

## Fluencia en materiales refractarios

A. G. TOMBA MARTÍNEZ<sup>1</sup>, A. P. LUZ<sup>2</sup>, V. C. PANDOLFELLI<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (CONICET/UNMdP)  
Av. Juan B. Justo 4302, (7600) Mar del Plata, Argentina.

<sup>2</sup>Universidade Federal de São Carlos – Departamento de Engenharia de Materiais  
Rod. Washington Luiz, km 235, São Carlos - SP, C.P. 676, CEP 13565-905, Brasil.

Los materiales refractarios son ampliamente utilizados en diversos sectores industriales en virtud de sus excelentes propiedades y desempeño en ambientes agresivos. Sin embargo, a pesar de que la resistencia a la deformación por fluencia es una de las propiedades más importantes para la selección de esta clase de materiales, son pocos los trabajos abocados al entendimiento de los principios básicos y tecnológicos de su rendimiento a altas temperaturas. En este contexto, este trabajo aborda: 1) los mecanismos de fluencia, 2) los modelos matemáticos propuestos para el análisis y previsión de la deformación por fluencia a alta temperatura, 3) procedimientos técnicos y ensayos experimentales y 4) un análisis crítico de algunos aspectos básicos y prácticos, considerando la literatura disponible sobre el tema. A partir de la información recolectada, se considera que los modelos matemáticos (como el concepto de Proyección  $\theta$ ) constituyen una poderosa herramienta para la previsión del comportamiento a la fluencia de los refractarios, ayudando en la identificación de los principales mecanismos de fluencia de estos materiales e induciendo al desarrollo de composiciones optimizadas para atender las necesidades de sus usuarios finales.

*Palabras clave: propiedades termomecánicas, fluencia, refractarios.*

### Creep in refractory materials

Refractory materials are widely used in various industrial fields due to their outstanding properties and performance in aggressive environments. However, although creep resistance is one of the most important properties for the selection of these materials, few researches were carried out focused on the fundamentals and technological understanding of their performance at high temperatures. In this context, this work addresses: 1) the creep mechanisms, 2) the mathematical models proposed for the analysis and to forecast the creep deformation at high temperature, 3) technical procedures and experimental testing, and 4) a critical analysis of some basic and practical aspects considering the literature available on this issue. Based on the collected information, mathematical models (such as the Projection  $\theta$  concept) were considered as a powerful tool for the prediction of the refractories' creep behavior, helping to identify the main creep mechanisms in these materials and to induce the development of optimized compositions able to attend the end-users requirements.

*Keywords: thermomechanical properties, creep, refractories.*

## 1. INTRODUCCIÓN

Los refractarios han evolucionado significativamente durante el siglo pasado, transformándose en muchos casos en materiales avanzados e incluso estratégicos. Teniendo en cuenta las condiciones que prevalecen en servicio, el conocimiento de la deformación irreversible a largos tiempos y elevadas temperaturas (fluencia) es una herramienta clave para la selección y previsión del desempeño de estos materiales. Además, el estudio sobre mecanismos de fluencia ha sido aplicado en el diseño de refractarios optimizados.

Cannon y col. (1) señala el lento desarrollo de las primeras investigaciones sobre esta temática y la inexistencia hasta ese momento (1983) de una revisión que reuniera en forma completa la información disponible. Aún cuando este trabajo (ahora desactualizado) había satisfecho esa necesidad en el campo de los cerámicos avanzados, él excluye expresamente a los refractarios. Por su parte, Wilkinson (2) lleva a cabo

una revisión de los fundamentos básicos y la literatura sobre mecanismos de fluencia en sistemas cerámicos multifásico, pero también se restringe a compuestos avanzados (específicamente en materiales reforzados con fibras, compactos infiltrados con polvos y cerámicos ligados con fase vítrea). Por lo tanto, hasta el momento no existe un trabajo equivalente de revisión del tema en materiales refractarios.

En este contexto, este trabajo tiene como objetivo la revisión crítica de los principios básicos y prácticos de la evaluación de la fluencia en refractarios, teniendo en cuenta la literatura publicada desde 1975 en adelante en revistas científicas especializadas de extensa difusión y consulta en el ámbito de la investigación de estos materiales. A partir de estos datos, fueron identificadas las principales líneas de investigación desarrolladas en relación a este tópico (tabulando los varios reportes disponibles) y se analizó la

evolución de este tema de acuerdo con el número y tipo de los trabajos publicados.

## 2. PRINCIPIOS BÁSICOS

La fluencia (*creep*) está definida como la deformación permanente que sufre un material bajo condiciones de tensión constante, en función del tiempo y la temperatura. En esta sección se resumen los principales fundamentos básicos del comportamiento a la fluencia de refractarios (4-7) y se revisan críticamente las teorías propuestas para la modelización de las curvas obtenidas por medio de ensayos experimentales (6-9).

### 2.1. Mecanismos

La fluencia en los materiales cerámicos, incluyendo a los refractarios, se produce generalmente en condiciones de elevada temperatura, a diferencia de los metales. Los mecanismos involucrados dependerán de la carga aplicada, la temperatura y el tipo de material, i.e., si es monocristalino o policristalino, y en este segundo caso, si existe o no una segunda fase entre los granos y cuál es el ángulo de mojado. Para sistemas cerámicos monofásicos (mono- o policristalinos) hay teorías bien sustentadas sobre cómo se produce la fluencia, de las cuales se derivan expresiones analíticas para la deformación o la velocidad de deformación en función de la tensión ( $\sigma$ ), la temperatura ( $T$ ) y el tiempo ( $t$ ) aplicados. Además, estas expresiones también pueden incluir parámetros característicos del material, como coeficientes de difusión y tamaños de grano, de vacancias y de bordes de grano, entre otros. Los mecanismos que describen este comportamiento raramente operan en forma aislada, e incluso a veces se asisten unos a otros. Sin embargo, dependiendo de los valores de  $\sigma$  y  $T$  aplicados y del tamaño de grano del material puede ocurrir el predominio de un mecanismo en particular.

En el caso de monocristales, la deformación está ligada al movimiento de las dislocaciones (mecanismos de red), lo cual está fuertemente determinado por su cantidad y posibilidad de movimiento. Para los materiales cerámicos, ambos factores están muy restringidos dada la naturaleza de los enlaces que caracterizan a este tipo de sólidos (iónico y covalente) y al ordenamiento de las partículas que lo constituyen, átomos o iones (estructuras cristalina). Además, el movimiento de las dislocaciones está afectado por los defectos de distinta naturaleza que pueden estar presentes en el monocristal (puntuales intrínsecos o extrínsecos, otras dislocaciones), impidiendo la deformación y produciendo un efecto de 'endurecimiento'.

Cuando existen bordes de grano, los mismos tienen un papel crucial en el comportamiento mecánico de los materiales cerámicos y la deformación puede ocurrir por mecanismos intragranulares (mecanismos de red) o intergranulares (mecanismos de borde). En el primer caso, la deformación puede involucrar el movimiento de las dislocaciones dentro de los granos, debiendo existir continuidad en su movimiento cuando pasan de un grano al otro para que el proceso sea efectivo. Un segundo mecanismo, con más incidencia que el anterior, es la difusión de especies dentro del grano, cuya fuerza impulsora es la alteración del potencial químico en los bordes de grano cuando se aplica una tensión, y que lleva a una modificación permanente de forma (mecanismo de Nabarro-

Hearing). El movimiento de las especies también puede darse por el borde de grano, que suele ser un camino más rápido (mecanismo de Coble). En el caso de sólidos iónicos, hay que tener en cuenta las contribuciones a la difusión del catión y del anión, los cuales se mueven a velocidades diferentes. El proceso de fluencia por difusión va estar controlado por el ión más lento que difunda por el camino más rápido.

La fluencia por deslizamiento de los granos (uno respecto del otro) también puede ocurrir en materiales cerámicos policristalinos. Este movimiento relativo incrementa la tensión en los puntos donde hay restricciones para el movimiento, particularmente en los puntos triples, resultando en posterior deformación plástica (por dislocaciones o por difusión) o fractura. Adicionalmente, la presencia de poros en bordes de grano puede favorecer el deslizamiento de granos.

Cuando el material es multifásico, como es el caso general de los refractarios, el deslizamiento puede estar favorecido por el flujo de una segunda fase que moje los granos (acción lubricante). Este mecanismo de flujo viscoso depende fuertemente de la viscosidad del líquido, pudiendo esta fase deformarse por la presión que ejerce la aplicación de la tensión. Además, cuando un líquido está presente a alta temperatura podrá ocurrir el proceso de disolución de algunos granos, difusión a través del mismo y re-precipitación en otro lugar. Estos procesos cambian la forma del grano, y su cinética puede estar controlada por la difusión en la fase viscosa o por la reacción de precipitación en la interface.

Sumándose a los varios procesos y factores determinantes que pueden estar involucrados en la fluencia, los materiales refractarios presentan varias fases, algunas de las cuales pueden aún reaccionar durante la aplicación de la carga y la temperatura dificultando los estudios teóricos. Por lo tanto, no hay una única teoría sustentada y los cambios microestructurales y texturales son los que tienen mayor efecto sobre a deformación por fluencia de materiales refractarios.

En general se acepta que los principales factores que determinan el comportamiento de estos materiales son: a) la composición, tamaño y distribución de los agregados cristalinos; b) el grado de enlace directo entre los agregados, asociado a la composición de la fase ligante; c) el contenido, composición y distribución de los fundentes (fase vítrea); d) la porosidad. Los mecanismos dominantes son los intergranulares, con fuerte incidencia del deslizamiento relativo de partículas por flujo viscoso, aunque no exclusivamente, ya que en el caso de existir enlace directo sin presencia de fase vítrea, el movimiento de granos puede ocurrir por mecanismos difusivos (9). Difícilmente la fluencia de un material refractario involucre mecanismos intragranulares, ya que para su activación se requerirían tensiones muy elevadas que conducirían antes a la rotura.

En este sentido, es determinante el comportamiento de fases vítreas presentes (generalmente de base silicato) y su efecto a alta temperatura depende de su capacidad de mojar a las fases cristalinas y disminuir los enlaces directos entre partículas (fundamentalmente agregados que son los que resisten la fluencia). También su viscosidad y los cambios que pueda sufrir esta propiedad por la disolución de partículas afectan la resistencia a la fluencia.

La deformación por fluencia puede ocasionar la falla del material en última instancia, y lo que lleva a este evento generalmente es el desarrollo de microfisuras, que normalmente se forman y crecen a lo largo de los bordes de

grano, tal que la fractura ocurre intergranularmente. Si bien la literatura sobre deformación por fluencia en materiales cerámicos es abundante, se da menos atención a la rotura bajo estas condiciones. En el campo de los materiales refractarios esta situación recrudece, posiblemente debido a las bajas cargas que generalmente están involucradas en la evaluación de esta propiedad en relación al tiempo de permanencia (condiciones que han sido establecidas teniendo en cuenta las sollicitaciones de estos materiales en servicio).

## 2.2. Modelos analíticos

Sobre la base teórica de los mecanismos involucrados en la deformación por fluencia, se derivan expresiones analíticas que describen la curva experimental, i.e., la representación de la variación de la deformación del material ( $\epsilon$ ) con el tiempo ( $t$ ) a temperatura ( $T$ ) y tensión ( $\sigma$ ) constantes. Estas expresiones equivalen a la 'ecuación constitutiva' del material. El ajuste entre el modelo teórico y la curva experimental permite obtener los valores de las propiedades del material que determinan estas ecuaciones. Sin embargo, usualmente esto no es tan sencillo porque no todos los mecanismos cuentan con una ecuación relativamente simple, muchas veces se desconoce el proceso dominante y difícilmente hay un único factor involucrado.

La disponibilidad de la ecuación constitutiva para la fluencia es de gran importancia, no sólo desde el punto de vista de la interpretación de mecanismos, sino en relación a cuestiones prácticas porque permite obtener la curva de fluencia en condiciones de tensión, temperatura y tiempo diferentes de aquéllas empleadas en los ensayos, minimizando el trabajo experimental que es un punto crítico en la evaluación de esta propiedad. Además, la función  $\epsilon = f(t, \sigma, T)$  puede alimentar los programas de elementos finitos usados en el cálculo del estado tensional de las estructuras en que se emplean los materiales refractarios (en las que prevalecen condiciones de cargas mecánica y térmica complejas).

A continuación se revisan críticamente los modelos analíticos cuyo uso se reporta en la literatura consultada.

### 2.2.1. LEY POTENCIAL

La curva típica  $\epsilon-t$  de metales (Fig. 1), muestra tres regiones características:

- *primaria* o de deformación instantánea, donde la velocidad de deformación ( $d\epsilon/dt$ ) disminuye con el tiempo,
- *secundaria* o de estado estacionario, donde  $d\epsilon/dt$  es constante con el tiempo,
- *terciaria* en la que  $d\epsilon/dt$  aumenta con el tiempo por procesos de daño (disminución de la sección) hasta que finalmente se produce la rotura.

En el caso de los materiales cerámicos, las curvas pueden presentar formas más variadas, incluso con ausencia de alguna de las regiones (1). Por ejemplo, difícilmente se observa una región terciaria desarrollada, lo cual manifiesta un comportamiento frágil por el cual las fisuras propagan fácilmente.

En términos generales, la región a la que se le da mayor importancia ingenieril y sobre la que se determinan modelos analíticos es la secundaria. Para la mayoría de los posibles

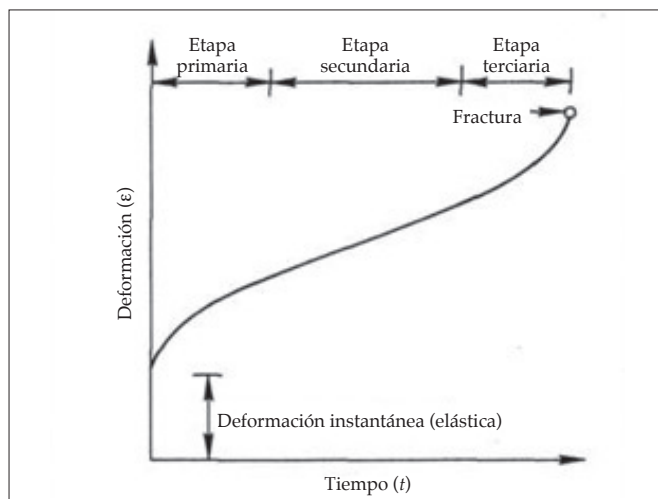


Figura 1. Curva de fluencia típica.

mecanismos de deformación se encuentra la siguiente relación:

$$\frac{d\epsilon}{dt_{ss}} = KD\sigma^n \frac{1}{g^m} \tag{1}$$

donde  $d\epsilon/dt_{ss}$  es la velocidad de deformación en el estado estacionario,  $\sigma$  es la tensión aplicada,  $K$  es una constante,  $D$  es el coeficiente de difusión, que tiene una dependencia exponencial con la temperatura  $T$ ,  $g$  es el tamaño de grano, y  $n$  y  $m$  son coeficientes. Otros autores (1) proponen expresiones similares en las que aparecen explícitamente otros parámetros del material como el módulo de corte ( $G$ ), que en una primera aproximación puede considerarse independiente con la temperatura e incluido dentro de la constante  $K$ .

Considerando la tensión y la temperatura como variables independientes, sin efectos de interacción, la Eq. (1) puede expresarse como:

$$\frac{d\epsilon}{dt_{ss}} = f_a(T)f_b(\sigma) \tag{2}$$

y es posible determinar las funciones  $f_a$  y  $f_b$  por separado, variando la temperatura a tensión constante y viceversa (siempre y cuando el mecanismo de fluencia dominante no cambie en el rango de variación). Teniendo en cuenta los mecanismos involucrados en la fluencia (la difusión, por ejemplo) puede considerarse que la Eq. (2) tiene una dependencia térmica de tipo Arrhenius, con lo que se llega a expresión conocida como 'Norton-Bailey-Arrhenius' (NBA), de uso generalizado en la modelización de la fluencia:

$$\frac{d\epsilon}{dt_{ss}} = A\sigma^n \exp[-(Qc/RT)] \tag{3}$$

Esta ley potencial provee una excelente descripción del comportamiento en estado estacionario. El factor pre-exponencial  $A$  contiene un término dependiente de la estructura del material y los valores de la energía de activación  $Qc$  y del

exponente de la tensión  $n$  están relacionados a los mecanismos dominantes, pudiendo cambiar en diferentes regímenes de tensión/temperatura. De acuerdo al mecanismo dominante en la fluencia, resultan ciertos valores para  $n$ , los cuales se encuentran tabulados (1, 5, 6). Por ejemplo, un valor de  $n$  igual a 1 indica fluencia controlada por difusión, en tanto que 2 es característico del deslizamiento en borde de grano y de 3 a 5 se relacionan con la participación de dislocaciones. Así, si es posible encontrar cuál es el valor de  $n$  para el sistema de estudio se podría determinar, en principio, el mecanismo involucrado.

El tratamiento práctico de la Eq. (3) consiste en determinar la velocidad de deformación correspondiente al estado estacionario de la curva experimental en diferentes condiciones de tensión (a  $T$  constante – Eq. (4)) y temperatura (a  $\sigma$  constante – Eq. (5)):

$$\ln\left(\frac{d\varepsilon}{dt}_{ss}\right) = \ln A + n \ln \sigma - (Qc/RT) = K_2 + n \ln \sigma \quad \text{a } T = \text{cte} \quad (4)$$

$$\ln\left(\frac{d\varepsilon}{dt}_{ss}\right) = \ln A \sigma^n - (Qc/RT) = K_1 - (Qc/RT) \quad \text{a } \sigma = \text{cte} \quad (5)$$

con  $K_1 = \ln A \sigma^n$  y  $K_2 = \ln A - Qc/RT$ . A partir de estas ecuaciones se puede determinar por ajuste lineal: (a) la energía de activación  $Qc$  de la pendiente de una gráfica de  $\ln(d\varepsilon/dt_{ss})$  vs.  $1/T$ ; y (b) el coeficiente  $n$  de la pendiente de una gráfica de  $\ln(d\varepsilon/dt_{ss})$  vs.  $\ln \sigma$ .

Si bien la Eq. (3) describe la dependencia de la deformación por fluencia con el tiempo, la temperatura y la tensión, su capacidad de extrapolación a otras condiciones es limitada ya que su aplicación requiere que el mecanismo de deformación no cambie en los rangos de variación de  $\sigma$  y  $T$ . Además, la ecuación sólo describe la fluencia en la etapa secundaria, desestimando las otras regiones de la curva obtenida experimentalmente. Evans y Wilshire (6) muestran ejemplos de materiales cerámicos (magnesia monocristalina y magnesia policristalina con silicato en borde de grano) en los cuales no se desarrolla el estado estacionario, sino que la velocidad decrece continuamente aún después de una deformación elevada. Este comportamiento es bastante frecuente en materiales refractarios (como será discutido en secciones posteriores) y, en estas condiciones, el empleo de esta expresión matemática perdería validez.

La aceptación del argumento por el cual un determinado valor de  $n$  corresponde a un único mecanismo de fluencia y que, de la misma manera, diferentes comportamientos tienen asociados distintos valores de  $n$ , es inconveniente e incorrecta en algunos casos (por ejemplo, CaO mono- y policristalino presentan  $n \approx 1$  para fluencia por movimiento de dislocaciones y por flujo de vacancias, respectivamente (6)). Por lo tanto, los cambios en el exponente  $n$  y/o en el valor de  $Qc$  que se evidencian en la ley potencial se deben frecuentemente a la compleja dependencia de la velocidad de deformación mínima (no estacionaria) con la forma de la curva  $\varepsilon-t$  al modificar las condiciones del ensayo ( $\sigma$  ó  $T$ ). En consecuencia, es necesario llevar a cabo ensayos adicionales independientes para distinguir acertadamente entre mecanismos alternativos (una práctica muy poco frecuente) e interpretar los datos que resultan del ajuste de la ley potencial.

Por último, cabe mencionar que la obtención de los datos experimentales a partir de los cuales se obtienen los parámetros de fluencia por ajuste a la Eq. (3) debería hacerse, idealmente, en ensayos en tracción uniforme.

Aunque en materiales dúctiles esta es una práctica común, la fragilidad que caracteriza a los materiales cerámicos introduce complicaciones experimentales serias (alineación de la carga, sujeción de la probeta, medición de la deformación) que restringen fuertemente la posibilidad de utilizar este tipo de configuración. En su reemplazo se emplean ensayos en flexión y más comúnmente, en compresión, que reducen la utilidad ingenieril de las constantes, pero que resultan útiles para estudios básicos y con fines comparativos.

## 2.2.2. MODELOS POR ANALOGÍA

Otra forma de modelar el comportamiento de refractarios consiste en emplear análogos mecánicos para obtener una expresión de la deformación por fluencia con el tiempo (8). Para describir el comportamiento de estos materiales, que no son puramente elásticos ni puramente viscosos, se emplea una combinación de elementos mecánicos: resortes, que representan la respuesta elástica del material y obedecen a la ley de Hooke, y elementos viscoelásticos. Estos últimos representan a los procesos de deformación dependientes del tiempo en los que, a una tensión constante aplicada, la deformación se incrementa como una función del tiempo proporcional a la relación entre la tensión aplicada y la viscosidad ( $\sigma/\eta$ ). En particular, para describir la fluencia de los refractarios se propone un sistema (Fig. 2) que consiste en la combinación de (modelo de Burgers):

- un resorte para describir la deformación elástica inicial del material ante un tensión aplicado ( $\varepsilon_0$ ), en serie con
- un elemento de Kelvin (que consiste en un resorte y un elemento viscoso en paralelo) que describe la porción dependiente del tiempo de la curva de fluencia, donde la velocidad de deformación decae con el tiempo, en serie con

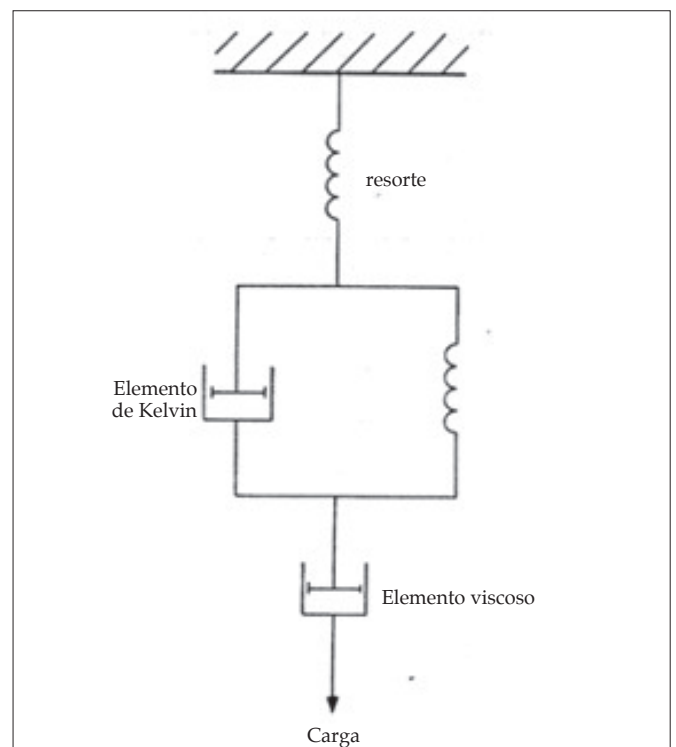


Figura 2. Modelo de la deformación por fluencia de un material refractario por análogos mecánicos.

- un elemento viscoso, que representa la velocidad de deformación independiente el tiempo ( $d\varepsilon/dt_D$ ).

Luego, la deformación del sistema resulta:

$$\varepsilon = \varepsilon_s + \frac{d\varepsilon}{dt_D} t + \varepsilon_K \left( 1 - \exp \frac{-t}{\tau_K} \right) \tag{6}$$

donde  $\varepsilon_K$  es el desplazamiento total y  $\tau_K$  es la constante de tiempo del elemento del Kelvin.

En función del comportamiento de la deformación del material, se puede obtener:

$$\varepsilon = \varepsilon_o + \frac{d\varepsilon}{dt_{ss}} t + \varepsilon_p \left( 1 - \exp \frac{-t}{\tau_K} \right) \tag{7}$$

donde  $\varepsilon_o$  es la deformación elástica,  $d\varepsilon/dt_{ss}$  es la velocidad del estado estacionario,  $\varepsilon_p$  es la deformación total debido a la etapa primaria y  $\tau_K$  es una constante de tiempo empírica. El primer término de la Eq. (7) es independiente del tiempo y usualmente no se considera en el análisis de la fluencia. Adicionalmente, la obtención de los demás parámetros de esta expresión se realiza por ajuste no-lineal de los datos experimentales de deformación y tiempo, para lo cual se dispone de diferentes algoritmos, siendo el método iterativo de Levenberg-Marquardt el más comúnmente usado. Si bien este modelo tiene fundamento físico, los procesos que originan la fluencia no se consideran a nivel microscópico sino en función del tipo de deformación que aportan a la fluencia total del sistema (elástica, visco-plástica, etc.). En este sentido, el uso de la Eq. (7) es limitado en cuanto a la posibilidad de derivar mecanismos de fluencia si se lo compara con la ley de potencias. Sin embargo, esta modelización permite cuantificar variaciones y comparar el comportamiento de materiales evaluados en las mismas condiciones de tensión y temperatura.

### 2.2.3. CONCEPTO DE PROYECCIÓN $\theta$

Desarrollada por Evans y Wilshire (6, 7), esta metodología se presenta como una alternativa a la aproximación más

clásica de la fluencia basada en el análisis del estado estacionario. Se basa en el ‘micro-modelado’ de los procesos de dislocación que gobiernan la deformación en la etapa primaria y los procesos de daño que causan la aceleración de la deformación en la etapa terciaria. Si bien el modelo general está basado en el comportamiento típico de metales, los autores extienden su aplicación a materiales frágiles (6, 7) e incluso a refractarios (10).

Así, teniendo en cuenta el comportamiento de las dislocaciones a alta temperatura (considerando los procesos de endurecimiento y recuperación que se contraponen durante el régimen de estado estacionario) se llega a una descripción del comportamiento primario como:

$$\varepsilon = \theta_1 (1 - e^{-\theta_2 t}) + \frac{d\varepsilon}{dt_{ss}} t \tag{8}$$

donde  $\theta_1$  y  $\theta_2$  son parámetros que dependen de propiedades de las dislocaciones (geometría, densidad, vector de Burgers, entre otros). El primero cuantifica la deformación primaria total, que se alcanzaría a tiempos muy largos luego de lo cual eventualmente se llegaría al estado estacionario, y el segundo, la curvatura de esta región (Fig. 3a).

Luego, definiendo la forma en la cual los procesos terciarios, como la acumulación de daño intergranular, modifican la curva predicha por la Eq. (8), se llega a la expresión para la totalidad de la curva de fluencia:

$$\varepsilon = \theta_1 (1 - e^{-\theta_2 t}) + \theta_3 (e^{\theta_4 t} - 1) \tag{9}$$

De manera similar a la etapa primaria,  $\theta_4$  determina la curvatura de la curva en la etapa terciaria y  $\theta_3$  cuantifica la deformación total (Fig. 3b). Es importante notar que por diferenciación de la Eq. (9), la velocidad de deformación por fluencia presenta un mínimo ( $d\varepsilon/dt_M$ ) más que una velocidad estacionaria. Es decir, no existiría un estado estacionario genuino sino que sería meramente un período de velocidad de deformación ‘aparentemente’ constante, que se observaría cuando la velocidad primaria decreciente es compensada por la aceleración de la etapa terciaria. En este sentido, este modelo se ajustaría más adecuadamente al comportamiento de los materiales cerámicos que además,

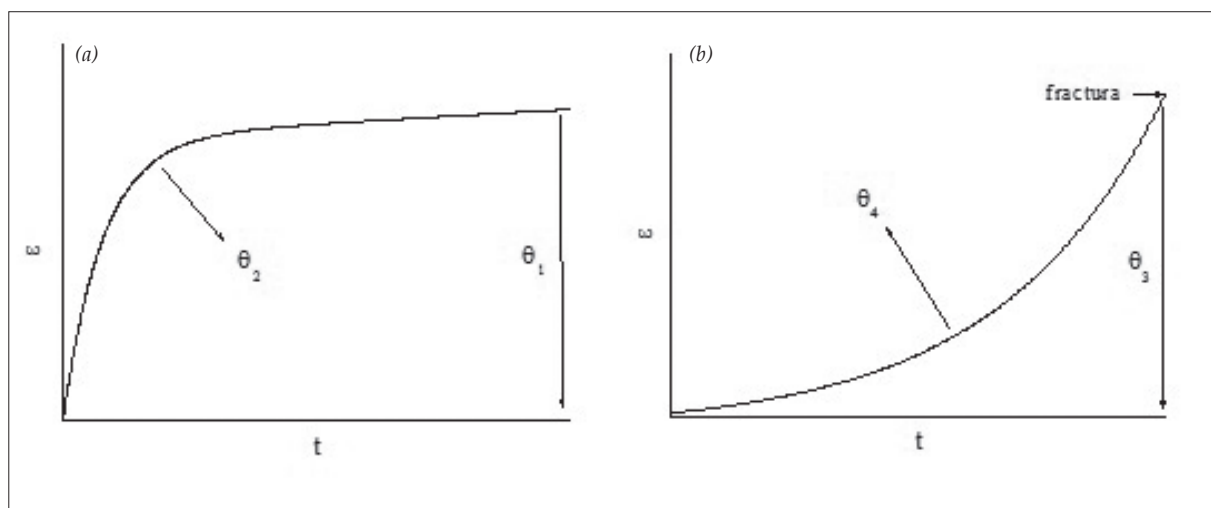


Figura 3. Interpretación de los coeficientes  $\theta_i$  de la metodología  $\theta$  para la modelización de la fluencia: a)  $\theta_1$  y  $\theta_2$ ; b)  $\theta_3$  y  $\theta_4$ .

por poseer baja tolerancia al daño y etapa terciaria limitada o nula, pueden ser ajustados a la siguiente expresión simplificada:

$$\varepsilon = \theta_1(1 - e^{-\theta_2 t}) + \theta_3 \theta_4 t \quad (10)$$

Esta ecuación también podría usarse en casos en los que (por las condiciones empleadas en el ensayo) sólo se esté evaluando la etapa primaria.

Por otro lado, para completar una descripción cuantitativa del comportamiento a la fluencia puede determinarse la variación de los parámetros  $\theta_i$  con la tensión y la temperatura. Se ha verificado para materiales metálicos y cerámicos, que cada parámetro  $\theta_i$  puede ser descripto convenientemente por una función empírica (6):

$$\ln \theta_i = a_i + b_i \sigma + c_i T + d_i \sigma T \quad (11)$$

donde  $a_i$ ,  $b_i$ ,  $c_i$  y  $d_i$  son constantes del material y pueden determinarse usando regresión lineal por mínimos cuadrados.

Evans y Wilshire (7) proponen también una ley potencial para  $d\varepsilon/dt_M$  (Eq. (12)) equivalente a la que emplea la aproximación convencional para  $d\varepsilon/dt_{ss}$  (Eq. (3)), pudiendo ésta ser aplicada tanto a la situación en la que se observe un verdadero mínimo en la velocidad por la presencia de la etapa terciaria, o bien en aquélla en la cual no hay etapa terciaria ni mínimo verdadero:

$$\frac{d\varepsilon}{dt_M} = A \sigma^n \exp(-Qc/RT) \quad (12)$$

Esta metodología ofrece un medio para extrapolar datos de deformación por fluencia a tiempos mayores, bastante más largos que el usado en el ensayo (mientras que en los demás métodos se pueden hacer predicciones para tiempos hasta 3 veces mayores a los del ensayo) dado que la relación de  $\ln \theta_i$  con  $\sigma$  y  $T$  (Eq. 11) es lineal. Más aún, la forma matemática de esta expresión facilita su implementación en programas computacionales de uso corriente en el cálculo estructural.

A pesar de que en la derivación de las ecuaciones que conforman la metodología  $\theta$  se consideran la fluencia por procesos en que intervienen dislocaciones y la acumulación de daño, Evans y Wilshire destacan que no se requiere de una comprensión teórica completa de los mecanismos de fluencia para emplear los coeficientes  $\theta_i$  con fines de diseño (10). De hecho, estos autores proveen ejemplos del uso de la metodología para refractarios de dolomita (10) en los que la fluencia difícilmente ocurra por un mecanismo que involucre el deslizamiento por dislocaciones, si no más probablemente por flujo viscoso.

Tomba Martinez y col. (11) han aplicado exitosamente esta metodología a la modelización de curvas experimentales en hormigones refractarios del sistema MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con diferentes contenidos de microsílíce (entre 0,25 y 1,00 % en peso), obtenidas a 1450 °C y 0,2 MPa durante 24 horas. Las curvas presentaron la etapa primaria y posteriormente, la velocidad

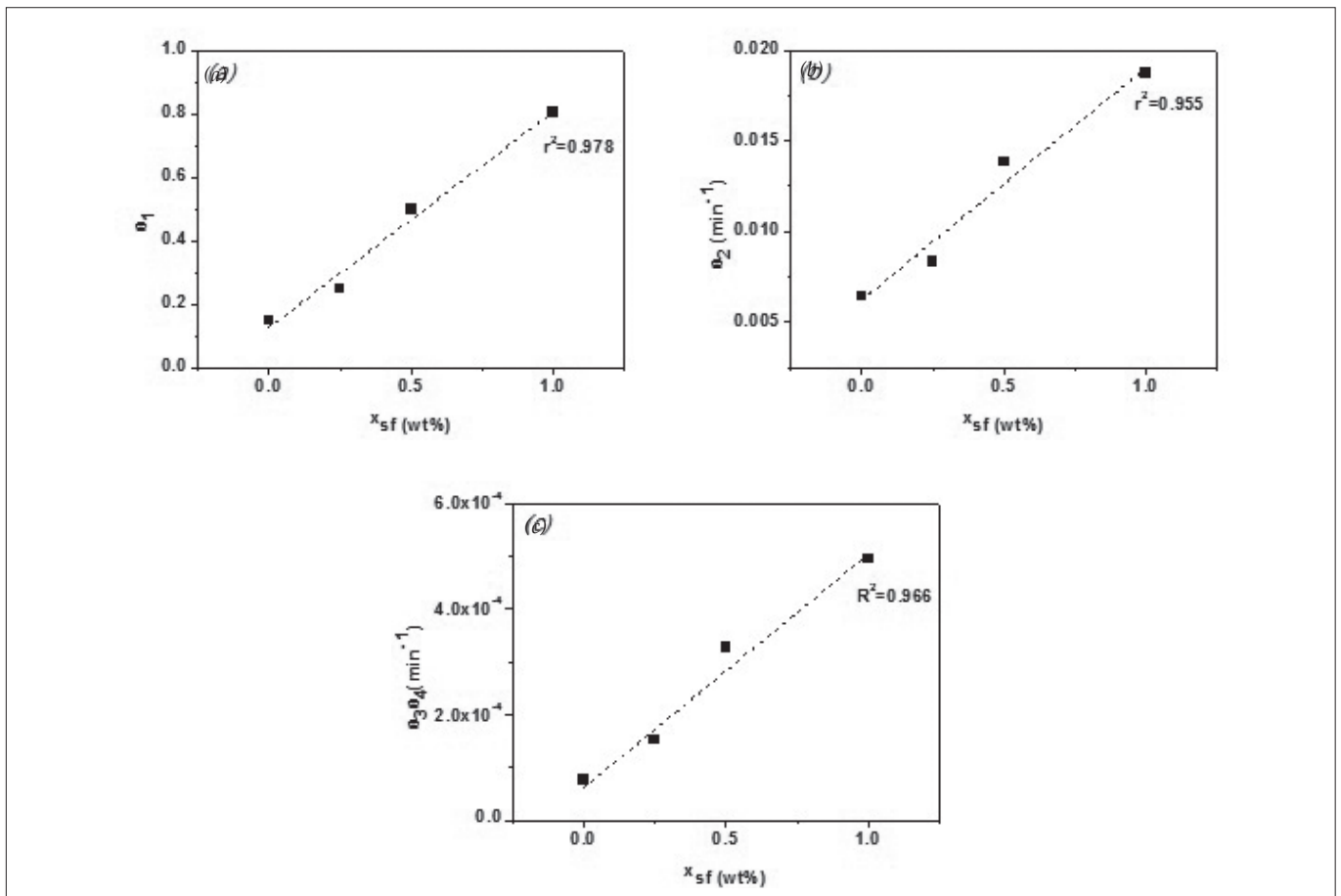


Figura 4. Parámetros de la metodología  $\theta$  aplicada en el modelado de la fluencia de hormigones refractarios del sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, en función del contenido de microsílíce ( $x_{sf}$ ): a)  $\theta_1$ ; b)  $\theta_2$ ; c)  $\theta_3 \theta_4$  (11).

de deformación decayó en forma continua. Los parámetros  $\theta_i$  (que se muestran en la Fig. 4 como función del contenido del aditivo) se obtuvieron por ajuste no-lineal empleando la Eq. (10) y la mínima velocidad de deformación.

Adicionalmente, empleando la simulación termodinámica para el cálculo de las composiciones de los sistemas luego del sinterizado de las probetas (1550 °C, 5 h), se estableció una muy buena correlación entre los valores de los coeficientes y la cantidad de líquido presente. A partir de estos resultados se infirió que el mecanismo predominante fue el de flujo viscoso.

### 3. ASPECTOS EXPERIMENTALES

En esta sección se analizan los requerimientos para la medida experimental de datos de fluencia en refractarios, junto con las condiciones más frecuentemente usadas en los artículos revisados.

Para obtener la curva de fluencia de cualquier material se requiere medir la deformación de la probeta en forma continua. El ensayo más frecuentemente usado es el de tensión constante, en el cual se aplica una carga constante en alguna configuración dada (tracción, compresión o flexión) a temperatura constante. Sin embargo, la tensión puede sufrir cambios en el caso que ocurra la variación dimensional de la probeta durante el ensayo, pero para materiales que no son dúctiles y presentan bajas deformaciones (como los cerámicos avanzados y refractarios) las diferencias son despreciables.

Existen normas disponibles para la evaluación de la fluencia en refractarios. Las de uso más común son ASTM C832 (12) y DIN 51053 (en su versión traducida al inglés EN 993-9) (13), aunque también se reporta el uso de otros estándares internacionales (ISO) (14) o propios del laboratorio o el país en el que se lleva a cabo el trabajo (8, 15). Son menos las investigaciones que hacen referencia explícita al uso de normas, aunque en varios casos su aplicación está implícita en el empleo del equipamiento en el que se realiza la determinación.

La norma ASTM es aplicable a ladrillos y materiales monolíticos, y establece el uso de carga compresiva y varios posibles arreglos para la disposición del horno, de la probeta

y del sistema de medida de su variación dimensional. Por su parte, la norma DIN sólo se aplica a materiales conformados, densos o aislantes, usando carga compresiva y un único arreglo del horno, la probeta y el sistema de medición (dilatometría diferencial).

#### 3.1. Carga/Tensión

Si bien hay una importante variación en las condiciones experimentales en la literatura revisada, es casi universal el uso de carga constante compresiva, a excepción de algunos pocos casos que reportan el uso de ensayos en flexión (16-18). La justificación al uso de carga compresiva es que se considera que la compresión es la sollicitación que prevalece en el servicio de las estructuras refractarias y este tipo de ensayo, además de ser simple, no requiere el empleo de dispositivos adicionales. No obstante, puede encontrarse algunas dificultades asociadas a la distribución de tensiones que genera la fricción en la zona de contacto entre las superficies de la probeta y las barras de aplicación de la carga. Una forma de reducir este efecto es a través del uso de una geometría de probeta con una relación de aspecto de al menos 2,6 (19), además del empleo de cargas compresivas bajas.

Por su parte, la aplicación de cargas en flexión genera un estado de tensiones más complejo que la compresión; mientras que en esta última la distribución puede considerarse uniforme, la flexión genera gradientes en el sentido del largo y del espesor del espécimen (generalmente una barra prismática). En este último caso, una superficie queda en compresión y la opuesta se encuentra en tracción, y es en la que se inicia la falla de la probeta. Sin embargo, el uso de la flexión tiene como ventaja la posibilidad de generar tensiones más elevadas con valores de cargas aplicadas más bajas que en compresión, lo cual permite ensayar en un rango más amplio de condiciones, sin que los resultados se vean afectados por la rigidez de la máquina o el tren de carga (18).

La carga utilizada en los ensayos de fluencia suele ser relativamente baja cuando es comparada con el valor obtenido en la rotura en un ensayo en flexión o compresión, a excepción de algún caso en el que se aplican cargas (en flexión) de hasta el 70 % del valor de rotura (18). La norma ASTM sugiere la aplicación de 172 kPa y la norma DIN indica un valor de 0,2

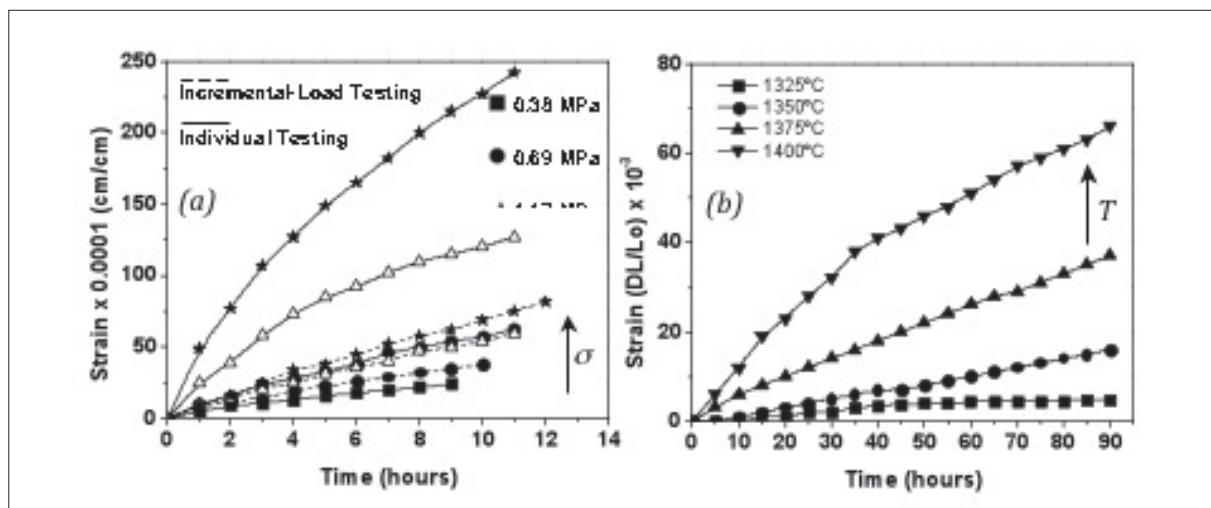


Figura 5. Variación de la curva de fluencia con: a) el valor de la tensión aplicada a 1460 °C, para un hormigón refractario de bajo cemento (20); b) el valor de la temperatura del ensayo para un hormigón de alta alúmina y una carga aplicada de 172,5 kPa (24).

MPa para productos densos y 0,05 MPa para aislantes, siendo éste uno de los parámetros experimentales más importantes dado que su variación afecta significativamente el resultado obtenido. Por ejemplo, la Fig. 5a muestra el efecto de la variación de la tensión sobre curvas típicas (1460 °C) para un hormigón refractario de bajo cemento (20).

En la práctica, el rango de carga utilizado para evaluar el comportamiento a la fluencia es bastante amplio, dependiendo del tipo de estudio. En el caso de tratamientos básicos con la finalidad de modelizar el comportamiento y/o estudiar mecanismos, se barre un rango de valores de tensión que frecuentemente no supera 1 MPa. Sin embargo, hay artículos que reportan el uso de cargas superiores, hasta 60 MPa (21-23). Cuando la fluencia es una más de las propiedades estudiadas en el/los material/es a modo de caracterización, suele emplearse un único valor de carga, frecuentemente el indicado por las normas o cercano a este valor.

### 3.2. Temperatura

Esta condición es bastante variable y depende también de los objetivos del ensayo. En general, las temperaturas se establecen en relación a las condiciones de servicio o en función de las transformaciones que se quiere estudiar en el material. En el caso de refractarios monolíticos (generalmente, hormigones), varios estudios evalúan el material curado o pre-calcinado, empleando un rango de temperaturas desde valores cerca de 600 °C hasta 1500 °C. La Fig. 5b muestra la variación de curvas típicas de un hormigón de alta alúmina con el aumento de la temperatura (carga aplicada = 172,5 kPa) (24).

Cuando el objetivo de la evaluación es la obtención de la energía de activación, los rangos de variación de la temperatura son estrechos, en general, no mayores a 100-150 °C. Si bien las normas no indican valores de temperatura, dado que esto depende del material y el objetivo de la determinación, se sugiere la velocidad de calentamiento:  $55 \pm 5$  °C/h y entre 4,5 y 5,5 K/min (en la probeta), según la normas ASTM y DIN, respectivamente.

### 3.3. Tiempo

En cuanto a la duración de los ensayos, difícilmente cubre el tiempo de uso del material, de ahí la importancia de modelar el comportamiento a la fluencia. En la literatura revisada, el tiempo de permanencia a la temperatura máxima seleccionada abarca desde 30 minutos hasta 28 días, siendo frecuente el uso de una estancia de 24 h. A su vez, las normas ASTM y DIN sugieren que los ensayos sean conducidos en un período de 50 h y 25 h, respectivamente. El ensayo también finaliza en el caso de que la deformación de la probeta exceda un cierto valor (5 %, norma DIN) o bien que se produzca su rotura (ASTM).

Una condición que también es muy variable, y que en muchos casos se omite como información, es el tiempo de permanencia a la temperatura máxima previo a la fluencia propiamente dicha, dado que en algunos casos la carga se aplica desde el inicio del calentamiento (como lo sugieren ambas normas), mientras que en otros sólo se mantiene una pequeña precarga de contacto. Teniendo en cuenta aquéllos trabajos que informan esta condición, los tiempos varían significativamente, desde 0,5 a 24 h.

### 3.4. Probetas

Como geometría de probeta se emplean tanto prismas de sección cuadrada como cilindros. La norma ASTM sugiere el uso de prismas de  $38 \times 38 \times 114$  mm<sup>3</sup> obtenidos a partir del corte de muestras del ladrillo o de muestras prefabricadas del material monolítico. Por otro lado, la norma DIN 51053 indica el uso de cilindros de 50 mm de diámetro por 50 mm de altura, con un agujero interno de 12 a 13 mm de diámetro (para que ingrese el termopar con el que se mide la temperatura). En ambos casos, las normas indican el mecanizado de las caras planas sobre las que se apoyan las barras de aplicación de la carga y el uso de separadores que impiden el contacto directo del equipamiento con la probeta, evitando posibles reacciones favorecidas por la compresión y la elevada temperatura. Aun así, los materiales que se emplean como barras y separadores deben ser compatibles entre sí y con el material refractario a ensayar. La alúmina es frecuentemente usada para esta finalidad, debido al hecho de ser inerte al ataque químico (incluido el de la atmósfera), presentar elevada resistencia mecánica y ser estable térmicamente.

Un aspecto a tener en cuenta en la preparación de probetas a partir de ladrillos es la orientación del eje de aplicación de la carga en la probeta, respecto de alguna dirección que se considere relevante en el ladrillo en relación a su fabricación (generalmente la dirección del prensado) o su sollicitación mecánica en servicio. En este sentido, ambas normas sugieren que el eje de la probeta sobre el cual se aplique la carga sea preferentemente paralelo a la dirección de prensado. En el caso de monolíticos, las probetas son especialmente preparadas a partir del material refractario en polvo, y cuanto mayor sea la similitud entre el método de preparación en laboratorio y el usado en la aplicación práctica del material, mayor será la utilidad de los parámetros de fluencia que se obtengan en los ensayos.

La literatura revisada muestra que en la determinación de curvas de fluencia de materiales monolíticos se emplean probetas sólo curadas ó curadas y calcinadas. Considerando el uso de refractarios curados, además de la deformación irreversible por efecto de la carga mecánica, se evaluará la producida por los cambios que ocurren en la matriz, relacionados fundamentalmente a: (a) las transformaciones químicas del ligante, generalmente cementos hidráulicos; (b) las reacciones de los otros componentes finos de la matriz entre ellos mismos o con los agregados; (c) la sinterización; y (d) las modificaciones microestructurales y texturales asociadas a estos cambios (porosidad, fisuras). Más aun, la aplicación de carga compresiva puede acelerar la evolución de alguno de estos procesos y la simultaneidad de los fenómenos impide la separación de los que se asocian directamente a la fluencia, dificultando el análisis de los datos. Para evitar tales efectos, resulta conveniente calcinar previamente las probetas a una temperatura superior a la que luego se evaluará el comportamiento a la fluencia, de modo de lograr la mayor proximidad a la estabilidad termodinámica del sistema.

Por otra parte, una práctica común en es el ensayo de probetas preparadas usando solamente la fracción más fina que constituye el material refractario monolítico (la matriz), e incluso exclusivamente el ligante (generalmente cemento hidráulico), por considerarlos los principales responsables de la deformación. Esta estrategia experimental sólo puede ser útil en ciertos estudios básicos, ya que hay varios problemas



asociados a su evaluación. Uno de ellos se relaciona con el criterio para definir la matriz, es decir, cuál es el tamaño de partícula máximo para considerarla incluida dentro de la fracción fina. Al respecto, algunos autores establecen su propio criterio (25). En segundo lugar, no pude desconocerse el aporte de los agregados, debido a los siguientes factores: (a) ellos modifican el grado de empaquetamiento del sistema monolítico; (b) son los que aportan la resistencia a la fluencia del material; y (c) la interfase matriz-agregado constituye un punto débil de la estructura que puede afectar fuertemente la deformación irreversible del sistema. Por estos motivos, es recomendable que la evaluación de la fluencia de materiales monolíticos con el fin de obtener parámetros de fluencia sea llevada a cabo sobre probetas preparadas a partir del material completo (matriz más agregados) y previamente calcinadas a temperaturas superiores a las del ensayo.

### 3.5. Medición experimental de la deformación

La necesidad de determinar la variación dimensional de la probeta cerámica en forma continua y en condiciones de alta temperatura, requiere del uso de dispositivos diferentes a las galgas ('strain gauge') de uso común en metales. Generalmente, las variaciones dimensionales que sufren los refractarios son pequeñas y los ensayos son largos, por lo cual se requiere de lecturas muy precisas con estabilidad en el tiempo. Además de estos requerimientos, el sistema de medida debe ser insensible a la deformación del tren de carga, empleándose comúnmente la dilatometría diferencial o la extensometría de contacto. En el primer caso, la medida de la variación lineal del espécimen se realiza mediante dos varillas (generalmente de alúmina) que apoyan sobre los separadores que se colocan por encima y por debajo de la probeta. La desventaja de esta determinación es que está afectada por la deformación del tren de carga, por lo cual se requiere conocer el patrón de deformación del sistema y descontarlo de la medida. Este es el método de medición sugerido en la norma DIN e implementado en el equipo que comercializa Netzsch, de uso muy extendido.

En este sentido, se prefiere la extensometría de contacto, que se basa en el uso de extensores cerámicos (varillas de SiC o alúmina) en contacto directo con la probeta, permitiendo la medida precisa de las pequeñas deformaciones que ocurren en el material refractario. Los extensómetros comúnmente usados tienen dos diferentes mecanismos de operación: uno en el cual las varillas siempre se mantienen paralelas durante la determinación (mecanismo de tijera), resultando en determinaciones más precisas, y otro en el cual el paralelismo de las varillas se pierde durante la deformación axial de la probeta. En ambas técnicas, el desplazamiento de las varillas cerámicas es transmitido a un transductor externo, usualmente un LVDT (transductor diferencial de variación lineal), en el que se altera la inductancia entre dos bobinas transformando la señal mecánica en eléctrica. Independientemente del mecanismo de operación, la configuración de los extensómetros permite una adecuada aislación térmica del sistema de transmisión y transducción que garantiza la exactitud de la medida. Sin embargo, pese a las ventajas de la extensometría de contacto, su uso es menos extendido que la técnica diferencial.

Por otro lado, en algunos casos se utiliza una medida indirecta de la variación dimensional de la probeta a partir del desplazamiento de la parte móvil de la máquina de ensayos mecánico (actuador o cabezal) (9, 26). Esta determinación

es menos exacta que cualquiera de las anteriores, ya que contiene el cambio de dimensiones que ocurre en el tren de carga. Sin embargo, puede ser corregida empleando una probeta estándar de comportamiento conocido (alúmina, por ejemplo), resultando en una medida aceptable, sobre todo con fines comparativos.

### 3.6. Atmósfera

En casi la totalidad de la literatura revisada, la atmósfera empleada en los ensayos es aire (como especifica la norma DIN), excepto el trabajo de Quedraogo y col. (23) que estudia efectos de la atmósfera sobre hormigones conteniendo carbono y el de Kamio y col. (18) en el que se evalúan materiales alúmina-grafito. La norma ASTM aclara que no es adecuada su aplicación a materiales que pueden reaccionar con el aire (con alquitrán o enlaces carbonosos), en cuyo caso se requiere un sistema de control de atmósfera.

### 3.7. Tratamiento de los datos

Como resultado de un ensayo de fluencia se obtiene la curva  $\epsilon$  versus  $t$  a la temperatura y carga del ensayo. El valor de deformación se calcula a partir de la variación dimensional axial relativa a la longitud inicial de la probeta en el caso de la dilatometría diferencial, o a la longitud de medida si se emplea un extensómetro mecánico. El valor de la deformación entre las 20 y 50 horas de ensayo (ASTM) o la curva de expansión térmica durante el calentamiento ( $\epsilon$  vs.  $T$ ) y la de fluencia ( $\epsilon$  vs.  $t$ ), juntamente con la deformación medida entre las 5 y 25 horas de ensayo (DIN), son las informaciones comúnmente presentadas en este tipo de ensayo. Cuando sólo se desea realizar la caracterización de algunos materiales con fines comparativos, es común el tratamiento de los datos como está indicado en las normas. Por otro lado, en el caso de investigaciones centradas en el comportamiento a la fluencia, usualmente se presenta la curva experimental, su modelización y la obtención de los parámetros de fluencia, según el modelo teórico que haya sido utilizado.

Una práctica frecuente en la determinación experimental de la fluencia es la aplicación secuencial de diferentes temperaturas (a tensión constante) o tensiones (a temperatura constante) sobre una misma probeta. Esta técnica es frecuentemente usada en estudios que tienen como objetivo la modelización de la fluencia mediante el ajuste de la ley potencial (Eq. (3)), ya que tiene la ventaja de asegurar que el factor pre-exponencial ( $A$ ), que depende de características de la probeta, sea el mismo para todas las condiciones. Para que los resultados puedan ser empleados confiablemente, la curva en cada condición tiene que llegar al estado estacionario. Además, es conveniente realizar los cambios de tensión y temperatura en ambas direcciones, creciente y decreciente, para verificar la repetitividad del comportamiento, como se ha reportado por Wolf y col. (27) (Fig. 6). Incluso se han reportado curvas experimentales en condiciones de cambios cíclicos de temperatura (28).

En varios trabajos se utiliza la técnica aún cuando no se alcanza el estado estacionario, empleando en ese caso una velocidad mínima o un valor pre-establecido de deformación (9, 27, 29, 30) y se cambian las variables en una sola dirección. Bray y col. (22), por ejemplo, establecen que la curva experimental ha alcanzado el estado estacionario cuando para un período  $> 5$  h, los datos ( $\epsilon$ ,  $t$ ) se ajustan a una línea recta con

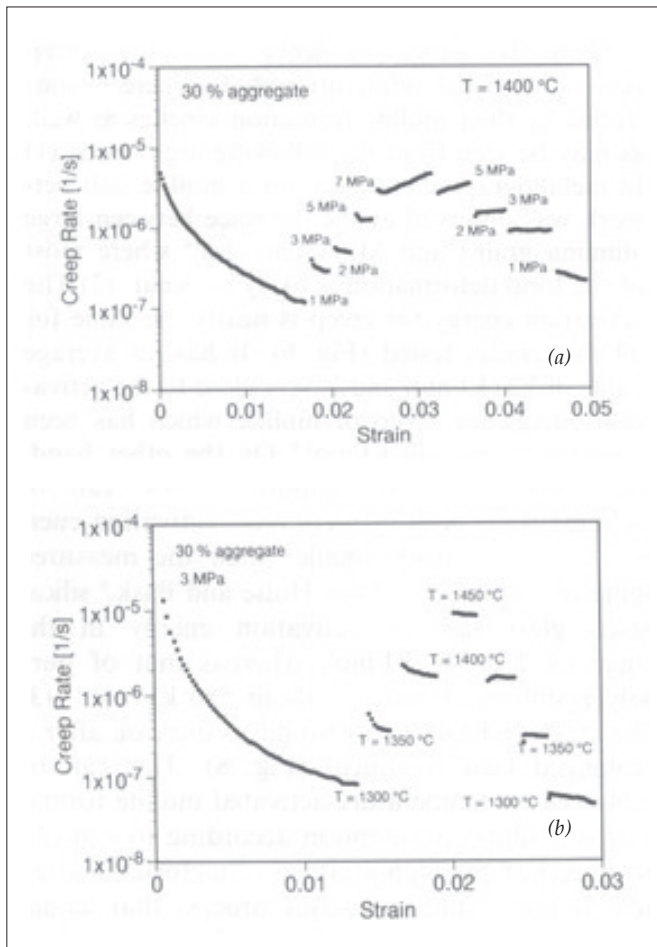


Figura 6. Curvas de fluencia de refractarios de alta alúmina con diferentes adiciones de agregados mullita-zirconia (27), en ensayos de variación secuencial de: a) tensión ( $T = 1400^\circ\text{C}$ ); b) temperatura ( $\sigma = 3 \text{ MPa}$ ).

un coeficiente de regresión  $> 0,98$ . Sin embargo, no existe un criterio específico que pueda ser utilizado en la práctica para decidir si se ha llegado o no esta condición.

Sobre todo en aquellos trabajos en los que se intenta dar una explicación del comportamiento en función de características de los materiales evaluados y/o estudiar mecanismos de deformación, se agrega al ensayo de fluencia la caracterización de las probetas post-ensayo empleando diversas técnicas, entre ellas: la difracción de rayos X, el análisis microestructural por microscopía óptica o electrónica de barrido y la determinación de la porosidad.

#### 4. EVOLUCIÓN DE LA LITERATURA

En este apartado se realiza un breve análisis de la evolución de la publicación de artículos que tratan, con mayor o menor profundidad, sobre la fluencia de materiales refractarios, entre los años 1975 y 2012. Además, se establecen los principales aspectos tratados en estas publicaciones, diferenciadas según el tipo de refractario estudiado, ladrillos o monolíticos.

La investigación en laboratorios dentro de las empresas o pertenecientes a universidades u organismos de investigación públicos o privados, ha estado determinada por las exigencias en la mejora de los materiales refractarios y la ha posibilitado. De esta forma, la publicación de artículos científicos suele

tener estrecha relación con los cambios que ocurren en la producción y aplicación de estos productos.

En la Fig. 7a se reporta el número de publicaciones que incluyen la fluencia como tópico de estudio (tomando como criterio la inclusión de la palabra 'fluencia' en el título de la publicación) entre 1975 y 2012 en las revistas científicas más consultadas en el campo de los cerámicos y de los refractarios en particular (Journal of the American Ceramic Society, Journal of the European Ceramic Society, American Ceramic Society Bulletin, Inter-ceram, Refractories Application and News, Ceramics Internacional, British Ceramic Transactions, Ceramics Transactions), incluyendo también algunas publicaciones menos difundidas (entre otros, trabajos de revistas de origen ruso y japonés).

El número de publicaciones sobre fluencia en refractarios creció en forma continua y significativa desde 1978 hasta 1985, etapa en la cual hubo una alta proporción del total de trabajos cuyo objetivo fundamental fue el estudio de este comportamiento en relación a la modelización, la comparación entre diferentes materiales, y la discusión de mecanismos. De ahí en adelante, el número de trabajos sufrió una disminución continua hasta el inicio de los '90 en virtud de la reducción de la envergadura de las principales industrias usuarias y fabricantes de refractarios, resultando en la queda del número de investigaciones abordando este asunto (31).

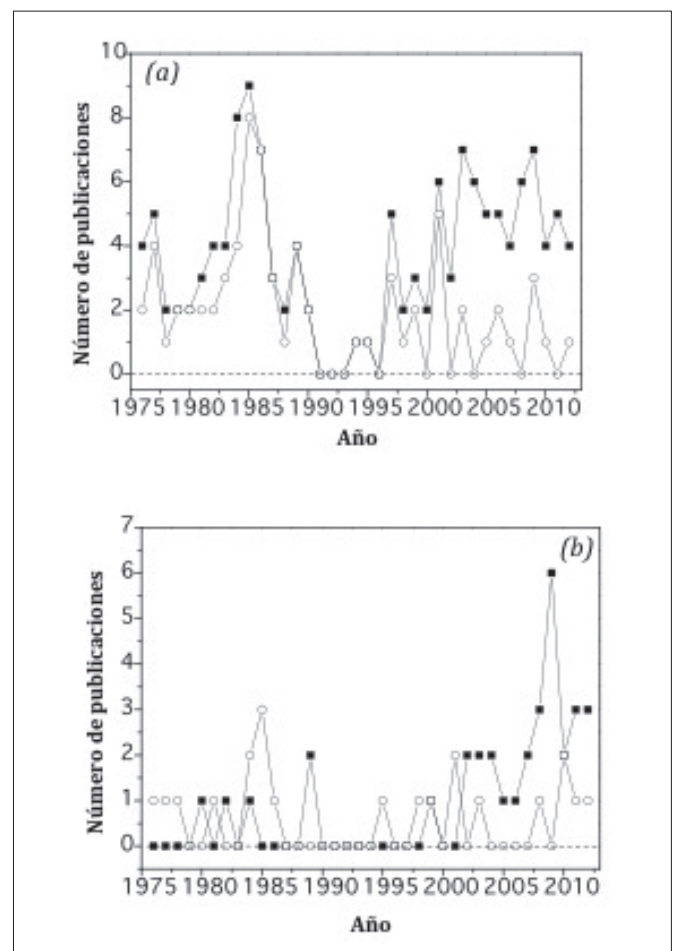


Figura 7. Evolución del número de publicaciones sobre fluencia de refractarios (1975-2012): a) global (■ global; ○ fluencia en el título); b) discriminada (■ monolíticos; ○ ladrillos).

A partir de entonces, hubo una renovación en el interés sobre este t3pico que, aunque con altibajos, parece mantenerse en el tiempo. Sin embargo, la proporci3n de trabajos exclusivamente dedicados a la fluencia se ha mantenido en un nivel bajo (no m3s de 3 trabajos en el a3o), tambi3n fluctuante, para dar lugar a aqu3llas publicaciones en las cuales es una propiedad m3s y s3lo se emplea el dato de deformaci3n.

En la Fig. 7b se muestra el n3mero de publicaciones discriminadas por tipo de material refractario, ladrillos o monol3ticos. La aparici3n de art3culos en materiales refractarios monol3ticos ocurri3 reci3n en 1980, pese a que se utilizaban extensamente desde la d3cada del '60. El n3mero de trabajos en refractarios monol3ticos y ladrillos ha sido m3s o menos similar hasta mediados de los '80, cuando creci3 en forma significativa el inter3s en los primeros. Esto ha recrudescido en los 3ltimos 10 a3os, lo cual refleja la tendencia en la extensi3n del uso de materiales monol3ticos dado sus ventajas y las importantes y continuas mejoras en la formulaci3n y m3todos de instalaci3n de estos refractarios (31).

#### 4.1. Fluencia en refractarios

Una de las caracter3sticas comunes en la evaluaci3n de ladrillos y monol3ticos es el hecho de que generalmente las curvas obtenidas exhiben la etapa primaria, con un estadi3 posterior que en algunos casos corresponde al estado estacionario, y excepcionalmente llegan a la etapa terciaria (23, 27, 32). Esto equivale a decir que el estudio de los materiales refractarios ha estado focalizado sobre la deformaci3n y no sobre la fractura. A3n cuando se presentan algunas curvas que alcanzar3an este estado terciario, esta etapa no es analizada, sino s3lo mencionada, sin realizar ninguna evaluaci3n sobre las caracter3sticas de la falla del material. Este hecho est3 relacionado con las condiciones en que se eval3a esta propiedad, ya que suelen emplearse cargas relativamente bajas (respecto a las empleadas en un ensayo est3ndar de rotura, con carga mont3nica creciente) y tiempos relativamente cortos (respecto a los de uso del material). Sin embargo, estas condiciones est3n seleccionadas en base al tipo de solici3n a las que est3n sometidas las estructuras refractarias, y en este sentido, son m3s relevantes los efectos de la deformaci3n por fluencia que los de la rotura, que dif3cilmente ocurre en servicio.

#### 4.1.1. LADRILLOS

En la Tabla I se reportan los datos sobre la evaluaci3n en ladrillos refractarios, estableciendo los principales detalles experimentales, los valores de los par3metros de fluencia y el mecanismo operante, y algunas particularidades de la investigaci3n.

Los ladrillos refractarios m3s com3nmente analizados son los de 3l3mina, aluminosilicatos, magnesia, doloma y s3lice, tanto comerciales (9, 16, 30, 32-38) como preparados en laboratorio (18, 39, 40). Los trabajos generalmente estudian en forma comparativa diferentes marcas de ladrillos (36, 38) o variaciones en la composici3n (fundamentalmente de agregados) (17, 27, 29, 34, 35, 39). La evaluaci3n de la fluencia no s3lo se relaciona al desempe3o del ladrillo en servicio sino tambi3n a condiciones de fabricaci3n (16). En la Fig. 8a se muestran ejemplos de curvas experimentales de ladrillos de bauxita (C80) y de los mismos materiales con 3% en peso de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C80CR) a dos diferentes temperaturas, 1300 y 1350 3C, y 0,2 MPa (35).

Los estudios de fluencia en ladrillos refractarios involucran frecuentemente la obtenci3n de los par3metros de la ley potencial, *n* y *Q<sub>c</sub>* (9, 27, 29, 30, 32, 33, 35, 40). Sin embargo, una de las limitaciones que se encuentra com3nmente es el hecho de que las curvas experimentales no alcanzan el estado estacionario requerido para la aplicaci3n estricta de esta metodolog3a, que suele salvarse empleando la velocidad de deformaci3n m3nima (27, 37) o para una deformaci3n pre-establecida (9, 29). Esto tiene adem3s como consecuencia que la discusi3n de los mecanismos sea limitada ya que la correspondencia entre el valor num3rico del par3metro de tensi3n y el mecanismo (v3lida para materiales homog3neos como los cer3micos monof3sicos policristalinos) llega a perder sentido debido a la complejidad microestructural de los refractarios. Incluso hay materiales (ladrillos de s3lice y 3l3mina fundida) que no parecen ajustarse al comportamiento que establece la ley potencial (30).

A3n as3, hay trabajos en los que se presenta una discusi3n extensa sobre los mecanismos de fluencia, como los de Dixon-Stubbs y col. (9), Wolf y col. (27) y Wereszczak y col. (30). La posibilidad de analizar en profundidad los mecanismos de deformaci3n se debe en parte a la complementaci3n

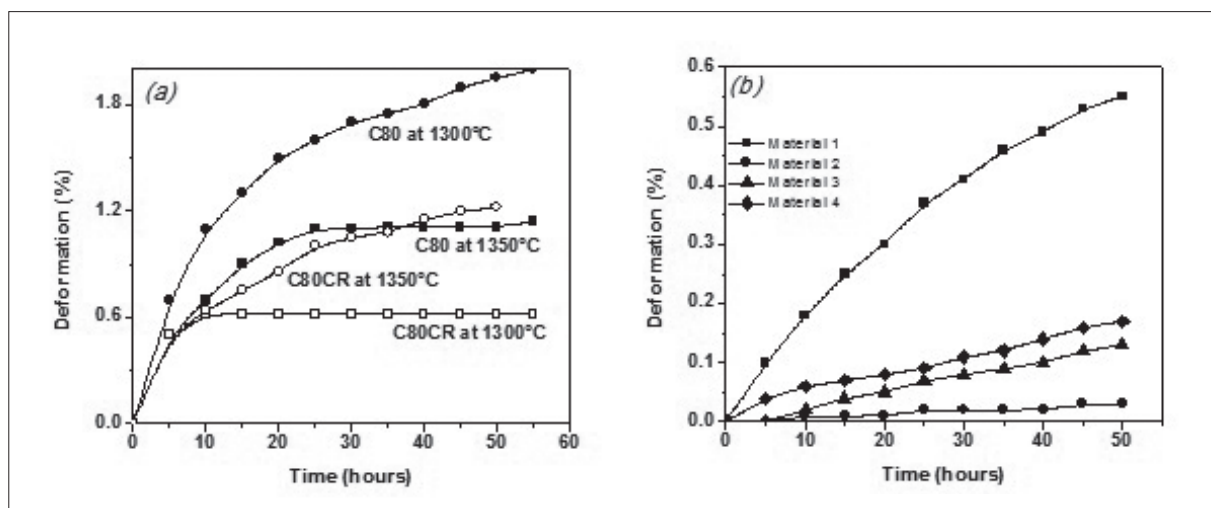


Figura 8. Curvas de fluencia (0,2 MPa) de: a) ladrillos de bauxita C80 y C80CR, (35); b) hormigones (1 a 4) con diferente composici3n de la matriz, ensayados a 1400 3C (43).

TABLA I. DATOS REPORTADOS SOBRE LA DEFORMACIÓN POR FLEUENCIA EN LADRILLOS REFRACTARIOS.

referencia	año	materia	configuración <sup>1</sup>	probeta (cm) <sup>2</sup>	P (MPa)	T (°C)	t (h)	n <sup>2</sup>	Q <sub>c</sub> (kJ/mol)	mecanismo	observaciones
Beyer y col. [32]	1976	silicoaluminoso de arcilla refractaria	C <sup>ch</sup>	1.27x1.27x8.89	0.68	1225-1325	140-250		137-475		se emplea un telemicroscopio p/ medir deformación
Ivanov y col. [16]	1977	baddelleyita-corindón	T	1x1x10	0.6-1.9	1100-1300	< 3				se determina la temperatura de transición entre comportamiento elástico y plástico, para relacionarla con fabricación (eliminación de tensiones residuales)
Ainsworth y col. [33]	1978	silicoaluminosos (60 y 65 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; mullita; especial)	C	3.81x3.81x11.43 6.41x6.41x11.43	<0.68	~1340	< 50	~ 1	72-118 <sup>3</sup>	flujo viscoso	se usan los parámetros de la ley exponencial y los valores de T y σ en servicio y se predice la fluencia a 5 años
Dixon y col. [9]	1981	magnesia (liga directa)	C <sup>ch</sup>	3.5x5.1	~ 1-3	1247-1337	~ 100	~ 1	~ 350	movimiento relativo de partículas por difusión o flujo viscoso (fase silicato)	se mide la deformación directa e indirectamente
Brezny y col. [34]	1984	alta alúmina (70 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) y diferentes cantidades de ZrSiO <sub>4</sub>	C		0.196	1400	<50				
Chien y col. [35]	1984	bauxita, con y sin Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sup>ch</sup>	5x5x15	0.2	1300-1380	< 100		498 c / Cr 669 s / Cr		
Evans y col. [39]	1985	magnesia con diferentes tamaños y pureza	C	3.5x5.1	4.3	1325-1500	13-138				como referencia, se analiza la fluencia de los agregados por separado
Evans y col. [29]	1985	doloma con diferentes contenidos de MgO	C	3.5x5.1	1-3.5 (l) 50-100 (a)	1100-1250	< 700	~ 3(a) ~1.7 (l/a)	~ 430		se analiza la fluencia del ladrillo (l) y de los agregados por separado (a) como referencia
Bray y col. [8]	1985	aluminosilicato	C	5x5x11	0.172	1425	100				se modeliza la fluencia con analogo mecánico
Evans y col. [10]	1986	doloma	C	3.5x5.1	1-3.5	1100-1250	< 700				propuesta de la metodología θ
Wolf y col. [27]	1995	alta alúmina con diferentes adiciones de agregados mullita-zirconia	C <sup>ch</sup>	2x2x4 1.2x1.2x2.0	1-10	1300-1450	< 240	1.3-2.7 (1400 °C)	692-778 (3 MPa)	flujo viscoso controlado por la cinética de formación de mullita y su acomodamiento, y el efecto de granos finos en la viscosidad de la liga	se reportan curvas con etapa terciaria
Jokanovic y col. [40]	1998	alta alúmina; magnesita; Cr-magnesita; dolomita	C	5 (diámetro)	0.2	1400-1500	8. 24		221-936	reacomodamiento de partículas por flujo plástico-viscoso del fundido y por porosidad	

referencia	año	materia	configuración <sup>1</sup>	probeta (cm) <sup>2</sup>	P (MPa)	T (°C)	t (h)	n <sup>3</sup>	Q <sub>c</sub> (kJ/mol)	mecanismo	observaciones
Wereszczak y col. [30]	1999	magnesia con diferentes relaciones CaO/SiO <sub>2</sub>	C <sup>h</sup>	3.8x7.6	0.1-0.3	1400-1550	75	0.1-1.2	11-290	difusión por flujo viscoso de fundido de silicato	
Hemrick y col. [37]	2001	a) magnesia con diferentes relaciones CaO/SiO <sub>2</sub> b) mullita c) sílice fundida d) sílice e) alúmina fundida	C <sup>h</sup>	3.8x7.6 (a-c) 9x25 (d, e)	a) 0.1-0.3 b) 0.4-0.6 c) 2.1- 6.2 d) 0.2-0.6 e) 0.6-1.0	a) 1400-1550 b) 1375-1450 c) 1475-1525 d) 1550-1650 e) 1450-1550	75 (a-d) 200-300 (e)	a) 0.1-1.2 b) 1.04 c) 1.2	a) 11-290 b) 40.7 c) 330		la fluencia de d) y e) no pueden ser tratadas clásicamente con la ley exponencial
Ferrari y col. [54]	2003	alúmina con diferentes adiciones de agregados mullita-zirconia	C	3x3x4	1 y 3	1400					se corrige la velocidad de deformación por porosidad
Boussuge, [17]	2008	alúmina-zirconia-sílice con distinta cantidad de vidrio en agregados	T		1	1400, 1450	50				se realizan descargas durante la fluencia
Camerucci y col. [38]	2008	sílice	C								
Manivasakan y col. [62]	2010	sílice con diferentes cantidades de nanotitania	C	5x5	0.2	1450	50				se infiere información sobre el efecto del agente mineralizador (nanotitania)
Kamio y col. [18]	2010	alúmina-C	F	1x2.5x12	10-70 % de carga de rotura	300 1000	0.5	0.95 0.79			se ajustan las curvas a la ecuación potencial; luego se refinan los parámetros utilizando un método iterativo y la simulación por elementos finitos del ensayo
Serry y col. [14]	2011	materiales del sistema MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>									se emplea la norma ISO 3187-1989
Ahlhelm y col. [66]	2011	mullita (50 % porosidad)	C	5 (diámetro)	0.05	1400	25				
Hino y col. [68]	2012	1) alta alúmina 2) agalmatolita 3) sílice	C			1200 (1 y 2) 1400 (3)	~ 3				se evalúa la incidencia de la deformación por fluencia sobre la fatiga

<sup>1</sup>C: compresión; T: tracción; F: flexión; ch: ensayos con cambio secuencial de tensión o temperatura

<sup>2</sup> para cilindros: diámetro x altura

<sup>3</sup> se informa sin unidades

de los datos experimentales con información sobre los cambios mineralógicos, microestructurales y texturales que se producen en el material. Además, la comparación del parámetro  $Q_c$  con los valores reportados en los sistemas monofásicos correspondientes resulta útil para el análisis de posibles mecanismos. En general, el principal responsable de la deformación de fluencia suele ser la presencia de fases de baja viscosidad en la condición del ensayo (generalmente vítreas a temperatura ambiente) que favorece el deslizamiento de las partículas más gruesas por el mecanismo de flujo viscoso. En algunos casos, también tienen incidencia otros factores como la formación de nuevas fases que favorecen la resistencia a la fluencia por diferentes mecanismos (efecto de entrelazamiento, reducción de la fase no cristalina (27, 32)) o la porosidad (40).

No obstante, la posibilidad de modelar la curva experimental, aún con las restricciones discutidas, resulta muy útil porque permite hacer predicciones sobre el comportamiento en condiciones diferentes a las del ensayo. En este sentido resulta muy interesante el trabajo de Ainsworth y col. (33) en el que se anticipa la deformación por fluencia a 5 años empleando la ley potencial y conociendo la temperatura y la tensión en servicio de los ladrillos.

#### 4.1.2. MONOLÍTICOS (NO-CONFORMADOS)

En la Tabla II se resumen los datos reportados sobre el comportamiento a la fluencia en monolíticos refractarios que surgen del análisis de los artículos revisados. Se establecen básicamente los mismos datos que para ladrillos refractarios.

La mayor parte de los trabajos evalúan hormigones con cemento de aluminato cálcico (CAC) u otros ligantes alternativos, y sólo en algunos pocos casos se estudian otro tipo de mezclas (para gunitado (26) o proyección (41)).

Las composiciones más frecuentemente evaluadas son de base alúmina y los contenidos de CAC cubren el rango de los hormigones convencionales (> 10 % en peso), los de bajo cemento (10-2 % en peso, LCC), ultra bajo cemento (2-0,5 % en peso, ULCC) y cero cemento (ZCC). Otro grupo de materiales lo constituyen los hormigones espinela-alúmina, siendo la espinela introducida como tal o formada *in situ*; en estos monolíticos se evalúa el agregado de otros aditivos (microsílice, aditivos de curado, agentes mineralizadores) e incluso el uso de ligantes alternativos (alúmina hidratable, HA). Un tercer grupo de hormigones son aquéllos conteniendo mullita.

Se evalúan monolíticos refractarios especialmente formulados o preparados, aunque en muchos casos no se clarifica si la mezcla corresponde a la utilizada en la aplicación o comercialización, o si está especialmente preparada para el estudio; en algunos pocos casos se hace referencia a materiales comerciales (26, 41). La fabricación del material generalmente se realiza en laboratorio, a diferencia de los ladrillos refractarios, los cuales muy frecuentemente son productos comerciales fabricados en planta. Variaciones en la composición, la granulometría y la calidad de las materias primas (8) de los materiales monolíticos son algunos de los parámetros evaluados; en sintonía con el interés actual en la reducción del impacto ambiental, recientemente Terzić y col. (42) han estudiado la factibilidad del uso de materiales reciclados como agregados en hormigones refractarios. En la Fig. 8b se muestran ejemplos de curvas experimentales de diferentes sistemas, que difieren en el contenido y tipo

de ligante (CAC o alúmina hidratable) y en la composición de los finos (alúmina/sílice o alúmina/magnesia), obtenidas sobre probetas calcinadas y ensayadas a 1500 °C y 0,2 MPa (43). Puede observarse que aún a una temperatura más elevada (1500 °C respecto a 1300 y 1350 °C), el rango de la deformación final por fluencia de los sistemas (< 0,6 %) resulta menor que para los ladrillos ( $\geq 0,6$  %), lo cual pone de manifiesto la fuerte dependencia de la fluencia con la composición y microestructura específica del material, sin que exista una tendencia definida respecto a la deformación por fluencia en relación al tipo de refractario (monolítico o ladrillo).

Como ya ha sido mencionado, la evaluación de refractarios monolíticos se realiza tanto después del proceso de curado (Tabla 2) como posterior a la calcinación. En relación a esto, suele estudiarse un rango de temperaturas que permite evaluar el efecto de las transformaciones que van ocurriendo en el material sobre la deformación por fluencia. En algunos casos se combinan los ensayos con tratamientos térmicos intermedios o ciclos (20, 44). Una práctica común en hormigones refractarios es la evaluación sólo de la matriz fina que lo constituye, sobre la base de que esta fracción es la que determina la deformación, o sólo del cemento (21, 25, 44, 45).

A diferencia de lo que ocurre en ladrillos refractarios, hay una baja proporción de trabajos que modelizan la fluencia de los hormigones, en su mayoría determinando los parámetros de la ley potencial (15, 20, 21, 44) y sólo uno utilizando la metodología  $\theta$  (11); también se reportan algunas composiciones que no siguen la ley potencial (45). En algunos trabajos se discute la validez de la suposición sobre el parámetro estructural que aparece en la Eq. (3) (21, 44), sobre todo en el caso del ensayo de probetas sólo curadas, afirmando que el exponente de la tensión indica simplemente la dependencia de la deformación con el tensión, pero no hace referencia a algún mecanismo en particular. Así como en el estudio de ladrillos, la complementación de los datos de fluencia con la caracterización de las probetas post-ensayo aporta información para la discusión y elaboración de mecanismos de fluencia.

Dado que la evaluación de refractarios monolíticos también se realiza posterior al curado o luego de tratamientos térmicos a temperaturas inferiores a aquéllas en la cual se estabilizan las transformaciones química que ocurren en el material, los tipos de procesos o efectos dominantes que se proponen para la deformación por fluencia resulta en un rango amplio de posibilidades: (a) efecto de la deshidratación y la recristalización sobre la porosidad y las características de las fases sólidas (21, 44); (b) sinterizado asistido por la carga aplicada (21, 26); (c) deslizamiento no viscoso y formación de fisuras (44); (d) deslizamiento de partículas asistido por flujo viscoso (11, 26, 44-47); (e) deslizamiento de partículas favorecido por la presencia de partículas finas (48); (f) difusión y formación de fisuras (48); (g) engrosamiento de las partículas gruesas a expensas de las finas (49); (h) efecto de la porosidad (49); (i) intervención de líquidos transitorios en relación al avance de la reacción  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  (50); (j) difusión (superficial y borde de grano) y flujo plástico (15).

Desde el año 1998 hasta la actualidad, a excepción de pocos trabajos (11, 15, 25), los datos de fluencia se utilizan a efectos de caracterización, de los cuales se derivan o confirman ciertas particularidades del sistema, y sólo se realizan comparaciones de valores de deformación, sin que haya una profundización en el análisis.

TABLA II. DATOS REPORTADOS SOBRE LA DEFORMACIÓN DE FLUENCIA EN MONOLÍTICOS REFRACTARIOS.

referencia	año	materia <sup>1</sup>	configuración <sup>2</sup>	geometría de probeta (cm) <sup>3</sup>	P (MPa)	T (°C)	t (h)	n <sup>3</sup>	Qc (kJ/mol)	mecanismo	observaciones
Bray y col. [21]	1980	alúmina (25 % p/p CAC)	C <sup>h</sup>	2,54x2,54x5,08	6,9-17,2	583-1204	5-100	1,7 2,3 (c)	171 134 (c)	sinterizado asistido por tensión	se ensayan probetas curadas y también el cemento (c)
Bray y col. [44]	1982	alúmina (25 % p/p CAC)	C <sup>h</sup>	2,54x2,54x5,08	6,9-17,2	583-1204	5-100	0,45 3,39 (c/c) 0,82 (c) 2,85 (c, c/c)	170 621 (c/c) 276 (q) 134 (c) 709 (c/c)	difusión por flujo viscoso, controlado por difusión de Ca en alúmina (q) deslizamiento de granos de alúmina (no viscoso) y formación de fisuras	se ensayan curadas (q) y calcinadas y también el cemento (c); se llevan a cabo ciclos de carga a T constante (c/c)
Bray y col. [22]	1984	alúmina (7,5-25 % p/p CAC)	C <sup>h</sup>	7,6x11,4x22,9	3,4-20,4	815-1316	<100	0,6 (†) 4,1 (‡)	171	los parámetros de fluencia no dependen del contenido de CAC	se ensayan probetas curadas y calcinadas
Bray [8]	1985	alta alúmina y de arcilla refractaria, con CAC de diferentes calidades	C	5x5x11	0,172	1425	100			se emplean probetas curadas y calcinadas	se emplean probetas curadas y calcinadas
Liu y col. [20]	1989	alúmina (6 % p/p CAC)	C <sup>h</sup>	3x5	0,38-1,83	1460	12	0,6-1,1		difusión, flujo viscoso, propagación de fisuras	se emplean probetas curadas y calcinadas
Lundee y col. [24]	1989	alúmina (81 % p/p) de bajo cemento (CAC)	C	2,54x6,35	0,172-0,517	1325-1400	90			se ensayan probetas curadas; se ajustan las curvas con un modelo poco común (parámetros: m, C)	se ensayan probetas curadas y calcinadas
Dedenis y col. [45]	1998	hormigón con microsílíce	C	3,4x3,	5	800-1100	24			sinterizado asistido por la tensión	la velocidad de deformación no sigue la ley exponencial
Pandolfelli y col. [51]	1999	alúmina, con diferentes contenidos de CAC y microsílíce (2,5-5 % p/p)	C	2,0x2,0x4,0	0,2	1550	24			flujo de material por efecto de fases de bajo punto de fusión	se ensayan probetas curadas y calcinadas
Stuart y col. [48]	2000	alúmina, de cero y ultra bajo cemento (1 % p/p CAC), con y sin microsílíce	C	2,5x2,5x2,5	1	1500 1550				deslizamiento de partículas con intervención de fase líquida	también se estudia efecto del origen y tamaño de agregados
McConnell y col. [52]	2002	alúmina-espínela(MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ), con diferentes contenido y composición de espínela (20-3 % p/p CAC)	C		0,17	1540	50				
Pileggi y col. [53]	2002	alúmina, cero cemento, con diferentes distribuciones granulométricas	C	5x5	0,2	1600	40 (g) 20 (s)				se evalúan probetas en verde (g) y sinterizadas (s)
Kumar y col. [46]	2003	mullita (6 % p/p CAC)	C	5(díam)	0,2	1400 1500	25			deslizamiento de grano asistido por flujo viscoso	
Gasillón y col. [26]	2003	1) alúmina, mullita y CAC 2) mullita y CSC	C	3,8x3,8x11,4	0,172	1200	3			flujo y sinterizado asistidos por líquido	se ajustan curvas usando el modelo de análogo mecánico
Kumar y col. [47]	2004	mullita (6 % p/p CAC)	C	5x5		1250-1500	25			deslizamiento de partículas asistido por flujo viscoso	
Khalil [43]	2004	alta alúmina con: 1) CAC (3 % p/p) ó AH 2) finos de alúmina y sílice ó de alúmina y magnesia	C	4x4x16	0,2	1500	50			intervención de fase vítrea	
Marques y col. [41]	2005	alúmina (1 % p/p CAC), con distintos aditivos de curado	C	5x5	0,2	1500	12				se evalúan probetas pre-calcinadas (500 °C)

referencia	año	materia <sup>1</sup>	configuración <sup>2</sup>	geometría de probeta (cm) <sup>3</sup>	P (MPa)	T (°C)	t (h)	n <sup>3</sup>	Q <sub>c</sub> (kJ/mol)	mecanismo	observaciones
Ismael y col. [49]	2006	alúmina, con diferentes ligantes: CAC (3 % p/p), AH y sílice coloidal	C	5x5	0,2	1450	48			deslizamiento de partículas favorecido por partículas finas y porosidad	
Díaz y col. [50]	2007	alúmina, con diferentes cantidades de dolomita (1,5-2 % p/p CAC)	C	3x4	2	1100-1400	16			intervención de líquidos transitorios a T > 1000 °C	sólo se evalúan la matriz (< 125 micrones) en probetas curadas
Braulio y col. [55]	2007	alúmina-magnesia, con diferente contenido de CA (2-6 % p/p)	C	5x5	0,2	1450	24				
Braulio y col. [56]	2008	alúmina-magnesia, con diferente granulometría de magnesia (6 % p/p CAC)	C	5x5	0,2	1450	24				
Braulio y col. [57]	2008	alúmina-magnesia, con diferente contenido de microsilíce (6 % p/p CAC)	C	5x5	0,2	1450	24				
Quedraogo y col. [23]	2008	alúmina (0,2-1 % p/p CAC), con carburo de silicio, microsilíce y carbono (grafito, negro de humo)	C <sup>ch</sup>	4x4x4 6x6x6	20-60	700-900	20				
Díaz y col. [25]	2009	alúmina con espínela, magnesia ó dolomita (1,5 a 8 % p/p CAC)	C	3x4	2	1100-1400	10			intervención de líquidos transitorios	
Terzic y col. [15]	2009	alúmina, de bauxita ó corindón (con CAC)	C	5x5	0,2	1200-1400	30		77-90	difusión (superficial y borde de grano), flujo plástico	se relaciona la fluencia con sinterizado
Braulio y col. [58]	2009	alúmina-magnesia con diferentes ligantes: (6 % p/p): CAC, AH ó CAC+AH	C	5x5	0,2	1450	24			presencia de el líquido	
Braulio y col. [59]	2009	alúmina-magnesia (6 % p/p CAC) con distintos contenido de microsilíce y granulometría de magnesia	C	5x5	0,2	1450	24				
Oliveira y col. [60]	2010	alúmina (autofluente), con diferentes cementos y dispersantes	C	5x5	0,2	1450	24				
Braulio y col. [61]	2010	alúmina-magnesia (6 % p/p), con diferentes agentes mineralizadores	C	5x5	0,2	1450	24				se obtiene información sobre fases líquidas transitorias o permanentes
Quadrado y col. [63]	2011	andalusita (de bajo cemento) ó bauxita (de ultra bajo cemento)	C	4x4x4	10	900 1200	48				se evalúan, probetas curadas y calcinadas
Braulio y col. [64]	2011	alúmina-magnesia (6 % p/p CAC), con y sin microsilíce y diferentes contenidos de mineralizadores de base boro	C	5x5	0,2	1450	24				se obtiene información sobre fases líquidas transitorias o permanentes
Braulio y col. [65]	2011	alúmina-magnesia con CAC de diferentes tipos (6 % p/p)	C	5x5	0,2	1450	24				
Sako y col. [67]	2012	alúmina magnesia 6 % p/p CAC con partículas micro- y nanométricas	C	5x5	0,2	1450	24				
Terzic y col. [42]	2012	alúmina (20-30 % p/p CAC): 1) comerciales (estándar) 2) con bauxita y chamota reciclados	C	5x5	0,2	1000-1500	30				se relaciona con sinterizado
Tomba M. y col. [11]	2012	alúmina-magnesia (6 % p/p CAC), con distintos contenidos de microsilíce (0-1 % p/p)	C	5x5	0,2	1450	24			flujo viscoso por presencia de fase líquida	

<sup>1</sup> CAC: cemento de aluminatos cálcicos; CSC: cemento de silicato cálcico; AH: alúmina hidratable<sup>2</sup> C: compresión; ch: ensayos con cambio secuencial de tensión o temperatura<sup>3</sup> †: en la etapa de incremento de la tensión; ‡ en la etapa de reducción de la tensión<sup>4</sup> para cilindros: diámetro x altura.



## 5. COMENTARIOS FINALES

Si bien la deformación por fluencia continua siendo una propiedad de relevancia para materiales refractarios, actualmente los datos generados suelen limitarse a la caracterización. El abandono como interés básico de la determinación de mecanismos quizá se debe en parte a que existe un amplio abanico de materiales disponibles (los cuales a su vez presentan una elevada heterogeneidad microestructural), aunque la variedad de mecanismos que suelen operar en la fluencia es más acotado. Otra razón puede encontrarse en el hecho de que en servicio, raramente la deformación por fluencia se verifica en forma aislada, sino que el refractario está en contacto con fundidos (escoria, metal, etc.), gases corrosivos, partículas erosivas, entre los más relevantes, y sujeto a las severas condiciones de proceso (elevada temperatura, gradientes térmicos, agitación, etc.).

Sin embargo, la posibilidad de mejorar el diseño de los materiales va de la mano de una identificación clara y precisa de los micro-procesos que tienen lugar durante la deformación por fluencia y esta meta no debería ser abandonada. En este sentido, sería provechoso tener en cuenta la recomendación de Evans y Wilshire respecto a la necesidad de programas experimentales cuidadosamente diseñados, sustentados por análisis microestructural y experimentos críticos independientes.

Por el momento, la tendencia general hacia la modelización de los comportamientos y a partir de ello, la necesidad de contar con ecuaciones constitutivas y datos para alimentar programas de computación, que ya está implantada en otro tipo de propiedades, no se refleja aún en el ámbito de la fluencia en refractarios. Es de esperar que esta situación se revierta en los años futuros, ya que la posibilidad de modelar las curvas experimentales tiene importantes ventajas, que ya han sido mencionadas: la reducción significativa en la cantidad de ensayos (largos y costos) a través del uso de las ecuaciones para predecir la deformación por fluencia en otras condiciones de tiempo, temperatura y tensión diferentes a las ensayadas, y su implementación en los programas de diseño asistido por computadora y de cálculo estructural de instalaciones (análisis de tensiones). En este sentido, la metodología  $\square$  se presenta como una alternativa atractiva por su simplicidad, capacidad predictiva e implementación computacional, que merecería ser considerada con mayor frecuencia en la modelización de la deformación por fluencia de materiales refractarios.

## 6. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al CONICET (Argentina) y al CNPq (Brasil).

## 7. REFERENCIAS

- Cannon, W.R.; Langdon, G.T. (1983): Creep of ceramics. Part 1: Mechanical characteristics, *J. Mater. Sci.*, 18: 1-50.
- Wilkinson, D.S. (1998): Creep mechanisms in multiphase ceramic materials, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 (2): 275-299.
- Davidge, R.W. (1979): Mechanical behaviour of ceramics, Cambridge University Press, London, pp. 64-74.
- Kingery, W.D.; Bowen, H.K.; Uhlmann, D.R. (1976): Introduction to ceramics, John Wiley & Sons Inc., New York, pp. 704-767.
- Watchman, J.B. (1996): Mechanical properties of ceramics, John Wiley & Sons Inc., New York, pp. 311-325.
- Evans, R.W.; Wilshire, B. (1993): Introduction to creep, The Institute of Materials, London.
- Evans, R.W.; Wilshire, B. (1992): The Theta Approach to Creep of Structural Ceramics, *Reviews on Powder Metallurgy and Physical Ceramics*, 5: 111-168.
- Bray, D.J. (1985): Creep of refractories: mathematical modeling. En Fisher, R. E. (1985) (ed.) *New development in monolithic refractories*, Advances in Ceramics, Vol. 13, The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, pp. 69-76.
- Dixon-Stubbs, P.J.; Wilshire, B. (1981): High temperature creep behaviour of a fired magnesia refractory, *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, 80: 180-185.
- Evans, R.W.; Sharning, P.J.; Wilshire, B. (1986): Constitutive-equations for creep of a fired doloma refractory, *Br. Ceram. Trans. J.*, 85: 63-65.
- Tomba Martinez, A.G.; Luz, A.P.; Braulio, M.A.L.; Pandolfelli, V.C. (2012): Creep behavior modeling of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO refractory castables containing silica fume, *Ceram. Int.*, 38: 327-332.
- ASTM C832 (1994): Standar Test Method of measuring the thermal expansion and creep of refractories under load.
- DIN 51053 (EN 993-9): Method of testing dense shaped refractory products. Part 9. Determination of creep in compression.
- Serry, M.A.; Awaad, M.; Abd El-Raouf, F. (2011): Magnesia- and alumina-based refractory ceramics within the MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> system, *Ind. Ceram.*, 31 (1): 43-52.
- Terzić, A., Pavlović, L. (2009): Correlation among sintering process, porosity, and creep deformation of refractory concrete, *J. Mater. Sci.*, 44 (11): 2844-2850.
- Ivanov, S.D.; Rybalkin, P.T. (1977): Creep Of Baddeleyite-Corundum Refractories, *Glass Ceram.*, 34 (1-2): 84-87.
- Boussuge, M. (2008): Investigation of the thermomechanical properties of industrial refractories: the French programme PROMETHEREF, *J. Mater. Sci.*, 43: 4069-4078.
- Kamio, H.; Sugawara, M.; Asano, K.; Hagihara, S. (2010): Formulation of creep constitutive equations for refractories from bending creep data, *J. Tech. Assoc. Refract., Jpn.*, 30 (3): 178-185.
- Hemrick, J.G.; Moore, R.E. (2001): Creep behaviour and physical characterization of fusion-cast alumina refractories (Part I of III), *RA&N*, May: 9-11.
- Liu, C.; Mendoza, J.L.; Moore R.E. (1989): Effect of stress/strain history on the creep behavior of low cement content refractory concretes. En Fisher R.E. (1989) (ed.) *Advances in Refractories Technology*, Ceramic Transactions Vol. 4, The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, pp. 325-340.
- Bray, D.J.; Smyth, J.R.; McGee, T.D. (1980): Creep of 90+ % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> refractory concrete, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 59 (7): 706-710.
- Bray, D.J.; Smyth, J.R.; McGee, T.D.; Kim, G.D. (1984): Effect of cement content of refractory on the creep of a 90+ % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> refractory concrete, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 63 (2): 287-289.
- Quedraogo, E.; Prompt, N. (2008): High-temperature mechanical characterisation of an alumina refractory concrete for blast furnace main trough. PART II. Material behaviour, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 28: 2867-2875.
- Lundeen, B.E.; McGee, T.D. (1989): Primary creep analysis of a commercial low cement refractory. En Fisher, R.E. (1989) (ed.) *Advances in Refractories Technology*, Ceramic Transactions, Vol. 4, The American Ceramic Society, Westerville, pp. 312-324.
- Díaz, L.A.; Torrecillas, R. (2009): Hot bending strength and creep behaviour at 1000-1400 °C of high alumina refractory castables with spinel, periclase and dolomite additions, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 29: 53-58.
- Gasillón, G.I.; Tomba Martinez, A.G.; Cavalieri, A.L.; de Córdoba, M.; Topolevsky, R. (2003): Mechanical evaluation at high temperatures of hot gunning refractory mixtures castables, *J. Mater. Res.*, 18 (2), 524-530.
- Wolf, C.; Kauermann, R.; Hübner, H.; Rodrigues, J.A.; Pandolfelli, V.C. (1995): Effect of mullite-zirconia additions on the creep-behavior of high-alumina refractories, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 15 (9): 913-920.
- Koltermann, M.; Bosselmand, K.; Scheel, R. (1977): Aspects of refractories with more than 50 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Refract. J.*, 4: 9-14.
- Evans, R.W.; Scharning, P.J.; Wilshire, B. (1985): Creep of CaO/MgO refractories, *J. Mater. Sci.*, 20: 4163-4168.
- Wereszczak, A.A.; Kirland, T.P.; Curtis, W.F. (1999): Creep of CaO/SiO<sub>2</sub>-containing MgO refractories, *J. Mater. Sci.*, 34: 215-227.
- Lee, W.E.; Moore, R.E. (1998): Evolution of *in situ* refractories in the 20<sup>th</sup> century, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 (6): 1385-1410.
- Beyer, R.E.; Ek, R.D.; Scott, J.L.; Zeugner, G.A.; Whitemore, O.S. (1976): "Creep of super-duty fire clay brick under compression, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 55 (12): 1049-1051.
- Ainsworth, J.H.; Kaniuk, J.A. (1978): Creep of refractories in high temperature blast furnace stoves, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 57 (7): 657-659.
- Brezny, B.; Engel, R. (1984): Evaluation of zircon brick for steel ladle slag lines, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 63 (7): 880-883.
- Chien, Y.; Lee, T.; Pan, H.; Ko, Y. (1984): Effect of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on creep resistance of high alumina bauxite refractories, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 63 (7): 915-918.
- Hemrick, J.G.; Moore, R.E. (2001): Creep behaviour and physical characterization of fusion-cast alumina refractories (Part II of III), *RA&N*, August: 7-10.

37. Hemrick, J.G.; Wereszczack, A.A. (2001): Creep measurement and analysis of refractories. En Bennet, J.P. y Smith, J.D.(2001) (eds) *Fundamentals of Refractory Technology*, Ceramic Transactions, Vol. 125, The American Ceramic Society, Westerville, pp. 171-193.
38. Camerucci, M.A.; Tomba Martínez, A.G.; Cavalieri, A.L.; de Córdova, M.; Beltrán, D.; Topolevsky, R. (2008): Laboratory and industrial testing of silica bricks for coke ovens, *RA&N*, November/December: 20-24.
39. Evans, R.W.; Scharning, P.J.; Wilshire, B. (1985): Factors affecting the creep strength of magnesia refractories, *Br. Ceram. Trans. J.*, 84: 108-110.
40. Jokanović, V.; Djurković, G.; Čurčić, R. (1998): Creep and microstructure in refractory materials, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 77 (7): 61-65.
41. Marques, Y.A.; Pileggi, R.G.; Valenzuela, F.A.O.; Braulio, M.A.L.; Pandolfelli, V.C. (2005): Setting additives influence on the thermomechanical properties of wet shotcrete refractory castable matrices, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 84 (8): 2-7.
42. Terzić, A.; Pavlović, L.; Radojević, Z.; Miličić, L. (2012): Evaluation of concretes with standard and recycled raw materials for high temperature application, *Rev. Rom. Mater.*, 42 (2): 143-151.
43. Khalil, N.M. (2004): Heat resistance and thermomechanical behaviour of ultralow and zero cement castables, *Br. Ceram. Trans.*, 103 (1): 37-41.
44. Bray, D.J.; Smyth, J.R.; McGee, T.D. (1982): Thermal/strain history on creep of refractory concrete, *J. Am. Ceram. Soc.*, 65 (6): 275-280.
45. Dedenis, P.; Le Doussal, H.; Meunier, P. (1998): Thermomechanical behavior of refractory castables under compressive stresses, *Ind. Ceram. Verriere*, N°935: 178-182.
46. Kumar, S.; Das, S.K.; Daspothdar, P.K. (2003): Thermo-mechanical behaviour of low cement castables derived from mullite aggregates synthesised from beach sand sillimanite, *Ceram. Int.*, 29 (2), 139-144.
47. Kumar, S.; Das, K.; Daspothdar, P.K. (2004): Synthesis of mullite aggregates from fly ash: Effect on thermomechanical behaviour of low cement castables, *Br. Ceram. Trans.*, 103 (4): 176-180.
48. Studart, A.R.; Pandolfelli, V.C. (2000): Thermomechanical behavior of zero-cement, high-alumina castables, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 79 (10): 53-60.
49. Ismael, M.R.; dos Anjos, R.D.; Salomão, R.; Pandolfelli, V.C. (2006): Colloidal silica as nanostructured binder for refractory castables, *RA&N*, July/August: 16-20.
50. Díaz, L.A.; Torrecillas, R. (2007): Phase development and high temperature deformation in high alumina refractory castables with dolomite additions, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27 (1): 67-72.
51. Pandolfelli, V.C.; Rodrigues, J.A. (1999): High temperature mechanical test as a tool for the microstructural design and evaluation of advanced castables, *RA&N*, May: 10-11.
52. McConnell, R.W.; Marra, R.A. (2002): Benefits of sintered magnesium aluminate spinel in high purity castables refractories, *RA&N*, March/April: 23-27.
53. Pileggi, R.G.; Studart, A.R.; Innocentini, M.D.M.; Pandolfelli, V.C. (2002): High-performance refractory castables, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 81 (6): 37-42.
54. Ferrari, C.R.; Rodrigues, J.A. (2003): Microstructural features of alumina refractories with mullite-zirconia aggregates, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio*, 42 (1): 15-20.
55. Braulio, M.A.L.; Milanez, D.H.L.; Sako, E.Y.; Bittencourt, L.R.M. Pandolfelli, V.C. (2007): Expansion behavior of cement-bonded alumina-magnesia refractory castables, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 86 (12): 9201-9206.
56. Braulio, M.A.L.; Bittencourt, L.R.M.; Pandolfelli, V.C. (2008): Magnesia grain size effect on in situ spinel refractory castables, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 28 (15): 2845-2852.
57. Braulio, M.A.L.; Bittencourt, L.R.M.; Poirier, J.; Pandolfelli, V.C. (2008): Microsilica effects on cement bonded alumina-magnesia refractory castables, *J. Tech. Assoc. Refrac. Jpn.*, 28: 180-184.
58. Braulio, M.A.L.; Bittencourt, L.R.M.; Pandolfelli, V.C. (2009): Selection of binders for in situ spinel refractory castables, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 29: 2727-2735.
59. Braulio, M.A.L.; Brant, P.O.C.; Bittencourt, L.R.M.; Pandolfelli, V.C. (2009): Microsilica or MgO grain size: Which one mostly affects the in situ spinel refractory castable expansion?, *Ceram. Int.*, 35: 3327-3334.
60. Oliveira, I.R.; Pandolfelli, V.C. (2010): Does a tiny amount of dispersant make any change to refractory castable properties?, *Ceram. Int.*, 36: 79-85.
61. Braulio, M.A.L.; Pandolfelli, V.C. (2010): Tailoring the microstructure of cement-bonded alumina-magnesia refractory castables, *J. Am. Ceram. Soc.*, 93: 2981-2985.
62. Manivasakan, P.; Rajendran, V.; Rauta, P.R.; Sahu, B.B.; Sahu, P.; Panda, B.K.; Valiyaveettil, S.; Jegadesan, S. (2010): Effect of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on properties of silica refractory, *J. Am. Ceram. Soc.*, 8 (93): 2236-2243.
63. Ouedraogo, E.; Roosefid, M.; Prompt, N.; Deteuf, C. (2011): Refractory concretes uniaxial compression behaviour under high temperature testing conditions, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 31: 2763-2774.
64. Braulio, M.A.L.; Morbioli, G.G.; Pandolfelli, V.C. (2011): Advanced boron-containing Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO refractory castables, *J. Am. Ceram. Soc.*, 94 (10): 3467-3472.
65. Braulio, M.A.L.; Morbioli, G.G.; Milanez, D.H.; Pandolfelli, V.C. (2011): Calcium aluminate cement source evaluation for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO refractory castables, *Ceram. Int.*, 37: 215-221.
66. Ahlhelm, M.; Fruhstorfer, J.; Moritz, T.; Michaelis, A. (2011): The manufacturing of lightweight refractories by direct freeze foaming technique", *Interceram*, 6: 394-398.
67. Sako, E.; Braulio, M.A.L.; Pandolfelli, V.C. (2012): How effective is the addition of nanoscaled particles to alumina-magnesia refractory castables?, *Ceram. Int.*, 38: 5157-5164.
68. Hino, Y.; Kiyota, Y. (2012): Fatigue failure behavior of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system bricks under compressive stress at room and high temperatures, *ISIJ Int.*, 52 (6): 1045-1053.

Recibido: 18/01/2013

Recibida versión corregida: 06/10/2013

Aceptado: 08/10/2013