

CAPÍTULO 14

Materiales cerámicos

14-1 Introducción

Los materiales cerámicos son compuestos químicos o soluciones complejas, que contienen elementos metálicos y no metálicos. Por ejemplo la alúmina (Al_2O_3) es un cerámico que tiene átomos metálicos (aluminio) y no metálicos (oxígeno). Los materiales cerámicos tienen una amplia gama de propiedades mecánicas y físicas. Las aplicaciones varían desde productos de alfarería, fabricación de ladrillos y azulejos, utensilios de cocina, tubos de albañal, hasta vidrio, materiales refractarios, imanes, dispositivos eléctricos, fibras y abrasivos. Las losetas que protegen al transbordador espacial están hechas de sílice, un material cerámico. En la mayoría de estas aplicaciones el producto tiene una propiedad esencial o una combinación particular de propiedades que no puede ser obtenida con ningún otro material; siendo esto la base de su selección.

Debido a sus enlaces iónicos o covalentes, los materiales cerámicos por lo general son duros, frágiles, con un alto punto de fusión, tienen baja conductividad eléctrica y térmica, buena estabilidad química y térmica, y elevada resistencia a la compresión. Sin embargo, a veces constituyen un enigma, pues aunque de hecho son frágiles, algunos compuestos con matriz cerámica (como el Si_3N_4 -SiC) tienen valores de tenacidad a la fractura superiores a los de algunos metales (como las aleaciones de aluminio endurecidas por envejecimiento) e incluso algunos son superplásticos. Aunque la mayoría de los productos cerámicos son buenos aislantes eléctricos y térmicos, el SiC y el AlN tienen conductividades térmicas parecidas a las de los metales. Los productos cerámicos como el FeO y el ZnO, son semiconductores y, además, han sido descubiertos materiales cerámicos superconductores como el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.

En este capítulo analizaremos los mecanismos mediante los cuales estos materiales se deforman al aplicárseles una carga. Igualmente, es de importancia crítica observar que los materiales cerámicos son frágiles, que los defectos inevitablemente presentes en la estructura pueden hacer que el material falle por su fragilidad, que el tamaño y el número de las imperfecciones difieren en cada pieza cerámica individual y que las propiedades mecánicas sólo pueden describirse de manera estadística. Por estas razones, el comportamiento mecánico de los mate-

riales cerámicos es menos predecible que el de los metales, por esta característica, su uso en aplicaciones críticas de alta resistencia es muy limitado.

En capítulos posteriores se analizarán las propiedades eléctricas, magnéticas, térmicas y ópticas de los cerámicos y se compararán con las de otros materiales.

14-2 La estructura de los cerámicos cristalinos

En el capítulo 3 se presentaron varias estructuras cristalinas para materiales con enlaces iónicos. En estas estructuras, los iones de las celdas unitarias ocupan sitios en la red que proporcionan la coordinación adecuada y aseguran que se obtenga el equilibrio adecuado de cargas. Un gran número de materiales cerámicos, incluyendo el CaO , el MgO , el MnS , el NiO , el MnO , el FeO , y el HfN poseen la estructura del cloruro de sodio. La estructura de la blenda de zinc es típica del ZnS , del BeO , y del SiC ; en tanto que varios materiales cerámicos, incluyendo el CaF_2 , el ThO_2 , el CeO_2 , el UO_2 , el ZrO_2 , y el HfO_2 , tienen la estructura de la fluorita. La mayoría de los cerámicos, sin embargo, tienen estructuras cristalinas más complicadas, incluyendo las descritas en la figura 14-1.

Estructura Perovskite La celda unitaria perovskite [figura 14-1(a)] se encuentra en varios cerámicos eléctricos importantes, como el BaTiO_3 , y el SrTiO_3 . En este tipo de celda están presentes tres clases de iones. Si en las esquinas de un cubo están los iones de bario, los iones de

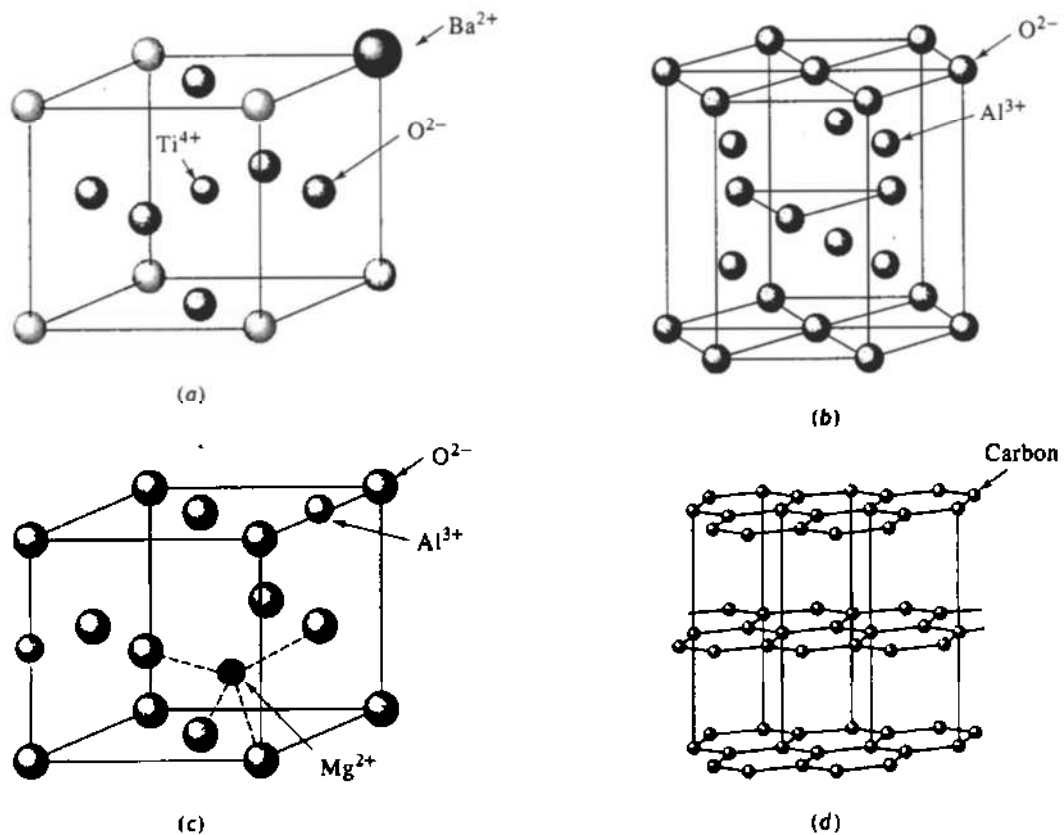


FIGURA 14-1 Estructuras cristalinas de cerámicos complejos: (a) Perovskita, (b) porción de una celda de corindón (dos terceras partes de los sitios Al^{3+} están ocupados), (c) una porción de la celda de espinel, y (d) grafito.

oxígeno llenarán los sitios centrados en las caras y los iones de titanio ocuparán los sitios centrados en el cuerpo. La distorsión de la celda unitaria produce una señal eléctrica, lo que permite que ciertos titanatos sirvan como transductores.

Estructura del corindón Una de las formas de la alúmina, Al_2O_3 tiene la estructura cristalina del corindón, similar a una estructura hexagonal compacta; sin embargo, a cada celda unitaria están asociados 12 iones de aluminio y 18 de oxígeno [figura 14-1(b)]. La alúmina es un material común que se utiliza como refractario, aislante eléctrico y abrasivo. Otros productos cerámicos, incluyendo el Cr_2O_3 y Fe_2O_3 tienen esta estructura.

Estructura de espinel La estructura del espinel típica del MgAl_2O_4 [figura 14-1(c)] tiene una celda unitaria cúbica que se puede visualizar como una formación de ocho cubos más pequeños. En cada uno de estos cubos menores se localizan iones de oxígeno en las posiciones normales de una red cúbica centrada en las caras. Dentro de los cubos pequeños hay cuatro sitios intersticiales octaédricos y ocho sitios intersticiales tetraédricos, de los cuales los cationes ocupan tres. En espinel *normal* los iones bivalentes (como el Mg^{2+}) ocupan sitios tetraédricos y los trivalentes (como el Al^{3+}), los octaédricos. En los espines *inversos*, el ion bivalente y la mitad de los iones trivalentes se localizan en los sitios octaédricos. Esta estructura la tienen muchos cerámicos eléctricos y magnéticos importantes, incluyendo el Fe_3O_4 .

Grafito Al grafito, una de las formas cristalinas del carbono, algunas veces se le considera material cerámico, aunque el carbono es un elemento y no una combinación de átomos metálicos y no metálicos. El grafito tiene una estructura hexagonal por capas [figura 14-1(d)] y se utiliza como material refractario, como lubricante y como fibra.

EJEMPLO 14-1

El corindón o Al_2O_3 tiene una celda unitaria hexagonal [figura 14-1(b)]. Los parámetros de red para la alúmina son $a_0 = 4.75 \text{ \AA}$ y $C_0 = 12.99 \text{ \AA}$, y su densidad es de aproximadamente 3.98 g/cm^3 . ¿Cuántos grupos Al_2O_3 , iones Al^{3+} y iones O^{2-} están presentes en un prisma hexagonal con estas dimensiones?

SOLUCIÓN

El peso molecular de la alúmina es $2(26.98) + 3(16) = 101.96 \text{ g/mol}$. El volumen del prisma hexagonal es:

$$V = a_0^2 C_0 \cos 30 = (4.75)^2 (12.99) \cos 30 = 235.82 \text{ \AA}^3 \\ = 253.83 \times 10^{-24} \text{ cm}^3/\text{prisma}$$

Si x es el número de grupos Al_2O_3 en el prisma, entonces

$$3.98 = \frac{101.96x}{(253.83 \times 10^{-24})(6.02 \times 10^{23})} \\ x = \frac{(3.98)(253.83 \times 10^{-24})(6.02 \times 10^{23})}{101.96} = 6$$

Por lo tanto, un prisma hexagonal que tenga las dimensiones que se dan en el problema contiene seis grupos Al_2O_3 , con 12 iones de aluminio y ocho iones de oxígeno. ■

14-3 La estructura de los silicatos cristalinos

Algunos materiales cerámicos contienen enlaces covalentes. Un ejemplo es la forma cristobalita del SiO_2 , o sílice, que es una materia prima importante para los productos cerámicos (figura 14-2). La disposición de los átomos en la celda unitaria proporciona la coordinación adecuada, equilibra la carga y, además, asegura que no se viole la direccionalidad de los enlaces covalentes.

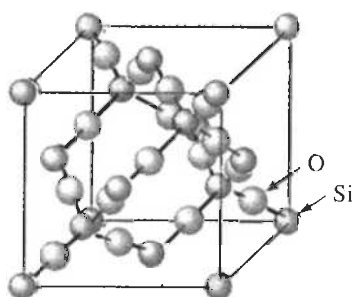


FIGURA 14-2 Estructura cristalina de la cristobalita, una de las formas del SiO_2 .

En el sílice, el enlace covalente requiere que los átomos de silicio tengan cuatro vecinos cercanos (cuatro átomos de oxígeno), creando así una estructura tetraédrica. Los tetraedros de silicio-oxígeno son las unidades estructurales fundamentales del sílice, de las arcillas y de silicatos vítreos. Los tetraedros de sílice, SiO_4^{4-} se comportan como grupos iónicos; los iones de oxígeno en las esquinas de los tetraedros son atraídos por otros iones o también, uno o más iones de oxígeno pueden ser compartidos por dos grupos tetraédricos, a fin de satisfacer el equilibrio de cargas. La figura 14-3 resume estas estructuras.

Compuestos de silicatos Cuando dos iones Mg^{2+} están disponibles para combinarse con un tetraedro, se produce un compuesto Mg_2SiO_4 , o forsterita. Los dos iones Mg^{2+} satisfacen los requisitos de carga y equilibran a los iones SiO_4^{4-} . Los grupos Mg_2SiO_4 , a su vez, producen una estructura cristalina tridimensional. De modo similar, los iones Fe^{2+} pueden combinarse con los

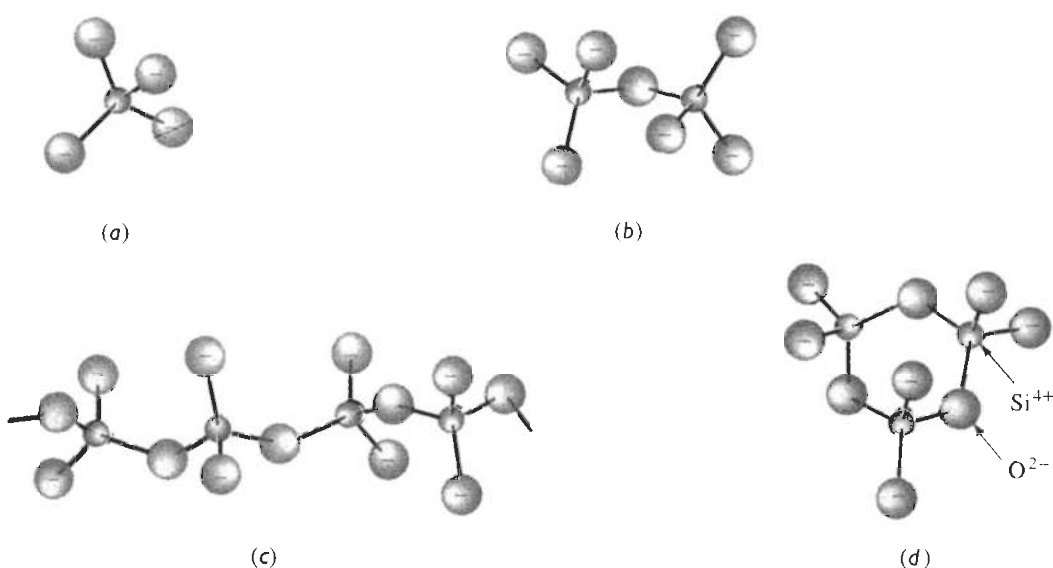


FIGURA 14-3 Disposición de los tetraedros de sílice: (a) Isla de ortosilicato, (b) isla de piroxilicato, (c) cadena y (d) anillo. Los iones positivos son atraídos hacia los grupos de silicatos.

tetraedros de sílice para producir Fe_2SiO_4 . El Mg_2SiO_4 y el Fe_2SiO_4 forman una serie de soluciones sólidas conocidas como *olivinas* u *ortosilicatos*.

Dos tetraedros de silicatos pueden combinarse compartiendo un vértice para producir un tetraedro doble, es decir, un ion $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$. Este grupo iónico puede a su vez combinarse con otros iones para producir **pirosilicatos**, es decir, compuestos de tetraedros dobles.

Estructuras de anillo y de cadena Cuando dos vértices del tetraedro se comparten con otros grupos tetraédricos, se forman anillos y cadenas con el tipo de fórmula $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$, en la cual n indica el número de grupos SiO_3^{2-} de la cadena o del anillo. Gran cantidad de materiales cerámicos tienen esta estructura de **metasilicato**. La wolastonita (CaSiO_3) está constituida por anillos de Si_3O_9 ; el berilo ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$) contiene anillos grandes de Si_6O_{18} ; y la enstatita (MgSiO_3) tiene una estructura en cadena.

Estructuras laminares (arcillas) Cuando la relación O:Si resulta en la fórmula Si_2O_5 , los tetraedros se combinan para formar estructuras laminares (figura 14-4). En una formación ideal, tres de los átomos de oxígeno de cada tetraedro están ubicados en un solo plano, formando un patrón hexagonal. Los átomos de silicio en los tetraedros forman un segundo plano, también con un patrón hexagonal. El cuarto átomo de oxígeno de cada tetraedro está presente en un tercer plano. Estos últimos átomos están enlazados iónicamente con otros grupos de átomos, formando materiales como las arcillas, la mica y el talco.

La caolinita, una arcilla común está compuesta por láminas de silicato enlazadas iónicamente a una hoja compuesta por grupos Al y OH, lo que produce unas plaquetas delgadas de arcilla en forma hexagonal con la fórmula $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ [figura 14-5(a)]. La montmorillonita, es decir $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$ contiene dos láminas de silicato que “presan” al aluminio central y a una capa de OH [figura 14-5(b)]. Los enlaces entre cada una de estas plaquetas de arcilla se realizan mediante una combinación de enlaces iónicos y covalentes. Las plaquetas individuales están unidas entre sí por enlaces de Van der Waals débiles. Las arcillas son componentes importantes de muchos materiales cerámicos.

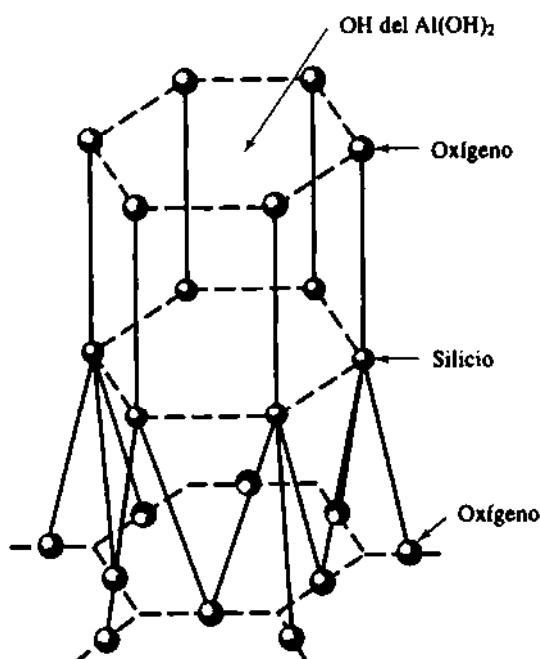


FIGURA 14-4 Los tetraedros de sílice producen estructuras laminares en forma hexagonal, que son la base de las arcillas y otros minerales. Cada átomo de silicio del plano medio tiene enlace covalente con cuatro átomos de oxígeno. (Note que el dibujo está distorsionado en su eje c , para mostrar mejor la disposición de los iones.)

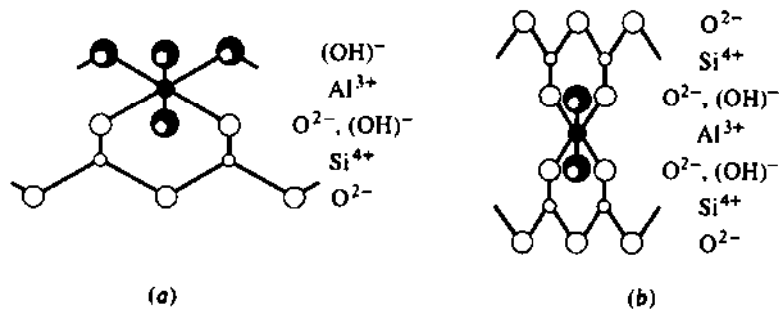


FIGURA 14-5 Estructura laminar de los silicatos que forma la base de las arcillas. (a) Caolinita y (b) montmorillonita.

Sílice Finalmente, cuando las cuatro esquinas de los tetraedros están compartidas con otros tetraedros iguales se produce la cristobalita, forma típica del SiO_2 . Este compuesto puede existir en varias formas alotrópicas. Conforme se incrementa la temperatura, el sílice cambia de cuarzo α a cuarzo β a tridimita β a cristobalita β y a líquido. El diagrama de equilibrio presión-temperatura de la figura 14-6 muestra las formas estables del sílice. La transformación del cuarzo α al β está acompañada por un cambio brusco en las dimensiones del sílice. Estos mismos cambios en el cuarzo se muestran en la figura 14-7. Este cambio de volumen está acompañado por esfuerzos altos e incluso por agrietamiento.

EJEMPLO 14-2

Determine el tipo de estructura de silicato que se espera para cada uno de los cerámicos complejos siguientes:

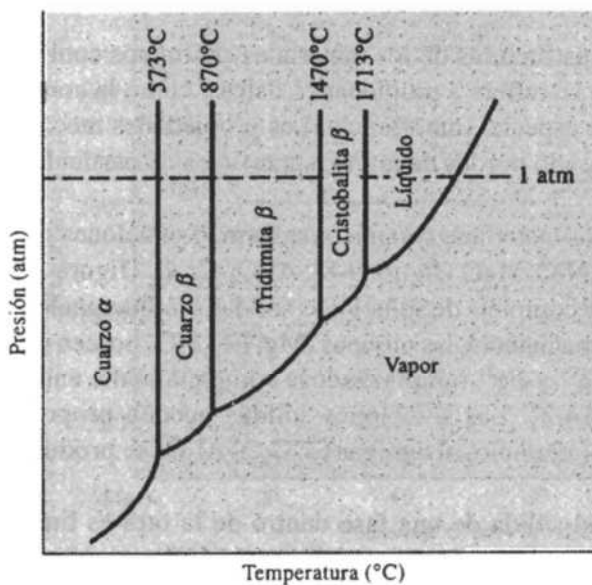
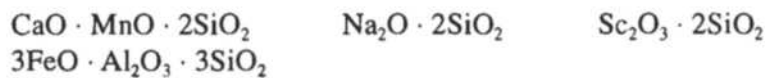


FIGURA 14-6 Diagrama de fases presión-temperatura para el SiO_2 .

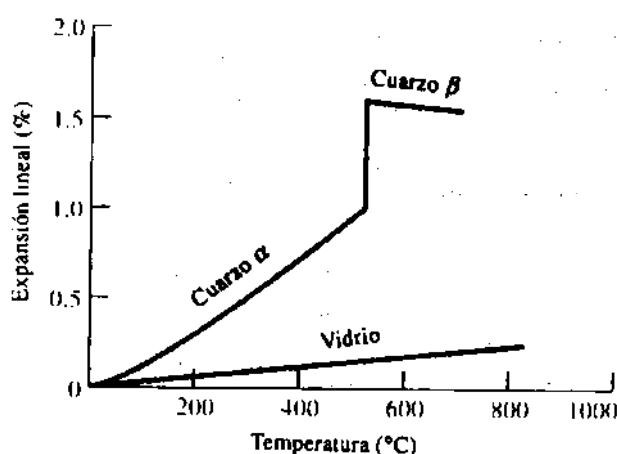
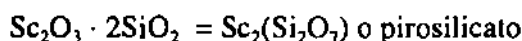


FIGURA 14-7 Expansión del cuarzo. Además de la expansión normal, casi lineal, la transformación de cuarzo α en cuarzo β es acompañada por una gran expansión súbita. Sin embargo, los vidrios se expanden uniformemente.

SOLUCIÓN

Si reorganizamos las fórmulas químicas de los cerámicos, podemos aislar las relaciones de Si y de O dentro de las estructuras:



14-4 Imperfecciones en las estructuras cerámicas cristalinas

Igual que en los metales, las estructuras de los materiales cerámicos contienen una diversidad de imperfecciones. En lo que se refiere a propiedades físicas, como la conductividad eléctrica, los defectos puntuales son de especial importancia. Las propiedades mecánicas están determinadas por superficies, incluyendo bordes de grano, superficies de partícula y poros.

Defectos puntuales En los materiales cerámicos se forman soluciones sólidas sustitucionales e intersticiales. Los sistemas NiO-MgO (figura 9-8), Al_2O_3 - Cr_2O_3 (figura 9-9) y MgO-FeO (figura 9-18) presentan una serie completa de soluciones sólidas sustitucionales y tienen diagramas de fases isomorfos. De la misma manera, las olivinas $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ poseen un rango completo de solubilidad, con los iones Mg^{2+} y Fe^{2+} remplazándose completamente entre sí dentro de la estructura de silicato (figura 14-8). Las soluciones sólidas pueden proporcionar propiedades físicas fuera de lo común; por ejemplo, al agregar Cr_2O_3 al Al_2O_3 se produce el rubí, que puede servir como un láser.

A menudo, la solubilidad sólida de una fase dentro de la otra es limitada. En el sistema MgO- Al_2O_3 (figura 14-9), parte del Al_2O_3 es soluble en el MgO por encima de los 1600°C , en tanto que nada del MgO es soluble en Al_2O_3 a cualquier temperatura. Este sistema también incluye una solución sólida intermedia MgAl_2O_4 o espinel. En otros sistemas, como el SiO_2 -MgO

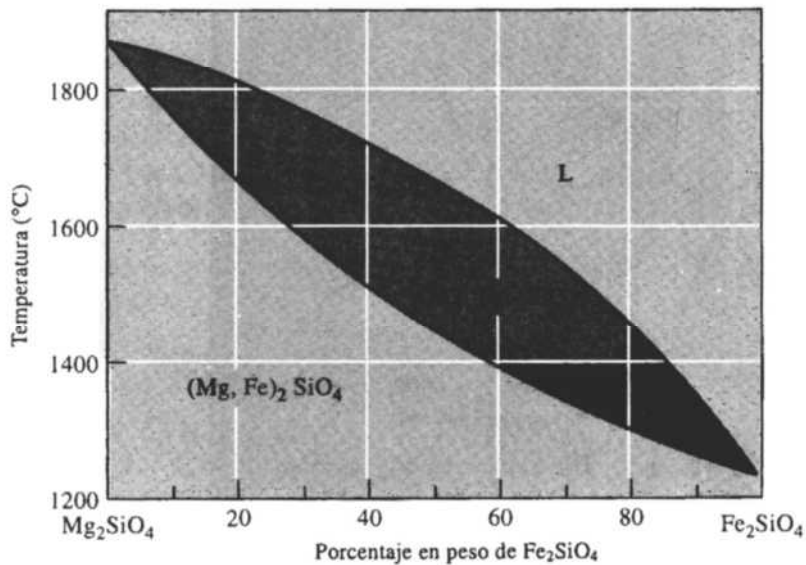


FIGURA 14-8 El diagrama de fases Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4 que muestra completa solubilidad de sólidos.

(figura 14-10), no existe solubilidad sólida y se observan dos compuestos estequiométricos, MgSiO_3 (enstatita) y Mg_2SiO_4 (forsterita).

Es difícil mantener una distribución equilibrada de cargas cuando se introducen iones de solución sólida. Sin embargo, en los materiales cerámicos se pueden acomodar de diversas formas las deficiencias o los excesos en las cargas. Por ejemplo, si un ion Al^{3+} en el centro de una plaqueta de arcilla de montmorillonita es remplazado por un ion Mg^{2+} , la plaqueta de arcilla tiene una carga negativa adicional. A fin de equilibrar la carga, un ion cargado positivamente,

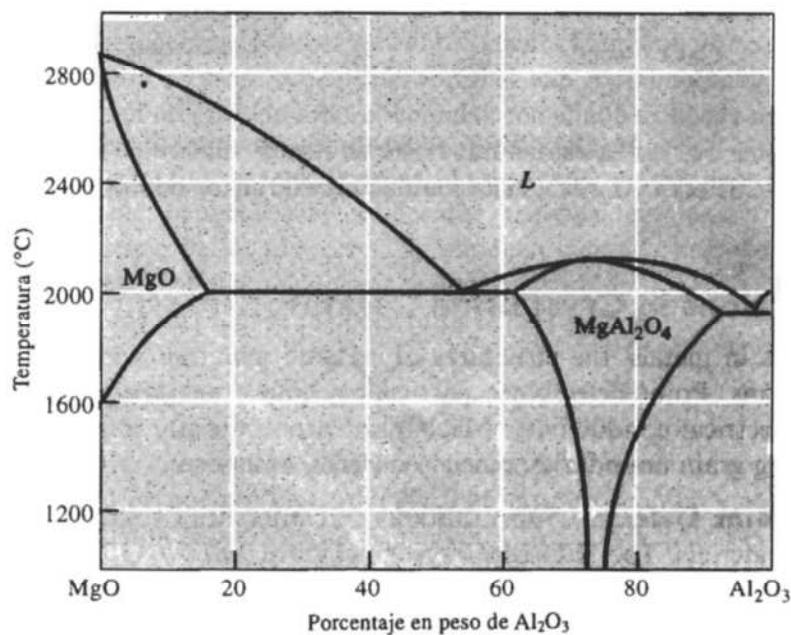


FIGURA 14-9 Diagrama de fases MgO - Al_2O_3 , que muestra una solubilidad en sólidos limitada y presencia del compuesto MgAl_2O_4 o espinel.

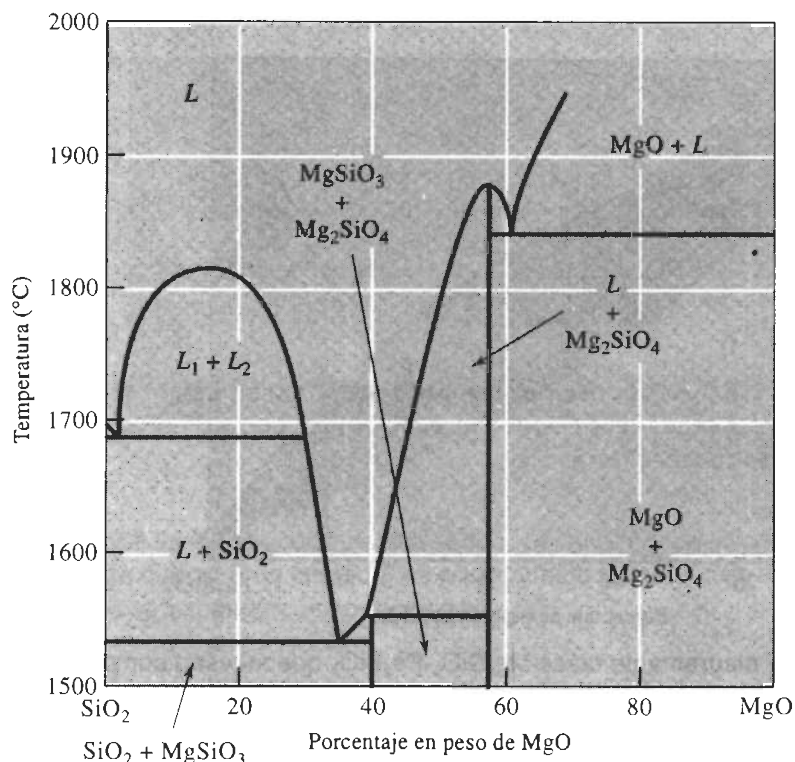


FIGURA 14-10 Diagrama de fases $\text{SiO}_2\text{-MgO}$, mostrando nula solubilidad sólida y presencia del MgSiO_3 (enstatita) y del Mg_2SiO_4 (forsterita).

como el de sodio o el de calcio, es absorbido hacia la superficie de la plaqueta de arcilla (figura 14-11). El tipo y número de iones absorbidos afecta la química superficial de las plaquetas y esto a su vez afecta la conformabilidad y resistencia de los productos cerámicos basados en arcillas.

Una segunda manera de acomodar la carga fuera de equilibrio es creando vacancias (como fue descrito en el capítulo 4). Se podría esperar que el FeO tuviera un número igual de iones Fe^{2+} y O^{2-} en la estructura igual a la del cloruro de sodio. Sin embargo, el FeO siempre tiene una estructura no estequiométrica, que se forma cuando dos iones Fe^{3+} remplazan a tres iones Fe^{2+} . Esto genera una vacancia donde normalmente estaría ubicado un ion de hierro (figura 14-12). Cuando hay iones Fe^{3+} en la estructura, existe un menor número de iones Fe que de iones de oxígeno, y no se obtendrá la relación estequiométrica de un ion de Fe por un ion de oxígeno. En

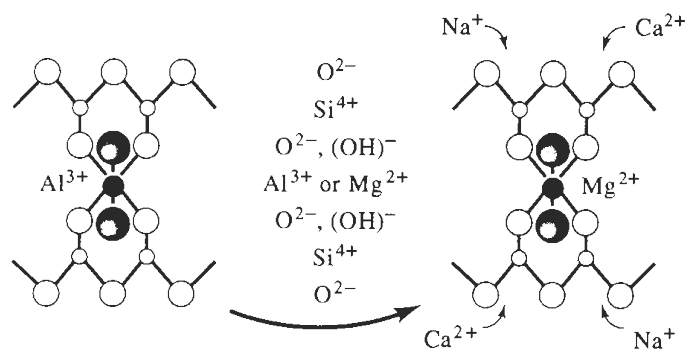


FIGURA 14-11 Remplazo de un ion Al^{3+} por un ion Mg^{2+} en una plaqueta de arcilla montmorillonita, produciendo un desequilibrio de cargas que permite a los cationes, como el de sodio y el de calcio, que sean atraídos a la arcilla.

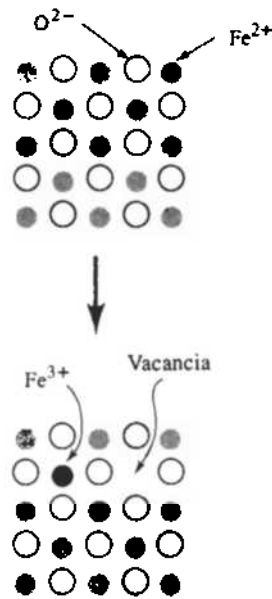


FIGURA 14-12 Formación de vacancias en el FeO cuando iones de valencia distinta son sustituidos en la estructura. Para mantener una carga igual, deben crearse vacancias.

este caso, el óxido de hierro se representa con la fórmula Fe_{1-x}O , para indicar su naturaleza no estequiométrica. Defectos como éste ocurren con frecuencia en los materiales cerámicos y a veces originan propiedades especiales. Por ejemplo, el FeO se comporta como un semiconductor.

También podríamos sustituir mas de un tipo de iones. Por ejemplo, podemos introducir un ion Li^+ y un ion Fe^{3+} para reemplazar dos iones Mg^{2+} en el MgO. En este mecanismo, no es necesario crear vacancias, éstas pudieran estar presentes como defectos de Frenkel o defectos Schottky (figura 4-11). El defecto de Frenkel ocurre cuando un ion deja su posición normal y aparece una vacancia. El defecto Schottky corresponde a un par de vacancias: una vacancia catión y una vacancia anión.

EJEMPLO 14-3

Diseñe un método para cambiar la composición de la arcilla

Cuando a la arcilla montmorilonita (o bentonita) se le agrega agua, la arcilla actúa como aglutinante para unir granos de arena, produciendo moldes de arena verde para la fabricación de fundiciones de metal. Hay arcillas que contienen uno por ciento de Ca, el cual es absorbido en la superficie de las plaquetas. Se obtienen mejores propiedades para los moldes (como una menor expansión térmica y una mejor reciclabilidad) si en la arcilla se absorbiera Na en vez de Ca. Diseñe un proceso para convertir la bentonita de calcio en bentonita de sodio.

SOLUCIÓN

Se podría, simplemente, comprar bentonita de sodio, que ya de por sí contiene Na absorbido. Pero los cargos por embarque podrían resultar prohibitivos. La alternativa sería cambiar la composición superficial de la bentonita de Ca mezclando la arcilla con carbonato de sodio, Na_2CO_3 . Los iones Na y Ca se rempazan entre sí y los iones Na se unen a las plaquetas de arcilla y los iones Ca forman CaCO_3 . Esta arcilla "activada" tiene propiedades parecidas a las de la bentonita de sodio.

La fórmula de la montmorilonita es $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$ y tiene un peso molecular de 360.28 g/mol. En un kg de arcilla, existen $1000/360.28 = 2.776$ moles de montmorilonita.

Si el 1% en peso de la arcilla es calcio ($M = 40.08$ g/mol), entonces en un kg de arcilla hay aproximadamente 10 g de Ca, es decir $10/40.08 = 0.25$ moles de calcio. Si se rempazan todos los iones de Ca^{2+} por todos los iones Na^+ del carbonato de sodio, entonces, para mantener un equilibrio de cargas, es necesario introducir 0.50 moles de sodio ($M = 22.99$ g/mol), es decir $22.99 \times 0.50 = 11.50$ g de Na. El peso molecular del Na_2CO_3 es 105.98 g/mol. Se necesita un mol de carbonato de sodio por cada dos moles de Na, es decir, se requieren 0.25 moles de carbonato de sodio, a fin de tener suficiente Na para remplazar el Ca:

$$\text{g de Na}_2\text{CO}_3 = (0.25)(105.98) = 26.50 \text{ g}$$

Bajo condiciones ideales, suponiendo que se consume todo el carbonato de sodio, el diseño del proceso sería producir una arcilla activada, mezclando 26.50 g de carbonato de sodio con 1000 g de bentonita de Ca.

EJEMPLO 14-4

Los compuestos cerámicos que contienen imperfecciones de red pueden actuar como semiconductores. En el FeO, cada vacancia introduce un portador de carga eléctrica. Diseñe un cerámico FeO que contenga 5.7×10^{21} vacancias (y por lo tanto 5.7×10^{21} portadores de carga) por cm^3 . El FeO tiene la estructura del cloruro de sodio y un parámetro de red de 0.412 nm.

SOLUCIÓN

Debido a la estructura de cloruro de sodio, se sabe que tendrá que haber cuatro sitios Fe^{2+} y cuatro sitios O^{2-} . Para obtener 5.7×10^{21} portadores de carga o, vacancias de Fe^{2+} , necesitamos:

$$(5.7 \times 10^{21} \text{ vacancias/cm}^3)(4.12 \times 10^{-8} \text{ cm})^3 = 0.4 \text{ vacancias/celda}$$

Para producir vacancias de Fe^{2+} en el FeO, se debe remplazar una fracción de los iones por iones Fe^{3+} . Cuando se introducen dos iones Fe^{3+} , deben eliminarse tres iones Fe^{2+} , creando así una vacancia. Supongamos que tenemos 25 celdas unitarias de FeO, es decir, 100 iones de oxígeno. También existen 100 sitios de iones de hierro. El número de vacancias que se requieren $(0.4 \text{ vacancias/celda})(25 \text{ celdas}) = 10$ vacancias. Para obtener diez vacancias, se necesita agregar 20 iones Fe^{3+} y eliminar 30 Fe^{2+} . Por lo tanto, se espera obtener:

100 iones de oxígeno
70 iones de Fe^{2+}
20 iones de Fe^{3+}
10 vacancias

Estos iones constituyen una "fórmula" del $\text{Fe}_{0.9}\text{O}$, que permite al FeO comportarse como semiconductor y tener el número requerido de portadores de carga.

El porcentaje atómico de oxígeno en esta estructura es:

$$\% \text{ atómico de oxígeno} = \frac{100 \text{ átomos de oxígeno}}{100 \text{ O} + 70 \text{ Fe}^{2+} + 20 \text{ Fe}^{3+}} \times 100 = 52.6\%$$

El porcentaje en peso de oxígeno en la estructura es

$$\% \text{ en peso de oxígeno} = \frac{(52.6)(16 \text{ g/mol})}{(52.6)(16 \text{ g/mol}) + (47.4)(55.847 \text{ g/mol})} \times 100 = 24.1$$

Dislocaciones En algunos materiales cerámicos, incluyendo el LiF, el zafiro (Al_2O_3), y el MgO se observan dislocaciones. Sin embargo, éstas no se mueven con facilidad, debido a un vector de Burgers grande, a la presencia de relativamente pocos sistemas de deslizamiento, y a la necesidad de romper enlaces iónicos fuertes para después obligar a los iones a deslizarse frente a los de carga opuesta. Debido a que no ocurre deslizamiento las grietas no se redondean por la deformación del material que se encuentra en la punta de la grieta y, en consecuencia, su propagación continúa. El material cerámico es frágil.

Aunque las dislocaciones se mueven con mayor facilidad a temperaturas elevadas, es más probable que ocurra deformación mediante mecanismos como el deslizamiento de bordes de grano y el flujo viscoso de las fases vítreas.

Defectos superficiales Los límites de grano (figura 14-13) y las superficies de las partículas son defectos superficiales importantes en los cerámicos. Típicamente, los cerámicos con un grano de tamaño fino tienen mayor resistencia que los cerámicos de grano más grueso. Los granos más finos ayudan a reducir los esfuerzos que se desarrollan en sus bordes debido a la expansión y la contracción anisotrópica. Normalmente, se produce un tamaño de grano fino utilizando desde el principio materias primas cerámicas de partículas más finas.

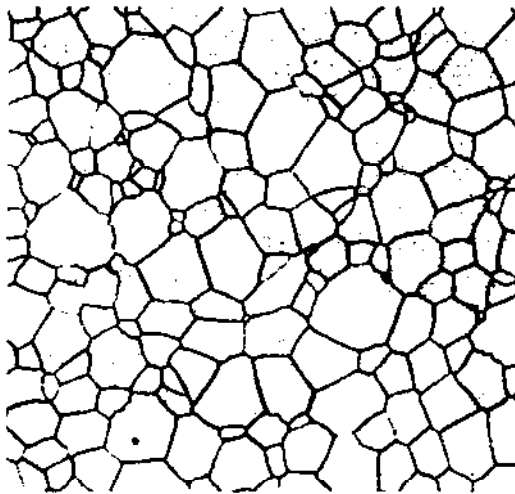


FIGURA 14-13 Estructura de grano en el PLZT, un titanato de plomo-lantano-circonio, utilizado como material sensor cerámico ($\times 600$). (Cortesía de G. Haertling)

Las superficies de las partículas, que representan planos de uniones covalentes o iónicas rotas y no satisfechas son reactivas. Las moléculas gaseosas, por ejemplo, pueden ser absorbidas en la superficie para reducir la energía superficial. En los depósitos de arcilla, iones distintos al material pueden ser atraídos hacia la superficie de la plaqueta (figura 14-14) alterando su composición, sus propiedades y la conformabilidad de la arcilla y de sus productos.

Porosidad Los poros pueden ser considerados como un tipo especial de defecto superficial. En un material cerámico los poros pueden estar interconectados o bien cerrados. La **porosidad aparente** mide los poros interconectados y determina la permeabilidad, es decir, la facilidad con la cual pasan gases y otros fluidos a través del componente cerámico. La porosidad aparente se determina pesando el material cerámico seco (W_d); después se vuelve a pesar cuando está suspendido en agua (W_w) y después de que ha sido retirado del agua (W_r). Utilizando unidades en gramos y cm^3 :

$$\text{Porosidad aparente} = \frac{W_w - W_d}{W_w - W_r} \times 100 \quad (14-1)$$

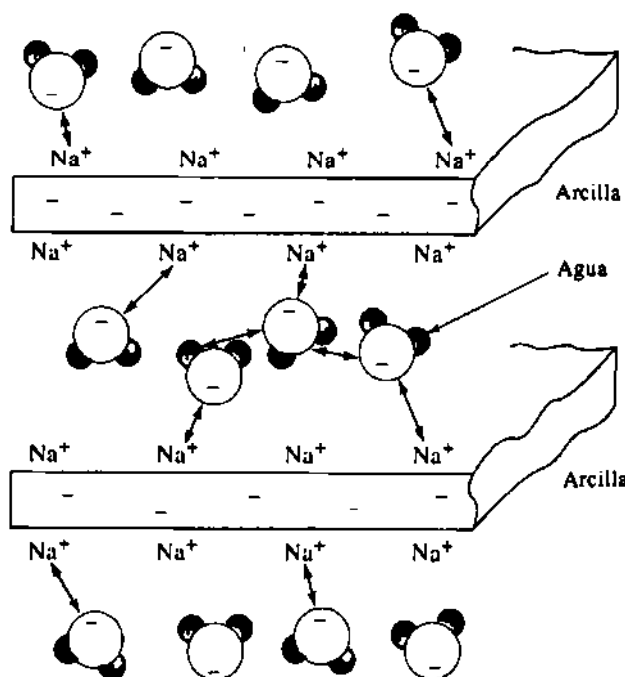


FIGURA 14-14 La superficie de las partículas es importante en el comportamiento y uso de las arcillas, cuando absorben otros iones y moléculas, y permiten que la arcilla húmeda aglutine materiales más gruesos en cuerpos cerámicos.

La **porosidad real** incluye tanto poros interconectados como cerrados. La porosidad real, que se correlaciona mejor con las propiedades del cerámico es

$$\text{Porosidad real} = \frac{\rho - B}{\rho} \times 100, \quad (14-2)$$

donde

$$B = \frac{W_d}{W_w - W_s}, \quad (14-3)$$

B es la **densidad en masa** y ρ es la densidad real o gravedad específica del cerámico. La densidad en masa es el peso del cerámico dividido entre su volumen.

EJEMPLO 14-5

Para producir una pieza cerámica resistente se compactan partículas de carburo de silicio y se hornean a alta temperatura. La gravedad específica del SiC es de 3.2 g/cm^3 . La pieza cerámica se pesa sucesivamente cuando está seca (360 g); después de remojarla en agua (385 g), y mientras está suspendida en agua (224 g). Calcule la porosidad aparente, la porosidad real y la fracción del volumen de poros que están cerrados.

SOLUCIÓN

$$\text{Porosidad aparente} = \frac{W_w - W_d}{W_w - W_s} \times 100 = \frac{385 - 360}{385 - 224} \times 100 = 15.5\%$$

$$\text{Densidad en masa} = B = \frac{W_d}{W_w - W_s} = \frac{360}{385 - 224} = 2.24$$

$$\text{Porosidad real} = \frac{\rho - B}{\rho} \times 100 = \frac{3.2 - 2.24}{3.2} \times 100 = 30\%$$

El porcentaje de poros cerrados es la porosidad real menos la aparente, es decir, $30 - 15.5 = 14.5\%$. De donde

$$\text{Fracción de poros cerrados} = \frac{14.5}{30} = 0.483$$

14-5 La estructura de los vidrios cerámicos

Los materiales cerámicos no cristalinos más importantes son los vidrios. Un vidrio es un material sólido que se ha endurecido y vuelto rígido sin cristalizar. En cierta forma, el vidrio es parecido a un líquido subenfriado. Sin embargo, por debajo de la **temperatura de transición del vidrio** (figura 14-15), se reduce la velocidad de contracción volumétrica por enfriamiento y el material se puede considerar un vidrio y no un líquido subenfriado. Las estructuras vítreas se producen al unirse los tetraedros de sílice u otros grupos iónicos, para producir una estructura reticular no cristalina, pero sólida (figura 14-16).

También se pueden encontrar estructuras no cristalinas en polvos excepcionalmente finos, como en geles y coloides. En estos materiales, el tamaño de las partículas puede ser de 10 nm o menos. Estos materiales amorfos, como algunos cementos y adhesivos, se producen por condensación de vapores, por electrodeposición por reacciones químicas.

Vidrios de silicato Los vidrios de silicato son los más ampliamente utilizados. El *sílice fundido*, hecho a partir de SiO_2 puro, tiene un alto punto de fusión y sus cambios dimensionales durante el calentamiento y el enfriamiento son reducidos (figura 14-7). Sin embargo, generalmente los vidrios de silicato contienen óxidos adicionales (tabla 14-1). Aunque los óxidos como el sílice se comportan como **formadores de vidrio**, un óxido **intermedio** (como el óxido de plomo o de aluminio) no forma vidrio por sí mismo, pero se incorpora en la estructura de red de los formadores de vidrio. Un tercer grupo de óxidos, los **modificadores**, rompen la estructura reticular y finalmente hacen que el vidrio se devitrifique, es decir, se cristalice.

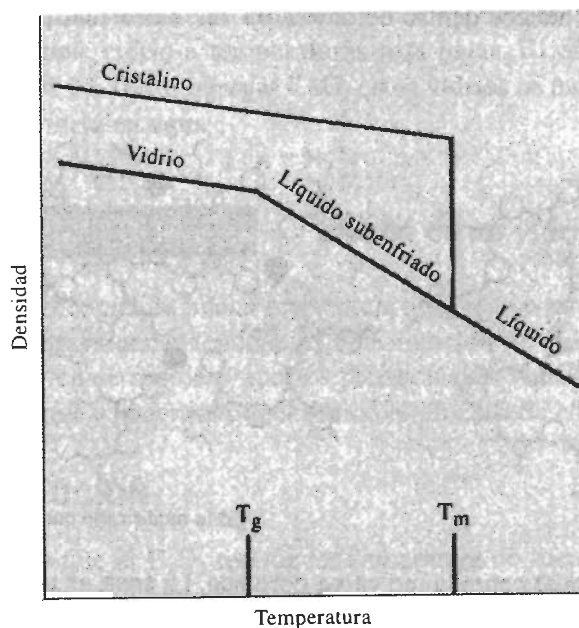
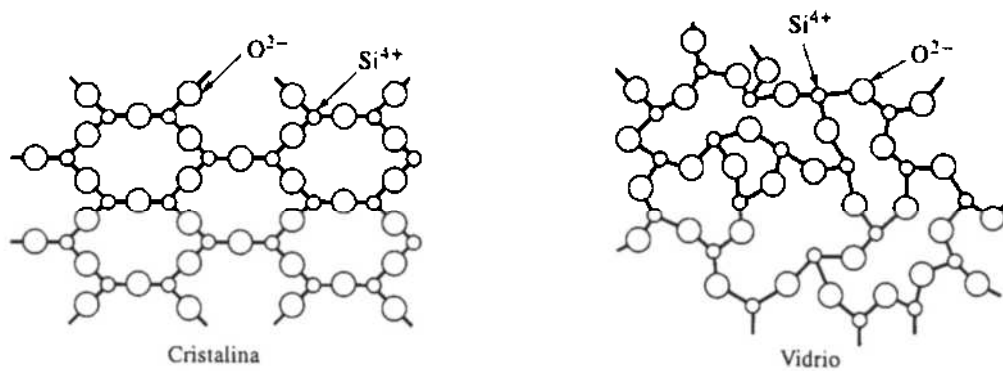


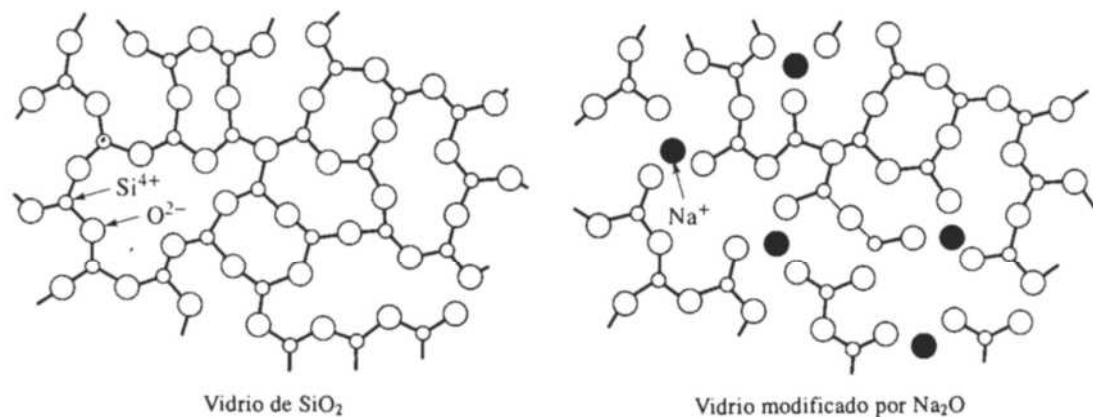
FIGURA 14-15 Cuando el sílice se cristaliza durante el enfriamiento, se observa un cambio súbito de densidad. Para el sílice vítreo, sin embargo, el cambio en la pendiente de la temperatura de transición del vidrio indica la formación de un vidrio a partir del líquido subenfriado.

TABLA 14-1 Clasificación de los óxidos en formadores, intermedios y modificadores de vidrio

Formadores de vidrio	Intermedios	Modificadores
B_2O_3	TiO_2	Y_2O_3
SiO_2	ZnO	MgO
GeO_2	PbO	CaO
P_2O_5	Al_2O_3	PbO_2
V_2O_5	BeO	Na_2O

**FIGURA 14-16** Estructuras cristalina y vítrea de silicatos. Ambas estructuras tienen orden de corto alcance, pero solamente la estructura cristalina tiene orden de largo alcance.

Vidrios de silicato modificados Si la relación oxígeno-silicio aumenta de manera significativa los modificadores rompen la red de sílice. Por ejemplo, cuando se agrega Na_2O , los iones de sodio entran en los huecos dentro de la red, en vez de formar parte de la misma. Sin

**FIGURA 14-17** Efecto del Na_2O sobre la red vítrea del sílice. La sosa es un modificador que interrumpe la red vítrea, reduciendo la capacidad de formar vidrio.

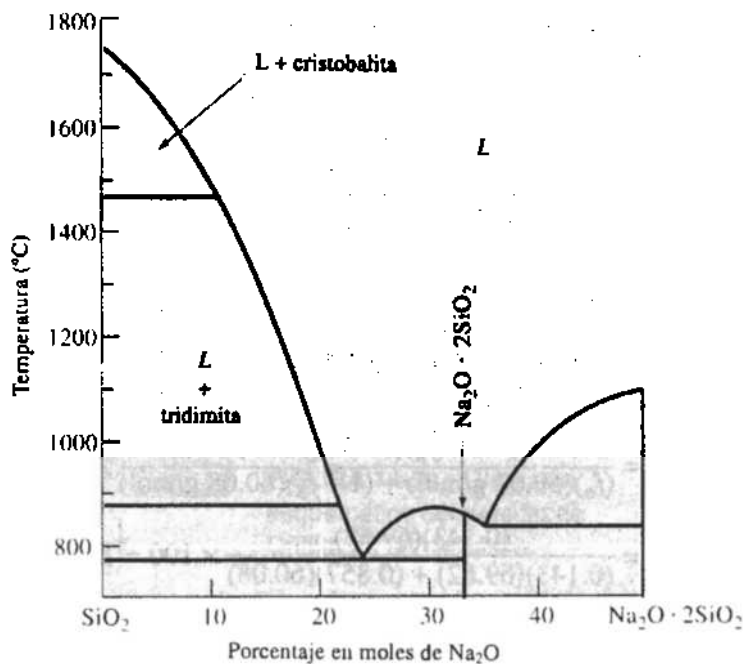


FIGURA 14-18 Diagrama de fases $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$. La adición de sosa (Na_2O) al sílice reduce de manera dramática la temperatura de fusión del sílice.

embargo, el ion de oxígeno que se introduce con el Na_2O , sí se combina y forma parte de la red (figura 14-17). Cuando esto ocurre, no existen suficientes iones de silicio para combinarse con los iones de oxígeno adicionales y conservar la red intacta. Finalmente, una relación alta de O:Si provoca que los tetraedros restantes de sílice formen cadenas, anillos o compuestos, y el sílice ya no se transforma en un vidrio. Cuando la relación O:Si esté por arriba de aproximadamente 2.5, es difícil que se formen vidrios de sílice; por encima una relación de tres, se forma el vidrio sólo tomando precauciones especiales, como el uso de altas velocidades de enfriamiento.

La modificación también reduce el punto de fusión y la viscosidad del sílice, lo que permite producir vidrio a temperaturas más bajas. El efecto de agregar Na_2O al sílice aparece en la figura 14-18. Al agregar CaO , estos vidrios se modifican aún más, lo cual reduce la solubilidad del vidrio en agua.

EJEMPLO 14-6

Diseño de un vidrio

Se produce una buena resistencia química en un vidrio al introducir B_2O_3 en el sílice. A fin de asegurar buenas tendencias de formación de vidrio, se desea una relación O:Si inferior a 2.5; también se requiere que los productos de vidrio tengan una baja temperatura de fusión, para facilitar y hacer más económico el proceso de conformación del vidrio. Diseñe este vidrio.

SOLUCIÓN

Dado que el B_2O_3 reduce la temperatura de fusión del sílice, se desea agregar tanto como sea posible. Sin embargo, también se debe procurar que la relación O:Si no exceda 2.5, lo que limitará la cantidad de B_2O_3 . Como ejemplo, se puede determinar la cantidad de B_2O_3 que se

debe agregar para obtener una relación O:Si exactamente de 2.5. Si f_B es la fracción molar de B_2O_3 que se agrega al vidrio y $1 - f_B$ es la fracción molar del SiO_2

$$\frac{O}{Si} = \frac{\left(3 \frac{\text{Iones de O}}{B_2O_3}\right) (f_B) + \left(2 \frac{\text{Iones de O}}{SiO_2}\right) (1 - f_B)}{\left(1 \frac{\text{Ion Si}}{SiO_2}\right) (1 - f_B)} = 2.5$$

$$3f_B + 2 - 2f_B = 2.5 - 2.5f_B \quad \text{o} \quad f_B = 0.143$$

Por lo tanto, se debe producir un vidrio que contenga no más de 14.3% en moles de B_2O_3 . En porcentaje en peso

$$\% \text{ en peso de } B_2O_3 = \frac{(f_B)(69.92 \text{ g/mol})}{(f_B)(69.62 \text{ g/mol}) + (1 - f_B)(60.08 \text{ g/mol})} \times 100$$

$$\% \text{ en peso de } B_2O_3 = \frac{(0.143)(69.62)}{(0.143)(69.62) + (0.857)(60.08)} \times 100 = 16.2$$

14-6 Fallas mecánicas en los materiales cerámicos

Los materiales cerámicos, tanto cristalinos como no cristalinos son muy frágiles, particularmente a temperaturas bajas. El problema con la fractura frágil de los materiales cerámicos se intensifica por la presencia de imperfecciones como pequeñas grietas, porosidad, inclusiones extrañas, fases cristalinas o un tamaño grande de grano, que típicamente se introducen en el proceso de manufactura. Los defectos varían en tamaño, forma y orientación, tanto dentro de un solo componente, como de un componente a otro.

Fractura frágil Cualquier grieta o imperfección limita la capacidad de un producto cerámico para resistir un esfuerzo a tensión. Esto es debido a que una grieta (a veces conocida como **defecto de Griffith**) concentra y amplifica el esfuerzo aplicado. La figura 14-19 muestra una grieta de longitud a en la superficie de un material frágil. También aparece el radio de curvatura r de la punta de la grieta. Cuando se aplica un esfuerzo a tensión σ , el esfuerzo real en el extremo de la grieta es:

$$\sigma_{\text{real}} \cong 2\sigma \sqrt{a/r} \quad (14-4)$$

Para grietas muy delgadas (r pequeña) o para grietas largas (a grande), la relación $\sigma_{\text{real}}/\sigma$ se hace grande y el esfuerzo se amplifica. Si el esfuerzo amplificado excede el límite elástico, la grieta crece y finalmente causa la fractura, aun cuando el esfuerzo real aplicado σ sea pequeño.

Desde otro punto de vista se reconoce que un esfuerzo aplicado genera una deformación elástica, relacionada con el módulo de elasticidad E del material. Cuando se propaga una grieta, se libera esta energía de deformación, reduciendo la energía general. Sin embargo, al tiempo de extenderse la grieta se crean dos nuevas superficies, esto incrementa la energía asociada con la superficie. Igualando energía de deformación y energía superficial, encontramos que el esfuerzo crítico requerido para que se propague una grieta está dado por la ecuación de Griffith:

$$\sigma_{\text{crítica}} = 2E\gamma\sqrt{\pi a} \quad (14-5)$$

donde a es la longitud de una grieta en la superficie (o la mitad de la longitud de una grieta interna) y γ es la energía de superficie (por unidad de área). De nuevo, esta ecuación muestra que incluso defectos pequeños limitan de manera severa la resistencia del cerámico.

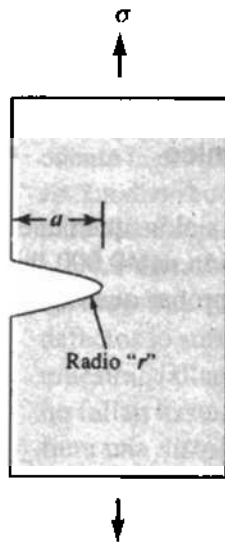


FIGURA 14-19 Diagrama esquemático del defecto de Griffith en un cerámico.

Se puede observar que si se reorganiza la ecuación 6-14, que describe el factor de concentración de esfuerzo K , se obtiene

$$\sigma = \frac{K}{f\sqrt{\pi a}} \quad (14-6)$$

Esta ecuación es similar a la ecuación 14-5. Cada una de estas ecuaciones enfatiza la dependencia de las propiedades mecánicas respecto al tamaño de los defectos presentes en el cerámico. Es vital el desarrollo de procesos de manufactura con el fin de minimizar el tamaño de los defectos, para mejorar la resistencia de los cerámicos.

Los defectos resultan de máxima importancia cuando actúan esfuerzos de tensión sobre el material. Los esfuerzos a la compresión tienden a cerrar las grietas en vez de abrirlas; en consecuencia, a menudo los cerámicos tienen excelente resistencia a la compresión.

EJEMPLO 14-7

Un cerámico avanzado, el sialón, tiene una resistencia a la tensión de 60,000 psi. Antes de probar un componente de sialón se detecta una grieta delgada de 0.01 plg de profundidad. La pieza falla de manera inesperada bajo un esfuerzo de 500 psi, por la propagación de la grieta. Estime el radio de curvatura del extremo de la grieta.

SOLUCIÓN

La falla ocurrió porque el esfuerzo aplicado de 500 psi se intensifica en el extremo de la grieta por la concentración de esfuerzos, produciendo un esfuerzo real igual a la resistencia a la tensión del material. De la ecuación 14-4 se tiene

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{real}} &= 2\sigma\sqrt{a/r} \\ 60,000 \text{ psi} &= (2)(500 \text{ psi})\sqrt{0.01 \text{ plg}/r} \\ \sqrt{0.01/r} &= 60 \quad \text{o} \quad 0.01/r = 3600 \\ r &= 2.8 \times 10^{-6} \text{ plg} = 7.1 \times 10^{-6} \text{ cm} = 710 \text{ \AA} \end{aligned}$$

La probabilidad de poder medir un radio de curvatura de ese tamaño utilizando cualquier método de prueba no destructiva es virtualmente cero. Aunque la ecuación 14-4 puede ilustrar los

factores que influyen en la forma en que se propaga una grieta en un material frágil, no ayuda a predecir en la realidad la resistencia de componentes cerámicos.

EJEMPLO 14-8**Diseño de un soporte cerámico**

Diseñe una placa soporte de tres plg de ancho, fabricada de sialón, que tiene una tenacidad a la fractura de $9,000 \text{ psi}\sqrt{\text{plg}}$, que soporte una carga a la tensión de 40,000 lb. Este componente debe probarse utilizando un ensayo destructivo, para comprobar que no existen defectos que pudieran causar ruptura.

SOLUCIÓN

Supóngase que hay disponibles tres métodos no destructivos de prueba: radiografía con rayos X, que puede detectar fallas mayores de 0.02 plg; radiografía con rayos gamma, que puede detectar defectos mayores de 0.008 plg, e inspección ultrasónica, que puede detectar defectos mayores de 0.005 plg. Para estos tamaños de defecto, se debe calcular el espesor mínimo de la placa, que garantice que no se propagarán defectos, de ese tamaño.

De la ecuación de la tenacidad a la fractura, suponiendo que $f = 1$ se tiene

$$\begin{aligned}\sigma_{\max} &= \frac{K_{Ic}}{\sqrt{\pi a}} = \frac{F}{A} \\ &= \frac{F\sqrt{\pi a}}{K_{Ic}} = \frac{(40,000)(\sqrt{\pi})(\sqrt{a})}{9,000} \\ A &= 7.88\sqrt{a} \text{ plg}^2 \text{ y el espesor} = (7.88 \text{ plg}^2/3 \text{ plg})\sqrt{a} = 2.63\sqrt{a}\end{aligned}$$

Método de prueba no destructiva	Grieta más pequeña detectable (plg)	Área mínima (plg ²)	Espesor mínimo (plg)	Esfuerzo máximo (psi)
Radiografía con rayos X	0.020	1.11	0.37	36,000
Radiografía con rayos γ	0.008	0.70	0.23	57,000
Inspección ultrasónica	0.005	0.56	0.19	71,000

La posibilidad de detectar defectos, sumada a la capacidad para producir la pieza cerámica con defectos menores al límite de detección, afecta de manera importante el esfuerzo máximo que se puede tolerar y, por lo tanto, el tamaño del componente. En este ejemplo, si la inspección ultrasónica está disponible, el componente podrá ser más pequeño.

La tenacidad a la fractura también es importante. Si en vez del sialón se hubiera utilizado Si_3N_4 , con una tenacidad a la fractura de $3,000 \text{ psi}\sqrt{\text{plg}}$, se podrían repetir los cálculos y determinar que, para la prueba ultrasónica, el espesor mínimo debe ser de 0.56 plg, y el esfuerzo máximo es de sólo de 24,000 psi.

Tratamiento estadístico de la fractura frágil Debido a que las propiedades a tensión de los materiales cerámicos dependen en forma crítica del tamaño y geometría de los defectos

siempre existentes, hay una dispersión considerable de los valores de resistencia, determinados a partir de ensayos de tensión, de flexión o a fatiga. Los componentes cerámicos producidos a partir de materiales idénticos, con métodos de producción idénticos, fallan a distintas cargas aplicadas. A fin de diseñar componentes estructurales utilizando cerámicos, debe tomarse en cuenta la probabilidad de que exista un defecto que pueda causar ruptura bajo cualquier esfuerzo. La distribución de Weibull y el módulo de Weibull proporcionan un tratamiento estadístico para diseñar piezas de materiales cerámicos.

La **distribución de Weibull**, que se muestra en la figura 14-20(a) describe la fracción de las muestras que fallan a distintos esfuerzos aplicados. Una pequeña fracción de éstas contiene defectos lo suficientemente grandes para causar fractura a esfuerzos bajos; la mayor parte de las muestras fallan con un esfuerzo intermedio y unas cuantas contienen sólo defectos pequeños y no fallan hasta que se les aplican grandes esfuerzos. Para obtener cierta predecibilidad, se prefiere una distribución muy angosta.

La probabilidad de falla se puede relacionar con el esfuerzo de falla mediante

$$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-P} \right) \right] = m \ln (\sigma_f), \quad (14-7)$$

donde P es la probabilidad acumulada de falla, σ_f es el esfuerzo al cual la falla ocurre y m es el **módulo de Weibull**. En la figura 14-20(b) aparece la probabilidad de falla en forma acumulada para la alúmina obtenida siguiendo dos procesos distintos. Cuando el esfuerzo aplicado es alto, existe alta probabilidad de que cualquier muestra falle. Conforme se reduce el esfuerzo, también se reduce la probabilidad de que las muestras fallen. Incluso a bajos esfuerzos existe una probabilidad finita de que una muestra contenga un defecto lo suficientemente grande para propagarse. Esta pequeña probabilidad es la que limita el uso de los materiales cerámicos para aplicaciones críticas, incluso a esfuerzos reducidos.

El módulo de Weibull m es la pendiente de la curva de probabilidad acumulada. Para el diseño de componentes cerámicos críticos, que deben soportar fuertes cargas, el módulo de

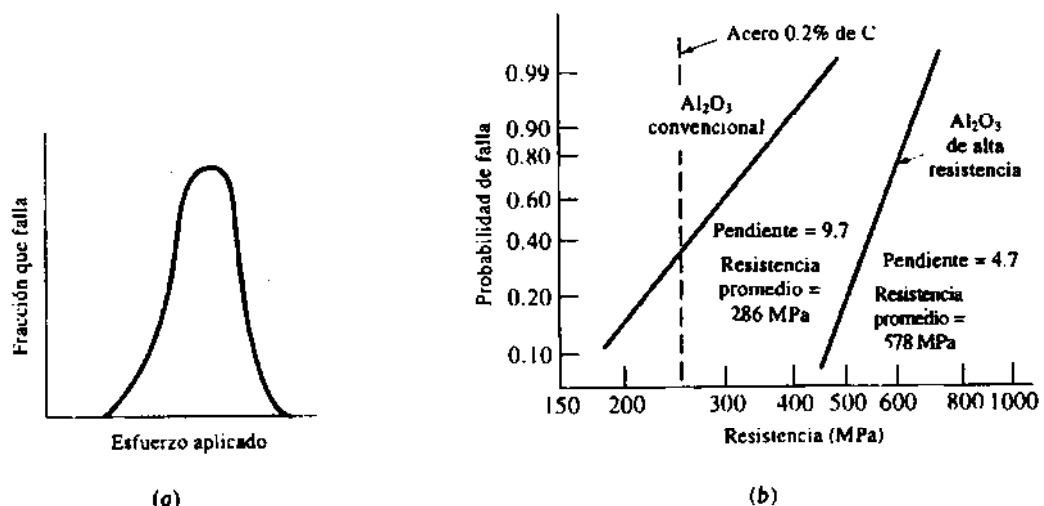


FIGURA 14-20 (a) La distribución de Weibull describe la fracción de las muestras que fallan a cualquier esfuerzo aplicado; (b) la gráfica acumulada (utilizando papel gráfico especial) para gráficas de la probabilidad de que una probeta falle a cualquier esfuerzo, nos da el módulo de Weibull, o pendiente de línea recta obtenida. La alúmina, producida con dos métodos diferentes, es comparada con acero al bajo carbono. Un módulo Weibull alto representa una buena confiabilidad de diseño.

Weibull deberá ser grande; una pendiente abrupta representa un cerámico con un rango angosto del tamaño de los defectos y esto ayuda en el diseño de componentes más confiables. Como se muestra en la figura 14-20(b), el módulo de Weibull para la alúmina procesada convencionalmente, es de casi la mitad del correspondiente a la alúmina preparada con partículas de polvo excepcionalmente pequeñas. La alúmina avanzada es más resistente y más confiable que el material convencional. Un módulo de Weibull de entre 10 y 20 es típico en materiales cerámicos avanzados. Desafortunadamente, a fin de conseguir el módulo de Weibull deseado, normalmente se requieren materias primas de alta pureza y procesos especializados, lo cual hace más costoso a los componentes cerámicos confiables.

EJEMPLO 14-9

Siete muestras de carburo de silicio fueron probadas y se obtuvieron las siguientes resistencias a la fractura: 23, 49, 34, 30, 55, 43 y 40 MPa. Calcule el módulo de Weibull correspondiente a estos datos y analice la confiabilidad del producto cerámico.

SOLUCIÓN

Un método simple, pero no completamente preciso, para determinar el comportamiento del material cerámico consiste en asignar a las muestras un rango numérico (1 a 7), dándole a la menor resistencia a la fractura el valor 1. El número total de muestras es n (en este caso, 7). Por tanto la probabilidad acumulada P es el rango numérico, dividido entre $n + 1$ (en este caso, 8). A continuación, se puede trazar $\ln [\ln (1/1 - P)]$ en función de $\ln \sigma_f$. La tabla siguiente, así como la figura 14-21, muestran los resultados de estos cálculos.

Muestra	σ_f (MPa)	P	$\ln \ln \frac{1}{1-P}$
1	23	$1/8 = 0.125$	-2.013
2	30	$2/8 = 0.250$	-1.246
3	34	$3/8 = 0.375$	-0.755
4	40	$4/8 = 0.500$	-0.367
5	43	$5/8 = 0.625$	-0.019
6	49	$6/8 = 0.750$	+0.327
7	55	$7/8 = 0.875$	+0.732

La pendiente de la curva o módulo de Weibull m , es (utilizando los dos puntos indicados en la curva)

Este módulo de Weibull reducido sugiere que el cerámico tiene una resistencia a la fractura muy variable, lo que hace poco confiable su uso en aplicaciones de alta carga.

Métodos para mejorar la tenacidad Para mejorar la tenacidad a la fractura se utilizan varios métodos, los cuales a su vez resultan en una mayor resistencia a la fractura y en esfuerzos mayores en servicio. Un método tradicional para mejorar la tenacidad consiste en rodear las partículas frágiles del cerámico con un material matriz más suave y tenaz. Esto se hace al

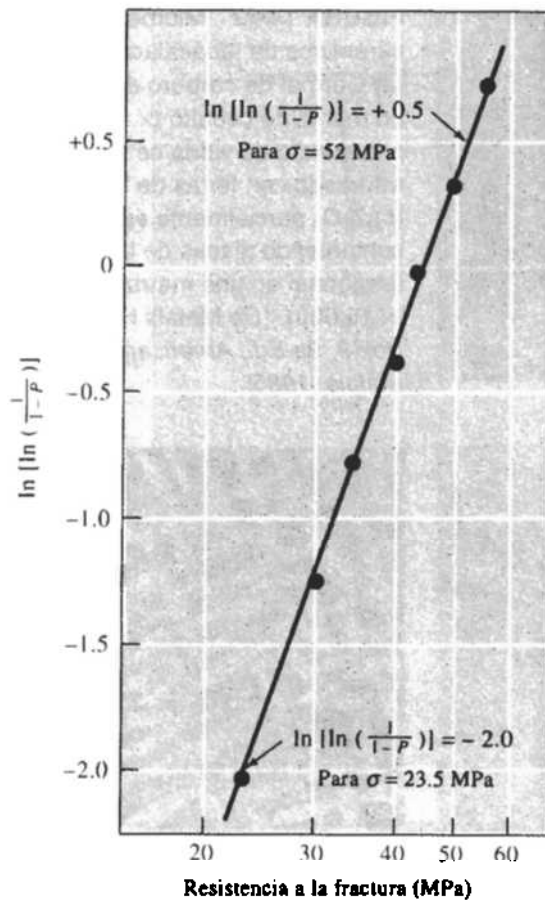
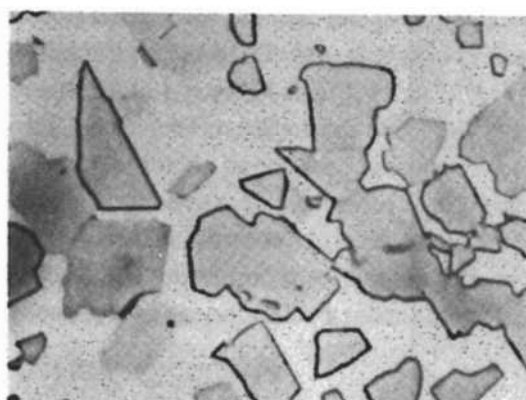


FIGURA 14-21 Gráfica de la probabilidad de falla acumulada en función del esfuerzo de fractura (para el ejemplo 14-9).

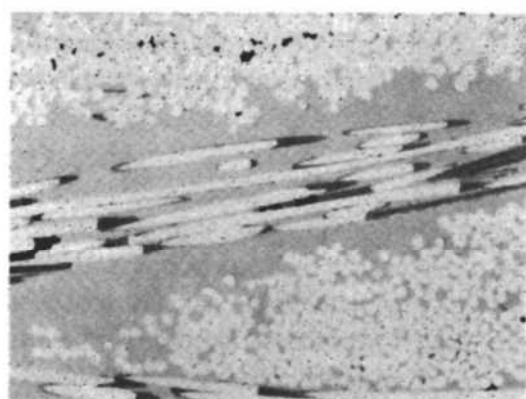
producir herramientas de corte y abrasivos de **Cermet**, que es un grupo de materiales realmente compuestos [figura 14-22(a)]. Por ejemplo, las partículas duras de carburo de tungsteno (WC) están incrustadas en una matriz metálica de cobalto. La pieza de compuesto retiene la elevada dureza y capacidad de corte del WC, y el cobalto, más blando y más dúctil, se deforma, absorbiendo energía. Otros materiales del tipo Cermet, como partículas de TiC en una matriz de níquel o de TiB en una matriz de cobalto, proporcionan buenas resistencias a altas temperaturas y a la corrosión, para aplicaciones tales como motores de cohetes; y el UO_2 en matriz de aluminio sirve como combustible nuclear.

Otra alternativa es crear compuestos de matriz cerámica (CMC) introduciendo fibras o aglomerados cerámicos en dicha matriz. Cuando una grieta intenta propagarse en la matriz, encuentra la interfase entre matriz y fibra cerámica; la interfase ayuda a bloquear la propagación de la grieta [figura 14-22(b)].

Se pueden introducir grietas o concentradores de esfuerzos mediante transformaciones de fases, al calentar o enfriar un cerámico. Por ejemplo, la circonia (ZrO_2) al enfriarse se transforma de una estructura tetragonal a una estructura monoclinica (figura 14-23); este proceso resulta en un cambio volumétrico importante. Dado que los esfuerzos resultantes no pueden ser liberados por deformación plástica, inician o propagan grietas en el componente. Pero al agregar CaO, MgO u otros materiales a la circonia, se forma una solución sólida cúbica estable a todas las temperaturas. La formación de la solución sólida cúbica, que se conoce como *circonia*

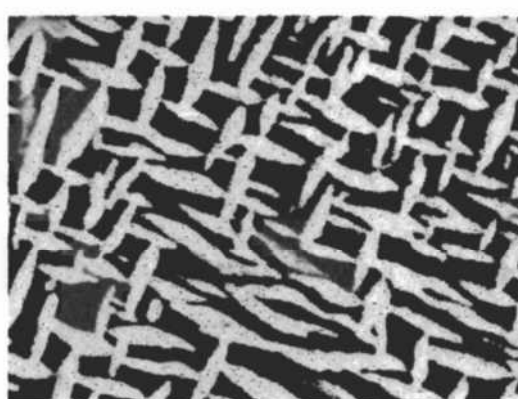


(a)



(b)

FIGURA 14-22 Microestructuras de cerámicos de tenacidad mejorada: (a) Cermet de carburo de tungsteno en matriz de cobalto ($\times 1500$), (b) compuesto de vidrio cerámico reforzado con fibras de SiC ($\times 100$), y (c) ZrO_2 parcialmente estabilizado, conteniendo placas de la fase tetragonal en una matriz monoclinica ($\times 15,000$). (*De Metals Handbook, Vol. 9, 9a Ed., American Society for Metals, 1985*).



(c)

estabilizada, elimina la transformación de fases y posibilita el uso del material como refractario. Sin embargo, la tenacidad a la fractura sigue siendo de aproximadamente $2,500 \text{ psi}\sqrt{\text{plg}}$.

Ciertos materiales cerámicos se pueden **endurecer por transformación**. En la circonia, por ejemplo, se puede absorber la energía de una grieta mediante una fase metaestable presente en la estructura original. Esta absorción de la energía de la grieta, por la cual efectivamente se reduce su crecimiento, permite que la fase metaestable se transforme en una forma más estable y al mismo tiempo ayuda a cerrar la grieta. En la *circonia parcialmente estabilizada* (PSZ), sólo se agrega una pequeña cantidad del óxido estabilizador. Una matriz de la fase monoclinica se endurece con placas de la fase tetragonal formada por transformación martensítica [figura 14-22(c)], resultando valores de tenacidad a la fractura tan altos como $8,000 \text{ psi}\sqrt{\text{plg}}$.

El procesamiento del producto cerámico es también crítico para poder mejorar la tenacidad. Las técnicas de procesamiento que producen cerámicos con un grano excepcionalmente fino, de alta pureza y completamente densos, mejoran la resistencia y la tenacidad. Otro proceso es introducir deliberadamente muchas microgrietas, demasiado pequeñas para propagarse por sí mismas pero que pueden ayudar a detener otras grietas mayores que pudieran intentar crecer.

14-7 Deformación de los cerámicos a altas temperaturas

En los cerámicos las dislocaciones no se mueven a bajas temperaturas y no se observa deformación plástica significativa. A temperaturas más altas, el **flujo viscoso** y el deslizamiento de bordes de grano se convierten en mecanismos importantes de deformación. El flujo viscoso ocurre en los vidrios y en cerámicos que contienen una mezcla de fases vítrea y cristalina; el deslizamiento de bordes de grano ocurre en cerámicos que principalmente son cristalinos.

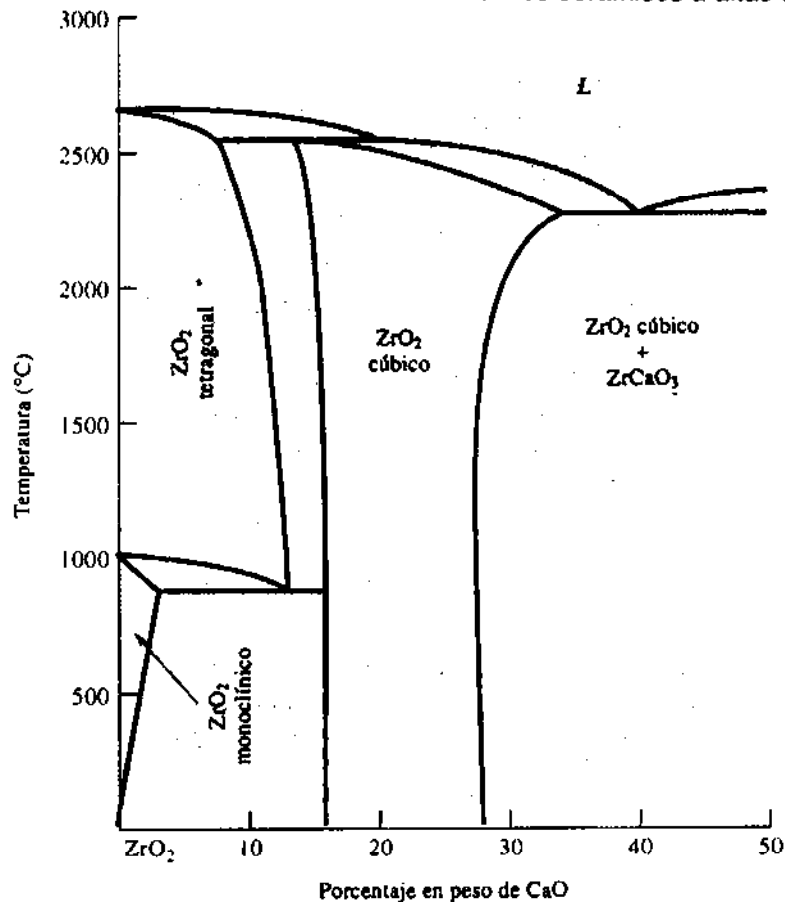


FIGURA 14-23 Diagrama de fases $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$. Ocurre una transformación de fases polimórfica para el ZrO_2 puro. Si se añade de 16 a 26% de CaO , se produce una sola fase de circonia cúbica a todas las temperaturas.

Flujo viscoso del vidrio Un vidrio se deforma por flujo viscoso si la temperatura es suficientemente alta. La aplicación de un esfuerzo cortante τ hace que un líquido fluya a una velocidad que varía con la posición. Cuando el líquido está cerca de donde se aplica el esfuerzo cortante, el líquido fluye con rapidez; si está más lejos de ese punto lo hará con mayor lentitud (figura 14-24). En consecuencia, se crea un gradiente de velocidad dv/dz . La viscosidad η se define como:

$$\eta = \frac{\tau}{dv/dz} \quad (14-8)$$

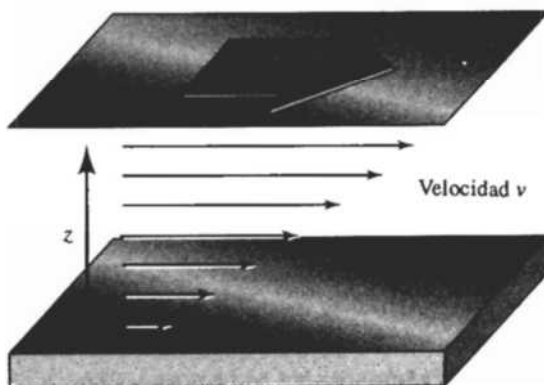


FIGURA 14-24 La viscosidad está relacionada con el gradiente de velocidad producida en un líquido, cuando se le aplica un esfuerzo cortante τ .

Las unidades de viscosidad son $\text{Pa} \cdot \text{s}$, $\text{g/cm} \cdot \text{s}$, y el poise, donde $1 \text{ poise} = 1 \text{ g/cm} \cdot \text{s} = 0.1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$. En el agua, un esfuerzo cortante bajo hace que el líquido fluya a alta velocidad; la viscosidad η es baja, aproximadamente de 0.01 poise a 20°C . En un líquido más espeso, como la glicerina, se requiere de un esfuerzo cortante más elevado para producir la misma velocidad de flujo y la viscosidad es mayor (aproximadamente 15 poise para la glicerina).

En el vidrio cerámico, los grupos de átomos como las islas, anillos o cadenas de silicatos, se mueven uno al lado del otro en respuesta al esfuerzo, permitiendo la deformación. Sin embargo, la deformación entre estos grupos de átomos ofrece resistencia al esfuerzo cortante aplicado. A alta temperatura, digamos por arriba del punto de fusión del vidrio, la resistencia es muy baja y el vidrio líquido se puede vaciar; esto es, se deforma y fluye bajo su propio peso. La viscosidad de un vidrio líquido es típicamente menor a 500 poises ; más viscoso que el agua, pero aún capaz de fluir con facilidad.

Sin embargo, la viscosidad del vidrio depende de la temperatura.

$$\eta = \eta_0 \exp \frac{Q_\eta}{RT} \quad (14-9)$$

Conforme se reduce la temperatura, se incrementa la viscosidad y el vidrio se hace más difícil de deformar. La energía de activación Q_η está relacionada con la facilidad con la cual los grupos de átomos se mueven unos al lado de otros. La adición de modificadores, como el Na_2O rompe

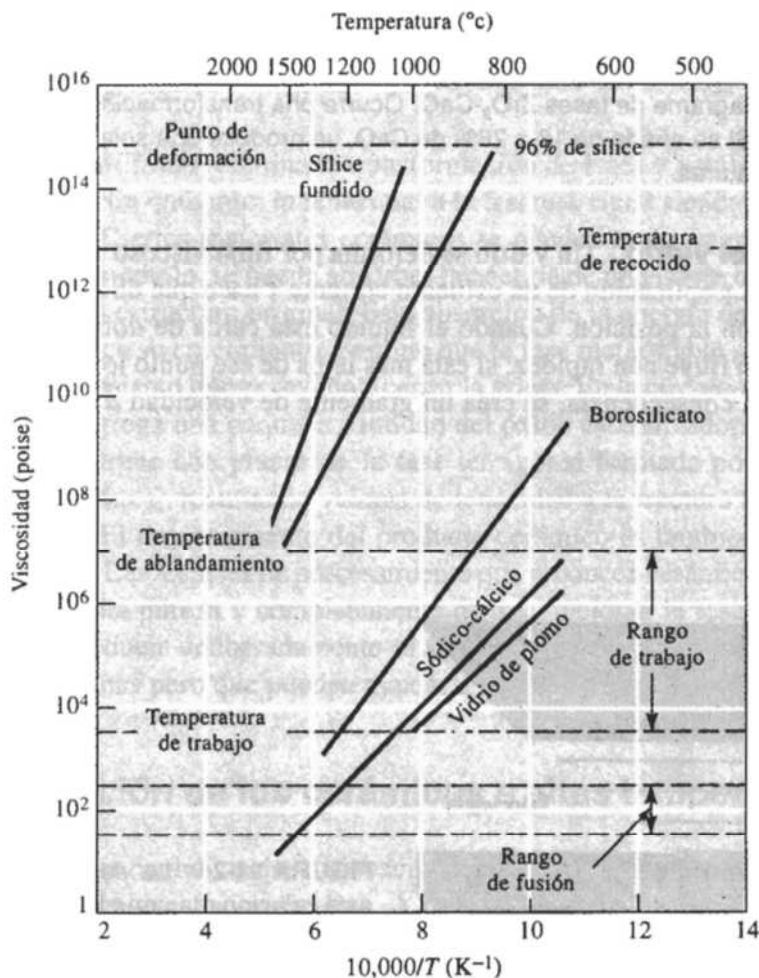


FIGURA 14-25 Efecto de la temperatura y de la composición en la viscosidad del vidrio.

la estructura de la red, permitiendo que los grupos de átomos se muevan con mayor facilidad, reduciendo Q_n y disminuyendo la viscosidad del vidrio (figura 14-25).

Varias temperaturas críticas de proceso están relacionadas con la viscosidad del vidrio. El *rango de fusión*, en el cual el vidrio es fluido ocurre cuando la viscosidad es muy baja, es decir, de aproximadamente 50 a 500 poise. Las viscosidades en el *rango de trabajo* varían de 10^4 hasta 10^7 poise; en el rango de trabajo, el vidrio se puede conformar en formas útiles. A temperaturas aún más bajas, ocurre el *punto de recocido*; aquí la viscosidad es de aproximadamente 10^{13} poise y puede existir apenas la suficiente movilidad de las cadenas vítreas para que se puedan reducir los esfuerzos residuales. A temperaturas aún menores, más allá del punto de deformación, el vidrio aparece totalmente rígido.

Termofluencia en los cerámicos Como los cerámicos a menudo se diseñan para uso a altas temperaturas, la resistencia a la termofluencia es una propiedad importante. Los cerámicos cristalinos tienen buena resistencia a la termofluencia, por sus altos puntos de fusión y su elevada energía de activación para la difusión. La figura 14-26 compara la resistencia a la flexión de varios materiales cerámicos con una superaleación Ni-Cr; los cerámicos tienden a conservar su resistencia, algunas veces por encima de 1200°C .

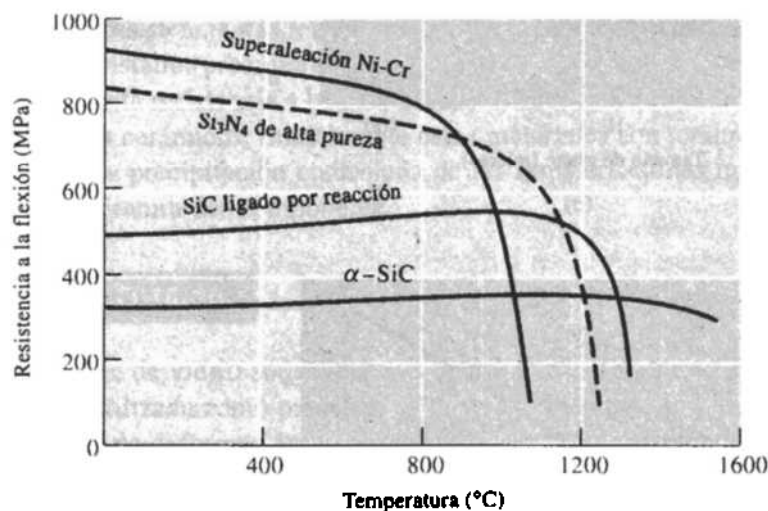
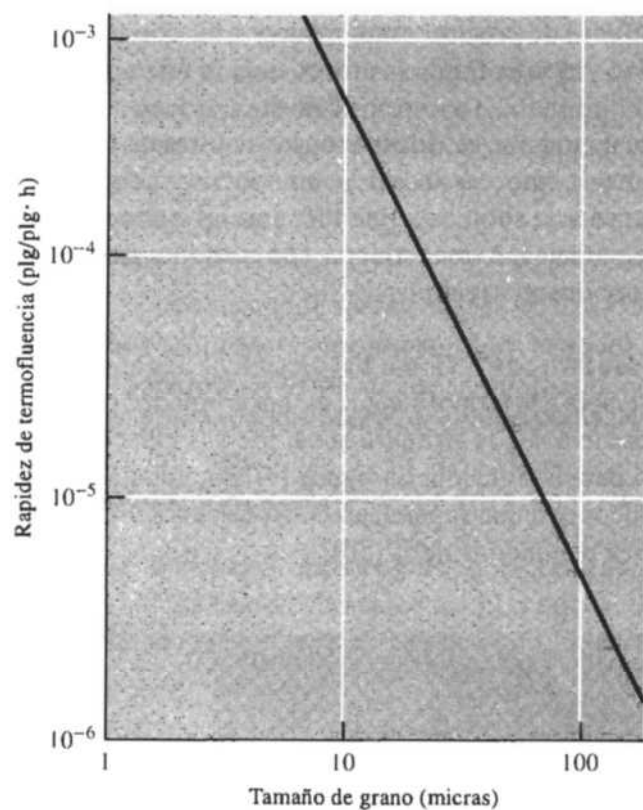


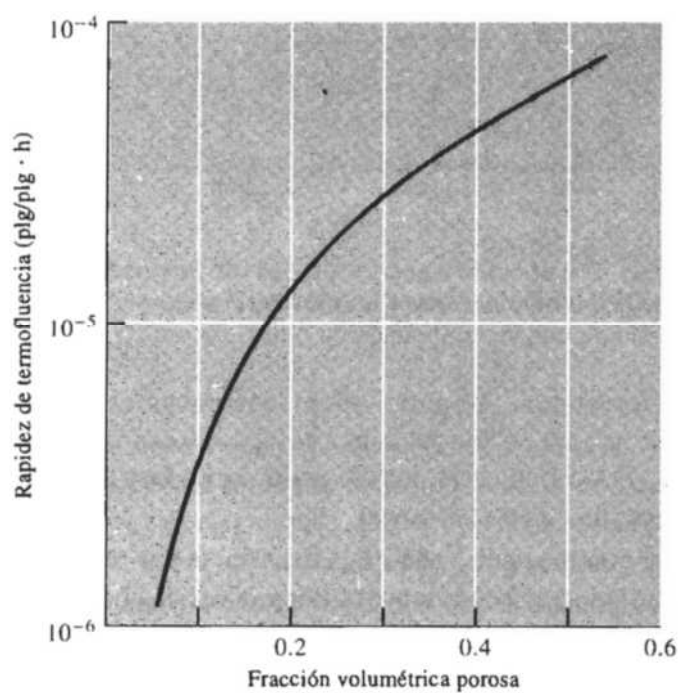
FIGURA 14-26 Efecto de la temperatura sobre la resistencia a la flexión de varios materiales cerámicos, en comparación con una superaleación de níquel-cromo.

La termofluencia en los cerámicos cristalinos frecuentemente ocurre como resultado del deslizamiento de los bordes de grano. Conforme los granos se deslizan uno sobre otro, se pueden iniciar las grietas y finalmente causar la falla. Varios factores facilitan el deslizamiento de los bordes de grano y, en consecuencia, reducen la resistencia a la termofluencia:

1. **Tamaño de grano.** Los tamaños de grano más pequeños *incrementan* la tasa de termofluencia; así existen más bordes de grano y el deslizamiento de bordes de éstos se facilita [figura 14-27(a)].
2. **Porosidad.** Al incrementar la porosidad en el cerámico, se reduce su sección transversal y aumenta el esfuerzo que actúa sobre el producto cerámico para una carga dada; los poros también facilitan el deslizamiento de los bordes de grano. En consecuencia, la tasa de termofluencia se incrementa [figura 14-27(b)].



(a)



(b)

FIGURA 14-27 (a) La rapidez de termofluencia en el MgO se reduce conforme se incrementa el tamaño de grano. (b) La rapidez de termofluencia en Al_2O_3 se incrementa cuando el cerámico contiene una mayor cantidad de porosidad.

3. *Impurezas.* Diversas impurezas pueden provocar la formación de fases vítreas en los bordes de grano, permitiendo termofluencia debido al flujo viscoso.
4. *Temperatura.* Las altas temperaturas reducen la resistencia de los bordes de grano, incrementan la velocidad de difusión y promueven la formación de fases vítreas.

La tasa de termofluencia de los vidrios está relacionada íntimamente con la viscosidad. En algunos vidrios, la tasa de termofluencia de/dt está dada por:

$$\frac{de}{dt} = \frac{\sigma}{\eta}, \quad (14-10)$$

donde σ es el esfuerzo aplicado. Por lo tanto, la tasa de termofluencia se incrementa de manera exponencial en función de la temperatura (reduciendo la viscosidad). En los vidrios de silicatos, la mejor resistencia a la termofluencia se obtiene para el sílice puro; conforme se van agregando óxidos modificadores como el MgO, el SrO y el PbO, se reduce la viscosidad y por lo tanto la resistencia a la termofluencia.

Muchos cerámicos contienen una mezcla de fases vítreas y cristalinas. En la producción de muchos cerámicos, se forma una fase vítrea entre las partículas cristalinas; la fase vítrea une a las partículas cristalinas entre sí para producir la forma cerámica requerida. Al calentarse el cerámico, el flujo viscoso de la fase vítrea promueve el deslizamiento de bordes de grano y reduce la resistencia a la termofluencia y a la alta temperatura. Por otra parte, si se permite que una fase cristalina precipite dentro de una fase vítrea, la viscosidad de la fase vítrea se incrementa, mejorando la resistencia a la termofluencia. Esta característica también se utiliza con ventaja en los vidrios cerámicos; inicialmente estos materiales son totalmente vítreos y posteriormente se realiza una precipitación controlada de las fases cristalinas incrementando las propiedades de alta temperatura del componente.

EJEMPLO 14-10

A una hoja de vidrio sódico-cálcico de 100 cm de altura se le aplica un esfuerzo de 100 MPa para ser utilizada como puerta de un horno. La temperatura del vidrio es de 150°C. ¿Cuál es la velocidad de deformación en el vidrio? ¿Cuánto se deformará en 20 años de uso continuo?

SOLUCIÓN

La figura 14-25 no incluye la viscosidad a 25°C; se utilizará esta figura para determinar las constantes en la ecuación 14-9. De la gráfica para el vidrio sódico-cálcico, se encuentra que la viscosidad es de 10^2 cuando $10,000/T = 6.1$, o $T = 1639$ K. Similarmente, $\eta = 10^6$ cuando $10,000/T = 9.9$, es decir $T = 1010$ K. Utilizando ecuaciones simultáneas

$$\ln 10^2 = 4.605 = \ln \eta_0 + \frac{Q_\eta}{1.987(1639)} = \ln \eta_0 + 0.000307Q_\eta$$

$$\ln 10^6 = 13.816 = \ln \eta_0 + \frac{Q_\eta}{1.987(1010)} = \ln \eta_0 + 0.000498Q_\eta$$

Por lo tanto,

$$Q_\eta = \frac{9.211}{0.00019} = 48,500 \text{ cal/mol}$$

$$\ln \eta_0 = 13.816 - (0.000498)(48,500) = -10.337, \text{ o}$$

$$\eta_0 = 3.24 \times 10^{-5}$$

A 150°C o 423 K, la viscosidad es

$$\eta = 3.24 \times 10^{-5} \exp \frac{48,500}{(1.987)(423)} = 3.723 \times 10^{20} \text{ poise}$$

$$= 3.723 \times 10^{19} \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

De la ecuación 14-10, la velocidad de deformación es

$$\frac{d\epsilon}{dt} = \frac{\sigma}{\eta} = 100 \text{ MPa} \frac{10^6 \text{ Pa/MPa}}{3.723 \times 10^{19} \text{ Pa} \cdot \text{s}}$$

$$\frac{d\epsilon}{dt} = 2.686 \times 10^{-12} \text{ cm/cm} \cdot \text{s}$$

En 20 años hay 6.3×10^8 segundos. La deformación total es

$$\Delta\epsilon = (2.686 \times 10^{-12})(6.3 \times 10^8) = 0.00169 \text{ cm/cm}$$

La pieza de 100 cm de largo de vidrio se estirará 0.169 cm en 20 años de servicio.

14-8 Procesamiento y aplicaciones de los vidrios cerámicos

Con los vidrios se fabrican artículos útiles a alta temperatura, con la viscosidad controlada de tal forma que el vidrio puede ser conformado sin romperse. La figura 14-25 ayuda a comprender el proceso en función de los rangos de viscosidad.

1. *Rango líquido*. Se produce el vidrio en hojas y placas cuando el vidrio está en estado fundido. Las técnicas incluyen laminar el vidrio fundido a través de rodillos enfriados por agua o haciéndolo flotar sobre el estaño líquido (figura 14-28). El proceso de flotado en estaño líquido produce una superficie excepcionalmente lisa sobre el vidrio.

Algunas formas de vidrio, incluyendo lentes grandes, se producen vaciando el vidrio fundido en un molde y, a continuación, asegurando un enfriamiento tan lento como sea posible para minimizar esfuerzos residuales y evitar grietas del vidrio. Se pueden producir fibras de vidrio

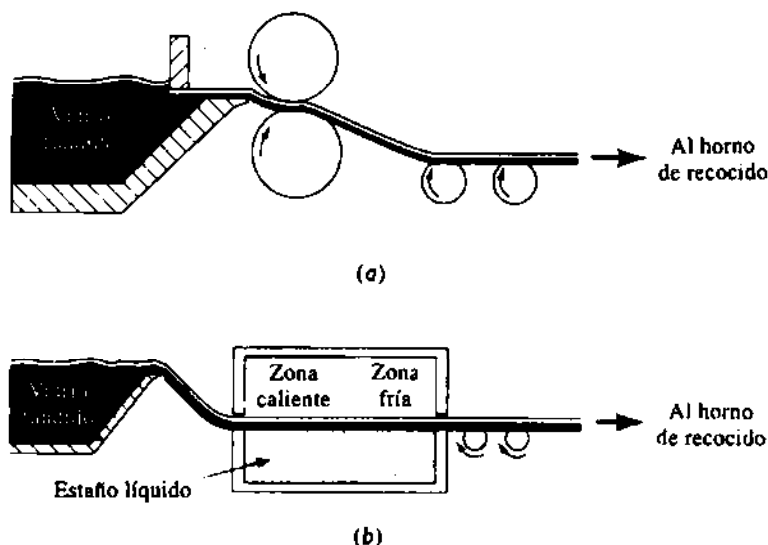


FIGURA 14-28 Técnicas para la manufactura de vidrio en hoja y en placa: (a) Laminado y (b) flotado del vidrio sobre estaño fundido.

pasando el vidrio líquido a través de pequeñas aberturas en un molde o dado de platino [figura 14-29(c)]. Típicamente, se producen en forma simultánea muchas fibras con un solo dado.

2. *Rango de trabajo.* Formas como las de los recipientes o de los focos se pueden formar por moldeado a presión, por estirado o soplado del vidrio en moldes (figura 14-29). A una *porción caliente* de vidrio líquido se le puede dar una forma burda (preforma) y a continuación someterla a presión mediante soplado en un molde caliente para producir la forma final. El vidrio se calienta a una temperatura en el rango de trabajo de tal forma que pueda ser formado, pero que no fluya.

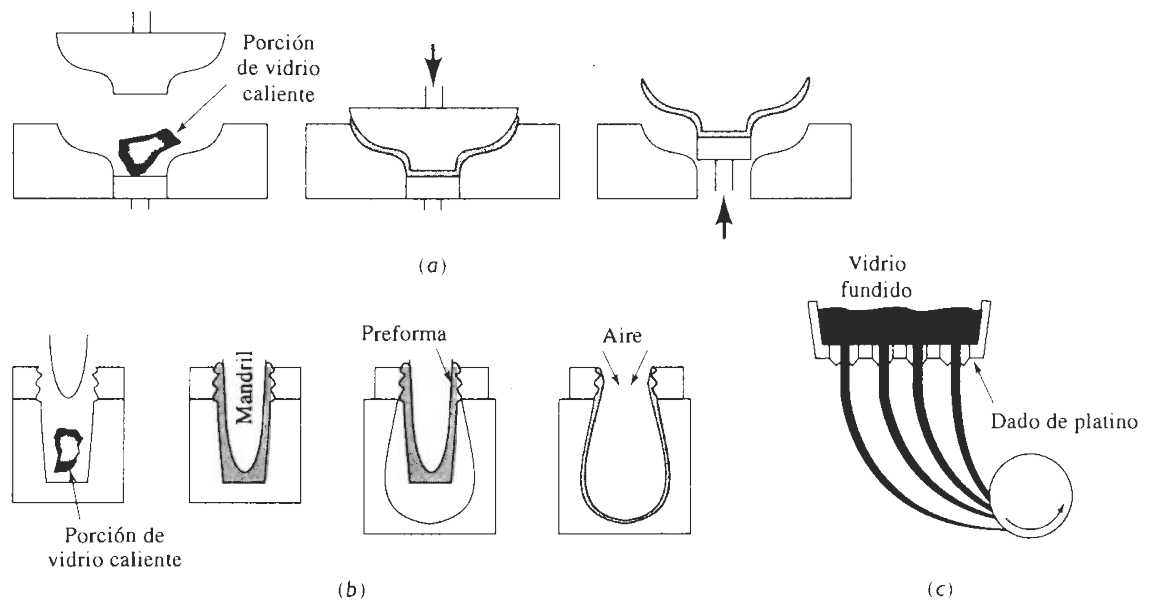


FIGURA 14-29 Técnicas para formar productos de vidrio: (a) A presión, (b) proceso de prensado y de soplado y (c) estirado de fibras.

3. *Rango de recocido.* Algunos componentes cerámicos se recocen para eliminar los esfuerzos residuales introducidos durante su formado. Por ejemplo, grandes piezas de vidrio vaciado a menudo se recocen y se enfrían lentamente para evitar grietas. Algunos vidrios pueden ser tratados térmicamente para causar la **devitrificación**, es decir, la precipitación de una fase cristalina a partir del vidrio.

El **vidrio templado** se produce al enfriar las superficies de placas de vidrio con aire, haciendo que las capas superficiales se enfríen y se contraigan. Cuando se enfría la parte central, su contracción queda restringida por la ya rígida superficie, generando esfuerzos de compresión en ambas superficies (figura 14-30). El vidrio preesforzado es capaz de soportar esfuerzos a tensión y golpes mucho más elevados que el vidrio sin templar.

Composiciones y diagramas de fases del vidrio El SiO_2 puro debe ser calentado a temperaturas muy altas para obtener viscosidades que permitan un conformado económico. La mayor parte de los vidrios comerciales están basados en el sílice; se agregan modificadores como sosa (Na_2O), para desordenar la estructura de red y reducir el punto de fusión, en tanto que se agrega calcita (CaO) para reducir la solubilidad del vidrio en el agua. El vidrio comercial más común contiene aproximadamente 75% de SiO_2 , 15% de Na_2O y 10% de CaO . La figura 14-31 es una gráfica del liquidus del diagrama de fases ternario, que muestra el efecto tanto de

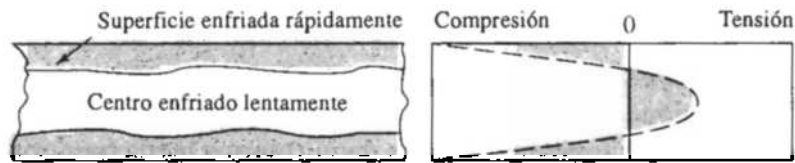


FIGURA 14-30 El vidrio templado se enfría rápidamente para producir esfuerzos residuales de compresión en sus superficies.

la sosa como de la calcita sobre el sílice; el cuadro muestra que la composición SiO_2 -15% Na_2O -10% CaO tiene una temperatura de liquidus de aproximadamente 1100°C . Aunque su producción es poco costosa, los vidrios sódico-cálcico tienen poca resistencia al ataque químico y a los esfuerzos térmicos. La tabla 14-2 compara la composición de varios vidrios típicos.

Los vidrios de borosilicato, que contienen aproximadamente 15% B_2O_3 tienen excelente estabilidad química y dimensional. Sus usos incluyen productos vítreos de laboratorio (Pyrex) y recipientes para desechar desperdicios nucleares de alto nivel radiactivo. El vidrio de

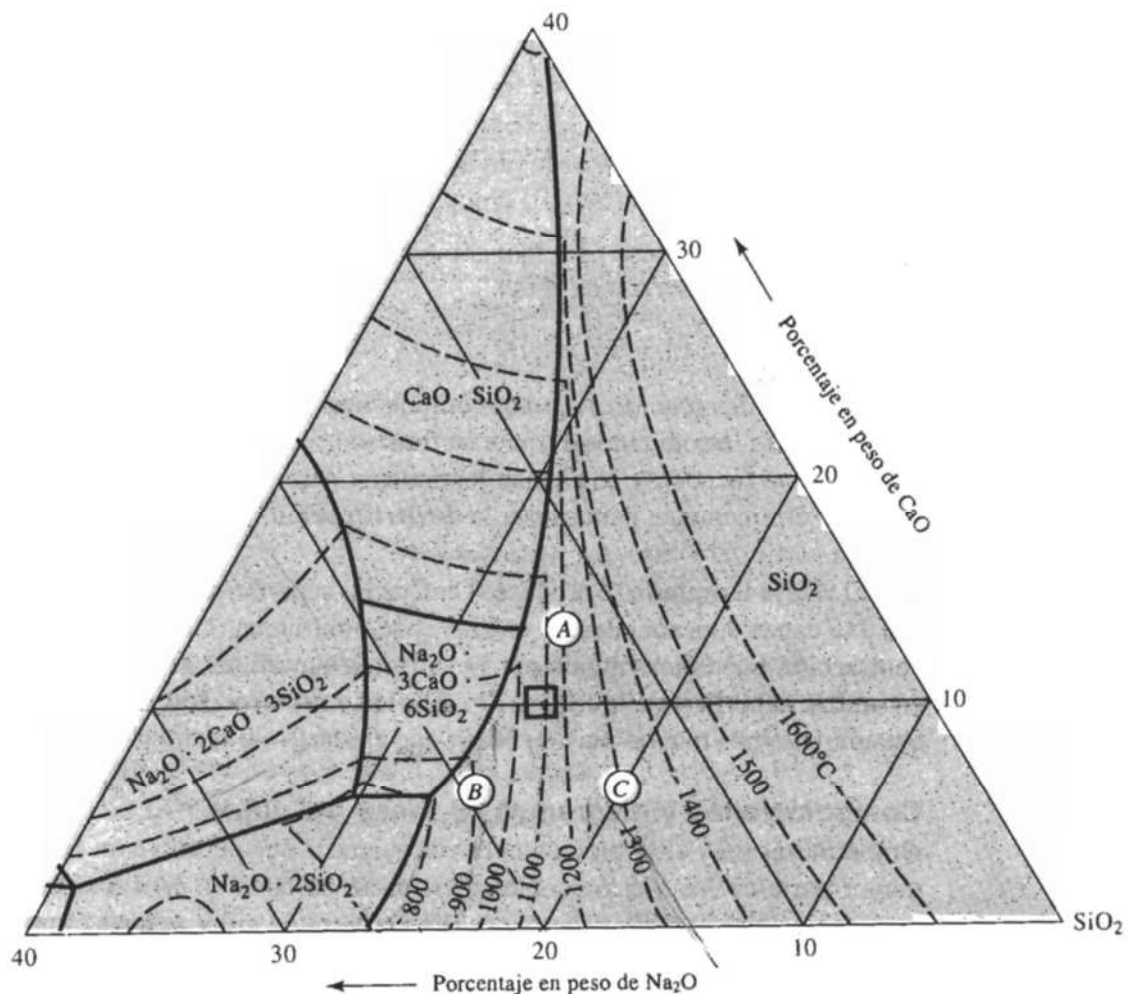


FIGURA 14-31 Gráfica del liquidus para el diagrama de fases SiO_2 - CaO - Na_2O .

TABLA 14-2 Composiciones de vidrios típicos (en porcentaje en peso)

Vidrio	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	B ₂ O ₃	MgO	PbO	Otros
Sílice fundido	99							
Vycor	96				4			
Pyrex	81	2		4	12			
Jarras de vidrio	74	1	5	15		4		
Vidrio para ventana	72	1	10	14		2		
Vidrio plano	73	1	13	13				
Focos	74	1	5	16		4		
Fibras	54	14	16		10	4		
Termómetro	73	6		10	10			
Vidrio de plomo	67			6			17	10% K ₂ O
Cristal óptico	50			1			19	13% BaO, 8% K ₂ O, ZnO
Vidrio óptico	70			8	10			2% BaO, 8% K ₂ O
Fibras de vidrio-F	55	15	20		10			
Fibras de vidrio-S	65	25				10		

borosilicato de calcio y aluminio, es decir el vidrio E, se utiliza como vidrio de uso general para materiales compuestos, como la fibra de vidrio. Los vidrios de aluminosilicato con 20% de Al₂O₃ y 12% de MgO y los vidrios de alto sílice con 3% de B₂O₃ son excelentes para resistir altas temperaturas y para protección contra choques térmicos o contra el calor. El vidrio S, que es un aluminosilicato de magnesio, se utiliza en la producción de fibras de alta resistencia para materiales compuestos. El sílice fundido, es decir, SiO₂ virtualmente puro es el de mejor resistencia a temperaturas altas, al choque térmico y al ataque químico, aunque también resulta costoso. En los sistemas de fibra óptica se utiliza un sílice fundido de particular alta calidad.

Con estos materiales también se pueden obtener cualidades ópticas especiales, incluyendo sensibilidad a la luz. Los vidrios fotocromáticos, que se oscurecen debido a la porción ultravioleta de la luz solar, se utilizan para lentes. El vidrio fotosensible se oscurece de manera permanente al ser expuesto a la luz ultravioleta; si solamente se exponen porciones seleccionadas del vidrio y a continuación se sumerge en ácido hidrófluorídrico, se pueden producir grabados. Los vidrios policromáticos son sensibles a toda luz, no sólo a radiaciones ultravioleta.

EJEMPLO 14-11**Diseño de un vidrio sódico-cálcico**

Diseñe un vidrio sódico-cálcico capaz de fundirse a una temperatura de 1000°C.

SOLUCIÓN

Para fundirlo, el vidrio deberá ser calentado por encima de su temperatura de liquidus. Su viscosidad deberá ser lo suficientemente baja para que fluya fácilmente dentro del molde. Por lo tanto, si se desea vaciar el líquido a 1000°C, se podría seleccionar una composición de vidrio

que tenga un liquidus inferior, por ejemplo 900°C. Si se utilizan las composiciones siguientes (que aparecen en el diagrama de fases de sílice sosa-calcita de la figura 14-31):

Vidrio A: 74% SiO_2 -13% CaO -13% Na_2O

Vidrio B: 74% SiO_2 -6% CaO -20% Na_2O

Vidrio C: 80% SiO_2 -7% CaO -13% Na_2O

De la gráfica de liquidus, se encontró que el vidrio A tiene un punto de liquidus de 1200°C, el vidrio B uno de 900°C y el vidrio C uno de 1300°C. De estos tres vidrios, el B es la elección obvia.

Naturalmente, otras composiciones pudieran también tener un liquidus de 900°C. Si se aumenta ligeramente el CaO , todavía se obtendrá un vidrio con el liquidus requerido, pero el proceso resultará más difícil; si se reduce el CaO , también se obtendrá un vidrio con el liquidus requerido, pero la solubilidad del vidrio en el agua aumentará.

14-9 Procedimiento y aplicación de los vidrios cerámicos

Los **vidrios cerámicos** son en parte cristalinos y en parte vítreos. Pueden obtenerse productos con una porosidad muy baja al elaborar un producto utilizando técnicas de conformación convencional del vidrio, como la presión en molde o el soplado. Sin embargo, el vidrio tiene baja resistencia a la termofluencia. Una vez fabricada la pieza, se pueden mejorar sus propiedades a alta temperatura mediante la precipitación de una fase cristalina.

El primer paso en la producción de un vidrio cerámico es asegurarse de que no ocurra cristalización durante el enfriamiento desde la temperatura de conformado. Se puede utilizar un diagrama de transformación de enfriamiento continuo, muy parecido al diagrama CCT de los aceros [figura 14-32(a)]. Si el vidrio se enfría con demasiada lentitud, se cruzará una línea de transformación; empezará la nucleación y el crecimiento de cristales, pero de manera no controlada. La adición al vidrio de óxidos modificadores, de manera muy similar a la adición de elementos de aleación en el acero, traslada la curva de transformación hacia tiempos más prolongados, evitando la devitrificación incluso a bajas velocidades de enfriamiento.

La nucleación de la fase cristalina se controla de dos maneras: primero, el vidrio contiene agentes, como el TiO_2 , que proporcionan sitios para la nucleación. Segundo, se diseña un tratamiento térmico para conseguir el número apropiado de núcleos; la temperatura deberá ser relativamente baja, a fin de aumentar al máximo la velocidad de nucleación [figura 14-32(b)]. Sin embargo, una vez que la nucleación haya ocurrido, la proporción general de cristalización dependerá de la velocidad de crecimiento de los cristales; se requieren temperaturas mayores para incrementar al máximo la velocidad de crecimiento. En consecuencia, puede diseñarse una historia térmica similar a la que aparece en la figura 14-32(c). La etapa de baja temperatura proporciona las condiciones para la nucleación y la etapa de alta temperatura acelera la proporción de crecimiento de los cristales; la pieza puede llegar a cristalizarse hasta en un 90 por ciento.

Esta estructura especial puede dar buena resistencia mecánica y buena tenacidad, frecuentemente con bajo coeficiente de expansión térmica y alta resistencia a la corrosión en temperaturas altas. Quizás el vidrio cerámico de mayor importancia se basa en el sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Estos materiales se utilizan para utensilios de cocina (Corning Ware®) y en cubiertas cerámicas para estufas. En aplicaciones de comunicaciones y de cómputo se utilizan otros vidrios cerámicos.

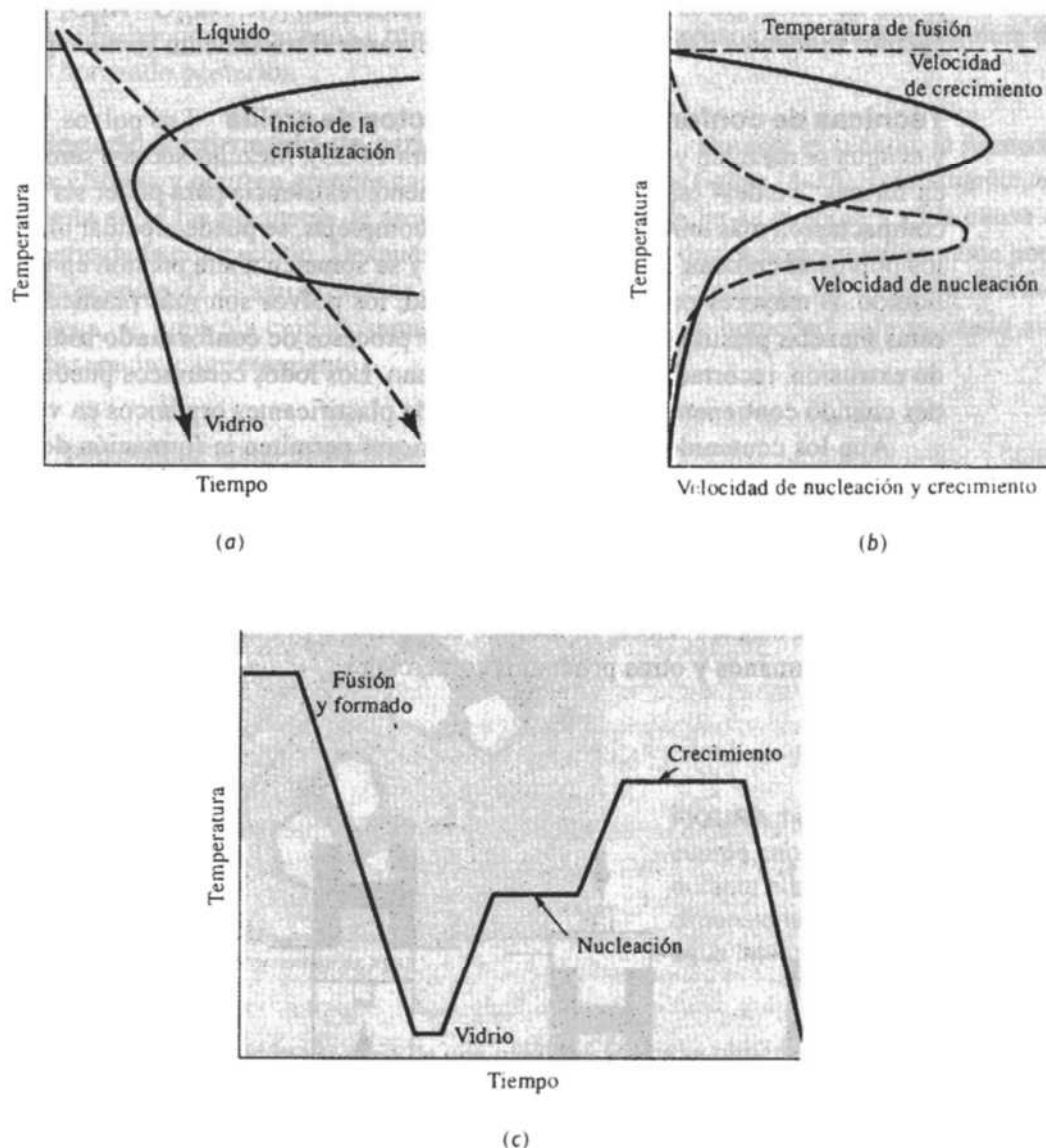


FIGURA 14-32 Producción de un vidrio cerámico: (a) El enfriamiento debe ser rápido, para evitar la iniciación de la cristalización. (b) La velocidad de nucleación de los precipitados es alta a bajas temperaturas, en tanto que la velocidad de crecimiento de los precipitados aumenta a temperaturas mayores. (c) Un proceso típico incluye varias etapas, para asegurar la producción de la estructura correcta en un tiempo total corto.

14-10 Procesamiento y aplicaciones de productos de arcilla

Los cerámicos cristalinos frecuentemente se usan para la manufactura de artículos útiles, preparando una forma o compacto con materias primas en polvo fino. A continuación el polvo se une por reacción química, **vitrificación** parcial o completa (fusión), o por sinterizado.

Los productos de arcilla forman un grupo de cerámicos tradicionales que se utilizan para la producción de tubos, ladrillos, artefactos de cocina y otros productos comunes. La arcilla, como la caolinita, y el agua sirven como aglutinante inicial para los polvos cerámicos, que típicamen-

te son de sílice. Otros materiales, como el feldespato $[(K, Na)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2]$ sirven como agentes fundentes (formadores de vidrio) durante el tratamiento térmico posterior.

Técnicas de conformado para productos de arcilla Los polvos, la arcilla, el fundente y el agua se mezclan y se les da forma (figura 14-33). Mezclas secas o semisecas se comprimen en formas "verdes" (sin hornear) con suficiente resistencia para poder ser manejadas. Para una compactación más uniforme de las formas complejas, se puede efectuar un prensado isostático; los polvos se colocan en un molde de hule y se someten a alta presión en un gas o en un medio líquido. A mayores contenidos de humedad, los polvos son más plásticos o conformables. A estas mezclas plásticas se les puede aplicar procesos de **conformado hidropulástico**, incluyendo extrusión, recortado y conformado a mano. Los lodos cerámicos pueden inyectarse en moldes cuando contienen grandes cantidades de plastificantes orgánicos en vez de agua.

Aun los contenidos de humedad superiores permiten la formación de una **pasta**, es decir, un lodo de polvos cerámicos finos que se puede verter. Esta pasta se vacía en un molde poroso, y el agua que contiene y que está en contacto con el molde es atraída hacia el mismo, dejando un sólido blando con un contenido bajo de humedad. Cuando de esta pasta se ha extraído suficiente agua para producir el espesor sólido deseado; se deja escurrir el barro o pasta líquida restante y queda una cáscara hueca. El **moldeo con pasta** o por escurrimiento se utiliza en la manufactura de lavamanos y otros productos comerciales.

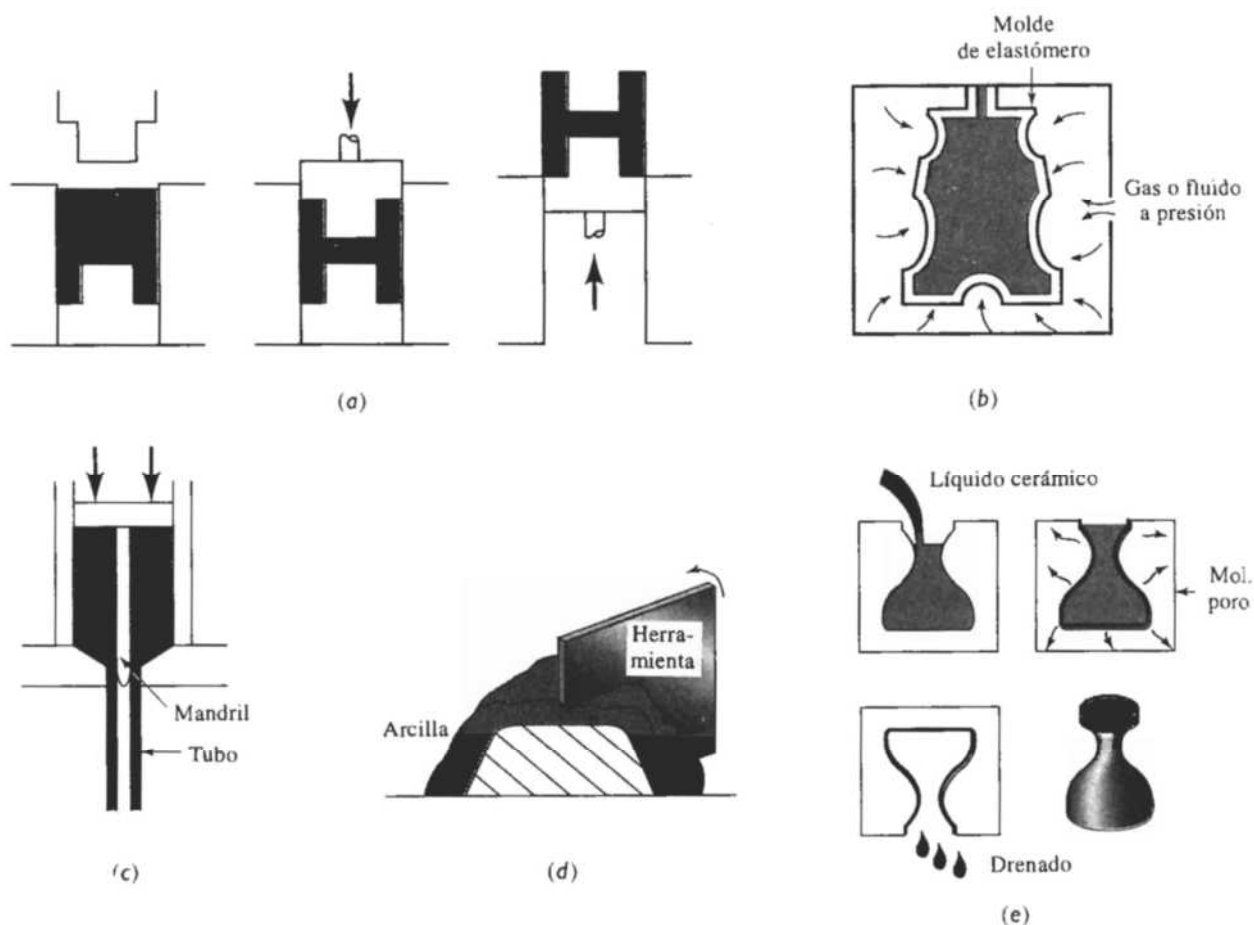


FIGURA 14-33 Procesos para el conformado de cerámicos cristalinos: (a) Compresión, (b) compresión isostática, (c) extrusión, (d) moldeo con tarraja y (e) moldeo por escurrimiento.

Después del conformado, los cuerpos cerámicos, es decir, los cuerpos verdes, siguen siendo débiles, contienen agua y otros lubricantes y son porosos. Por tanto, se requiere de un secado y horneado posterior.

Secado y horneado de productos de arcilla Durante el secado, la humedad excesiva se elimina y ocurren grandes cambios dimensionales (figura 14-34). Inicialmente, el agua existente entre las plaquetas de arcilla o agua interparticular se evapora y es la causa de la mayor parte de la contracción. Después ocurrirá un cambio dimensional relativamente pequeño cuando se evapore el agua restante entre los poros. Para conseguir un secado uniforme de toda la pieza, se controla cuidadosamente la temperatura y la humedad, minimizando así esfuerzos, distorsión y agrietamiento.

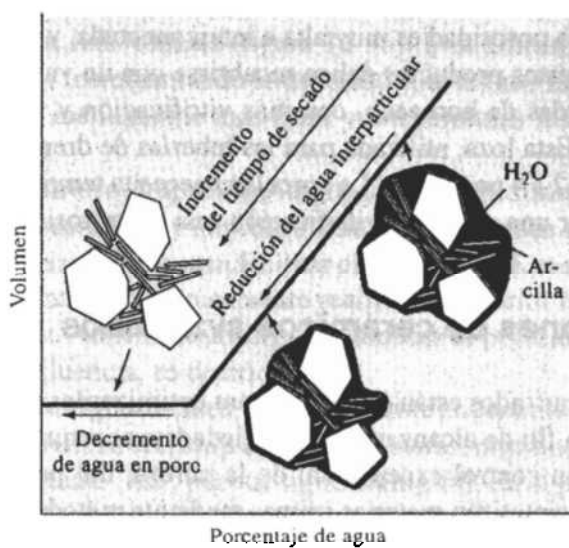


FIGURA 14-34 Cambio de volumen de un cuerpo cerámico al eliminar la humedad durante el secado. Los cambios dimensionales cesan una vez extraída el agua interparticular.

La rigidez y la resistencia de una pieza cerámica se obtienen durante su **horneado**. Durante el calentamiento, la arcilla se deshidrata eliminando el agua que forma parte de la estructura cristalina de la caolinita y empieza la vitrificación, o la fusión (figura 14-35). Las impurezas y el agente fundente reaccionan con las partículas cerámicas (SiO_2) y con la arcilla, produciendo una fase líquida de bajo punto de fusión en las superficies de grano. El líquido ayuda a eliminar la porosidad y, después del enfriamiento, se convierte en un vidrio rígido que une a las partículas cerámicas. Esta fase vítrea proporciona una **unión cerámica**, pero también causa una contracción adicional de la totalidad del cuerpo cerámico.

El tamaño de grano de la pieza final está determinado principalmente por el tamaño de las partículas del polvo original. Además, conforme se incrementa la cantidad de fundente, se reduce la temperatura de fusión; se formará más vidrio y los poros se harán más redondos y más pequeños. Un menor tamaño de grano inicial acelera este proceso, al generar más superficies en las cuales pueda ocurrir la vitrificación.

Aplicaciones de productos de arcilla Muchos productos estructurales de arcilla y loza se producen mediante los procesos descritos. Los ladrillos y losetas que se utilizan en la construcción se elaboran por compresión o extrusión, se secan y se hornean para producir la unión cerámica. Altas temperaturas de horneado o partículas más pequeñas producen mayor vitrificación, menos porosidad y una densidad superior. Una densidad más elevada mejora las propiedades mecánicas, aunque reduce la calidad aislante del ladrillo o de la loseta.

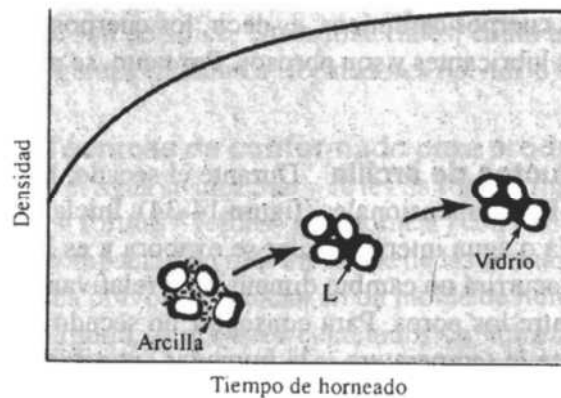


FIGURA 14-35 Durante el horneado, la arcilla y otros materiales fundentes reaccionan con partículas más gruesas para producir una unión vítrea y reducir la porosidad.

La loza de barro es un producto de arcilla porosa horneada a temperaturas relativamente bajas. Hay poca vitrificación; la porosidad es muy alta e interconectada, y esta cerámica puede tener fugas. En consecuencia, estos productos deben recubrirse con un vidriado impermeable.

A temperaturas más elevadas de horneado, con más vitrificación y menos porosidad, se produce la loza pétrea o gres. Esta loza, utilizada para las tuberías de drenaje de aguas negras, contiene una porosidad de sólo 2 a 4 por ciento. La porcelana necesita temperaturas de horneado todavía superiores para obtener una completa vitrificación casi sin porosidades.

14-11 Procesamiento y aplicaciones de cerámicos avanzados

Los cerámicos estructurales avanzados están diseñados para optimizar las propiedades mecánicas a temperaturas elevadas. A fin de alcanzar estas propiedades, se requiere, en comparación con la cerámica tradicional, un control excepcional de la pureza, del procesamiento y de la microestructura. A menudo se sintetizan materias primas mediante métodos complejos a fin de obtener una adecuada pureza de polvo. También se utilizan técnicas especiales para conformar estos materiales en productos útiles. Para poder efectuar una comparación, el efecto del procesamiento de un nitruro de silicio aparece en la tabla 14-3.

Compresión y sinterizado Muchos de los cerámicos más avanzados empiezan en forma de polvo, se mezclan con un lubricante para mejorar su compactación, y se prensan para darles forma, la cual, una vez comprimida, se sinteriza para que se desarrolle la microestructura y propiedades requeridas. No se desea la vitrificación y en vez de ello se consigue la resistencia deseada mediante la difusión.

Durante el sinterizado, primero los iones se difunden a lo largo de los bordes y superficies de grano, hacia los puntos de contacto entre partículas, generando puentes y conexiones entre

TABLA 14-3 Propiedades del Si_3N_4

Proceso	Resistencia a la compresión (psi)	Resistencia a la flexión (psi)
Moldeado por escurrimiento líquido	20,000	10,000
Unión por reacción	112,000	30,000
Compresión en caliente	500,000	125,000

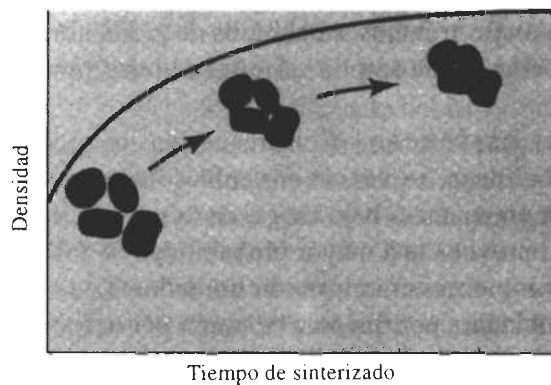


FIGURA 14-36 Durante el sinterizado, la difusión produce puentes entre las partículas y finalmente hace que los poros se cierren.

granos individuales (figura 14-36). Una difusión adicional de los bordes de grano reduce los poros, incrementando la densidad y, al mismo tiempo, los poros se hacen más redondos. Partículas inicialmente más finas y temperaturas más altas aceleran la velocidad de reducción de poros.

Incluso después de largos tiempos de sinterizado todavía podría quedar porosidad en la pieza cerámica y la probabilidad de falla puede ser muy alta. Es posible agregar aditivos a las materias primas para facilitar el desarrollo de una máxima densidad. Sin embargo estos aditivos del sinterizado típicamente realizan lo anterior introduciendo una fase vítrea de bajo punto de fusión. Aunque se consigue minimizar la porosidad, otras propiedades, como la resistencia a la temofluencia, se deterioran.

En algunos casos, particularmente en cerámicos avanzados, el conformado por compactación de polvos se efectúa a altas temperaturas, mediante prensas calientes o por compresión isostática en caliente (HIP, por sus siglas en inglés). En el proceso HIP, los polvos se sellan en recipientes metálicos o de vidrio; entonces se calientan y compactan simultáneamente en un recipiente de gas inerte a presión. Este proceso permite utilizar menos lubricante y proporciona por lo menos algo de sinterizado simultáneo, resultando en partes con baja porosidad y con propiedades mecánicas deseables.

Una diferencia importante entre los cerámicos avanzados y los metales típicos es que, una vez terminado el sinterizado y fabricado el componente cerámico, su microestructura queda fija.

Unión por reacción Algunos materiales cerámicos, como el Si_3N_4 , se producen mediante **unión por reacción**. El silicio se conforma y a continuación se le hace reaccionar con nitrógeno para formar el nitruro. La unión por reacción, que se puede efectuar a temperaturas más bajas proporciona un mejor control dimensional, en comparación con la compresión en caliente. Sin embargo, se obtienen densidades y propiedades mecánicas menores.

Proceso sol gel Este proceso se utiliza para producir y consolidar polvos cerámicos puros excepcionalmente finos. Se prepara una solución coloidal líquida, que contenga iones metálicos disueltos. Las reacciones de hidrólisis forman una solución organometálica o sol, compuesta por cadenas tipo polimérica, con iones metálicos y oxígeno. De la solución se forman partículas de óxido amorfo, las cuales producen un gel rígido. El gel es secado y horneado para el sinterizado y la compactación de la pieza terminada de cerámica; las temperaturas de sinterizado son bajas debido a los polvos altamente reactivos. Temperaturas de horneado más elevadas permiten la producción de vidrios y de vidrios cerámicos. El proceso sol gel se puede utilizar en la producción de UO_2 para combustible de reactores nucleares, en estructuras perovskitas como

el titanato de bario para dispositivos electrónicos, en alúmina de grano ultrafino para aplicaciones estructurales de alta resistencia y en una amplia variedad de otros productos cerámicos.

Unión y ensamble de piezas cerámicas Con frecuencia los productos cerámicos se fabrican como componentes monolíticos, en vez de ensambles de varias piezas. Cuando dos componentes cerámicos se ponen en contacto bajo carga, en la superficie frágil se crean concentraciones de esfuerzos, lo cual provoca una mayor probabilidad de falla.

Además, los métodos para unir piezas cerámicas son limitados. Los cerámicos frágiles no se pueden unir por procesos de soldadura por fusión o de unión por deformación. A bajas temperaturas, se pueden conseguir uniones adhesivas utilizando materiales poliméricos; a temperaturas superiores se pueden utilizar cementos cerámicos. La unión por difusión se utiliza para unir cerámicos entre sí con metales.

Materiales y aplicaciones avanzadas Los cerámicos avanzados incluyen los carburos, los boruros, los nitruros y los óxidos (tabla 14-4). Generalmente estos materiales se seleccionan tanto por sus propiedades mecánicas como físicas a alta temperatura. Las aplicaciones estructurales típicas incluyen el motor de automóvil "todo de cerámica" (que requiere buena resistencia al desgaste y buenas propiedades a temperaturas elevadas) y componentes para turborreactores y turbinas. Un extenso grupo de cerámicos avanzados se usa en aplicaciones no estructurales, aprovechando sus únicas propiedades magnéticas, electrónicas y ópticas, su buena resistencia a la corrosión a alta temperatura, su capacidad de catalizador en reacciones químicas, su capacidad de servir como sensores en la detección de gases peligrosos y por ser adecuados para dispositivos de prótesis y otros "componentes de repuesto para el cuerpo humano".

La *alúmina* (Al_2O_3) se utiliza para contener metal fundido o para operar a alta temperatura, donde se requiera buena resistencia. También se utiliza la alúmina como sustrato aislante para soporte de circuitos integrados. Una aplicación clásica es el aislante de las bujías. Igualmente se han descubierto algunas aplicaciones únicas en uso dental y médico, incluyendo restauración de dientes, relleno de huesos e implantes ortopédicos. La alúmina dopada o con impurezas de cromo es un láser.

TABLA 14-4 Propiedades mecánicas de cerámicos avanzados seleccionados

Material	Densidad (g/m^3)	Resistencia a la tensión (psi)	Resistencia a la flexión (psi)	Resistencia a la compresión (psi)	Módulo de Young (psi)	Tenacidad a la fractura (psi · plg)
Al_2O_3	3.98	30,000	80,000	400,000	56×10^6	5,000
SiC (sinterizado)	3.1	25,000	80,000	560,000	60×10^6	4,000
Si_3N_4 (unión por reacción)	2.5	20,000	35,000	150,000	30×10^6	3,000
Si_3N_4 (comprimido en caliente)	3.2	80,000	130,000	500,000	45×10^6	5,000
Sialón	3.24	60,000	140,000	500,000	45×10^6	9,000
ZrO_2 (parcialmente estabilizado)	5.8	65,000	100,000	270,000	30×10^6	10,000
ZrO_2 (tenacidad mejorada por transformación)	5.8	50,000	115,000	250,000	29×10^6	11,000

El *nitruro de aluminio* (AlN) proporciona un buen aislamiento eléctrico, pero tiene una alta conductividad térmica. Dado que su coeficiente de expansión térmica es similar al del silicio, el AlN es un sustituto adecuado del Al_2O_3 como material de sustrato para circuitos integrados. Se minimizan grietas, se obtiene el aislamiento eléctrico y, además, el calor generado por el circuito eléctrico puede eliminarse con rapidez. También es más adecuado que muchos otros materiales que se usan en circuitos eléctricos que operan a alta frecuencia.

El *carburo de boro* (B_4C) es muy duro y aún así extraordinariamente ligero. Además de su utilización como blindaje nuclear, encuentra uso en aplicaciones que requieren excelente resistencia a la abrasión, como parte en placas blindadas, aunque tiene propiedades pobres a alta temperatura.

El *carburo de silicio* (SiC) tiene una resistencia a la oxidación extraordinaria a temperaturas incluso por encima del punto de fusión del acero. A menudo el SiC se utiliza como recubrimiento para metales, para compuestos de carbono y otros cerámicos, a fin de dar protección a esas temperaturas extremas. El SiC también se utiliza como partículas o fibras para reforzar la matriz metálica o matriz cerámica de materiales compuestos (figura 14-37).

El *nitruro de silicio* (Si_3N_4) tiene propiedades similares al SiC , aunque su resistencia a la oxidación y a la alta temperatura es algo menor. Tanto el nitruro de silicio como el carburo de silicio son candidatos para componentes de motores automotrices y de turbinas de gas, permitiendo temperaturas de operación más elevadas y mejores eficiencias de combustible, con menor peso que los metales y aleaciones tradicionales.

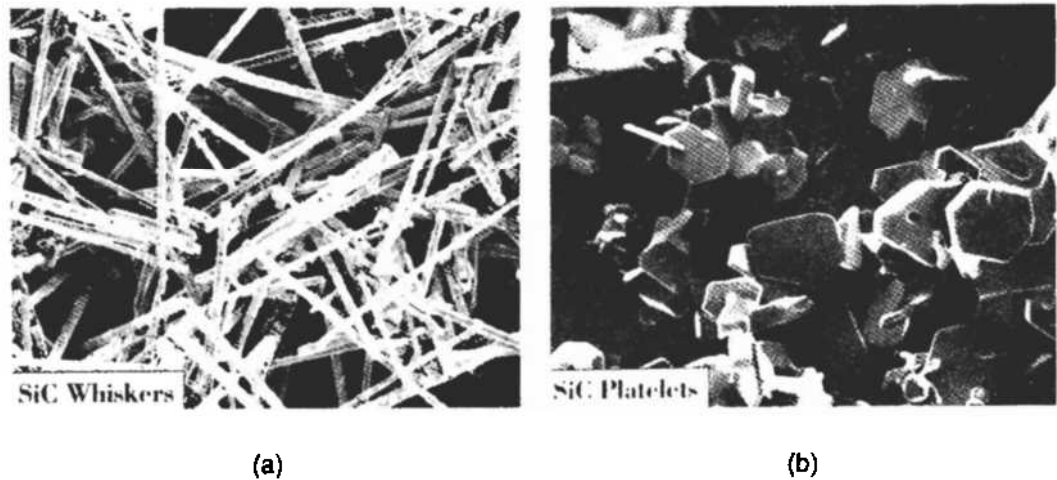


FIGURA 14-37 Materiales de refuerzo de carburo de silicio: (a) Whiskers de SiC y (b) monocristales de SiC en forma de plaquetas. (Cortesía de American Matrix, Inc.).

El *sialón* se forma cuando el aluminio y el oxígeno reemplazan parcialmente al silicio y al nitrógeno en el nitruro de silicio. La fórmula general del material es $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$; cuando $z = 3$, la fórmula es $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$. Los cristales de sialón típicamente están incrustados en una fase vítrea basada en el Y_2O_3 . Posteriormente, mediante un tratamiento térmico se permite que la fase vítrea se devitrifique, para mejorar la resistencia a la termofluencia. El resultado es un producto cerámico relativamente ligero, con un coeficiente bajo de expansión térmica, una buena tenacidad a la fractura, y una resistencia superior a la de muchos de los demás cerámicos avanzados comunes. El sialón puede encontrar aplicaciones en componentes para motor y otras aplicaciones, que a su vez involucren altas temperaturas y condiciones severas de desgaste.

El *boruro de titanio* (TiB_2) es un buen conductor de la electricidad y del calor. Además, tiene excelente tenacidad. El TiB_2 , junto con el carburo de boro, el carburo de silicio y la alúmina, son aplicables en la producción de blindajes.

La *uranía* (UO_2) es ampliamente utilizada como combustible de reactores nucleares. Este material tiene una estabilidad dimensional excepcional, debido a que su estructura cristalina puede aceptar los productos del proceso de fisión.

EJEMPLO 14-12

Diseño de una biela de cerámica

Diseñe una biela de cerámica que conecte el pistón con el cigüeñal de un motor de automóvil. Las bielas de metal típicamente tienen esfuerzos de cedencia de aproximadamente 80,000 psi.

SOLUCIÓN

Para reemplazar la pieza de metal, se puede tomar en consideración un cerámico avanzado, de propiedades adecuadas. La tabla 14-4 muestra que el Al_2O_3 y el SiC sinterizado tienen resistencias a la flexión cerca de los 80,000 psi, en tanto que el Si_3N_4 , el sialón y el ZrO_2 comprimidos en caliente tienen resistencias a la flexión por encima de los 80,000 psi.

Sin embargo, la tabla 14-4 no incluye ninguna medida de confiabilidad de los cerámicos, como lo es el módulo de Weibull. Aunque los cerámicos avanzados tienen buena resistencia mecánica y buena resistencia a alta temperatura, también existe mayor probabilidad de que contengan o desarrollen defectos o grietas de tamaño crítico. Aunque generalmente los esfuerzos que actúan sobre una biela son de compresión y los cerámicos tienen buena resistencia a la compresión, cualquier problema que pudiera producir esfuerzos a tensión, particularmente en una pieza que contuviera una falla, podría tener resultados catastróficos.

También podrían encontrarse problemas al sujetar la cubierta del cojinete al resto de la biela; por lo tanto, se deberían diseñar sujetadores apropiados. Una vez ensamblada la biela, se tendrían puntos de contacto donde quizá se desarrollarían concentraciones de esfuerzos y, con facilidad, ahí podría generarse una falla vital.

En este momento, lo recomendable sería no tomar en cuenta los materiales cerámicos para esta aplicación. ■

14-12 Refractarios

Los materiales refractarios son componentes importantes del equipo utilizado en la producción, refinación y manejo de metales y vidrios; en la construcción de hornos para tratamientos térmicos y en otros equipos de procesos a alta temperatura. Los **refractarios** deben soportar alta temperatura sin corroerse o debilitarse por el entorno. Los refractarios típicos están compuestos por diversas partículas gruesas de óxido aglutinadas con un material refractario más fino. Este segundo material se funde al hornearse y proporciona la unión. En algunos casos, los ladrillos refractarios contienen aproximadamente de 20 a 25% de porosidad aparente, a fin de conseguir un mejor aislamiento térmico.

Los refractarios se dividen en tres grupos, ácido, básico y neutro, con base en su comportamiento químico (tabla 14-5).

Refractarios ácidos Los refractarios ácidos comunes incluyen las arcillas de sílice, de alúmina y refractarios de arcilla (una caolinita impura). El sílice puro a veces se utiliza para

TABLA 14-5 Composiciones de refractarios típicos (porcentaje en peso)

Refractario	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃
Ácidos					
Sílice	95-97				
Ladrillo refractario de alta resistencia	51-53	43-44			
Ladrillo refractario de alta alúmina	10-45	50-80			
Básicos					
Magnesita			83-93	2-7	
Olivina	43		57		
Neutros					
Cromita	3-13	12-30	10-20	12-25	30-50
Cromita-magnesita	2-8	20-24	30-39	9-12	30-50

De *Ceramic Data Book*, Cahners Publishing Co. 1982.

contener metal derretido. En algunas aplicaciones, el sílice puede ser aglutinado con pequeñas cantidades de óxido de boro, que se funde y produce la unión cerámica. Cuando al sílice se le agrega una pequeña cantidad de alúmina, el refractario contiene un microconstituyente eutéctico con punto de fusión muy bajo (figura 14-38), y no es adecuado para aplicaciones refractarias por encima de los 1600°C, temperatura que frecuentemente se requiere para fabricar aceros. Sin embargo, cuando se le agregan mayores cantidades de alúmina, la microestructura contiene cantidades crecientes de mulita, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, con una alta temperatura de fusión. Estos refractarios de arcilla por lo general son relativamente débiles, pero poco costosos. Contenidos de alúmina por arriba de aproximadamente 50% constituyen los refractarios de alta alúmina.

Refractarios básicos Varios refractarios se basan en el MgO (magnesita o periclase). El MgO puro tiene un punto de fusión alto, buena refractariedad y buena resistencia al ataque por

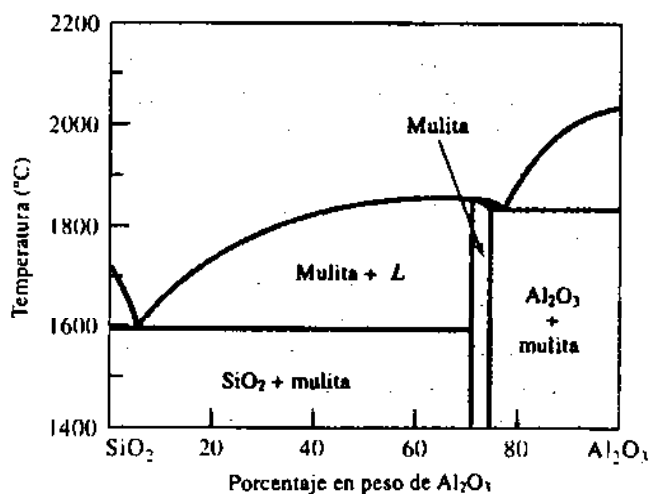


FIGURA 14-38 Diagrama de fases $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, que es la base de los refractarios de silicatos de alúmina.

los entornos que a menudo se encuentran en los procesos de fabricación de acero. Los refractarios de olivina frecuentemente contienen forsterita o Mg_2SiO_4 , también con altos puntos de fusión (figura 14-8). Otros refractarios de periclasa pudieran contener CaO o carbono. Típicamente, los refractarios básicos son más costosos que los refractarios ácidos.

Refractarios neutros Estos refractarios, que normalmente incluyen la cromita y la cromita-magnesita, pueden ser utilizados para separar refractarios ácidos de los básicos, impidiendo que uno ataque al otro.

Refractarios especiales El carbono, o grafito, es utilizado en muchas aplicaciones refractarias, particularmente cuando no hay oxígeno fácilmente disponible. Otros materiales refractarios incluyen la circonia (ZrO_2), el circón ($\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$) y diversidad de nitruros, carburos y boruros. La mayor parte de los carburos, el TiC y el ZrC no resisten bien la oxidación y sus aplicaciones a alta temperatura son más adecuadas para situaciones de reducción. Sin embargo, el carburo de silicio es una excepción; cuando se oxida el SiC a alta temperatura, se forma en la superficie una capa delgada de SiO_2 , protegiéndolos contra oxidación adicional hasta aproximadamente los 1500°C . Los nitruros y los boruros también tienen temperaturas de fusión altas y son menos susceptibles a la oxidación. Algunos de los óxidos y los nitruros son candidatos para uso en turborreactores.

14-13 Otros materiales cerámicos y sus aplicaciones

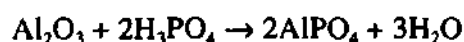
Además de su uso en la producción de materiales para la construcción, en aparatos domésticos, en materiales estructurales y refractarios, los materiales cerámicos encuentran toda una infinidad de aplicaciones, incluyendo las siguientes.

Cementos En un proceso conocido como cementación, las materias primas cerámicas se unen utilizando un aglutinante que no requiere horneado o sinterizado. Una reacción química convierte una resina líquida en un sólido que une las partículas. En el caso del silicato de sodio, la introducción de gas CO_2 actúa como catalizador para deshidratar la solución de silicato de sodio y convertirla en un material vítreo.



La figura 14-39 muestra granos de arena sílice utilizada para producir moldes para la fundición de metal. El silicato de sodio líquido recubre los granos de arena, proporcionando puentes entre los mismos. La introducción del CO_2 convierte los puentes en sólidos, uniéndolos los granos de arena.

Las soluciones de polvo fino de alúmina, catalizadas mediante ácido fosfórico producen un cemento de fosfato de aluminio



Cuando las partículas de alúmina se unen con el cemento del fosfato de aluminio, se producen refractarios capaces de operar a temperaturas tan altas como 1650°C .

El yeso es otro material que se endurece con la reacción por cementación



Cuando reacciona la pasta líquida, crecen cristales sólidos de entrelazamiento de sulfato de calcio ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), con poros muy pequeños entre los cristales. Mayores cantidades de agua

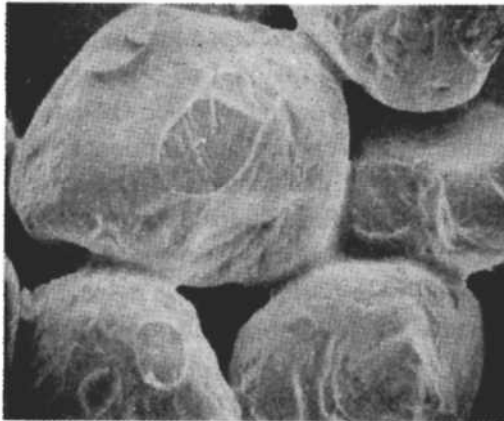


FIGURA 14-39 Fotografía de granos de arena sílice aglutinados con silicato de sodio mediante el mecanismo de cementación ($\times 60$).

en la pasta original proporcionan más porosidad, pero también reducen la resistencia final del yeso. Uno de los usos importantes de este material es la construcción de muros en edificios.

La reacción de cementación más común e importante ocurre en el cemento Portland, utilizado para producir el concreto. Estos cementos se analizan en el capítulo 17.

Recubrimientos Con frecuencia los productos cerámicos se utilizan como recubrimientos protectores de otros materiales. Los recubrimientos comerciales comunes incluyen los vidriados y los esmaltados. Los vidriados se aplican sobre la superficie de un material cerámico para sellar un cuerpo de arcilla permeable, para dar protección y decorar, o para fines especiales. Los esmaltados se aplican sobre superficies metálicas. Los esmaltados y vidriados son productos de arcilla que se vitrifican fácilmente durante el horneado. Una composición común es el $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

Mediante la adición de otros minerales se pueden producir en los vidriados y esmaltados colores especiales. El silicato de circonio da un vidriado blanco, el óxido de cobalto un vidriado azul, el óxido de cromo produce verde, el óxido de plomo da un color amarillo y se puede producir un vidriado rojo agregando una mezcla de sulfuros de selenio y cadmio.

Uno de los problemas que tienen los vidriados y esmaltados son las grietas o cuarteaduras superficiales, que ocurren cuando el vidriado tiene un coeficiente de expansión térmica distinto al del material subyacente. Frecuentemente, éste es el factor de mayor importancia para determinar la composición del recubrimiento.

Para materiales cerámicos avanzados y para metales de operación a alta temperatura se utilizan recubrimientos especiales. A los materiales compuestos carbono-carbono se les aplican recubrimientos de SiC para mejorar su resistencia a la oxidación. A las superaleaciones base níquel se le pueden aplicar recubrimientos de circonia, como barreras térmicas que protejan al metal contra la fusión o contra reacciones adversas.

Fibras A partir de materiales cerámicos se producen fibras para diversos usos como refuerzo de materiales compuestos, para ser tejidas en telas o para uso en sistemas de fibras ópticas. Las fibras de vidrio de borosilicato, las más comunes, proporcionan resistencia y rigidez a la fibra de vidrio. También se pueden producir fibras con una diversidad de materiales cerámicos, incluyendo alúmina, carburo de silicio y carburo de boro.

Un tipo especial de material fibroso es la loseta de sílice utilizada en el sistema de protección térmica del transbordador espacial. Las fibras de sílice están unidas por polvo de sílice para producir una loseta excepcionalmente ligera, con densidades tan bajas como 0.144 g/cm^3 ; esta loseta está recubierta con vidriados especiales de alta emisividad para conseguir protección hasta los 1300°C .

RESUMEN

Los materiales cerámicos son combinaciones de elementos metálicos y no metálicos que forman compuestos duros, frágiles y de alto punto de fusión. Los cerámicos típicos son los aisladores eléctricos y térmicos, con buena estabilidad química y buena resistencia a la compresión.

Sin embargo, los materiales cerámicos inevitablemente contienen defectos. Dado que el cerámico por ser frágil, no puede ser deformado plásticamente, estos defectos limitan su capacidad de resistir cargas a tensión. Como la naturaleza de los defectos cambia de una pieza a la siguiente, diseñar componentes cerámicos para aplicaciones críticas es más difícil e incierto que con metales. La estadística de Weibull es importante para la determinación de la sensibilidad del material a los defectos; la tenacidad a la fractura nos da otra forma de medir la seguridad de los materiales cerámicos.

En los materiales cerámicos aparecen tres microestructuras básicas: cristalina, vítrea y una mezcla cristalina y vítrea.

- Los productos cerámicos cristalinos tienen buenas propiedades a alta temperatura y la deformación plástica bajo carga sólo ocurre en esas condiciones, debido al deslizamiento de bordes de grano. Algunos cerámicos cristalinos pueden aumentar su tenacidad mediante varios mecanismos, incluyendo el refuerzo por fibras, la incrustación de partículas cerámicas en una matriz metálica por transformación, mediante la utilización de métodos apropiados de manufactura y fabricación, y un cuidadoso control de la pureza y del tamaño de grano.
- Los vidrios cerámicos tienen pobres propiedades a altas temperaturas. Ocurre deformación plástica mediante flujo viscoso del vidrio, a menudo permitiendo velocidades altas de termofluencia.
- Son comunes los materiales cerámicos que contienen una mezcla de fases cristalinas y vítreas. Durante el horneado o el sinterizado se busca crear fases vítreas para mejorar la unión entre partículas cristalinas; en los vidrios cerámicos, para mejorar su resistencia se dejan precipitar fases cristalinas en una matriz vítrea. Sin embargo, en ambos casos puede presentarse flujo viscoso a alta temperatura y limitar la resistencia a la termofluencia.

El comportamiento mecánico de los cerámicos depende de manera importante del proceso de manufactura. Las propiedades de los materiales cerámicos son muy sensibles a la pureza de sus materias primas y al control de la microestructura, incluyendo las fases de los bordes de grano y la porosidad, la cual es consecuencia del método de producción. Se requieren procesos complejos de producción, y procesamiento cerámico en polvo para fabricar componentes monolíticos, en el caso de cerámicos estructurales avanzados.

GLOSARIO

Aumento de tenacidad por transformación Mejoría de la tenacidad de materiales cerámicos, al aprovechar los cambios volumétricos que acompañan una transformación polimórfica inducida por una grieta.

Barro Pasta líquida que se vacía en un molde. Cuando está empieza a endurecerse sobre la superficie del molde, el resto del líquido es drenado, dejando una forma cerámica hueca.

Cementación Unión de materias primas cerámicas en un producto útil, por medio de aglutinantes que forman un vidrio o un gel, sin horneado a alta temperatura.

Cerámicos vítreos Piezas cerámicas formadas en estado vítreo y que posteriormente se les deja cristalizar durante el tratamiento térmico, para conseguir mejor resistencia y tenacidad.

Cermet Compuesto que contiene partículas cerámicas en una matriz metálica, el cual tiene una buena combinación de dureza con otras propiedades, como la tenacidad.

Defecto de Griffith Grieta u otra imperfección en un material frágil, que concentra y amplifica un esfuerzo aplicado.

Densidad en masa Masa del cuerpo cerámico por unidad de volumen, incluyendo la porosidad cerrada e interconectada.

Devitrificación Precipitación de un producto cristalino a partir de un producto vítreo, por lo general a alta temperatura.

Distribución de Weibull Gráfica de la frecuencia de defectos en función del esfuerzo aplicado.

Flujo viscoso Deformación de un material vítreo a alta temperatura.

Formado hidropultrástico Grupo de procesos mediante los cuales a una arcilla cerámica húmeda se le da una forma útil.

Formadores de vidrio Óxidos con gran resistencia de enlace que fácilmente producen un vidrio durante el procesamiento.

Fundente Aditivos para las materias primas cerámicas, que reducen la temperatura de fusión.

Horneado Calentamiento de un cuerpo cerámico a alta temperatura para hacer que se forme una unión cerámica.

Intermedios Óxidos que al ser agregados a un vidrio ayudan a extender la red vítrea, aunque estos óxidos normalmente no forman por sí mismos un vidrio.

Metasilicatos Estructuras de silicato de anillo o de cadena.

Modificadores Óxidos que al ser agregados a un vidrio interrumpen la red vítrea, causando finalmente cristalización.

Módulo de Weibull Medida de la confiabilidad de un producto cerámico, representado como la pendiente de una gráfica de probabilidades de falla acumuladas, en función de la resistencia.

Moldeo por escurrimiento Formación de una pieza cerámica hueca al introducir una pasta líquida en un molde. El agua del barro es extraída por el molde poroso, dejando una superficie más seca. El barro líquido en exceso puede ser entonces drenado.

Ortosilicatos Grupo de estructuras de silicatos basadas en una sola unidad tetraédrica de silicatos. También se les conoce como olivinas.

Pirosilicatos Grupo de estructuras de silicato basado en un par de unidades tetraédricas de silicato.

Porosidad aparente Porcentaje de porosidad interconectada en un cuerpo cerámico.

Porosidad real Porcentaje de porosidad cerrada interconectada en un cuerpo cerámico.

Preforma Forma vítrea, que sirve como paso intermedio en la producción de productos de vidrio. Posteriormente a la preforma se le da la forma del producto final.

Proceso sol gel Método para la producción de materiales cerámicos. Se prepara una solución de tipo polimérico (sol) que contiene iones de metal y oxígeno. El óxido sólido (gel) se precipita de la solución y subsecuentemente es horneado.

Refractarios Grupo de materiales cerámicos capaces de resistir altas temperaturas durante periodos prolongados.

Temperatura de transición del vidrio Temperatura a la cual un líquido subenfriado se convierte en vidrio.

Unión cerámica Aglutinamiento de materiales cerámicos, al permitir que un producto vítreo se forme a altas temperaturas de horneado.

Unión por reacción Técnica de procesamiento de cerámicos mediante la cual se prepara una pieza con un material mismo, que posteriormente es convertido en un material cerámico al reaccionar con un gas.

Vidrio templado Vidrio preesforzado durante su enfriamiento para mejorar su resistencia.

Vitrificación Formación de vidrio.

PROBLEMAS

14-1 Calcule el parámetro de red, factor de empaquetamiento y densidad que se espera para el BaTiO_3 [figura 14-1(a)] utilizando los datos de los apéndices.

14-2 Calcule el factor de empaquetamiento y la densidad esperada para el MgAl_2O_4 [figura 14-1 (c)], si el parámetro de red es de 8.08 Å.

14-3 El cuarzo (SiO_2) tiene una estructura cristalina hexagonal, con parámetros de red de $a_0 = 0.4913$ nm y $c_0 = 0.5405$ nm y con densidad de 2.65 g/cm³. Determine

- (a) el número de grupos SiO_2 en el cuarzo y
- (b) el factor de empaquetamiento de la celda unitaria de cuarzo.

14-4 El carburo de tungsteno (WC) tiene una estructura hexagonal, con parámetros de red de $a_0 = 0.291$ nm y $c_0 = 0.284$ nm. Si la densidad del WC es de 15.77 g/cm³, determine el número de átomos de tungsteno y de carbono por celda.

14-5 Determine si los siguientes productos son ortosilicatos, piroxilicatos, metasilicatos o tipos de cerámicos laminares.

- (a) $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$
- (b) $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$
- (c) $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$
- (d) $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
- (e) $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$
- (f) $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$

14-6 La densidad de la forsterita ortorrómbica (Mg_2SiO_4) es de 3.21 g/cm³ y los parámetros de red son $a_0 = 0.476$ nm, $b_0 = 1.020$ nm y $c_0 = 0.599$ nm. Calcule el número de iones de Mg^{2+} y el número de grupos iónicos de SiO_4^{4-} de cada celda unitaria.

14-7 Suponga que el 10% de los iones Al^{3+} en la montmorillonita son remplazados por iones Mg^{2+} . ¿Cuántos gramos de iones Na^+ por kg de arcilla serán atraídos hacia ésta?

14-8 Demuestre que el Mg_2SiO_4 y el Fe_2SiO_4 se espera que exhiban una solubilidad sólida total.

14-9 Una composición típica para el FeO (wustita) es 52% átomo O. Calcule el número de iones Fe^{3+} y el número de vacancias por cm³ que se esperan de esta composición. El FeO tiene la estructura cristalina del cloruro de sodio.

14-10 Cada vacancia en el FeO proporciona un portador de carga que contribuirá a la conductividad eléctrica en un cerámico. Si la relación entre los iones Fe^{3+} y los iones Fe^{2+} es de 1 a 25, calcule el número de portadores de carga por cm³. Ésta es una manera de producir un material cerámico semiconductor.

14-11 Utilizando el diagrama de fases $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ determine el porcentaje en peso de Al_2O_3 , si el espinel tuviera una composición estequiométrica.

- (a) ¿Está el espinel no estequiométrico del lado rico en MgO del diagrama de fases? De ser así, ¿qué tipo de imperfecciones de red pudieran estar presentes?
- (b) ¿Está el espinel no estequiométrico del lado Al_2O_3 del diagrama de fases? De ser así, ¿qué tipo de imperfecciones de red pudieran estar presentes?

14-12 La gravedad específica del Al_2O_3 es 3.96 g/cm³. Se produce un componente cerámico sinterizando polvos de alúmina. Cuando está seco pesa 80 g; pesa 92 g después de haber estado sumergido en agua, y 58 g suspendido en agua. Calcule la porosidad aparente, la porosidad real y los poros cerrados.

14-13 El carburo de silicio (SiC) tiene una gravedad específica de 3.1 g/cm³. Se produce una pieza sinterizada de SiC que ocupa un volumen de 500 cm³ y que pesa 1200 g. Después de sumergirla de agua, la pieza pesa 1250 g. Calcule la densidad en masa, la porosidad real y la fracción volumétrica de la porosidad total que está formada por poros cerrados.

14-14 Calcule la relación O:Si cuando se agrega 20% en peso de Na_2O al SiO_2 . Explique si este material proporcionará buenas tendencias de formación de vidrio. ¿Por encima de qué temperatura deberá calentarse el producto cerámico para que sea completamente líquido?

14-15 ¿Cuántos gramos de BaO pueden agregarse a 1 kg de SiO_2 antes de que la relación O:Si exceda de 2.5 y las tendencias de formación de vidrio se empobrezcan? Compare lo anterior con el resultado de agregar Li_2O al SiO_2 .

14-16 Calcule la relación O:Si cuando se agrega 30% en peso de Y_2O_3 al SiO_2 . ¿Proporcionará este material buenas tendencias de formación de vidrio?

14-17 Se puede introducir plomo en un vidrio ya sea como PbO (donde Pb tiene una valencia de +2) o como PbO_2 (donde Pb tiene una valencia de +4). Haga un esquema (similar al de la figura 14-17) mostrando el efecto de cada uno de estos óxidos sobre la red de silicato. ¿Cuál óxido es un modificador y cuál es un intermedio?

14-18 Se elabora un vidrio compuesto de 65% mol de SiO_2 , 20% mol de CaO y 15% mol de Na_2O . Calcule la relación O:Si y determine si el material tiene buena tenden-

cia de formación de vidrio. Utilizando la figura 14-31 estime la temperatura de liquidus del material.

14-19 El Si_3N_4 prensado en caliente tiene una resistencia a la tensión de 550 MPa. Están presentes defectos debido a la porosidad que ha quedado en el componente; el radio de curvatura de estos defectos es de 0.005 cm. La pieza debe ser capaz de resistir un esfuerzo aplicado de 200 MPa. ¿Cuál es la longitud máxima de defectos que puede ser aceptada?

14-20 Un cerámico de sialón típicamente tiene una resistencia a la flexión de 120,000 psi. En un ensayo de flexión de tres puntos (capítulo 6), una barra de sialón de 0.5 plg de espesor y 1.0 plg de ancho es soportada entre dos puntos separados 9 plg. Se sabe que la pieza contiene defectos de 0.001 plg de largo, con un radio en sus extremos de 50 nm. Durante el ensayo, ¿a qué cantidad de carga espera que falle la barra?

14-21 Una pieza grande de cerámica producida a partir de ZrO_2 parcialmente estabilizado tiene una tenacidad a la fractura de 10,000 $\text{psi}\sqrt{\text{plg}}$, y un esfuerzo esperado de cedencia de 65,000 psi. Si el componente debe resistir un esfuerzo igual a la mitad de su límite de cedencia, determine el tamaño máximo de los defectos que pudieran estar presentes en la estructura. Suponga que $f = 1$.

14-22 Un componente de alúmina, de sección transversal cuadrada tiene una tenacidad a la fractura de 5000 $\text{psi}\sqrt{\text{plg}}$ y debe someterse a una fuerza de tensión de 20,000 lb. Ensayos no destructivos han demostrado que no existen defectos mayores de 0.01 plg de longitud. Determine el tamaño mínimo del componente. Suponga que $f = 1$.

14-23 Se desea que un componente ZrO_2 de mayor tenacidad por transformación, de 2 cm de espesor y de 3 cm de ancho, soporte una fuerza de 20,000 N. El componente está colocado sobre bloques a 10 cm de distancia entre sí. La tenacidad a la fractura del cerámico es de 9 $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$, y se sabe que en su superficie hay defectos presentes de 0.05 cm de largo. El componente ¿puede soportar esta carga sin fallar? Suponga que $f = 1$.

14-24 Un conjunto de componentes cerámicos se sujetan a pruebas de flexión y se mide el esfuerzo requerido para fallar; los resultados son como sigue: 8050, 7900, 7000, 7600, 8200, 7300, 7750 y 7500 psi. Calcule el módulo Weibull para el material. Analice si el material resulta una buena elección, si se desea diseñar un componente razonablemente confiable.

14-25 Un conjunto de componentes cerámicos se prueban y los esfuerzos requeridos para la falla se miden; los resultados son como sigue: 152, 260, 500, 1150, 700, 640, 370, 1020 y 1590 MPa. Calcule el módulo Weibull para el material. Analice si este material sería una buena elección para diseñar un componente razonablemente confiable.

14-26 Los moldes cerámicos utilizados en la producción de piezas de fundición contienen alcohol, el cual se quema antes del colado. Como resultado, se produce una red de microgrietas que permiten a los gases escapar a través del molde cuando el metal líquido es vaciado. ¿Qué efectos pudieran tener las microgrietas sobre las propiedades del molde?

14-27 Un esfuerzo cortante de 20 MPa se utilizará para deformar, con una velocidad superficial de 1 cm/s, la superficie de una placa de vidrio sódico-cálcico de 1 cm de espesor. La velocidad en la superficie opuesta va a ser cero. ¿Qué viscosidad se requiere, suponiendo en el vidrio un gradiente lineal de velocidad? ¿A qué temperatura deberá calentarse el vidrio para esto?

14-28 Calcule y compare las energías de activación para el flujo viscoso del sílice fundido y del vidrio sódico-cálcico. Explique la forma en que esto influye sobre el procesamiento del vidrio.

14-29 Se aplica un esfuerzo de 25 MPa a una varilla de vidrio de borosilicato de 15 cm de largo, a una temperatura constante. Si la varilla no debe alargarse más de 0.1 cm en un año, ¿cuál sería la temperatura máxima que pueda utilizarse? La viscosidad del vidrio es de 10^8 poise a 1042 K y de 10^4 poise a 1471 K.

14-30 A 10,000 psi, la rapidez de termofluencia (de/dt) de un cerámico de nitrato de silicio es de 2.5×10^{-3} plg/plg/h a 1400°C; a 1250°C, la rapidez de termofluencia es de 9×10^{-6} plg/plg/h. Estime, con base en estos datos, la energía de activación para flujo viscoso.

14-31 De la figura 14-27, determine la relación entre la rapidez de termofluencia y el tamaño de grano para el MgO . Explique por qué el tamaño de grano tiene influencia sobre la rapidez de termofluencia. Si se estuviera diseñando un refractario MgO con óptima resistencia a la termofluencia, ¿se debe utilizar un tamaño de grano grande o pequeño?

14-32 Se combinan 6 mol de SiO_2 con 1 mol de Na_2O y un 1 mol de CaO . Determine la temperatura liquidus del cerámico.

14-33 Un ladrillo refractario de arcilla $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ puede funcionar satisfactoriamente a 1700°C, si no más del 20% de líquido llega a rodear la mulita presente en la microestructura. ¿Cuál es el porcentaje mínimo de alúmina que debe haber en el refractario?

14-34 ¿Cuánta arcilla de caolinita debe agregarse a 100 g de cuarzo para producir un ladrillo refractario $\text{SiO}_2\text{-30}\%$ Al_2O_3 después del horneado?

14-35 Se combinan 60 kg de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ con 120 kg de $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ para producir un cuerpo arcilloso. El cerámico es secado y horneado a 1600°C. Determine el peso y la composición del cuerpo después del horneado.



Problemas de diseño

14-36 Utilizando los datos de la tabla 14-4, diseñe un componente cerámico con defectos que sean demasiado pequeñas para propagarse por sí mismos, pero que logren impedir que otras grietas importantes se propaguen con facilidad. Durante su uso, el componente cerámico estará sometido a carga de 10,000 lb, de manera similar a una prueba de flexión de tres puntos, con los apoyos a 6 plg de distancia entre sí. Para que quepa en el resto del ensamble, el componente debe tener un ancho de 1.2 plg.

14-37 Diseñe un vidrio de sílice sódico-cálcico que pueda ser fundido a 1300°C y que tenga una relación O:Si de

menos de 2.3, para asegurar buenas tendencias de formación de vidrio. Para conseguir una viscosidad adecuada, la temperatura de fusión deberá ser por lo menos de 100°C superior a la temperatura de liquidus.

14-38 Diseñe una estructura cerámica que no falle bajo una carga a la tensión de 25,000 N, suponiendo que en su proceso sólo se puede conseguir que las grietas son más pequeñas de 0.7 mm.

14-39 Diseñe una varilla de vidrio de 5 cm de largo que al aplicársele una carga de 10,000 N a 1000°C, después de un año no llegue a tener más de 5.002 cm de largo.

14-40 Se desea producir un impulsor complejo de nitruro de silicio; la resistencia del componente es de poca importancia, pero su precisión dimensional debe ser muy buena; diseñe un método para la producción de este componente.