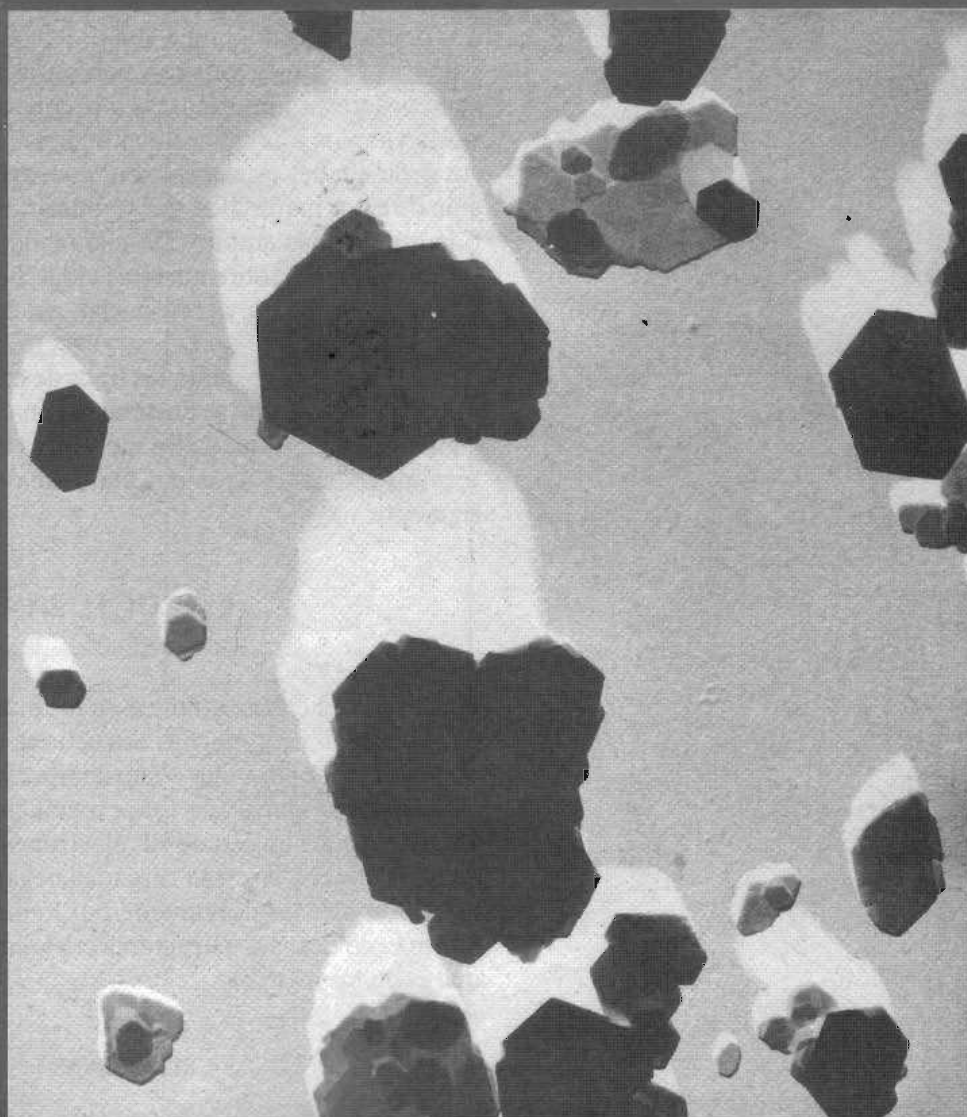


ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LAS CERÁMICAS



Micrografía electrónica de cristales de caolinita. Están formados por placas hexagonales, algunas de las cuales están apiladas unas sobre otras. $\times 21\ 000$. (Fotografía cortesía de Georgia Kaolin Co., Inc.)

13.1 INTRODUCCIÓN

Los materiales cerámicos fueron tratados brevemente en el Capítulo 1, en donde se definieron como materiales inorgánicos y no metálicos. La mayoría de las cerámicas son compuestos formados por elementos metálicos y no metálicos cuyos enlaces interatómicos pueden ser de carácter totalmente iónico, o bien de carácter predominantemente iónico con algún carácter covalente. El término "cerámica" proviene de la palabra griega "*keramikos*", que significa "cosa quemada", indicando de esta manera que las propiedades deseables de estos materiales generalmente se alcanzan después de un tratamiento térmico a alta temperatura que se denomina cocción.

Hasta hace aproximadamente 40 años, los materiales más importantes de esta clase se denominaban "cerámicas tradicionales", que son aquellas para las cuales la materia prima de partida es la arcilla; los productos considerados dentro de esta familia son porcelana fina, porcelana eléctrica, ladrillos, baldosas y también vidrios y cerámicas refractarias. Más tarde, se han realizado progresos importantes en el conocimiento fundamental de estos materiales y de los fenómenos que ocurren en ellos que son los responsables de sus propiedades especiales. Por consiguiente, ha surgido una nueva generación de estos materiales, y el término "cerámica" ha sido utilizado en un sentido mucho más amplio. De una manera u otra, estos materiales tienen un profundo efecto sobre nuestras vidas; las industrias electrónica, informática, de comunicaciones, aeroespacial, así como muchas otras se basan en este tipo de materiales.

Este capítulo presenta los tipos de estructura cristalina y los defectos atómicos puntuales que se encuentran en estos materiales cerámicos y también algunas de sus propiedades mecánicas características. Las aplicaciones y las técnicas de elaboración de esta clase de materiales se tratan en el capítulo siguiente.

ESTRUCTURAS CERÁMICAS

Puesto que el enlace atómico en los materiales cerámicos es parcialmente o totalmente iónico, muchas estructuras cristalinas de los materiales cerámicos pueden ser pensadas como compuestas de iones eléctricamente cargados en lugar de átomos. Los iones metálicos, **cationes**, están cargados positivamente, ya que han cedido sus electrones de valencia a los iones no metálicos, **aniones**, los cuales están cargados negativamente. Puesto que las cerámicas están compuestas usualmente por lo menos por dos elementos y a menudo por más de dos, sus estructuras cristalinas son generalmente más complejas que la de los metales.

13.2 ESTRUCTURAS CRISTALINAS

Hay dos características de los iones que componen los materiales cerámicos cristalinos que determinan la estructura cristalina: el valor de la carga eléctrica de los iones componentes, y los tamaños relativos de los cationes y aniones. Con respecto a la primera característica, el cristal debe ser eléctricamente neutro; o sea, todas las cargas positivas de los cationes deben ser equilibradas por un número igual de cargas negativas de los aniones. La fór-

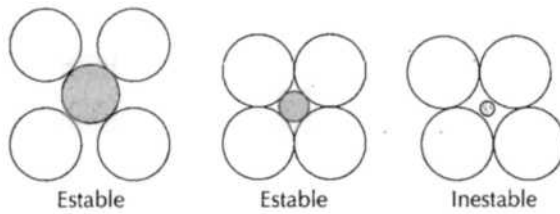


Figura 13.1 Configuraciones estables e inestables de la coordinación entre aniones y cationes.

Tabla 13.1 Números y geometrías de coordinación para varios cocientes entre los radios del catión y el anión (r_C/r_A)

| Número de coordinación | Cociente entre los radios del catión y del anión | Geometría de coordinación |
|------------------------|--|---------------------------|
| 2 | $< 0,155$ | |
| 3 | $0,155 - 0,225$ | |
| 4 | $0,225 - 0,414$ | |
| 6 | $0,414 - 0,732$ | |
| 8 | $0,732 - 1,0$ | |

Fuente: W. D. Kingery, H. K. Bowen, y D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition. Copyright © 1976 John Wiley & Sons, New York. Reproducido con permiso de John Wiley & Sons Inc.

Tabla 13.2 Radios iónicos para varios cationes y aniones (para un número de coordinación igual a 6)

| <i>Catión</i> | <i>Radio iónico</i> | <i>Anión</i> | <i>Radio iónico</i> |
|------------------|---------------------|-----------------|---------------------|
| Al ³⁺ | 0,053 | Br ⁻ | 0,196 |
| Ba ²⁺ | 0,136 | Cl ⁻ | 0,181 |
| Ca ²⁺ | 0,100 | F ⁻ | 0,133 |
| Cs ⁺ | 0,170 | I ⁻ | 0,220 |
| Fe ²⁺ | 0,077 | O ²⁻ | 0,140 |
| Fe ³⁺ | 0,069 | S ²⁻ | 0,184 |
| K ⁺ | 0,138 | | |
| Mg ²⁺ | 0,072 | | |
| Mn ²⁺ | 0,067 | | |
| Na ⁺ | 0,102 | | |
| Ni ²⁺ | 0,069 | | |
| Si ⁴⁺ | 0,040 | | |
| Ti ⁴⁺ | 0,061 | | |

mula química de un compuesto indica el cociente entre los cationes y los aniones, o sea, la composición para la cual se produce este equilibrio. Por ejemplo, en el fluoruro de calcio, cada ion de calcio tiene una carga de +2 (Ca²⁺) mientras que cada ion de flúor tiene asociada una sola carga negativa (F⁻). Por consiguiente, el número de iones F⁻ debe ser el doble del de iones Ca²⁺, lo cual se refleja en la fórmula química CaF₂.

El segundo criterio depende del tamaño de los radios iónicos de los cationes y aniones, r_C y r_A , respectivamente. Puesto que los elementos metálicos proporcionan electrones al ser ionizados, los cationes son generalmente menores que los aniones, por tanto el cociente r_C/r_A es menor que la unidad. Cada catión prefiere tener a su alrededor tantos aniones vecinos más próximos como sea posible. Los aniones también desean un número máximo de cationes como vecinos más próximos.

Las estructuras estables de los materiales cerámicos se forman cuando los aniones que rodean un catión están todos en contacto con el catión, tal como se ilustra en la Figura 13.1. El número de coordinación (o sea, el número de aniones más próximos a un catión) está relacionado con el cociente entre los radios de los cationes y de los aniones. Para un número de coordinación específico, existe un valor crítico o mínimo de r_C/r_A para el cual este contacto entre catión y anión se establece (Figura 13.1), y este cociente puede ser determinado a partir de consideraciones simplemente geométricas (véase el Problema Resuelto 13.1).

Los números de coordinación y las geometrías de los vecinos más próximos se presentan en la Tabla 13.1 para varios cocientes r_C/r_A . Para cocientes r_C/r_A menores que 0,155, el catión, el cual es muy pequeño, está unido a dos aniones de una forma lineal. Si r_C/r_A tiene un valor entre 0,155 y 0,225, el número de coordinación del catión es 3. Esto significa que cada catión está rodeado por tres aniones en forma de un triángulo equilátero plano, con el catión situado en el centro. El número de coordinación es 4 para r_C/r_A entre 0,225 y 0,414; cada catión está colocado en el centro de un tetraedro, con los aniones en los cuatro vértices. Para r_C/r_A entre 0,414 y 0,732, el catión está en el centro de un octaedro rodeado por seis aniones, uno en cada vértice,

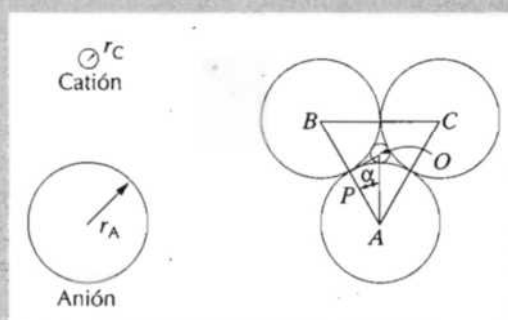
tal como también se muestra en la tabla. El número de coordinación es 8 para r_C/r_A entre 0,732 y 1,0, con aniones en todos los vértices de un cubo y un catión en el centro. Para un cociente de radios mayor que la unidad el número de coordinación es 12. Los números de coordinación más comunes de los materiales cerámicos son 4, 6 y 8. En la Tabla 13.2 se indican los radios iónicos de varios aniones y cationes muy comunes en los materiales cerámicos.

PROBLEMA RESUELTO 13.1

Demostrar que para un número de coordinación 3, el valor mínimo del cociente entre los radios del catión y anión es 0,155.

SOLUCIÓN

Para esta coordinación, el pequeño catión está rodeado de tres aniones para formar un triángulo equilátero tal como se muestra más abajo, el triángulo ABC ; los centros de los cuatro iones son coplanares.



Esto se reduce a un problema trigonométrico plano y sencillo. Si consideramos el triángulo rectángulo APO , se pone de manifiesto que la longitud de los lados están relacionados con los radios de los aniones y de los cationes r_C/r_A como:

$$\overline{AP} = r_A$$

y

$$\overline{AO} = r_A + r_C$$

Además, el cociente de las longitudes de los lados $\overline{AP}/\overline{AO}$ es una función del ángulo α :

$$\frac{\overline{AP}}{\overline{AO}} = \cos \alpha$$

La magnitud de α es 30° , puesto que la línea \overline{AO} bisecta el ángulo de 60° BAC . Por consiguiente,

$$\frac{\overline{AP}}{\overline{AO}} = \frac{r_A}{r_A + r_C} = \cos 30^\circ = \frac{\sqrt{3}}{2}$$

O bien, resolviendo para el cociente de los radios iónicos,

$$\frac{r_C}{r_A} = \frac{1 - \sqrt{3}/2}{\sqrt{3}/2} = 0,155$$

13.2.1 Estructuras cristalinas del tipo AX

Algunos de los materiales cerámicos más comunes son aquellos en los cuales el número de cationes y aniones es el mismo. Estos se refieren a menudo como compuestos AX, donde A indica el catión y X el anión. Existen varias estructuras cristalinas distintas para los compuestos AX; cada una de ellas se describe mediante el nombre de un material común que tiene esta particular estructura.

Estructura del cloruro sódico. Quizás la estructura cristalina más común del tipo AX es la del *cloruro sódico*. El número de coordinación tanto para los cationes como para los aniones es 6, y, por consiguiente, el cociente entre el radio del catión y del anión está comprendido entre 0,414 y 0,732. Una celdilla unidad de esta estructura cristalina (Fig. 13.2) se puede generar a partir de una estructura cúbica centrada en las caras de aniones con los cationes situados uno en el centro del cubo y otro en el centro de los doce lados del cubo. Una estructura cristalina equivalente se forma a partir de una estructura cúbica centrada en las caras formada por cationes. Por consiguiente, la estructura cristalina del cloruro sódico puede ser imaginada como formada por dos redes cúbicas centradas en las caras interpenetrantes, una compuesta de cationes y la otra de aniones. Algunos de los materiales más comunes que tienen esta estructura cristalina son el NaCl, MgO, MnS, LiF, y FeO.

Estructura del cloruro de cesio. La Figura 13.3 muestra una celdilla unidad de la estructura cristalina del *cloruro de cesio* (CsCl); el número de coordinación es 8 para ambos tipos de iones. Los aniones están colocados en cada uno de los vértices del cubo, mientras que el centro del cubo hay un catión. El intercambio de las posiciones de los iones positivos y negativos reproduce la misma estructura. Ésta *no* es una estructura cúbica centrada en el cuerpo puesto que distintos tipos de iones ocupan los puntos de la red.

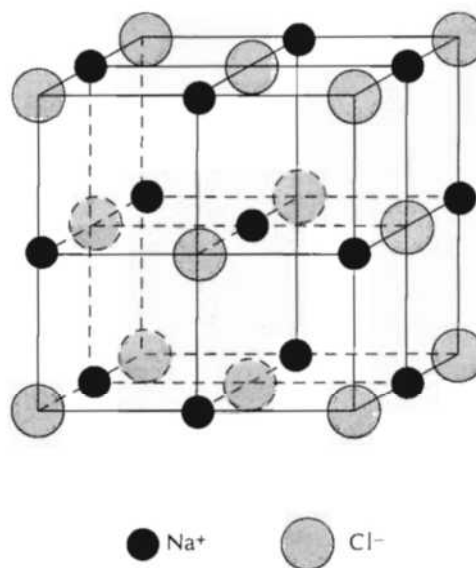


Figura 13.2 Una celdilla unidad de la estructura cristalina del cloruro sódico (NaCl).

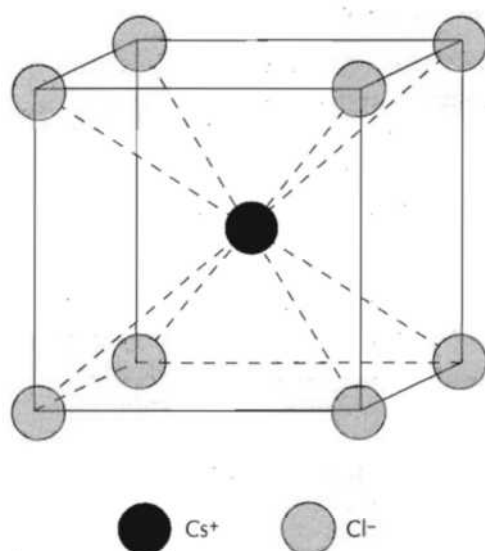


Figura 13.3 Celdilla unidad de la estructura cristalina del cloruro de cesio (CsCl).

Estructura del sulfuro de cinc (blenda). Una tercera estructura AX es una en la cual el número de coordinación es 4; o sea, todos los iones están con coordinación tetraédrica. Se denomina estructura de la *blenda* o de la *esfalerita*, lo cual corresponde al nombre dado al mineral de sulfuro de cinc (ZnS). En la Fig. 13.4 se presenta una celdilla unidad, todos los vértices y posiciones en las caras de la celdilla cúbica están ocupadas por átomos S, mientras que los átomos de Zn llenan el interior en posiciones tetraédricas. Si las posiciones de los átomos de Zn y S son intercambiadas la estructura que resulta es equivalente. A menudo el enlace atómico es en gran parte covalente en los compuestos que exhiben esta estructura cristalina, entre los cuales están ZnS , ZnTe y SiC .

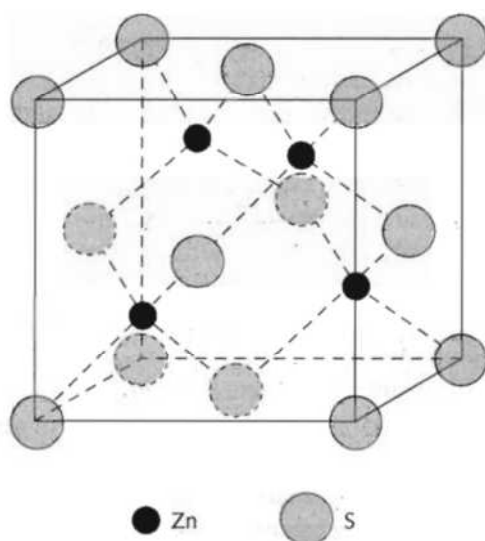


Figura 13.4 Una celdilla unidad de la estructura cristalina de la blenda (ZnS).

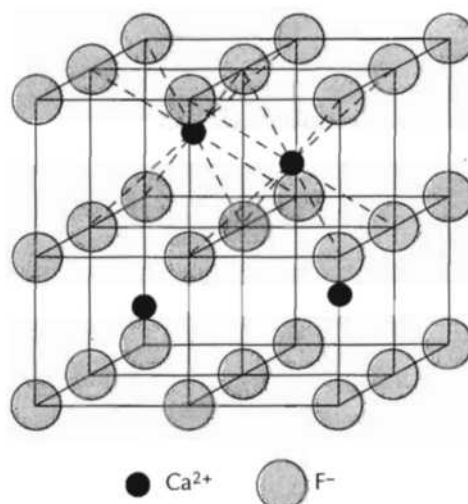


Figura 13.5 Una celdilla unidad de la estructura cristalina de la fluorita (CaF_2).

13.2.2 Estructuras cristalinas del tipo A_mX_p .

Si las cargas de los cationes y de los aniones no son iguales, entonces puede existir un compuesto con la fórmula química A_mX_p donde m y/o p son diferentes de 1. Un ejemplo podría ser AX_2 , la cual es la estructura cristalina de la *fluorita* (CaF_2). El cociente de radios iónicos r_C/r_A para el CaF_2 es alrededor de 0,8, lo cual, según la Tabla 13.1, corresponde a un número de coordinación de 8. Los iones de calcio están colocados en los centros de los cubos, con iones fluoruro en los vértices. La fórmula química muestra que el número de iones Ca^{2+} es igual a la mitad de los iones F^- , por consiguiente la estructura cristalina es similar a la del CsCl (Fig. 13.3) excepto que sólo la mitad de los centros de los cubos están ocupados por iones Ca^{2+} . Una celdilla unidad está formada por ocho cubos, tal como se indica en la Figura 13.5. Otros compuestos que tienen esta estructura cristalina incluyen a UO_2 , PuO_2 y ThO_2 .

13.2.3 Estructuras cristalinas del tipo $A_mB_nX_p$

También es posible para los compuestos cerámicos el tener más de un tipo de catión; para dos tipos de cationes (representados por A y B), su fórmula química puede representarse por $A_mB_nX_p$. El titanato de bario (BaTiO_3) pertenece a este grupo por tener los cationes Ba^{2+} y Ti^{4+} . Este material tiene la *estructura cristalina de la perovskita* y también interesantes propiedades mecánicas que se discutirán más adelante. A temperaturas superiores a 120°C , la estructura cristalina es cúbica. Una celdilla unidad de esta estructura se muestra en la Figura 13.6; los iones Ba^{2+} están situados en los ocho vértices del cubo y un ion Ti^{4+} está en el centro, con los iones O^{2-} localizados en el centro de cada una de las seis caras.

En la Tabla 13.3 se resumen las estructuras cristalinas del cloruro sódico, el cloruro de cesio, la blenda, la fluorita y la perovskita en términos de los cocientes entre los radios iónicos y el número de coordinación, dándose también ejemplos de cada una de ellas. En todo caso, hay que tener presente que pueden también existir muchas otras estructuras cristalinas.

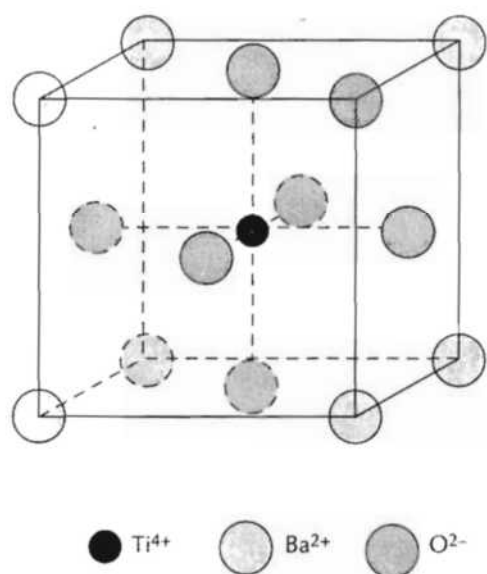


Figura 13.6 Una celdilla unidad de la estructura cristalina de la perovskita

Tabla 13.3 Resumen de las estructuras cristalinas más comunes de los materiales cerámicos

| Nombre de la estructura | Tipo de estructura | Empaquetamiento aniónico | Números de coordinación | | Ejemplos |
|-------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|-------|--|
| | | | Catión | Anión | |
| Cloruro sódico | AX | FCC | 6 | 6 | NaCl, MgO, FeO |
| Cloruro de cesio | AX | Cúbica simple | 8 | 8 | CsCl |
| Blenda (esfalerita) | AX | FCC | 4 | 4 | ZnS, SiC |
| Fluorita | AX_2 | Cúbica simple | 8 | 4 | CaF_2 , UO_2 , ThO_2 |
| Perovskita | ABX_3 | FCC | 12(A) 6(B) | 6 | BaTiO_3 , SrZrO_3 , SrSnO_3 |
| Espinela | AB_2X_4 | FCC | 4(A) 6(B) | 4 | MgAl_2O_4 , FeAl_2O_4 |

Fuente. W. D. Kingery, H. K. Bowen, y D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition. Copyright © 1976 John Wiley & Sons, New York. Reproducido con permiso de John Wiley & Sons Inc.

13.2.4 Estructuras cristalinas a partir de aniones empaquetados de forma compacta

Recordemos (Sección 3.11) que en el caso de los metales el apilamiento de planos compactos de átomos genera las estructuras cristalinas FCC y HC. Análogamente, algunas estructuras cristalinas cerámicas pueden considerarse en términos de planos compactos de iones, o bien mediante celdillas

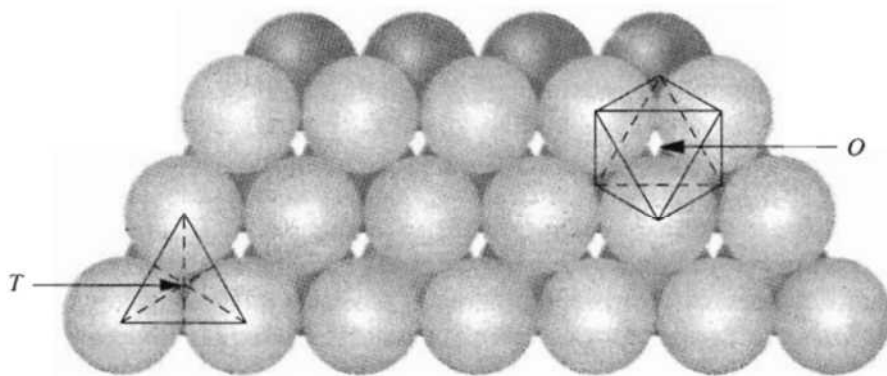
unidad. Es frecuente que los planos compactos estén formados por aniones grandes. Puesto que estos planos están apilados uno sobre otro, se pueden crear entre ellos pequeños huecos intersticiales en los cuales pueden colocarse los cationes.

Estas posiciones intersticiales son de dos tipos distintos, tal como se ilustra en la Figura 13.7. Cuatro átomos (tres en un plano, y sólo uno en el plano adyacente) rodean a un hueco, denominado *T* en la figura; éste se denomina **posición tetraédrica** puesto que si se trazan líneas rectas desde los centros de las esferas circundantes se forma un tetraedro. El otro tipo de hueco se representa por *O* en la Figura 13.7, y está rodeado por seis esferas, tres en cada uno de los dos planos. Puesto que al unir los centros de las esferas se produce un octaedro, este hueco se denomina **posición octaédrica**. Por consiguiente, los números de coordinación de los cationes que llenan las posiciones tetraédricas y octaédricas son 4 y 6, respectivamente. Además, para cada una de estas esferas de aniones, existe una posición octaédrica y dos posiciones tetraédricas.

Las estructuras cristalinas de materiales cerámicos de este tipo dependen de dos factores: (1) el apilamiento de capas compactas de aniones (tanto las distribuciones FCC como HC son posibles, las cuales corresponden a las secuencias *ABCABC...* y *ABABAB...*, respectivamente), y (2) la manera como los lugares intersticiales son llenados con cationes. Por ejemplo, consideremos la estructura del cloruro sódico analizada anteriormente. La celdilla unidad tiene simetría cúbica, y cada catión (ion Na^+) tiene 6 iones Cl^- como vecinos más próximos, tal como puede comprobarse en la Figura 13.2. O sea, el ion Na^+ en el centro tiene como vecinos más próximos los seis iones Cl^- que están en los centros de cada una de las caras del cubo. La estructura cristalina, al tener simetría cúbica, puede ser considerada en términos de una distribución FCC de planos compactos de aniones, siendo todos los planos del tipo {111}. Los cationes se colocan en las posiciones octaédricas para tener a su alrededor 6 aniones. Además, todas las posiciones octaédricas están llenas, ya que existe una posición octaédrica por anión y el cociente entre aniones y cationes es 1:1. Para esta estructura cristalina, la relación entre la celdilla unidad y el apilamiento de planos se ilustra en la Figura 13.8.

Otras estructuras cristalinas de los materiales cerámicos, aunque no todas, pueden ser tratadas de forma similar; esto incluye a las estructuras de la

Figura 13.7 Apilamiento de un plano de esferas compactas (aniones) sobre otro; las posiciones tetraédricas y octaédricas entre los planos se designan por *T* y *O*, respectivamente. (W. G. Moffatt, G. W. Pearsall, y J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol 1, *Structure*. Copyright © 1964 John Wiley & Sons, New York. Reproducido con permiso de John Wiley & Sons Inc.)



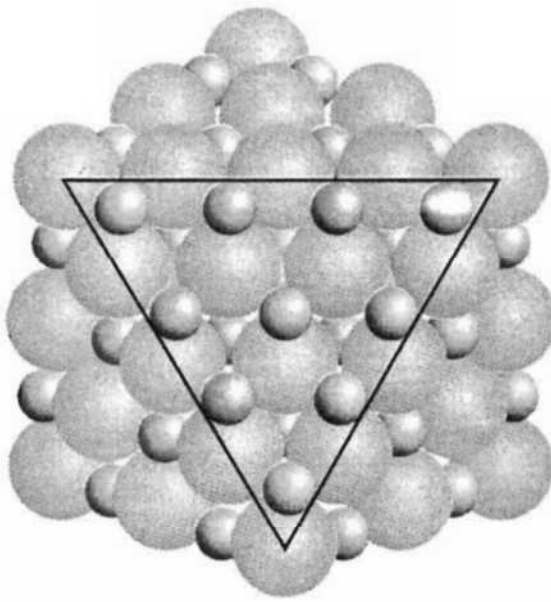


Figura 13.8 Sección de la estructura cristalina del cloruro sódico de la cual se ha eliminado la región de un vértice. El plano de aniones que queda expuesto (esferas claras dentro del triángulo) es un plano del tipo {111}; los cationes (esferas oscuras) ocupan las posiciones intersticiales octaédricas.

blenda y de la perouskita. La *estructura de la espinela* es una del tipo $A_m B_n X_p$, que es la que adopta el aluminato de magnesio, espinela ($MgAl_2O_4$). En esta estructura, los iones O^{2-} forman una red FCC, mientras que los iones Mg^{2+} llenan huecos tetraédricos y los Al^{3+} se colocan en los huecos octaédricos. Las cerámicas magnéticas, ferritas, tienen una estructura cristalina que es una ligera variante de esta estructura de la espinela; las características magnéticas están fuertemente afectadas por la ocupación de las posiciones tetraédricas y octaédricas (véase Sección 21.5).

PROBLEMA RESUELTO 13.2

Sobre la base de los radios iónicos, ¿qué estructura podría predecir para el FeO ?

SOLUCIÓN

Primero notemos que el FeO es un compuesto del tipo AX. En segundo lugar, determinemos el cociente entre los radios del catión y del anión, el cual a partir de la Tabla 13.2 viene dado por:

$$\frac{r_{Fe^{2+}}}{r_{O^{2-}}} = \frac{0,077\text{nm}}{0,140\text{nm}} = 0,550$$

Este valor está comprendido entre 0,414 y 0,732; por consiguiente, según la Tabla 13.1 el número de coordinación del ion Fe^{2+} es 6; éste también es el número de coordinación del O^{2-} , puesto que existe el mismo número de cationes y aniones. La estructura cristalina que se puede predecir es la del cloruro sódico, la cual es la estructura AX con un número de coordinación igual a 6, tal como se indica en la Tabla 13.3.

13.2.5 Cálculos de la densidad de las cerámicas

Es posible calcular la densidad teórica de un material cerámico cristalino a partir de los datos de la celdilla unidad de una forma similar a la descrita en la Sección 3.5 para los metales. En este caso la densidad ρ puede determinarse utilizando una forma modificada de la Ecuación 3.5, de la forma siguiente:

$$\rho = \frac{n' (\Sigma A_C + \Sigma A_A)}{V_C N_A} \quad (13.1)$$

donde

n' = número de unidades de fórmula¹ en la celdilla unidad

ΣA_C = la suma de los pesos atómicos de todos los cationes en la unidad de fórmula

ΣA_A = la suma de los pesos atómicos de todos los aniones en la unidad de fórmula

V_C = volumen de la celdilla unidad

N_A = número de Avogadro, $6,023 \times 10^{23}$ unidades de fórmula/mol

PROBLEMA RESUELTO 13.3

En base a la estructura cristalina, calcular la densidad teórica del cloruro sódico. ¿Cuál es la diferencia con la densidad experimental?

SOLUCIÓN

La densidad puede determinarse mediante la Ecuación 13.1, donde n' , el número de unidades de NaCl por celdilla unidad, es igual a 4 porque tanto los iones de sodio como de cloro forman redes FCC. Además,

$$\Sigma A_C = A_{Na} = 22,99 \text{ g/mol}$$

$$\Sigma A_A = A_{Cl} = 35,45 \text{ g/mol}$$

Puesto que la celdilla unidad es cúbica, $V_C = a^3$, siendo a la arista del cubo celdilla unidad. Para la cara del cubo celdilla unidad que se muestra en la Figura adjunta se tiene,

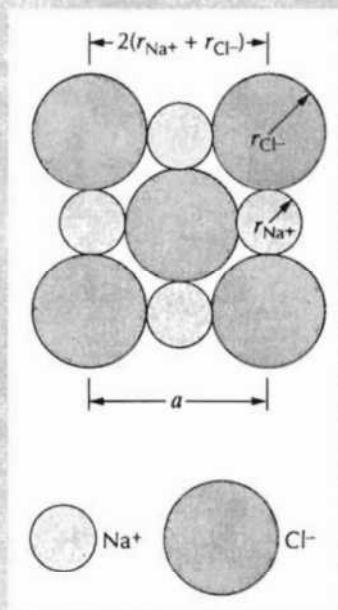
$$a = 2r_{Na^+} + 2r_{Cl^-}$$

siendo r_{Na^+} y r_{Cl^-} los radios iónicos del sodio el cloro, los cuales según la Tabla 13.2 son iguales a 0,102 y 0,181 nm, respectivamente.

Por tanto,

$$V_C = a^3 = (2r_{Na^+} + 2r_{Cl^-})^3$$

¹ "Unidades de fórmula": todos los iones que están incluidos en la fórmula química unidad. Por ejemplo, en el caso del BaTiO₃, una unidad de fórmula consiste en un ion de bario, un ion de titanio y tres iones de oxígeno.



Finalmente,

$$\rho = \frac{n' (A_{\text{Na}} + A_{\text{Cl}})}{(2r_{\text{Na}^+} + 2r_{\text{Cl}^-})^3 N_A}$$

$$= \frac{4 (22,99 + 35,45)}{[2 (0,102 \times 10^{-7}) + 2 (0,181 \times 10^{-7})]^3 (6,023 \times 10^{23})}$$

$$= 2,14 \text{ g/cm}^3$$

Este valor está próximo al valor experimental de $2,16 \text{ g/cm}^3$.

13.3 CERÁMICAS FORMADAS POR SILICATOS

Los silicatos son materiales compuestos principalmente por silicio y oxígeno, los dos elementos más abundantes en la corteza terrestre; por consiguiente, la mayor parte de suelos, rocas, arcillas y arenas son clasificados como silicatos. En lugar de caracterizar las estructuras cristalinas de estos materiales en términos de celdillas unidad, es más conveniente utilizar varias combinaciones de tetraedros de SiO_4^{4-} (Figura 13.9). Cada átomo de silicio está unido a cuatro átomos de oxígeno, los cuales están situados en los vértices del tetraedro; el átomo de silicio está colocado en el centro. Puesto que ésta es la unidad básica de los silicatos, frecuentemente se considera una entidad cargada negativamente.

A menudo los silicatos no son considerados iónicos puesto que tienen un significativo carácter covalente en los enlaces Si-O, los cuales son direccionales y relativamente fuertes. Independientemente del carácter del enlace Si-O, existe una carga -4 asociada con cada tetraedro de SiO_4^{4-} , puesto que cada uno de los cuatro átomos de oxígeno requiere un electrón extra para alcanzar una estructura electrónica estable. Las varias estructuras de los silicatos se originan a partir de las distintas maneras en que las unidades de SiO_4^{4-} pueden combinarse en distribuciones de una, dos o tres dimensiones.

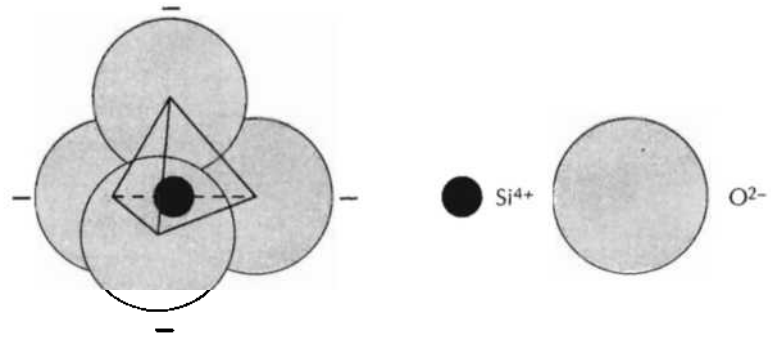


Figura 13.9 Un tetraedro silicio-oxígeno SiO_4^{4-}

13.3.1 Sílice

Químicamente, el silicato más sencillo es el dióxido de silicio, o sílice (SiO_2). Estructuralmente, es una red tridimensional que se genera cuando todos los átomos de oxígeno de cada tetraedro son compartidos con tetraedros adyacentes. Por consiguiente, el material es eléctricamente neutro y todos los átomos tienen estructuras electrónicas estables. En estas circunstancias, la relación entre los átomos de Si y O es 1:2, tal como está indicado por la fórmula química.

Si todos los tetraedros se colocan de una forma regular y ordenada, se forma una estructura cristalina. Existen tres formas cristalinas polimórficas primarias de la sílice: cuarzo, cristobalita (Figura 13.10) y tridimita. Sus estructuras son relativamente complicadas, y comparativamente abiertas; o sea, los átomos no están empaquetados al máximo. Como consecuencia, estas sílices cristalinas tienen densidades relativamente bajas; por ejemplo, a temperatura ambiente, el cuarzo tiene una densidad de sólo $2,65 \text{ g/cm}^3$. La resistencia del enlace Si-O se refleja en una temperatura de fusión relativamente alta, 1710°C .

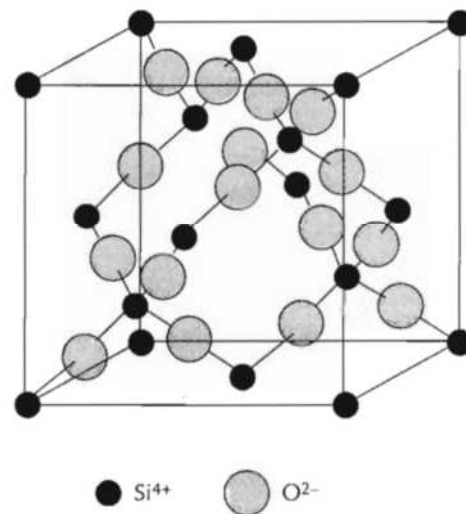
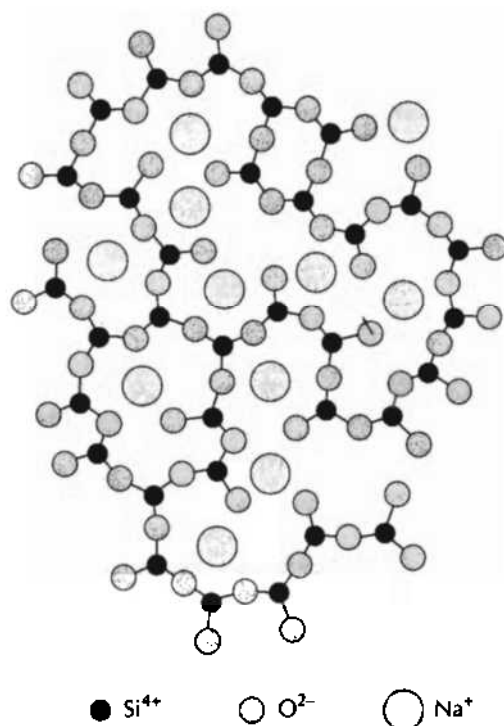


Figura 13.10 Distribución de los átomos de silicio y oxígeno en una celda unidad de cristobalita, un polimorfo del SiO_2 .



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA



Sede Administrativa

DEPARTAMENTO DE BIBLIOTECAS
Biblioteca Facultad de Minas

Figura 13.11 Representación esquemática de las posiciones de los iones en un vidrio de silicato con sosa.

13.3.2 Vidrios de sílice

La sílice puede también existir como sólido no cristalino o vidrio, con un alto grado de distribución atómica al azar, lo cual es característico del estado líquido; este material se denomina *sílice fundida*, o bien *sílice vítrea*. De la misma manera que en la sílice cristalina, el tetraedro SiO_4^{4-} es la unidad básica; más allá de esta estructura existe un desorden considerable. Las estructuras de la sílice cristalina y de la sílice no cristalina se comparan esquemáticamente en la Figura 3.21. Otros óxidos (p. ej., B_2O_3 y GeO_2) también pueden formar estructuras vítreas, porque la cristalización ocurre con alguna dificultad al enfriarse a partir del líquido.

Los vidrios inorgánicos más comunes, que son los utilizados como recipientes, en ventanas y otras aplicaciones, son vidrios de sílice a los cuales se les ha añadido otros óxidos, tales como CaO y Na_2O . Los cationes de estos óxidos (Na^+ , Ca^{2+}) encajan en la distribución y la modifican hasta el punto de que la formación de una estructura vítrea es más probable que una cristalina. La Figura 13.11 es una representación esquemática de la estructura de un silicato vítreo de sosa.

13.3.3 Silicatos

En los silicatos, uno, dos, o tres de los átomos de oxígeno del tetraedro SiO_4^{4-} son compartidos por otros tetraedros para formar estructuras más complejas. Algunas de éstas, representadas en la Figura 13.12, tienen fórmulas SiO_4^{4-} , $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, $\text{Si}_3\text{O}_8^{6-}$, y así sucesivamente; estructuras de una sola cadena también son posibles, tal como se muestra en la Figura 13.12e. Los cationes cargados positivamente, tales como Ca^{2+} , Mg^{2+} y Al^{3+} , desempeñan dos fun-

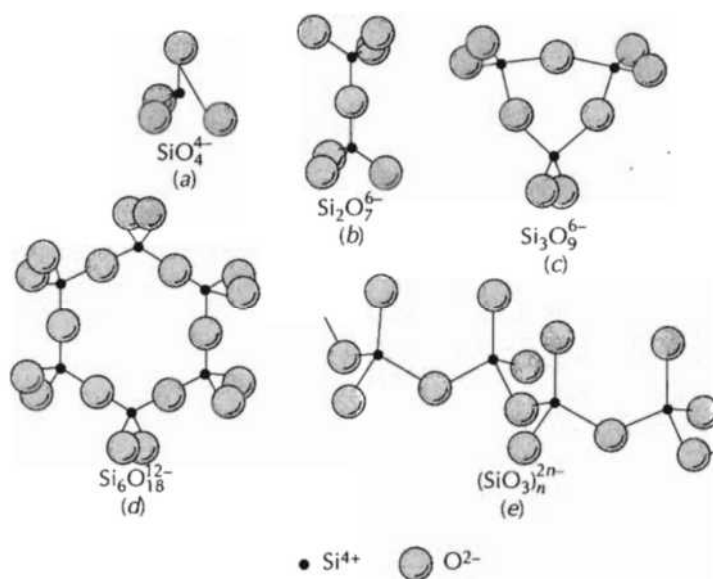


Figura 13.12 Cinco estructuras de los iones en los silicatos formados a partir de tetraedros SiO_4^{4-} .

ciones. En primer lugar, compensan las cargas negativas de las unidades SiO_4^{4-} de manera que se alcance la neutralidad de la carga; en segundo lugar, estos cationes sirven de enlace iónico entre los tetraedros SiO_4^{4-} .

Silicatos simples. De estos silicatos, los más sencillos desde el punto de vista estructural son los que tienen tetraedros aislados (Figura 13.12a). Por ejemplo, la forsterita (Mg_2SiO_4) tiene el equivalente a dos iones Mg^{2+} asociados con cada tetraedro de tal manera que cada ion Mg^{2+} tiene seis oxígenos como vecinos más próximos.

El ion $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ se forma cuando dos tetraedros comparten un átomo de oxígeno común (Figura 13.12b). La "akermanita" ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$) es un mineral que tiene el equivalente de dos iones Ca^{2+} y uno Mg^{+2} enlazados a cada unidad de $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$.

Silicatos laminares. Una estructura bidimensional en forma de capas o láminas también puede producirse compartiendo tres iones de oxígeno en cada uno de los tetraedros (Figura 13.13); en esta estructura la fórmula unidad que se repite se puede representar por $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$. La carga negativa neta está asociada con los átomos de oxígeno no enlazados, los cuales están en la dirección perpendicular al plano de la página. La neutralidad de la carga eléctrica se alcanza usualmente por medio de la estructura de una segunda lámina que tiene un número de cationes en exceso, los cuales se enlazan a estos átomos de oxígeno no saturados de la capa de Si_2O_5 . Los materiales resultantes se denominan silicatos laminares, y su estructura básica es característica de las arcillas y otros minerales.

Uno de los minerales de arcilla más comunes, la caolinita, tiene una estructura de silicato laminar relativamente sencilla ya que está formada por dos capas. La fórmula de la arcilla caolinita es $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$, en la cual la capa tetraédrica de sílice, representada por $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$, está neutralizada eléctricamente por una capa adyacente de $(\text{Al}_2(\text{OH})_4)^{2+}$. Una capa de esta estructura se muestra en la Figura 13.14, la cual se muestra en una vista de-

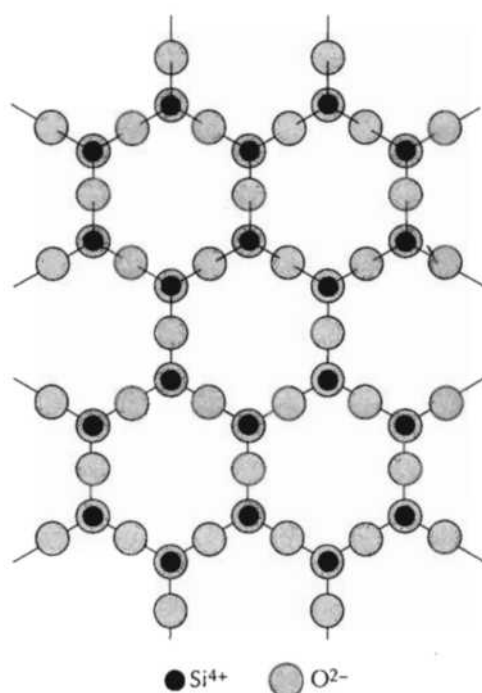


Figura 13.13 Representación esquemática de la estructura bidimensional de láminas de silicatos con una fórmula unidad que se repite del tipo $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$.

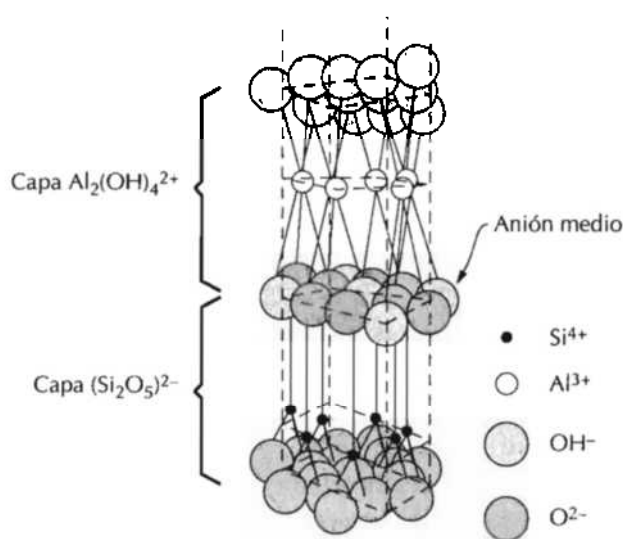


Figura 13.14 Estructura de la arcilla caolinita. (Adaptado de W. E. Hauth, "Crystal Chemistry of Ceramics", *American Ceramic Society Bulletin*, Vol. 30, No. 4, 1951, p. 140.)

sarrollada en la dirección vertical para mostrar con una mejor perspectiva las posiciones de los iones; las dos capas distintas se muestran en la figura. El plano medio de aniones está formado por iones O^{2-} que provienen de la capa $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$, así como por iones OH^- que son parte de la capa de $\text{Al}_2(\text{OH})_4^{2+}$. Mientras el enlace entre estas dos capas es fuerte y de carácter intermedio entre iónico y covalente, las otras capas adyacentes están sólo ligeramente enlazadas unas a otras mediante fuerzas de van der Waals.

Un cristal de caolinita está formado por una serie de estas capas dobles o láminas, apiladas paralelamente unas a otras, lo cual forma placas planas de tamaño menor que $1\ \mu\text{m}$ en diámetro y casi hexagonales. En la página 387 se puede ver una micrografía de cristales de caolinita, obtenida mediante microscopía electrónica, que muestra las placas de cristales hexagonales algunas de las cuales están apiladas sobre otras.

Estas estructuras de silicatos laminares no están restringidas a la caolinita; otros minerales que también están en este grupo son el talco $[\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2]$ y las micas [p.ej., la moscovita, $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$], las cuales son importantes materias primas para fabricar cerámicas. Tal como puede deducirse a partir de las fórmulas químicas, las estructuras de algunos silicatos son de las más complejas dentro de los materiales inorgánicos.

13.4 CARBONO

El carbono es un elemento que existe en varias formas polimórficas, así como en estado amorfo. Este grupo de materiales no cae dentro de ninguna de las clases tradicionales en que se clasifican los materiales: metales, cerámicas y polímeros. Sin embargo, se ha decidido discutir estos materiales en este capítulo porque el grafito, una de las formas polimórficas, se clasifica a veces como una cerámica, y también porque la estructura cristalina del diamante, otro polimorfo, es similar a la de la blenda, discutida en la Sección 13.2. El tratamiento de los materiales de carbono se centrará en las estructuras y características del grafito, el diamante y los fullerenos, y también sobre sus aplicaciones actuales y potenciales.

13.4.1 Diamante

El diamante es un polimorfo metaestable de carbono a temperatura ambiente y a presión atmosférica. Su estructura cristalina es una variante de la blenda, en la cual los átomos de carbono ocupan todas las posiciones (tanto las del Zn como las del S), tal como se ilustra en la celdilla unidad mostrada en la Figura 13.15. Así, cada átomo de carbono está unido con otros cuatro átomos de carbono y estos enlaces son totalmente covalentes. Ésta se denomina la *estructura cristalina cúbica del diamante*, la cual también se encuentra en otros elementos del Grupo IVA de la tabla periódica (p.ej., germanio, silicio y estaño gris por debajo de $13\ ^\circ\text{C}$).

Las propiedades físicas del diamante hacen que sea un material muy atractivo. Es extremadamente duro (el material más duro conocido) y tiene muy baja conductividad eléctrica; estas características se deben a su estructura cristalina y al fuerte enlace covalente. También tiene una alta conductividad térmica, lo cual no es usual en un material no metálico. El diamante es un material transparente en la región visible e infrarroja del espectro electromagnético y tiene un alto índice de refracción. Los monocristales relativamente grandes de diamante se utilizan como piedras preciosas. Industrialmente, los diamantes son utilizados para desbastar y cortar otros materiales más blandos (Sección 14.14). Desde mediados de los años cincuenta se han desarrollado técnicas para producir diamantes sintéticos, las cuales han sido mejoradas hasta tal punto que hoy una gran proporción de los diamantes de calidad industrial son sintéticos.

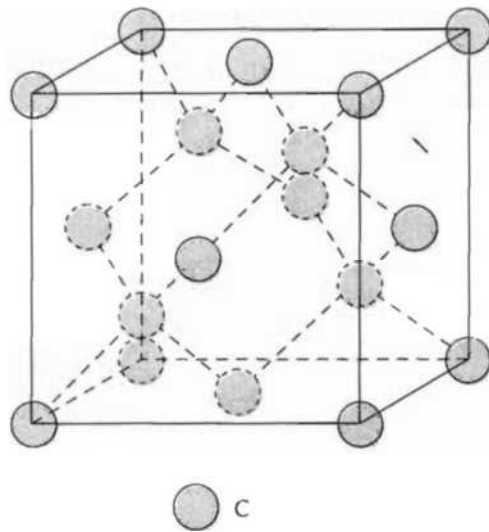


Figura 13.15 Celdilla unidad de la estructura cúbica del diamante.

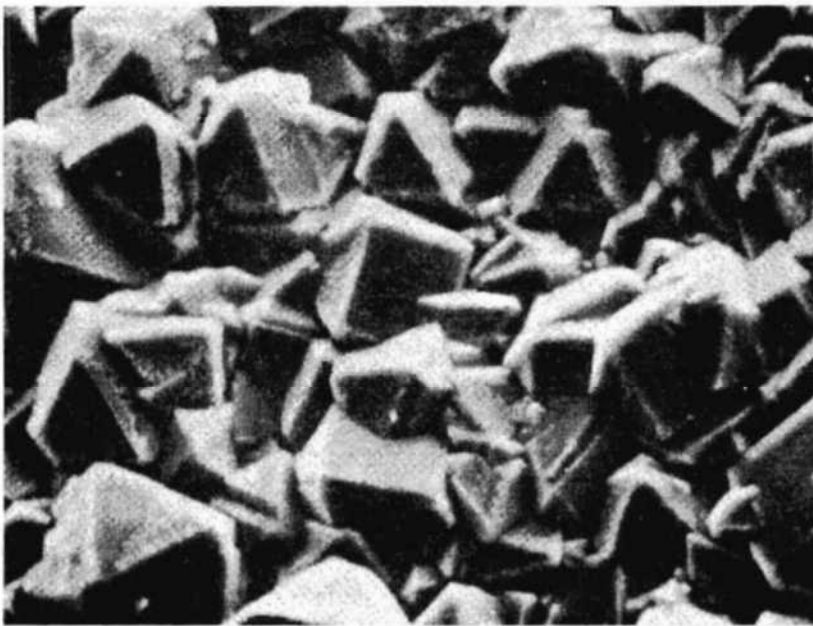


Figura 13.16 Micrografía obtenida por microscopía electrónica de barrido de una película delgada de diamante en la cual se muestran numerosos microcristales con muchas facetas. $\times 1000$. (Fotografía cortesía de Norton Company.)

En los últimos años, se ha producido diamante en forma de capa delgada. Las técnicas de crecimiento de películas se basan en reacciones químicas en fase de vapor y deposición de la película. Los máximos espesores son del orden del milímetro. Además, ninguna de las películas producidas tiene la estructura cristalina regular de largo alcance del diamante natural. El diamante es policristalino y está formado por granos muy pequeños y/o granos relativamente grandes; también puede estar presente carbono amorfo y grafito. Una micrografía tomada con el microscopio electrónico de barrido de la superficie de una película de diamante se muestra en la Figura 13.16. Las propiedades mecánicas, eléctricas y ópticas de las películas de diamante

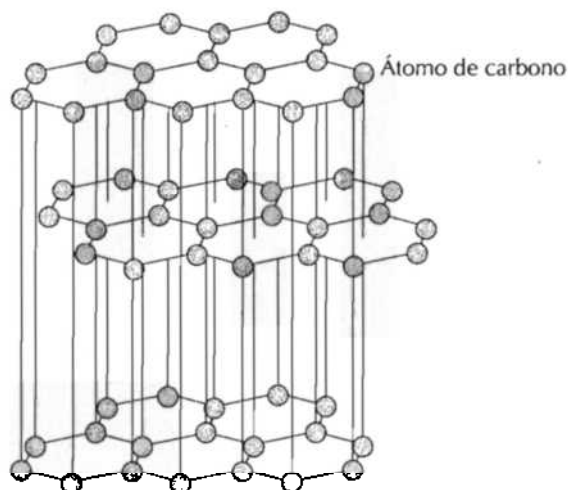


Figura 13.17 Estructura del grafito.

se aproximan a las del diamante monolítico. Las propiedades deseables de estos materiales han sido y continuarán siendo explotadas para crear nuevos y mejores productos. Por ejemplo, las superficies de brocas, troqueles, superficies de cojinetes, cuchillos, y otras herramientas se recubren con películas de diamante para aumentar su dureza superficial; algunas lentes y radomos han sido reforzados mientras permanecen transparentes mediante la aplicación de recubrimientos de diamante, etc. Las aplicaciones potenciales de estas películas incluyen aplicaciones a superficies de componentes de máquinas tales como engranajes, cojinetes, cabezales de grabación y discos, así como sustratos para dispositivos semiconductores.

13.4.2 Grafito

El grafito es otro polimorfo del carbono; tiene una estructura cristalina (Figura 13.17) bien distinta de la del diamante y es también más estable que el diamante a temperatura y presión ambiente. La estructura del grafito está compuesta por capas de átomos de carbono dispuestos hexagonalmente; dentro de las capas, cada átomo de carbono está unido a tres átomos coplanares por enlaces covalentes. El cuarto electrón de enlace participa en enlaces de tipo de van der Waals entre las capas. Como consecuencia de estos enlaces interplanares débiles, la separación interplanar es fácil lo cual origina las excelentes propiedades lubricantes del grafito. También la conductividad eléctrica es relativamente alta en las direcciones cristalinas paralelas a las láminas hexagonales.

Otras propiedades destacables del grafito son: alta resistencia y buena estabilidad química a temperaturas elevadas y en atmósferas no oxidantes, alta conductividad térmica, bajo coeficiente de dilatación térmica y alta resistencia al choque térmico, alta adsorción de gases y fácil mecanización. El grafito se utiliza en elementos calefactores de hornos eléctricos, como electrodo para soldadura por arco, en crisoles metalúrgicos, en moldes para aleaciones metálicas y cerámicas, como refractario y aislador a alta temperatura, toberas de cohetes, reactores químicos, contactos eléctricos, resistencias, electrodos para baterías y dispositivos de purificación de aire.

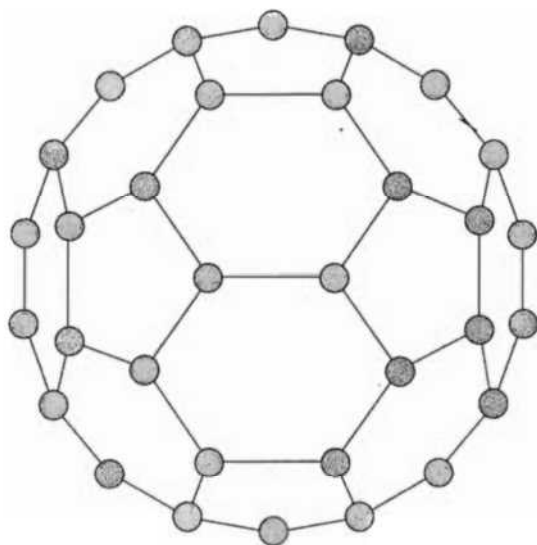


Figura 13.18 Estructura de una molécula de C_{60} .

13.4.3 Fullerenos

Otra forma polimórfica del carbono fue descubierta en 1985. Existe en forma molecular, y consiste en una red esférica de 60 átomos de carbono; una molécula sencilla se indica por C_{60} . Cada molécula está compuesta por grupos de átomos de carbono que están enlazados uno junto a otro para formar configuraciones geométricas de hexágonos (6 átomos de carbono) y pentágonos (cinco átomos de carbono). Una molécula de este tipo se muestra en la Figura 13.18, y posee 20 hexágonos y 12 pentágonos, los cuales están colocados de tal manera que no hay dos pentágonos que compartan un mismo lado; la superficie molecular exhibe la simetría de un balón de fútbol. El material formado por moléculas de C_{60} es conocido por el nombre *buckminsterfullereno*, en honor a R. Buckminster Fuller, inventor de la cúpula geodésica; cada C_{60} es simplemente una réplica de tal cúpula, la cual a menudo se llama "buckybola" de forma abreviada. El término fullereno se utiliza para referirse a la clase de materiales que están compuestos por este tipo de moléculas.

El diamante y el grafito se denominan *sólidos reticulares* porque todos los átomos de carbono forman enlaces primarios con átomos adyacentes a través de todo el sólido. Por el contrario, los átomos de carbono en el buckminsterfullereno se unen unos a otros para formar las moléculas esféricas. En el estado sólido, las unidades C_{60} forman una estructura cristalina y se empaquetan formando una red FCC (Fig.13.19) con una celdilla unidad de 1,41 nm de lado. Cada molécula en el buckminsterfullereno se comporta como un átomo individual; además a temperatura ambiente las moléculas de C_{60} giran al azar a una velocidad de 10^8 vueltas por segundo. También asociada con cada molécula en la estructura FCC existen dos posiciones tetraédricas y una octaédrica (Figura 13.7). El material sólido puro y cristalino tiene una densidad baja ($1,65 \text{ g/cm}^3$), es relativamente blando y es un aislante eléctrico (conductividad eléctrica menor que $10^{-7} [\Omega\text{-m}]^{-1}$).

Actualmente los fullerenos con mayor interés tecnológico son aquellos que contienen impurezas de metales alcalinos, específicamente potasio.

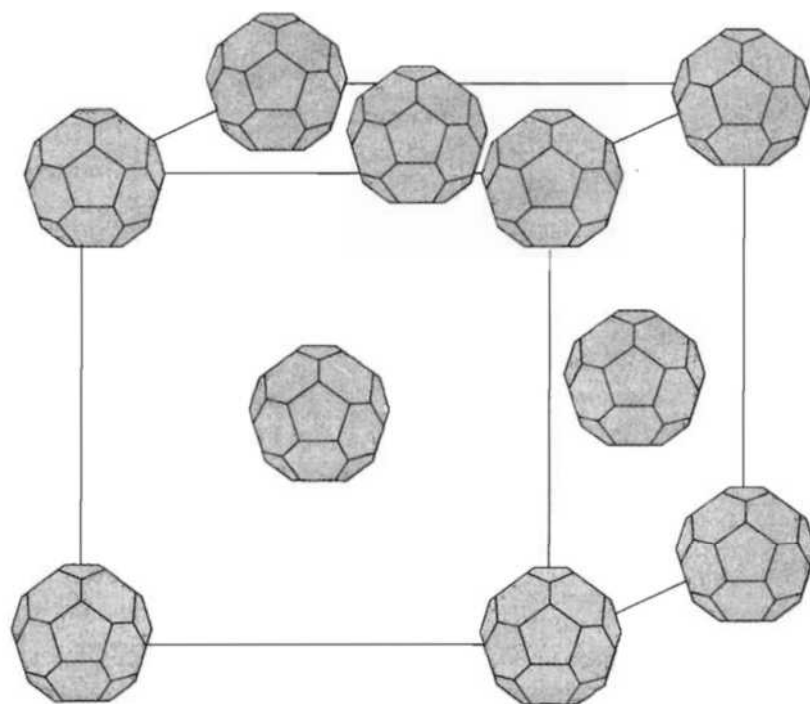


Figura 13.19 Celdilla unidad de un "buckminsterfullereno" formado por una distribución centrada en las caras de moléculas C_{60} .

Cuando se añade potasio en un porcentaje de 3 iones K^+ por molécula de C_{60} , el material resultante (K_3C_{60}) tiene una alta conductividad eléctrica y posee las características de un metal. En cuanto a la estructura cristalina, los iones K^+ ocupan todas las posiciones intersticiales tetraédricas y octaédricas en la estructura cristalina FCC; por tanto, podemos considerar que el K_3C_{60} es un metal molecular, el primero que ha sido descubierto. Además, este material se comporta como un superconductor a 18 K; otras sales similares han sido preparadas con temperaturas críticas más altas, y se espera que estos materiales puedan llegar a ser superconductores importantes desde el punto de vista tecnológico.

Materiales fullerenos semiconductores han sido producidos con átomos de impurezas en el centro de la molécula de C_{60} . Con un mayor desarrollo se espera que esta tecnología de semiconductores pueda afinarse hasta el punto de que estos materiales sean incorporados a los dispositivos electrónicos.

13.5 IMPERFECCIONES DE LAS CERÁMICAS

13.5.1 Defectos atómicos puntuales

En los compuestos cerámicos pueden existir defectos atómicos que involucran a los átomos disolventes. Tal como ocurre en los metales, pueden existir tanto vacantes iónicas como iones intersticiales; sin embargo, puesto que los materiales cerámicos contienen iones de dos tipos, pueden existir defectos con cada tipo de iones. Por ejemplo, en el NaCl pueden existir átomos intersticiales y vacantes de Na y átomos intersticiales y vacantes de Cl. Es muy

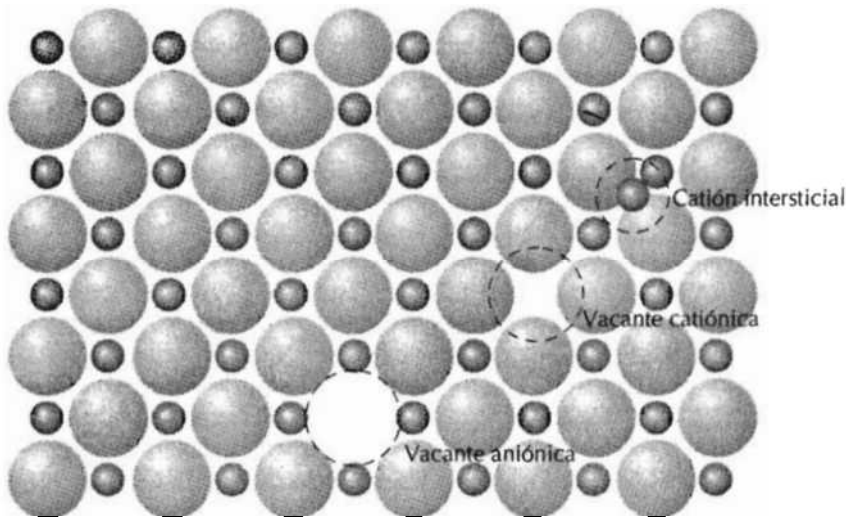


Figura 13.20 Representaciones esquemáticas de vacantes de aniones y cationes y un catión intersticial. (W. G. Moffatt, G. W. Pearsall, y J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol I, *Structure*, p. 78. Copyright © 1964 John Wiley & Sons, New York. Reproducido con permiso de John Wiley & Sons Inc.)

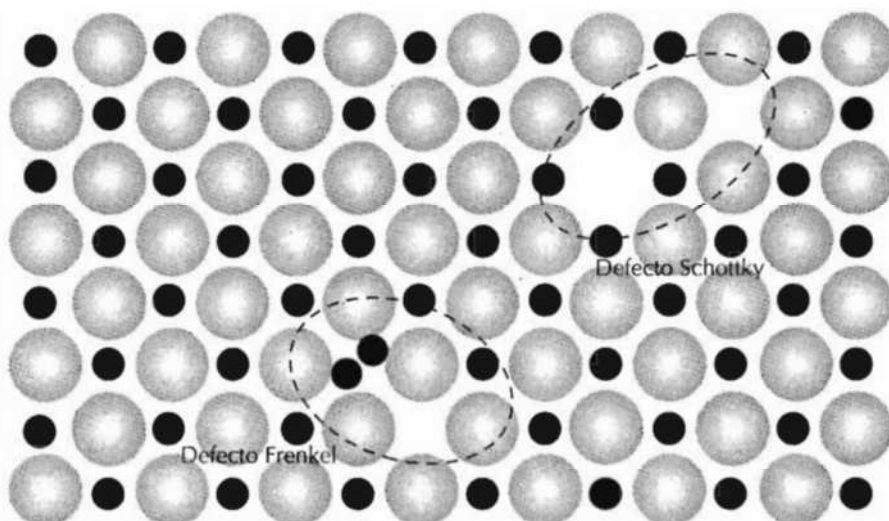
improbable que existan concentraciones apreciables de aniones intersticiales. El anión es relativamente grande y para que quepa en una posición intersticial, deben originarse deformaciones importantes en los iones vecinos. En la Figura 13.20 se muestran vacantes de aniones y de cationes y un catión intersticial.

La expresión **estructura de defectos** se utiliza a menudo para designar los tipos y concentraciones de defectos atómicos en las cerámicas. Puesto que los átomos existen como iones cargados, cuando se considera la estructura de defectos ésta debe cumplir las condiciones de electroneutralidad. **Electroneutralidad** es el estado que existe cuando hay el mismo número de cargas iónicas positivas y negativas. Por consiguiente, los defectos en las cerámicas no ocurren de forma aislada. Un tipo de defectos está formado por una vacante catiónica y un catión intersticial. Esto se denomina un **defecto Frenkel** (Figura 13.21). Puede ser imaginado como formado por un catión que abandona su posición normal y se mueve a una posición intersticial. No se produce cambio en la carga porque el catión mantiene su misma carga positiva en la posición intersticial.

Otro tipo de defecto encontrado en materiales AX es un par vacante catiónica–vacante aniónica conocido como **defecto Schottky**, también esquemáticamente representado en la Figura 13.21. Este defecto debe visualizarse como el creado por la eliminación de un catión y un anión desde el interior del cristal y colocando a ambos en una superficie externa. Puesto que los aniones y los cationes tienen la misma carga, y puesto que para cada vacante aniónica existe una vacante catiónica, la neutralidad de la carga del cristal puede mantenerse.

El cociente entre cationes y aniones no se altera por la formación de defectos Frenkel o Schottky. Si no existen otros defectos, se dice que el material es estequiométrico. Para compuestos iónicos, la **estequiometría** puede definirse como un estado en el cual el cociente entre cationes y aniones es exactamente el esperado a partir de la fórmula química. Por ejemplo, el NaCl es estequiométrico si el cociente entre los iones Na^+ y Cl^- es exacta-

Figura 13.21 Representación esquemática mostrando los defectos Frenkel y Schottky en los sólidos iónicos. (W. G. Moffatt, G. W. Pearsall, y J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol I, *Structure*, p. 78. Copyright © 1964 John Wiley & Sons, New York. Reproducido con permiso de John Wiley & Sons Inc.)



mente 1:1. Un compuesto cerámico *no es estequiométrico* si existe una desviación del valor de este cociente.

La falta de estequiometría puede ocurrir en algunos materiales cerámicos en los cuales existen dos estados de valencia (o iónicos) para uno de los tipos de iones. El óxido de hierro (FeO , wustita) es uno de estos materiales en el cual el ion de hierro puede existir tanto en forma de Fe^{2+} como de Fe^{3+} ; el número de cada uno de estos tipos de iones depende de la temperatura y la presión parcial de oxígeno. La formación de un ion Fe^{3+} desequilibra la electroneutralidad del cristal por la introducción de una carga +1 en exceso, que debe ser equilibrada por algún tipo de defecto. Esto puede conseguirse

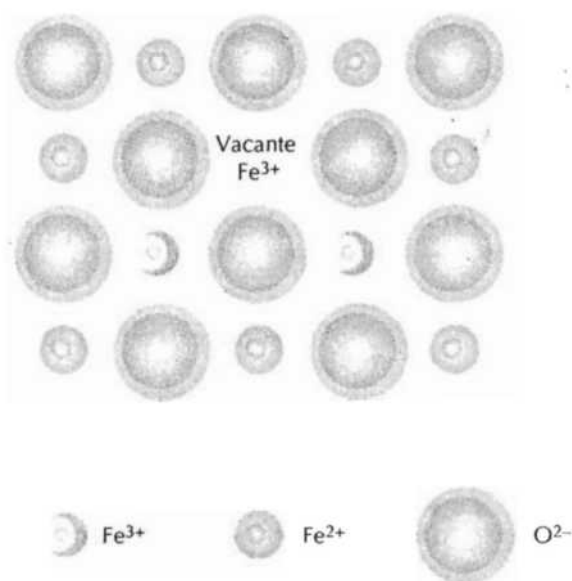


Figura 13.22 Representación esquemática de una vacante de Fe^{2+} en el FeO como resultado de la formación de dos iones Fe^{3+} .

mediante la formación de una vacante Fe^{2+} , (o sea, la eliminación de dos cargas positivas) por cada dos iones Fe^{3+} que se forman (Figura 13.22). El cristal deja de ser estequiométrico debido a que hay un ion más de O; sin embargo, el cristal permanece eléctricamente neutro. Este fenómeno es muy común en el óxido de hierro, y, de hecho, su fórmula química puede escribirse como Fe_{1-x}O (donde x es una fracción pequeña y variable de la unidad) para poner de relieve una condición de falta de estequiometría debido a una deficiencia de Fe.

13.5.2 Impurezas en cerámicas

Los átomos de impureza pueden formar soluciones sólidas en los materiales cerámicos de la misma manera que lo hacen en los metales. Se pueden formar tanto soluciones sólidas intersticiales como sustitucionales. En el caso de las intersticiales, los radios iónicos de las impurezas deben ser pequeños en comparación con los del anión. Puesto que hay tanto cationes como aniones, una impureza sustituirá al átomo disolvente que sea más similar en el comportamiento eléctrico; si el átomo de impureza forma normalmente un catión en un material cerámico, lo más probable es que sustituya al catión disolvente. Por ejemplo, en el cloruro sódico, las impurezas iónicas Ca^{2+} y O^{2-} sustituirán probablemente a los iones Na^+ y Cl^- , respectivamente. En la Figura 13.23 se muestran de forma esquemática las impurezas sustitucionales e intersticiales. Para que en el estado sólido haya una solubilidad apreciable de los átomos de impurezas sustitucionales, los tamaños iónicos y la carga deben ser casi iguales a los de los iones disolventes. Si una impureza iónica tiene una carga distinta de la del ion disolvente al cual sustituye, el cristal debe compensar esta diferencia de carga de manera que la electroneutralidad del sólido se mantenga. Una manera de conseguirlo es mediante la formación de defectos puntuales de la red: vacantes iónicas o iones intersticiales de ambos tipos, tal como se ha visto anteriormente.

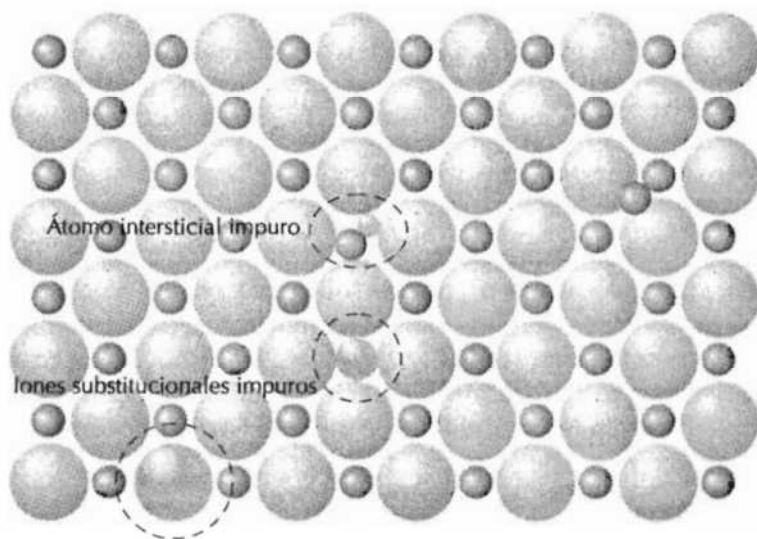


Figura 13.23 Representación esquemática de átomos de impurezas intersticiales, aniones sustitucionales y cationes sustitucionales en compuestos iónicos. (W. G. Moffatt, G. W. Pearsall, y J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol 1, *Structure*, p. 78. Copyright © 1964 John Wiley & Sons, New York. Reproducido con permiso de John Wiley & Sons Inc.)

Si la neutralidad de la carga debe mantenerse, ¿qué defectos puntuales son posibles en el NaCl cuando un ion Ca^{2+} sustituye a uno de Na^+ ? ¿Cuántos de estos defectos existen por cada ion de Ca^{2+} ?

SOLUCIÓN

Al reemplazar un ion Na^+ por uno de Ca^{2+} se introduce una carga positiva extra. La neutralidad de la carga se mantiene cuando se elimina una carga positiva, o bien cuando se añade otra carga negativa. La eliminación de una carga positiva se consigue mediante la formación de una vacante de Na^+ . Alternativamente, un ion intersticial de Cl^- proveerá una carga negativa adicional, contrarrestando el efecto de cada ion Ca^{2+} . Sin embargo, tal como se ha mencionado antes, la formación de este defecto es muy improbable.

13.6 DIAGRAMAS DE FASES CERÁMICOS

Los diagramas de fases o de equilibrio de gran número de sistemas cerámicos han sido determinados experimentalmente. En los diagramas binarios, o sea, de dos componentes, es frecuente que los dos componentes sean compuestos que comparten un elemento en común, a menudo el oxígeno. Estos diagramas pueden tener configuraciones similares a los sistemas formados por metales, y se interpretan de la misma manera. Para una revisión de la interpretación de los diagramas de fases, se remite al lector a la Sección 9.6.

13.6.1 El sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$

Uno de los sistemas cerámicos relativamente sencillos es el sistema formado por el óxido de aluminio y el óxido de cromo, Fig. 13.24. Este diagrama tiene la misma forma que el diagrama de fases isomorfo cobre-níquel (Fig. 9.2a) y está formado por una región con fase líquida y por otra con fase sólida separada por una región bifásica sólido-líquido en forma de cuchilla. La disolución sólida $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ es sustitucional y en ella el Al^{3+} sustituye al Cr^{3+} y viceversa. Esta disolución existe para cualquier composición por debajo del punto de fusión del Al_2O_3 , ya que los aniones de aluminio y de cromo tienen la misma carga y radios similares (0,053 y 0,062 nm, respectivamente). Además, el Al_2O_3 y el Cr_2O_3 tienen la misma estructura cristalina.

13.6.2 El sistema $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$

El diagrama para el sistema óxido de magnesio-óxido de aluminio (Figura 13.25) es similar en muchos aspectos al diagrama plomo-magnesio (Figura 9.16). Existe una fase intermedia, o mejor, un compuesto denominado *espinela*, el cual tiene la fórmula MgAl_2O_4 (o bien, $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$). Aunque la espinela es un compuesto distinto [de composición 50% molar Al_2O_3 -50% molar MgO (73% en peso Al_2O_3 -27% en peso MgO)], se representa en el diagrama de fases como un campo de una sola fase más que como una línea vertical, tal como ocurre en el Mg_2Pb (Figura 9.16); existe un intervalo de composiciones en la cual la espinela es un compuesto estable. Así, la espinela

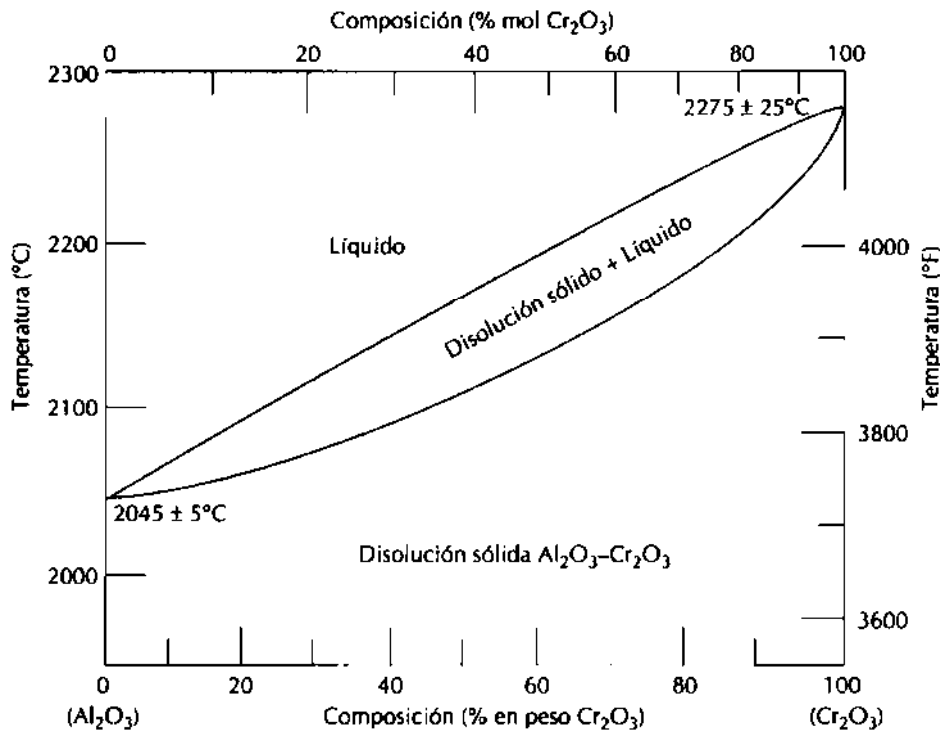


Figura 13.24 Diagrama de fases óxido de aluminio-óxido de cromo. (Adaptado de E. N. Bunting, "Phase Equilibria in the System Cr_2O_3 - Al_2O_3 ", *Bur. Standards J. Research*, 6, 1931, p. 948.)

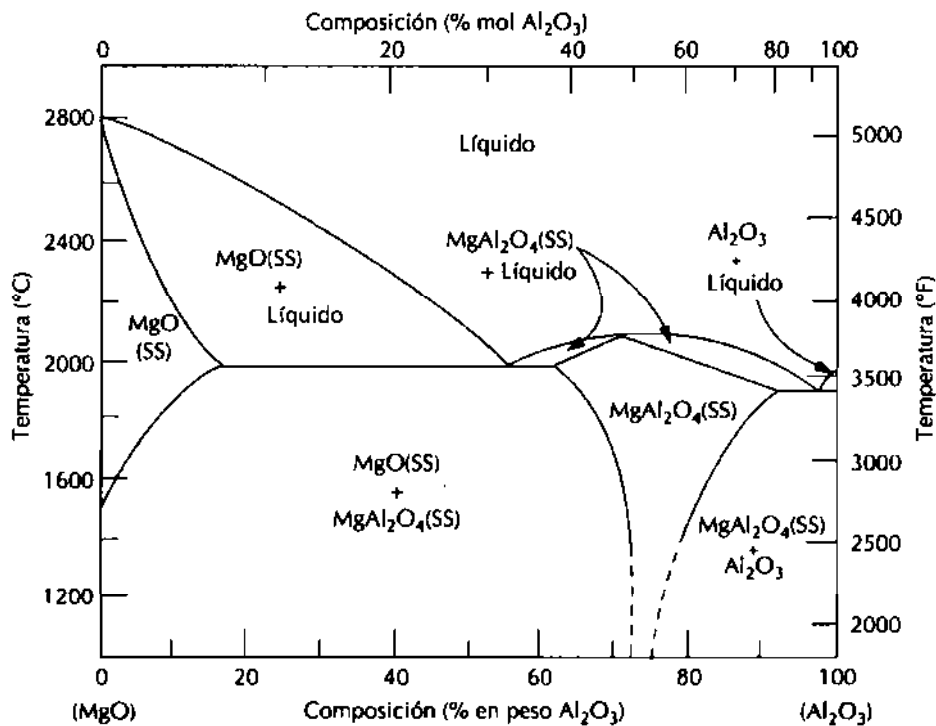


Figura 13.25 Diagrama de fases óxido de magnesio-óxido de aluminio; SS indica disolución sólida. (Adaptado de A. M. Alper, R. N. McNally, P. H. Ribbe, y R. C. Doman, "The System MgO - MgAl_2O_4 ", *J. Am. Ceram. Soc.*, 45, 1962, p. 264; y D. M. Roy, R. Roy, y E. F. Osborn, "The System MgO - Al_2O_3 - H_2O and Influence of Carbonate and Nitrate Ions on the Phase Equilibria", *Am. J. Sci.*, 251, 1953, p. 341.)

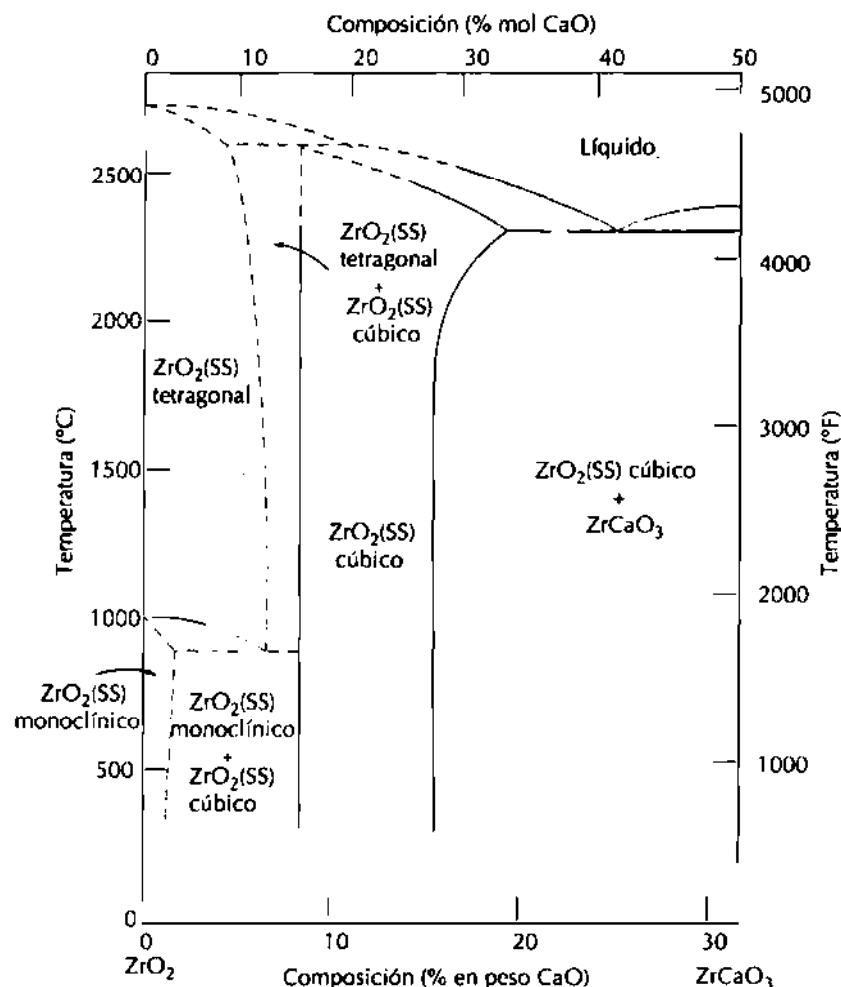


Figura 13.26 Parte del diagrama de fases circona-cal; SS indica disolución sólida. (Adaptado de "Stabilization of Zirconia with Calcia and Magnesia", P. Duwez, F. Odell y F. H. Brown, Jr., *J. Am. Ceram. Soc.*, 35(5), 109 (1952). Reproducido con permiso de la American Ceramic Society.)

la no es estequiométrica para composiciones que no sean 50% molar Al_2O_3 –50% molar MgO . Además, existe una solubilidad limitada del Al_2O_3 en MgO por debajo de 1600°C en el extremo izquierdo de la Figura 13.25, la cual se debe principalmente a las diferencias de carga y radios de los iones Mg^{2+} y Al^{3+} (0,072 frente a 0,053 nm). Por las mismas razones, el MgO es virtualmente insoluble en Al_2O_3 , como se evidencia por la falta de una disolución sólida terminal en el lado derecho del diagrama de equilibrio. También se encuentran dos eutéticos, uno a cada lado del campo de fases de la espinela, y la espinela estequiométrica funde de forma congruente a 2100°C .

13.6.3 El sistema ZrO_2 – CaO

Otro sistema binario cerámico importante es el del óxido de circonio (circona) y óxido de calcio (cal); una porción de este diagrama de fases se muestra en la Figura 13.26. El eje horizontal se extiende únicamente hasta aproximadamente 31% en peso de CaO (50 % molar de CaO) composición para la cual se forma el compuesto ZrCaO_3 . Es importante notar que en este sistema existen reacciones eutéticas (2280°C y 24,5 % en peso CaO), eutectoides (940°C y 6,3 % en peso de CaO), y peritéticas (2560°C y 7,7% en peso de CaO).

En la Figura 13.26 puede observarse también que existen fases con distintas estructuras cristalinas tetragonal, monoclinica y cúbica. El ZrO_2 puro experimenta una transformación de fase de tetragonal a monoclinica a 1000°C . Cambios de volumen relativamente grandes acompañan a esta transformación, formándose fisuras que hacen inutilizable a esta cerámica. Este problema se resuelve "estabilizando" la circonita mediante la adición de un 8 a un 14 % en peso de CaO para que se forme la fase cúbica. Al calentar o enfriar, esta fase cúbica no experimenta tal transformación, por lo que aumenta la resistencia a la formación de grietas.

13.6.4 El sistema $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$

Desde el punto de vista comercial, el sistema sílice-alúmina es importante ya que estos materiales son los principales constituyentes de muchos materiales refractarios. El diagrama de fases del sistema $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ se muestra en la Figura 13.27. La forma polimórfica de la sílice que es estable a estas temperaturas es la *crystalita*, cuya celdilla unidad se muestra en la Figura 13.10. Sílice y alúmina no son solubles una en otra, lo cual se pone en evidencia por la ausencia de soluciones sólidas terminales a ambos extremos del diagrama de fases. Nótese también que el compuesto *mullita*, $3\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}2\text{SiO}_2$, se forma a una composición de alrededor del 72% en peso de Al_2O_3 y funde de forma incongruente a 1828°C . Existe un solo eutéctico a 1587°C y 7,7% en peso de Al_2O_3 . En las secciones 14.10 y 14.11, se tratan los materiales cerámicos refractarios formados principalmente por sílice y alúmina.

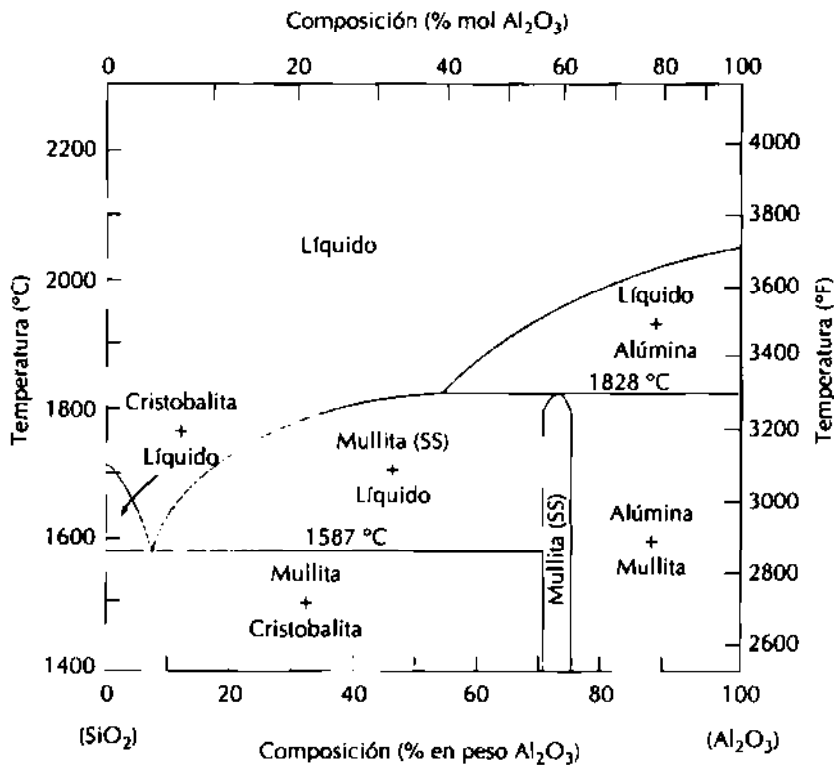


Figura 13.27 Diagrama de fases sílice-alúmina. (Adaptado de I. A. Aksay y J. A. Pask, *Science*, **183**, 70, 1974. Copyright 1974 AAAS.)

PROPIEDADES MECÁNICAS

Los materiales cerámicos tienen aplicabilidad limitada debido a sus propiedades mecánicas, las cuales en muchos aspectos son inferiores a las de los metales. La principal desventaja es la tendencia a la fractura catastrófica de forma frágil con muy poca absorción de energía.

13.7 LA FRACTURA FRÁGIL DE LAS CERÁMICAS

A temperatura ambiente, tanto las cerámicas cristalinas como las no cristalinas casi siempre se rompen antes de que ocurra alguna deformación plástica en respuesta a cualquier carga de tracción. Los temas de fractura frágil y de mecánica de la fractura, los cuales fueron analizados previamente en las Secciones 8.4 y 8.5, también están relacionados con la fractura de los materiales cerámicos y se repasarán brevemente en este contexto.

El proceso de fractura frágil consiste en la formación y propagación de fisuras a través de la sección de un material en una dirección perpendicular a la carga aplicada. El crecimiento de grietas normalmente ocurre a través de los granos (o sea, transgranular) y a lo largo de determinados planos cristalográficos (planos de clivaje o descohesión), los cuales son de alta densidad atómica.

La resistencia a la fractura medida en los materiales cerámicos es sustancialmente menor que la predicha por la teoría basada en las fuerzas de enlace entre átomos. Esto puede explicarse por la presencia de pequeños defectos en el material, los cuales actúan como concentradores de la tensión, es decir, lugares en los cuales la magnitud de la tensión aplicada es amplificada. El grado de amplificación de la tensión depende de la longitud de la grieta y del radio de curvatura de su punta, de acuerdo con la Ecuación 8.1, siendo mayor para defectos largos y puntiagudos. Estos concentradores de la tensión pueden ser fisuras muy pequeñas superficiales o internas (microfisuras), poros internos y puntos triples entre varios granos, los cuales son virtualmente imposibles de eliminar o controlar. Por ejemplo, incluso la humedad y la contaminación de la atmósfera pueden introducir fisuras superficiales en fibras de vidrio acabadas de estirar; estas fisuras afectan negativamente a la resistencia. Una concentración de tensiones en la punta de un defecto puede originar una grieta que puede propagarse hasta la fractura.

La capacidad de una cerámica de resistir la fractura cuando una grieta está presente se especifica en términos de la tenacidad de fractura. La tenacidad de fractura en deformaciones planas, tal como se vio en la Sección 8.5, se define según la expresión

$$K_{Ic} = Y\sigma\sqrt{\pi a} \quad (13.2)$$

donde Y es un parámetro sin dimensiones y es una función tanto de la geometría de la probeta como de la grieta, σ es la tensión aplicada, y a es la longitud de una grieta superficial o bien la mitad de la longitud de una grieta interna. La propagación de la grieta no ocurrirá en tanto que el miembro de la derecha de la Ecuación 13.2 sea menor que la tenacidad de fractura en deformaciones planas del material. Los valores de la tenacidad de fractura en

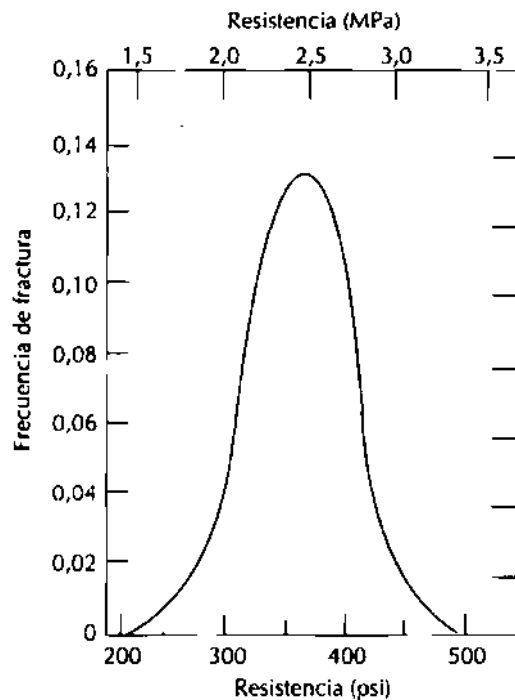


Figura 13.28 Distribución de frecuencias de resistencia a la fractura observadas en un cemento Portland. (De W. Weibull, *Ing. Vetensk. Akad., Proc.* 151, No. 153, 1939.)

deformaciones planas de los materiales cerámicos son menores que las de los metales; típicamente son inferiores a $10 \text{ MPa}/\text{m}^2$. Los valores de K_{Ic} para varios materiales cerámicos están anotados en la Tabla 8.1.

En algunas circunstancias, la fractura de los materiales cerámicos ocurre por propagación lenta de grietas, cuando la tensión es estática, y el segundo miembro de la Ecuación 13.2 es menor que K_{Ic} . Este fenómeno se denomina *fatiga estática*, o bien *fractura retardada*; la utilización del término fatiga es engañoso en cuanto que la fractura ocurre en ausencia de tensiones cíclicas (la fatiga metálica se vio en el Capítulo 8). Se ha observado que este tipo de fractura es especialmente sensible al medio, sobre todo cuando existe humedad en la atmósfera. Con respecto al mecanismo, probablemente ocurre un proceso de corrosión bajo tensión en la punta de la grieta; o sea, la combinación de una tensión aplicada y la disolución del material conduce a un aguzamiento y extensión de la grieta hasta que, finalmente, una grieta crece hasta un tamaño tal que se propaga de acuerdo con la Ecuación 8.3. Además, la duración de la aplicación de la tensión que precede a la fractura disminuye al aumentar la tensión. Por tanto, cuando se especifica la resistencia a la fatiga estática, el tiempo de aplicación de la carga también debe ser estipulado. Los vidrios de silicato son especialmente susceptibles a este tipo de fractura, que también ha sido observada en otros materiales cerámicos tales como porcelana, cemento Portland, cerámicas de alto contenido en alúmina, titanato de bario y nitruro de silicio.

Generalmente, existe considerable variación y dispersión en la resistencia a la fractura de probetas de un material cerámico frágil. Una distribución de las resistencias a la tracción del cemento Portland se muestra en la Figura 13.28. Este fenómeno puede explicarse por la dependencia de la resistencia

a la fractura con la probabilidad de que existan defectos capaces de iniciar una grieta. Esta probabilidad varía de probeta a probeta del mismo material y depende de la técnica de fabricación y de cualquier tratamiento subsiguiente. El tamaño de la probeta, o sea, su volumen, también influye en la resistencia a la fractura; cuanto mayor es la probeta, mayor es la probabilidad de que exista un defecto mayor, y menor es la resistencia a la fractura.

En el caso de esfuerzos de compresión, no existe amplificación de esfuerzos de tracción asociados con los defectos existentes. Por esta razón, los materiales cerámicos frágiles presentan resistencias a compresión mucho mayores que a tracción, y se utilizan generalmente cuando las condiciones de carga son de compresión. Además, la resistencia a la fractura de una cerámica frágil puede ser enormemente aumentada por medio de cargas residuales de compresión en la superficie. Una manera de conseguirlo es por temple térmico (véase Sección 14.4).

Se han desarrollado varias teorías estadísticas que, junto con datos experimentales, se utilizan para determinar el riesgo de fractura de un determinado material; el análisis de estas teorías va más allá del alcance de este texto. Sin embargo, debido a la dispersión de las medidas de resistencia a la tracción de los materiales cerámicos frágiles, generalmente no se utilizan valores medios ni factores de seguridad para propósitos de diseño tal como se expuso en la Sección 6.12.

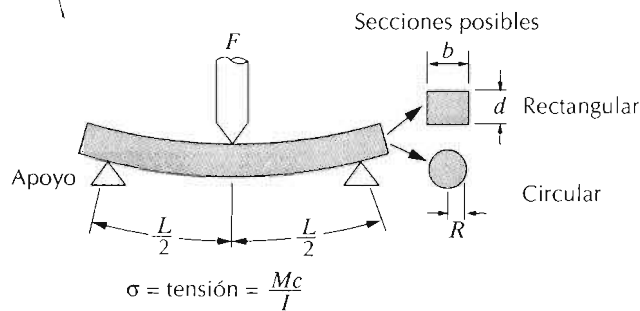
13.8 COMPORTAMIENTO TENSIÓN-DEFORMACIÓN

13.8.1 Módulo de rotura

El comportamiento tensión-deformación de las cerámicas frágiles usualmente no se describe mediante el ensayo de tracción presentado en la Sección 6.2, por dos razones. En primer lugar, es difícil preparar y ensayar probetas de tracción con la geometría requerida; en segundo lugar, existe una diferencia significativa entre los resultados obtenidos a partir de ensayos conducidos bajo cargas de tracción y de compresión. Por consiguiente, frecuentemente se emplea un ensayo de flexión, en el cual una probeta en forma de barra con sección rectangular o circular es flexionada usando una técnica de tres o cuatro puntos de aplicación de la carga; el esquema de aplicación de carga por tres puntos se ilustra en la Figura 13.29. En el punto de aplicación de la carga, la superficie superior está sometida a un estado de compresión, mientras la superficie inferior está sometida a tracción. La tensión se calcula a partir del espesor de la probeta, el momento de flexión y el momento de inercia de la sección; estos parámetros están indicados en la Figura 13.29 para secciones rectangulares y circulares.

La tensión máxima, o tensión a la fractura en este ensayo de flexión, se denomina **módulo de rotura**, o *resistencia a la flexión*, un parámetro mecánico importante para las cerámicas frágiles. En el caso de una sección rectangular, el módulo de rotura σ_{mr} es igual a

$$\sigma_{mr} = \frac{3F_f L}{2bd^2} \quad (13.3a)$$



donde M = Momento de flexión máximo

c = distancia desde el centro de la probeta a las fibras externas

I = momento de inercia de la sección

F = carga aplicada

| | | | | |
|-------------|----------------|---------------|---------------------|------------------------|
| | $\frac{M}{4}$ | $\frac{c}{2}$ | $\frac{I}{12}$ | $\frac{\sigma}{2bd^2}$ |
| rectangular | $\frac{FL}{4}$ | $\frac{d}{2}$ | $\frac{bd^3}{12}$ | $\frac{3FL}{2bd^2}$ |
| circular | $\frac{FL}{4}$ | R | $\frac{\pi R^4}{4}$ | $\frac{FL}{\pi R^3}$ |

Figura 13.29 Esquema del sistema de flexión por tres puntos para medir el comportamiento esfuerzo-deformación y módulo de rotura de cerámicas frágiles, incluyendo las expresiones para el cálculo de la tensión en probetas de secciones rectangular y circular.

donde F_f es la carga de fractura, L es la distancia entre puntos de apoyo; los otros parámetros se indican en la Figura 13.29. Cuando la sección es circular, entonces

$$\sigma_{mr} = \frac{3F_f L}{\pi R^3} \quad (13.3b)$$

siendo R el radio de la probeta.

Los valores característicos del módulo de rotura para varios materiales cerámicos están tabulados en la Tabla 13.4. Puesto que durante la flexión una probeta está sometida tanto a esfuerzos de tracción como de compresión, la magnitud de su módulo de rotura es mayor que la resistencia a la tracción. Además, σ_{mr} dependerá del tamaño de la probeta; tal como se explicó en la sección precedente, al aumentar el volumen de la probeta (bajo carga) aumenta la severidad de los defectos y, por consiguiente, el módulo de rotura disminuye.

Tabla 13.4 Módulos de rotura (resistencia a la flexión) y módulos de elasticidad para ocho materiales cerámicos comunes

| Material | Módulo de rotura | | Módulo de elasticidad | |
|--|--------------------------|--------------|--------------------------|--------------------------|
| | $\text{psi} \times 10^3$ | Mpa | $\text{psi} \times 10^6$ | $\text{MPa} \times 10^4$ |
| Carburo de titanio ^a (TiC) | 160 | 1100 | 45 | 31 |
| Óxido de aluminio ^a (Al ₂ O ₃) | 30–50 | 200–345 | 53 | 37 |
| Óxido de berilio ^a (BeO) | 20–40 | 140–275 | 45 | 31 |
| Carburo de silicio ^a (SiC) | 25 | 170 | 68 | 47 |
| Óxido de magnesio ^a (MgO) | 15 | 105 | 30 | 21 |
| Espinela ^a (MgAl ₂ O ₄) | 13 | 90 | 35 | 24 |
| Sílice vítrea | 16 | 110 | 11 | 7,5 |
| Vidrio | 10 | 70 | 10 | 7 |

^a Sinterizado y con alrededor de 5% de porosidad.

Fuente: W. D. Kingery, H. K. Bowen, y D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition. Copyright © 1976 John Wiley & Sons, New York. Reproducido con permiso de John Wiley & Sons Inc.

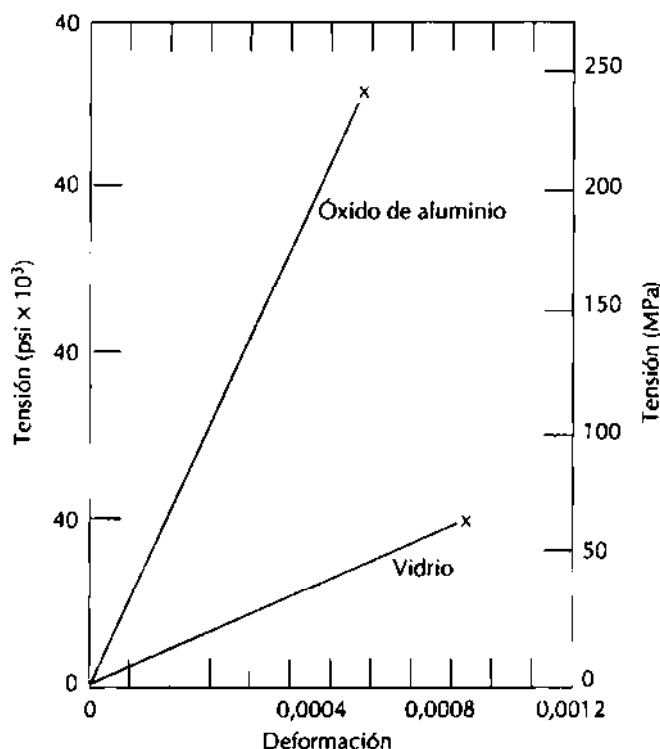


Figura 13.30 Comportamiento típico tensión-deformación hasta la fractura del óxido de aluminio y del vidrio.

13.8.2 Comportamiento elástico

El comportamiento elástico tensión-deformación de los materiales cerámicos ensayados a flexión es similar al comportamiento de los metales en ensayos de tracción: existe una relación lineal entre la tensión y la deformación. En la Figura 13.30 se compara el comportamiento tensión-deformación a la fractura del óxido de aluminio (alúmina) y el vidrio. De nuevo, la pendiente en la región elástica es el módulo de elasticidad; la gama de módulos de elasticidad en los materiales cerámicos está comprendida entre 7×10^4 y 50×10^4 MPa, y es ligeramente mayor que para los metales. En la Tabla 13.4 se indican los valores para varios materiales cerámicos.

13.9 MECANISMOS DE DEFORMACIÓN PLÁSTICA

Aunque a temperatura ambiente la mayoría de los materiales cerámicos experimentan fractura antes del comienzo de la deformación plástica, es importante hacer una exploración breve de los posibles mecanismos. Puesto que la deformación plástica es diferente para cerámicas cristalinas y para cerámicas no cristalinas, se discute cada caso por separado.

13.9.1 Cerámicas cristalinas

En los materiales cerámicos, la deformación plástica tiene lugar por el movimiento de dislocaciones, tal como ocurre en los metales (Capítulo 7). Una razón de la dureza y fragilidad de estos materiales es la dificultad del deslizamiento (o sea, del movimiento de las dislocaciones). Existen pocos siste-

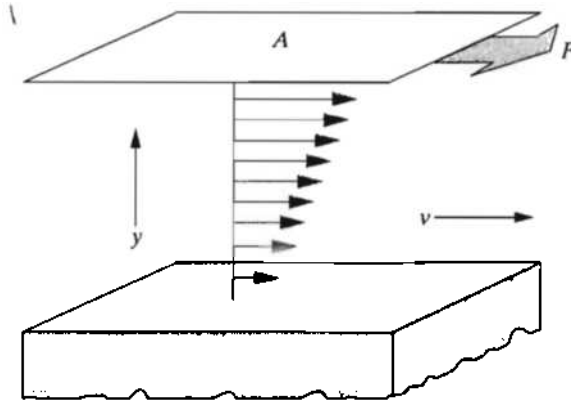


Figura 13.31 Representación del flujo viscoso de un líquido o un fluido vítreo en respuesta a una tensión de cizalladura aplicada.

mas de deslizamiento (planos cristalográficos y direcciones en estos planos) a lo largo de los cuales las dislocaciones pueden moverse. Esto es una consecuencia de la naturaleza de los iones, que están eléctricamente cargados. En el deslizamiento según algunas direcciones, iones de igual carga quedan situados a distancias muy próximas unos de otros, por lo que, debido a la repulsión electrostática, este modo de deslizamiento es muy restringido. Esto no es un problema en metales, puesto que todos los átomos son eléctricamente neutros.

13.9.2 Cerámicas no cristalinas

La deformación plástica en el caso de las cerámicas no cristalinas no ocurre por movimiento de dislocaciones porque no existe estructura atómica regular. Estos materiales se deforman más bien por *flujo viscoso*, la misma manera como se deforman los líquidos; la velocidad de deformación es proporcional a la tensión aplicada. En respuesta a una cizalladura aplicada, los átomos o iones deslizan unos sobre otros mediante rotura y reformación de los enlaces interatómicos. Sin embargo, no existe una manera o dirección predefinida en que esto ocurre, como sucede con las dislocaciones. El flujo viscoso a escala macroscópica se muestra en la Figura 13.31.

La propiedad característica del flujo viscoso, la **viscosidad**, es una medida de la resistencia a la deformación de los materiales no cristalinos. En el flujo viscoso de un líquido, que se origina a partir de las cizalladuras impuestas por dos placas planas y paralelas, la viscosidad η es el cociente entre la cizalladura aplicada τ y el cambio en la velocidad dv con la distancia dy en una dirección perpendicular a las placas, o bien

$$\eta = \frac{\tau}{dv/dy} = \frac{F/A}{dv/dy} \quad (13.4)$$

Este esquema se representa en la Figura. 13.31.

Las unidades de viscosidad son poises (P) y pascal-segundos (Pa-s); 1 P = dina-s/cm², y 1 Pa-s = 1 N-s/m². La conversión de un sistema de unidades al otro se realiza mediante

$$10 \text{ P} = 1 \text{ Pa-s}$$

Los líquidos tienen viscosidades relativamente bajas; por ejemplo, la viscosidad del agua a temperatura ambiente es de alrededor de 10^{-3} Pa-s. Por el contrario, los vidrios tienen viscosidades muy elevadas a temperatura ambiente, lo cual es debido al fuerte enlace interatómico. A medida que aumenta la temperatura, la magnitud del enlace disminuye, el movimiento deslizante, o flujo, de átomos o iones es facilitado y, por consiguiente, se produce una disminución en la viscosidad. En la sección 14.2 se discute la influencia de la temperatura en la viscosidad de los vidrios.

13.10 OTRAS CONSIDERACIONES MECÁNICAS

13.10.1 Influencia de la porosidad

Tal como se expone en las Secciones 14.8 y 14.15, en algunas técnicas de fabricación de cerámicas el material precursor está en forma polvo. Al compactar o conformar estas partículas de polvo para obtener la forma deseada, entre dichas partículas se forman poros, es decir, espacios vacíos. Durante el tratamiento térmico siguiente, mucha de esta porosidad es eliminada; sin embargo, a menudo ocurre que este proceso de eliminación de poros es incompleto y permanece alguna porosidad permanente (Figura 14.14). Cualquier porosidad residual tendrá un efecto negativo en las propiedades elásticas y en la resistencia. Por ejemplo, se ha observado que la magnitud del módulo de elasticidad E disminuye con la fracción de volumen de porosidad de acuerdo con

$$E = E_0(1 - 1,9P + 0,9P^2) \quad (13.5)$$

donde E_0 es el módulo de elasticidad del material no poroso. La influencia de la fracción de volumen de porosidad sobre el módulo de elasticidad para el óxido de aluminio se muestra en la Figura 13.32; la gráfica representada en la figura es la curva de la Ecuación 13.5

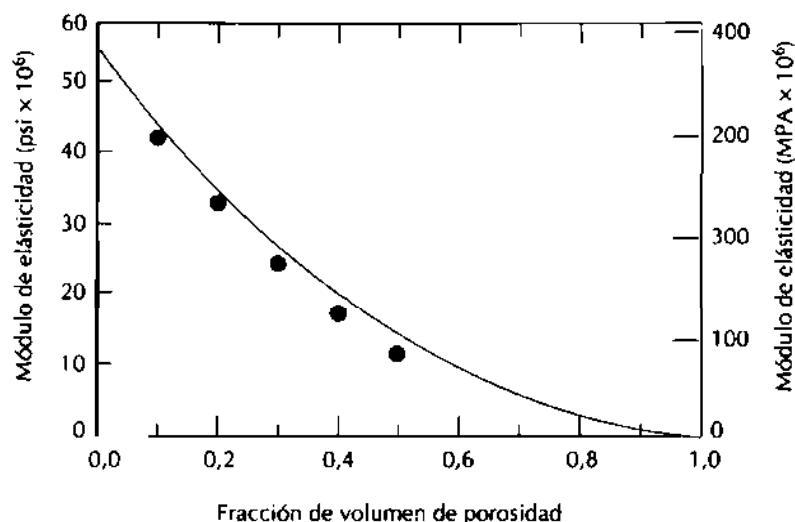


Figura 13.32 Influencia de la porosidad en el módulo de elasticidad del óxido de aluminio a temperatura ambiente. La curva dibujada es la correspondiente a la Ecuación 13.5. (De R. L. Coble y W. D. Kingery, "Effect of Porosity on Physical Properties of Sintered Alumina", *J. Am. Ceram. Soc.*, 39, 11, Nov. 1956, p. 381. Reproducido con permiso de la American Ceramic Society.)

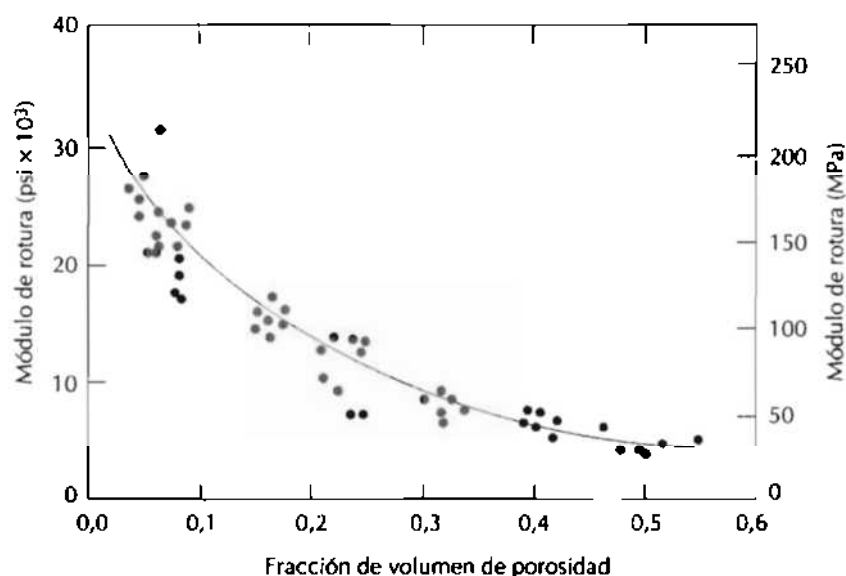


Figura 13.33 Influencia de la porosidad en el módulo de rotura del óxido de aluminio a temperatura ambiente. (De R. L. Coble y W. D. Kingery, "Effect of Porosity on Physical Properties of Sintered Alumina", *J. Am. Ceram. Soc.*, **39**, 11, Nov. 1956, p. 381. Reproducido con permiso de la American Ceramic Society.)

La porosidad es desfavorable para la resistencia a la fractura (o módulo de rotura) por dos razones: (1) los poros reducen el área de la sección a través de la cual se aplica la carga, y (2) también actúan como concentradores de tensión: en el caso de un poro esférico la tensión es amplificada en un factor 2. La influencia de la porosidad en la resistencia es mucho más dramática; por ejemplo, no es raro que un 10% de porosidad disminuya el módulo de rotura en un 50% del valor medido para el material no poroso. El grado de influencia del volumen de poros sobre la resistencia a la rotura se demuestra en la Figura 13.33, de nuevo para el óxido de aluminio. Experimentalmente, se ha demostrado que el módulo de rotura disminuye exponencialmente con la fracción de volumen de poros (P) como

$$\sigma_{mr} = \sigma_0 \exp(-nP) \quad (13.6)$$

En esta expresión σ_0 y n son constantes experimentales.

| Tabla 13.5 Dureza Knoop aproximada (carga = 100g) de siete materiales cerámicos | |
|---|-------------------------|
| Material | Dureza Knoop aproximada |
| Diamante (carbono) | 7000 |
| Carburo de boro (B_4C) | 2800 |
| Carburo de silicio (SiC) | 2500 |
| Carburo de tungsteno (WC) | 2100 |
| Óxido de aluminio (Al_2O_3) | 2100 |
| Cuarzo (SiO_2) | 800 |
| Vidrio | 550 |

13.10.2 Dureza

Una propiedad mecánica beneficiosa de las cerámicas es su dureza, la cual es a menudo utilizada cuando se requiere una acción abrasiva o de desbaste; de hecho los materiales más duros conocidos son las cerámicas. Un listado de algunas cerámicas según su dureza Knoop se presenta en la Tabla 13.5. Sólo las cerámicas que tienen durezas Knoop de alrededor de 1000 o mayores son utilizadas por sus características abrasivas.

13.10.3 Fluencia en caliente

A menudo los materiales cerámicos experimentan deformación por fluencia al ser expuestos a tensiones (usualmente de compresión) a temperaturas elevadas. En general, el comportamiento tiempo-deformación para la fluencia de las cerámicas es similar al de los metales (Sección 8.13); sin embargo, la deformación por fluencia en cerámicas ocurre a temperaturas más altas. En los materiales cerámicos se realizan ensayos de fluencia a compresión a temperaturas elevadas para determinar la deformación por fluencia en función de la temperatura y del grado de tensión.

RESUMEN

Los materiales cerámicos pueden existir tanto en estado cristalino como en estado no cristalino. Puesto que estos materiales están compuestos de cationes y aniones cargados eléctricamente, la estructura cristalina está determinada por la magnitud de la carga y el radio de cada clase de iones. Algunas de las estructuras cristalinas más simples se describen en términos de celdillas unidad; varias de éstas han sido analizadas (cloruro sódico, cloruro de cesio, blenda, diamante cúbico, grafito, fluorita, perovskita y estructura de la espinela).

En el caso de los silicatos, la estructura está representada de forma más conveniente mediante tetraedros de SiO_4^{4-} conectados entre sí. Se forman estructuras relativamente complejas cuando se añaden otros cationes (por ejemplo, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+}) y aniones (por ejemplo, OH^-). Las estructuras de la sílice (SiO_2), sílice vítrea y varios de los silicatos laminares han sido consideradas.

Las distintas formas de carbono — diamante, grafito y los fullerenos — también han sido analizadas. El diamante es una piedra preciosa, y debido a su dureza es utilizado para cortar y desbastar materiales más blandos. Además, ahora también puede producirse en forma de películas delgadas. La estructura laminar del grafito da lugar a excelentes propiedades lubricantes y una alta conductividad eléctrica. El grafito también es conocido por su alta resistencia y estabilidad química a temperaturas elevadas y en atmósferas no oxidantes. Los recientemente descubiertos fullerenos existen como moléculas esféricas huecas compuestas por 60 átomos. En el estado cristalino, estas moléculas C_{60} se empaquetan en una red cúbica FCC. El material puro es aislante eléctrico, mientras que mediante la adición de determinadas impurezas se puede inducir el comportamiento metálico, semiconductor y superconductor.

Con respecto a los defectos puntuales atómicos, se pueden encontrar tanto aniones y cationes intersticiales como vacantes aniónicas y catiónicas. A menudo estos defectos ocurren en pares, tal como los pares de defectos de Frenkel y de Schottky para asegurar que se mantiene la neutralidad de la carga. La adición de átomos de impurezas puede resultar en la formación de disoluciones sólidas sustitucionales o intersticiales. Cualquier desequilibrio en la carga creado por los iones de impurezas debe ser compensado por la generación de vacantes del ion disolvente o de iones intersticiales.

Se han analizado los diagramas de fases de los sistemas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$, $\text{MgO--Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{--CaO}$ y $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$. Estos diagramas son especialmente útiles para evaluar el rendimiento de los materiales cerámicos a temperaturas elevadas.

A temperatura ambiente, virtualmente todas las cerámicas son frágiles. La presencia de microfisuras, las cuales son muy difíciles de detectar, produce una amplificación de los esfuerzos de tracción aplicados y explica las bajas resistencias a la fractura (módulos de rotura) de estos materiales. Esta amplificación no ocurre con cargas de compresión y, en consecuencia, las cerámicas son más resistentes a compresión. Las resistencias a la tracción representativas de las cerámicas se determinan realizando ensayos de flexión hasta la fractura.

Cualquier deformación plástica de las cerámicas cristalinas es el resultado del movimiento de las dislocaciones; la fragilidad de estos materiales se explica parcialmente por el número limitado de sistemas de deslizamiento que pueden operar. El modo de deformación plástica de las cerámicas no cristalinas es el flujo viscoso; la resistencia del material a la deformación se expresa como viscosidad. A temperatura ambiente la viscosidad de muchas cerámicas no cristalinas es extremadamente alta.

Muchas piezas cerámicas contienen una porosidad sustancial, lo cual es perjudicial tanto para el módulo de elasticidad como para la resistencia a la fractura. Además de su fragilidad intrínseca, los materiales cerámicos destacan por su dureza. También, puesto que estos materiales son a menudo utilizados a temperaturas elevadas y bajo cargas aplicadas, sus características de fluencia en caliente son destacables.

TÉRMINOS Y CONCEPTOS IMPORTANTES

| | | |
|----------------------------|---------------------|----------------------|
| Anión | Defecto de Frenkel | Estequiometría |
| Catión | Defecto Scottky | Posición tetraédrica |
| Estructura de los defectos | Módulo de rotura | Viscosidad |
| Electroneutralidad | Posición octaédrica | |

BIBLIOGRAFÍA

- BERGERON, C. G. and S. H. RISBUD, *Introduction to Phase Equilibria in Ceramics*, American Ceramic Society, Columbus, OH, 1984.
- BOWEN, H. K., "Advanced Ceramics", *Scientific American*, Vol. 255, No. 4, October 1986, pp. 168-176.

- BUDWORTH, D. W., *An Introduction to Ceramic Science*, Pergamon Press, Oxford, 1970.
- CHARLES, R. J., "The Nature of Glasses," *Scientific American*, Vol. 217, No. 3 September 1967, pp. 126–136.
- COOK, L. P. and H. F. MCMURDIE (Editors), *Phase Diagrams for Ceramists*, Vol. VII, American Ceramic Society, Columbus, OH, 1989.
- CURL, R. F. and R. E. SMALLEY, "Fullerenes," *Scientific American*, Vol. 265, No. 4, October 1991, pp. 54–63.
- DAVIDGE, R. W., *Mechanical Behaviour of Ceramics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1979. Reprinted by TechBooks, Fairfax, VA.
- Engineered Materials Handbook*, Vol. 4, *Ceramics and Glasses*, ASM International, Materials Park, OH, 1991.
- GILMAN, J. J., "The Nature of Ceramics," *Scientific American*, Vol. 217, No. 3 September 1967, pp. 112–124.
- HAUTH, W. E., "Crystal Chemistry in Ceramics", *American Ceramic Society Bulletin*, Vol. 30, 1951: No. 1, pp. 5–7; No. 2, pp. 47–49; No. 3, pp. 76–77; No. 4, pp. 137–142; No. 5, pp. 165–167; No. 6, pp. 203–205. A good overview of silicate structures.
- KINGERY, W. D., H. K. BOWEN, and D. R. UHLMANN, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition, John Wiley & Sons, New York, 1976. Chapters 1–4, and 15.
- LEVIN, E. M., C. R. ROBBINS, and H. F. MCMURDIE (Editors), *Phase Diagrams for Ceramists*, Vol. I, American Ceramic Society, Columbus, OH, 1964. Also supplementary Volumes II, III, IV, V and VI, published in 1969, 1973, 1981, 1983 and 1987, respectively.
- MYSEN, B. O. (Editor), *Phase Diagrams for Ceramists*, Vol. VIII, American Ceramic Society, Columbus, OH, 1990.
- NORTON, F. H., *Elements of Ceramics*, 2nd edition, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, MA, 1974. Chapters 2 and 23.
- VAN VLACK, L. H., *Physical Ceramics for Engineers*, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, MA, 1964. Chapters 1–4 and 6–8.

PROBLEMAS Y CUESTIONES

- 13.1 Indique las diferencias entre un catión y un anión. ¿Cuál de ellos es normalmente mayor? ¿Por qué?
- 13.2 Para un compuesto cerámico, ¿cuáles son las dos características de los iones que lo forman que determinan la estructura cristalina?
- 13.3 Demostrar que el cociente mínimo entre los radios del catión y del anión es 0,225 en el caso de coordinación 4.
- 13.4 Demostrar que el cociente mínimo entre los radios del catión y del anión es 0,414 en el caso de coordinación 6. *Sugerencia:* Utilizar la estructura cristalina del NaCl (Figura 13.2), y suponer que los aniones y cationes se tocan a lo largo de las aristas y las diagonales de las caras.
- 13.5 Demostrar que el cociente mínimo entre los radios del catión y del anión es 0,732 en el caso de coordinación 8.
- 13.6 Basándose en la carga y al radio de los iones, indique las estructuras cristalinas de los siguientes materiales: (a) CaO, (b) MnS, (c) KBr y (d) CsBr. Justifique sus respuestas.
- 13.7 ¿Cuál de los cationes de la Tabla 13.2 podría formar fluoruros con la estructura cristalina del cloruro de cesio? Justifique su respuesta.
- 13.8 Calcule los factores de empaquetamiento atómico para la estructura cristalina del cloruro de cesio en el cual $r_C/r_A = 0,732$.
- 13.9 La Tabla 13.2 proporciona los radios iónicos del K^+ y del O^{2-} los cuales son 0,138 y 0,140 nm, respectivamente. ¿Cuál será el número de coordinación

para cada ion de O^{2-} ? Describa brevemente la estructura cristalina resultante para el K_2O . Explique por qué a esto se le denomina estructura de la antilofita.

- 13.10 La estructura cristalina de la blenda puede generarse a partir del apilamiento de planos compactos de aniones. (a) ¿Qué secuencias del apilamiento producirán estructuras FCC y HC? ¿Por qué? (b) ¿Estarán los cationes en posiciones tetraédricas u octaédricas? ¿Por qué? (c) ¿Qué fracción de las posiciones estarán ocupadas?
- 13.11 La estructura cristalina del corindón, encontrada para el Al_2O_3 , consiste en una estructura HC de iones O^{2-} ; los iones Al^{3+} ocupan posiciones octaédricas. (a) ¿Qué fracción de las posiciones octaédricas existentes están ocupadas con iones Al^{3+} ? (b) Dibuje dos planos compactos de iones O^{2-} en una secuencia AB e indique las posiciones octaédricas que estarán llenas con los iones Al^{3+} .
- 13.12 El óxido de berilio (BeO) puede formar una estructura cristalina que consiste en una distribución HC de iones O^{2-} . Si el radio iónico del Be^{2+} es 0,035 nm, entonces:
 - (a) ¿Qué tipo de intersticios ocuparán los iones de Be^{2+} ?
 - (b) ¿Qué fracción de estos lugares intersticiales estarán ocupados por iones Be^{2+} ?
- 13.13 El titanato de hierro, $FeTiO_3$, tiene la estructura de la ilmenita, la cual consiste en una distribución HC de iones O^{2-} .
 - (a) ¿Qué lugares intersticiales ocuparán los iones Fe^{2+} ? ¿Por qué?
 - (b) ¿Qué lugares intersticiales ocuparán los iones Ti^{4+} ? ¿Por qué?
 - (c) ¿Qué fracción de todos los lugares tetraédricos estarán ocupados?
 - (d) ¿Qué fracción de todos los lugares octaédricos estarán ocupados?
- 13.14 Calcular la densidad del NiO , sabiendo que tiene la estructura del cloruro sódico.
- 13.15 El óxido de hierro (FeO) tiene la estructura cristalina del cloruro sódico y una densidad de $5,70 \text{ g/cm}^3$. (a) Determinar la longitud de la arista de la celdilla unidad. (b) Compare este valor con la longitud dada en la Tabla 13.2 determinada a partir de los radios y suponiendo que los iones Fe^{2+} y O^{2-} justo se tocan a lo largo de las aristas.
- 13.16 Calcule la densidad teórica del diamante sabiendo que la distancia C-C y el ángulo entre enlaces son 0,154 nm y $109,5^\circ$, respectivamente. Compare este valor con la densidad medida.
- 13.17 Calcule la densidad teórica del ZnS sabiendo que la distancia Zn-S y el ángulo entre enlaces son 0,234 nm y $109,5^\circ$, respectivamente. Compare este valor con la densidad medida.
- 13.18 Una forma cristalina de sílice (SiO_2) tiene una celdilla unidad cúbica; a partir de los resultados de difracción de rayos X se sabe que la celdilla unidad tiene una arista de longitud 0,700 nm. Si la densidad medida es $2,32 \text{ g/cm}^3$, ¿cuántos iones Si^{4+} y O^{2-} hay por celdilla unidad?
- 13.19 (a) Usando los radios iónicos de la Tabla 13.2, calcular la densidad del $CsCl$. *Sugerencia:* Utilizar una modificación del resultado del problema 3.4. (b) La densidad medida es $3,99 \text{ g/cm}^3$. ¿Cómo puede explicar la ligera discrepancia entre los valores calculado y medido?
- 13.20 A partir de los resultados de la Tabla 13.2, calcular la densidad del CaF_2 , el cual tiene la estructura de la fluorita.
- 13.21 Un hipotético material cerámico del tipo AX se sabe que tiene una densidad de $2,10 \text{ g/cm}^3$ y una celdilla unidad de simetría cúbica con una celdilla de arista igual a 0,57 nm. Los pesos atómicos de los elementos A y X son 28,5 y 30,0 g/mol, respectivamente. Según esta información, ¿cuál de las siguientes

estructuras cristalinas son posibles para este material: cloruro sódico, cloruro de cesio o blenda? Justifique su respuesta.

- 13.22 La celdilla unidad del Fe_3O_4 ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) tiene simetría cúbica con una celdilla unidad de arista igual a 0,839 nm. Si la densidad de este material es $5,24 \text{ g/cm}^3$, calcular su factor de empaquetamiento. Para este cálculo, utilizar los radios iónicos de la Tabla 13.2.
- 13.23 La celdilla unidad del Al_2O_3 tiene simetría hexagonal con parámetros de red $a = 0,4759 \text{ nm}$ y $c = 1,2989 \text{ nm}$. Si la densidad de este material es $3,99 \text{ g/cm}^3$, calcular su factor de empaquetamiento atómico. Para este cálculo, utilizar los radios iónicos listados en la Tabla 13.2.
- 13.24 Calcular los factores de empaquetamiento atómico para la estructura cúbica del diamante (Fig. 13.15). Suponga que los átomos enlazados se tocan y que el ángulo entre los enlaces es de $109,5^\circ$, y que cada átomo interno en la celdilla unidad está situado a una distancia $a/4$ de las dos caras más próximas de la celdilla (a es la arista de la celdilla unidad).
- 13.25 Calcular el factor de empaquetamiento atómico para el cloruro de cesio utilizando los radios iónicos de la Tabla 13.2 y suponiendo que los iones se tocan a lo largo de las diagonales del cubo.
- 13.26 Para cada una de las siguientes estructuras cristalinas represente los planos indicados de la misma manera que en la Figuras 3.9 y 3.10, mostrando los aniones y los cationes: (a) el plano (100) para la estructura cristalina del cloruro de cesio, (b) el plano (200) de la estructura cristalina del cloruro de cesio, (c) el plano (111) de la estructura cristalina del diamante, y (d) el plano (110) de la estructura de la fluorita.
- 13.27 En términos de enlaces, explique por qué los silicatos tienen densidades relativamente pequeñas.
- 13.28 Determine el ángulo entre los enlaces covalentes en un tetraedro SiO_4^{4-} .
- 13.29 Cuando se calienta la arcilla de caolinita $[\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4]$ a una temperatura suficientemente elevada, el agua resultante se elimina.
(a) En estas circunstancias, ¿cuál es la composición de los productos resultantes?
(b) ¿Cuáles son las temperaturas liquidus y solidus de este material?
- 13.30 ¿Esperaría que existieran defectos Frenkel de aniones en concentraciones elevadas en las cerámicas iónicas? ¿Por qué?
- 13.31 Con sus propias palabras defina el término "estequiométrico".
- 13.32 Supongamos que existe un hipotético material cerámico que está compuesto por iones A^{2+} y X^{2-} . Supongamos que una pequeña fracción de los iones X^{2-} pueden existir como X^- .
(a) En estas circunstancias, nombre un defecto que podría formarse para mantener la neutralidad de la carga.
(b) ¿Cuántos de estos iones X^- se requieren para cada defecto?
(c) ¿Cómo expresaría la fórmula química para este material no estequiométrico?
- 13.33 (a) Supongamos que añadimos CaO como impureza al Li_2O . Si el Ca^{2+} sustituye al Li^+ , ¿qué clase de vacantes se crearán? ¿Cuántas de estas vacantes se crean por cada Ca^{2+} que se añade? (b) Suponga que el CaO se añade como impureza al CaCl_2 . Si el O^{2-} sustituye al Cl^- , ¿qué clase de vacantes se crearán? ¿Cuántas de estas vacantes se crean por cada O^{2-} que se añade?
- 13.34 ¿Qué tipos de defectos puntuales son posibles en el MgO con Al_2O_3 como impureza? ¿Cuántos iones Al^{3+} deben añadirse para formar cada uno de estos defectos?
- 13.35 (a) ¿Qué concentración mínima de CaO es necesaria para estabilizar el ZrO_2 ?
(b) En el caso del sistema ZrO_2 - CaO (Figura 13.26) escribir las reacciones eutécticas, eutectoides y peritéticas para el enfriamiento.

- 13.36 A partir de la Figura 13.25, en la cual se muestra el diagrama de fases para el sistema $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, puede notarse que la disolución sólida de la espinela existe en una amplia gama de composiciones, lo cual significa que no es estequiométrica para composiciones diferentes de 50% molar MgO -50% molar Al_2O_3 .
- (a) La máxima falta de estequiometría en el lado rico en Al_2O_3 del campo de la fase espinela existe a 1900°C lo cual corresponde a aproximadamente 80 % molar (93% en peso) Al_2O_3 . Determinar el tipo de vacantes que se producen y el porcentaje de vacantes que existen para esta composición.
- (b) La máxima falta de estequiometría en el lado rico en MgO del campo de la fase espinela existe a alrededor de 2000°C , lo cual corresponde a aproximadamente 38 % molar (61 % en peso) Al_2O_3 . Determine el tipo de vacante que se produce y el porcentaje de vacantes que existen para esta composición.
- 13.37 Explicar brevemente (a) por qué existe una dispersión significativa en la resistencia a la fractura para un determinado material cerámico, y (b) por qué la resistencia a la fractura aumenta con la disminución en el tamaño de la probeta.
- 13.38 La resistencia a la tracción de los materiales frágiles puede determinarse utilizando variaciones de la Ecuación 8.1. Calcular el radio crítico de la grieta para una probeta de vidrio que experimente fractura a tracción a una tensión aplicada de 70 MPa. Suponga que la longitud crítica de la grieta es de 10^{-2} mm y la resistencia teórica a la fractura es de $E/10$, donde E es el módulo de elasticidad.
- 13.39 La resistencia a la fractura del vidrio puede aumentarse eliminando por ataque químico una capa delgada superficial. Se cree que esto se debe a que se altera la geometría superficial de las fisuras (por ejemplo, la longitud de la grieta puede reducirse y puede aumentar el radio de la punta de la grieta). Determine el cociente entre los radios del extremo de la grieta en el vidrio original y después de atacado, para que la resistencia a la fractura aumente en un factor 4 si se elimina la mitad de la longitud de la grieta.
- 13.40 Se realiza un ensayo de flexión por tres puntos en probetas de espinela (MgAl_2O_4) que tienen una sección de altura d igual a 3,8 mm y anchura b igual a 8,9 mm; la distancia entre puntos de apoyo es 25 mm. (a) Calcule el módulo de rotura si la carga en el momento de la fractura es 347 N. (b) El punto de deflexión máxima Δy ocurre en el centro de la probeta y viene dado por

$$\Delta y = \frac{FL^3}{48EI}$$

donde E es el módulo de elasticidad e I es el momento de inercia de la sección recta. Calcular Δy para una carga de 311 N.

- 13.41 Una probeta circular de MgO es cargada en flexión por tres puntos. Calcule el radio mínimo posible de la probeta sin que la probeta se rompa cuando se aplica una carga de 5560 N, si se sabe que el módulo de rotura es 310 MPa y la separación entre los puntos de apoyo es 44,5 mm.
- 13.42 Se necesita seleccionar un material cerámico que va a ser sometido a flexión por tres puntos (Figura 13.29). La probeta debe tener una sección circular con un radio de 3,8 mm y no debe romperse ni debe experimentar una flecha mayor que 0,021 mm en su centro cuando se aplica una carga de 445 N. Si la distancia entre los puntos de apoyo es de 50,8 mm, ¿cuál de los materiales de la Tabla 13.4 es el mejor candidato? La magnitud de la flecha en el centro de la probeta puede calcularse mediante la ecuación del Problema 13.40.
- 13.43 Se realizó un ensayo de flexión por tres puntos en una probeta de óxido de aluminio con una sección circular de 5 mm de diámetro; la probeta se rompió

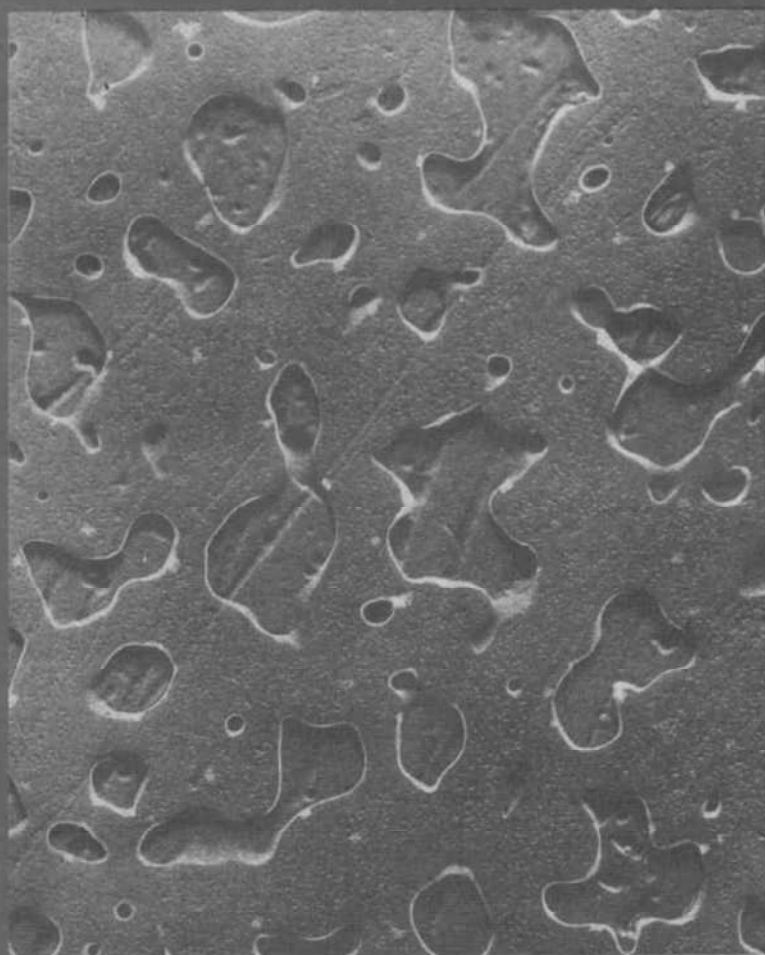
bajo una carga de 3000 N cuando la distancia entre los puntos de apoyo era de 40 mm. Se realizó otro ensayo en otra probeta de este mismo material, pero con una probeta de sección cuadrada de 15 mm de longitud. ¿A qué carga se romperá esta probeta si la separación entre puntos de apoyo se mantiene en 40 mm?

- 13.44 (a) Un ensayo de flexión por tres puntos es realizado en probetas cilíndricas de óxido de aluminio con un módulo de rotura de 300 MPa. Si el radio de la probeta es 5,0 mm y la separación entre los soportes es 15 mm, ¿se romperá la probeta si se somete a una carga de 7500 N? Justifique su respuesta. (b) ¿Está usted completamente seguro de su respuesta a la parte (a)? ¿Por qué?
- 13.45 Cite una razón por la que los materiales cerámicos son, en general, más duros pero más frágiles que los metales.
- 13.46 Utilizando la Tabla 13.4, calcule el módulo de elasticidad para el MgAl_2O_4 no poroso.
- 13.47 ¿A qué tanto por ciento en volumen de porosidad el módulo de elasticidad del MgO será igual a $17,9 \times 10^4$ MPa? Suponga que el valor de la Tabla 13.4 es para el MgO con una porosidad del 5 %.
- 13.48 Usando los datos de la Tabla 13.4, determine: (a) el módulo de rotura del MgO sin porosidad suponiendo un valor de 3,75 para n en la Ecuación 13.6; (b) la fracción de volumen de porosidad para la cual el módulo de rotura del MgO es 62 MPa.
- 13.49 El módulo de rotura y la fracción de volumen de porosidad asociada para dos probetas del mismo material cerámico son:

| 70 | 0,10 |
|----|------|
| 60 | 0,15 |

- (a) Calcular el módulo de rotura para una probeta sin porosidad del mismo material.
- (b) Calcular el módulo de rotura para una fracción de volumen de porosidad de 0,2.

APLICACIONES Y CONFORMADO DE LAS CERÁMICAS



Fotomicrografía electrónica de barrido mostrando la microestructura de una cerámica vítrea (vitrocerámica) utilizada comercialmente para fabricar vajillas. La fase de borosilicato fue atacada, quedando una fase separada: la matriz de la fase vítrea. $\times 40\ 000$. (Fotografía cortesía de D.G. Pickles, Corning Glass Works Research Laboratory, Corning, NY.)

14.1 INTRODUCCIÓN

El análisis precedente de las propiedades de los materiales ha puesto de manifiesto que existe una gran disparidad entre las características físicas de los metales y las cerámicas. Por consiguiente, estos materiales se utilizan en aplicaciones totalmente distintas y, en este sentido, se complementan unos a otros, y también con los polímeros. Muchos materiales cerámicos pueden clasificarse, según sus aplicaciones, en uno de los grupos siguientes: vidrios, productos estructurales de arcilla, porcelanas, refractarios, abrasivos, cementos y cerámicas avanzadas de reciente desarrollo. La Figura 14.1 muestra la taxonomía de estos varios tipos; cada uno de ellos será estudiado en este capítulo.

Un punto importante que merece atención especial es el método de elaboración de los materiales cerámicos. Muchas de las técnicas de conformación de los metales discutidas en el Capítulo 12 se basan en el moldeo y/o técnicas que involucran cierta deformación plástica del material. Puesto que los materiales cerámicos tienen normalmente un alto punto de fusión, el moldeo a partir de la fase líquida no es práctico. Además, en muchas ocasiones, la fragilidad de estos materiales hace inviable la deformación plástica. Algunas piezas cerámicas se forman a partir de polvos (o sea, conjuntos de partículas) que deben ser finalmente secados y cocidos. Las formas de los vidrios se consiguen a elevadas temperaturas a partir de una masa de fluido que aumenta su viscosidad al enfriarse. Para dar forma a los cementos, se hace con ellos una pasta fluida que se coloca en moldes; la pasta endurece y adquiere una forma permanente debido a reacciones químicas. Un esquema taxonómico de los varios tipos de técnicas para el conformado de los materiales cerámicos se presenta en la Figura 14.2. Cada técnica es estudiada junto con el grupo de cerámicas en que se utiliza con mayor frecuencia.

VIDRIOS

Los vidrios forman un grupo familiar de cerámicas; las aplicaciones típicas son recipientes, ventanas, lentes y fibra de vidrio. Tal como ha sido mencionado anteriormente, los vidrios son silicatos no cristalinos que contienen otros óxidos, principalmente CaO , Na_2O , K_2O , y Al_2O_3 , los cuales influyen en las propiedades del vidrio. Un vidrio típico de cal y sosa está formado por aproximadamente 70% en peso de SiO_2 , el resto es principalmente Na_2O (sosa) y CaO (cal). Las composiciones de varios materiales vítreos están indicadas en la Tabla 14.1. Posiblemente las dos principales propiedades de estos materiales son su transparencia óptica y la facilidad con que pueden fabricarse.

14.2 PROPIEDADES DE LOS VIDRIOS

Antes de empezar a estudiar las técnicas de conformado de los vidrios, se presentarán algunas de las propiedades de estos materiales que son sensibles a la temperatura. Los materiales vítreos, o sea no cristalinos, no solidifican de la misma manera que los materiales cristalinos. Al enfriar, el vidrio se hace cada vez más viscoso de forma continua a medida que la temperatu-

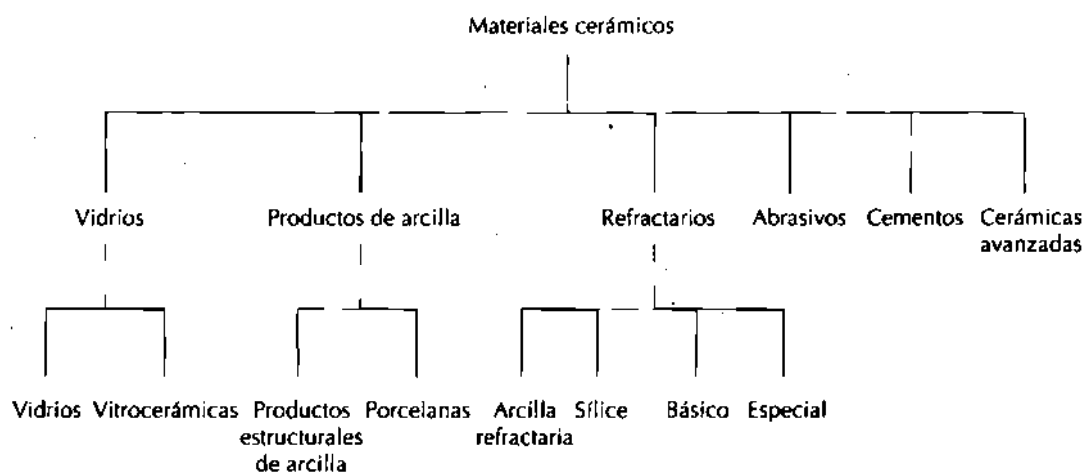


Figura 14.1 Clasificación de los materiales cerámicos en base a su aplicación.

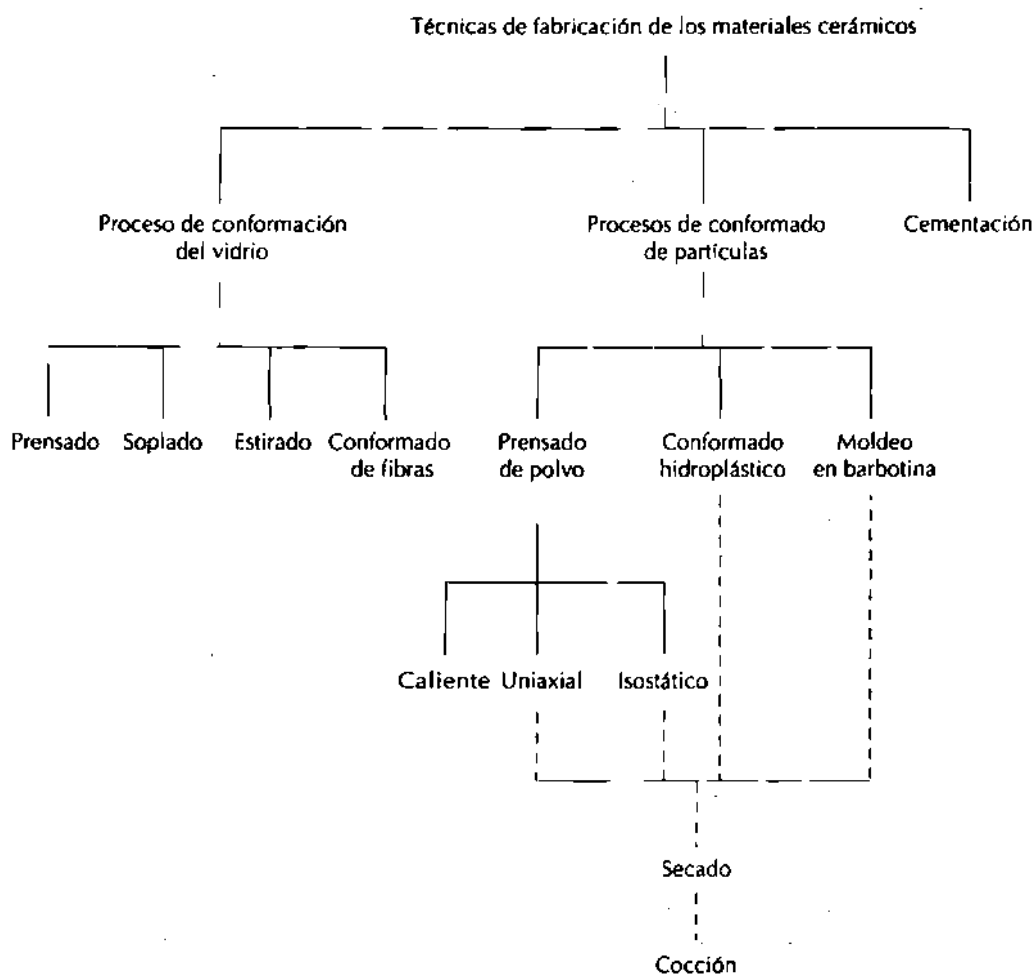
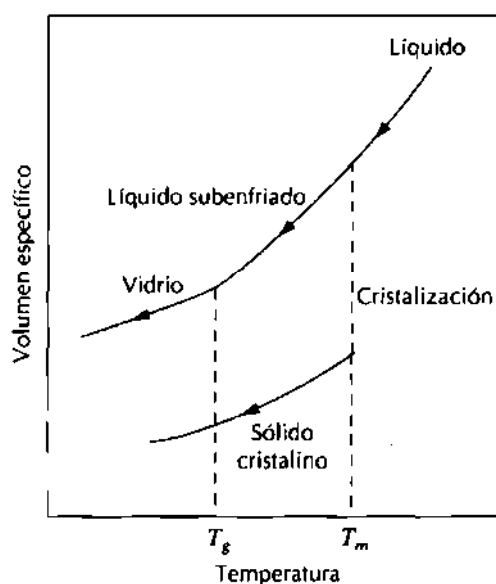


Figura 14.2 Clasificación esquemática de las técnicas de conformación de los materiales cerámicos que se analizan en este capítulo.

Tabla 14.1 Composiciones y características de algunos vidrios comerciales comunes

| Tipo de vidrio | Composición porcentual en peso | | | | | | Características y aplicaciones |
|------------------------|--------------------------------|-------------------|-----|--------------------------------|-------------------------------|--|---|
| | SiO ₂ | Na ₂ O | CaO | Al ₂ O ₃ | B ₂ O ₃ | Otros | |
| Sílice fundida | 99,5 | | | | | | Alta temperatura de fusión, muy bajo coeficiente de dilatación (resistente al choque térmico) |
| Sílice (96%) (Vycor) | 96 | | | | 4 | | Resistente al choque térmico y al ataque químico: material de laboratorio |
| Borosilicato (Pyrex) | 81 | 3,5 | | 2,5 | 13 | | Resistente al choque térmico y al ataque químico: material para hornos |
| Recipientes (sosa-cal) | 74 | 16 | 5 | 1 | | 4MgO | Baja temperatura de fusión, conformación fácil, durabilidad |
| Fibra de vidrio | 55 | | 16 | 15 | 10 | 4MgO | Fácilmente estirada en forma de fibras |
| Vidrio óptico "flint" | 54 | 1 | | | | 37PbO, 8 K ₂ O | Alta densidad y alto índice de refracción: lentes ópticas |
| Vitrocerámica | 70 | | | 18 | | 4,5TiO ₂ , 2,5Li ₂ O | Fácilmente fabricada; resistente; resiste el choque térmico: material para hornos |

Figura 14.3 Comparación del comportamiento del volumen específico con la temperatura de materiales cristalinos y no cristalinos. Los materiales cristalinos solidifican a la temperatura de fusión T_m . La temperatura de transición vítrea, T_g , es una característica del estado no cristalino.



ra disminuye; no existe una temperatura definida a la cual el líquido se transforma en sólido, tal como ocurre en los materiales cristalinos. De hecho, una de las distinciones entre materiales cristalinos y no cristalinos, se basa en la dependencia del volumen específico (o volumen por unidad de peso, o sea, el recíproco de la densidad) con la temperatura, tal como se ilustra en la Figura 14.3. En el caso de los materiales cristalinos, existe una disminución discontinua en volumen a la temperatura de fusión, T_m . Sin embargo, para los materiales vítreos, el volumen disminuye continuamente con la reducción

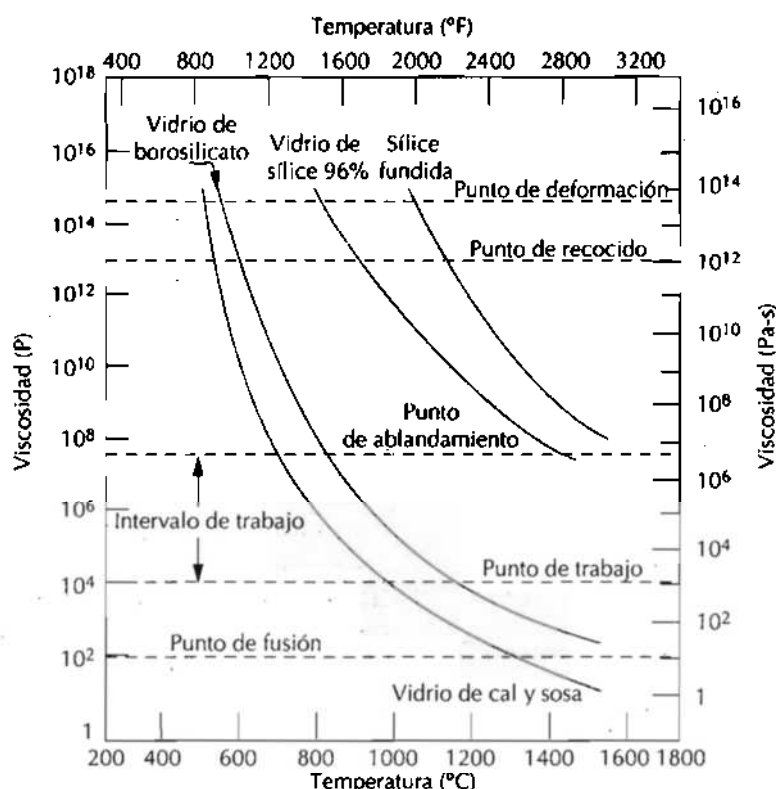


Figura 14.4 Logaritmo de la viscosidad frente a la temperatura para la sílice fundida y para varios vidrios de sílice. (E. B. Shand, *Engineering Glass*, Modern Materials, Vol 6, Academic Press, New York, 1968, p. 262.)

de temperatura; la temperatura a la cual se produce un ligero cambio en la pendiente, se denomina **temperatura de transición vítrea**, T_g . Por debajo de esta temperatura, se considera que el material es un vidrio; por encima, primero es un líquido subenfriado, y, finalmente, un líquido.

Las características viscosidad-temperatura del vidrio también son importantes en las operaciones de conformado de los vidrios. En la Figura 14.4 se representa el logaritmo de la viscosidad frente a la temperatura para la sílice fundida, y vidrios de alto contenido en sílice, vidrios de borosilicato y vidrios de cal y sosa. Sobre la escala de viscosidad, se indican varios puntos importantes en la fabricación y procesado de los vidrios:

1. El **punto de fusión** corresponde a la temperatura a la cual la viscosidad es 10 Pa-s (100 P); el vidrio es suficientemente fluido para ser considerado como líquido.
2. El **punto de trabajo** representa la temperatura a la cual la viscosidad es 10³ Pa-s (10⁴ P); el vidrio es fácilmente deformado a esta viscosidad.
3. El **punto de ablandamiento**, temperatura a la cual la viscosidad es 4 x 10⁶ Pa-s (4 x 10⁷ P), es la temperatura máxima a la cual una pieza de vidrio puede ser manipulada sin producir alteraciones dimensionales significativas.
4. El **punto de recocido** es la temperatura a la cual la viscosidad es 10¹² Pa-s (10¹³ P); a esta temperatura, la difusión atómica es suficientemente rápida para que cualquier tensión residual pueda ser eliminada en aproximadamente 15 min.

5. El **punto de deformación** corresponde a la temperatura a la cual la viscosidad alcanza valores de 3×10^{13} Pa-s (3×10^{14} P); para temperaturas por debajo del punto de deformación, la fractura ocurre antes que la deformación plástica. La temperatura de transición vítrea estará por encima del punto de deformación.

La mayoría de las operaciones de conformado se realizan dentro del intervalo de trabajo entre las temperaturas de trabajo y de ablandamiento.

Obviamente, las temperaturas a las cuales ocurre cada uno de estos puntos depende de la composición del vidrio. Por ejemplo, los puntos de ablandamiento para los vidrios comunes de sosa y cal y los vidrios con 96 % de sílice de la Figura 14.4 son 700°C y 1550°C, respectivamente. O sea, las operaciones de conformado pueden realizarse a temperaturas significativamente inferiores para los vidrios de sosa y cal. La formabilidad de un vidrio se diseña en gran medida a partir de su composición.

14.3 CONFORMADO DEL VIDRIO

El vidrio se produce calentando las materias primas a temperaturas elevadas por encima de la temperatura de fusión. La mayoría de los vidrios comerciales son de la variedad sílice-sosa-cal. La sílice se aporta normalmente como arena de cuarzo común, mientras que el Na_2O y el CaO se añaden en forma de ceniza de sosa (Na_2CO_3) y piedra caliza (CaCO_3). Para muchas aplicaciones, especialmente cuando la transparencia óptica es importante, es esencial que el producto de vidrio sea homogéneo y sin poros. La homogeneidad puede alcanzarse por fusión completa y por mezclado de las materias primas. La porosidad se forma a partir de pequeñas burbujas que se producen; éstas deben absorberse en el material fundido o ser eliminadas, lo cual requiere el adecuado ajuste de la viscosidad del material fundido.

Existen cuatro métodos distintos para fabricar productos de vidrio: prensado, soplado, estirado y formación de fibras. El prensado se utiliza en la fabricación de piezas con paredes relativamente gruesas tales como placas y platos. La pieza de vidrio es formada por aplicación de presión en un molde de fundición recubierto de grafito y que tiene la forma deseada; el molde es normalmente calentado para asegurar una superficie lisa.

Aunque el soplado de vidrio se realiza a mano, especialmente en el caso de objetos de arte, el proceso ha sido completamente automatizado para la producción de jarros de vidrio, botellas y bombillas de luz. Los distintos pasos implicados en esta técnica se ilustran en la Figura 14.5. A partir de una masa de vidrio se forma una preforma temporal por prensado mecánico en un molde. Esta pieza se coloca en un molde final de soplado y es forzada a adquirir la forma del contorno del molde por la presión de aire inyectado.

El estirado se utiliza para conformar piezas largas, tales como láminas, barras, tubos y fibras, todos los cuales tienen una sección constante. Un proceso por el cual se pueden formar placas de vidrio se ilustra en la Figura 14.6; también pueden fabricarse por laminación en caliente. La planitud y el acabado superficial pueden mejorarse de forma significativa mediante flotación de la placa en un baño de estaño fundido a temperaturas elevadas; la pieza es enfriada lentamente y después es tratada térmicamente mediante un recocido.

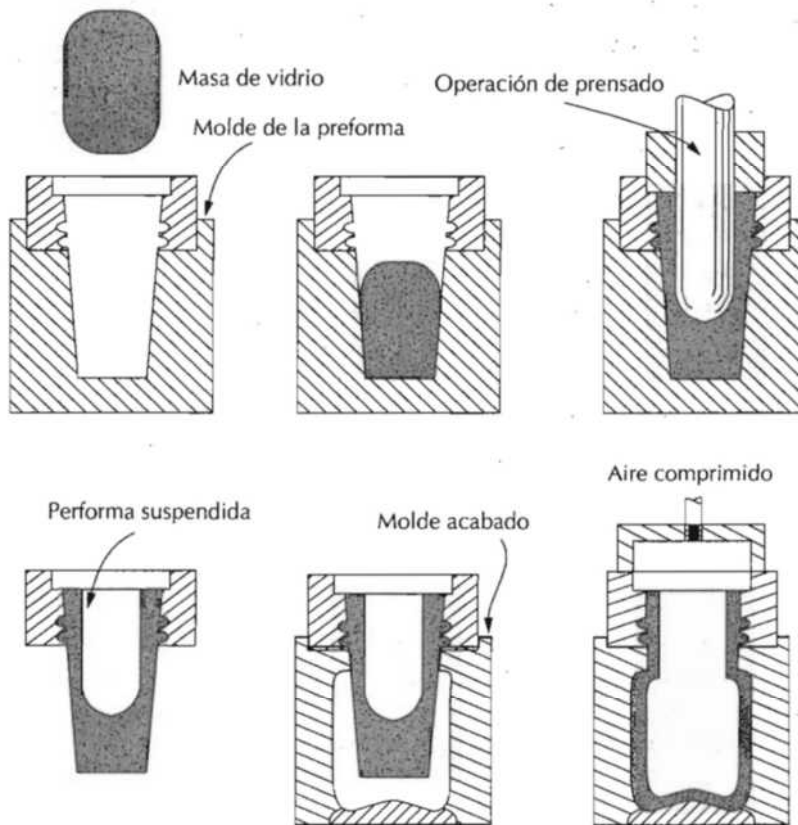


Figura 14.5 Técnica de prensado y soplado para producir una botella de vidrio. (Adaptado de C. J. Phillips, *Glass: The Miracle Maker*. Reproducido con permiso de Pitman Publishing Ltd., London.)

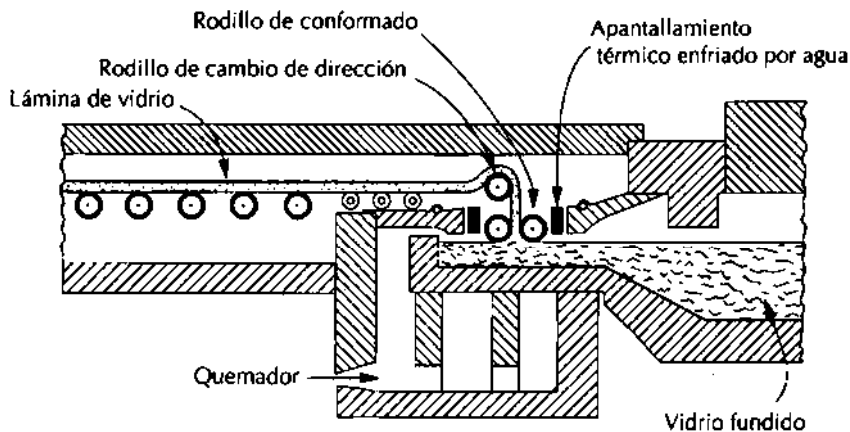
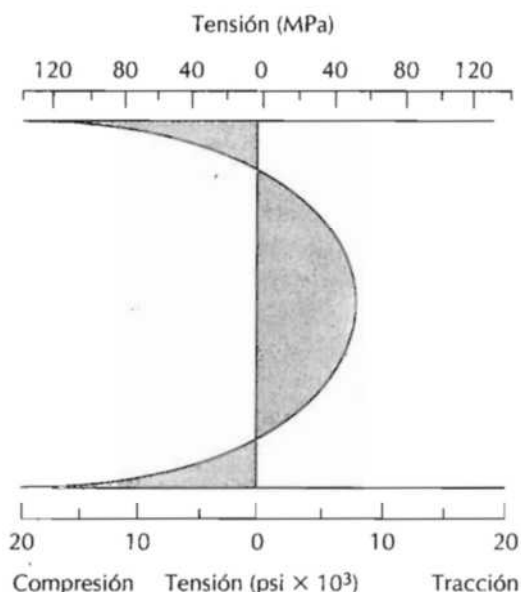


Figura 14.6 Un proceso para el estirado continuo de láminas de vidrio. (W. D. Kingery, *Introduction to Ceramics*. Copyright © 1960 John Wiley & Sons, New York. Reproducido con permiso de John Wiley & Sons Inc.)

Las fibras de vidrio continuas se forman mediante una operación de estirado más sofisticada. El vidrio fundido está contenido en un cámara calentada con resistencias de platino. Las fibras se forman haciendo pasar el vidrio fundido a través de pequeños orificios en la base de la cámara. La viscosidad del vidrio, que es crítica, se controla mediante las temperaturas de la cámara y del orificio.

Figura 14.7 Distribución de tensiones residuales a temperatura ambiente sobre la sección de una placa de vidrio. (W. D. Kingery, H. K. Bowen, y D. R. Uhlmann, *Introduction to ceramics*, 2nd edition. Copyright © 1976 John Wiley & Sons, New York. Reproducido con permiso de John Wiley & Sons Inc.)



14.4 VIDRIOS TRATADOS TÉRMICAMENTE

14.4.1 Recocido

Cuando un material cerámico es enfriado desde una temperatura elevada, pueden originarse tensiones internas, también denominadas tensiones térmicas, como resultado de la diferencia en la velocidad de enfriamiento y contracción térmica entre las regiones superficiales y las del interior. Estas tensiones térmicas son importantes en cerámicas frágiles, especialmente en vidrios, puesto que pueden debilitar el material y en casos extremos, producir la fractura, lo cual se denomina **choque térmico** (véase la Sección 20.5). Normalmente, se intenta evitar las tensiones térmicas, lo cual puede lograrse enfriando la pieza a una velocidad suficientemente lenta. Sin embargo, una vez que estas tensiones han sido introducidas, su eliminación o al menos su reducción es posible mediante un tratamiento térmico de recocido en el cual el objeto de vidrio es calentado hasta el punto de recocido, y entonces es lentamente enfriado hasta temperatura ambiente.

14.4.2 Temple del vidrio

La resistencia de una pieza de vidrio puede aumentarse introduciendo de forma intencionada tensiones residuales superficiales de compresión. Esto se consigue mediante un tratamiento térmico denominado **temple térmico del vidrio**. En esta técnica, la pieza de vidrio se calienta hasta una temperatura superior a la temperatura de transición vítrea, aunque inferior a la temperatura de ablandamiento. Entonces se enfría hasta temperatura ambiente en un chorro de aire o, en algunos casos, en un baño de aceite. Las tensiones residuales se originan debido a las diferencias en las velocidades de enfriamiento de las regiones superficiales y de las regiones del interior. Inicialmente, la superficie se enfría más rápidamente y, una vez que alcanza una

temperatura inferior al punto de deformación, adquiere rigidez. En este momento, el interior, al enfriarse más lentamente, está a una temperatura superior (superior al punto de deformación) y, por tanto, todavía es plástica. Al continuar el enfriamiento, el interior intenta contraerse en un grado mayor que el que ahora le permite la superficie rígida exterior. Así, el interior tiende a tirar hacia dentro la parte exterior, o bien a imponer tensiones radiales hacia el interior. Como consecuencia, después de enfriarse a temperatura ambiente, una pieza soporta esfuerzos de compresión en la superficie, con esfuerzos de tracción en el interior. La distribución de tensiones a temperatura ambiente sobre una sección de una placa de vidrio se representa de forma esquemática en la Figura 14.7.

La rotura de los materiales cerámicos casi siempre se origina a partir de una grieta que se inicia en la superficie mediante una carga de tracción. Para causar la rotura de una pieza de vidrio templado, la magnitud de la tensión aplicada debe ser suficientemente grande para, en primer lugar, superar los esfuerzos residuales de compresión y además tensionar suficientemente la superficie para iniciar una grieta, la cual entonces puede propagarse. Para un vidrio no templado, la grieta se originará a una tensión inferior y, por consiguiente, la resistencia será menor.

El vidrio templado se utiliza en aquellas aplicaciones para las cuales se desea una alta resistencia, lo cual incluye a puertas grandes, parabrisas de automóvil y lentes.

14.5 CERÁMICAS VÍTREAS

La mayoría de los vidrios inorgánicos pueden transformarse desde un estado no cristalino a un estado cristalino por el propio tratamiento a temperatura elevada. Este proceso, denominado **desvitrificación**, es ordinariamente evitado ya que el vidrio desvitrificado, siendo policristalino, no es transparente. También pueden originarse tensiones como resultado de los cambios de volumen que acompañan a las transformaciones, resultando un producto relativamente débil.

Sin embargo, en algunos vidrios esta transformación de desvitrificación puede ser controlada hasta el punto de que puede producirse un material de grano muy pequeño el cual esté libre de estas tensiones residuales; esto se denomina a menudo una **vitrocerámica**. Un agente nucleante (frecuentemente dióxido de titanio) debe ser añadido para inducir el proceso de cristalización o desvitrificación. Las características deseables de las cerámicas vítreas incluyen un coeficiente de dilatación térmica pequeño, de manera que la pieza de cerámica vítrea no experimente choque térmico; además se pueden conseguir resistencias mecánicas y conductividades térmicas relativamente altas. Posiblemente uno de los atributos más atractivos de esta clase de materiales es la facilidad con que pueden ser fabricados; las técnicas tradicionales de conformación de vidrios pueden ser utilizadas convenientemente en la producción en masa de piezas prácticamente libres de poros.

Las cerámicas vítreas son elaboradas comercialmente con nombres comerciales tales como Pyroceram, Cer-Vit y Herculit. Las aplicaciones más comunes de estos materiales son en artículos de cocina para utilizar en hornos debido a su excelente resistencia al choque térmico y a su alta conductividad térmica. También sirven como aisladores y como sustratos para placas de circuitos integrados. En la Tabla 14.1 también se incluye la composición

de una cerámica vítrea típica, y la microestructura de un material comercial se muestra en la página 431.

PRODUCTOS DE ARCILLA

Uno de los materiales más ampliamente utilizados es la arcilla. Este ingrediente barato y que se encuentra de forma natural en gran abundancia, a menudo se utiliza tal como es extraído de la mina sin ningún aumento en el grado de calidad. Otra razón de su popularidad es la facilidad con que los productos de la arcilla pueden conformarse; cuando el agua y la arcilla se mezclan en las proporciones adecuadas, se forma una masa plástica a la cual puede dársele la forma deseada. La pieza conformada es secada para eliminar parte de la humedad. Después es cocida a temperaturas elevadas para aumentar su resistencia mecánica.

La mayoría de los productos basados en la arcilla se pueden clasificar en dos grandes clases: los **productos estructurales de arcilla** y las **porcelanas**. Los productos estructurales de la arcilla incluyen a los ladrillos de construcción, baldosas y tuberías de aguas residuales, aplicaciones en las cuales la integridad estructural es importante. Las porcelanas adquieren el color blanco después de la **cocción** a altas temperaturas. En este grupo se incluye la porcelana, productos de alfarería, vajillas, la porcelana fina, artículos sanitarios. Además de la arcilla, muchos de estos productos también contienen ingredientes no plásticos, los cuales influyen en los cambios que tienen lugar durante los procesos de secado y de cocción.

14.6 CARACTERÍSTICAS DE LA ARCILLA

Los minerales de arcilla desempeñan dos papeles fundamentales en las piezas cerámicas. En primer lugar, cuando se añade agua, se hacen muy plásticos, propiedad que se denomina hidroplasticidad. Esta propiedad es muy importante en las operaciones de conformado, como se expone más adelante. Además, la arcilla funde en un amplio intervalo de temperaturas; así, una cerámica densa y fuerte puede obtenerse durante el cocido sin fusión completa de manera que la forma deseada se conserve. Este intervalo de temperaturas de fusión depende obviamente de la composición de la arcilla.

Las arcillas son aluminosilicatos, formados por alúmina (Al_2O_3) y sílice (SiO_2), que contienen agua enlazada químicamente. Tienen una amplia gama de características físicas, composiciones químicas y estructuras; las impurezas comunes incluyen compuestos (normalmente, óxidos) de bario, calcio, sodio, potasio y hierro, y también algo de materia orgánica. Las estructuras cristalinas de los minerales de arcilla son relativamente complicadas; sin embargo, una característica común es una estructura en capas. Los minerales de arcilla que presentan mayor interés tienen la denominada estructura de la caolinita. La caolinita $[\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4]$ tiene la estructura cristalina mostrada en la Figura 13.14. Cuando se añade agua, las moléculas de agua encajan entre las capas y forman una película delgada alrededor de las partículas de arcilla. Las partículas son así libres de moverse unas respecto a otras, lo cual explica la plasticidad resultante de la mezcla arcilla-agua.

Además de arcilla, muchos de estos productos (en particular las porcelanas) también contienen ingredientes no plásticos; los minerales no arcillosos son sílex, o cuarzo finamente dividido, y un fundente tal como feldespato. El cuarzo se utiliza fundamentalmente como material de relleno ya que es económico, relativamente duro y químicamente no reactivo. Experimenta pocos cambios durante los tratamientos a temperaturas elevadas debido a que tiene un punto de fusión elevado; cuando funde, el cuarzo tiene la capacidad de formar vidrio.

Cuando un fundente se mezcla con arcilla, se forma un vidrio que tiene un punto de fusión relativamente bajo. Los feldespatos son algunos de los fundentes más comunes; éstos son un grupo de aluminosilicatos que contienen iones K^+ , Na^+ y Ca^{2+} .

Tal como cabría esperar, los cambios que tienen lugar durante los procesos de secado y cocción, y también las características de la pieza final, están determinados por las proporciones de estos tres constituyentes: arcilla, cuarzo y fundente. Una porcelana típica puede contener aproximadamente 50% de arcilla, 25% de cuarzo y 25% de feldespato.

14.8 TÉCNICAS DE FABRICACIÓN

Las materias primas extraídas de la mina tienen que pasar normalmente por una operación de molienda para reducir el tamaño de partícula; después se realiza un tamizado u otro proceso para producir un polvo que tenga el tamaño de partícula deseado. En el caso de sistemas de varios componentes, los polvos deben ser mezclados perfectamente con agua y quizás con otros ingredientes para obtener unas características que sean compatibles con la técnica de conformado. La pieza conformada debe tener suficiente resistencia mecánica para permanecer intacta durante el proceso de transporte, secado y cocción. Se utilizan dos técnicas de conformado para conformar los productos de la arcilla: **conformación hidroplástica y moldeo en barbotina**.

14.8.1 Conformación hidroplástica

Tal como se mencionó anteriormente, cuando los minerales de arcilla se mezclan con agua, se hacen altamente plásticos y flexibles y pueden ser moldeados sin fisuración; sin embargo, tienen resistencias a la tracción muy bajas. La consistencia (relación agua-arcilla) de la masa hidroplástica debe producir una resistencia suficientemente alta para permitir que una pieza conformada mantenga su forma durante la manipulación y el secado.

La técnica más común de conformación hidroplástica es la extrusión, en la cual una masa espesa de cerámica es forzada a través del orificio de una matriz que tiene la geometría de la sección deseada; esto es similar a la extrusión de metales (Figura 12.2c). Ladrillos, tuberías, bloques cerámicos y azulejos se fabrican utilizando la conformación hidroplástica. Normalmente la masa plástica cerámica es forzada a través de la matriz por medio de un husillo en forma de espiral accionado por un motor, y a menudo el aire es eliminado en una cámara de vacío para aumentar la densidad. Las piezas extruidas que tienen columnas internas huecas (por ejemplo, ladrillos de construcción) son conformadas mediante insertos situados en la matriz.

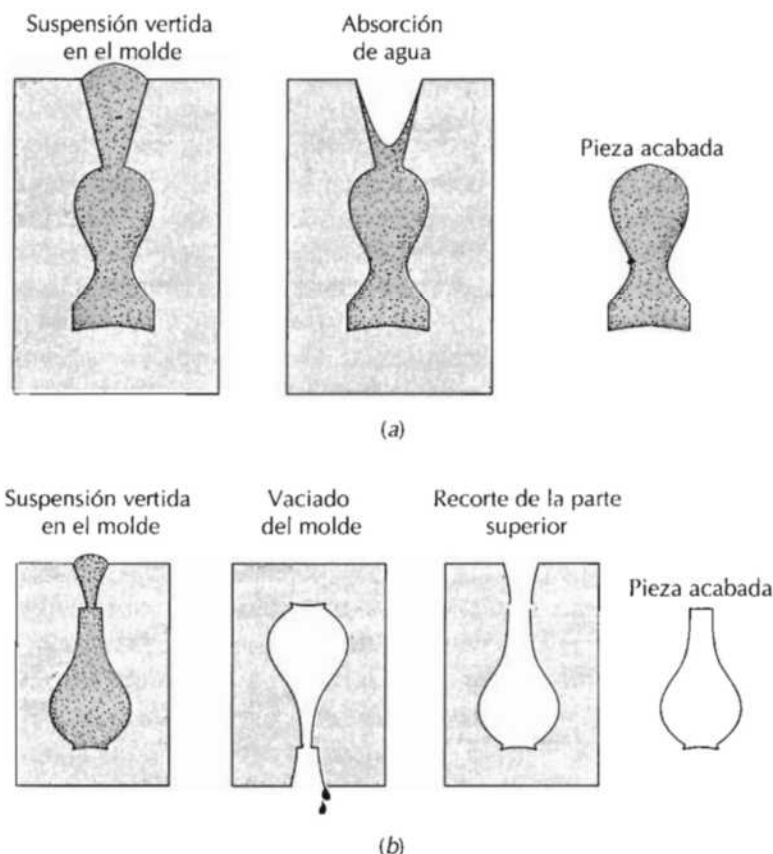


Figura 14.8 Los pasos en el moldeo en barbotina, macizo (a) y vaciado (b) utilizando un molde de yeso. (W. D. Kingery, H. K. Bowen, y D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition. Copyright © 1976 John Wiley & Sons, New York. Reproducido con permiso de John Wiley & Sons Inc.)

14.8.2 Moldeo en barbotina

Otro proceso de conformación utilizado para las composiciones basadas en la arcilla es el moldeo en barbotina. La barbotina es una suspensión de arcilla y/o otros materiales no plásticos en agua. Cuando se vierte en un molde poroso (normalmente hecho de yeso), el agua de la suspensión es absorbida por el molde, dejando detrás una capa sólida en las paredes del molde cuyo espesor depende del tiempo. Este proceso puede continuar hasta que la cavidad completa se hace sólida, tal como se muestra en la Figura 14.8a, o bien, el proceso puede ser terminado cuando la capa de las paredes alcanza el espesor deseado, invirtiendo el molde y vertiendo el exceso de suspensión; este proceso se denomina moldeo en barbotina ("slip casting") (Figura 14.8b). A medida que la pieza se seca, se contrae y se despegue de las paredes del molde; en este momento el molde puede ser desmontado y la pieza moldeada retirada.

La naturaleza de la suspensión es extremadamente importante; debe tener un peso específico alto y al mismo tiempo debe ser muy fluida y colable. Estas características dependen de la relación sólido a agua y de otros agentes que son añadidos. Es necesario que la velocidad de moldeo sea alta. Además, la pieza moldeada debe estar libre de burbujas y debe presentar poca contracción durante el secado y también alta resistencia a la tracción.

Las propiedades del molde también influyen en la calidad del moldeo. Normalmente como material para el molde se utiliza yeso, el cual es económico, relativamente fácil de elaborar en formas complicadas y reutilizable. Muchos moldes se componen de muchas piezas que deben montarse antes del moldeo. Algunas de las cerámicas de formas más complejas que pueden producirse por medio de moldeo en barbotina son la cerámica sanitaria, los objetos de arte y las piezas de laboratorio tales como tubos cerámicos.

14.9 SECADO Y COCIDO

Una pieza cerámica que ha sido conformada hidroplásticamente o por moldeo en barbotina retiene mucha porosidad y su resistencia es insuficiente para la mayoría de las aplicaciones prácticas. Además, puede contener aún algo de el líquido (por ejemplo, agua) añadido para ayudar la operación de conformado. Este líquido es eliminado en un proceso de secado; la densidad y la resistencia aumentan como resultado del tratamiento a alta temperatura o por el proceso de cocción. Un cuerpo que ha sido conformado y secado pero no cocido se denomina **cuerpo verde**. Las técnicas de secado y cocción son críticas, ya que durante estas operaciones se pueden introducir muchos defectos que convierten a la pieza en inútil (por ejemplo, distorsión, grietas). Estos defectos son causados por tensiones que se originan a partir de la contracción no uniforme.

14.9.1 Secado

A medida que un cuerpo cerámico de arcilla se seca, también experimenta contracción. En las primeras etapas de secado las partículas de arcilla están virtualmente rodeadas por una película muy fina de agua. A medida que el secado progresa y se elimina agua, la distancia entre partículas disminuye, lo cual se pone de manifiesto en forma de contracción (Figura 14.9). Durante el secado, el control de la velocidad de eliminación de agua es crítico. El secado en la parte interna de un cuerpo se realiza por difusión de moléculas de agua hasta la superficie, donde ocurre la evaporación. Si la velocidad de evaporación es mayor que la velocidad de difusión, la superficie se secará (y como consecuencia se encoje) más rápidamente que en el interior, con una alta probabilidad de formación de los defectos antes mencionados. La velocidad de evaporación superficial debe ser, como máximo, igual a la velocidad de difusión del agua; la velocidad de evaporación puede ser controlada mediante la temperatura, humedad y velocidad del flujo de aire.

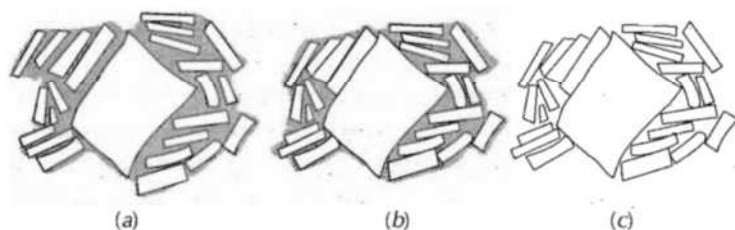


Figura 14.9 Varias etapas en la eliminación del agua entre las partículas de arcilla durante el proceso de secado. (a) Pieza húmeda. (b) Cuerpo parcialmente seco. (c) Cuerpo totalmente seco. (W. D. Kingery, *Introduction to Ceramics*. Copyright © 1960 John Wiley & Sons, New York. Reproducido con permiso de John Wiley & Sons Inc.)

Otros factores también influyen en la contracción. Uno de ellos es el espesor del cuerpo; la contracción no uniforme y la formación de defectos son más pronunciados en las piezas de gran espesor que en las delgadas. El contenido de agua del cuerpo conformado es también crítica: cuanto mayor es el contenido de agua, mayor contracción resulta. Por consiguiente, el contenido de agua debe mantenerse tan bajo como sea posible. El tamaño de las partículas de arcilla también influye en la contracción; ésta aumenta cuanto menor es el tamaño de partícula. Para minimizar la contracción, el tamaño de las partículas puede aumentarse, o bien se pueden adicionar materiales no plásticos con partículas relativamente grandes.

14.9.2 Cocción

Después del secado, un cuerpo es cocido usualmente a temperaturas entre 900 y 1400°C; la temperatura de cocción depende de la composición y de las propiedades deseadas de la pieza final. Durante esta operación de cocción, la densidad aumenta aún más (con disminución de la porosidad) y se mejora la resistencia mecánica.

Cuando los materiales de arcilla son calentados a temperaturas elevadas, ocurren varias reacciones complejas. Una de ellas es la **vitrificación**, la formación gradual de un vidrio líquido que fluye hacia los poros y en parte llena su volumen. El grado de vitrificación depende de la temperatura de cocción y del tiempo, así como de la composición del cuerpo. La temperatura a la cual se forma la fase líquida disminuye gracias a la adición de agentes fundentes tales como el feldespato. Esta fase fundida fluye alrededor de las partículas no fundidas y llena los poros gracias a las fuerzas de tensión superficial (o acción capilar); la contracción también acompaña este proceso. Al enfriar, esta fase fundida forma una matriz vítrea con lo cual resulta un cuerpo fuerte y denso. Así, la estructura final consiste en una fase vitrificada, partículas de cuarzo que no han reaccionado y algo de porosidad. La Figura 14.10 es una microfotografía de una porcelana cocida en la cual se pueden detectar estos elementos microestructurales.

Desde luego, el grado de vitrificación determina las propiedades de las piezas cerámicas a temperatura ambiente; la resistencia, durabilidad y densidad son mayores a medida que el grado de vitrificación aumenta. La temperatura de cocción determina hasta cierto punto la vitrificación; o sea, la vitrificación aumenta a medida que aumenta la temperatura de cocción. Los ladrillos de construcción normalmente se cuecen a 900°C y son relativamente porosos. Por otro lado, la cocción de la porcelana altamente vitrificada, la cual es casi ópticamente translúcida, se realiza a una temperatura mucho más alta. La vitrificación completa durante la cocción se debe evitar, puesto que el cuerpo se haría demasiado blando y colapsaría.

REFRACTARIOS

Otra clase importante de cerámicas que son utilizadas en grandes cantidades son las **cerámicas refractarias**. Las propiedades sobresalientes de estos materiales incluyen la capacidad de soportar altas temperaturas sin fundir o descomponerse y la capacidad de permanecer inertes sin reaccionar cuando son expuestos a medios agresivos. Además, la capacidad de producir aisla-

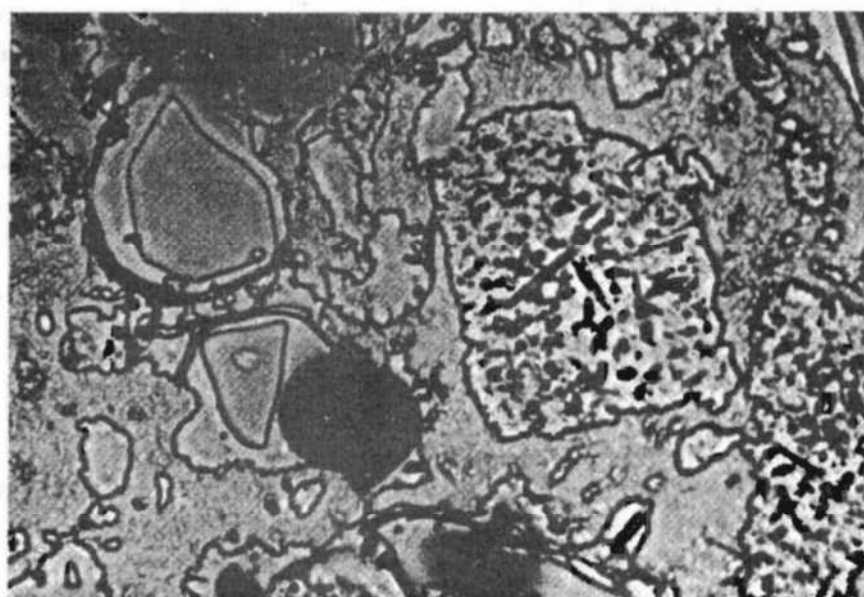


Figura 14.10 Fotomicrografía de una probeta de cerámica sinterizada (atacada 10 s, 0°C, 4% HF) mostrando los granos de cuarzo (partículas claras grandes), granos de feldespato parcialmente disueltos (pequeñas partículas indistintas), una matriz vítrea (la arcilla) y poros oscuros. 400 X. (W. D. Kingery, H. K. Bowen, y D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition. Copyright © 1976 John Wiley & Sons, New York. Reproducido con permiso de John Wiley & Sons Inc.)

Tabla 14.2 Composición de cinco materiales cerámicos refractarios

| Tipo de refractario | Composición porcentual en peso | | | | | | | Porosidad aparente (%) |
|--|--------------------------------|------------------|------|--------------------------------|--------------------------------|-----|------------------|------------------------|
| | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | MgO | Cr ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | TiO ₂ | |
| Arcilla refractaria | 25-45 | 70-50 | 0-1 | | 0-1 | 0-1 | 1-2 | 10-25 |
| Arcilla refractaria de alto contenido en alúmina | 90-50 | 10-45 | 0-1 | | 0-1 | 0-1 | 1-4 | 18-25 |
| Sílice | 0,2 | 96,3 | 0,6 | | | 2,2 | | 25 |
| Periclasa | 1,0 | 3,0 | 90,0 | 0,3 | 3,0 | 2,5 | | 22 |
| Mineral de periclasa y óxido de cromo | 9,0 | 5,0 | 73,0 | 8,2 | 2,0 | 2,2 | | 21 |

Fuente: De W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition. Copyright © 1976 John Wiley & Sons, NY. Reproducida con permiso de John Wiley & Sons, Inc.

miento térmico también es a menudo una consideración importante. Los materiales refractarios son comercializados de maneras diferentes, pero los ladrillos son los más comunes. Aplicaciones típicas incluyen revestimientos de hornos para el afino de metales, elaboración del vidrio, tratamiento térmico metalúrgico y generación de electricidad.

Desde luego, el comportamiento de una cerámica refractaria depende en gran medida de su composición. Sobre esta base, existen varias clasificaciones, a saber, refractarios de arcilla, ácidos (o de sílice), básicos y especiales. Las composiciones de varios refractarios comerciales están indicadas en la Tabla 14.2. Para muchos materiales comerciales, las materias primas son partículas grandes y partículas pequeñas, las cuales pueden tener composiciones distintas. Al cocer, las partículas pequeñas normalmente son las res-

ponsables de la formación de una fase de unión, lo cual aumenta la resistencia del ladrillo; esta fase puede ser predominantemente vítrea o cristalina. La temperatura de servicio es normalmente inferior a la temperatura a la cual la pieza ha sido cocida.

La porosidad es una variable microestructural que debe ser controlada para producir un ladrillo refractario. Al reducir la porosidad, la resistencia mecánica y la resistencia al ataque corrosivo de otros materiales aumentan. Al mismo tiempo, las características de aislamiento térmico y de resistencia al choque térmico disminuyen. Desde luego, la porosidad óptima depende de las condiciones de servicio.

14.10 REFRACTARIOS DE ARCILLA

Los ingredientes primarios de estas cerámicas son mezclas de arcillas refractarias de alta pureza, alúmina y sílice, con un 25 a un 45% de alúmina. De acuerdo con el diagrama de fases $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, Figura 13.27, en este intervalo de composiciones la más alta temperatura que se puede alcanzar sin que se forme líquido es 1587°C . Por debajo de esta temperatura las fases presentes en equilibrio son mullita y sílice (cristobalita). Durante la vida en servicio del refractario puede permitirse una pequeña cantidad de fase líquida sin que esto afecte a la integridad mecánica. Por encima de 1587°C , la fracción de líquido presente dependerá de la composición del refractario. Aumentado el porcentaje de alúmina aumentará la temperatura máxima de servicio, permitiendo la existencia de una pequeña cantidad de líquido.

Los ladrillos refractarios de arcilla se utilizan principalmente en la construcción de hornos, para confinar atmósferas muy calientes y para aislar térmicamente miembros estructurales de temperaturas excesivas. En el caso de ladrillos refractarios de arcilla, la resistencia no es generalmente una consideración importante, debido a que a menudo no se requiere que soporten cargas. Normalmente se controla la exactitud dimensional y la estabilidad del producto.

14.11 REFRACTARIOS DE SÍLICE

El principal ingrediente de los refractarios de sílice, algunas veces denominados refractarios ácidos, es la sílice. Estos materiales, bien conocidos por su capacidad estructural a temperaturas elevadas, se utilizan ordinariamente en los techos arqueados de los hornos de producción de acero y vidrio; para estas aplicaciones, se alcanzan temperaturas tan altas como 1650°C . En estas condiciones, alguna pequeña porción del ladrillo estará en forma de líquido. La presencia de incluso pequeñas concentraciones de alúmina tiene un efecto adverso sobre las prestaciones de estos refractarios. Esto puede explicarse por el diagrama de fases sílice-alúmina, Figura 13.27. Puesto que la composición eutéctica (7,7 % en peso de Al_2O_3) es muy cercana al extremo de la sílice del diagrama de fases, aún muy pequeñas cantidades adicionales de Al_2O_3 disminuyen la temperatura liquidus de forma significativa, lo cual indica que cantidades importantes de líquido pueden estar presentes a temperaturas que superen los 1600°C . Por tanto, el contenido de alúmina debe mantenerse muy bajo, normalmente entre el 0,2 y el 1,0 %.

Estos materiales refractarios son también resistentes a las escorias ricas en sílice (denominadas escorias ácidas) y se utilizan como recipientes para contenerlas. Por otro lado, son fácilmente atacables por escorias con una alta proporción de CaO y/o MgO (escorias básicas), de manera que el contacto con estos óxidos debe ser evitado.

14.12 REFRACTARIOS BÁSICOS

Los refractarios ricos en periclase, o sea magnesia calcinada (MgO), se denominan básicos; también pueden contener compuestos de calcio, cromo y hierro. La presencia de sílice es perjudicial para sus prestaciones a temperatura elevada. Los refractarios básicos son especialmente resistentes al ataque por escorias que contienen altas concentraciones de MgO y CaO y encuentran gran utilización en hornos altos de producción de acero.

14.13 REFRACTARIOS ESPECIALES

Existen otros materiales cerámicos que se utilizan en aplicaciones refractarias más bien especiales. Algunos de ellos son óxidos de relativamente alta pureza, muchos de los cuales pueden producirse con poca porosidad. En este grupo se encuentran la alúmina, sílice, magnesia, óxido de berilio (BeO), circonita (ZrO_2) y mullita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$). Otros refractarios son compuestos de carburos, además de carbono y grafito. El carburo de silicio (SiC) ha sido utilizado para resistencias eléctricas de calefactores, como material de crisoles y en componentes internos de hornos. El carbono y el grafito son muy refractarios, pero encuentran limitadas aplicaciones debido a que son susceptibles a la oxidación a temperaturas superiores a 800°C. Tal como cabría esperar, estos refractarios especiales son relativamente caros.

OTRAS APLICACIONES Y MÉTODOS DE PROCESADO

14.14 ABRASIVOS

Las **cerámicas abrasivas** son utilizadas para desgastar, desbastar o cortar otros materiales, los cuales son necesariamente más blandos. Por consiguiente, el primer requisito de este grupo de materiales es su dureza o resistencia al desgaste; además, es necesario un alto grado de tenacidad para que las partículas de abrasivo no se fracturen fácilmente. Además, las furzas abrasivas de fricción pueden producir temperaturas elevadas, de manera que es deseable que tengan cierta refractividad.

Los diamantes, tanto naturales como sintéticos, se utilizan como abrasivos, aunque son relativamente caros. Las cerámicas abrasivas más comunes son el carburo de silicio, el carburo de tungsteno (WC), el óxido de aluminio (o corindón) y la arena de sílice.

Los abrasivos se utilizan de varias maneras: adheridas a muelas de desbaste, como abrasivos depositados en forma de revestimiento y también como granos sueltos. En el primer caso, las partículas del abrasivo están unidas a la muela por medio de una cerámica vítrea o una resina orgánica. La

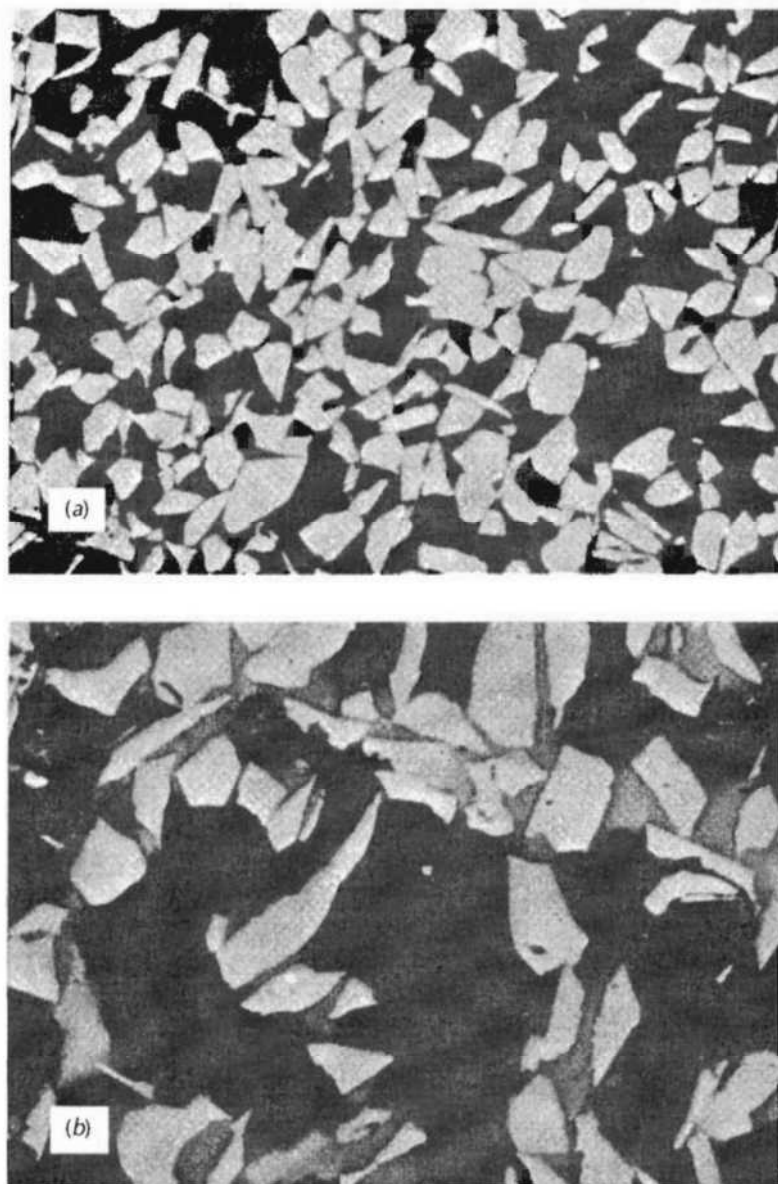


Figura 14.11 Fotomicrografías de dos abrasivos: (a) carburo de silicio ($\times 50$) y (b) óxido de aluminio ($\times 100$). En ambas fotomicrografías las regiones claras son los granos de abrasivo (SiC o Al_2O_3); las áreas grises y oscuras son la fase ligante y la porosidad, respectivamente. (W. D. Kingery, H. K. Bowen, y D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition, p. 568. Copyright © 1976 John Wiley & Sons, New York. Reproducido con permiso de John Wiley & Sons Inc.)

superficie debe contener alguna porosidad; un flujo continuo de corriente de aire o de líquido refrigerante dentro de los poros que rodean los granos refractarios previene el calentamiento excesivo. La Figura 14.11 muestra las microestructuras de dos abrasivos, revelando los granos de abrasivo, la fase de unión y los poros.

Los recubrimientos de abrasivos son aquellos en los cuales el polvo abrasivo es depositado sobre algún tipo de papel o tejido; el papel de lija es quizá el ejemplo más familiar. La madera, los metales, las cerámicas y los plásticos son a menudo pulidos utilizando esta forma de abrasivo.

Los discos de desbaste, lapeado y pulido emplean granos de abrasivos que son suministrados en una suspensión de aceite o de agua. Diamantes, corindón, carburo de silicio y rojo inglés (un óxido de hierro) se utilizan en forma suelta en una amplia variedad de tamaños de partícula.

Ya se han presentado varias técnicas de conformación de cerámicas relativas a la fabricación del vidrio y de productos de arcilla. Otro método importante y muy utilizado que merece un tratamiento breve es el del prensado de polvo. Esta técnica, que en cerámica es el análogo de la pulvimetalurgia, se utiliza para fabricar composiciones que pueden o no contener arcilla, entre ellas cerámicas electrónicas y magnéticas así como ladrillos refractarios. Básicamente, una masa de polvo, normalmente con una pequeña cantidad de agua o de otro ligante, es compactada con la forma deseada mediante presión. El grado de compactación se maximiza y la fracción de espacio vacío se minimiza utilizando partículas grandes y pequeñas mezcladas en la proporciones adecuadas. No se produce deformación plástica de las partículas durante la compactación, tal como puede ocurrir en los polvos metálicos. Una función del ligante es lubricar las partículas de polvo cuando se mueven unas respecto a otra en el proceso de compactación.

Existen tres procedimientos fundamentales de prensado: uniaxial, isostático (o sea, hidrostático) y prensado en caliente. En el prensado uniaxial, el polvo es compactado en una matriz metálica mediante presión aplicada en una sola dirección. La pieza conformada toma la forma de la matriz y de las superficies a través de las cuales se aplica la presión. Este método está restringido a las formas que son relativamente sencillas; sin embargo, las velocidades de producción son altas y el proceso es barato. Los pasos involucrados en esta técnica se ilustran en la Figura 14.12.

En el prensado isostático, el polvo está contenido en un envoltorio de goma y se aplica la presión mediante un fluido, isostáticamente (o sea, tiene la misma magnitud en todas las direcciones). Se pueden fabricar formas más complicadas que con el prensado uniaxial; sin embargo, la técnica isostática es mucho más lenta y cara.

Tanto en el prensado uniaxial como en el isostático, es necesaria una operación de cocción después de la operación de prensado. Durante la coc-

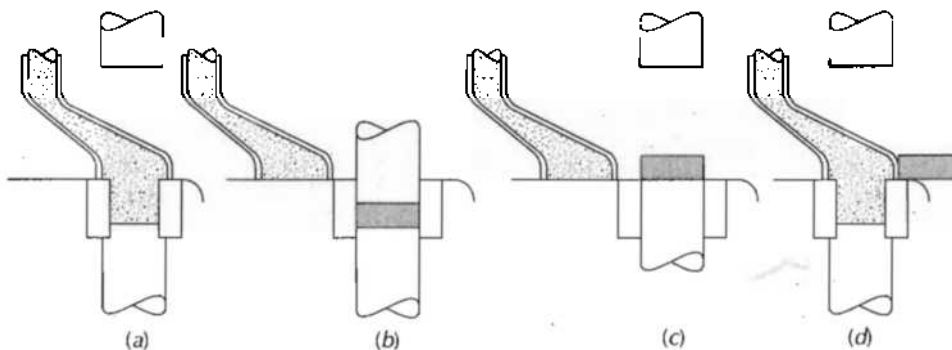
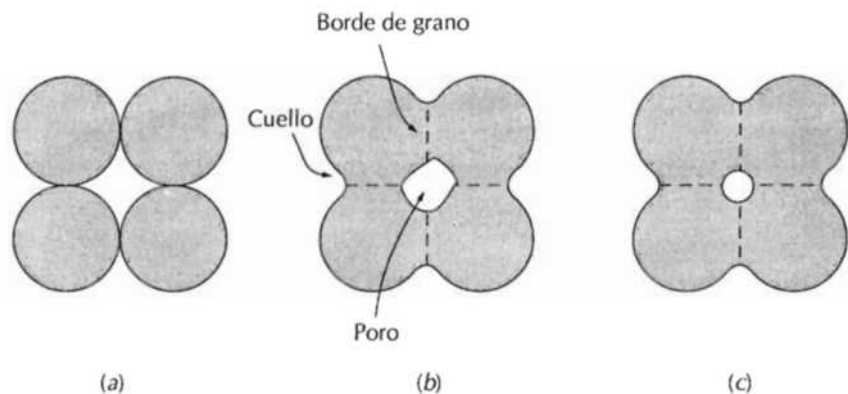


Figura 14.12 Representación esquemática de las etapas en el prensado uniaxial del polvo. (a) La cavidad del molde se llena con polvo. (b) El polvo es compactado por medio de presión aplicada en la parte superior del molde. (c) La pieza compactada es expulsada por la acción de un pistón inferior. (d) El alimentador empuja la pieza compactada y se repite el proceso de llenado. (W. D. Kingery, H. K., Editor, *Ceramic Fabrication Processes*, MIT Press. Copyright © 1958 Massachusetts Institute of Technology.)

Figura 14.13 Cambios microestructurales que ocurren durante la cocción de un polvo compactado. (a) Partículas después del prensado. (b) Coalescencia de partículas y formación de poros a medida que empieza la sinterización. (c) A medida que la sinterización ocurre, los poros cambian de tamaño y de forma.



ción la pieza se encoje y experimenta una reducción de porosidad y un aumento en su integridad mecánica. Estos cambios ocurren por coalescencia de las partículas de polvo en una masa más densa en un proceso denominado **sinterización**. El mecanismo de sinterización se ilustra esquemáticamente en la Figura 14.13. Después del prensado, muchas de las partículas del polvo se tocan unas con otras (Figura 14.13a). Durante la etapa inicial de la sinterización, se forman cuellos a lo largo de las regiones de contacto entre las partículas adyacentes; además se forma un límite de grano dentro de cada cuello y cada intersticio entre partículas se convierte en un poro (Figura 14.13b). A medida que progresa la sinterización, los poros se hacen menores y más esféricos (Figura 14.13c). Micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido de un material de alúmina sinterizada se muestran en la Figura 14.14. La fuerza motriz para la sinterización es la reducción del área total de las superficies de las partículas; las energías superficiales son mayores que las energías de los límites de grano. La sinterización se realiza por debajo de la temperatura de fusión, de manera que una fase líquida no esté normalmente presente. El transporte de masa necesario para afectar los cambios mostrados en la Figura 14.13 se realiza por difusión atómica desde las regiones de las partículas hacia las regiones del cuello.

En el prensado en caliente, el prensado del polvo y el tratamiento térmico se realizan simultáneamente: el agregado de polvo es compactado a una temperatura elevada. El procedimiento se utiliza en el caso de materiales que no forman una fase líquida excepto a temperaturas muy altas e impracticables; además, se utiliza cuando se quieren conseguir densidades muy altas sin que exista apreciable crecimiento de grano. Es un método caro de fabricación que tiene algunas limitaciones. Es caro en términos de tiempo, puesto que tanto el molde como la matriz deben ser calentados y enfriados en cada ciclo. Además, el molde es normalmente caro de fabricar y tiene una vida corta.

14.16 CEMENTOS

Se clasifican como **cementos** inorgánicos varios materiales cerámicos familiares: cemento, yeso y caliza, los cuales, en conjunto, se producen en cantidades muy elevadas. La característica de estos materiales es que cuando son

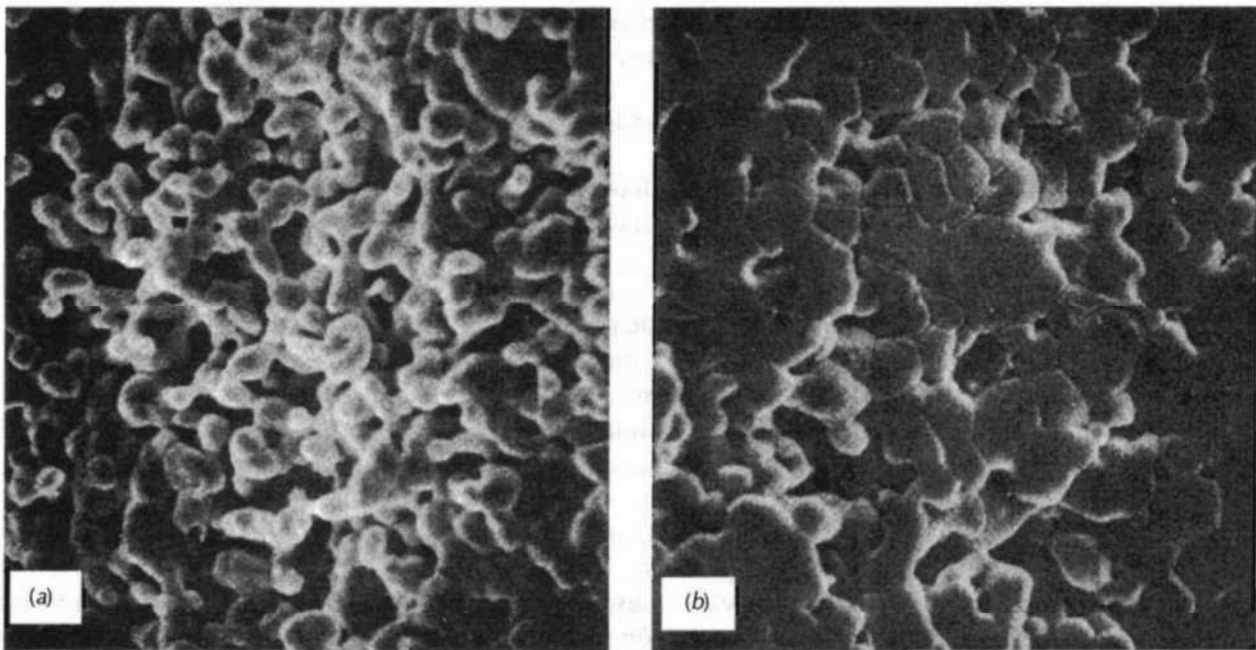


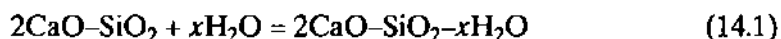
Figura 14.14 Micrográficas por microscopía electrónica de barrido de un polvo de óxido de aluminio compactado y sinterizado a 1700 °C durante (a) 2 minutos y medio y (b) 6 minutos. Nótese que al aumentar el tiempo de sinterización disminuye la porosidad total y aumenta el tamaño del grano. $\times 5000$. (W. D. Kingery, H. K. Bowen, y D. R. Uhlmann, *Introduction to ceramics*, 2nd edition, p. 483. Copyright © 1976 John Wiley & Sons, New York. Reproducido con permiso de John Wiley & Sons Inc.)

mezclados con agua forman una pasta que después fragua y se endurece. Este fenómeno es especialmente útil porque permite producir con extrema facilidad estructuras sólidas y rígidas que tengan casi todas las formas que se deseen. También, algunos de estos materiales actúan como fase ligante que enlazan químicamente agregados de partículas en una única estructura cohesionada. En estas circunstancias, el papel del cemento es similar al de la fase vítrea que se forma cuando los productos de arcilla y algunos ladrillos refractarios son cocidos. Una diferencia importante, sin embargo, es que el enlace en el cemento se forma a temperatura ambiente.

De este grupo de materiales, el cemento portland es el que se utiliza en mayores cantidades. Se produce moliendo y mezclando íntimamente minerales con contenidos en arcilla y caliza en las proporciones correctas y luego calentando la mezcla a alrededor de 1400°C en un horno giratorio; este proceso, algunas veces denominado **calcinación**, produce cambios físicos y químicos en las materias primas; el producto resultante, el clinker, es entonces triturado hasta que se forma un polvo muy fino al cual se le añade una pequeña cantidad de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) para retrasar el proceso de fraguado. El producto es cemento portland. Las propiedades del cemento portland, incluidos el tiempo de fraguado y la resistencia final, dependen en gran medida de la composición.

En el cemento portland se encuentran diferentes constituyentes, los principales son el silicato tricálcico ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) y el silicato dicálcico ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$). El fraguado y endurecimiento de este material se produce debido a reacciones relativamente complicadas que ocurren entre los varios constitu-

yentes del cemento y el agua añadida. Por ejemplo, una reacción de hidratación del silicato dicálcico es:



donde x es variable y depende de la cantidad de agua disponible. Estos productos hidratados están en forma de geles complejos o sustancias cristalinas que forman el enlace cementoso. Las reacciones de hidratación empiezan justo cuando se añade el agua. Primero se ponen de manifiesto como fraguado (o sea, el aumento de rigidez de la pasta, que antes era plástica), que ocurre inmediatamente después de mezclar, normalmente en el espacio de unas horas. El endurecimiento de la masa tiene lugar como resultado de más hidratación, un proceso relativamente lento que puede continuar durante varios años. Debe señalarse que el proceso por el cual el cemento se endurece no es por secado, sino más bien por hidratación en cuyo proceso el agua participa verdaderamente en una reacción de enlace químico.

El cemento portland es un cemento hidráulico debido a que su dureza se desarrolla por reacciones químicas con el agua. Se utiliza fundamentalmente en argamasa y hormigón para enlazar, en una masa cohesionada, agregados de partículas inertes (arena y/o grava); estos se consideran materiales compuestos (véase la Sección 17.2). Otros cementos, tales como la caliza, son no hidráulicos; es decir, en la reacción de endurecimiento intervienen otros compuestos distintos al agua, por ejemplo, CO_2 .

14.17 CERÁMICAS AVANZADAS

Aunque las cerámicas tradicionales estudiadas previamente representan la mayor parte de la producción de materiales cerámicos, se han desarrollado nuevos materiales cerámicos, denominados "cerámicas avanzadas", que han encontrado un lugar prominente en nuestra tecnología avanzada. En particular, las propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas, así como la combinación de estas propiedades únicas de las cerámicas han sido explotadas en muchas aplicaciones; algunas de ellas se estudiarán en los Capítulos 19, 21 y 22. Además, las cerámicas avanzadas, son o pueden ser utilizadas en motores de combustión interna y en turbinas, como placas para blindajes, en el empaquetamiento electrónico, como herramientas de corte, así como en la conversión, almacenamiento y generación de energía. Algunas de estas aplicaciones se tratan a continuación.

14.17.1 Aplicaciones en motores de combustión

Las cerámicas avanzadas están ahora empezándose a utilizar en motores de combustión interna de automóviles. Las principales ventajas de estos nuevos materiales sobre los metales y aleaciones metálicas convencionales son: capacidad de resistir temperaturas más altas de operación del motor, aumentando así el rendimiento del combustible utilizado; excelentes resistencias al desgaste y a la corrosión; menores pérdidas por fricción; capacidad de operar sin sistema de refrigeración; menores densidades, que resultan en una disminución del peso del motor. Tales motores están todavía en la fase de desarrollo experimental; sin embargo, ya se han ensayado bloques de motor cerámicos, así como válvulas, camisas cilíndricas, pistones, cojinetes y otros

componentes. Además, la investigación también se lleva a cabo en turbinas de gas que emplean rotores cerámicos, estatores, regeneradores y cámaras de combustión.

Considerando sus características físicas y químicas tan deseables antes mencionadas, los materiales cerámicos avanzados llegarán, en el futuro, a utilizarse también en motores de reacción de aviones. De particular significado son las densidades relativamente bajas de estos materiales, los cuales se utilizarán en álabes de turbina que serán más ligeros que los fabricados con superaleaciones y que también conducirán a la fabricación de otros componentes más ligeros. Entre los materiales actualmente considerados para su utilización en motores de combustión cerámicos están el nitruro de silicio (Si_3N_4), el carburo de silicio (SiC) y la circonita (ZrO_2).

La resistencia al desgaste y/o al deterioro a temperaturas elevadas de partes metálicas de los motores de combustión que se utilizan actualmente ha sido mejorada significativamente utilizando recubrimientos cerámicos. Por ejemplo, en las turbinas a reacción de aviones, algunos componentes fabricados con superaleaciones están protegidos por una capa delgada de circonita que actúa como barrera térmica. El éxito de estos recubrimientos depende de si se establece una unión fuerte entre la cerámica y el sustrato metálico, unión que debe mantenerse durante los ciclos térmicos. En la Fotografía en Color n° 3 se muestran diversos componentes de un motor diesel en los cuales se han aplicado revestimientos para producir barreras térmicas.

La principal desventaja de utilizar cerámicas en los motores de combustión es su tendencia a la fractura frágil, debido a su relativa baja tenacidad de fractura. Actualmente se están desarrollando técnicas para incrementar las características de tenacidad de estos materiales. Una técnica particular interesante y prometedora de aumento de tenacidad emplea una transformación de fase para frenar la propagación de grietas y se denomina *aumento de tenacidad por transformación*. Partículas pequeñas de ZrO_2 son dispersadas dentro del material estructural en consideración (el cual puede ser la misma circonita). Típicamente se utiliza CaO , MgO , Y_2O_3 y CeO como estabilizadores. La estabilización parcial permite la retención de la fase tetragonal metaestable a temperatura ambiente, en lugar de la fase monoclinica. En el campo de tensiones próximo a la punta de la grieta, las partículas metaestables tetragonales experimentan la transformación a la fase monoclinica estable. A esta transformación le acompaña un ligero aumento de volumen, y el resultado neto es que se establecen tensiones de compresión sobre la superficie de la grieta que tienden a mantener la grieta cerrada y, por consiguiente deteniendo su crecimiento. Este proceso se muestra esquemáticamente en la figura 14.15.

La tenacidad de fractura y la resistencia también pueden mejorarse por medio de la adición de una segunda fase cerámica, la cual usualmente está en forma de fibra o whisker; tales materiales se denominan *compuestos de matriz cerámica*. Las fibras o whiskers pueden inhibir la propagación de la grieta por deflexión de la punta de la grieta, o por estirado de las fibras/whiskers fuera de la matriz y/o por una redistribución de las tensiones en las regiones adyacentes a la punta de la grieta.

Por otro lado, son necesarias técnicas de procesamiento mejoradas para producir materiales que tengan microestructuras específicas y, por tanto, características mecánicas y de resistencia a la corrosión uniformes y fiables. Diversos puntos críticos relativos al procesamiento incluyen la caracterización

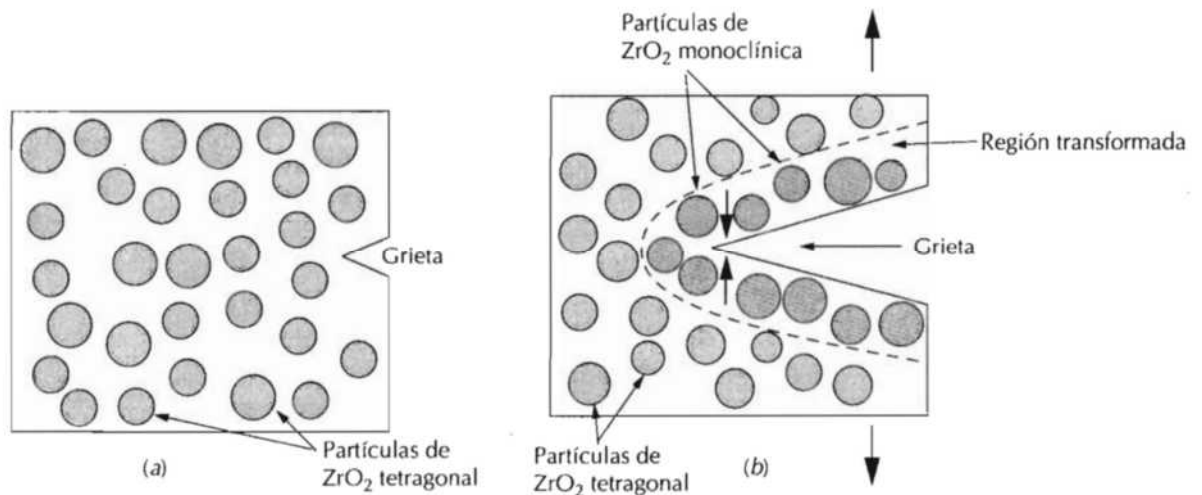


Figura 14.15 Esquema del aumento de tenacidad por transformación. (a) Una fisura antes de que se induzca la transformación de las partículas de ZrO₂. (b) Detención de la grieta debido a la transformación de fase inducida por la tensión.

del polvo de partida (o sea, pureza, tamaño de partícula y distribución de tamaños); síntesis y procesamiento del polvo; mejores técnicas de densificación y evaluación de propiedades (o sea, mecánicas, físicas y químicas). Además es importante desarrollar una metodología mediante la cual se pueda predecir la vida en servicio con mucho mayor fiabilidad para estos materiales.

14.17.2 Blindajes cerámicos

Algunas de las nuevas cerámicas avanzadas son utilizadas en sistemas de blindaje para proteger al personal militar y a los vehículos de los proyectiles balísticos. La principal consideración en estas aplicaciones es el peso del material protector necesario para obstruir el impacto del proyectil. Desde el punto de vista del peso, algunas cerámicas son altamente eficaces para blindajes.

La mayoría de los blindajes de cerámicas están formados por una o más placas cerámicas juntas que se combinan con una placa dúctil y más blanda de soporte. Cuando se produce el impacto, las placas deben ser suficientemente duras para fracturar el proyectil de alta velocidad, el cual, al impactar, también produce la fractura de la placa cerámica. Materiales cerámicos de blindaje son alúmina (Al₂O₃), carburo de boro (B₄C), carburo de silicio (SiC) y diboruro de titanio (TiB₂).

La estructura del blindaje debe absorber el resto de la energía cinética por deformación y, además, frenar la penetración del proyectil y los fragmentos dinámicos. Normalmente se utilizan aluminio y laminados de fibras sintéticas en una matriz plástica.

14.17.3 Empaquetamiento electrónico

La industria electrónica busca continuamente nuevos materiales para estas tecnologías que evolucionan rápidamente. De interés particular es el empa-

quetamiento de circuitos integrados (CI). Para algunos diseños de empaquetamiento, los CI se montan sobre un sustrato que debe ser eléctricamente neutro, tener apropiadas características dieléctricas (o sea, baja constante dieléctrica), así como disipar el calor generado por las corrientes eléctricas que pasan a través de los componentes electrónicos (o sea, ser conductores térmicos). A medida que los componentes electrónicos de los circuitos integrados son empaquetados más juntos, esta disipación de calor tiene una mayor consideración.

El óxido de aluminio ha sido el material estándar utilizado como sustrato; su principal limitación, sin embargo, es su relativa baja conductividad térmica. Como regla general, los materiales que son pobres conductores eléctricos son también pobres conductores térmicos y viceversa. Algunas excepciones (o sea aislantes eléctricos y conductores térmicos) son materiales cerámicos de alta pureza que tienen estructuras cristalinas sencillas; éstas incluyen al nitruro de boro (BN), carburo de silicio (SiC) y nitruro de aluminio (AlN). Actualmente, el sustrato alternativo más prometedor es el AlN, el cual tiene una conductividad térmica mejor en un factor de 10 que la de la alúmina. Además, la dilatación térmica del AlN es muy próxima a la de los chips de silicio de los CI, a los cuales sirve de sustrato.

Un estudio detallado relativo a los materiales utilizados en el empaquetamiento electrónico puede encontrarse en el Capítulo 23.

RESUMEN

En este capítulo se han estudiado los diversos tipos de materiales cerámicos y, para cada uno, los principales métodos de fabricación.

Puesto que los vidrios son conformados a temperaturas elevadas, el comportamiento temperatura-viscosidad es una consideración importante. Los puntos de fusión, trabajo, ablandamiento, recocido y deformación representan temperaturas que corresponden a determinados valores de la viscosidad. El conocimiento de estos puntos es importante en la fabricación y conformado de un vidrio con una determinada composición. Cuatro de las técnicas más comunes de conformación de vidrios, prensado, soplado, estirado y formación de fibras fueron discutidas brevemente. Después de la fabricación, los vidrios pueden ser recocidos y/o templados para mejorar las características mecánicas. Las vitrocerámicas son fabricadas inicialmente como un vidrio y luego cristalizadas o bien desvitrificadas.

La arcilla es el principal componente de las porcelanas y de los productos estructurales de arcilla. Se pueden añadir otros ingredientes, tales como feldespato y cuarzo, lo cual influyen en los cambios que ocurren durante la cocción. Dos técnicas de fabricación utilizadas frecuentemente son la conformación hidrolástica y el moldeo en barbotina. Después de conformado el cuerpo debe ser primero secado y después mantenido a elevada temperatura para reducir la porosidad y aumentar la resistencia. El encogimiento excesivo o demasiado rápido puede provocar agrietamiento y/o distorsión y por tanto una pieza sin valor. La densificación durante el cocido se realiza mediante vitrificación, es decir, la formación de una fase vítrea ligante.

Los materiales que son utilizados a temperaturas elevadas y a menudo en medios reactivos son las cerámicas refractarias; a veces, también se utiliza su

capacidad para aislar térmicamente. Sobre la base de la composición y aplicaciones, las principales cuatro subdivisiones son: arcillas refractarias, ácidos, básicos y especiales.

Las cerámicas abrasivas, al ser duras y tenaces, se utilizan para cortar, desbastar y pulir otros materiales más blandos. Algunos de los ejemplos más comunes de estos materiales son el diamante, carburo de silicio, carburo de tungsteno, corindón y arena de sílice. Los abrasivos pueden ser empleados en forma de granos independientes, adheridos a una muela abrasiva o bien depositados sobre un papel o un tejido.

Algunas piezas de cerámica se forman por compactación del polvo; las posibles técnicas son las de prensado uniaxial, isostático y prensado en caliente.

Al mezclarse con agua, los cementos inorgánicos forman una pasta que es capaz de tomar la forma deseada. El fraguado o endurecimiento subsiguiente es un resultado de reacciones químicas en las cuales están involucradas las partículas de cemento a temperatura ambiente. En el caso de cementos hidráulicos, de los cuales el cemento portland es el más común, la reacción química es una hidratación.

Muchas de las modernas tecnologías utilizan y continuarán utilizando cerámicas avanzadas debido a sus únicas propiedades mecánicas, eléctricas, magnéticas y ópticas, así como a las combinaciones de estas propiedades. La caracterización, conformado y la fiabilidad son técnicas que deben desarrollarse para hacer estos materiales más competitivos.

TÉRMINOS Y CONCEPTOS IMPORTANTES

| | | |
|--------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| Abrasivo (cerámica) | Punto de ablandamiento (vidrio) | Punto de trabajo (vidrio) |
| Calcinación | Punto de deformación (vidrio) | Refractarios (cerámicas) |
| Cemento | Punto de recocido (vidrio) | Sinterización |
| Choque térmico | Punto de fusión (vidrio) | Temperatura de transición vítrea |
| Conformado hidropultruso | Porcelanas | Temple térmico |
| Cocción | Producto estructural de arcilla | Vitrificación |
| Cuerpo verde | | Vitrocerámica |
| Desvitrificación | | |
| Moldeo en barbotina | | |

BIBLIOGRAFÍA

-
- COES, L. Jr., *Abrasives*, Springer-Verlag, New York, 1971.
- Engineered Materials Handbook*, Vol. 4, *Ceramics and Glasses*, ASM International, Materials Park, OH, 1991.
- KINGERY, W. D., H. K. BOWEN, and D. R. UHLMANN, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition, John Wiley & Sons, New York, 1976. Chapters 1, 10, 11, and 16.
- KINGERY, W. D. (Editor), *Ceramic Fabrication Processes*, Technology Press of Massachusetts Institute of Technology, and John Wiley & Sons, New York, 1958.
- LEA, F. M., *The Chemistry of Cement and Concrete*, 3rd edition, Edward Arnold, London, 1970.

- NORTON, F. H., *Elements of Ceramics*, 2nd edition, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, MA, 1974. Chapters 3–23.
- REED, J. S., *Introduction to Principles of Ceramic Processing*, John Wiley & Sons, New York, 1992.
- RICHERSON, D. W., *Modern Ceramic Engineering*, 2nd edition, Marcel Dekker, New York, 1992.
- TOOLEY, F. V. (Editor), *Handbook of Glass Manufacture*, Ashlee Publishing Company, Inc., New York, 1985. In two volumes.
- VAN VLACK, L. H., *Physical Ceramics for Engineers*, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, MA, 1964. Chapters 8, 13, and 14.

CUESTIONES Y PROBLEMAS

- 14.1 Cite dos características positivas de los vidrios.
- 14.2 A una carga de vidrio se le añade sosa y cal en forma de ceniza de sosa (Na_2CO_3) y piedra caliza (CaCO_3). Al calentar estos ingredientes se descomponen y forman dióxido de carbono (CO_2), y los productos resultantes son sosa y caliza. Calcule el peso de ceniza de sosa y de piedra caliza que debe añadirse a 125 lb de cuarzo (SiO_2) para producir un vidrio cuya composición en peso sea 78 % SiO_2 , 17% Na_2O y 5% CaO .
- 14.3 ¿Qué diferencia existe entre la temperatura de transición vítrea y la temperatura de fusión?
- 14.4 En base a las características mecánicas asociadas con los comportamientos mostrados en la Figura 14.3, explique por qué el vidrio puede ser estirado en fibras mientras que esto no es posible en el óxido de aluminio.
- 14.5 Compare las temperaturas a las cuales los vidrios de sosa y cal, borosilicato, 96% sílice y sílice vítrea pueden ser recocidos.
- 14.6 Compare los puntos de ablandamiento de los vidrios de 96% sílice, de borosilicato y de sosa y cal.
- 14.7 La viscosidad η de un vidrio varía con la temperatura de acuerdo con la siguiente relación

$$\eta = A \exp \left(\frac{Q_{\text{vis}}}{RT} \right)$$

donde Q_{vis} es la energía de activación para el flujo viscoso, A es una constante independiente de la temperatura y R y T son, respectivamente, la constante de los gases y la temperatura absoluta. Al representar gráficamente $\ln \eta$ frente a $1/T$ se debe obtener una línea recta con una pendiente igual a Q_{vis}/R . Usando los datos de la Figura 14.4, (a) dibuje tal gráfica para el vidrio común (de sosa y cal), y (b) determine la energía de activación entre las temperaturas de 900°C y 1600°C.

- 14.8 En muchos materiales viscosos la viscosidad se define en términos de la expresión

$$\eta = \frac{\sigma}{d\epsilon/dt}$$

donde σ y $d\epsilon/dt$ son, respectivamente, el esfuerzo de tracción y la velocidad de deformación. Una probeta cilíndrica de un vidrio de borosilicato de 4 mm de diámetro y de 125 mm de longitud es sometido a una fuerza de tracción de 2 N a lo largo de su eje. Si su deformación tiene que ser menor que 2,5 mm después de una semana, determine, usando la Figura 14.4, la temperatura máxima a la cual puede calentarse la probeta.

- 14.9 (a) ¿Por qué se producen tensiones residuales térmicas en un vidrio cuando es enfriado? (b) ¿Se producen tensiones térmicas cuando el material es calentado? Justifique su respuesta. (c) ¿Qué influencia tiene el espesor del vidrio en cuanto a la magnitud de las tensiones térmicas? ¿Por qué?
- 14.10 ¿Por qué los vidrios de borosilicato y de sílice vítrea son resistentes al choque térmico?
- 14.11 Con sus propias palabras describa qué acontece a medida que una pieza de vidrio es templada térmicamente.
- 14.12 Las piezas de vidrio también pueden hacerse más resistentes mediante temple químico. Con este procedimiento, la superficie del vidrio se deja en un estado de compresión debido al intercambio de cationes cerca de la superficie con otros cationes que tienen un diámetro mayor. Sugiera un tipo de catión que podría reemplazar al Na^+ , el cual induzca temple químico en el vidrio común.
- 14.13 (a) ¿Qué es la desvitrificación? (b) Cite dos propiedades que pueden aumentar por desvitrificación y dos que pueden disminuir.
- 14.14 Explique brevemente por qué las vitrocerámicas no son transparentes. Puede necesitar consultar el Capítulo 22.
- 14.15 Cite dos características deseables de los minerales de arcilla con respecto a los procesos de fabricación.
- 14.16 Desde un punto de vista molecular, explique brevemente el mecanismo por el cual los minerales de la arcilla se convierten en hidroplásticos cuando se añade agua.
- 14.17 ¿Por qué las piezas cerámicas gruesas tienen más tendencia a agrietarse que las piezas delgadas cuando son secadas?
- 14.18 Explique por qué la arcilla pierde su hidroplasticidad después de ser cocida a temperatura elevada.
- 14.19 (a) ¿Cuáles son los tres principales componentes de las porcelanas? (b) ¿Qué papel desempeña cada componente en los procesos de conformación y cocción?
- 14.20 (a) ¿Por qué es importante controlar la velocidad del secado de una pieza cerámica que ha sido conformada hidroplásticamente mediante moldeo en barbotina? (b) Cite tres factores que influyen en la velocidad de secado, y explique cómo afecta cada uno a la velocidad.
- 14.21 Cite una razón de por qué la contracción en el secado es mayor en el caso del moldeo en barbotina o de los productos hidroplásticos que tienen tamaños de partícula de arcilla menores.
- 14.22 (a) Nombre tres factores que influyan en el grado de vitrificación en los productos cerámicos basados en la arcilla. (b) Explique cómo la densidad, la distorsión por cocción, la resistencia mecánica, la resistencia a la corrosión y la conductividad térmica son afectadas por el grado de vitrificación.
- 14.23 Para materiales cerámicos refractarios, cite tres características que mejoren y dos que empeoren al aumentar la porosidad.
- 14.24 Determinar la máxima temperatura a la cual los dos siguientes materiales refractarios de magnesia-alúmina pueden ser calentados sin que se produzca fase líquida. (a) Un material de magnesia unido por espinela de composición 88,5% MgO -11,5% Al_2O_3 . (b) Una espinela de composición 25% MgO -75% Al_2O_3 . Consultar la Figura 13.25.
- 14.25 Considerando el diagrama de fases SiO_2 - Al_2O_3 , Figura 13.27, para cada par de composiciones indicadas a continuación, ¿cuál cree que sería el mejor refractario? Justifique su respuesta (las composiciones están dadas en tanto por ciento en peso):
(a) 99,8 % SiO_2 -0,2% Al_2O_3 y 99,0% SiO_2 -1,0% Al_2O_3

- (b) 70% Al_2O_3 -30% SiO_2 y 74% Al_2O_3 -26% SiO_2
(c) 90% Al_2O_3 -10% SiO_2 y 95% Al_2O_3 -5% SiO_2
- 14.26 Calcule las fracciones de masa de líquido en los siguientes materiales refractarios de base arcilla a 1600°C:
(a) 25% Al_2O_3 -75% SiO_2
(b) 45% Al_2O_3 -55% SiO_2
- 14.27 (a) En el caso del sistema SiO_2 - Al_2O_3 , ¿cuál es la mayor temperatura a la cual no se forma fase líquida? ¿Para qué composición o gama de composiciones se alcanzará esta temperatura? (b) En el caso del sistema MgO - Al_2O_3 , ¿cuál es la mayor temperatura a la cual no se forma fase líquida? ¿Para qué composición o gama de composiciones se alcanzará esta temperatura?
- 14.28 En el caso de un refractario 99,8% Al_2O_3 -0,2% SiO_2 , ¿a qué temperatura existirá la misma fracción de fase líquida que en el material 99,0% SiO_2 -1,0% Al_2O_3 a 1600°C?
- 14.29 Algunos materiales cerámicos son elaborados por prensado isostático. Cite algunas de las limitaciones y dificultades asociadas con esta técnica.
- 14.30 Compare la manera como los agregados de partículas se unen durante la cocción en las mezclas cerámicas de base arcilla y en los cementos durante el fraguado.
- 14.31 Explique por qué es importante moler el cemento en polvo fino.