

MATERIALES CERÁMICOS

INTRODUCCIÓN

Los materiales cerámicos son 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 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 clásica, ladrillos, baldosas y también vidrios y cerámicas refractarias**. Más tarde, se han realizado progresos importantes en el conocimiento fundamental 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.

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.

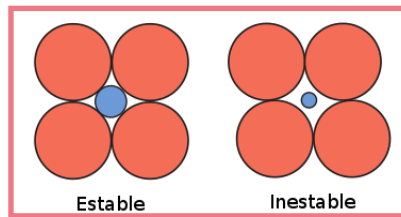
ESTRUCTURAS CRISTALINAS

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 fórmula 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 ión de calcio tiene una carga de +2 (Ca^{2+}) mientras que cada ión flúor tiene asociada una sola carga negativa (F^-). Por consiguiente, el número de iones F^- debe ser el doble de iones Ca^{2+} , lo cual se refleja en la fórmula química CaF_2 .

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 su 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. 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 anión y catión se establece, y este cociente puede ser determinado a partir de consideraciones simplemente geométricas.



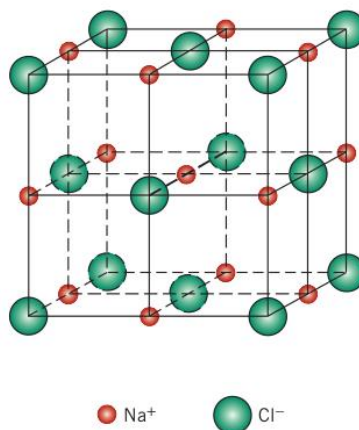
N° de Coordinación	R-catión/R-anión	Estructura	Figura
2	$< 0,155$	Lineal	
3	$0,155 - 0,225$	Triangular	
4	$0,225 - 0,414$	Tetraédrica	
6	$0,414 - 0,732$	Octaédrica	
8	$0,732 - 1$	Cúbica	

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. 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.

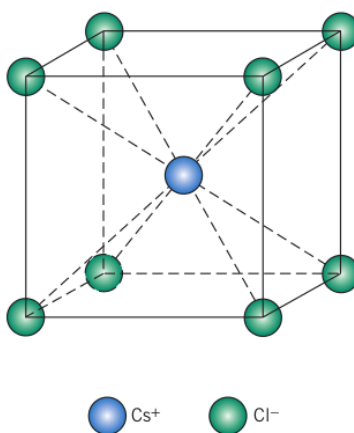
ESTRUCTURAS CRISTALINAS DEL TIPO AX

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 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 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.

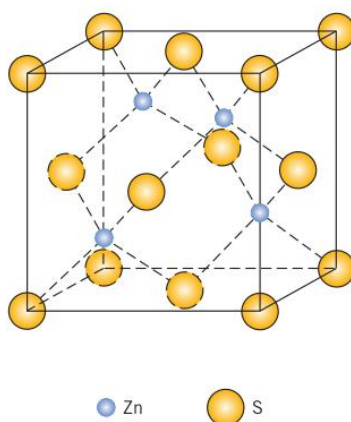


Estructura del cloruro de cesio. El número de coordinación es 8 para ambos tipos de iones. Los aniones están colocados en cada uno de los vértices del cubo, mientras que en el centro del cubo hay un catión. El intercambio de las posiciones de los iones positivos y negativos reproduce la misma estructura.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



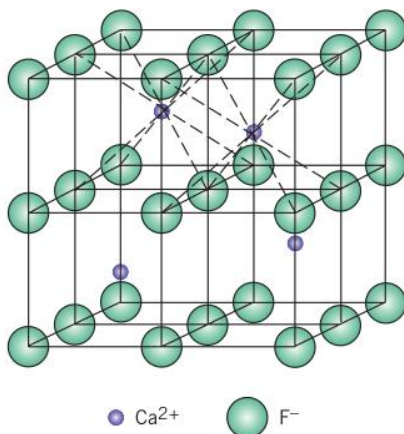
Estructura del sulfuro de cinc (blenda). Una tercera estructura AX es una en la cual el número de coordinación es 4; o sea, todos los iones están con coordinación tetraédrica. Se denomina estructura de la blenda o de la esfalerita, lo cual corresponde al nombre dado al mineral de sulfuro de cinc (ZnS). Todos los vértices y posiciones en las caras de la celdilla cúbica están ocupados por átomos

de 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.



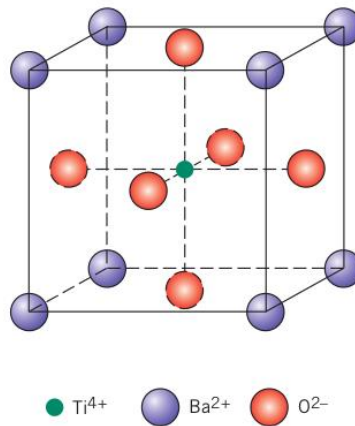
ESTRUCTURAS CRISTALINAS DEL TIPO A_mX_p .

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, corresponde a un número de coordinación de 8. Los iones de calcio están colocados en los centros de los cubos, con iones de 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 excepto que solo la mitad de los centros de los cubos están ocupados por iones Ca^{2+} . Una celdilla unidad está formada por ocho cubos. Otros compuestos que tienen esta estructura cristalina incluyen a UO_2 , PuO_2 y ThO_2 .



ESTRUCTURAS CRISTALINAS DEL TIPO $A_mB_nX_p$

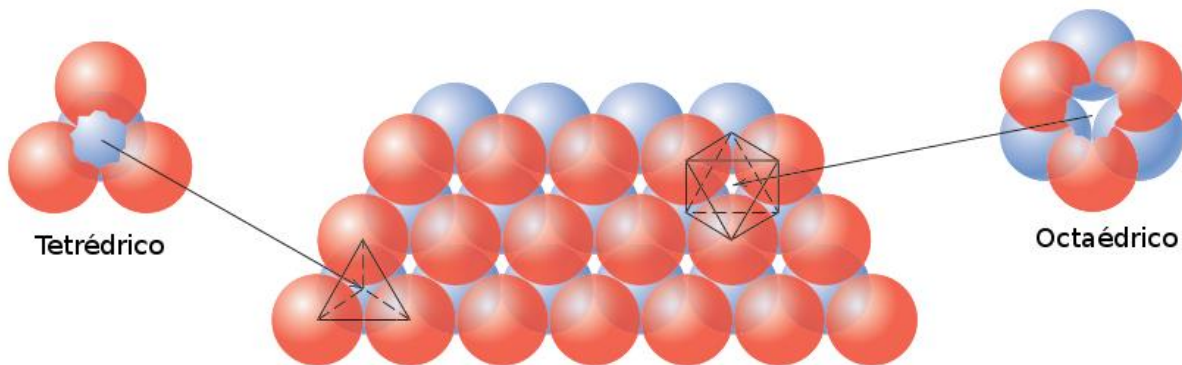
También es posible para los compuestos cerámicos el tener más de un tipo de catión; para dos tipos de cationes (representados por A y B), su fórmula química puede representarse por $A_mB_nX_p$. El titanato de bario ($BaTiO_3$) pertenece a este grupo por tener los cationes Ba^{2+} y Ti^{4+} . Este material tiene la estructura cristalina de la perovskita y también interesantes propiedades mecánicas. A temperaturas superiores a $120^\circ C$, la estructura cristalina es cúbica. 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.



ESTRUCTURAS CRISTALINAS A PARTIR DE ANIONES EMPAQUETADOS DE FORMA COMPACTA

Recordemos 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. Cuatro átomos (tres en un plano, y sólo uno en el plano adyacente) rodean a un hueco, denominado T; éste se denomina posición tetraédrica puesto que se trazan líneas rectas desde los centros de las esferas circundantes se forma un tetraedro. El otro tipo de hueco se representa por O, 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.



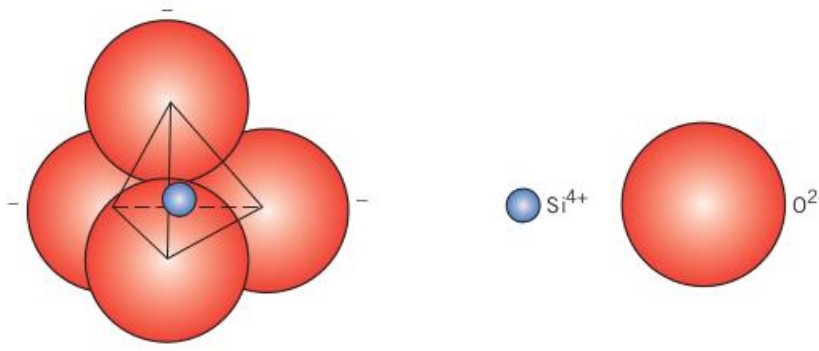
Las estructuras cristalinas de materiales cerámicos de este tipo dependen de dos factores: el apilamiento de capas compactas de aniones (tanto las distribuciones FCC como HC son posibles, las cuales corresponden a las secuencias ABCABC... y ABABAB..., respectivamente), y la manera como los lugares intersticiales 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. 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.

Otras estructuras cristalinas de los materiales cerámicos, aunque no todas, pueden ser tratadas de forma similar, esto incluye a las estructuras de la blenda y la perovskita. La estructura de la espinela es una del tipo $A_mB_nX_p$ 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 la posiciones tetraédricas y octaédricas.

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 los suelos, rocas, arcillas y arena 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-} . 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 esta es la unidad básica de los silicatos, frecuentemente se considera una entidad cargada negativamente.

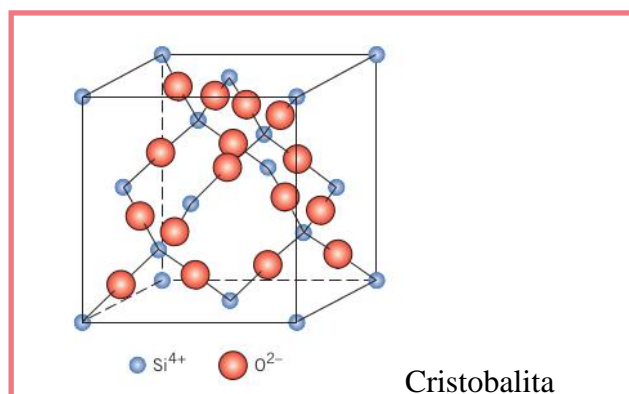
A menudo los silicatos no son considerados iónicos puesto que tienen un significativo carácter covalente en los enlaces Si-O, los cuales son direccionales y relativamente fuertes. Independientemente del carácter del enlace Si-O, existe una carga -4 asociada con cada tetraedro de SiO_4^{4-} , puesto que 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.



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 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, el cuarzo a temperatura ambiente tiene una densidad de 2,65g/cm³. La resistencia del enlace Si-O se refleja en una temperatura de fusión relativamente alta, 1710°C.



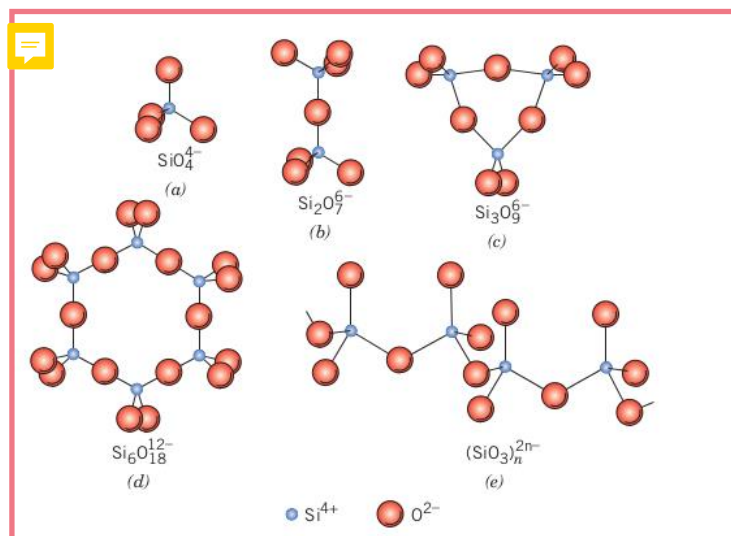
VIDRIOS DE SÍLICE

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. Otros óxidos 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 recipiente, en ventanas y otras aplicaciones, **son vidrios de sílice a** los cuales se les ha añadido otros óxidos, tales como **CaO y Na₂O**. Los cationes de estos óxidos encajan en la distribución y la modifican hasta el punto de que la formación de una estructura vítrea es más probable que una cristalina.

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, tienen formulas SiO_4^{4-} , $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$, y así sucesivamente; estas estructuras de una sola cadena también son posibles. Los cationes cargados positivamente, tales como **Ca²⁺, Mg²⁺ y Al³⁺**, desempeñan dos funciones. 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-}** .

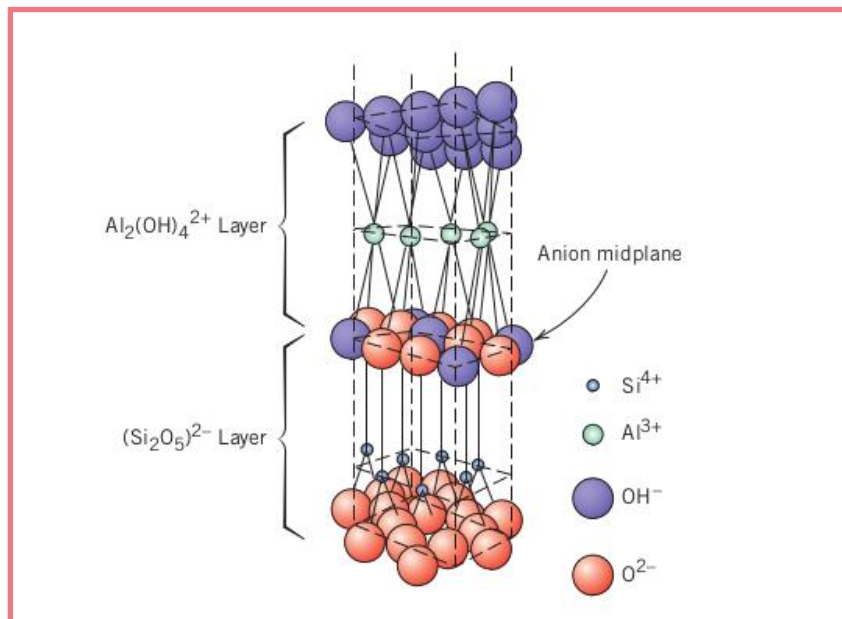


Silicatos simples. De estos silicatos, los más sencillos desde el punto de vista estructural son los que tienen tetraedros aislados. Por ejemplo, la forsterita (Mg_2SiO_4) tienen el equivalente a dos iones Mg^{2+} asociados con cada tetraedro de tal manera que cada ion Mg^{2+} tiene seis oxígenos como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

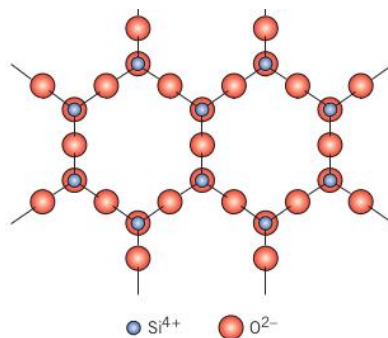
El ion $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ se forma cuando dos tetraedros comparten un átomo de oxígeno común. La “akermanita” ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$) es un mineral que tiene el equivalente de dos iones Ca^{2+} y uno Mg^{2+} enlazados a cada unidad de $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$.

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**; 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 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 $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$, esta neutralizada eléctricamente por una capa adyacente de $\text{Al}_2(\text{OH})_4$. **El plano medio de aniones está formado por iones O^{2-} que provienen de la capa de $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$, así como por iones OH^- que son parte de la capa de $\text{Al}_2(\text{OH})_4$** . Mientras **el enlace entre estas dos capas es fuerte** y de carácter intermedio entre iónico y covalente., las otras **capas adyacente 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**.



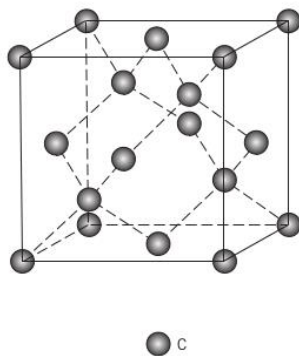
Estas estructuras de silicatos laminares no están restringidas a la caolinita; otros minerales que también están en este grupo son el talco $[\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2]$ y las micas, las cuales son importantes materias primas para fabricar cerámicas. Tal como puede deducirse a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

ESTRUCTURAS DEL DIAMANTE, GRAFITO Y FULLERENOS.

El carbono es un elemento que presenta variadas estructuras polimórficas. Estas formaciones **no pertenecen rigurosamente a ninguna de las categorías de materiales (metales, cerámicos, polímeros).**

DIAMANTE

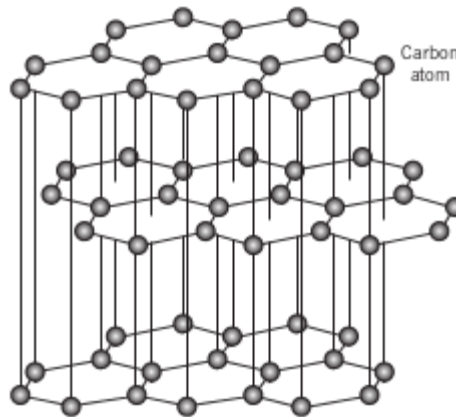
Es una de las variantes polimórficas del carbono **metaestables a temperatura y presión ambiente**, en este material los carbonos se acomodan en una estructura similar a la blenda. Es un material de muy buenas características mecánicas, es el **material más duro conocido en la naturaleza**. Posee **baja conductividad eléctrica**, pero una buena **conductividad térmica**. Es utilizado en aplicaciones ópticas, debido a un **alto índice de refracción y la transparencia al espectro visible**. Se lo utiliza como material abrasivo. Es aplicado en brocas, herramientas de corte, cojinetes, lentes, entre otras aplicaciones.



GRAFITO

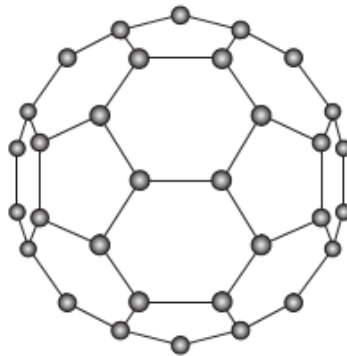
En el grafito el carbono **forma láminas de estructura hexagonal**, es la variante polimórfica **más estable en condiciones ambiente**. Cada carbono unido a tres átomos de carbono, deja entre las lámina una **capa de electrones libres**, la cual establece **débiles enlaces de Van der Waals**, lo cual permite que las capas se muevan una respecto a la otra, otorgándole al grafito **propiedades lubricantes**. Dicha capa, además **permite la conductividad eléctrica en las direcciones paralelas a las láminas**.

El grafito es un material de **buena resistencia mecánica y maquinabilidad**, con **gran estabilidad química**. En cuanto a las propiedades térmicas es un **excelente conductor**, tiene un **bajo coeficiente de dilatación térmica y alta resistencia al choque térmico**. Se lo utiliza en hornos eléctricos, **como electrodo**, en crisoles metalúrgicos, en moldes para aleaciones metálicas y cerámicas, como refractario y aislador a alta temperatura, en toberas de cohetes, reactores químicos, **resistencias eléctricas**, etc.



FULLERENOS

Son otra variante polimórfica del carbono, en este tipo de material el carbono se une a otros átomos de carbono formando una red de pentágonos y hexágonos cerrada, que forma una especie de esfera, similar a un balón de fútbol. Esta estructura forma una molécula **compuesta por 60 átomos de carbono (C_{60})**. A su vez estas moléculas se **comportan como un átomo, formando en estado sólido, una celda cúbica centrada en las caras**. Los materiales formados por moléculas de fullereno, **son livianos, blandos y aislantes eléctricos**.



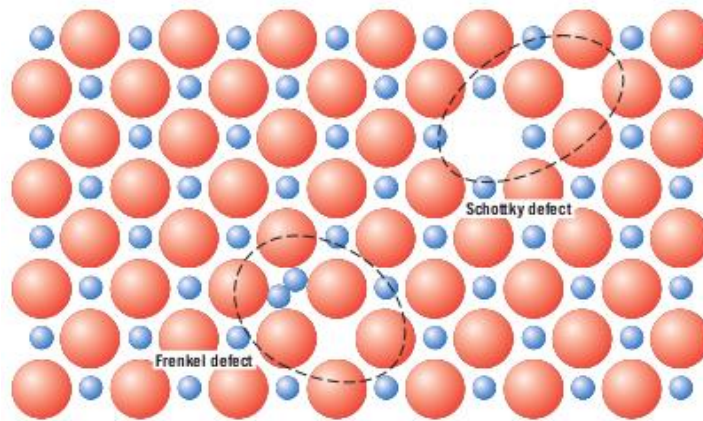
Actualmente los fullerenos de mayor interés tecnológico son los que contienen impurezas metálicas, como el potasio. Un caso es el fullereno con tres cationes potásicos (K_3C_{60}), este material adquiere una **alta conductividad eléctrica y posee un comportamiento metálico**. Además a **bajas temperaturas se comporta como un superconductor**. También se han producido **semiconductores de aplicación electrónica**.

IMPERFECCIONES DE LAS CERÁMICAS.

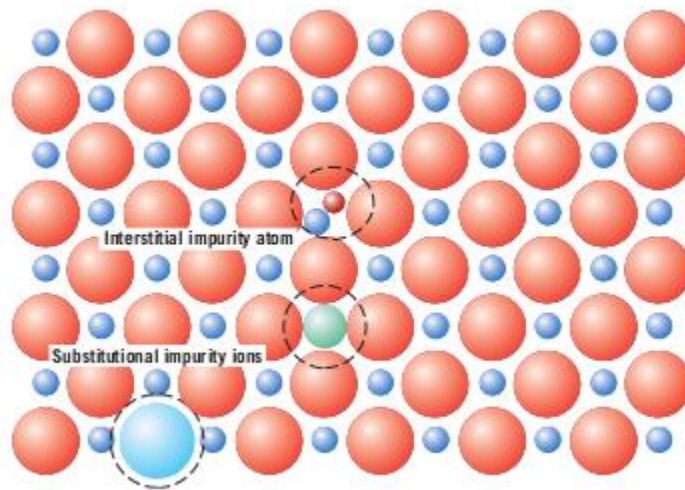
Los defectos de tipo puntual se pueden presentar en la estructura de los cerámicos. En general, podemos tener vacancias e intersticios tanto catiónicos como aniónicos. La aparición de imperfecciones en general se da de a grupos de átomos, ya que el material debe mantener la electroneutralidad del compuesto.

Un defecto común es la vacancia de un catión con un catión intersticial, denominado efecto Frenkel. Recordemos que los intersticios son ocupados en general por los cationes debido a su menor radio iónico.

Otro defecto común en el Shottky que consiste en la vacancia, en materiales del tipo AX, de un catión y de un anión.



Otra imperfección que es común encontrar es la presencia de impurezas en el material, tanto de tipo sustitucional como intersticial. Para que haya sustitución, se debe cumplir que el tamaño de los átomos debe ser similar, al igual que la carga. En el caso de las impurezas intersticiales, ocurre con átomos de un tamaño relativamente pequeño, por lo general cationes.

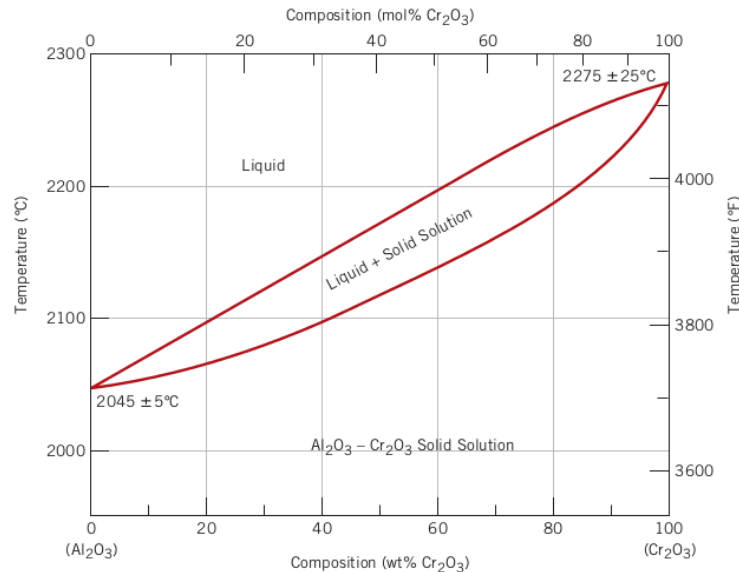


DIAGRAMAS DE FASES CERÁMICAS.

Para las cerámicas existen diagramas de fases, muy similares que para los metales, donde la interpretación es exactamente la misma. Los elementos del sistema en este caso son compuestos cerámicos, que en general comparten algún elemento, por ejemplo el oxígeno. A continuación se examinan una serie de diagramas binarios.

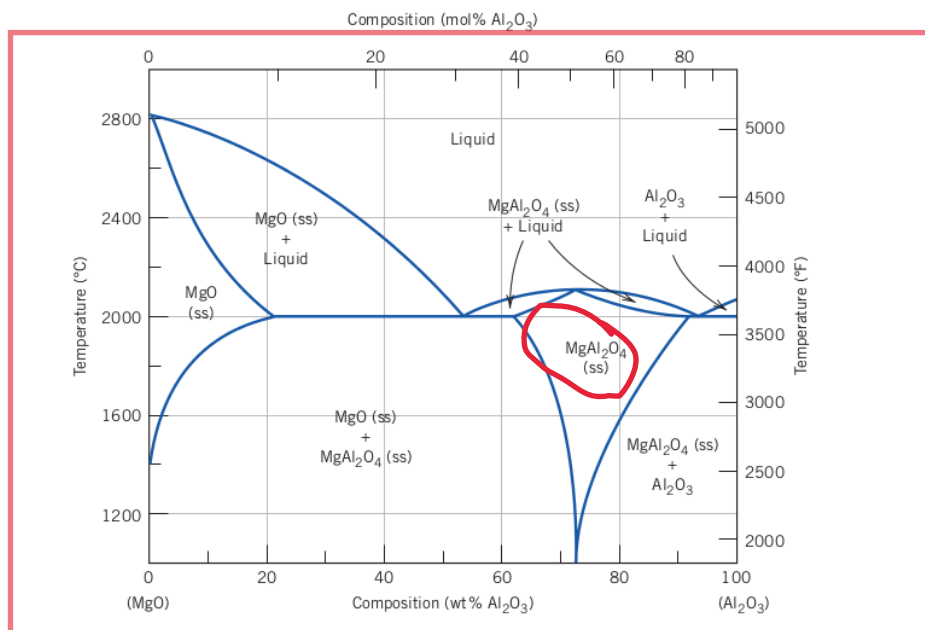
SISTEMA $Al_2O_3 - Cr_2O_3$ (SOLUBILIDAD COMPLETA)

Para el caso del catión de Aluminio y de Cromo, las características son similares, idéntica carga y radio iónico parecido. Por lo que la disolución es de tipo sustitucional, es decir uno y otro pueden intercambiar sus respectivos lugares.



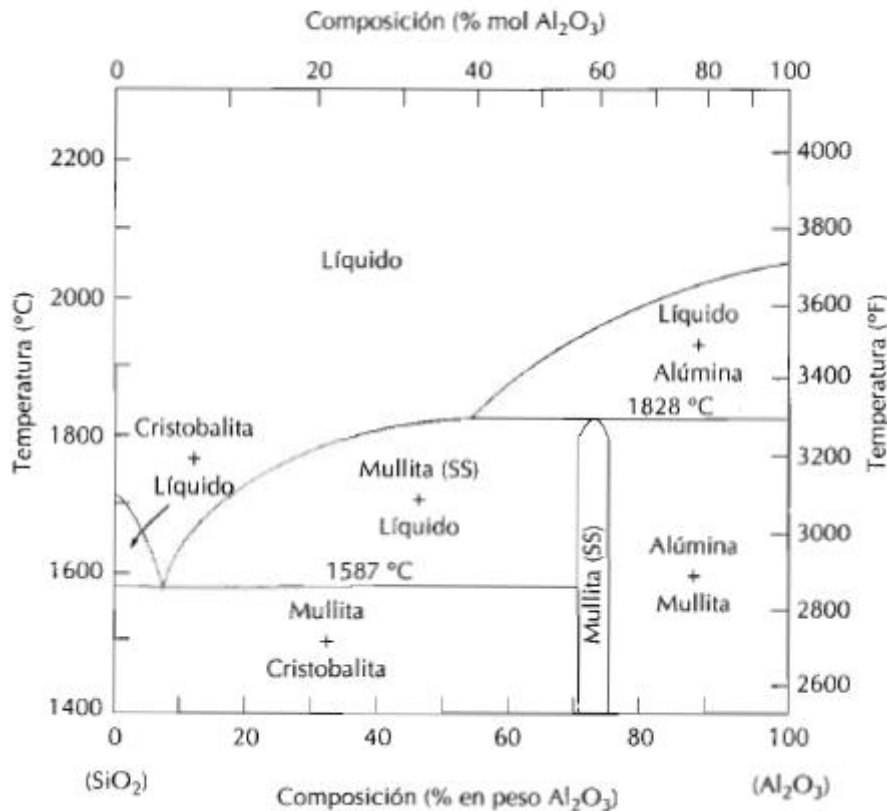
SISTEMA $MgO - Al_2O_3$ (SOLUBILIDAD PARCIAL – EUTÉCTICO – COMPUESTO INTERMEDIO)

En este sistema se forma un compuesto intermedio, aluminato de magnesio (espinela) para un rango de concentraciones, lo que lo diferencia del caso de los compuestos intermetálicos. También vemos solubilidad parcial del aluminato de magnesio en el óxido de magnesio y la presencia de dos eutéticos en ambos lados del diagrama.



SISTEMA $Al_2O_3-SiO_2$ (FORMAS POLIMÓRFICAS DE LA SÍLICE)

Este diagrama tiene una gran importancia industrial, ya que de **alúmina y sílice se construyen los principales materiales refractarios.**

**PROPIEDADES DE LOS CERÁMICOS****PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE LOS CERÁMICOS**

Los materiales cerámicos se utilizan en gran variedad de aplicaciones eléctricas y electrónicas. Muchos tipos de cerámicos se utilizan como aislantes eléctricos para corrientes eléctricas de alto y bajo voltaje. También encuentran aplicaciones en varios tipos de condensadores, especialmente cuando se requiere la miniaturización. Otros tipos de cerámicos se llaman piezoeléctricos y pueden convertir débiles señales de presión en señales eléctricas, y viceversa.

Antes de discutir las propiedades eléctricas de varios tipos de materiales cerámicos resumiremos las propiedades básicas de los aislantes, o dieléctricos como a veces se los llama.

PROPIEDADES BÁSICAS DE LOS DIELECTRICOS

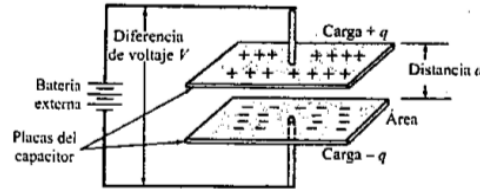
Existen 3 propiedades importantes comunes a todos los aislantes o dieléctricos: la constante dieléctrica, la rigidez dieléctrica y el factor de pérdida.

1. **La constante dieléctrica:** Consideremos un condensador sencillo de placas paralelas, con laminas metálicas de área A , separadas una distancia d . Consideremos primero el caso en que el espacio entre las laminas es el vacío. Si se aplica un voltaje V a través de las laminas,

una de ellas adquirirá una carga eléctrica $+Q$ y la otra una carga neta $-Q$. Se demuestra que la carga Q es directamente proporcional al voltaje V aplicado:

$$Q = C \cdot V \text{ o bien } C = \frac{Q}{V}$$

donde C es una constante de proporcionalidad llamada capacidad del condensador.



La capacidad de un condensador es una medida de su capacidad de almacenar carga eléctrica. Cuanto mayor es la carga concentrada en las placas superiores e inferiores del condensador, mayor es su capacidad. La capacidad C para un condensador de placas paralelas cuyas dimensiones de áreas son mucho más grandes que la distancia de separación de las láminas, viene dada por:

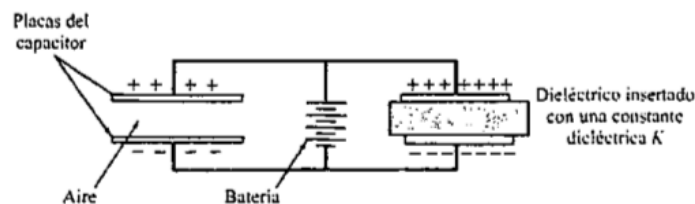
$$C = \epsilon_0 \frac{A}{d}$$

donde ϵ_0 es la permisividad en el vacío.

Cuando un dieléctrico rellena el espacio entre las láminas, la capacidad del condensador se incrementa por un factor k , llamado constante dieléctrica del material dieléctrico. Para un condensador de placas paralelas con un dieléctrico entre las láminas:

$$C = \frac{k \cdot \epsilon_0 \cdot A}{d}$$

La energía almacenada en un condensador de un volumen dado o un voltaje determinado se ve incrementada por el factor constante dieléctrica cuando está presente el material dieléctrico. Mediante la utilización de un material con una constante dieléctrica elevada se pueden obtener condensadores con capacidades altas.



2. **Rigidez dieléctrica:** Otra propiedad importante en la evaluación de materiales dieléctricos es la rigidez dieléctrica. Esta cantidad es una medida de la capacidad del material para albergar energía a altos voltajes. La rigidez dieléctrica viene definida como el voltaje por unidad de longitud (Campo eléctrico o gradiente de voltaje) sin que se produzca un fallo, es decir, el campo eléctrico máximo que el dieléctrico puede mantener sin interrupción eléctrica.

Si el dieléctrico está sujeto a un gradiente de voltaje muy intenso, el esfuerzo de los electrones o iones en el intento de pasar a través del dieléctrico pueden superar su rigidez dieléctrica. Si la rigidez dieléctrica se supera, el material dieléctrico empieza a fallar y se produce el paso de corriente

3. **Factor de pérdidas eléctrico:** Si el voltaje que se utiliza para mantener la carga en el condensador es sinusoidal, tal como se genera por una corriente alterna, el voltaje induce la

corriente a 90° cuando un dieléctrico libre de pérdidas se encuentra entre las láminas del condensador. Sin embargo, cuando un dieléctrico real se utiliza en el condensador, el voltaje es inducido por una corriente de $90^\circ - \delta$, donde el ángulo δ se llama ángulo de pérdida dieléctrico. El producto de $\kappa \cdot \tan \delta$ se designa como factor de pérdida y es una medida de la energía perdida (como calor) por un condensador en un circuito de corriente alterna.

Material	Resistividad por volumen $\Omega \cdot m$	Rigidez dieléctrica		Constante dieléctrica, κ		Factor de pérdidas	
		V/ml	kV/mm	60 Hz	10^6	60 Hz	10^6 Hz
Aislantes de porcelana eléctrica	$10^{11} - 10^{13}$	55-300	2-12	6	...	0,06	
Aislantes de esteatita	$> 10^{12}$	145-280	6-11	6	6	0,008-0,090	0,007-0,025
Aislantes de fosterita	$> 10^{12}$	250	9,8	...	6	...	0,001-0,002
Aislantes de alúmina	$> 10^{12}$	250	9,8	...	9	...	0,0008-0,009
Vidrios soda-cálcico	7,2	...	0,009
Sílice fundida	...	8	3,8	...	0,00004

MATERIALES AISLANTES CERÁMICOS

Los materiales cerámicos tienen propiedades eléctricas y mecánicas que los hacen especialmente idóneos para muchas aplicaciones como aislantes en industrias de electrónica. La unión iónica y covalente en materiales cerámicos restringe la movilidad iónica y electrónica y esto determina que estos materiales sean buenos aislantes eléctricos. Esas uniones hacen a la mayoría de los materiales cerámicos fuertes pero relativamente quebradizos. La composición química y la microestructura de las cerámicas de grado eléctrico y electrónico deben ser controladas más estrechamente que las correspondientes a cerámicas estructurales como ladrillos o baldosas.

Porcelana eléctrica: La típica porcelana eléctrica consta aproximadamente de un 50% de arcilla ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$), un 25% de SiO_2 y un 25% de feldespato ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$). Esta composición hace que el material tenga una buena plasticidad al estado crudo, y un margen amplio de temperaturas de horneado, siendo su precio relativamente bajo. La mayor desventaja de los materiales aislantes eléctricos es su alto factor de pérdida en comparación con otros materiales aislantes eléctricos, que se debe a la alta movilidad de los iones alcalinos.

Esteatita: Las porcelanas de esteatita son buenos aislantes eléctricos por tener un factor de pérdida bajo, baja absorción de humedad y una gran resistencia al impacto siendo usadas extensivamente en la industria electrónica y eléctrica. La composición de la esteatita industrial se basa en aproximadamente un 90% de talco ($3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$) y un 10% de arcilla. La microestructura de la esteatita cocida en el horno consta de cristales de esteatita ($MgSiO_3$) unidos por una matriz vítrea.

Alúmina: Las cerámicas de alúmina poseen óxido de aluminio (Al_2O_3) como fase cristalina enlazada con una matriz vítrea. La fase vítrea que está normalmente libre de álcali, es una mezcla de arcilla, talco y fundentes alcalino-térreos que están libres de álcali. Las cerámicas de alúmina tienen rigideces dieléctricas elevadas y bajas pérdidas dieléctricas junto con relativamente altas resistencias. La alúmina sinterizada (90% Al_2O_3) se usa con frecuencia para aplicaciones de aparatos electrónicos debido a sus bajas pérdidas dieléctricas y superficies lisas. La alúmina se utiliza también para aplicaciones con pérdidas muy bajas donde se precisa una gran transferencia de energía a través de retículos cerámicos como, por ejemplo, para cúpulas de radar (radomos).

MATERIALES CERÁMICOS PARA CAPACITORES

Los materiales cerámicos son comúnmente usados como materiales dieléctricos para capacitores de discos cerámicos siendo, con mucho, el tipo de capacitor cerámico más usual. Estos pequeños capacitores de discos planos cerámicos están formados principalmente por titanato de bario ($BaTiO_3$) con otros componentes. El titanato de bario se emplea por su elevada constante dieléctrica, entre 1200 y 1500. Con otros componentes sus constantes dieléctricas pueden alcanzar

valores de varios miles. En los capacitores de disco cerámico manufacturado se depositan capas de plata en el fondo y en lo más alto del disco proporcionando metal a las «láminas». Para aparatos con capacitancias altas y un tamaño mínimo han sido desarrollados pequeños capacitores cerámicos multicapas.

Los chips de capacitores cerámicos han sido usados en algunos circuitos electrónicos híbridos de capa gruesa. Estos chips pueden proporcionar capacitancias apreciablemente altas por unidad de área y pueden añadirse por una simple soldadura a circuitos de capa gruesa.



SEMICONDUCTORES CERÁMICOS

Algunos compuestos cerámicos tienen propiedades semiconductoras que son importantes para algunos aparatos eléctricos. Uno de estos aparatos es el **termistor, o resistencia sensitiva térmica**, que se usa para medir y controlar la temperatura. Nos interesa el coeficiente de temperatura negativo (**NTC**) del termistor, cuya resistencia disminuye con el aumento de temperatura. Es decir, a medida que la temperatura aumenta, el termistor se hace mejor conductor, como en el caso del semiconductor de silicio. Los materiales semiconductores cerámicos más usados para termistores NTC son los **óxidos sinterizados de Mn, Ni, Fe, Co y Cu**. Las **combinaciones de soluciones sólidas de los óxidos de estos elementos** son usados para obtener el rango necesario de conductividad eléctrica con cambios de temperatura.

Consideremos en primer lugar el compuesto cerámica magnetita, Fe_3O_4 por tener una resistividad relativamente baja siendo del orden de $10^{-5}\Omega\cdot\text{m}$ comparado con un valor de aproximadamente $10^8\Omega\cdot\text{m}$ para la mayoría de los óxidos metálicos de transición. El Fe_3O_4 tiene una estructura de espinela inversa con una composición de $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

En esta estructura los iones oxígeno ocupan redes FCC con los iones Fe^{2+} situados octaédricamente y con los iones Fe^{3+} en la mitad de las posiciones tetraédricas y en la mitad de las octaédricas. **La buena conductividad eléctrica de la magnetita se atribuye a la localización aleatoria de los iones Fe^{3+} y Fe^{2+} en las posiciones octaédricas de manera que el electrón “salta” (se transfiere) y pueda situarse entre los iones Fe^{3+} y Fe^{2+} mientras se mantiene la neutralidad de la carga.**

La conductividad eléctrica de los componentes semiconductores de óxidos metálicos para termistores puede ser controlada formando soluciones sólidas de diferentes óxidos metálicos. Se puede crear un semiconductor con una conductividad intermedia por combinación de la baja conductividad de un óxido metálico con otro de alta conductividad con una estructura similar. La mayoría de los termistores NTC con coeficientes de resistividad de temperatura controlada están fabricados a base de soluciones sólidas de óxidos de Mn, Ni, Fe y Co.

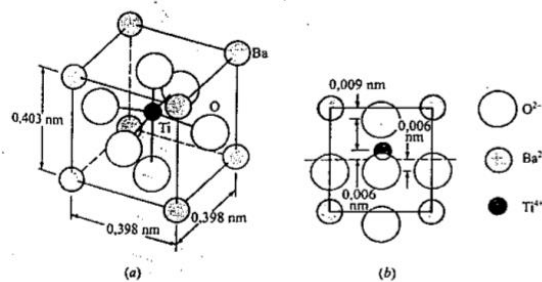
CERÁMICOS FERROELÉCTRICOS

Los dominios ferroeléctricos. Algunos materiales cerámicos iónicos cristalinos tienen celdas unidad que **no poseen un centro de simetría**, y como resultado de ello **sus celdas unitarias contienen un pequeño dipolo eléctrico**. Un material industrialmente importante dentro de esta clase es el titanato de bario, BaTiO_3 . Por **encima de 120°C** , el BaTiO_3 tiene la estructura cúbica regular simétrica de **perovskita**. Por **debajo de 120°C** , el ion central **Ti^{4+}** y los iones **O^{2-}** circundantes de la

celda unidad del BaTiO_3 se desplazan ligeramente en direcciones opuestas para crear un pequeño momento dipolar. Este desplazamiento de las posiciones de los iones a la temperatura crítica de 120°C , llamada la temperatura de Curie, cambia la estructura cristalina del BaTiO_3 , desde cúbica a ligeramente tetragonal.

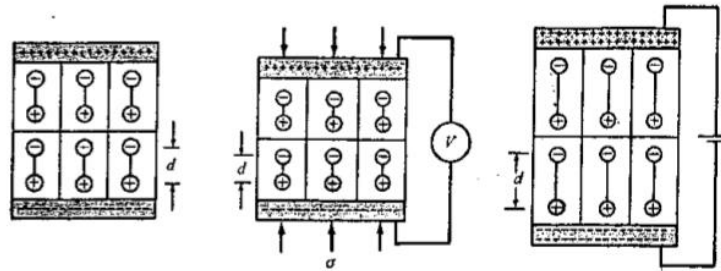
A mayor escala el material cerámico titanato de bario tiene una estructura en dominios en la que los pequeños momentos dipolares de las celdillas se alinean en una dirección. El momento dipolar resultante de un volumen unidad de este material es la suma de los momentos dipolares pequeños de las celdas unidad. Si el titanato de bario policristalino es sometido a enfriamiento lento desde la temperatura de Curie en presencia de un campo eléctrico fuerte, los dipolos de todos los dominios tienden a alinearse en la dirección del campo para producir un fuerte momento dipolar por unidad de volumen de material.

Efecto piezoeléctrico. El titanato de bario y otros materiales cerámicos exhiben lo que es llamado el efecto piezoeléctrico. Consideremos una muestra de un material cerámico ferro eléctrico que posee un momento dipolar resultante debido a la alineación de muchos pequeños dipolos unitarios. En este material habrá un exceso de carga positiva en un extremo y de carga negativa en el otro en la dirección de la polarización. Ahora consideremos la muestra sometida a esfuerzos compresivos como se observa en (b) en la figura. Los esfuerzos compresivos reducen la longitud de la muestra entre los esfuerzos aplicados y de esta manera se reduce la distancia entre los dipolos unitarios, lo que consiguientemente reduce el momento dipolar total por unidad de volumen del material. El cambio en el momento dipolar del material hace que varíe la densidad de carga en los extremos de la muestra y así cambia la diferencia de potencial entre estos extremos si están aislados uno del otro.



Por otra parte, si un campo eléctrico se aplica a través de los extremos de la muestra, la densidad de carga en cada uno de los extremos de la misma cambiará. Este cambio en la densidad de carga obligará a la muestra a variar las dimensiones en la dirección del campo aplicado. En (c) la muestra es ligeramente elongada debido a una cantidad incrementada de carga positiva que en uno de sus extremos atrae a los polos negativos de los dipolos, con un comportamiento contrario en el otro extremo de la muestra. De este modo, el efecto piezoeléctrico es un efecto electromecánico por el cual fuerzas mecánicas sobre un material ferroeléctrico pueden producir una respuesta eléctrica, o fuerzas eléctricas una respuesta mecánica.

Los cerámicos piezoeléctricos tienen muchas aplicaciones industriales. Ejemplos para la conversión de fuerzas mecánicas en respuestas eléctricas son los acelerómetros de compresión dieléctrica que pueden medir las aceleraciones vibratorias en un alto rango de frecuencias, y el captor fonográfico en el que los impulsos eléctricos son “captados” a partir de las vibraciones de una aguja en los surcos de un disco. Un ejemplo para la conversión de fuerzas eléctricas en respuestas mecánicas es el transductor de limpieza ultrasónico, el cual produce vibraciones mediante potencia de entrada de corriente alterna capaces de inducir una violenta agitación en el líquido del tanque. Otro ejemplo de este tipo de transformaciones de energías es el transductor subacuático de sonido, en el que la entrada de corriente eléctrica hace vibrar al transductor para transmitir ondas sonoras.



Materiales piezoeléctricos. Aunque el BaTiO_3 se utiliza comúnmente como material piezoeléctrico, ha sido ampliamente reemplazado por otros materiales cerámicos piezoeléctricos. De particular importancia son los materiales cerámicos fabricados a partir de **soluciones sólidas de circonato de plomo, PbZrO_3 y titanato de plomo (PbTiO_3)**, base de las cerámicas llamadas PZT. Los materiales PZT presentan un amplio rango de propiedades piezoeléctricas, incluyendo una **mayor temperatura de Curie** que el BaTiO_3 .

PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS CERÁMICOS

GENERAL

Considerados en su totalidad como una clase de materiales, los cerámicos son relativamente quebradizos. La resistencia a la tracción observada en materiales cerámicos varía enormemente con rangos que van desde valores muy bajos, menores de 100 psi (**0,69 MPa**) hasta 106 psi (**$7 \times 10^3 \text{MPa}$**) para las fibras (whiskers) de cerámica tales como Al_2O_3 preparadas bajo condiciones cuidadosamente controladas. Sin embargo, como tal clase de materiales, pocos cerámicos tienen resistencias a la tensión por encima de 25 000 psi (172 MPa). Los materiales cerámicos también exhiben grandes diferencias entre las resistencias a la tensión y a la compresión, siendo las **resistencias a la compresión** normalmente alrededor de **5 y 10 veces más altas que las tensoras**. Muchos materiales cerámicos son **duros y tienen baja resistencia al impacto debido a sus uniones iónico-covalentes**. Sin embargo, hay muchas excepciones a las generalizaciones anteriores. Por ejemplo, la arcilla plastificante es un material cerámico blando y fácilmente deformable debido a las fuerzas de enlaces secundarios débiles entre las capas de los átomos unidos fuertemente por enlaces iónico-covalente.

MECANISMOS PARA LA DEFORMACIÓN DE MATERIALES CERÁMICOS

La falta de plasticidad en las cerámicas cristalinas es debida a sus enlaces iónicos y covalentes. En los metales la deformación plástica tiene lugar principalmente por el movimiento de defectos lineales (**dislocaciones**) en la estructura cristalina sobre planos de deslizamiento especiales del cristal. En **los metales las dislocaciones se mueven bajo esfuerzos relativamente pequeños a causa de la naturaleza no direccional del enlace metálico, y porque todos los átomos involucrados en el enlace tienen una carga negativa distribuida uniformemente en sus superficies**. Esto es, **no hay iones positivos o negativos implicados en el proceso del enlace metálico**.

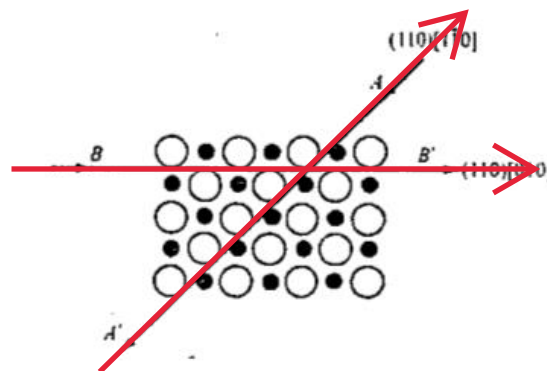
Material	Densidad g/cm ³	Resistencia a la compresión		Resistencia a la tensión		Resistencia a la flexión		Tenacidad a la fractura	
		MPa	ksi	MPa	ksi	MPa	ksi	MPa√m	ksi√m
Al_2O_3 (99 %)	3,85	2585	375	207	30	345	50	4,	3,63
Si_3N_4 (presionado en caliente)	3,19	3450	500	690	100	6,6	5,99
Si_3N_4 (reacción de aglomeración)	2,8	770	112	255	37	3,6	3,27
SiC (sinterizado)	3,1	3860	560	170	25	550	80	4	3,63
ZrO_2 , 9 % MgO (parcialmente estabilizado)	5,5	1860	270	690	100	8+	7,26+

En los **cristales covalentes y en los cerámicos con enlaces covalentes**, los enlaces entre átomos son específicos y direccionales, haciendo intervenir el intercambio de carga electrónica entre pares de electrones. Así, cuando los cristales covalentes son tensionados en considerable amplitud muestran

una fractura quebradiza debida a la separación de las uniones de pares de electrones, sin que éstas se vuelvan a formar. Los cerámicos enlazados covalentemente son por ello frágiles tanto en los estados monocristalinos como policristalinos.

La deformación de los cerámicos con enlace predominantemente iónico es diferente. Los monocristales de sólidos enlazados iónicamente, tales como el óxido de magnesio y el cloruro de sodio muestran una deformación plástica considerable bajo fuerzas compresoras a temperatura ambiente. Sin embargo los cerámicos iónicos policristalinos son frágiles, formándose las grietas en los bordes de grano.

Examinemos brevemente algunas de las condiciones bajo las que un cristal iónico puede ser deformado. El deslizamiento de un plano de iones sobre otro implica que iones de cargas diferentes entren en contacto, y así pueden producirse fuerzas atractivas y repulsivas. La mayoría de los cristales iónicos con la estructura tipo NaCl deslizan sobre el sistema de planos $\{110\}$ $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ porque el deslizamiento en la familia de plano $\{110\}$ implica a iones de cargas opuestas, y por tanto, los planos que deslizan se atraen siempre por fuerzas coulombianas durante el deslizamiento. El deslizamiento en la familia de planos $\{110\}$ viene indicado en la figura por la línea AA'. Por otra parte el deslizamiento sobre la familia de planos $\{100\}$ es raramente observado debido a que los iones de la misma carga entran en contacto, lo que hace que los planos que se deslizan se repelan entre sí. Este tipo de deslizamiento $\{100\}$ viene indicado en la figura por la línea BB'. Muchos materiales cerámicos en forma monocristalina muestran una plasticidad considerable. Sin embargo, en cerámicas policristalinas los granos adyacentes deben cambiar de forma durante la deformación. Al ser limitados los sistemas de deslizamiento en los sólidos iónicos, la ruptura se da en las fronteras entre granos y subsiguientemente ocurre la fractura. Como las cerámicas de mayor importancia industrial son policristalinas, la mayoría de los materiales cerámicos tienden a ser frágiles.



FACTORES QUE AFECTAN A LA RESISTENCIA DE LOS MATERIALES CERÁMICOS

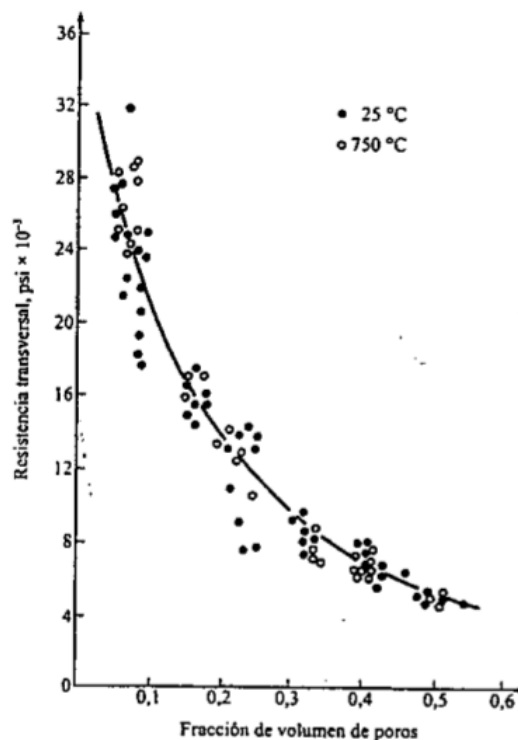
El fallo mecánico de los materiales cerámicos se da principalmente por defectos estructurales. Las causas principales de la fractura en cerámicos policristalinos han de buscarse en las grietas superficiales producidas durante los procesos de acabado superficial, poros (porosidad), inclusiones y granos grandes producidos durante el procesamiento.

Los poros de los materiales cerámicos frágiles son regiones donde se concentran los esfuerzos, y cuando la tensión en un poro alcanza un valor crítico se forma una grieta y se propaga al no haber en estos materiales procesos que absorban mucha energía como los que se dan en los metales dúctiles durante la deformación. Así, una vez que las grietas empiezan a propagarse, continúan creciendo hasta que ocurre la fractura. Los poros también actúan en detrimento de la resistencia de los materiales cerámicos porque disminuyen el área de la sección transversal sobre la que se aplica la carga y por tanto rebajan la tensión que un material puede soportar. Así, el tamaño y la fracción en volumen de los poros en las cerámicas son factores importantes que afectan a su resistencia.

Las grietas en las cerámicas procesadas pueden ser también críticas a la hora de determinar la resistencia a la fractura de un material cerámica. Una grieta grande puede ser el factor principal que afecte a la resistencia de una cerámica.

En los materiales cerámicos totalmente densos, en los que no hay poros grandes, el tamaño de las grietas está normalmente relacionado con el tamaño del grano. Para cerámicas sin poros la resistencia es función del tamaño del grano, siendo las cerámicas de tamaño de grano más fino las que tienen grietas de tamaño más pequeño en los límites de grano. Por consiguiente, su resistencia será mayor que las que presentan un mayor tamaño de grano.

La resistencia de un material cerámico policristalino está, en consecuencia, determinada por muchos factores, que incluyen la composición química, la microestructura y las condiciones superficiales como factores principales. La temperatura y el entorno también son importantes, así como el tipo de esfuerzo y cómo se aplica. Sin embargo, el fallo de la mayoría de los materiales cerámicos a temperatura ambiente generalmente se origina en las grietas mayores.



Efecto de la porosidad sobre la resistencia transversal de la alúmina pura

TENACIDAD DE LOS MATERIALES CERÁMICOS

Los materiales cerámicos, debido a su combinación de enlaces iónico-covalentes, tienen inherentemente una baja tenacidad. Grandes investigaciones han sido llevadas a cabo en los últimos años para mejorar la tenacidad de los materiales cerámicos. Usando procesos tales como la presión en caliente de cerámicos con aditivos y reacciones de aglutinación, se han conseguido cerámicos con una mayor tenacidad.

Es posible la realización de ensayos de tenacidad a la fractura con muestras de materiales cerámicos para determinar valores de K_{IC} de modo similar al ensayo de tenacidad a la fractura en metales. Los valores de K_{IC} para materiales cerámicos se obtienen generalmente utilizando el ensayo de flexión en cuatro puntos con una probeta de corte sencillo o dentada en forma de V. La ecuación que representa la tenacidad a la fractura es la siguiente:

$$K_{IC} = Y \cdot \sigma_f \cdot \sqrt{\pi a}$$

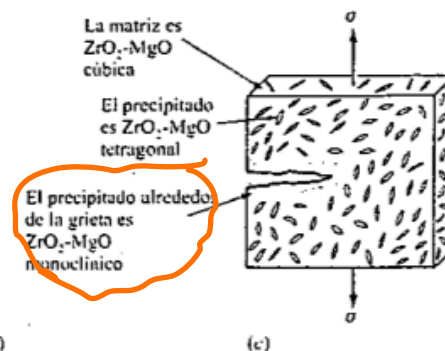
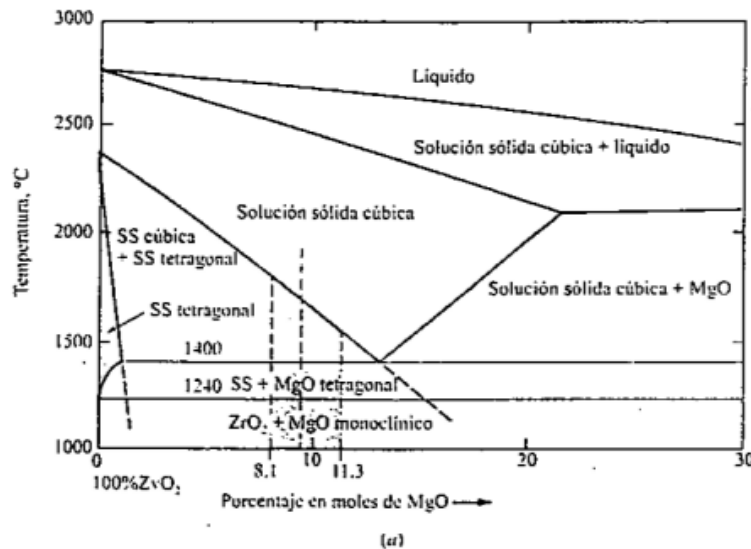
que relaciona valores K_{IC} de tenacidad a la fractura con esfuerzos de fractura, siendo posible utilizar también para materiales cerámicos los tamaños de grieta más grandes. En la ecuación K_{IC} se mide en $MPa\sqrt{m}$ ($ksi\sqrt{pulg}$), el esfuerzo de fractura σ_f en MPa (ksi), y a (la mitad del tamaño de la mayor grieta interna), en metros (pulgadas). Y es una constante adimensional igual a 1 aproximadamente.

TRANSFORMACIONES DE FASE Y TENACIDAD DE CIRCONIA PARCIALMENTE ESTABILIZADA (PSZ)

Recientemente se ha descubierto que las transformaciones de fase en circonia combinada con algún otro óxido refractario (como CaO, MgO e Y_2O_3) puede producir materiales cerámicos de resistencia a la fractura excepcionalmente alta. Echemos un vistazo a los mecanismos que producen las transformaciones en la resistencia de un material cerámico de ZrO_2 al 9% en moles de MgO. La circonia pura, ZrO_2 , existe en tres estructuras cristalinas diferentes: monoclinica, desde temperatura ambiente hasta $1170^\circ C$, tetragonal de $1170^\circ C$ a $2370^\circ C$ y cúbica por encima de $2370^\circ C$.

La transformación de ZrO_2 pura de estructura tetragonal a monoclinica, es martensítica y no puede ser suprimida por enfriamiento rápido. Además esta transformación se acompaña de un incremento de volumen de alrededor del 9%, y por ello es imposible fabricar artículos de circonia pura. Sin embargo, por la adición de alrededor de un 10% en moles de otros óxidos refractarios como CaO, MgO e Y_2O_3 , la forma cúbica de la circonia se estabiliza, gracias a lo cual puede existir a temperatura ambiente en estado metaestable, y se pueden fabricar artículos en este material. La forma ZrO_2 cúbica combinada con óxidos estabilizantes, gracias a los cuales retiene la estructura cúbica a temperatura ambiente se denomina circonia totalmente estabilizada.

Recientes investigaciones han dado lugar a materiales cerámicos de óxido de circonio refractario con tenacidad y resistencia aumentada aprovechando sus transformaciones de fase. Uno de los compuestos cerámicos más importantes derivados de la circonia es la circonia parcialmente estabilizada (PSZ) la cual contiene un 9% en moles de MgO. Si una mezcla de ZrO_2 -9 por 100 en moles en MgO se lleva a una temperatura de $1800^\circ C$ como se indica en (a) en el diagrama de fase del ZrO_2 -MgO y después se enfría rápidamente hasta temperatura ambiente, se encontrará en estructura cúbica totalmente metaestable. Sin embargo, si este material es recalentado a $1400^\circ C$ y se mantiene así suficiente tiempo, se depositará un precipitado submicroscópico estable fino con estructura tetragonal tal como el que se muestra en (b). Este material es conocido como circonia parcialmente estabilizada (PSZ). Bajo la acción de esfuerzos que originan pequeñas grietas en el material cerámico, la fase tetragonal pasa a monoclinica, causando una expansión en el volumen del precipitado que retarda la propagación de la grieta por un tipo de mecanismo de sellado de grietas. La cerámica se “endurece” dificultando el avance de las grietas (c).



ROTURA DE FATIGA EN LAS CERÁMICAS

La fatiga en los metales se produce bajo repetidos esfuerzos cíclicos a causa de la aparición y crecimiento de grietas dentro de un área muy endurecida de un material. Debido al enlace iónico-covalente de los átomos del material cerámico hay una ausencia de plasticidad en los materiales cerámicos durante los esfuerzos estructurales cíclicos. Como resultado, la fractura a la fatiga en materiales cerámicos es poco común. Recientemente se ha tenido noticia de crecimientos de fisuras de fatiga estables a temperatura ambiente bajo esfuerzos y compresiones cíclicas en láminas dentadas de alúmina policristalina. La propagación de la microfisura, a lo largo de bordes granulados conduce finalmente al fallo de fatiga intergranular. Gran parte de la investigación se orienta a hacer más duros los materiales cerámicos que deben soportar presiones cíclicas, para aplicaciones como los rotores de turbina.

MATERIALES ABRASIVOS CERÁMICOS

La gran dureza de algunos materiales cerámicos les hace susceptibles de ser usados como abrasivos para cortar, afilar y pulir otros materiales de menor dureza. La **alúmina fundida (óxido de aluminio)** y el **carburo de silicio** son dos de los abrasivos cerámicos más comúnmente usados industrialmente. Los productos abrasivos como láminas y ruedas se hacen por unión de partículas cerámicas individuales. Entre los materiales de unión se encuentran cerámicas horneadas, resinas orgánicas y cauchos. Las partículas cerámicas deben ser duras y con extremos cortantes afilados. Además el producto abrasivo debe tener una cierta porosidad para proporcionar canales para el aire o el líquido

que fluya a través de la estructura. Los granos de óxido de aluminio son más resistentes que los de carburo de silicio pero no son tan duros, y por eso el carburo de silicio es usado normalmente para materiales más duros.

Combinando óxido de circonio con óxido de aluminio, se ha llegado al descubrimiento de mejores abrasivos, que tienen una mayor resistencia, dureza y calidad de corte que los óxidos de aluminio solos. Una de estas mezclas cerámicas contiene 25% de ZrO_2 y 75% Al_2O_3 y otra, 40% de ZrO_2 y 60% Al_2O_3 . Otro abrasivo cerámico importante es el nitruro de boro cúbico que tiene el nombre comercial de Borazon. Este material es casi tan duro como el diamante pero tiene mejor estabilidad al calentamiento que el diamante.

PROPIEDADES TÉRMICAS DE LOS CERÁMICOS

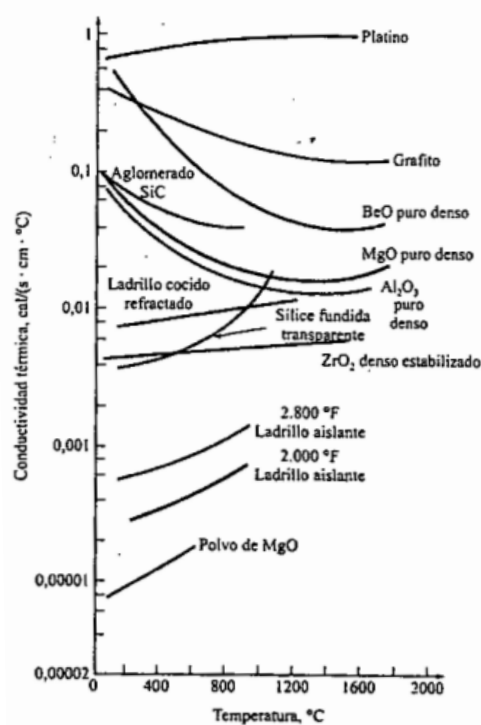
En general la mayoría tienen bajas conductividades térmicas debido a sus fuertes enlaces iónico covalentes y son buenos aislantes térmicos. En la figura colocada a continuación se compara las conductividades térmicas de muchos materiales cerámicos en función de la temperatura. Debido a su alta resistencia al calentamiento, son usados como refractarios, materiales que resisten la acción de ambientes calientes, líquidos y gaseosos. Los refractarios se utilizan en las industrias metalúrgicas, químicas, cerámicas y del vidrio.

REFRACTARIOS CERÁMICOS

Muchos compuestos cerámicos con altos puntos de fusión como el óxido de aluminio y el óxido de magnesio podrían tener aplicación como refractarios industriales, pero son caros y es difícil darles forma. Por tanto, la mayoría de los refractarios industriales se hacen de mezclas de compuestos cerámicos. La tabla mostrada contiene las composiciones de algunos ladrillos refractarios y muestra alguna de sus aplicaciones.

Propiedades importantes de los refractarios cerámicos son su resistencia a bajas y altas temperaturas, su densidad volúmica, y su porosidad. Muchos refractarios cerámicos tienen densidades en el rango de 2,1 a 3,3 g/cm^3 . Los refractarios densos con baja porosidad tienen una mayor resistencia a la corrosión y erosión y a la penetración por líquidos y gases. Sin embargo, para refractarios aislantes es deseable una alta porosidad. Los refractarios aislantes son utilizados en su mayoría como sustitutos de materiales refractarios de mayor densidad y refractariedad.

Los cerámicos industriales son comúnmente divididos en tipos ácidos o básicos. Los refractarios ácidos se basan mayoritariamente en SiO_2 y el Al_2O_3 y los básicos en MgO , CaO y Cr_2O_3 . La tabla siguiente contiene las composiciones de varios tipos de refractarios industriales y ofrece algunas de sus aplicaciones.



	Composición, % en peso			
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Otros
Ácidos:				
Ladrillo de sílice	95-99			
Ladrillo refractario para altas temperaturas	53	42		
Ladrillo refractario de alta resistencia	51-54	37-41		
Ladrillo de alta alúmina	0-50	45-99 +		
Básicos:				
Magnesita	0,5-5		91-98	0,6-4 CaO
Magnesita-cromo	2-7	6-13	50-82	18-24 Cr ₂ O ₃
Dolomita (cocida)			38-50	38-58 CaO
Especiales:				
Circonio	32			66 ZrO ₂
Carburo de silicio	6	2		91 SiC
Aplicaciones de algunos refractarios:				
<i>Ladrillo refractario para altas temperaturas:</i> revestimientos para hornos de fundición de aluminio, alto hornos, hornos rotativos y cucharones de transferencia de metal caliente.				
<i>Ladrillo refractario de alta resistencia:</i> revestimientos para hornos de cal y de cemento, altos hornos e incineradores.				
<i>Ladrillo de alta alúmina:</i> hornos de ebullición, regeneración de hornos dañados por ácidos, hornos de fosfatos, auros refinadores de tanque de vidrio, hornos de carbón negro, revestimientos de reactores de gasificación de carbón y hornos de coque de petróleo.				
<i>Ladrillo de sílice:</i> revestimientos de reactores químicos, partes de tanques de vidrio, hornos cerámicos y hornos de coque.				
<i>Ladrillo de magnesita:</i> revestimientos de hornos de procesos de oxígeno-básico, para aceros.				
<i>Ladrillo de circonio:</i> pavimentos para suelos de tanques de vidrio y toberas de vertido continuo.				

REFRACTARIOS ÁCIDOS

Los **refractarios de sílice** tienen alta refractariedad, alta resistencia mecánica y rigidez a temperaturas cercanas a sus puntos de fusión.

Los **refractarios de arcillas**, se basan en una mezcla de barro cocido plástico, arcilla pétrea y arcilla grog (de partículas gruesas). En el estado previo cocido (verde), estos refractarios se componen de una mezcla de partículas de tamaño variable desde grandes tamaños hasta partículas extremadamente finas. Tras el cocido las partículas finas se unen para formar otras mayores.

Los **refractarios de alta alúmina** contienen del 50% al 99% de alúmina y tienen temperaturas de fusión mayores que los ladrillos de barro cocido. Pueden ser usados en condiciones de horneado más severas y a **mayores temperaturas que los ladrillos de barro cocido**, pero son **más caros**.

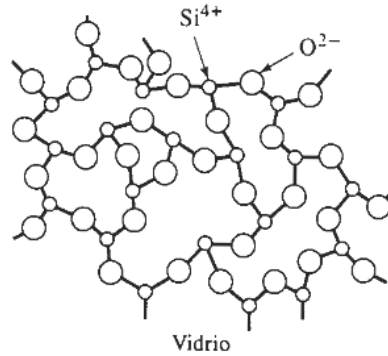
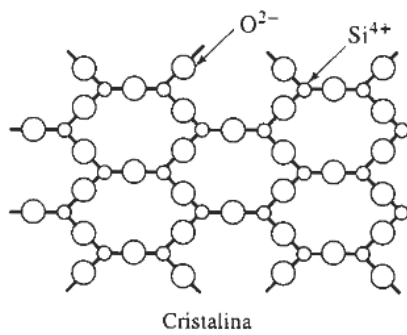
REFRACTARIOS BÁSICOS

Los refractarios básicos están compuestos mayoritariamente de magnesio (MgO), cal (CaO), mineral de cromo, o mezclas de dos o tres de esos materiales. Como grupo, los refractarios básicos tienen **altas densidades, altas temperaturas de fusión y buena resistencia al ataque químico por escorias básicas: óxidos, pero son más caros**. Estos refractarios, contienen un alto porcentaje (92% a 95%) de magnesio, y son usados principalmente en **recubrimientos de acerías** de afino del caldo con oxígeno.

VIDRIOS.

Los vidrios son un tipo de material cerámico, son **productos inorgánicos de fusión** que se han **enfriado hasta condición rígida, sin cristalización**. Su característica particular es ser un material no cristalino, sino amorfo. Eso se refiere a que microscópicamente los átomos no forman estructuras

definidas que se puedan clasificar fácilmente.



Los vidrios son entonces **silicatos no cristalinos**, son el **aditivo de ciertos óxidos metálicos**; por ejemplo el vidrio común está formado por un **70% de silicatos más un resto de cal (CaO) y sosa (Na₂O)**. Las principales propiedades destacables de este material son su gran **estabilidad química, la transparencia, la fácil conformación, la durabilidad, la dureza a temperatura ambiente junto con aceptable resistencia mecánica y excelente resistencia a la corrosión**. Este conjunto de propiedades hacen que los vidrios sean indispensables para muchas aplicaciones de ingeniería tales como construcción y vidriado de vehículos.

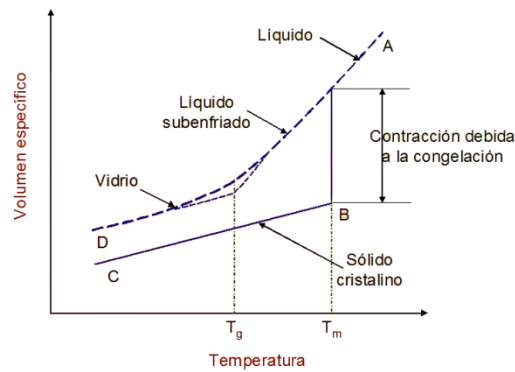
En la industria eléctrica es esencial para varios tipos de lámparas por sus propiedades aislantes y su capacidad para proporcionar un cierre al vacío. en la industria electrónica para tubos electrónicos que también requieren cierre al vacío junto con propiedades aislantes para las entradas de conectores.

Por la alta resistencia química del vidrio es muy útil para aparatos de laboratorio y revestimientos resistentes a la corrosión y recipientes de reacción en la industria química.

COMPORTAMIENTO FRENTE A LA SOLIDIFICACIÓN.

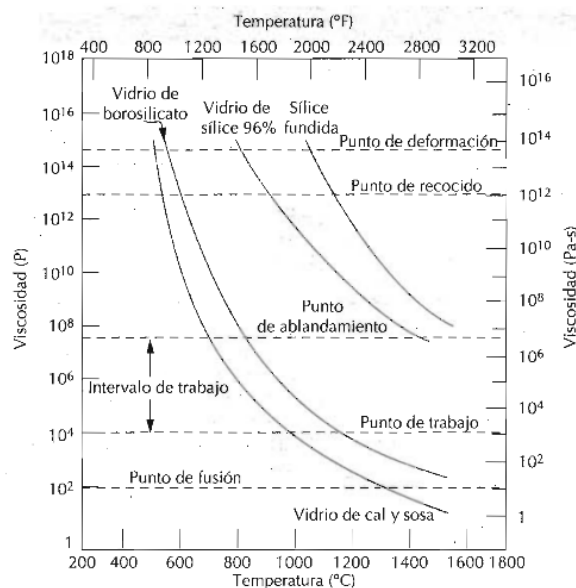
La principal diferencia entre los sólidos cristalinos y los amorfos es su mecánica de solidificación. En el caso de los materiales **amorfos no existe un punto de solidificación** a una determinada temperatura, sino que **a medida que disminuye la temperatura se percibe un progresivo aumento en la viscosidad del líquido** (o lo que es lo mismo una pérdida de la fluidez).

La relación entre volumen específico y temperatura presenta una disyuntiva notable entre los dos tipos de sólidos. Para el caso de los sólidos amorfos hay un decrecimiento constante del volumen específico hasta un punto de inflexión, denominado **temperatura de transición vítrea (T_g)**, donde la sustancia pasa de ser considerada un líquido subenfriado a un vidrio. **A mayores velocidades de enfriamiento se obtienen valores más altos de T_g**. Para el caso de los sólidos cristalinos se puede percibir un salto en la relación volumen-temperatura, en la temperatura de solidificación, ya que cristalizara en su punto de fusión con una disminución de su volumen específico.



Si se analiza el diagrama de viscosidad- temperatura podemos encontrar cuatro puntos importantes que conocer para el estudio del vidrio:

- **Punto de trabajo (10^4 poise):** por encima de esta temperatura, la viscosidad del vidrio le permite ser conformado y trabajado sin problemas.
- **Punto de reblandecimiento (10^8 poise):** a esta temperatura de trabajo el vidrio puede ser manipulado sin producir deformaciones significativas.
- **Punto de recocido (10^{12} poise):** en este punto la difusión es suficiente para eliminar tensiones residuales en el vidrio.
- **Punto de deformación ($10^{14.5}$ poise):** a esta temperatura ya se atravesó la transición vítrea por lo que el vidrio ya responde como un sólido, no existe casi deformación ni relajación.

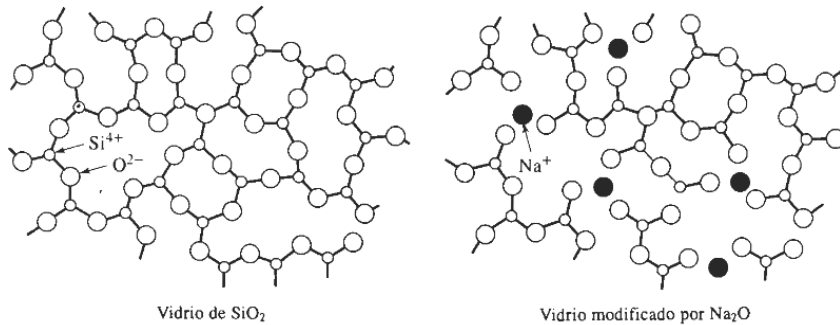


CLASIFICACIÓN SEGÚN ESTRUCTURA Y COMPOSICIÓN.

Los vidrios se encuentran formados por tres tipos de óxidos: **óxidos formadores, modificadores e intermediarios:**

- **Óxidos formadores:** este componente es el formador de la red de largo alcance, es decir, es la **base estructural del vidrio**. El óxido formador más común es el óxido de silicio (SiO_2), ya que en su forma de silicato, **puede crear redes tridimensionales a partir del tetraedro base** por ejemplo la cristobalita. Otro formador de vidrios es el **óxido de boro (B_2O_3)** que forma subunidades que son **triángulos planos con el átomo de boro ligeramente fuera del plano de los átomos de oxígeno**. El **óxido de boro es un aditivo importante** para muchos vidrios comerciales, como vidrios de borosilicato y aluminoborosilicato.

- **Óxidos modificadores:** estos componentes **rompen la red**, para **disminuir la viscosidad** y así producir vidrio de mas fácil conformado. Son modificadores los **óxidos de metales alcalinos** (K_2O , Na_2O) y los de metales alcalinos-térreos (MgO , CaO). El **oxígeno se une a la red rompiéndola**, mientras los **cationes permaneces en los intersticios de la red**.



- **Óxidos intermediarios:** son óxidos que por sí solos no pueden formar una red, por lo que se agregan para modificar o agregar ciertas características al vidrio. Por ejemplo, los vidrios de aluminosilicato pueden resistir a mayores temperaturas que el vidrio común.

Según los agregados que se hagan a la red de sílice, obtenemos principalmente **tres tipos de vidrio**:

- Vidrios **sodio-cálcicos**: conforman al vidrio común (90% de todo el vidrio producido). La composición es de un **70% de óxido de silicio**, **15% de óxido de sodio** y **10% de óxido de calcio**. Son materiales de muy fácil conformado y producción. Se les agrega **óxido de magnesio para prevenir la desvitrificación** y **Al_2O_3 para aumentar la durabilidad**. Estos vidrios se utilizan para fabricar vidrios planos, contenedores, objetos prensados y soplados y **productos ligeros que no requieren alta durabilidad ni resistencia al calor**.
- Vidrios de **borosilicato (Pirex)**: el agregado de óxido de boro permite crear vidrio mucho **más trabajable** para conseguir **piezas más complejas**. Se utiliza para la fabricación de piezas de laboratorio, tuberías, hornos y faros de lámparas reflectoras. Al entrar el B_2O_3 en la red de SiO_2 debilita su estructura y **reduce el punto de reblandecimiento de los vidrios de sílice**.
- Vidrios **al plomo**: el óxido de plomo permite obtener vidrios de **muy bajo punto de fusión y además otorga una buena resistencia a la radiación**. Se lo utiliza como material de soldadura de vidrios de cierre hermético, en carcasas de lámparas fluorescentes y lámparas de televisión. Por su alto índice de refracción los vidrios al plomo se emplean para algunos vidrios ópticos y para vidrios con fines decorativos.

El **vidrio de sílice fundido** es el mas importante de un solo componente; presenta una **alta transmisión espectral y no presenta deterioro por radiación** que origina coloración en otros vidrios. Es ideal para lunas de los vehículos espaciales y para sistemas ópticos en dispositivos espectrofotométricos. Pero estos vidrios son caros y difíciles de procesar.

¿Cómo se tratan térmicamente los vidrios?

- ✓ **recocido:** cuando un material es enfriado desde una temperatura elevada pueden originarse tensiones internas, llamadas tensiones térmicas, como resultado de la diferencia en la velocidad de enfriamiento y contracción térmica entre las regiones superficiales y las del interior. En el caso de cerámicas frágiles, se debilita el material hasta la rotura, lo que se denomina choque térmico.

Para evitar las tensiones térmicas, se debería enfriar lentamente la pieza, pero cuando las tensiones ya fueron introducidas, solo se pueden eliminar mediante un

recocido en el cual se calienta el vidrio hasta el punto de recocido y luego es lentamente enfriado hasta temperatura ambiente.

- ✓ **temple del vidrio:** la resistencia de una pieza puede aumentarse introduciendo en forma intencionada tensiones residuales superficiales de compresión. Esto se consigue contratamiento termico de temple . Se calienta la pieza hasta una temperatura superior a la temperatura de transición vítrea , aunque inferior a la de ablandamiento. luego se enfria hasta temperatura ambiente en un chorro de aire o en algunos casos en un baño de aceite.

Las tensiones se originan a diferencias de velocidad de enfriamiento de las regiones superficiales y de las del interior.

Inicialmente la superficie se enfría más rápidamente y una vez que se alcanza una temperatura inferior al punto de deformación adquiere rigidez. En este momento el interior al enfriarse más lentamente está a una temperatura superior al punto de deformación y por lo tanto todavía es plástico. Al seguir 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 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 rotura de materiales cerámicos 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 tensión aplicada debe superar los esfuerzos residuales de compresión y además tensionar la superficie suficientemente para iniciar una grieta, la cual podrá propagarse. para un vidrio no templado, la grieta se formara a una tensión inferior y por consiguiente, la resistencia será menor.

- ✓ **cocción:** después del secado, un cuerpo es cocido usualmente a temperatura entre 900° y 1400°, para aumentar su densidad y mejorar la resistencia mecánica.

OTROS CERÁMICOS

REFRACTARIOS.

Son una clase de cerámicas que poseen un **altísimo punto de fusión**, por lo que pueden soportar altas temperaturas **sin fundirse ni descomponerse**, en general la temperatura de servicio es menor a la temperatura de cocción. Además suelen ser **muy resistentes a los medio agresivos**, por lo que no se corroen. Son **excelentes aislantes térmicos con buenas propiedades mecánicas**, por lo que son de gran aplicación industrial.

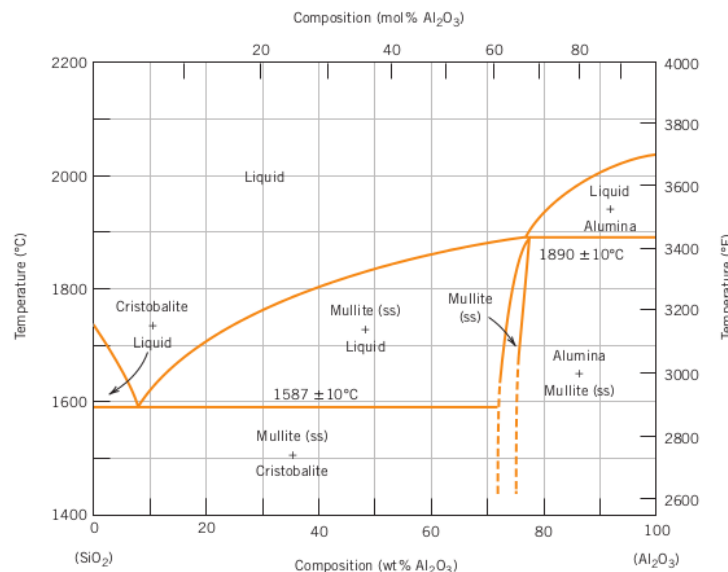
La **principal variable microestructural** a tener en cuenta es la **porosidad**. Con un refractario de **baja porosidad**, se obtienen mejores propiedades mecánicas y una mayor estabilidad química. Pero con una **gran porosidad** mejoran considerablemente las propiedades de aislación térmica.

En general se los comercializa en forma de ladrillos, como por ejemplo, para el revestimiento de hornos industriales. Existen refractarios de distinta composición, por lo que la elección quedará determinada por la aplicación de los mismos. Según la composición, las cerámicas refractarias se clasifican en: **refractarios ácidos, refractarios básicos y refractarios especiales**.

REFRACTARIOS ÁCIDOS

Los dos principales compuestos de este tipo de refractarios son la **alúmina y la sílice**. En función de la cantidad de cada uno de estos componentes tenemos:

- **Refractarios de arcilla:** compuesto por un 25 a un 45% de alúmina y de un 50 a un 70% de sílice. Son los ladrillos más comunes para hornos industriales y el aislamiento de atmósferas calientes. Poseen **propiedades mecánicas no muy buenas** por lo que no son utilizados para sostener carga. La alúmina se agrega para poder elevar la temperatura de servicio.
- **Refractarios de sílice:** con una composición de 90% de sílice aproximadamente, son ladrillos de muy buena resistencia mecánica por lo que se utilizan en techos de hornos. **Son muy resistentes a los medios ácidos**, se los utiliza en la fabricación de vidrio. En este caso la alúmina se considera una impureza, ya que como se observa en el diagrama de fases, produce un decaimiento abrupto de la temperatura de fusión.
- **Refractario de alta alúmina:** compuestos por un 50 a un 99% de alúmina, son refractario de muy alta temperatura de servicio, pero su costo es relativamente mayor.



REFRACTARIOS BÁSICOS

Son cerámicas compuestas principalmente por **magnesia u óxido de magnesio (MgO)**, con agregados de óxido de calcio y cromo. Poseen grandes temperaturas de servicio y **buena estabilidad química ante medios básicos**. Son **relativamente costosos frente a los refractarios ácidos**. Se utilizan sobre todo en la construcción de hornos para la producción de aceros.

REFRACTARIOS ESPECIALES

Son refractarios de alta pureza diseñados para funciones específicas, por ejemplo: **alúmina, sílice, magnesia, zirconia, carburos**, etc. El caso del carburo de silicio es aplicado en calefactores, crisoles y componentes internos de hornos.

ABRASIVOS INDUSTRIALES.

Para el corte, desbaste y desgaste de materiales, se necesitan compuestos de abrasión, cuya principal característica es la dureza. **Además las partículas abrasivas, deben poseer buena tenacidad** para soportar los golpes sin fracturarse. **Es deseable también que tengan buena resistencia a las altas temperaturas**, ya que en esta técnica por lo general hay una elevación de la temperatura considerable.

Los principales cerámicos utilizados como abrasivos aparte de los diamantes son: **el carburo de silicio (SiC), el carburo de tungsteno (WC), la alúmina (Al₂O₃), etc.**

Los abrasivos se pueden encontrar de tres maneras:

- **Adheridos a muelas:** se encuentran unidos mediante alguna resina o cerámica vítrea. La superficie debe ser porosa para asegurar una buena refrigeración.
- **Adheridos a recubrimientos:** los polvos de abrasivo se depositan en un tejido, caso de las lijas y las telas esmeriles.
- **Suspendidos en agua o aceite:** junto con los discos de corte o desbaste se suele agregar una suspensión, con abrasivos que permite realizar la tarea deseada en forma más eficiente.

CEMENTOS INORGÁNICOS.

Se considera dentro de esta clase a una serie de materiales muy comunes: **cemento, caliza y yeso**. Son materiales que mediante una **serie de complejas reacciones de hidratación forman primero una pasta plástica, que puede ser moldeada, para luego fraguar y endurecer**. La ventaja de este material es que se puede obtener estructuras rígidas con la forma que se desee.

El caso más común, **el cemento portland**, es un compuesto formado por **silicato cálcico**, donde las propiedades como **tiempo de fraguado y resistencia final se pueden controlar por la composición y la hidratación**.