pressão decorrente da percolação de um fluido compressível através do meio poroso é expressa por:

$$\frac{P_e^2 - P_s^2}{2PL} = \frac{\mu}{k_1} v_s + \frac{\rho}{k_2} v_s^2 \quad (A)$$

onde P_e e P_s são respectivamente as pressões absolutas do ar na entrada e na saída da amostra, P_e é a pressão na entrada, P é a pressão na qual são obtidos os valores de velocidade (v_s), viscosidade (μ) e densidade (ρ) do fluido. L é a espessura da amostra.

Através deste modelo, obtém-se duas constantes de permeabilidade, k_1 e k_2 , que estão relacionadas a diferentes efeitos de interação entre o fluido percolante e o meio poroso [2]. O parâmetro k_1 , também denominado constante de permeabilidade Darciana, pode ser associado à perda de energia viscosa durante o escoamento em baixas velocidades. O parâmetro k_2 , denominado constante de permeabilidade não-Darciana, por outro lado, pode ser associado à perda de energia em altas velocidades, que é intensificada por fatores como a turbulência do escoamento e a tortuosidade do meio poroso.

Ambas constantes de permeabilidade k_1 e k_2 são unicamente dependentes do meio poroso e a literatura tem tentado correlacioná-

las com parâmetros microestruturais, como o diâmetro de poros e a porosidade aparente. Ergun [3] propôs expressões para a descrição de k_1 e k_2 a partir de tais parâmetros para meios porosos granulares não-consolidados:

$$k_1 = \frac{\varepsilon^3 d_p^2}{150 (1-\varepsilon)^2} \quad (B)$$

$$k_2 = \frac{\varepsilon^3 d_p}{175 (1-\varepsilon)} \quad (C)$$

onde ε é a porosidade e d_p é o diâmetro equivalente das partículas do meio poroso. Assume-se nas equações (C) e (D) que as partículas do meio poroso são esféricas.

Embora as equações B e C sejam bem aceitas para explicar o comportamento fluidodinâmico em leitos de partículas soltas, como filtros granulares e leitos fluidizados, ainda não está claro na literatura qual a definição de diâmetro de partícula mais representativa para meios porosos consolidados, como os concretos refratários. Para estes, o processo de sinterização em altas temperaturas faz com que os canais permeáveis sejam preferencialmente microtrincas ou espaçamentos interfaciais entre matriz e agregados, ao invés dos vazios deixados pelo empacotamento original da estrutura não tratada termicamente. Assim, o conceito de diâmetro de partícula como originalmente proposto pode não ser representativo para a estimativa das constantes de permeabilidade k_1 e k_2 . Uma alternativa mencionada na literatura é a estimativa de um diâmetro equivalente de partícula a partir da definição de raio hidráulico e da área superficial específica (s_v) das partículas esféricas componentes do meio poroso [4]:

$$d_p = 1,5 \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} d_c \quad (D)$$

onde d_c é o diâmetro médio dos poros da estrutura. Embora a Equação D seja derivada de uma geometria esférica para partículas, ela tem sido bastante utilizada na literatura para obter o comprimento característico (d_p) de meios porosos consolidados cujas partículas não são esféricas.

Uma outra dificuldade para a utilização das equações de Ergun (Eqs. B e C) para concretos refratários diz respeito à porosidade da estrutura. Idealmente, ε deve representar a fração de poros disponível para o escoamento do fluido, ou seja, à fração permeável dos poros. No entanto, é sabido que dependendo da técnica de porosimetria utilizada, não somente os poros permeáveis podem ser quantificados, mas também os poros abertos (porém não interconectados) e os poros fechados, o que pode causar discrepâncias nos valores calculados de permeabilidade.

Assim, surge a necessidade de escolher a técnica mais adequada para fornecer os parâmetros necessários para utilização das Equações A-D. Dentre as técnicas habitualmente utilizadas, duas foram selecionadas neste trabalho: porosimetria de imersão de água (método de Arquimedes) e porosimetria de intrusão de mercúrio. A primeira técnica fornece dados referentes ao volume de poros abertos da amostra. A porosimetria de mercúrio permite a determinação, além do volume de poros abertos, da distribuição de poros presentes no corpo ensaiado. Estas duas técnicas apresentam, todavia, o inconveniente de fornecer resultados associados à toda a porosidade aberta, independente dos poros serem interconectados (permeáveis) ou não. O método de expulsão de água, também estudado neste trabalho, apresenta como grande diferencial fornecer as dimensões do maior poro efetivamente permeável presente na

amostra ensaiada. Além disso, apresenta como vantagem o fato de utilizar amostra com maiores dimensões, ao contrário da porosimetria de mercúrio, cujas dimensões são limitadas pelo tamanho do porta-amostra e que podem não ser representativas do refratário estudado.

Este trabalho visa, assim, por meio da comparação entre estas técnicas, determinar quais delas se mostram mais adequadas para a estimativa da permeabilidade de concretos refratários através das equações de Ergun.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizados neste trabalho três diferentes tipos de concretos refratários auto-escoantes de alta alumina: concretos de ultra-baixo teor de cimento com (UBTCM) e sem a adição de microsilica (UBTC), e uma composição de um concreto sem cimento de aluminato de cálcio (SC). As formulações são apresentadas na Tabela I. As amostras foram tratadas termicamente entre 1200 °C e 1650 °C, gerando microestruturas com diferentes níveis de porosidade, diâmetro de poros e permeabilidade.

A avaliação experimental de permeabilidade foi realizada em temperatura ambiente tendo ar como fluido permeante. Os ensaios, com amostras de 7,5 cm de diâmetro e 2,5 cm de espessura, foram realizados em tréplica para garantir a reprodutibilidade dos resultados. Os procedimentos de preparação dos corpos-de-prova e dos ensaios fluidodinâmicos foram descritos anteriormente [5].

Tabela I - Matérias-primas e composições dos concretos refratários (% em peso).

[Table I - Raw materials and composition of self-flowing refractory castables (wt%)].

Composição /Matéria-prima	SC	UBTC	UBTCM
Aluminas calcinadas*	22,57	22,79	14,35
Aluminas eletrofundidas			
branca*	75,43	75,11	78,66
Cimento CA 270*	--	2,00	2,00
Microsilica 971-D*	--	--	5,00
Alphabond 300*	2,00	--	--

As matérias-primas foram fornecidas por: * Alcoa-USA, * Alcoa-Brasil e *Elken Refractories.

Os ensaios de porosimetria de imersão foram realizados a partir de amostras anteriormente utilizadas para caracterização fluidodinâmica. A saturação foi obtida utilizando-se vácuo, por uma hora, com o intuito de permitir maior penetração de água nos corpos-de-prova [6]. Após esta etapa, as amostras permaneceram imersas em água por 24 horas antes de serem realizadas as pesagens.

Partes das amostras utilizadas nos ensaios anteriores foram preparadas para a realização de ensaios de porosimetria de intrusão de mercúrio. Corpos com dimensões de (11 x 11 x 22 mm³) foram retirados das amostras através do corte das mesmas com serra diamantada e ensaiados em um equipamento Poresizer 9320 da Micromeritics.

A técnica de expulsão de água se baseia em princípio semelhante ao da técnica de porosimetria de mercúrio. Porém, ao contrário

desta última, a pressão é necessária para se expulsar um fluido presente no meio poroso ensaiado. A pressão aplicada nos corpos previamente saturados pode ser associada com o diâmetro de poro existente na estrutura. A primeira etapa da técnica é a saturação do corpo a ser estudado com água. Após a saturação, o corpo é colocado em um dispositivo onde é possível se observar a saída da primeira bolha de ar. Conhecendo-se a pressão geradora da primeira bolha, então o diâmetro do poro, assumido como cilíndrico e conhecido segundo a ASTM E128-89 [7] como máximo poro permeável (d_{max}), é obtido pela equação de capilaridade de Washburn ou Jurin, expressa por:

$$d_{max} = \frac{4\gamma \cos\theta}{(P_e - P_s)} \quad (E)$$

Nesta expressão, γ é a tensão superficial do líquido, θ é o ângulo de molhamento entre o sólido e o fluido e P_e e P_s são respectivamente as pressões absolutas do ar na entrada e na saída da amostra [8, 9].

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fig. 1 apresenta os resultados obtidos experimentalmente de constantes de permeabilidade para os três tipos de concretos produzidos. A variação observada (duas ordens de grandeza para a constante Darciana, k_1 , e quatro ordens para a constante não-Darciana, k_2) se deve às alterações microestruturais sofridas pelos concretos pelo tratamento térmico [5]. A sinterização nos concretos UBTC e SC é acompanhada por dois fenômenos concorrentes. A matriz do concreto, formada por partículas reativas, se retrai devido à sinterização causando assim a densificação da estrutura. Na interface matriz-agregado ocorre, contudo, o microtrincamento, devido à distinta sinterabilidade entre matriz e agregado [5]. Nos concretos UBTCM a formação de fase líquida e as transformações de fase decorrentes da presença de microsilica levaram à maior variação dos valores de permeabilidade. Verifica-se na Fig. 1 que a constante k_2 foi mais sensível a variações na estrutura, possivelmente pela alteração da tortuosidade do meio poroso [5].

A Tabela 2 apresenta os valores de porosidade aparente, ϵ_a , obtido por porosimetria de imersão em água, e de diâmetro máximo

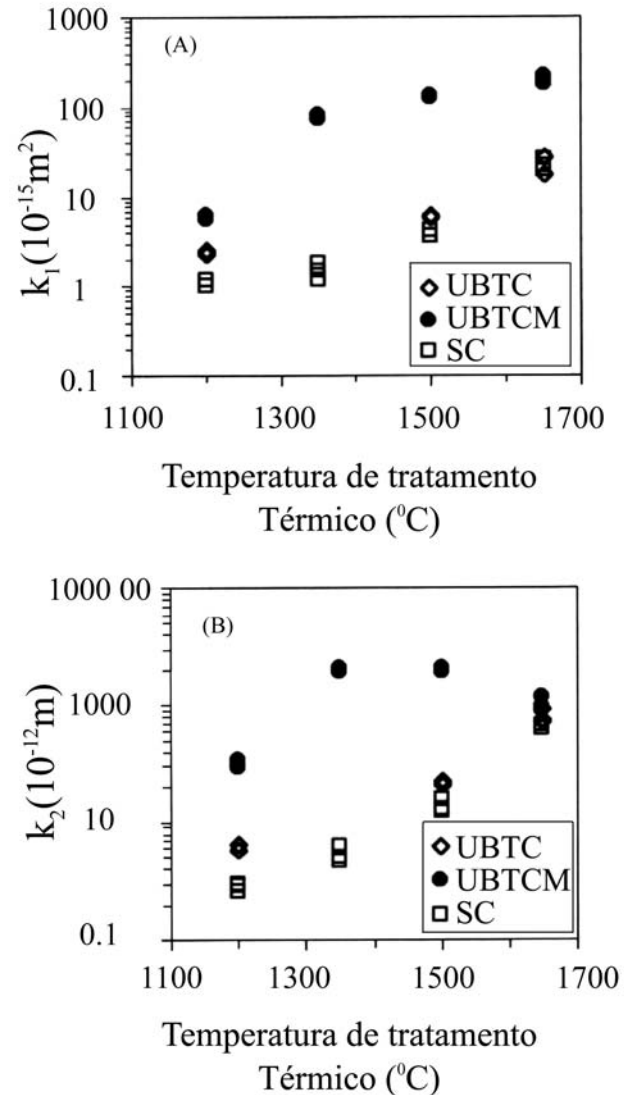


Figura 1: Constantes de permeabilidade obtidas experimentalmente em diferentes temperaturas de tratamento térmico: (a) Constante Darciana, k_1 , e (b) Constante não-Darciana, k_2 .
[Figure 1: Permeability constants obtained experimentally in different thermal treatment temperatures: (a) Darcian constant, k_1 , and (b) Non-Darcian constant, k_2 .]

Tabela 2 - Parâmetros obtidos pelas técnicas de porosimetria de imersão em água e de expulsão de água para os três tipos de concretos estudados neste trabalho.
[Table 2 - Physical parameters obtained by immersion and water expulsion porosimetry techniques for castables studied in this work].

T (°C)	UBTC		UBTCM		SC	
	$d_{c,max}$ (µm)	ϵ_a (%)	$d_{c,max}$ (µm)	ϵ_a (%)	$d_{c,max}$ (µm)	ϵ_a (%)
1200	0,72	13,44	7,20	13,66	1,28	13,34
1350	—	—	14,41	12,00	1,65	13,24
1500	1,90	14,97	18,01	11,78	2,89	13,84
1650	3,17	13,43	28,82	8,49	13,72	13,46

Tabela 3 - Parâmetros obtidos pela técnica de porosimetria de intrusão de mercúrio para os três tipos de concretos estudados neste trabalho.

[Table 3 - Physical parameters obtained by mercury intrusion porosimetry for castables studied in this work].

T (°C)	UBTC		UBTCM		SC	
	$d_{c,med}$ (µm)	ϵ_m (%)	$d_{c,med}$ (µm)	ϵ_m (%)	$d_{c,med}$ (µm)	ϵ_m (%)
1200	0,40	15,10	0,39	13,04	0,55	16,27
1350	—	—	0,66	8,86	0,59	15,82
1500	2,02	16,86	0,07	9,32	0,41	14,73
1650	3,30	20,23	0,39	10,70	2,17	12,76

de poro, $d_{c,max}$, obtido por porosimetria de expulsão de água. A Tabela 3 apresenta, por sua vez, os valores de porosidade aparente, ϵ_m , e de diâmetro médio de poros, $d_{c,med}$, obtidos por porosimetria de intrusão de mercúrio.

Comparando-se os valores nas Tabelas 2 e 3, observa-se que a porosidade obtida por porosimetria de mercúrio (ϵ_m) é em geral maior do que aquela correspondente obtida pelo método de Arquimedes (ϵ_a). A diferença pode ser explicada pela maior pressão exercida durante a penetração do mercúrio, o que faz com que os microporos também sejam contabilizados na porosidade total do sistema.

Os valores de porosidade e de diâmetro de poros foram então introduzidos nas equações B a D para o cálculo das constantes de permeabilidade k_1 e k_2 . A Fig. 2 apresenta a comparação dos valores experimentais de permeabilidade com aqueles calculados a partir dos dados da Tabela 2.

Observa-se na Fig. 2-a que houve uma concordância razoável entre os valores da constante de permeabilidade Darciana, k_1 , obtidos

experimentalmente e aqueles calculados pela Equação (B) com propriedades físicas contidas na Tabela 2. Ainda assim, os valores calculados pela equação de Ergun foram em média 5 vezes maiores do que aqueles obtidos experimentalmente.

Conforme observado na Fig. 2-b, os três tipos de concreto apresentaram tendência clara e unívoca em relação à permeabilidade calculada, sem um grande espalhamento dos dados. No entanto, o mesmo nível de concordância entre experimento e modelo não foi obtido para a constante não-Darciana k_2 . Em média, a equação de Ergun (Eq. C) superestimou em 3 ordens de grandeza os valores obtidos experimentalmente de k_2 .

A explicação para o fato da constante não Darciana k_2 calculada pela equação de Ergun apresentar maior discordância em relação aos valores experimentais pode estar relacionada ao fato de que esta constante é extremamente sensível às variações na tortuosidade no meio poroso, ao contrário da constante k_1 . Assim, embora o valor de diâmetro máximo de poro obtido pela técnica de porosimetria de expulsão de água revele o trajeto mais fácil para o

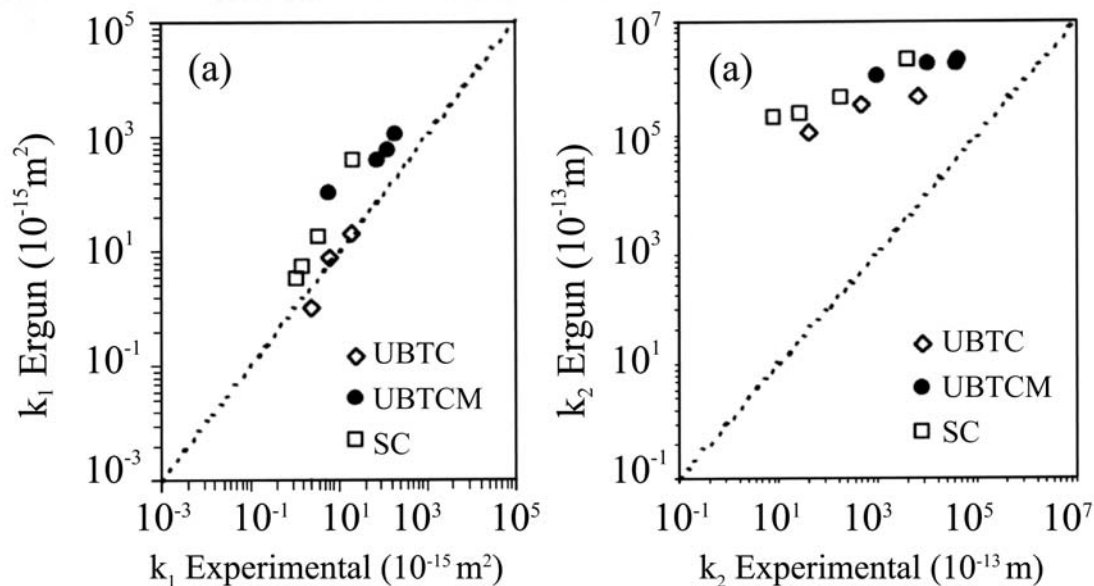


Figura 2: Comparação das constantes de permeabilidade obtidas experimentalmente e calculadas através da equação de Ergun a partir de dados contidos na Tabela 2. (a) k_1 e (b) k_2 .

[Figure 2: Comparison between permeability constants obtained experimentally and calculated through Ergun's equation from data in Table 2: (a) Darcian constant, k_1 , and (b) Non-Darcian constant, k_2 .]

escoamento do fluido através da amostra, nem todos os poros são de tal tamanho e com tortuosidade igual a 1, o que está implícito no modelo de Ergun utilizado para o cálculo de k_2 . Na verdade, existe uma distribuição de poros que contribuem com diferentes intensidades para o escoamento do fluido e apresentando diferentes tortuosidades. Isso explicaria o maior desvio entre valores de k_2 calculados e aqueles obtidos experimentalmente (Fig. 2-b) à medida que o nível de permeabilidade diminui. Provavelmente, uma maior concordância entre modelo e experimento ocorreria caso a tortuosidade efetiva dos concretos fosse considerada pela equação (C).

Adicionalmente, foi mencionado que a constante k_2 é também influenciada pela rugosidade dos poros [10]. Neste caso, contudo, a faixa de variação proposta por esses autores (k_2 para poros rugosos sendo em geral metade do valor de k_2 para poros lisos) não coincidiu com a grande variação observada experimentalmente neste trabalho. É possível, deste modo, que o valor obtido para $d_{c,max}$ tenha na verdade superestimado a facilidade de escoamento do fluido, afetando de modo significativo o valor calculado de k_2 .

Um outro aspecto importante é que, conforme anteriormente mencionado, nem toda a fração de poros abertos ϵ_a , quantificada pela técnica de Arquimedes, é efetivamente permeável e assim, o valor de porosidade pode também ter sido superestimado para os cálculos de k_1 e k_2 . No entanto, os resultados da Fig. 2 parecem indicar que, embora tais incertezas estejam presentes nos valores experimentais de ϵ_a e $d_{c,max}$, a combinação de parâmetros obtidos pelas técnicas de imersão e de expulsão de água permite a estimativa razoável da permeabilidade Darciana de concretos refratários, dada a sua relativamente baixa dependência com a tortuosidade da estrutura.

A Fig. 3 apresenta a comparação dos valores experimentais de k_1 e k_2 com aqueles calculados pela equação de Ergun usando parâmetros obtidos por porosimetria de mercúrio (Tabela 3).

Nota-se na Fig. 3 que os valores calculados das constantes k_1 e

k_2 através dos parâmetros ϵ_m e $d_{c,med}$ obtidos por porosimetria de mercúrio não se correlacionaram bem com os resultados experimentais. Embora o concreto UBTC tenha apresentado um ajuste razoável para k_1 , não houve concordância com os valores de k_2 . Ao contrário das curvas na Fig. 2, não houve uma tendência clara entre experimento e modelo, ocorrendo grande espalhamento dos dados. Além disso, não houve uma superestimativa dos valores pela equação de Ergun.

A explicação para esse fato é que a técnica de porosimetria de mercúrio fornece uma distribuição de tamanho de poros que não necessariamente contribuem para o escoamento do fluido. Na verdade, a maior porosidade detectada pela intrusão de mercúrio refere-se à quantificação de microporos, o que faz com que o diâmetro médio resultante da estrutura seja menor que o observado pela técnica de expulsão de água, conforme pode ser visualizado pela comparação dos dados de $d_{c,max}$ e $d_{c,med}$ nas Tabelas 2 e 3. Uma vez que tanto a porosidade adicional quanto o menor tamanho de poros não são representativos da estrutura porosa efetivamente permeável, a consequência observada na Fig. 3 foi o cálculo de constantes de permeabilidade de menor valor, porém sem uma correlação clara e confiável com os dados experimentais de k_1 e k_2 .

Os resultados confirmam assim o fato de que embora a técnica de porosimetria de intrusão de mercúrio forneça parâmetros que englobam todas as classes de poros abertos na estrutura porosa (micro, meso e macroporos), tais parâmetros ($d_{c,med}$ e ϵ_m) não correspondem de modo satisfatório à fração de poros permeáveis dos concretos refratários estudados neste trabalho. Por outro lado, a combinação das técnicas de imersão e de expulsão de água fornece parâmetros que permitem uma estimativa razoável da constante de permeabilidade Darciana, embora não seja útil para estimar de modo confiável a constante de permeabilidade não-Darciana.

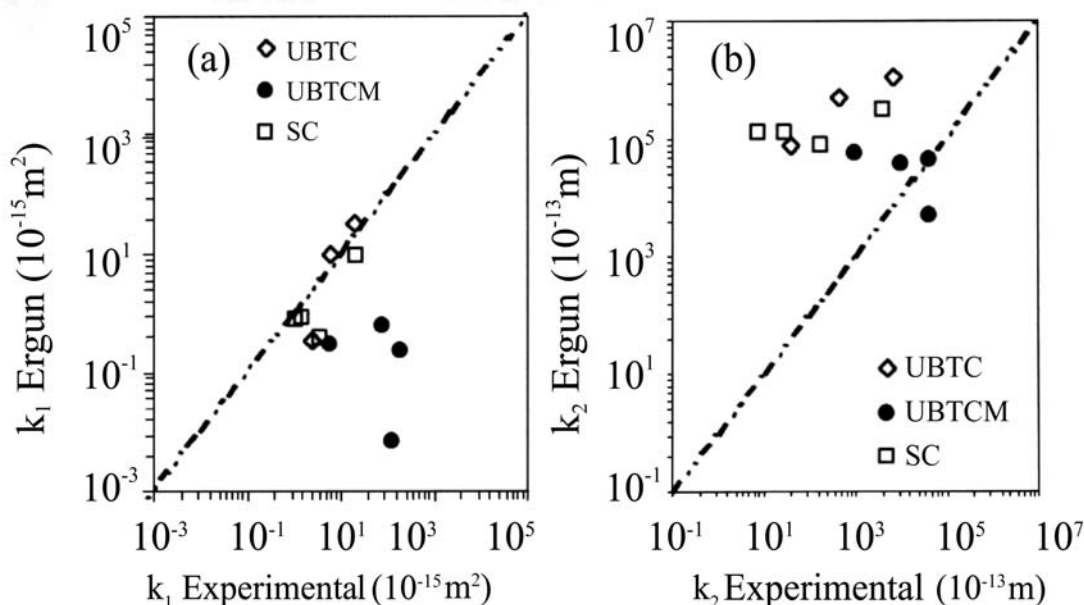


Figura 3: Comparação das constantes de permeabilidade obtidas experimentalmente e calculadas através da equação de Ergun a partir de dados contidos na Tabela 3. (a) k_1 e (b) k_2 .

[Figure 3: Comparison between permeability constants obtained experimentally and calculated through Ergun's equation from data in Table 3: (a) Darcian constant, k_p , and (b) Non-Darcian constant, k_2 .]

CONCLUSÕES

O objetivo deste trabalho foi o de comparar técnicas de porosimetria para a obtenção de parâmetros representativos do escoamento de fluidos em concretos refratários de alta alumina. Os resultados indicaram que a fração de poros (ϵ_m) e o diâmetro médio de poros ($d_{c,med}$) obtidos por porosimetria de intrusão de mercúrio não são adequados para estimar ambas constantes de permeabilidade k_1 e k_2 segundo a equação de Ergun. A combinação de parâmetros das técnicas de porosimetria de imersão (ϵ_a) e de expulsão de água ($d_{c,max}$) mostrou, por sua vez, adequada para estimar a constante de permeabilidade Darciana, k_1 . No entanto, embora neste caso fossem quantificados apenas os poros efetivamente permeáveis da estrutura, nenhuma consideração pôde ser feita quanto à tortuosidade dos poros, fato que levou à superestimativa dos valores de k_2 em até três ordens de grandeza.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio recebido pela FAPESP, CNPq e Alcoa Alumínio S.A. para a elaboração deste trabalho.

REFERÊNCIAS

[1] M. D. M. Innocentini, V. C. Pandolfelli, “Considerações sobre estimativa da permeabilidade em concretos refratários através das equações de Darcy e de Forchheimer”, *Cerâmica* **45**, 292/293 (1999) 61-67.

- [2] M. D. M. Innocentini, V. R. Salvini, J. R. Coury, V. C. Pandolfelli, “Assessment of Forchheimer’s equation to predict the permeability of ceramic foams”, *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 7 (1999) 1945-1948.
- [3] S. Ergun, “Flow through packed columns”, *Chem. Eng. Progress*, **48**, 2 (1952) 89-94.
- [4] M. D. M. Innocentini, V. R. Salvini, A. Macedo, V. C. Pandolfelli, “Prediction of ceramic foams permeability using Ergun’s equation”, *Materials Research* **2**, 4 (1999) 282-289.
- [5] A. R. F. Pardo, “Permeabilidade de concretos refratários”, *Dissertação de Mestrado UFSCar, S. Carlos, SP* (2000).
- [6] M. A. Wilson, M. A. Carter, W. D. Hoff, “British Standard and RILEM water absorption tests: A critical evaluation”, *Materials and Structures* **32** (1999) 571-578.
- [7] ASTM E128-89 Method, “Standard test method for maximum pore diameter and permeability of rigid porous filter for laboratory use” (1989) 111-113.
- [8] M. D. M. Innocentini, A. R. F. Pardo, V. C. Pandolfelli, “Avaliação da porosidade permeável de concretos refratários auto-escoantes de ultra-baixo teor de cimento”. *Anais do 44º Congresso Brasileiro de Cerâmica* (2000).
- [9] M. D. M. Innocentini, V. C. Pandolfelli, “Permeable porosity of refractory castables evaluated by water-expulsion porosimetry technique”, *J. Am. Ceram. Soc.* **84**, 1 (2001) 236-238.
- [10] I. F. Macdonald, M. S. El-Sayed, K. Mow, F. A. L. Dullien, “Flow through porous media: the Ergun equation revisited”, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **18**, 3 (1979) 199-208. (*Rec. 30/01/01, Ac. 17/08/01*)