

Materiales cerámicos

¿Alguna vez se preguntó...

- ...de qué está hecha la tira magnética de las tarjetas de crédito?
- ...qué material se utiliza para proteger el transbordador espacial de las altas temperaturas generadas durante el reingreso a la atmósfera?
- ...qué material cerámico se agrega comúnmente a las pinturas?
- ...qué material cerámico se encuentra en los huesos y en los dientes?
- ...de qué están hechas las bujías?

La meta de este capítulo es examinar más de cerca la síntesis, el procesamiento y las aplicaciones de los materiales cerámicos. Éstos se han utilizado durante miles de años.[1] La mayoría de los materiales cerámicos presentan una buena resistencia a la compresión; sin embargo, no exhiben virtualmente nada de ductilidad a la tensión. La familia de los materiales cerámicos incluye materiales inorgánicos policristalinos y de un solo cristal,

vidrios inorgánicos amorfos y vitrocerámicos.[2] Hemos analizado muchos de estos materiales en capítulos anteriores.

En los capítulos 2 y 3, aprendimos lo relacionado con los enlaces en los materiales cerámicos, las estructuras cristalinas de materiales cerámicos tecnológicamente útiles, la existencia de defectos iónicos (notación Kroger-Vink para química de defectos) y los arreglos de iones en

los vidrios. En el capítulo 4 y en otros capítulos, examinamos el proceso para la fabricación de vidrio flotado. En el capítulo 8, examinamos cómo se aplican los principios de nucleación y de crecimiento para la preparación de los vitrocerámicos. En el capítulo 10 vimos los diagramas de fases para sistemas cerámicos como $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. [3] Utilizaremos ahora estas ideas previamente desarrolladas para continuar explorando el universo de los materiales cerámicos.

Este capítulo se enfocará en la síntesis, procesamiento y aplicaciones de los materiales cerámicos, especialmente en los de tecnología avanzada o de alta tecnología. Recapitularemos también sobre el procesamiento y las aplicaciones de los vidrios inorgánicos y de los vitrocerámicos. Empezaremos con un análisis que resumirá la clasificación y las aplicaciones de los materiales cerámicos.

14-1 Aplicaciones de los materiales cerámicos

Existen muchas maneras distintas de clasificar los materiales cerámicos. Una de ellas es definirlos con base en la clase de sus compuestos químicos (por ejemplo, óxidos, carburos, nitruros, sulfuros, fluoruros, etc.). Otra forma, la cual utilizaremos aquí, es clasificar los materiales cerámicos según su función principal.

Los materiales cerámicos se utilizan en una amplia gama de tecnologías como refractarios, bujías, dieléctricos en capacitores, sensores, abrasivos, medios de grabación magnética, etc. El transbordador espacial utiliza ~25 000 losas cerámicas ligeras, reutilizables y muy porosas, que protegen al fuselaje de aluminio del calor generado durante el reingreso en la atmósfera terrestre. Estas losas están fabricadas de fibras de sílice (o sílica) de alta pureza y sílice coloidal recubierto con un vidrio de silicato de boro. Los materiales cerámicos también pueden aparecer en la naturaleza en forma de óxidos o como materiales naturales; el cuerpo humano tiene la capacidad asombrosa de fabricar hidroxiapatita, un material cerámico que se encuentra en los huesos y en los dientes. Los materiales cerámicos se utilizan también como recubrimientos. Los **vidriados** son recubrimientos cerámicos aplicados a objetos de vidrio; los **esmaltes** son recubrimientos cerámicos aplicados a objetos metálicos. Sigamos la clasificación que aparece en la tabla 14-1 y anotemos las diferentes aplicaciones. La alúmina y el silicio son los materiales cerámicos de mayor uso y, como se observará, existen numerosas aplicaciones en una lista en dicha tabla que dependen del uso de esos dos materiales cerámicos.

A continuación aparece un breve resumen de las aplicaciones de algunos de los materiales de más amplio uso:

- *Alúmina* (Al_2O_3) se utiliza para contener metales fundidos o en aplicaciones donde el material debe operar a altas temperaturas, pero donde también se requiere una elevada resistencia mecánica. La alúmina también se utiliza como un sustrato con una constante dieléctrica reducida para receptáculos o empaques electrónicos que alojan chips de silicio. Una aplicación clásica es en los aisladores de las bujías. También se han encontrado algunas aplicaciones únicas para uso médico y dental. La alúmina contaminada con cromo se utiliza para fabricar láseres. También se utilizan finas partículas de alúmina como soporte de catalizador.
- El *nitruro de aluminio* (AlN) sirve como un buen aislante eléctrico, aunque tiene una elevada conductividad térmica. Dado que su coeficiente de expansión térmica es similar a la del silicio, el AlN es un buen reemplazo para el Al_2O_3 como material para sustrato de los circuitos integrados. Se reducen las grietas y se obtiene aislamiento eléctrico; a pesar de lo anterior, el calor generado por el circuito electrónico se puede eliminar con rapidez. También es más adecuado que muchos otros materiales competidores para usarse en circuitos eléctricos que operan a alta frecuencia.

TABLA 14-1 ■ Clasificación funcional de los materiales cerámicos

Función	Aplicación	Ejemplo de materiales cerámicos
Eléctricos	Dieléctricos para capacitores	$BaTiO_3$, $SrTiO_3$, Ta_2O_5
	Dieléctricos para microondas	$Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$, $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$
	Óxidos conductores	$BaTi_4O_{10}$, $Ba_2Ti_9O_{20}$, $Zr_xSn_{1-x}TiO_4$, Al_2O_3
	Superconductores	SnO_2 dopado con In (ITO)
	Encapsulados electrónicos	$YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (YBCO)
	Aisladores	Al_2O_3
	Celdas de combustible de óxido sólido	Porcelana
	Piezoeléctricos	ZrO_2 , $LaCrO_3$
	Electroópticos	$Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ (PZT), $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$
Magnéticos	Medio para grabación	$\gamma-Fe_2O_3$, CrO_2 (casetes de "cromo")
	Ferrolíquidos, tarjetas de crédito	Fe_3O_4
	Circuladores, aisladores	Ferrita al níquel-zinc
Ópticos	Inductores, imanes	Ferrita al manganeso-zinc
	Fibras ópticas	SiO_2 dopado
	Vidrios	Base SiO_2
	Láseres	Al_2O_3 , almandínato de itrio y aluminio (YAG)
Automotriz	Iluminación	Al_2O_3 , vidrios
	Sensores de oxígeno, celdas de combustible	ZrO_2
	Apoyo catalítico	Cordierita
	Bujías	Al_2O_3
	Neumáticos	SiO_2
Mecánico y estructural	Parabrisas/ventanas	Vidrios base SiO_2
	Herramientas de corte	Cermets WC-Co
		$SiAlON$
		Al_2O_3
	Compuestos	Fibras de vidrio de sílice, SiC , Al_2O_3
	Abrasivos	SiC , Al_2O_3 , diamante, BN, $ZrSiO_4$
Biomédicos	Prótesis	Hidroxiapatita
	Odontología	Porcelana, Al_2O_3
	Imagen por ultrasonido	PZT
Construcción	Edificios	Concreto
		Vidrio
		Muebles sanitarios
Otros	Aplicaciones militares	PZT, B_4C
	Materiales para blindajes	
	Sensores	SnO_2
	Nuclear	UO_2
	Procesamiento de metales	Vidrios para triturador de basura
Químico	Catalizador	Refractarios basados en alúmina y en sílice,
	Filtración de aire y líquidos	sensores de oxígeno, moldes de fundición,
	Sensores	etcétera
	Pinturas, hules	Varios óxidos (Al_2O_3 , ZrO_2 , ZnO , TiO_2)
Doméstico	Azulejos, muebles sanitarios	Arcilla, alúmina y cerámicas basadas en
	Línea blanca, utensilios de cocina	sílice, materiales vitrocerámicos,
	Alfarería, artes, joyería	diamante, rubí, zirconia cúbica y otros cristales

*Las siglas están indicadas en letra cursiva.

- El *titanato de bario* (BaTiO_3) es el material cerámico electrónico de más amplia utilización. Varios millones de capacitores se fabrican utilizando este material. Tiene una constante dieléctrica elevada que hace posible fabricar capacitores más pequeños que pueden retener cantidades considerables de carga (capítulo 18).
- El *carburo de boro* (B_4C) es muy duro y al mismo tiempo extraordinariamente ligero. El carburo de boro es el tercer material más duro conocido, después del diamante y del nitruro de boro cúbico (*CBN*). Además de su utilización como blindaje nuclear, se le utiliza en aplicaciones que requieren una excelente resistencia a la abrasión y como una porción de placa de blindaje a prueba de balas, a pesar de que a altas temperaturas tiene propiedades un tanto pobres.
- La *cordierita* ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) es útil como material cerámico electrónico. También se le utiliza para elaborar una estructura en panal utilizada en los catalizadores de los convertidores catalíticos. Este soporte contiene una dispersión de partículas de metal como el Pt, Rh, etc., de tamaño minúsculo que sirven como catalizadores.
- El *diamante* (C) es el material más duro existente en la naturaleza. Los diamantes industriales se utilizan como abrasivos para pulverizar y pulir. Mediante procesos de deposición químicos al vapor, se preparan los recubrimientos de diamante y materiales tipo diamante resistentes a la abrasión, para muchas aplicaciones diferentes; por ejemplo, herramientas de corte. También es, por supuesto, utilizado en joyería.
- *Titanato de plomo zirconio (PZT)* éste es el material piezoeléctrico de mayor uso (capítulo 18). En este material, la aplicación de presión o de un esfuerzo genera un voltaje. Además, la aplicación de un voltaje ocasiona el desarrollo de una deformación en este material. Como resultado, el *PZT* se utiliza en muchas aplicaciones, tales como encendedores de gas, submarinos para la detección de objetos bajo el agua e imagen por ultrasonido.
- La *silice o sílica* (SiO_2) es posiblemente el material cerámico de uso más amplio; es el ingrediente esencial de los vidrios y de muchos otros materiales vitrocerámicos. Los materiales basados en la sílice se usan en aislamientos térmicos, refractarios, abrasivos, como compuestos reforzados con fibras, cristalería para laboratorio, etc. En forma de fibras largas continuas, la sílice se utiliza para la fabricación de fibras ópticas para comunicaciones.
- El *carburo de silicio* (SiC) tiene una extraordinaria resistencia a la oxidación a temperaturas incluso por arriba del punto de fusión del acero. El SiC se usa con frecuencia como recubrimiento para los metales, los materiales compuestos carbono-carbono y otros materiales cerámicos para protegerlos a esas temperaturas extremas; también se utiliza como abrasivo en las ruedas rectificadoras y como un particulado y refuerzo fibroso tanto en matrices metálicas como en matrices de materiales compuestos. Asimismo, se le utiliza para la fabricación de elementos calefactores para hornos. Es semiconductor y muy buen candidato para dispositivos electrónicos a altas temperaturas.
- El *nitruro de silicio* (Si_3N_4) tiene propiedades parecidas a las del SiC , aunque su resistencia a la oxidación y su resistencia en altas temperaturas es un poco menor. Tanto el nitruro de silicio como el carburo de silicio son posibles candidatos para componentes para motores de automóvil y para turbinas de gas, ya que permiten temperaturas de operación más elevadas y mejores eficiencias en el combustible con menos peso que los metales y las aleaciones tradicionales.
- *Sialon* son las siglas en inglés de oxinitruro de aluminio y silicio (*silicon aluminum oxynitride*). Se forma cuando el aluminio y el oxígeno se sustituyen parcialmente por silicio y por nitrógeno en el nitruro de silicio. La forma general del material es $\text{Si}_{6-2z}\text{Al}_2\text{O}_z\text{N}_{8-2z}$; cuando $z = 3$, la fórmula es $\text{Si}_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{N}_2$. Los cristales de sialon comúnmente se encuentran incrustados en una fase vidriosa basada en Y_2O_3 ; después, a la fase vidriosa se le permite desvitrificarse (cristalizarse) mediante un tratamiento térmico para mejorar la resistencia a la termofluencia. El resultado es un material cerámico relativamente ligero, con un bajo coeficiente de expansión térmica, buena tenacidad a la fractura y una resistencia más elevada que muchos de los demás materiales cerámicos avanzados. El sialon puede encontrar

aplicación en herramientas de corte, componentes para motor y otras que incluyan simultáneamente altas temperaturas y severas condiciones de desgaste.

- El *bióxido de titanio* (TiO_2) se utiliza para la fabricación de materiales cerámicos electrónicos como el BaTiO_3 ; sin embargo, su uso más extenso es en forma de pigmento blanco para la fabricación de pinturas. El titanio se utiliza en ciertos materiales vitrocerámicos como agente de nucleación. Se utilizan pequeñas partículas de TiO_2 para fabricar lociones bronceadoras que sirven de protección contra los rayos ultravioleta.
- El *boruro de titanio* (TiB_2) es un buen conductor tanto de la electricidad como del calor; además, proporciona una excelente tenacidad. El TiB_2 , junto con el carburo de boro, carburo de silicio y la alúmina, tienen aplicaciones en la producción de blindajes.
- El *bióxido de uranio* (UO_2) es ampliamente utilizado como combustible de reactor nuclear. Este material tiene una estabilidad dimensional excepcional, ya que su estructura cristalina puede aceptar los productos del proceso de fisión.
- Los cristales de *almandinato de aluminio itrio* (YAG, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) se utilizan como huéspedes para la manufactura del láser Nd-YAG.
- El *óxido de zinc* (ZnO) se utiliza como acelerador en la vulcanización del hule que se utiliza, por ejemplo, en los neumáticos (capítulo 15). También se utiliza en pinturas, en dispositivos de protección contra oscilaciones, en polvos medicinales cutáneos, así como en ungüentos para la piel.
- La *zirconia* (ZrO_2) se utiliza para fabricar muchos otros materiales cerámicos como el zirconio. También se usa para fabricar sensores del gas oxígeno utilizados en los automóviles y para medir el oxígeno disuelto en los aceros líquidos. La zirconia se utiliza como aditivo en muchos materiales cerámicos electrónicos, así como material refractario. La forma cúbica de los cristales individuales de zirconia se utiliza para hacer artículos de joyería. Es posible que para el año 2015 aparezcan automóviles con celdas de combustible basadas en zirconia.

14-2

Propiedades de los materiales cerámicos

Las propiedades de algunos materiales cerámicos aparecen resumidas en la tabla 14-2.[4,5] En la tabla 14-3 se resumen las propiedades mecánicas de algunos materiales cerámicos estructurales.

Tome nota de las elevadas temperaturas de fusión y de las altas resistencias a la compresión de los materiales cerámicos. Como mencionamos en el capítulo 6, el peso de todo un carro de bomberos puede ser soportado por cuatro tazas cafeteras de material cerámico. También debemos recordar que los valores de resistencia a la tensión y a la flexión muestran valores considerables,

TABLA 14-2 ■ Propiedades de materiales cerámicos policristalinos de uso común

Material	Punto de fusión (°C)	Coefficiente de expansión térmica ($\times 10^{-6}$ cm/cm/°C)	Dureza Knoop (HK) (100 g)
Al_2O_3	2000	-6.8	2100
BN	2732	0.57 ^a , -0.46 ^b	5000
SiC	2700	-3.7	2500
Diamante		1.02	7000
Mulita	1810	4.5	—
TiO_2	1840	8.8	—
ZrO_2 cúbico	2700	10.5	—

^a Perpendicular a la dirección de la presión.

^b Paralelo a la dirección de la presión.

TABLA 14-3 ■ Propiedades mecánicas de materiales cerámicos avanzados seleccionados

Material	Densidad (g/cm ³)	Resistencia a la tensión (psi)	Resistencia a la flexión (psi)	Resistencia a la compresión (psi)	Módulo de Young (psi)	Tenacidad a la fractura (psi √pulg)
Al ₂ O ₃	3.98	30 000	80 000	400 000	56 × 10 ⁶	5 000
SiC (sinterizado)	3.1	25 000	80 000	560 000	60 × 10 ⁶	4 000
Si ₃ N ₄ (unido por reacción)	2.5	20 000	35 000	150 000	30 × 10 ⁶	3 000
Si ₃ N ₄ (comprimido con calor)	3.2	80 000	130 000	500 000	45 × 10 ⁶	5 000
Sialon	3.24	60 000	140 000	500 000	45 × 10 ⁶	9 000
ZrO ₂ (parcialmente estabilizado)	5.8	65 000	100 000	270 000	30 × 10 ⁶	10 000
ZrO ₂ (con tenacidad mejorada por transformación)	5.8	50 000	115 000	250 000	29 × 10 ⁶	11 000

ya que la resistencia de los materiales cerámicos depende de la distribución de los tamaños de los defectos y no se ve afectada por los movimientos de dislocaciones. Analizamos en el capítulo 6 la distribución Weibull y la resistencia de los materiales cerámicos y de los vidrios.[6,7] También obsérvese que, contra lo que se piensa comúnmente, los materiales cerámicos no siempre son frágiles. Bajo velocidades de deformación más lentas y a elevadas temperaturas, muchos materiales cerámicos con un tamaño de grano muy fino, realmente muestran un comportamiento superplástico.[8] Esto se analizó en el capítulo 7.

14-3

Síntesis de los polvos cerámicos

Los materiales cerámicos se funden a altas temperaturas y presentan un comportamiento frágil a la tensión. Como resultado, el moldeo y el procesamiento termomecánico, ampliamente utilizados para los metales, las aleaciones y los termoplásticos, no pueden ser aplicados al procesar los materiales cerámicos. Sin embargo, los vidrios inorgánicos utilizan temperaturas de fusión más reducidas, gracias a la formación de eutécticos en el proceso de vidrio flotado.[9] En vista de que la fusión, el moldeo y el procesamiento termomecánico no son opciones viables para los materiales cerámicos policristalinos, generalmente procesamos los materiales cerámicos en formas útiles a partir de polvos cerámicos. Un "polvo" es una colección de finas partículas. El paso de fabricación de un polvo cerámico se define aquí como la **síntesis** de los materiales cerámicos. Partimos de un polvo cerámico y lo preparamos para formarlo mediante triturado, molido, separación de impurezas, mezclado de polvos diferentes, secado, **secado por atomización** para formar aglomerados blandos. Posteriormente, se utilizan varias técnicas diferentes, como compactación, **moldeo en cinta**, extrusión y **moldeo por escurrimiento**, para convertir polvos correctamente procesados a la forma deseada, conocida como **cerámico en verde**. Un cerámico en verde es un material cerámico que todavía no ha sido sinterizado. Los pasos para la conversión de un polvo cerámico (o de una mezcla de polvos) en una forma útil se conoce como **procesamiento de los polvos**. El cerámico en verde se consolida a continuación utilizando un tratamiento de alta temperatura conocido como sinterizado o quemado. En este proceso, se calienta el cerámico en verde a una temperatura elevada, utilizando un tratamiento térmico con atmósfera controlada, a fin de obtener un material denso. El material cerámico es sujeto después a operaciones adicionales como el rectificado, pulido o maquinado, según se requiera para la aplicación final. En algunos casos, se fijarán terminales, se depositarán electrodos o se depositarán recubrimientos. Estos pasos, que en general se encuentran en la síntesis y en el procesamiento de los materiales cerámicos, se resumen en la figura 14-1.

A continuación, describiremos las técnicas tradicionales de síntesis para algunos materiales cerámicos de uso común. Estas técnicas utilizadas para la manufactura de los polvos cerámicos también se conocen como el proceso "mezcla de óxidos".

EJEMPLO 14-3 Sinterizado de dieléctricos para microondas

Un fabricante de tantalato de bario-zinc ($\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$, o materiales cerámicos BZT) produce dispositivos cilíndricos en forma de discos, conocidos como resonadores dieléctricos. Los discos especiales fabricados en este caso tienen dos pulgadas de diámetro y media pulgada de espesor, con una perforación de media pulgada en su centro. El sinterizado de estas piezas se efectúa mediante aditivos a 1500°C . El proceso de manufactura utilizado para la fabricación de estas piezas es bien conocido. Súbitamente, un día salió del horno un lote de resonadores dieléctricos con grietas y tuvo que ser rechazado. El gerente de la planta determinó que el material había alcanzado el 98% del nivel teórico objetivo de densificación. ¿Cuál podría ser la causa de las grietas?

SOLUCIÓN

Los problemas como el descrito deben ser rastreados a través de todo el proceso de manufactura, iniciando con las materias primas, su mezcla, su compactación y el uso de aglutinantes. En una operación de manufactura de calidad (como la que debe tenerse con una certificación ISO 9000), todas las materias primas, los pasos de manufactura, los procedimientos y los proveedores deben ser identificables. En vista de que los resonadores han alcanzado el nivel de densificación pretendido, lo más probable es que la composición del lote era buena.

En este caso, se verificaron las materias primas, mismas que no mostraron algún nivel fuera de lo común de impurezas conocidas. Además, la mezcla de polvos se había efectuado correctamente. También las piezas habían sido compactadas apropiadamente. Mediante conversaciones con el operador del horno, se puso de manifiesto que se había incrementado la velocidad de la banda transportadora del horno, con el objeto de que el operador pudiera irse una hora más temprano, con lo que las piezas se enfriaron demasiado rápido. Los resonadores dieléctricos resultantes desarrollaron microgrietas debido al enfriamiento rápido desde la temperatura de sinterizado. El problema, en este caso, se debió a un error humano. Frecuentemente, en el procesamiento cerámico de los materiales, se pueden rastrear problemas ocasionados por cambios en las materias primas, diferentes proveedores y otros sucesos impredecibles.

14-5 Características de los materiales cerámicos sinterizados

En el caso de los materiales cerámicos sinterizados, el tamaño promedio del grano, la distribución del tamaño del grano y el nivel y tipo de porosidad son importantes. De igual manera, dependiendo de la aplicación, pueden presentarse segundas fases en la microestructura en forma de granos separados de componentes disueltos en soluciones sólidas de la matriz, por lo que las segundas fases en los límites de grano también son de importancia. En el caso de los materiales cerámicos extruidos, también pueden resultar importantes los efectos de la orientación.

Granos y límites de grano Con frecuencia, el tamaño promedio del grano está íntimamente relacionado con el tamaño de la partícula primaria (Figs. 14-4 y 14-7). Una excepción a lo anterior es cuando se presenta un crecimiento de grano debido a largos tiempos de sinterizado o a un crecimiento exagerado o anormal del grano (capítulo 5). Los materiales cerámicos con un tamaño pequeño de grano son más resistentes que los de grano grueso. Los tamaños de grano más finos ayudan a reducir esfuerzos que se desarrollan en los límites de grano debido a expansión y contracción anisotrópicas. Normalmente, partiendo de materias primas cerámicas más finas se produce un tamaño más fino de grano. Las propiedades magnéticas, dieléctricas y ópticas de los materiales cerámicos dependen del tamaño promedio del grano y, en esas aplicaciones, el tamaño del grano debe controlarse adecuadamente. Aunque no hemos analizado

lo anterior en detalle, en ciertas aplicaciones, es importante utilizar cristales individuales de materiales cerámicos con la finalidad de evitar los nocivos límites de grano que están siempre presentes en los materiales cerámicos policristalinos. En algunas otras aplicaciones, por ejemplo para dispositivos de protección contra oscilaciones eléctricas basados en ZnO, es importante que los límites de grano tengan una composición química diferente que la del grano mismo. Esta composición y su estructura permiten que a cierto voltaje ocurra la descomposición eléctrica del material a lo largo de los límites de grano. Con esto se ayuda a proteger el equipo que esté conectado al protector de oscilaciones, dado que la corriente eléctrica pasa a través del dispositivo ZnO, en lugar de a través del equipo. En estos casos, a las formulaciones ZnO se les agregan aditivos especiales, por ejemplo el Sb_2O_3 o el Bi_2O_3 .

Porosidad Los poros representan el defecto de mayor importancia presente en los materiales cerámicos policristalinos. La presencia de poros suele ser perjudicial para las propiedades mecánicas de los materiales cerámicos en bloque, en vista de que dichos poros son una localización preexistente a partir de la cual puede crecer una grieta. La presencia de poros es una de las razones por las cuales los materiales cerámicos muestran un comportamiento tan frágil bajo carga a la tensión. Dado que existe una distribución de tamaños de poro, y el nivel general de porosidad se modifica, así varían las propiedades mecánicas de estos materiales. Esta variación se mide utilizando la estadística de Weibull (capítulo 6).[6] La presencia de poros, por otra parte, puede resultar de utilidad para incrementar la resistencia al choque térmico. En ciertas aplicaciones, como filtros para metales y aleaciones calientes o para líquidos o gases, es deseable la presencia de poros interconectados.

En un material cerámico, los poros pueden estar interconectados o cerrados. La **porosidad aparente** mide los poros interconectados y determina la permeabilidad, es decir, la facilidad con que los gases y los fluidos pasan a través del componente cerámico. La porosidad aparente se determina pesando el material cerámico seco (W_d) y volviendo a pesarlo tanto después de haber estado suspendido en agua (W_w) como después de haber sido retirado de la misma (W_s). Utilizando unidades de gramos y cm^3 :

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

La **porosidad real** incluye tanto los poros interconectados como los no interconectados o cerrados. La porosidad real, que se correlaciona más de cerca con las propiedades del material cerámico, es:

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

donde

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

B es la **densidad en volumen** y ρ es la densidad verdadera o gravedad específica del material cerámico. La densidad en volumen es el peso del material dividido entre su volumen. El siguiente ejemplo ilustra la forma en que se determinan los niveles de porosidad en los materiales cerámicos.

EJEMPLO 14-4: Materiales cerámicos de carburo de silicio

Las partículas de carburo de silicio se compactan y se queman a elevadas temperaturas para producir una fuerte forma cerámica. La gravedad específica del SiC es 3.2 g/cm^3 . Posteriormente, la forma cerámica se pesa cuando está seca (360 g), después de sumergirla en agua (385 g) y mientras se encuentra suspendida en ella (224 g). Calcule la porosidad aparente, la porosidad real y el porcentaje de volumen de poros cerrados.

SOLUCIÓN

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

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

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

El porcentaje de poros cerrados es igual a la porosidad real menos la aparente, es decir $30 - 15.5 = 14.5\%$. Entonces:

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

146 Vidrios inorgánicos

En el capítulo 3, analizamos materiales amorfos como los vidrios, los geles y las películas amorfas delgadas. También vimos los conceptos de orden de corto alcance en contraposición con largo alcance, en función de los arreglos atómicos o iónicos en materiales no cristalinos. El material más importante no cristalino es el vidrio, especialmente aquellos basados en sílice. Naturalmente, existen vidrios basados en otros compuestos (como sulfuros, fluoruros y otras aleaciones diversas). Un vidrio es un material metaestable que se ha endurecido y se ha hecho rígido sin cristalizar. En cierta forma, un vidrio se parece a un líquido subenfriado. Por debajo de la **temperatura de vitrificación** (Fig. 14-8), la velocidad de contracción volumétrica durante el enfriamiento se reduce y el material puede considerarse un "vidrio", en lugar de un "líquido subenfriado". Uniendo tetraedros de sílice u otros grupos iónicos, se produce un sólido, pero las estructuras vidriosas se producen por la estructura no cristalina (capítulo 3).

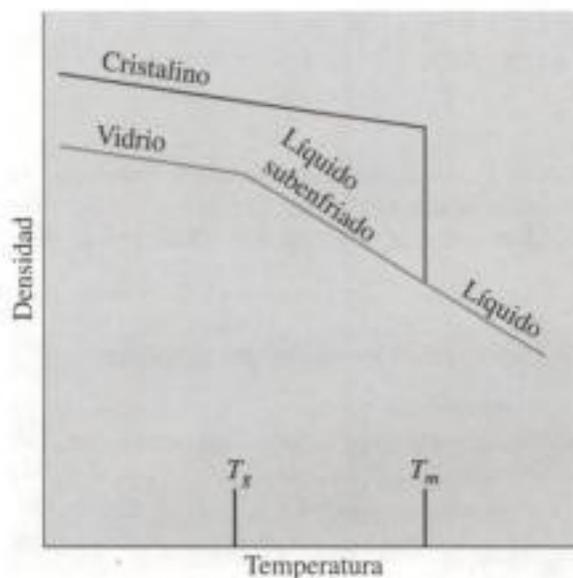


Figura 14-8

Cuando el sílice se cristaliza al enfriarse, se observa un cambio abrupto en la densidad. Sin embargo, en el caso del sílice vidrioso, el cambio en la pendiente de la temperatura del vidrio indica la formación de un vidrio a partir de un líquido subenfriado. El vidrio no tiene un T_m o un T_g fijos. Los materiales cristalinos tienen un T_m fijo y no tienen un T_g .

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

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

Por tanto, deberá producirse un vidrio que contenga un máximo de 14.3 mol% B_2O_3 .
En porcentaje de peso:

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

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

14-7 Procesos y aplicaciones de los vidrios

Los vidrios se manufacturan para producir artículos de gran utilidad, se fabrican a alta temperatura con viscosidad controlada, a fin de que se puedan conformar sin romper. La figura 14-12 ayuda a comprender el proceso en función de los rangos de viscosidad.

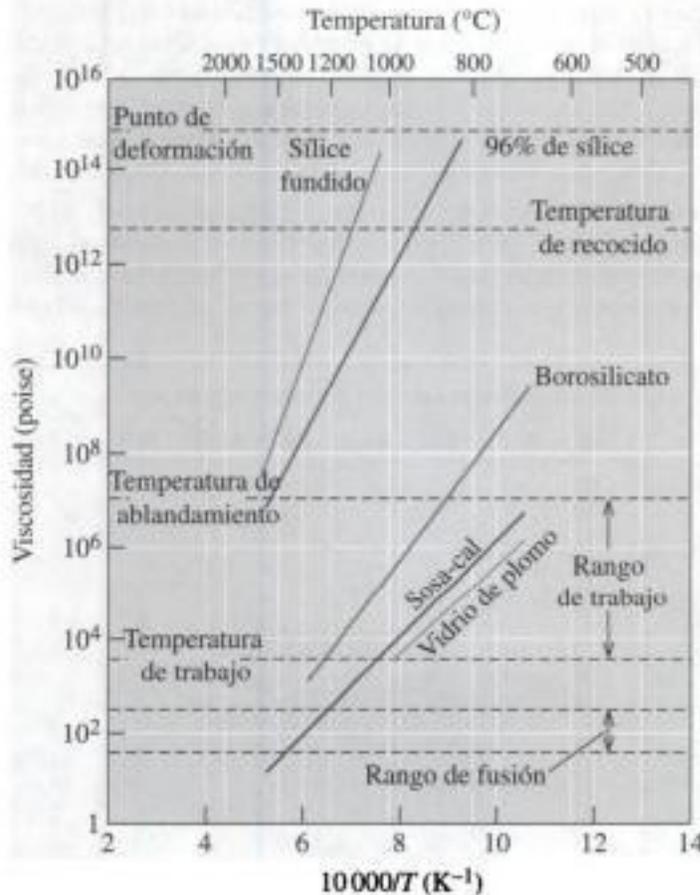


Figura 14-12 Efecto de la temperatura y de la composición sobre la viscosidad del vidrio.

todo tipo de luz, y no solamente a radiaciones ultravioletas. De igual manera, en los vidrios de silicato se nuclean cristales minúsculos de semiconductores, como el sulfuro de cadmio (CdS), en un proceso conocido como *striking*. Estos vidrios muestran colores brillantes y también tienen propiedades ópticas útiles. Algunos de los cristales semiconductores como éstos se conocen como puntos cuánticos y son materiales candidatos para dispositivos electroópticos.[22]

EJEMPLO 14-6 *Diseño de un vidrio de sosa-cal*

Diseñe un vidrio de sosa-cal que pueda ser vaciado a una temperatura de 1000 °C.

SOLUCIÓN

Para el vaciado, el vidrio deberá calentarse por encima de su temperatura de liquidus. Su viscosidad deberá ser lo suficientemente baja para que fluya fácilmente dentro del molde. Por tanto, si deseamos vaciar el líquido a 1000 °C, seleccionaríamos una composición para el vidrio con un liquidus inferior, digamos 900 °C. Suponga que utilizamos las composiciones siguientes (indicadas en el diagrama de fases sílice-sosa-cal, de la figura 14-16):

Vidrio A: 74% SiO₂-13% CaO-13% Na₂O

Vidrio B: 74% SiO₂-6% CaO-20% Na₂O

Vidrio C: 80% SiO₂-7% CaO-13% Na₂O

Partiendo de la curva liquidus, encontramos que el vidrio A tiene un liquidus de 1200 °C; el vidrio B, un liquidus de 900 °C; y el C, un liquidus de 1300 °C. De estos tres vidrios, nuestra selección obvia es el vidrio B.

Por supuesto, otras composiciones también podrían tener un liquidus de 900 °C. Si incrementamos ligeramente el CaO, todavía obtendremos un vidrio con el liquidus requerido, pero el proceso será más difícil; si reducimos el CaO, también obtenemos un vidrio con el liquidus requerido, pero su solubilidad en el agua se incrementará.

14-8

Materiales vítrocerámicos

Los materiales vítrocerámicos son materiales cristalinos derivados de los vidrios amorfos. Por lo común, los materiales vítrocerámicos tienen un nivel considerable de cristalinidad (~>70-99%).[2] Como mencionamos en los capítulos 3 y 8, Don Stookey descubrió por casualidad la formación de los materiales vítrocerámicos.[23] Con los materiales vítrocerámicos, podemos aprovechar su conformabilidad y su densidad. Se puede obtener un producto con muy baja porosidad produciendo una forma mediante técnicas de conformación convencionales, como por ejemplo prensado o soplado. Sin embargo, el vidrio tiene mala resistencia a la termofluencia. A continuación cristalizamos el vidrio utilizando nucleación heterogénea mediante óxidos, como el TiO₂ y/o el ZrO₂. Estos óxidos reaccionan tanto con el vidrio como entre sí y proporcionan los núcleos que finalmente conducen a la cristalización del vidrio. La separación de fase de los vidrios (capítulo 10) desempeña una función importante en la formación de los núcleos. En algunos materiales vítrocerámicos comerciales (por ejemplo Visionware™), se forman nanocristales y el material resultante se conserva ópticamente transparente.

El primer paso para la producción de un material vítrocerámico es asegurarse de que no ocurra cristalización durante el enfriamiento a partir de la temperatura de conformado. Para los vidrios basados en silicatos, se puede estudiar un diagrama de transformación de enfriamiento continuo e isotérmico, muy parecido a los diagramas CCT y TTT para los aceros. La figura 14-17(a) muestra un diagrama TTT para un vidrio. Si el vidrio se enfría demasiado lentamente,

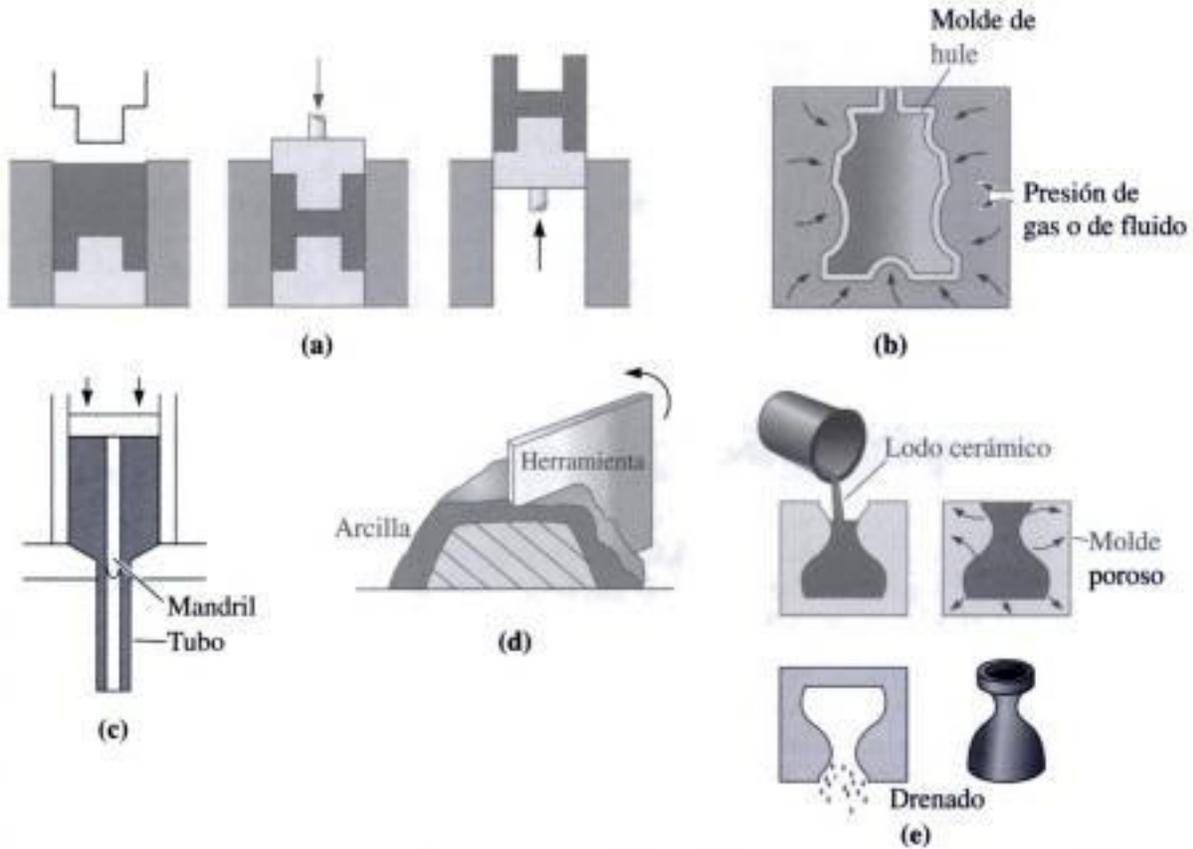


Figura 14-18 Procesos para dar forma a los cerámicos cristalinos: (a) compresión, (b) prensado isostático, (c) extrusión, (d) moldeo por tarraja y (e) vaciado o moldeo por escurrimiento.

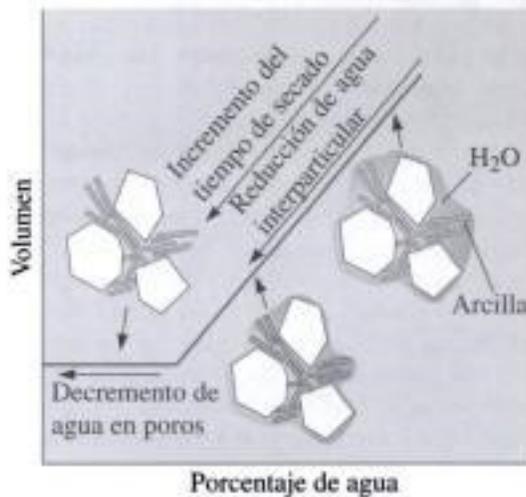


Figura 14-19 Cambio en el volumen del cuerpo cerámico al eliminar humedad durante el secado. Los cambios dimensionales cesan una vez extraída el agua interparticular.

La rigidez y la resistencia de una pieza cerámica se obtienen durante su **horneado** o **quemado**. Durante el calentamiento, la arcilla se deshidrata, eliminando el agua que forma parte de la estructura cristalina de la caolinita y la vitrificación, es decir, se inicia la fusión (Fig. 14-20). Las impurezas y el fundente reaccionan con las partículas cerámicas (SiO_2) y la arcilla, produciendo una fase líquida de bajo punto de fusión en la superficie de los granos. El líquido

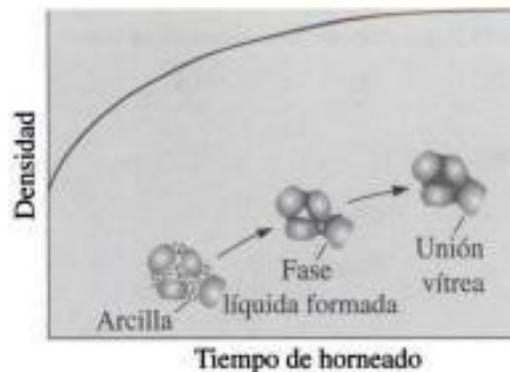


Figura 14-20

Durante el quemado u horneado, la arcilla y otros materiales fundentes reaccionan con partículas más gruesas para producir una unión vítrea y para reducir la porosidad.

ayuda a eliminar la porosidad y, después del enfriamiento, se convierte en un vidrio rígido que une las partículas cerámicas. Esta fase vítrea proporciona una **unión cerámica**, pero también causa una contracción adicional en todo el cuerpo cerámico.

El tamaño del grano de la pieza final lo determina principalmente el tamaño de las partículas originales. Además, conforme se incrementa el fundente, se reduce la temperatura de fusión, se forma más vidrio y los poros se hacen más redondos y pequeños. Un menor tamaño inicial de grano acelera este proceso al aportar más área superficial donde pueda ocurrir la vitrificación.

Aplicaciones de los productos de arcilla Muchos productos de arcilla estructurales y loza blanca se fabrican con estos procesos. Los ladrillos y las losas utilizadas en la construcción se prensan o extruyen para darles forma, se secan y se queman para producir la unión cerámica. Las temperaturas de horneado más elevadas o los tamaños más finos de partículas originales producen una mayor vitrificación, menos porosidad y mayor densidad. La mayor densidad mejora las propiedades mecánicas, pero reduce las cualidades aisladoras de los ladrillos o de las losas.

Los productos de barro son formas de cerámica horneadas a temperaturas relativamente bajas. Se presenta poca vitrificación, la porosidad es muy elevada e interconectada y los materiales cerámicos de barro se pueden filtrar. En consecuencia, estos productos deben estar recubiertos con un vidriado impermeable.

A temperaturas más altas de horneado, con mayor vitrificación y menor porosidad, se produce el gres. El gres, que se utiliza para tuberías de drenaje y de aguas negras, contiene solo de 2% a 4% de porosidad. Los productos cerámicos conocidos como porcelana requieren temperaturas de horneado aún más elevadas para obtener una vitrificación completa sin porosidad alguna.

14-10 Refractarios

Los materiales refractarios son componentes importantes en el equipo que se utiliza para la producción, refinación y manejo de metales y de vidrios, para la construcción de hornos de tratamiento térmico y otros equipos de procesos a altas temperaturas. Los **refractarios** deben soportar altas temperaturas sin sufrir de corrosión o debilitamiento por el entorno circundante. Los refractarios comunes están compuestos de partículas gruesas de óxido unidas por un material refractario más fino. Este último se funde durante el horneado, proporcionando la unión. En algunos casos, los ladrillos refractarios tienen una porosidad aparente entre 20 y 25% con el objeto de obtener un mejor aislamiento térmico.

Los refractarios suelen clasificarse en tres grupos: ácido, básico y neutro, en función a su comportamiento químico (tabla 14-7).

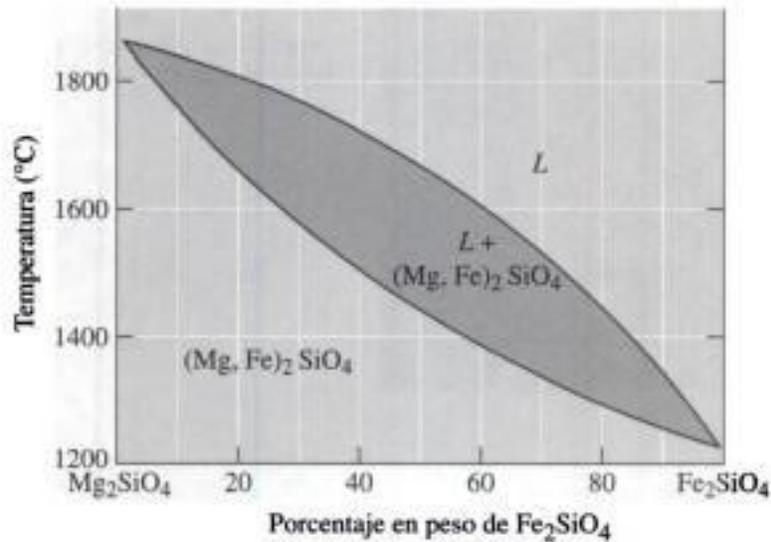


Figura 14-22 Diagrama de fases Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4 que muestra una solubilidad sólida completa.

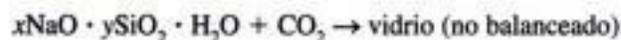
Refractarios neutros Estos refractarios, que incluyen la cromita y la cromita-magnesita, pueden utilizarse para separar refractarios básicos de los ácidos y evitar que se ataquen entre sí.

Refractarios especiales En muchas aplicaciones refractarias se utiliza el carbono o grafito, en particular cuando no está presente el oxígeno. Otros materiales refractarios son la zirconia (ZrO_2), el zircón ($ZrO_2 \cdot SiO_2$), así como una diversidad de nitruros, carburos y boruros. La mayoría de los carburos, como el TiC y el ZrC, no resisten bien la oxidación, y sus aplicaciones a altas temperaturas son más adecuadas en condiciones de reducción. Sin embargo, el carburo de silicio es una excepción; cuando se oxida el SiC a altas temperaturas, se forma en su superficie una delgada capa de SiO_2 que protege al SiC contra oxidación adicional hasta aproximadamente 1500 °C. Los nitruros y los boruros también tienen elevadas temperaturas de fusión y son menos susceptibles a la oxidación. Algunos de los óxidos y de los nitruros son candidatos para uso en motores a reacción.

14-11 Otros materiales cerámicos

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

Cementos Los materias primas cerámicas se unen mediante un aglutinante sin necesidad de quemado o sinterizado, en un proceso conocido como **cementación**. Una reacción química convierte una resina líquida en un sólido que une las partículas. En el caso del silicato de sodio, la introducción del gas CO_2 actúa como catalizador para deshidratar la solución de silicato de sodio formando un material vítreo:



La figura 14-23 muestra los granos de arena sílice utilizados en la fundición de metales para producir moldes. El silicato de sodio líquido recubre los granos de arena proporcionando puentes entre los mismos. La introducción de CO_2 convierte los puentes en un sólido, uniendo a los granos.

Prensado isostático en caliente (HIP, *hot isostatic pressing*) Técnica de procesamiento de polvos en la cual se pueden producir grandes piezas de metales, aleaciones y cerámicos utilizando el sinterizado bajo una presión hidrostática generada por un gas.

Prensado isostático en frío (CIP) Técnica de conformación de polvos en la cual, durante la compactación, se aplica presión hidrostática. Se utiliza para lograr una densidad más elevada de cerámicos en verde o mejor compactación de formas más complejas.

Procesamiento de los polvos Operaciones unitarias que se llevan a cabo para convertir los polvos en formas útiles (por ejemplo, prensado, moldeo en cinta, etc.).

Proceso sol-gel Método que utiliza un sol (dispersión de partículas o moléculas coloidales) que se convierte en un gel y finalmente en un producto útil, como por ejemplo, una película delgada, polvos o una pieza cerámica porosa y monolítica. Las partículas metalorgánicas poliméricas o de óxido coloidal (hidróxido) se utilizan para generar componentes de materiales cerámicos individuales o múltiples a bajas temperaturas.

Refractarios Grupo de materiales cerámicos capaces de soportar elevadas temperaturas durante prolongados periodos.

Secado por atomización Se rocía un lodo de polvos cerámicos en una cámara espaciosa en presencia de aire caliente. Esto conduce a la formación de aglomerados blandos que pueden fluir con facilidad en los moldes utilizados durante la compactación de polvos.

Síntesis Etapas conducentes a la elaboración de un polvo cerámico.

Temperatura de vitrificación Temperatura por debajo de la cual un líquido subenfriado se convierte en un vidrio.

Unión cerámica Aglutinamiento de materiales cerámicos que permite la formación de un producto vítreo a elevadas temperaturas de horneado.

Unión o consolidación por reacción Técnica de procesamiento de materiales cerámicos mediante la cual se les da una forma utilizando un material que posteriormente se transforma en un material cerámico gracias a una reacción con un gas.

Vidriado Recubrimiento cerámico aplicado al vidrio. El vidriado contiene fases vitrocerámicas y cristalinas.

Vidrio Material inorgánico amorfo que se obtiene al enfriar un material cerámico fundido.

Vidrio laminado Vidrio recocido con un polímero (por ejemplo, butiral polivinil, *PVB*) emparedado entre dos vidrios y que se utiliza en los parabrisas de los automóviles.

Vidrio templado Vidrio de alta resistencia que tiene una capa superficial donde el esfuerzo es a la compresión, mismo que ha sido inducido térmicamente durante el enfriamiento o mediante la difusión química de iones.

Vitrificación Fusión, o formación de un vidrio.

INFORMACIÓN
ADICIONAL

1. BRONOWSKI, J. *The Ascent of Man*, Back Bay Books, 1973, pp. 124-131.
2. HÓLAND, W. y G.H. BEALL. *Glass-Ceramic Technology*, American Ceramic Society, 2002.
3. BERGERON, C.G. y S.H. RISBUD. *Introduction to Phase Equilibria*, American Ceramic Society, 1984.
4. BENGISU, M. *Engineering Ceramics*, Springer Verlag, 2001.
5. HARPER, C.A. *Handbook of Materials Product Design*, 3a. ed., McGraw Hill, 2001.
6. MEYERS, M.A. y K.K. CHAWLA, *Mechanical Behavior of Materials*, Prentice Hall, 1998.
7. DOWLING, N.E. *Mechanical Behavior of Materials: Engineering Methods for Deformation, Fracture, and Fatigue*, 2a. ed., Upper Saddle River, N.J., Prentice Hall, 1999.