

Choque Térmico de Materiales Refractarios: Comportamiento, Evaluación y Ensayos

N. Rendtorff, L. B. Garrido, E.F. Aglietti.

CETMIC - Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CIC-CONICET-UNLP).
Camino Centenario y 506. C.C.49 (B1897ZCA) M.B. Gonnnet. Buenos Aires. rendtorff@hotmail.com

Resumen:

Junto con la refractariedad, y la resistencia al ataque químico, la resistencia al choque térmico es una de las principales propiedades o mejor dicho "comportamiento" que se requiere a los materiales refractarios en determinados servicios. Materiales refractarios sometidos a choque térmico se encuentran en numerosas industrias tales como: vidrio, siderurgia, química, de hornos, etc... En la presente revisión se define el choque térmico, se presentan mecanismos de ruptura consecuencia de tensiones térmicas y los parámetros, propiedades y características que influyen en este comportamiento. Se describe el comportamiento general de materiales cerámicos refractarios frente al choque térmico, su severidad y frente a varios ciclos térmicos.

No existe un ensayo simple y universal para estudiar el comportamiento frente al choque térmico de materiales cerámicos refractarios y que además sea extrapolable a las diferentes condiciones de trabajo del material, sus dimensiones, su geometría y ciclos de temperatura a que es sometido. En cualquier ensayo planteado los resultados estarán fuertemente ligados a la geometría de la pieza y ciclos térmicos aplicados. Se enumeran las distintas posibilidades al momento de ensayar la performance de un material frente al choque térmico. Se describen además varias normas internacionales con procedimientos específicos tanto para ladrillos, como para materiales monolíticos y hormigones.

Palabras clave: **Refractarios, Choque Térmico, Comportamiento, Ensayos, Normas.**

Abstract:

Together with the refractories and the resistance to the chemical attack, the resistance to the thermal shock is one of the principal properties, or rather "behavior", that it is required to the refractory materials in several service conditions. Refractory materials submitted to thermal shock, are used in numerous industries like: glass, iron and steel, chemical, kilns construction etc. In this briefly revision the thermal shock is defined, the mechanism of rupture consequence of thermal tensions is introduced and the parameters, properties and characteristics that influence this behavior are also described. The general behaviors of ceramic refractory materials with to the thermal shock, its severity and versus several thermal cycles are detailed.

There is no simple and universal test to predict the thermal shock behavior of refractory ceramic material and at the same time extrapolable to several working conditions, dimension, geometry and number of thermal cycles. In every test the results will be strongly dependent to the geometry of the specimen and thermal cycles applied. Here we enumerate the different possibilities for testing the performance of a material under thermal shock. Several international standards with specific procedures are also described for bricks, for monolithic materials and concretes.

Key words: **Refractories, Thermal shock, behavior, test, standards.**

Introducción

Junto con la refractariedad, y la resistencia al ataque químico, la resistencia al choque térmico es una de las principales propiedades o mejor dicho "comportamiento" que se requiere a los materiales refractarios en determinados servicios.

En la mayoría de las aplicaciones de materiales refractarios e ingeniería de alta temperatura, los materiales están expuestos a variaciones de temperaturas que dependen de las condiciones de servicio. Estas variaciones o cambios en la temperatura pueden ocurrir en un lapso de tiempo que le permite a un determinado espesor de material adecuarse lentamente a la nueva condición o gradiente de temperatura. Sin embargo en muchos servicios la nueva condición ocurre muy rápidamente generando grandes esfuerzos, que además de deteriorar sus propiedades originales, en muchos casos superan la resistencia mecánica del material.

Materiales refractarios sometidos a choque térmico se encuentran en numerosas industrias tales como: vidrio, siderurgia, química, de hornos, etc. En refractarios estructurales, como en materiales aislantes o semi-aislantes incluyen piezas tales como: tubos, agujas, tazones, *skimmers*, canales conductos de flujo, crisoles de fundición, repartidores distribuidores, sistemas de control de flujo, mirillas, etc.

"Se entiende por choque térmico a un cambio brusco de tem-

peratura de algunos centenares de grados centígrados lejos de la temperatura de ablandamiento de un material".

Al calentar o enfriar cualquier sólido éste se dilata o contrae y el cambio dimensional será proporcional a su coeficiente de dilatación térmica (α) que es una característica intrínseca de la materia. Frente a un cambio abrupto de temperatura entre la superficie y el interior de un material existirá un gradiente de temperaturas, por ende ambos dilatarán de manera distinta, y en consecuencia se desarrollarán tensiones térmicas. Estas tensiones o esfuerzos son las que pueden llegar a dañar irreversiblemente al material generando fisuras o grietas en la microestructura del refractario o si estas ya existiesen, propagándolas.

De acuerdo con la literatura [1] el mecanismo de ruptura de los materiales frágiles, como son los cerámicos-refractarios, comprende una primera etapa de nucleación o formación de la grieta y una segunda etapa de propagación o crecimiento de las mismas. El inicio de la grieta, comúnmente, se origina en alguna discontinuidad del material o defecto ya sea un grano, alguna segunda fase, interfase o impureza. Los defectos actúan como iniciadores de grietas ya que son concentradores de tensiones. Por otra parte puede ocurrir que en la superficie de un material se generen zonas de deslizamiento, a escala atómica. En la mayoría de los materiales refractarios estos defectos se producen durante su fabricación. Este tipo de materiales poseen una distribución de micro-fisuras propias que

proviene de los procesos de elaboración (procesamiento) de los mismos. En consecuencia el fenómeno que determinará el comportamiento frente al choque térmico de un material refractario será el mecanismo de propagación de las grietas. La propagación de las grietas resulta catastrófica (frágil) cuando ésta supera una longitud crítica que para los materiales refractarios es de alrededor de una décima de milímetro. [1]

La etapa más importante, por lo tanto, será la propagación de la fisura o grieta, debido a que la mayoría de los materiales comerciales presentan defectos inherentes por lo cual la primera etapa de iniciación de la fractura no existe o es muy corta.

En consecuencia un material que posea una alta resistencia a la propagación de la grietas tendrá un buen desempeño frente al choque térmico.

La microestructura del material (diferentes fases cristalinas, distribución de tamaño de granos, presencia de fases amorfas, etc.) es un factor fundamental a tener en cuenta. Se debe considerar el efecto de la porosidad, presente en la microestructura del refractario puesto que influye notablemente en el comportamiento frente al choque térmico. La porosidad limita la propagación de las grietas, ya que los poros actúan disipando energía, lo que resulta en anular la propagación de las grietas. Los cerámicos porosos tienen una resistencia al choque térmico mucho mayor que los materiales densos, pero presentan una menor resistencia mecánica y al ataque químico o a la corrosión, por lo tanto en la práctica el uso de cerámicos-refractarios de porosidad elevada es limitado.

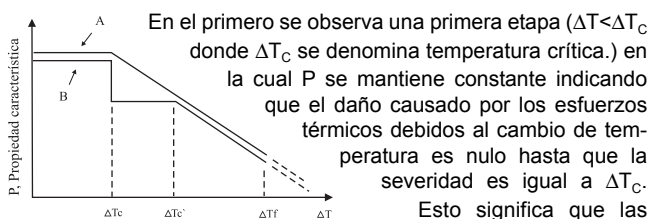
Viendo la importancia de este comportamiento en las numerosas aplicaciones de los cerámicos-refractarios en la industria, en diversos trabajos se ha abordado el tema de la evaluación de la intensidad de los esfuerzos, el daño provocado por los mismos y si éstos conducirán a la falla o colapso del material. Hasta el momento continúa el desafío de predecir estos comportamientos y de esta manera diseñar y seleccionar el material más adecuado para un determinado servicio. En este trabajo se reseñan los conceptos básicos del comportamiento al choque térmico aplicados a materiales refractarios. Se discuten los ensayos típicos y los parámetros característicos que comúnmente se utilizan para comparar o predecir la resistencia al choque térmico de dichos materiales. Asimismo, se describen los procedimientos experimentales para su determinación que corresponden a ensayos normalizados.

El comportamiento frente al choque térmico

El comportamiento de un material cerámico-refractario frente al choque térmico, se evalúa aplicando un ciclo térmico y midiendo algunas de las propiedades físicas características que dependen de la integridad de la microestructura del espécimen tales como resistencia mecánica, módulos de elasticidad, tamaño de las fisuras, densidad de grietas, cambio de la velocidad de propagación del sonido, frecuencia fundamental de un modo vibracional, etc.

La severidad del choque térmico (ciclo térmico) para los ensayos se establece por el gradiente de temperatura o diferencia aplicada de temperatura ΔT . En un ensayo del tipo "quenching" (enfriamiento o calentamiento rápido), de un material cerámico refractario frágil, el comportamiento general observado midiendo la propiedad característica P en función de la severidad del choque térmico ΔT es:

Fig. 1 - Variación de la propiedad característica elegida P con la diferencia de temperatura aplicada. (A) Para un material cerámico refractario. (B) Para un material cerámico denso.



tensiones (esfuerzos) térmicas, no son lo suficientemente importantes como para iniciar las grietas. Luego una segunda etapa a partir de ΔT_c ($\Delta T_c < \Delta T < \Delta T_f$) donde la propiedad física característica elegida se reduce proporcionalmente a la severidad del choque térmico y el daño es significativo. Es esta proporcionalidad la que diferencia los refractarios denominados "duros" y "blandos". Para ΔT_c los esfuerzos son importantes y dañan la estructura, por ello el material mantiene ciertas propiedades aunque disminuidas. Luego se observa una última etapa para $\Delta T > \Delta T_f$ (zona punteada del gráfico) donde la severidad del tratamiento térmico es demasiado amplia, los esfuerzos son importantes y la propagación de grietas es total. En esta etapa el material no los soporta y sus propiedades han cambiado drásticamente. La resistencia mecánica es difícil de medir e inclusive el material colapsará puesto que la resistencia es casi nula. Por ende el refractario no podrá cumplir con su función.

El comportamiento de un cerámico denso posee cuatro etapas bien marcadas. En la primera ($\Delta T < \Delta T_c$) P se mantiene constante indicando que el daño causado por los esfuerzos térmicos debidos al cambio de temperatura es nulo.

Una segunda etapa ($\Delta T_c < \Delta T < \Delta T_c'$) donde las tensiones causadas por el choque térmico son suficientes para desarrollar cierto daño en el material, que se manifiesta con un descenso en el valor de P. Aunque al aumentar hasta $\Delta T_c'$, la mayor severidad del tratamiento térmico no genera mayor desarrollo del deterioro. Es decir el material se daña hasta cierto punto y luego es capaz de disipar el resto de las tensiones generadas por el gradiente de temperatura.

En la tercera etapa ($\Delta T_c' < \Delta T < \Delta T_f$) donde el aumento del daño con la diferencia de temperatura se refleja por la disminución del valor de P y a partir de $\Delta T > \Delta T_f$ (zona punteada del gráfico). El comportamiento es similar a los materiales refractarios.

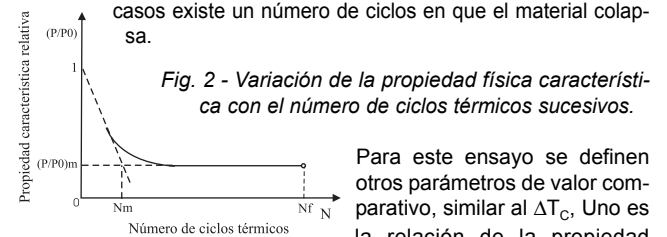
Algunos materiales cerámicos no presentan la totalidad de los tramos o la dimensión de los mismos es muy breve como para ser detectada.

Es evidente que los materiales óptimos para un determinado servicio deberán exhibir la primera zona extensa y sino es posible el principio de la segunda etapa. Asimismo sería recomendable que la caída del valor de la propiedad física característica elegida P sea medible pero no excesivamente drástica.

El comportamiento frente a varios choques o ciclos térmicos sucesivos

Este tipo de ensayos da una idea del comportamiento del material con el tiempo cuando se lo somete a ciclos sucesivos de calentamiento-enfriamiento y se aproxima más a la situación real que, en muchos casos, el material sufrirá en servicio. En este caso, el seguimiento o evaluación de la resistencia al choque térmico se realiza también por la evolución de alguna de sus propiedades ligadas a la integridad de la microestructura con el aumento del número de ciclos térmicos.

En la figura 2 se observan dos zonas bien diferenciadas. En general para los primeros ciclos la disminución de la propiedad característica con respecto a su valor original (P/P0) junto con el daño son considerables, progresivos y proporcionales al número de ciclos. Luego en los subsiguientes ciclos (P/P0) disminuye hasta alcanzar un valor constante, en consecuencia la microestructura no sufre un cambio significativo. La microestructura del cerámico-refractario posee, en esta etapa, la capacidad de disipar la energía puesta en juego en los sucesivos choques térmicos. En algunos casos existe un número de ciclos en que el material colapsa.



característica residual con el valor original $(P/P_0)_m$ a la que tiende el comportamiento con el aumento del número de ciclos térmicos. Otro es el número de ciclos a partir del cual (P/P_0) es constante (N_m) y el último es el ciclo que causa la ruptura catastrófica (N_f) . El último parámetro es difícil de medir por tener una dispersión muy grande y podría ser que en las condiciones de trabajo no ocurriera nunca.

El comportamiento óptimo de un material para un determinado servicio corresponde al que exhibe esa primera reducción muy leve y que presente la "meseta" tan extendida como sea posible ya que la primera pérdida es inevitable.

Modelado y análisis teórico

El tratamiento teórico de la resistencia al choque térmico ha sido estudiado por varios autores [1-14] que han definido varios parámetros teóricos característicos, entre ellos R , R' que corresponden a la resistencia a la fractura por iniciación de fisuras en baja y alta velocidad de transferencia de calor y los parámetros R'''' y R_{st} que evalúan la resistencia al daño en presencia de fisuras cortas y largas, etc. En la definición de estos parámetros intervienen las principales propiedades del material como son: resistencia mecánica, la relación de Poisson, el módulo de elasticidad, el coeficiente de expansión térmica, coeficientes de conductividad térmica, capacidad calorífica, etc. En general mayor valor del parámetro mejor será la resistencia frente al choque térmico del material.

Para calcular estos parámetros es necesario conocer las propiedades físicas específicas que generalmente son difíciles de medir. Se debe suponer además para los materiales compuestos que estas propiedades son aditivas y que no dependen de la temperatura. Sin embargo, para el análisis teórico es necesario definir además los distintos tipos de mecanismos de transferencia de calor y las condiciones de contorno de dichas transferencias. En algunos casos estos parámetros no pueden explicar los comportamientos de los materiales. Y son de valor comparativo.

Usualmente se recurre al calentamiento de la probeta en horno y a la posterior inmersión en un fluido, normalmente, aire o agua. Existiendo también las posibilidades de fluido estático o en movimiento, enfriamientos del tipo jet de aire o líquido en estado turbulento o enfriamiento por contacto. Incluso el calentamiento por radiación infrarroja. Los primeros casos son más simples en términos prácticos pero los últimos dan situaciones de transferencia de calor más controlables y sencillas para el modelado teórico.

Existen muchos avances en el campo de micro-mecánica para modelar simulando el comportamiento de un material frente al choque térmico con la ayuda de cálculos computacionales importantes [15-17] aunque todavía este campo está en estado inicial de desarrollo. La utilidad de la simulación es optimizar el número de experiencias a realizar junto con los costos. Su función es de carácter complementaria y de retroalimentación con el ensayo práctico.

Es por ello que ensayos que evalúen la resistencia frente al choque térmico son necesarios, para predecir el comportamiento frente a determinado servicio de los materiales cerámicos refractarios.

Ensayos

No existe un ensayo simple y universal para estudiar el comportamiento frente al choque térmico de materiales cerámicos-refractarios y que además sea extrapolable a las diferentes condiciones de trabajo del material, sus dimensiones, su geometría y ciclos de temperatura a que es sometido. En cualquier ensayo planteado los resultados estarán fuertemente ligados a la geometría de la pieza y ciclos térmicos aplicados. Tal como se mencionó algunas experiencias son simples y tienen valor comparativo.

En la práctica la resistencia al choque térmico del material se puede evaluar a través del efecto del choque térmico en alguna propiedad física característica de la pieza ensayada. Un parámetro característico como el que se observa en la Figura 1 sería la diferencia de temperatura ΔT que produce un cierto cambio determinado, ya sea

por aparición de fisuras, tamaño de las mismas, colapso total o determinada disminución del valor relativo de una de las propiedades características.

El choque térmico se puede ensayar aplicando gradientes bruscos de temperatura tanto por calentamiento o enfriamiento, aunque generalmente los ensayos se realizan por enfriamiento dado que es una situación más rigurosa, puesto que la superficie del espécimen está sometida a tensión y en el interior se desarrollan esfuerzos de compresión.

El método de "quenching" consiste en calentar las probetas a alta temperatura y enfriarlas rápidamente hasta temperatura ambiente por inmersión en agua, alcohol, aceites, etc. Finalmente se determina alguna propiedad antes y después del tratamiento térmico. Comúnmente se recurre a propiedades físicas características de la probeta: la resistencia mecánica a la rotura por flexión en tres o cuatro puntos, la velocidad del sonido, el módulo de elasticidad o la observación del daño microestructural, etc. Además no sólo se puede estudiar el efecto de la severidad del tratamiento sino se puede observar la evolución del daño con la repetición de los tratamientos. Otros métodos propuestos consisten en calentar una parte del espécimen mientras que la otra parte se mantiene a temperatura ambiente. Así es posible aproximarse de una manera más real a las condiciones de servicio de la pared de un horno.

En el momento de planificar un ensayo de resistencia al choque térmico de un material cerámico-refractario, se deberán elegir las siguientes condiciones en que se va a efectuar:

- Enfriamiento/calentamiento. Medio de enfriamiento.
- Geometría de las probetas.
- Temperaturas.
- Método de evaluación del efecto del choque térmico.

Es necesario tener en cuenta que las condiciones se deberán elegir en un rango donde los cambios sean graduales y diferenciables.

Se pueden diferenciar los métodos de tipo "quenching" en algún líquido (agua, alcohol, aceite). Y el tipo "jet" de aire o agua. También hay métodos de contacto o incluso con enfriamiento al aire.

Dentro del primer grupo hay que elegir también la temperatura del medio y si estará o no en movimiento. Y en el segundo grupo hay que establecer los caudales y direcciones de los "jets".

La geometría de la muestra a ensayar también se debe definir, ya que los resultados están ligados a la misma. Se pueden ensayar probetas de distintas geometrías que se clasifican en dos grupos: probetas en forma de barras: (cilindros o prismas de base rectangular o cuadrada) y por otro lado probetas tipo planas: ya sea en forma de disco o de base cuadrada (balosas). En las primeras, la altura del prisma es mucho mayor que las dimensiones de la base (por lo menos diez veces) y se asume que la longitud de la barra es infinita y las tensiones son uniaxiales. En las segundas, la altura de los discos es suficientemente menor que las dimensiones de la base (como máximo un décimo) y se considera que las tensiones y esfuerzos son biaxiales. En las probetas en forma de disco aumenta la simetría del sistema y se aminora el efecto del borde.

Como ya se mencionó al momento de diseñar un ensayo se deberá tener en cuenta que las tensiones generadas por el cambio brusco de temperatura deberán ser suficientes para dañar al material pero no excesivamente grandes como para que este colapse. Hay que recordar que el ensayo debe ser representativo y extrapolable al servicio.

Habrá también que determinar el rango de temperaturas que se utilizará. Ya que no es lo mismo un choque térmico de 500° C hasta temperatura ambiente que uno a 1200° C.

Por último habrá que decidir cual de las propiedades físicas características es la más adecuada para evaluar el comportamiento frente al choque térmico del cerámico refractario. Está claro por lo que se dijo anteriormente que el choque térmico afecta la integridad de la micro-estructura y meso-estructura del material. En consecuencia la evaluación visual del número, tamaño y forma de las grietas es, en algunos casos, posible de realizar con la ayuda de un reve-

lador de grietas o fisuras. De igual manera con la ayuda de una lupa o microscopio. Pero este método esta ligado a la subjetividad del operador.

Otro método utilizable sería el "spalling" o desconchamiento térmico, que se basa en la pérdida de masa de un material luego del choque térmico. Es muy sencillo pero con alto error y condicionado por el criterio del operador.

La resistencia mecánica a la flexión en tres o cuatro puntos es una propiedad que ha sido elegida en muchos casos y está claramente ligada al daño de la micro y meso estructura del refractario. Tiene además la ventaja de ser una de las propiedades que intervienen en la definición de los parámetros teóricos. No obstante, en el resultado de la medida puede llegar a presentar una gran dispersión y por consiguiente el costo del número de ensayos es apreciable. Y es un ensayo destructivo.

El método de excitación por impulso para determinar tanto la velocidad del sonido como la frecuencia fundamental de una vibración de una probeta de determinado material y sus respectivas constantes elásticas comparte las mismas ventajas que el método de flexión en tres y cuatro puntos y presenta la ventaja de ser un ensayo no destructivo, de alta repetitividad y por último de rapidez y sencillez operativa.

Normas vigentes [19-21]

Un ensayo normalizado, actualmente en desuso, es el denominado método del panel que mide la pérdida de peso del material de una pared de ladrillos refractarios luego de un enfriamiento brusco con un chorro de agua. Este ensayo se realiza de acuerdo con las normas ASTM C 38/73 o IRAM 12513. Este método es muy costoso y depende mucho de la secuencia de operación y del criterio del operador.

Además se cuenta con el método propuesto por la norma DIN 51068 donde el daño causado por un ciclo de 950°C hasta 20°C a cilindros (50mm de diámetro y 50 mm de altura) se determina a través del número de ciclos hasta el colapso total de la pieza (Nf). Este método se destaca por su bajo costo puesto que sólo se necesita un horno o mufla que llegue a la temperatura indicada.

En la Argentina, esta vigente la norma IRAM 12616 que es aplicable a ladrillos, plásticos, hormigones, etc. Este método tiene dos pasos con el objetivo de que en el ensayo las condiciones de transferencia de calor no sean tan severas logrando así una mayor representatividad del ensayo. Consiste en una evaluación de la pérdida de resistencia a la flexión (**P/P0**) luego de exponer la pieza a un ciclo de 950°C durante 30 minutos seguido de un enfriamiento en aire a temperatura ambiente con la pieza apoyada sobre una superficie metálica durante 10 minutos y por último un "quenching" en agua a 20°C por 5 minutos.

El método detallado en la norma ASTM C 1100-88 determina la pérdida de la velocidad del sonido y módulos de elasticidad luego de un calentamiento. El procedimiento consiste en calentar una cara del material refractario con una fila de quemadores, y luego se lo deja enfriar a temperatura ambiente. Esta condición de calentamiento es similar a la situación de un ladrillo en la pared de un horno.

La norma ASTM C 1525-04 se refiere al método de ensayo para cerámicos finos o de avanzada. Es un ensayo del tipo quenching en agua a temperatura ambiente, para materiales monolíticos. Las probetas utilizadas son cilindros (10mm de diámetro x 120 mm de altura) o barras (10 x 10 x 120 mm. ó 3 x 4 x 45 mm) . Esta norma define a la ΔT_c como la diferencia de temperatura a la cual la resistencia mecánica de un material desciende un 30% de la resistencia original.

El procedimiento de la norma ASTM C 1171-05 es específico para materiales refractarios. La resistencia al choque térmico se evalúa a partir de la pérdida porcentual de la resistencia a la flexión inicial o a través de la velocidad del sonido luego de uno y varios ciclos térmicos de 1200°C. Tanto el enfriamiento como el calentamiento, de las probetas (25 x 25 x 152 mm) son bruscos y el primero se hace al aire a temperatura ambiente apoyando el espécimen sobre

un ladrillo de alumina 90%.

Conclusiones

La evaluación de la resistencia al choque térmico de un material refractario es una propiedad-comportamiento importante y compleja que depende de numerosos factores como se describió previamente. Ha sido objeto de estudio desde hace más de 50 años y actualmente existe un cierto grado de entendimiento tanto de los mecanismos de falla como de los factores más influyentes para los materiales refractarios.

Los principales métodos de ensayo se basan en la medición de una propiedad característica del material antes y después de someterlo a un choque o ciclos térmicos. La propiedad más usada es la resistencia mecánica, aunque recientemente se puede evaluar el grado de daño por la medida de la velocidad del sonido o del módulo de elasticidad que es un ensayo no destructivo, más rápido, sencillo y de menor costo.

Hay que destacar que internacionalmente están disponibles varias normas con procedimientos específicos tanto para ladrillos, como para materiales monolíticos y hormigones. Inclusive muchas industrias han generado sus propios ensayos teniendo en cuenta las condiciones particulares de sus propias aplicaciones. Evidentemente al elegir un material cerámico refractario para una aplicación con alta sollicitación térmica y para estudiar el comportamiento de nuevos materiales, los ensayos de resistencia al choque térmico serán de gran importancia y serán siempre vigentes.

Referencias:

- 1 - D. Hasselman, Unified theory of thermal shock fracture initiation and crack propagation in brittle ceramics, J. Am. Ceram. Soc. 52 (11) (1969) 600-604.
- 2 - W.D. Kingery, Factors affecting thermal stress resistance of ceramic materials, J. Am. Ceram. Soc. 38 (1) (1955)3-15.
- 3 - xxx Evans, Thermal shock fracture in ceramics materials, Proc. Br. Ceram. Soc. 25 (1975) 217-235.
- 4 - H. Schneider, Thermal shock criteria for ceramics. Ceram Int.17 (1991) 325-333.
- 5 - W. Kingery, Property measurements at high temperatures, John Wiley and Sons Inc., NY 1959, pp. 265-267.
- 6 - M. Hamidouche, Ceram. Internacional 29 (2003) 599-609.
- 7 - P.F. Becher, Effect of water bath temperature on the thermal shock of Al_2O_3 , J. Am. Ceram. Soc. 64 (1981) C-17-18.
- 8 - J. Singh, J. Thomas, D. Hasselman, Analysis of effect of heat transfer variables on thermal stress resistance of brittle ceramics measured by quenching experiments, J. Am. Ceram. Soc. 64 (1980) 140-xxx.
- 9 - J. Singh, Y. Tree, D. Hasselman, Effect of bath and specimen temperature on the thermal stress resistance of brittle ceramics subjected to thermal quenching, J. of Mat. Sci 16 (1981) 2109-2118.
- 10 - D. Hasselman, Thermal stress resistance of engineering ceramics, Materials Science and Engineering, 71 (1985) 251-264.
- 11 - D. Hasselman: "Unified theory of thermal shock fracture initiation and crack propagation of brittle ceramics", J. Am. Ceram. Soc. 52 [11] 1969 pp.600-604.
- 12 - D. Hasselman:"Thermal stress resistance parameters of brittle refractory ceramics: A compendium", Am. Cer. Soc. Bull. 49 [12] 1970 pp.1033-1037.
- 13 - C. Baudin, Resistencia de los refractarios al choque térmico I. Aproximación termoelástica y criterio de balance energético, Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. 32 (1993) 4, pp.237-244.
- 14 - A. G. Tomba Martínez, Choque térmico en materiales cerámicos": Cerámica y Cristal Nº 113 (1994) 25-31.
- 15 - N. Schmitt, A. Burr, Y. Berthaud, J. Poirier, Micromechanics applied to the thermal shock behavior of refractory ceramics, Mechanics of materials 34 (2002) 725-747.
- 16 - P.F. Becher, D. Lewis III, K. Carman, A. González, Thermal shock resistance: size and geometry effects in quench test, Am. Cer. Soc. Bull. 59 (1980) 542-548.
- 17 - G. Siboni, Y. Benveniste, A micromechanics model for the effective thermo-mechanical behavior of multiphase composite media, Mechanical of materials 11 (1991)107-122.
- 18 - E.F. Aglietti, Thermal Shock Tests and some experiences in Argentina, Refractories Applications 1 (1996) 10.
- 19 - ASTM (American Society for Testing and Materials) Standards: C 20/70, C38/73, C1100/88, C 1171/9, C 1171/05.
- 20 - IRAM (Instituto de Racionalización de Materiales) Normas: 12513, 12616, 12508.
- 21 - DIN (Deutsche Normen) Standard: 51068.