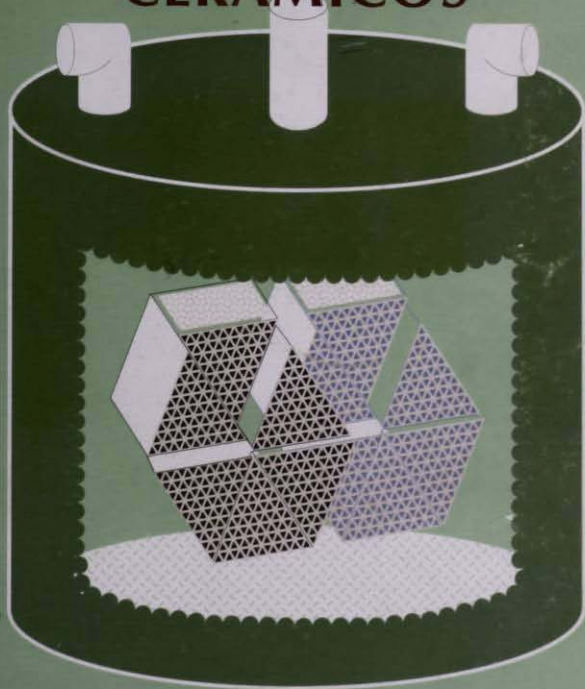


1029

INTRODUCCIÓN A LOS MATERIALES CERÁMICOS



Enrique Rocha Rangel

M
310.5
35

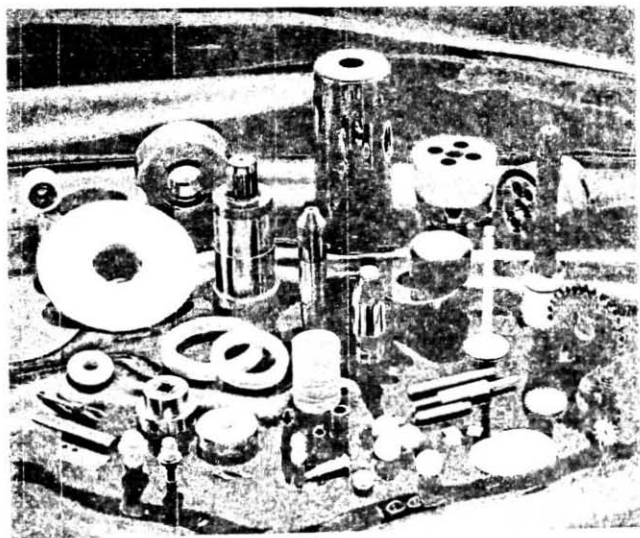
Materiales

UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA
METROPOLITANA
Casa abierta al tiempo



La capital de la cultura

INTRODUCCIÓN A LOS MATERIALES CERÁMICOS



**INTRODUCCIÓN
A LOS MATERIALES
CERÁMICOS**

Este material fue aprobado para su publicación por el Consejo Editorial de la División de Ciencias Básicas e Ingeniería de la Unidad Azcapotzalco de la UAM, en su sesión del día 26 de julio del 2004.

218072

CM - 2896332

INTRODUCCIÓN A LOS MATERIALES CERÁMICOS

Enrique Rocha Rangel



AZCAPOTZALCO

COSEI BIBLIOTECA

2896332

UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA
MEXICANA
CASA abierta al tiempo **Azcapotzalco**

División de Ciencias Básicas e Ingeniería
Departamento de Materiales

UAM-AZCAPOTZALCO

RECTOR

Mtro. Víctor Manuel Sosa Godínez

SECRETARIO

Mtro. Cristian Eduardo Leriche Guzmán

COORDINADORA GENERAL DE DESARROLLO ACADÉMICO

Mtra. María Aguirre Tamez

COORDINADORA DE EXTENSIÓN UNIVERSITARIA

DCG Ma. Teresa Olalde Ramos

JEFA DE LA SECCIÓN DE PRODUCCIÓN Y DISTRIBUCIÓN EDITORIALES

DCG Silvia Guzmán Bofill

UAM
TP810-5
R6-35

ISBN: 970-31-0439-8

© UAM-Azcapotzalco
Enrique Rocha Rangel

Ilustración de portada:
Consuelo Quiroz Reyes

Diseño de Portada:
Modesto Serrano Ramirez

Sección de producción
y distribución editoriales
Tel. 5318-9222 / 9223
Fax 5318-9222

Universidad Autónoma Metropolitana
Unidad Azcapotzalco
Av. San Pablo 180
Col. Reynosa Tamaulipas
Delegación Azcapotzalco
C.P. 02200
México, D.F.

Introducción
a los materiales cerámicos
1a. edición, 2005
Impreso en México.

PRÓLOGO

Probablemente no hay ningún otro material que haya estado más ligado a los seres humanos desde los inicios de su historia que los materiales cerámicos. Por más de 10,000 años, los humanos han utilizado, la arena, las arcillas y otros materiales muy comunes extraídos directamente de la tierra para mejorar su vida. Los humanos se han apoyado en los cerámicos para sostener la vida, grabar la historia, construir civilizaciones y expresarse artísticamente.

En una definición muy simple y poco técnica pero si considerablemente popular se podría decir que un material cerámico es tierra transformada por el fuego, un límite muy antiguo que marca la frontera entre arte y ciencia que es la tecnología más vieja conocida por los humanos. Envueltos en sus raíces prehistóricas, los cerámicos hoy en día representan una industria multi-millonaria alrededor del mundo que pueden presumir de ser los responsables de muy importantes y recientes avances tecnológicos en las ciencias de la computación, la ciencia aeroespacial, la ciencia del transporte, las ciencias químicas, y muchas otras más.

Día a día cada uno de nosotros usamos una gran cantidad de productos cerámicos. Cada vez que hablamos por teléfono, que usamos una computadora o que calentamos comida en un horno de micro ondas, estamos usando productos hechos por la invención y diseño de ingenieros que trabajan con cerámicos.

Los cerámicos son en verdad materiales inteligentes superados sólo por la imaginación humana. Una de las actividades más antigua que la de los hombres trabajando con arcillas ahora es el núcleo de una excitante frontera que está cediendo nuevos materiales y productos que han revolucionado la manera en que trabajamos y la vida misma.

Los cerámicos están siendo usados de muchas fascinantes maneras no soñadas anteriormente ni siquiera por una generación atrás. Sólo como cerámicos estos han interactuado con los humanos como ya se menciona anteriormente por más de 10,000 años, los sueños de futuras generaciones pueden ser realizados a través de nuevos usos de los cerámicos que no se hayan descubierto todavía. Los cerámicos, tienen en verdad un rico pasado y más aun un muy prominente futuro como un tipo de materia milagrosa transformada por el hombre.

La demanda de ingenieros y de especialistas en cerámicos está aumentando día a día, así como también el uso de los materiales cerámicos continúa incrementándose en versatilidad e importancia. Sin embargo, y a pesar de que los materiales cerámicos han tenido un importante crecimiento en la industria moderna y el desarrollo tecnológico, en México la gran mayoría de los ingenieros y técnicos no reciben o reciben una enseñanza mínima durante su formación con respecto a los materiales cerámicos y cuando necesitan trabajar con ellos son incapaces de obtener los máximas ventajas que sus muy particulares propiedades pueden ofrecer.

Por estos motivos, quienes trabajamos y hemos adquirido cierto conocimiento de este tipo de materiales debemos despertar el interés en nuestras nuevas generaciones de jóvenes por conocer más y dar una mayor importancia al uso, manejo y producción de los materiales cerámicos.

La necesidad de un texto en español que sirviera de referencia para conocer las bases de la formación, propiedades y procesamiento de los materiales cerámicos fue identificada a través de la preparación e impartición de los cursos; "Ciencia y Tecnología de los Cerámicos y Vidrios" y "Seminario de Ingeniería de Materiales II" a nivel licenciatura y posgrado respectivamente en la Universidad Autónoma Metropolitana-A. Los estudiantes que llevan estos cursos deben aprender los conceptos y fundamentos generales de la ingeniería en los cuales se sustentan las aplicaciones tecnológicas de los materiales cerámicos, sin que a la fecha al menos en nuestro país y en nuestro idioma haya un texto que hable de ello.

Durante los últimos años el enfoque de la didáctica de los materiales cerámicos ha sufrido cambios importantes. A mediados del siglo pasado la mayoría de los textos se limitaban a resumir en forma de listas interminables, las obtenciones y propiedades de los materiales cerámicos.

Ahora ya está bien comprobado que las propiedades de cualquier material dependen de su estructura. Entendiendo por estructura, no solamente la composición química, sino como están enlazados los diferentes átomos que la forman. El enfoque que se ha intentado dar en este libro sigue esa línea: estudio de la estructura, propiedades derivadas de esta estructura y aplicaciones derivadas de aquellas.

No se pretende hacer un estudio exhaustivo, sino que solamente se presentan y analizan los fundamentos principales por medio de los cuales se explica la formación, las propiedades y el procesamiento de los materiales cerámicos.

También se ha procurado no utilizar términos demasiado físicos y químicos con el objeto de que pueda seguir el texto un lector con unos conocimientos elementales de física y química.

INTRODUCCIÓN

1.1 Materiales cerámicos

Todos los objetos que nos rodean están hechos de algún material. Todo material está formado por átomos específicos, dispuestos de tal manera que le dan carácter único. Hay una gran variedad de materiales, que pueden usarse de diferentes maneras.

Los materiales se pueden clasificar en 4 grupos principales: metales, cerámicos, polímeros y compuestos. El comportamiento de los materiales en cada grupo queda definido por su estructura. La estructura electrónica de un átomo determina la naturaleza de los enlaces atómicos, lo que ayuda a fijar las propiedades mecánicas, físicas y químicas de un material dado. En este texto se hace referencia especial al estudio de los materiales cerámicos.

Los materiales cerámicos contienen fases que son compuestos de elementos metálicos y no metálicos. Se pueden citar muchos de estos compuestos que van desde el Al_2O_3 a los vidrios, arcillas, refractarios, etc. En general los compuestos cerámicos son más estables en ambientes químicos y térmicos que sus componentes.

Para examinar los componentes de estos materiales, deberemos observar la tabla periódica, la cual puede ser dividida en dos categorías generales: metales y no metales (Figura 1). Los átomos metálicos pueden perder fácilmente sus electrones de valencia y convertirse así en iones positivos. Por otro lado, los átomos no metálicos, retienen sus electrones de valencia más firmemente que los metálicos e incluso llegan a aceptar electrones adicionales. En una terminología común, los materiales cerámicos son considerados como sustancias constituidas por combinaciones de elementos metálicos y elementos no metálicos. Entonces el MgO , $BaTiO_3$, SiO_2 y el SiC por solo citar algunos son materiales cerámicos simples. Materiales cerámicos más complejos incluyen a las arcillas, la mullita, las espinelas magnéticas y los vidrios amorfos, igualmente solo por nombrar algunos.

Cuando se observa el espectro metal-no metal (Figura 2), se puede ver que algunos componentes tales como la Al_2O_3 son fácilmente distinguibles como un material cerámico. También, ahí se puede observar que muchos materiales solo contienen elementos metálicos y que otros solo están constituidos por elementos no metálicos o metaloides. No hay una división exacta entre los dos extremos y esto permite anticipar las propiedades de muchos componentes cerámicos sobre la base de los elementos metálicos que contiene el componente. Aunque, de su espectro se podría esperar que ellos fueran considerados como materiales intermedios. Además, se observa que hay algunos materiales que contienen elementos intermedios que se pueden combinar con elementos ya sea metálico o no metálico para formar compuestos. El silicio por ejemplo, se comporta como un átomo

metálico en el cuarzo (SiO_2), como un átomo metálico dudoso en el SiC y como un átomo dudoso no metálico en el MoSi_2 . Los primeros dos son caracterizados comúnmente como materiales cerámicos, y el último es considerado por los metalurgistas como un componente ínter metálico. Como podrá observarse no hay un límite exacto a partir del cual se pueda decir que un material es metálico, cerámico u orgánico lo que si se puede comentar es que un material cerámico es un material no orgánico, no metálico y que está constituido por la combinación de metales con no metales. En una combinación de enlaces iónico y covalentes.

IA		Clave										Metal										No metal										Intermedio										Metal									
H (1.008)		IIA		IIIB		IVB		VB		VIB		VIIB		VIIIB		VIIIB		VIII		VIII		IB		IIB		IIIA		IIVA		IVA		VA		VIA		VIIA		VIIA		VIIA											
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40												
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb													
6.941	9.012	10.811	12.011	14.007	15.999	18.998	20.180	22.990	24.305	26.982	28.086	30.974	32.06	35.453	39.948	39.098	40.078	44.956	47.88	50.942	51.996	54.938	55.847	58.933	58.71	63.54	65.37	69.72	72.59	74.922	78.96	79.904	85.468	87.62	88.906	91.224	92.906	95.94	97.903												
Lantánidos		57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71																																			
Actínidos		89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103																																			

Figura 1. Tabla periódica de los elementos.

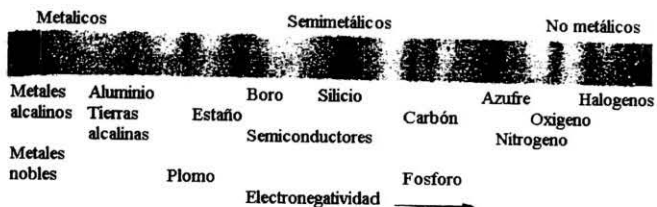


Figura 2. Espectro metal-no metal.

1.2 Cerámicos vs. metales

Aunque no hay una frontera precisa entre los cerámicos y los metales o entre los materiales orgánicos y los cerámicos, es conveniente hacer comparaciones entre algunos materiales cerámicos típicos y algunos materiales metálicos típicos, esto es por que la gran mayoría de los ingenieros están familiarizados con los materiales metálicos. Históricamente, los cerámicos preceden a los metales. Los arqueólogos han encontrado productos de vidrio y ladrillos desde los inicios en que el hombre empezó a trabajar con los materiales. Sin embargo, los metales han sido más fácilmente estudiados y comprendidos en comparación con los cerámicos debido a que los primeros son más simples en su estructura. De aquí que los metales pueden servir como una guía para entender el comportamiento y la estructura de los materiales cerámicos, aunque debemos enfatizar que hay límites en las generalizaciones. Una primera situación es que no deberemos hacer comparaciones específicas de los méritos de un cerámico y un metal sin haber dado atención a los requerimientos de servicio o al diseño ingenieril para el que fueron concebidos unos u otros.

En general, los materiales metálicos son mejores conductores eléctricos y térmicos, factor que es relacionado con los electrones de valencia libres de los metales. En contraste, los materiales cerámicos tienen mejores propiedades dieléctricas que los metales.

Los materiales cerámicos son más estables que los metales, tanto en ambientes químicos como térmicos. Esto generalmente puede ser explicado en base a la baja energía libre que presentan los cerámicos comparada con la de las estructuras metálicas. (Sin embargo, se pueden llegar a presentar algunas excepciones).

Los metales, presentan resistencias comparables en tensión y en compresión, mientras que los materiales cerámicos son usualmente mucho más resistentes en compresión que en tensión. Esta diferencia entre cerámicos y metales es una consecuencia de las diferencias en su estructura, así como al comportamiento de la estructura de ambos cuando ésta se encuentra bajo deformación plástica por un esfuerzo de corte.

Como se podría esperar, no hay un límite exacto entre metales y cerámicos, de aquí que no se debe intentar clasificar a todos los materiales inorgánicos en una u otra categoría. Por ejemplo, el TiC es definido como un componente cerámico que contiene titanio metálico y carbono no metálico. Con esto en mente, el Fe₃C y el SiC son componentes inter metálicos o cerámicos? Por lo que vamos a considerar que una clase general de materiales cerámicos pueden tener su origen dentro de la clase de los materiales metálicos.

1.3 Cerámicos vs. orgánicos

Es algo desafortunado que muchos ingenieros tengan sólo un conocimiento empírico de los materiales orgánicos. Si algunos de los electrones de dos o mas átomos vecinos se arreglan repetitivamente se formará una estructura continua llamada polímero, este material es ampliamente usado en muchas aplicaciones de ingeniería. Debido a que los cerámicos pueden contener elementos no metálicos o semimetálicos compartiendo electrones, entonces el proceso de polimerización también se puede presentar en algunos de ellos (pero no en todos). Hablando de materiales cerámicos, los vidrios son el más claro ejemplo de polimerización.

Al igual que con los metales y los cerámicos no existe una separación entre cerámicos y orgánicos. El silicio, por ejemplo, presenta una situación intermedia. Por eso, para hacer las siguientes comparaciones entre materiales cerámicos y orgánicos, se debe considerar que siempre habrá sus excepciones. Normalmente hay una explicación estructural para esas excepciones.

Tanto los materiales cerámicos como los materiales orgánicos cristalizan de una forma más complicada, de como lo hacen los materiales metálicos, la similitud entre cerámicos y orgánicos a este respecto es debida a la complejidad de su estructura en comparación con la de los metales.

Los materiales cerámicos presentan una mayor rigidez y menor plasticidad que los orgánicos. Un contraste que puede ser explicado parcialmente en la base de su tipo de enlace.

Cada uno de los puntos arriba mencionados será discutido en este libro. Y se hará el mayor intento por correlacionarlos con la naturaleza y el comportamiento de aquellos materiales cerámicos que son de mayor interés para los ingenieros.

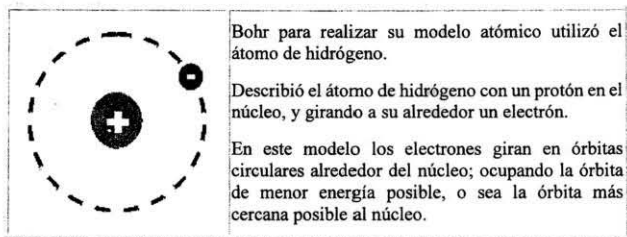
ESTRUCTURA CRISTALINA Y ENLACE ATÓMICO

2.1 Configuración electrónica de los átomos

La base para el entendimiento de la estructura de los materiales recae en el desarrollo de la teoría cuántica y la mecánica de ondulatoria de principios del siglo XX (1900). En aquel entonces muchos datos de espectroscopia para una serie de líneas de espectros emitidos por varios átomos, la dependencia de la radiación térmica con la frecuencia, y las características de las emisiones fotoeléctricas no podían ser explicadas satisfactoriamente tomando como base la física clásica. Planck explicó en 1900 de manera satisfactoria la radiación térmica considerando que ésta es emitida discontinuamente en cuantos de energía o fotones que tienen una energía ($h\nu$), donde ν es la frecuencia y $h = 6.623 \times 10^{-34}$ J-s es una constante universal. Einstein en 1905 usó esta misma idea para explicar la fotoemisión. Aproximadamente 10 años más tarde Bohr (1913) sugirió un modelo atómico en el que los electrones pueden moverse sólo en ciertas órbitas (sin radiación) y postuló que la transición entre estos estados de energía estable producen espectros de líneas por la emisión o la absorción de cuantos ligeros. Este concepto dio una explicación satisfactoria de las líneas espectrales observadas.

2.1.1 El átomo de Bohr

En el átomo de Bohr, Figura 3. La teoría cuántica requiere que el momento angular de un electrón sea una integral múltiplo de $h/2$. El número integral por el que $h/2$ es multiplicado es llamado el número cuántico principal (n). En la medida que n se incrementa, la energía del electrón se incrementa también y éste se encontrará más lejos del núcleo que está cargado positivamente. Al igual que los electrones presentan un número cuántico principal, también se caracterizan por tener números cuánticos secundarios: l que corresponde a la medida de la excentricidad de los orbitales y que varía de 0 a $n - 1$, y es llamado orbital s ($l = 0$), p ($l = 1$), d ($l = 2$), f ($l = 3$); m que corresponde a la medida de la orientación de la elipse y que tiene valores de $-l$ a $+l$; s que corresponde a la orientación del spin del electrón y que puede ser positivo o negativo. En la medida que los valores de n y l se incrementan, de manera general también la energía de esos orbitales de electrones se incrementará.



Cada nivel energético que identifica a cada una de las órbitas, toma valores desde 1 a 7 (con números enteros), se representa con la letra "n", y recibe el nombre de número cuántico principal.

De acuerdo al número cuántico principal calculó las distancias a las cuales se hallaba del núcleo cada una de las órbitas permitidas en el átomo de hidrógeno.

Representación de las órbitas	n	distancia
	1	0,53 Å
	2	2,12 Å
	3	4,76 Å
	4	8,46 Å
	5	13,22 Å
	6	19,05 Å
	7	25,93 Å

Figura 3. El átomo de Bohr.

Una restricción importante de la estructura atómica es el principio de exclusión de Pauli que dice que no hay dos electrones que puedan tener los mismos números cuánticos en un átomo. Como el número de electrones en un átomo se incrementa, agregando electrones para llenar sus orbitales entonces se tendrán estados de mayor energía caracterizados por un gran número cuántico principal. El número de electrones que se puede acomodar en orbitales sucesivos de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli determina la clasificación del periodo de los elementos.

La configuración electrónica de los elementos está caracterizada por el número cuántico principal (1, 2, 3,...) y el orbital del número cuántico (s, p, d, f) junto con el número de electrones que pueden acomodarse en cada nivel de energía de acuerdo al principio de exclusión de Pauli (hasta 2 electrones para el orbital s, 6 para el orbital p, 10 para el orbital d y 14 para el orbital f).

2.2 Enlaces atómicos

El orbital de electrones más alejado del núcleo es el que se ve involucrado en los enlaces. Los elementos He, Ne, Ar, Kr, Xe y Rn tienen todos sus orbitales llenos de electrones, por lo tanto son muy estables y no forman fácilmente enlaces con otros elementos. Los elementos con un orbital incompleto no son estables e interactúan con otros átomos en un intercambio controlado de electrones ya sea compartiéndolos, ganando o cediéndolos de manera tal que puedan tener orbitales llenos para hacerse más estables.

Los tres enlaces interatómicos primarios son conocidos como metálico, iónico y covalente. Estos proveen los mecanismos de enlace para la mayoría de los materiales cerámicos y metálicos que se discutirán en capítulos posteriores. Un cuarto mecanismo de enlace secundario es referido como enlace de van der Waals que es característico de los materiales orgánicos.

2.2.1 Enlace metálico

Como su nombre lo dice, el enlace metálico es característico de los metales. También se le llega a llamar enlace electrónico, debido al hecho de que los electrones de valencia (electrones de orbitales incompletos) son libremente compartidos por todos los átomos en la estructura. Las repulsiones electrostáticas mutuas de las cargas negativas de los electrones es lo que mantiene su distribución estadísticamente uniforme a través de toda la estructura. En cualquier momento, cada átomo tiene agrupados a su alrededor suficientes electrones para satisfacer sus necesidades de orbitales completos. Esto permite la atracción mutua de todos los núcleos en la estructura y debido a esto se forma una nube de electrones compartidos dando origen al enlace metálico.

Debido a que los electrones de valencia en un átomo se distribuyen uniformemente y porque todos los átomos en un metal puro son del mismo tamaño, es que resultan las estructuras compactas de los metales. Estas estructuras compactas contienen muchos de los planos de deslizamiento a lo largo de los cuales puede ocurrir movimiento durante una carga mecánica, produciendo así la ductilidad de los metales.

El movimiento libre de los electrones a través de la estructura de un metal resulta en una alta conductividad eléctrica bajo la influencia de un campo eléctrico y una alta conductividad térmica cuando éstos se exponen a una fuente de calor.

El enlace metálico ocurre para elementos del lado izquierdo y central de la tabla periódica. Los metales alcalinos como el sodio (Na) y el potasio (K) están enlazados por electrones del nivel s por lo tanto presentan una baja energía de enlace. Estos metales tienen baja

resistencia, bajas temperaturas de fusión y no son muy estables. Los metales de transición tales como el cromo (Cr), el hierro (Fe) y el wolframio (W) están enlazados por electrones internos y por lo tanto presentan una mayor fuerza de enlace. Los metales de transición presentan alta resistencia mecánica, tienen altas temperaturas de fusión y son también más estables.

2.2.2 Enlace iónico

El enlace iónico ocurre cuando un átomo cede uno o mas electrones y otro átomo o átomos aceptan esos electrones de manera tal que la neutralidad eléctrica es mantenida y así cada átomo se hace mas estable, ya que tendrá sus orbitales completos. Esto se ilustra bien en el siguiente ejemplo.

El cloruro de sodio (NaCl) tiene un enlace iónico. El átomo de Na tiene la estructura electrónica $1s^2 2s^2 2p^6 3s$. Si el Na puede conseguir 1 electrón en su nivel 3s, podría tener la estructura estable del neon (Ne). Por otro lado, el átomo de cloro tiene la estructura electrónica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$. Si el átomo de cloro pudiera obtener un electrón mas en 3p, podría tener la estructura estable del argon (Ar). Durante el enlace, un electrón del Na es transferido al Cl, produciendo un ion de sodio (Na^+) con una carga positiva neta y un ion de cloro (Cl^-) con una carga igual pero negativa, resultando en una estructura electrónica más estable para cada uno. Estas cargas opuestas producen una atracción coulombica que es la fuente del enlace iónico. Para mantener la neutralidad eléctrica un átomo de sodio es requerido por cada átomo de cloro y así la fórmula se convierte en NaCl dando origen al compuesto iónico.

La estructura cristalina de un material enlazado iónicamente está determinada por el número de átomos de cada elemento requerido para mantener la neutralidad eléctrica y el empaquetamiento óptimo basado en el tamaño relativo de los iones. El tamaño de los iones es usualmente establecido en términos de radio iónico. El radio iónico puede variar dependiendo del número y el tipo de iones cargados opuestos rodeando a un ión. La Tabla 1 presenta los radios iónicos para iones con números de coordinación de 4 y 6. El número de coordinación es definido como el número de aniones (iones negativos) rodeando un catión (ión positivo).

El tamaño relativo de los iones determina el número de coordinación. La Figura 4 muestra configuraciones estables e inestables. Para relaciones catión-anión entre 0.155 y 0.225 un número de coordinación de 3 es el más probable, con aniones en los vértices de un triangulo alrededor del catión. Para relaciones en el intervalo de 0.225 y 0.414 un número de coordinación de 4 es más probable, con aniones en los vértices de un tetraedro rodeando al cation. Similarmente relaciones de 0.414 a 0.732 y mayores que 0.732 son el resultado de números de coordinación de 6 y 8 respectivamente.

Tabla 1. Radios iónicos para números de coordinación de 4 y 6 (entre paréntesis números de coordinación 4).

Ag ⁺	Al ³⁺	As ³⁺	Au ⁺	B ³⁺	Ba ²⁺	Be ²⁺	Bi ³⁺	Br ⁻	C ⁴⁺	Ca ²⁺	Cd ²⁺	Ce ⁴⁺
1.15 (1.02)	0.53 (0.39)	0.50 (0.34)	1.37 ---	0.23 (0.12)	1.36 ---	0.35 (0.27)	0.74 ---	1.96 ---	0.16 (0.15)	1.00 ---	0.95 (0.84)	0.80 ---
Cl ⁻	Co ²⁺	Co ³⁺	Cr ²⁺	Cr ³⁺	Cr ⁴⁺	Cs ⁺	Cu ⁺	Cu ²⁺	Dy ³⁺	Er ³⁺	Eu ²⁺	F ⁻
1.81	0.74	0.61	0.73	0.62	0.55	1.70	0.96	0.73	0.91	0.88	0.95	1.33 (1.31)
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Fe ²⁺	Fe ³⁺	Ga ³⁺	Gd ³⁺	Ge ⁴⁺	Hf ⁴⁺	Hg ²⁺	-Ho ³⁺	I ⁻	In ³⁺	K ⁺	La ³⁺	Li ⁺
0.77 (0.63)	0.65 (0.49)	0.62 (0.47)	0.94 ---	0.54 (0.40)	0.71 (0.96)	1.02	0.89	2.20	0.79	1.38	1.06	0.74 (0.59)
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Mg ²⁺	Mn ²⁺	Mn ⁴⁺	Mo ³⁺	Mo ⁴⁺	Na ⁺	Nb ⁵⁺	Nd ³⁺	Ni ²⁺	O ²⁻	P ⁵⁺	Pb ²⁺	Pb ⁴⁺
0.72 (0.49)	0.67	0.54	0.67	0.65	1.02 (0.99)	0.64 (0.32)	1.00	0.69	1.40 (1.38)	0.35 (0.33)	1.18 (0.94)	0.78 ---
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Rb ⁺	S ²⁻	S ⁶⁺	Sb ³⁺	Sc ³⁺	Se ²⁻	Se ⁶⁺	Si ⁴⁺	Sm ²⁺	Sn ²⁺	Sn ⁴⁺	Sr ²⁺	Ta ⁵⁺
1.49 ---	1.84	0.30 (0.12)	0.61 ---	0.73 ---	1.98	0.42 (0.29)	0.40 (0.26)	0.96	0.93	0.69	1.16	0.64 ---
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Te ²⁻	Te ⁶⁺	Th ⁴⁺	Ti ²⁺	Ti ⁴⁺	Tl ⁺	Tl ³⁺	U ⁴⁺	U ⁵⁺	V ²⁺	V ⁵⁺	W ⁴⁺	W ⁶⁺
2.21 ---	0.56	1.00	0.86 ---	0.61 ---	1.50	0.88	0.97	0.76	0.79	0.54 (0.36)	0.65 ---	0.58 (0.41)
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Y ³⁺	Yb ³⁺	Zn ²⁺	Zr ⁴⁺	Zr ⁴⁺	---	---	---	---	---	---	---	---
0.89 ---	0.86 ---	0.75 (0.60)	0.72 ---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

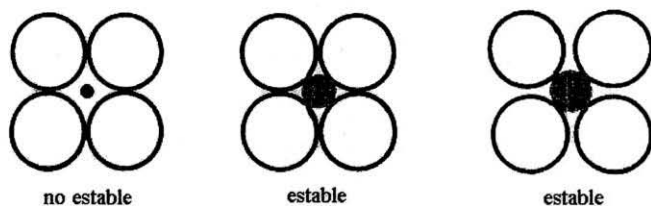


Figura 4. Configuraciones estables e inestables que determinan el número de coordinación atómico en una estructura.

La mayoría de las estructuras iónicas se encuentran empaçadas muy cerradamente. El enlace es asociado con los niveles s de electrones (que presentan una probabilidad esférica de distribución) y puede no ser direccional si es puramente iónico. Sin embargo, hay una tendencia para incrementar la concentración de electrones entre los átomos del centro, que provee un grado de carácter no iónico. El grado de carácter iónico de un compuesto puede ser estimado usando la escala de electronegatividad (Figura 5) derivada por Pauling. La electronegatividad es la medida de la habilidad de un átomo para atraer electrones y es proporcional a la suma de la energía para anexas un electrón (afinidad electrónica) y para remover un electrón (potencial de ionización). Las grandes diferencias de electronegatividades entre los átomos en un compuesto, dan el grado de carácter iónico en el mismo. Una curva semiempírica derivada por Pauling en donde se observa esto es presentada en la Figura 6.

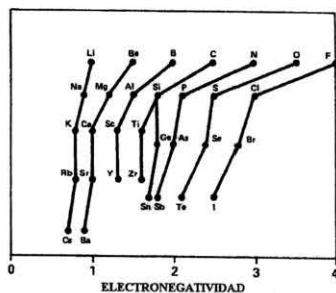


Figura 5. Escala de electronegatividades de Pauling. Los elementos a la izquierda tienen una menor afinidad por los electrones, que aquellos elementos que se encuentran mas a la derecha cuya afinidad por los electrones es mayor.

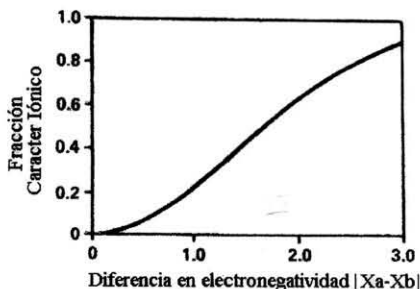


Figura 6. Curva que usa la diferencia entre dos elementos para estimar el grado de carácter iónico del compuesto que formarán.

Antes de continuar es importante aquí introducir las Reglas de Pauling ya que en función de éstas es que se dan los enlaces químicos de los elementos.

2.2.2.1 Reglas de Pauling

Empaquetamiento iónico

El número de aniones alrededor de cada catión depende de la relación de tamaños de los iones de manera tal que:

- Se tenga una mínima energía en el enlace, esto es tener un máximo número de aniones alrededor de cada catión.
- Evitar la repulsión, es decir evitar que las capas electrónicas externas de los aniones se traslapen.

Neutralidad eléctrica

En una estructura estable, la fuerza total de los enlaces que se aproximan a un anión a partir de todos los cationes cercanos, debe ser igual a la carga del anión.

Mínima distorsión de la red

Para disminuir la distorsión de la red debido a la cercanía de los aniones los poliedros tienden a unirse por las esquinas, luego por los lados y al final por las caras.

Máxima separación entre los cristales

Los poliedros formados por cationes de bajo número de coordinación y valencia grande tienden a unirse por las esquinas para aumentar la separación entre los cationes y disminuir la repulsión electrostática.

Número de constituyentes

El número de constituyentes de una estructura debe ser mínimo.

Los iones monovalentes en los grupos IA (Li, Na, K, etc.) y VIIA (F, Cl, Br, etc.) producen compuestos fuertemente iónicos, pero que tienen relativa baja resistencia mecánica, bajas temperaturas de fusión y baja dureza. Los compuestos iónicos con iones mayormente cargados tales como el Mg^{2+} , Al^{3+} y Zr^{4+} tienen enlaces más fuertes y por lo tanto mayor resistencia mecánica, mayor temperatura de fusión y mayor dureza.

A continuación se enlistan algunas de las principales características de los compuestos iónicos.

Sus átomos aceptan y donan electrones para alcanzar la neutralidad eléctrica.

La estructura está determinada por el tamaño de los átomos (ión) y por su carga, con una tendencia a formar el mayor empaquetamiento posible que su tamaño les permita.

El enlace no es direccional.

Son transparentes a las longitudes de onda de la luz visible.

Absorben longitudes de onda infrarrojas.

Presentan baja conductividad eléctrica a bajas temperaturas.

Presentan conductividad iónica a altas temperaturas.

Los metales alcalinos junto con los aniones del grupo VII forman compuestos fuertemente iónicos (NaCl, LiF).

Los compuestos formados con elementos de alto peso atómico del grupo VI (S, Se, Te) son menos iónicos.

La fuerza del enlace iónico se incrementa así como la carga lo hace: muchos óxidos compuestos por iones con cargas múltiples son duros y tienen una alta temperatura de fusión. (Al_2O_3 , ZrO_2 , Y_2O_3).

2.2.3 Enlace covalente

El enlace covalente ocurre cuando dos o más átomos comparten electrones de manera tal que cada uno alcanza su estabilidad, al llenar de electrones su último orbital. De manera contraria a los enlaces metálicos e iónico, los enlaces covalentes son direccionales. Cada enlace covalente consiste de un par de electrones compartidos entre átomos, eso hace que la probabilidad de distribución para cada electrón forme un par de esferas. El enlace de los átomos de carbono para formar el diamante es un buen ejemplo de este tipo de enlace.

El carbono tiene un número atómico de 6 y una estructura electrónica $1s^2 2s^2 2p^2$ por lo tanto dispone de 4 electrones de valencia para su enlace. Cada electrón 2s y 2p comparte un orbital con un electrón equivalente de otro átomo de carbono, resultando una estructura en la que cada átomo de carbono es enlazado covalentemente con otros cuatro átomos de carbono en una orientación tetraédrica. Esto se puede observar esquemáticamente en la Figura 7a. para una unidad de la estructura tetraédrica. Aquí el átomo central de carbono tiene sus seis electrones iniciales más un electrón compartido de cada uno de los cuatro átomos de carbono adyacentes, resultando un total de diez electrones para alcanzar la estructura electrónica estable del neón. Esto equivale a tener completo su último nivel de

energía y alcanzar una condición muy estable. Cada uno de los cuatro átomos por fuera del tetraedro está enlazado direccionalmente con otros tres átomos de carbono adicionales para formar una estructura tetraédrica periódica con todos los átomos en la estructura compartiendo cuatro electrones.

El enlace covalente continuo y periódico de los átomos de carbono resultan en una alta dureza, alta temperatura de fusión y bajas conductividades eléctricas en amplio intervalo de temperaturas.

Los materiales cerámicos formados por enlaces covalentes generalmente son; duros, fuertes y tienen altas temperaturas de fusión. Sin embargo, no son siempre situaciones que se presentan en todos los enlaces covalentes. Como ejemplo se tiene que los materiales orgánicos presentan enlaces covalentes internos pero no son ni duros ni tienen altas temperaturas de fusión. El factor que determina las propiedades es la resistencia del enlace y la naturaleza de la estructura. Por ejemplo, el metano (CH_4) forma una estructura tetraédrica al igual que el diamante, pero los electrones de valencia tanto en el átomo de carbono como en los cuatro átomos de hidrogeno son satisfechos con un tetraedro sencillo por lo que no resulta una estructura periódica. A estos compuestos se les denomina moleculares. Una molécula de metano es mostrada esquemáticamente en la Figura 7b.

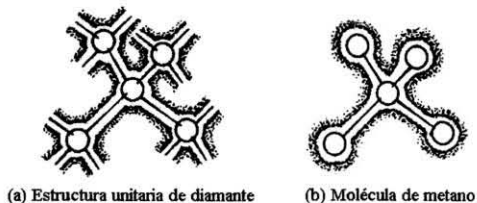


Figura 7. Ejemplo esquemático de enlaces covalentes.

El enlace direccional de los materiales covalentes resulta en estructuras que no están empaquetadas de una manera cerrada. Esto tiene un fuerte efecto en las propiedades, particularmente en la densidad y en la expansión térmica. Los materiales empaquetados muy cerradamente tales como los metales y los cerámicos enlazados iónicamente tienen relativamente altos coeficientes de expansión térmica. La expansión térmica de cada átomo se suma a través de cada átomo en la celda empaquetada cerradamente originando una gran expansión térmica de toda la masa del compuesto. Los cerámicos enlazados covalentemente presentan típicamente mucho menores expansiones térmicas debido a que algunos de los átomos en los tetraedros cuando se expanden ocupan los espacios abiertos que hay en la estructura.

Los enlaces covalentes se dan entre átomos de electronegatividad similar y que no presenten una estructura electrónica parecida a la de la configuración de los gases inertes.

Átomos tales como el C, N, Si, Ge y Te tienen una electronegatividad intermedia y forman estructuras fuertemente covalentes. Átomos con una gran diferencia en electronegatividades forman compuestos que presentan un mayor carácter iónico.

Ejemplos:

¿Cuál es el grado de carácter covalente del diamante, del Si_3N_4 y del SiO_2 ?

De la Figura 5 se tiene que las electronegatividades del Si, N y O son; 1.8, 3 y 3.5 respectivamente. Así se tiene:

$$E_{\text{Si}} - E_{\text{N}} = (1.8 - 3) = 1.2$$

$$E_{\text{Si}} - E_{\text{O}} = (1.8 - 3.5) = 1.7$$

De la Figura 6

$$\text{Fracción de enlace covalente } \text{Si}_3\text{N}_4 = 1 - \text{fracción de enlace iónico, } \text{Si}_3\text{N}_4 = 1 - 0.3 = 0.7$$

$$\text{Fracción de enlace covalente } \text{SiO}_2 = 1 - \text{fracción de enlace iónico, } \text{SiO}_2 = 1 - 0.5 = 0.5$$

A continuación se enlistan algunas de las principales características de los compuestos covalentes.

Los átomos comparten electrones para llenar su último orbital de electrones y así alcanzar una estructura estable.

Están formados por átomos de electronegatividad similar, en general alta.

Los enlaces son altamente direccionales

Las estructuras no están empacadas de una manera muy cerrada, por lo que forman redes en tres dimensiones con cavidades y canales.

Los compuestos típicamente presentan resistencia alta, dureza y altas temperaturas de fusión.

Las estructuras normalmente presentan baja expansión térmica.

2.2.4 Combinaciones de enlaces iónicos-covalentes

Muchos materiales cerámicos presentan una combinación de enlaces iónicos y covalentes. Un ejemplo es el yeso (CaSO_4), con el que se trabaja en gran medida en la industria de la construcción, aunque también se utiliza para fabricar moldes en donde se vaciarán suspensiones cerámicas para obtener piezas muy complejas. El azufre se enlaza covalentemente con el oxígeno para producir el SO_4^{2-} , al cual le faltan dos electrones para tener su último orbital de electrones completos para cada uno de los cinco átomos que lo componen. El calcio cede esos dos electrones de valencia y entonces se enlaza de manera iónica con el SO_4^{2-} ; Figura 8.

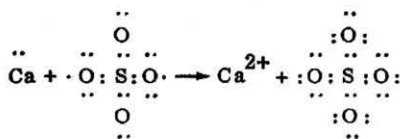


Figura 8. Formación de un material cerámico compartiendo enlaces iónicos y covalentes entre los elementos que lo conforman.

Diferentes tipos de combinaciones similares resultan en muchos compuestos como los silicatos $[\text{SiO}_4]^{-4}$ silicatos que son muy importantes en la tecnología de los cerámicos. Estas estructuras de silicatos están basadas en los tetraedros que forma el $[\text{SiO}_4]^{-4}$ existiendo varias formas en las que estos tetraedros pueden combinarse.

2.2.5 Interacciones de van der waals

Los enlaces iónico y covalente son conocidos como enlaces primarios por medio de los cuales se forman la mayoría de los cerámicos. Sin embargo, otros mecanismos secundarios de enlace más débiles también pueden ocurrir, jugando un papel importante en las propiedades de estos materiales. Estos enlaces secundarios son agrupados en un sólo grupo y se les conoce con el nombre de fuerzas o interacciones de van der waals.

Un tipo de fuerza de van der waals es conocido como la dispersión. En todas las moléculas (incluyendo las moléculas monoatómicas) hay una fluctuación del dipolo eléctrico que varía con la posición instantánea de los electrones. La interacción de este tipo de dipolos permite la formación de estas débiles fuerzas de atracción, que pueden resultar en enlaces cuando otras fuerzas están ausentes. El efecto de dispersión es el mecanismo de condensación de los gases nobles a muy bajas temperaturas y la formación de algunas moléculas orgánicas (no polares).

Otro tipo de fuerzas de van der waals es la polarización molecular, en donde un dipolo eléctrico forma una molécula asimétrica. El fluoruro de hidrógeno puede ser empleado como un ejemplo simple. Cuando el electrón sencillo que se comparte alrededor del núcleo del flúor, un momento bipolar resulta, en donde el lado de la molécula en donde está el hidrógeno se carga positivamente mientras que el lado del flúor se hace negativo. Consecuentemente, el centro de la carga positiva y el centro de la carga negativa no coinciden resultando un dipolo débil que puede contribuir a la creación de enlaces débiles de una molécula con otra.

Un tercer tipo de fuerza de van der waals es el conocido como puente de hidrógeno o enlace de hidrógeno. Este es un caso especial de polarización de una molécula en donde el pequeño núcleo de hidrógeno es atraído hacia los electrones que no están compartidos en una molécula vecina. El caso más común es el del agua (H_2O), aunque este tipo de enlace también es encontrado en otras moléculas que contienen hidrógeno tales como el (NH_3).

Las fuerzas de van der waals son muy importantes algunas estructuras, tales como las arcillas, que presentan una estructura en las capas de las micas, el grafito y el nitruro de boro hexagonal. Todos estos materiales cerámicos tienen enlaces primarios muy fuertes en cada capa pero dependen de enlaces del tipo de van der waals para mantener las capas unidas. Resultando esto en grandes propiedades anisotrópicas. Todas estas estructuras se pueden deslizar fácilmente entre sus capas. En los minerales arcillosos esta propiedad hace posible su plasticidad con la adición de un poco de agua y es la base del uso de la arcilla como materia prima en la alfarería. En efecto, esta fue la base de la fabricación de casi todos los materiales cerámicos anteriores al siglo XX y continúa siendo un factor importante en la fabricación de productos de alfarería, porcelanas, azulejos, ladrillos y muchos otros.

2.3 Resumen sobre tipo de enlaces e interacciones

Los electrones de valencia, que son los que se encuentran más alejados del núcleo de un átomo son los que producen los enlaces atómicos. Se tienen cuatro tipos de enlaces; (1) metálico, (2) iónico, (3) covalente y (4) van der waals. (Figura 9). Estos enlaces presentan diferentes grados de direccionalidad, en el enlace metálico ésta es igual en las tres direcciones de coordenadas. Esto también se tiene presente en las atracciones coulombicas de los enlaces iónicos; sin embargo, un material enlazado coulombicamente presentará fuerzas coulombicas de repulsión entre los átomos que son vecinos segundos. El enlace covalente está específicamente bien orientado. Los enlaces de van der waals, aunque son débiles, son polares y por lo tanto direccionales. El término enlace primario es comúnmente aplicado a los tipos de enlace metálico, iónico y covalente. La energía de estos enlaces es de magnitudes aproximadamente a 100 kcal/mole. En contraste a los enlaces primarios, los enlaces secundarios (van der waals) generalmente presentan energías menores a 10 kcal/mol.

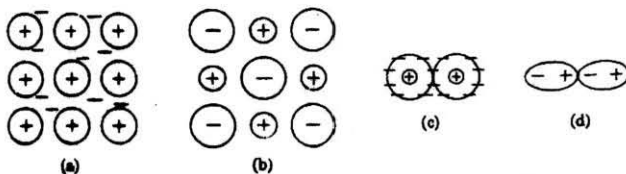


Figura 9. Enlaces químicos. (a) Metálico. Los iones positivos se mantienen juntos por los electrones libres. (b) Iónico. Los iones positivos y negativos se mantienen juntos por fuerzas de atracción coulombicas. (c) Covalentes. Los electrones son compartidos con pares de electrones entre dos átomos. (d) van der waals. Los centros de las cargas positivas y negativas no coinciden. Por lo tanto, existe una fuerza de atracción coulombica aparente.

2.4 Estructura cristalina

El término sólido generalmente describe un estado de agregación de átomos, iones o moléculas en donde las sustancias tienen forma y volumen bien definidos. La propiedad de los sólidos de soportar esfuerzos de corte y para regresar a su forma original después de una pequeña deformación los distinguen de los líquidos y de los gases.

La estructura de los sólidos puede variar de cristales muy simples a cristales muy complejos y a cuerpos amorfos, de acuerdo con el tipo de enlace y al arreglo geométrico de átomos y moléculas en el mismo. La característica fundamental de un sólido cristalino es la periodicidad de su estructura. Esto implica que el cristal representa un arreglo de átomos o grupo de átomos en un patrón regular repetitivo. Este patrón resulta en una repetición regular infinita en el espacio, de unidades estructurales idénticas, que pueden estar arregladas de maneras muy simples o muy complejas. Los sólidos amorfos presentan resistencias a los esfuerzos de corte similares a las de los sólidos cristalinos. La diferencia entre ellos es que los primeros no tienen un arreglo de átomos de alto orden. Y difieren de los líquidos en que no fluyen en periodos de tiempo cortos. Nuestro conocimiento de la estructura interna de los sólidos cristalinos y amorfos se deriva de estudios de difracción de electrones, neutrones y rayos-x. En función de estos estudios se puede distinguir entre sólidos amorfos y sólidos ultra microcristalinos, con unidades cristalinas tan pequeñas que sólo presentan unos cuantos átomos en cada unidad y el orden de alto alcance no se logra.

2.4.1 Redes de Bravais

Un espacio interespacial puede ser considerado como un arreglo de puntos, de manera tal que el arreglo divide el espacio en volúmenes iguales sin que ninguna parte del espacio sea excluida.

Cada punto es llamado punto interespacial, y está rodeado de igual manera que los demás puntos del espacio. El volumen más pequeño que contiene el patrón completo de repetición es llamado celda unitaria (ver Figura 10). Celdas unitarias idénticas deben llenar completamente el espacio cuando se les empaqueta cara a cara, a esto generalmente se le llama red espacial. Si se selecciona una celda unitaria que contenga sólo puntos interespaciales en sus vértices, a esta se le llama celda primitiva o celda unitaria simple. Una celda unitaria contiene sólo un punto interespacial por que cada punto en los 8 vértices es compartido con ocho puntos iguales de celdas adyacentes. A la longitud del límite de la celda, se le llama parámetro reticular o constante de la red.

Bravais demostró que solo existen catorce arreglos posibles de puntos interespaciales. Por lo tanto, hay catorce redes espaciales estándar que describen todos los arreglos de puntos posibles en el espacio consistentes con una periodicidad. Cada estructura cristalina está basada en una de las posibles redes espaciales. En la figura 10 los puntos negros representan las posiciones de los átomos o grupos de átomos que participan en la construcción de la celda.

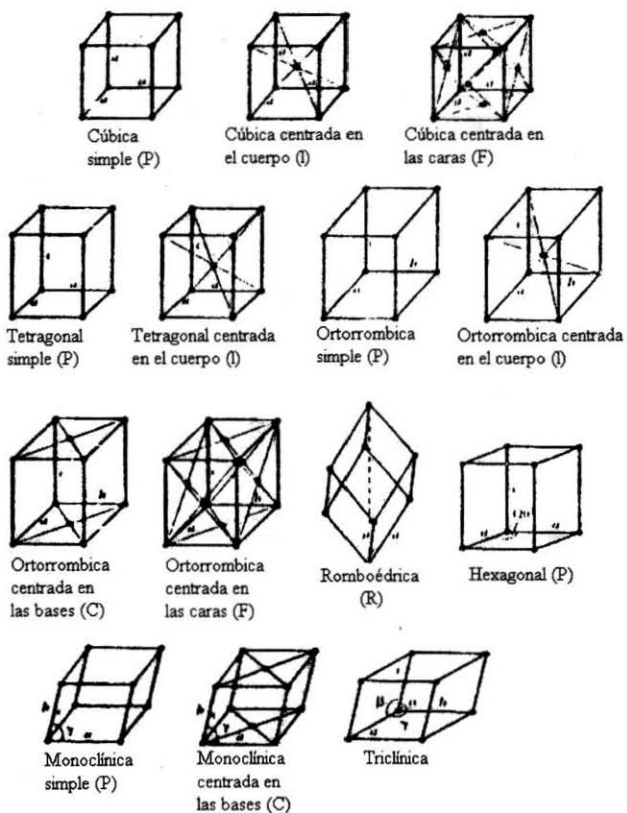


Figura 10. Celdas unitarias convencionales de las 14 redes espaciales de Bravais. Las letras mayúsculas se refieren al tipo de celda. P: celda primitiva; C: celda con un átomo centrado en las caras basal y superior; F: celda con un átomo centrado en las caras; I: celda con un átomo centrado en el cuerpo; R: celda primitiva romboédrica.

Se necesitan siete arreglos de ejes para construir las catorce redes de Bravais. De acuerdo a esto, los sólidos cristalinos se pueden clasificar dentro de siete sistemas cristalinos (Tabla 2). Hay cuatro tipos de celdas unitarias; (1) simple, (2) centrada en las bases, (3) centrada en el cuerpo y (4) centrada en las caras. Por ejemplo, en un sistema cristalino cúbico tenemos tres tipos de celdas unitarias: cúbica simple, cúbica centrada en el cuerpo y cúbica centrada en las caras, mientras que en el sistema ortorrómbico se pueden representar los cuatro tipos. En los otros sistemas tales como el romboédrico, hexagonal y triclinico, sólo hay el tipo simple de celda unitaria.

Tabla 2. Siete sistemas cristalinos.

Sistema cristalino	Tipo de celda unitaria	Ejes	Ángulos axiales
cúbico (regular)	Simple Centrado en el cuerpo Centrado en las caras	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	Simple Centrada en el cuerpo	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrómbico	Simple Centrado en las bases Centrado en el cuerpo Centrado en las caras	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Romboédrico	Simple	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Hexagonal	Simple	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Monoclínico	Simple Centrado en las bases	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Triclinico	Simple	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$

2.4.2 Simetría de los cristales

Los elementos más importantes de la simetría externa de un cristal son un centro, un eje y un plano. Un centro de simetría es un punto en el cristal que hace que cualquier línea que pase a través de él una dos puntos situados a la misma distancia pero en lados opuestos del centro de simetría. Un eje de simetría es una línea que pasa a través del cristal y que define rotaciones angulares del cristal para producir exactamente la apariencia original. Un cristal puede tener dos, tres, cuatro y hasta seis ejes de simetría que corresponden a las rotaciones de 180° , 120° , 90° y 60° respectivamente. Finalmente, cuando un plano divide el cristal en dos partes iguales, de manera tal que cada parte sea un espejo de la otra, es llamado el plano de simetría.

Solo ciertos elementos de simetría pueden presentarse en los cristales debido a las restricciones impuestas por su estructura interna. Todas las posibles combinaciones de elementos de simetría pueden dar 230 grupos, que pueden ser acomodados en 32 diferentes clases simétricas. Todos los cristales pertenecen a una de estas 32 clases de simetría, que están agrupadas en los siete sistemas cristalinos: cúbico 5, tetragonal 7, ortorrómbico 3, monoclinico 3, triclínico 2, trigonal 5 y hexagonal 7.

2.5 Formas polimórficas y transformaciones

Tal y como se mencionó en la sección anterior, una estructura cristalina estable para cierta composición depende de lo siguiente:

1. Un balance de cargas eléctricas.
2. Un empaquetamiento denso de átomos el cual está en función del tamaño del átomo, número de enlaces por átomo y la dirección del enlace.
3. La minimización de las fuerzas electrostáticas de repulsión.

En la medida que cambien la temperatura o la presión en un material, las distancias interatómicas y el nivel de vibración atómica cambiará de su origen y la estructura así puede no ser la estructura mas estable bajo las nuevas condiciones. A los materiales que tienen la misma composición química pero diferente estructura cristalina se les llama polimórficos y al cambio de una estructura a otra se le llama transformación polimórfica.

El polimorfismo es común en los materiales cerámicos y en muchos casos tiene un fuerte impacto en las limitaciones de aplicación de un material. Por ejemplo, la forma estable del óxido de circonio (ZrO_2) o circonia a temperatura ambiente es la monoclinica, que se transforma a una forma tetragonal aproximadamente a $1100^\circ C$. Esta transformación viene acompañada por un gran cambio de volumen que provoca la generación de esfuerzos internos en el cuerpo de la circonia que pueden causar su fractura o substancialmente su debilitamiento. En algunos intentos por evitar este problema, se ha descubierto que adiciones apropiadas de MgO , CaO o Y_2O_3 a la ZrO_2 producen una forma cúbica que no se transforma y que entonces puede ser usada sobre un amplio intervalo de temperaturas.

Antes de seleccionar un material para determinada aplicación, es necesario para el ingeniero verificar que el material no vaya a presentar transformaciones inaceptables. Un primer paso para verificar esto, es revisar el diagrama de fases de composiciones. A pesar de que el material presente algún tipo de polimorfismo éste en ocasiones puede ser aceptable para su aplicación. El criterio más importante aquí es que no haya cambios de volumen muy grandes o repentinos. Esto último puede ser determinado observando la curva de expansión térmica del material.

Muchos cerámicos existen en diferentes formas polimórficas. Algunos de estos materiales son: SiO_2 , SiC , C , Si_3N_4 , BN , TiO_2 , ZnS , $CaTiO_3$, Al_2SiO_5 , FeS_2 y As_3O_5 . Las propiedades de algunos de estos materiales se discuten más adelante.

Existen dos tipos de transformaciones polimórficas. A la primera de ellas se le llama Transformación de Desplazamiento, que involucra una distorsión de la red, debido a un cambio en los ángulos de enlace, y que no implica rotura de los enlaces. Esta transformación ocurre típicamente muy rápido a temperaturas bien definidas y además es reversible. La transformación martensítica de los metales es una transformación de desplazamiento. Aunque, también hay las transformaciones de este tipo por ejemplo en el BaTiO_3 que pasa de una forma cúbica a una forma tetragonal o en la ZrO_2 que pasa de tetragonal a monoclinica.

Las transformaciones de desplazamiento se dan comúnmente en los silicatos cerámicos. En general, en estos materiales la forma de mayor temperatura presenta una mayor simetría, volumen específico más grande, mayor capacidad calorífica y siempre tiene una estructura más abierta. La forma de menor temperatura presenta una estructura colapsada debido a la rotación en direcciones opuestas de los ángulos de enlace de las raíces de los tetraedros de SiO_4 .

El Segundo tipo de transformación es conocido como Transformación Reconstructiva. Aquí los enlaces se rompen y se forma una nueva estructura. Se requiere una mayor energía para que ocurra este tipo de transformación en comparación de la energía necesaria para la transformación de desplazamiento. La velocidad de la transformación reconstructiva es muy lenta, de tal forma que la estructura de alta temperatura puede ser usualmente retenida por medio de un enfriamiento rápido cuando se pasa a través de la zona de transformación.

La energía de activación para la transformación reconstructiva es muy grande y este tipo de transformación frecuentemente no ocurre a menos que se active por factores externos. Por ejemplo, la presencia de una fase líquida permite a la forma inestable disolverse, seguida de la precipitación de una nueva forma estable. Por medio de energía mecánica también se pueden alcanzar las altas energías de activación aquí requeridas.

La sílice (SiO_2) es un buen ejemplo para ilustrar estas transformaciones. Ambas transformaciones, la de desplazamiento y la reconstructiva, ocurren en la SiO_2 y juegan un papel importante en la tecnología de los silicatos. La Figura 11 muestra las temperaturas de inicio para la transformación de SiO_2 . La forma polimórfica estable a temperatura ambiente de la SiO_2 es el cuarzo. Sin embargo, la tridimita y la cristobalita pueden ser comúnmente encontradas en componentes cerámicos a temperatura ambiente en formas metaestables, debido a que la transformación reconstructiva en SiO_2 es muy lenta. El cuarzo, la tridimita y la cristobalita tienen transformaciones de desplazamiento en donde las estructuras de alta temperatura se distorsionan por cambios en los ángulos de enlace entre los tetraedros de SiO_4 para formar la estructura de baja temperatura. Estas transformaciones son muy rápidas y no es posible evitar que ocurran.

Es importante considerar la magnitud del cambio de volumen asociado con la transformación de desplazamiento en SiO_2 , ya que esto limita sus aplicaciones, especialmente del cuarzo y de la cristobalita. Materiales cerámicos que contienen moderadas o grandes cantidades de cuarzo o cristobalita se llegan a fracturar durante el ciclo térmico cuando se pasa por la temperatura de transformación, o en ocasiones si no se

fracturan, se debilitan. En la fabricación de ladrillos de sílice para usos a elevadas temperaturas, se agrega una pequeña cantidad de CaCO_3 o CaO que ayuda durante la temperatura de calentamiento a disolver el cuarzo y a que éste precipite como tridimita. La tridimita presenta un menor encogimiento (cambio de volumen) durante la transformación y es menos común que ésta se fracture o se debilite cuando se fabrican ladrillos refractarios.

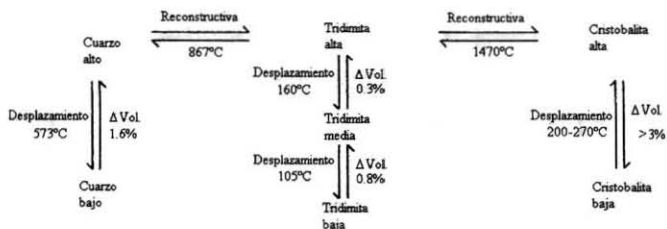


Figura 11. Transformaciones polimórficas y cambios de volumen de SiO_2 .

PROPIEDADES DE LOS CERÁMICOS

En el capítulo anterior se presentaron los conceptos básicos de los enlaces atómicos y de la estructura cristalina de los materiales, y se señaló que estos influyen de alguna manera en sus propiedades. En los siguientes dos capítulos se procurará hacer una interrelación con mayor detalle entre enlace atómico, estructura cristalina y propiedades. Asimismo, se compararán las propiedades de diferentes materiales, con el objeto de dar al lector un mayor entendimiento sobre el juicio que deberá hacer al momento de seleccionar un cerámico para cierta aplicación.

3.1 Propiedades físicas

3.1.1 Densidad

La densidad es una medida de la masa por unidad de volumen y se reporta en unidades de gramos por centímetro cúbico. El término "densidad" usado por sí solo se puede interpretar de varias maneras, así es de que se debe dar una mayor descripción del mismo, para asegurar que la interpretación que se le dé, sea la adecuada:

1. Densidad cristalográfica.- Es la densidad ideal que podría ser calculada a partir de la composición en una red cristalina libre de defectos.
2. Gravedad específica.- Es lo mismo que densidad cristalográfica.
3. Densidad teórica.- Es lo mismo que densidad cristalográfica, pero tomando en consideración soluciones sólidas y fases múltiples.
4. Densidad total.- Es la densidad medida en un cuerpo cerámico, que incluye todos los defectos de la red, fases presentes y porosidad debida al proceso de fabricación.

En este libro el término "densidad" es usado para los tres primeros casos ya que tienen la característica de cero porosidad obtenida durante la fabricación, de tal manera que solo hay espacios libres entre los átomos de la estructura. Para todos los casos en donde la porosidad debida al proceso de fabricación este presente, el término de "densidad total" o "porcentaje de densidad teórica" es usado.

La densidad está determinada por el tamaño, el peso de los elementos y por el empaquetamiento de la estructura. Elementos de bajo número y peso atómicos (H, Be, C, Si, etc.) resultan en materiales con baja densidad cristalográfica. Contrastantemente, elementos de alto número y peso atómicos (W, Zr, Th, U, etc.) resultan en materiales con alta densidad cristalográfica. Algunos ejemplos se presentan en la Tabla 3. Observe que el carburo de wolframio (WC) tiene una densidad 5 veces mayor que el carburo de silicio

(SiC). Los materiales orgánicos tienen una baja densidad por que sus estructuras están esencialmente constituidas por C e H y algunos otros elementos de bajo peso atómico, tales como el Cl y el F.

Tabla 3. Densidad de diferentes materiales cerámicos, metálicos y orgánicos.

Material	Composición	Densidad (g/cm ³)
Materiales cerámicos		
Oxido de aluminio α	α -Al ₂ O ₃	3.95
Oxido de aluminio γ	γ -Al ₂ O ₃	3.47
Nitruro de aluminio	AlN	3.26
Mullita	Al ₆ Si ₂ O ₁₃	3.16
Carburo de boro	B ₄ C	2.51
Nitruro de boro	BN	2.20
Titanato de barrio	BaTiO ₃	5.80
Diamante	C	3.52
Grafito	C	2.2
Oxido de cerio	CeO ₂	7.30
Oxido de cromo	Cr ₂ O ₃	5.21
Espinela	MgAl ₂ O ₄	3.55
Espinela hierro con aluminio	FeAl ₂ O ₄	4.20
Magnetita	FeFe ₂ O ₄	5.20
Cordierita	Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈	2.65
Oxido de magnesio	MgO	3.75
Cuarzo	SiO ₂	2.65
Tridimita	SiO ₂	2.27
Cristobalita	SiO ₂	2.32
Carburo de silicio	SiC	3.17
Nitruro de silicio	Si ₃ N ₄	3.19
Dióxido de titanio	TiO ₂	4.26
Carburo de wolframio	WC	15.7
Oxido de circonio	ZrO ₂	5.80
Circón	ZrSiO ₄	4.60

Metales		
Aluminio	Al	2.7
Hierro	Fe	7.87
Magnesio	Mg	1.74
Acero 1040	Aleación base Fe	7.85
Latón	70-Cu-30-Zn	8.5
Bronce	95-Cu-5-Sn	8.8
Plata	Ag	10.4
Wolframio	W	19.4
Materiales orgánicos		
Poliestireno	Polímero de estireno	1.05
Teflón	Politetrafluoroetileno	2.2
Plexiglás	Polimetil metilacrilato	1.2
Polietileno	Polímero de etileno	0.9

Los empaquetamientos cerrados en los metales y en los cerámicos enlazados iónicamente resultan en cuerpos muy densos, mientras que las estructuras más abiertas como es el caso de los cerámicos enlazados covalentemente presentan densidades menores.

La densidad teórica puede ser calculada a partir de los datos de la estructura cristalina y de los pesos atómicos de los elementos involucrados. La densidad total de los cerámicos se puede determinar por diferentes métodos. Si el cuerpo tiene una forma geométrica simple (como un cilindro o una barra rectangular) la densidad total se puede calcular a partir de las dimensiones físicas del cuerpo y de su peso en seco.

La densidad total de formas más complejas es determinada por medio del principio de Arquímedes, donde la diferencia en peso del cuerpo en aire comparado con su peso suspendido en agua permite calcular el volumen. Las ecuaciones siguientes son empleadas para el cálculo de la densidad total y porosidad en cerámicos.

$$\rho = W_s * \rho_{H_2O} / W_c - W_i \quad (1)$$

$$\rho_{ap} = W_s * \rho_{H_2O} / W_s - W_i \quad (2)$$

$$\% \text{ pt} = (\rho_{ap} / \rho_t) * 100 \quad (3)$$

$$P_a = (W_c - W_s / W_c - W_i) * 100 \quad (4)$$

$$P_c = \{((1/\rho - 1/\rho_t) / 1/\rho) * 100\} - P_a \quad (5)$$

Donde:

Ws = Peso muestra en seco

ρ_{ap} = Densidad aparente

Wc = Peso muestra saturada en agua

Pa = Porosidad abierta

Wi = Peso muestra sumergida en agua

ρ_t = Densidad teórica

ρ = Densidad total

Pc = Porosidad cerrada

ρ_{H_2O} = Densidad del agua

3.1.2 Temperatura de fusión

Muchas de las aplicaciones de los cerámicos resultan directamente de su alta temperatura de fusión. Sin embargo, no todos los cerámicos tienen altos puntos de fusión. Por ejemplo, el B_2O_3 funde a $463^\circ C$ y el NaCl funde a $861^\circ C$.

En la Tabla 4 se presentan las temperaturas de fusión de algunos materiales cerámicos, metálicos y orgánicos. Las altas temperaturas de fusión resultan de una resistencia a la ruptura grande del enlace. Los enlaces débiles como los de los metales alcalinos y algunos cerámicos iónicos monovalentes presentan bajas temperaturas de fusión. Mientras que enlaces mas fuertes como los de los metales de transición (Fe, Ni, Co, etc.) y cerámicos iónicos multivalentes tienen temperaturas mucho más altas de fusión. Los cerámicos covalentes que presentan enlaces muy fuertes tienen temperaturas mayores de fusión. Los materiales orgánicos tienen bajas temperaturas de fusión o de descomposición debido a los enlaces de van der Waals entre sus moléculas.

Tabla 4. Temperaturas de fusión de algunos materiales cerámicos, metálicos y orgánicos.

Material	Temperatura de fusión ($^\circ C$)
Poliestireno	65-75
Polimetil metacrilato	60-90
Na metálico	98
Polietileno	120
Nylon	135-145
Poliamidas	260
Teflón	290
B_2O_3	460
Al metálico	660
NaCl	801
Aleaciones base Ni	1300
Aleaciones base Co	1330-1410

Acero inoxidable (304)	1400-1450
SiO ₂	1650
Si ₃ N ₄	1750-1900
Mullita	1850
Al ₂ O ₃	2050
Espinela	2135
B ₄ C	2425
SiC	2300-2500
BeO	2570
ZrO ₂ (estabilizada)	2500-2600
MgO	2620
WC	2775
UO ₂	2800
TiC	3100
ThO ₂	3300
W metálico	3370
C (grafito)	3500
HfC	3890

3.2 Propiedades térmicas

3.2.1 Capacidad calorífica

La capacidad calorífica se define como la energía requerida para elevar la temperatura de un material y se reporta en unidades de cal/mol^oC. La capacidad calorífica de un material cerámico se incrementa con la temperatura hasta alrededor de los 1000^oC, después de esta temperatura ocurren incrementos muy pequeños de la capacidad calorífica.

3.2.2 Conductividad térmica

La conductividad térmica (k) es la velocidad con que el flujo de calor pasa a través de un material y se reporta en unidades de cal/s cm²^oC cm, donde las calorías son la cantidad de calor, los cm² representan el tamaño de la sección transversal a través de la cual el calor está pasando, ^oC es la temperatura del cuerpo cerámico y cm es la distancia que el calor debe recorrer. La Figura 12 muestra la conductividad térmica de diferentes materiales cerámicos, metálicos y orgánicos en función de la temperatura.

La cantidad de calor transferido está controlada por la cantidad de energía térmica presente, la naturaleza del flujo de calor en el material y el calor disipado. La energía

calorífica presente es una función de la capacidad calorífica volumétrica (c). Los medios de conducción del calor son los electrones o los fonones, cuando este ocurre por medio de los fonones se llegan a tener vibraciones simples en la red cristalina. La cantidad de calor disipada está una función de los efectos de dispersión y puede disminuir en función de la distancia por las ondas de la red.

La conductividad térmica (k) es directamente proporcional a la capacidad calorífica (c), a la cantidad y a la velocidad de los medios de transporte (v) y a el patrón principal (λ), mejor conocido como coeficiente de conductividad térmica y que es una propiedad de cada material.

$$K \propto c \text{ y } \Delta \quad (6)$$

Los incrementos en la capacidad calorífica, aumentan el número de medios de transporte y su velocidad así como de λ . En los metales los medios de transporte son los electrones. Debido a la naturaleza del enlace metálico, estos electrones se pueden mover de una manera libre a través de la estructura. El elevado número de electrones así como los valores grandes de λ son los causantes de las altas conductividades térmicas de los metales puros. Los elementos de aleación disminuyen los valores de λ , provocando también la disminución de la conductividad térmica de los metales aleados.

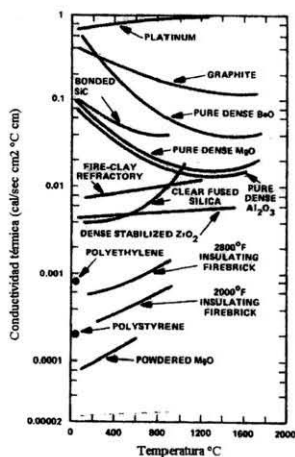


Figura 12. Conductividad térmica de diferentes materiales cerámicos, metálicos y orgánicos, en función de la temperatura. (Ref. 1)

La mayoría de los materiales orgánicos presentan bajas conductividades térmicas debido a su enlace covalente, el tamaño grande de sus moléculas y a la falta de cristalinidad. El teflón, nylon, polietileno, poliestireno y a la mayoría de los materiales orgánicos más comunes y comerciales presentan, a temperatura ambiente, valores de conductividad térmica en el intervalo de 0.0002 a 0.0008 cal/s cm²°C cm. Las espumas poliméricas son muy buenos aislantes térmicos. La conductividad térmica de los polímeros sólidos se puede mejorar por la adición de ciertos conductores tales como los metales o el grafito, aunque algunas de sus otras propiedades también se verán substancialmente modificadas por la adición de estos elementos.

En los cerámicos el medio principal de transporte de calor son los fonones y la radiación. Las conductividades más altas se alcanzan en las estructuras desordenadas, como las estructuras que consisten de un elemento simple, estructuras hechas con elementos de pesos atómicos similares y estructuras que no contengan átomos extraños en solución sólida.

El diamante y el grafito son dos buenos ejemplos de estructuras cerámicas simples que presentan altas conductividades térmicas. El diamante tiene una conductividad térmica a temperatura ambiente de 9 W/cm °K que es más del doble de la del Cu, esto se debe a que su estructura es anisótropa.

El BeO, SiC y B₄C son buenos ejemplos de materiales cerámicos compuestos de elementos de peso atómico y tamaño similar y que tienen alta conductividad térmica. Las vibraciones de la red pueden moverse de manera relativamente fácil en estas estructuras debido a que la dispersión de la red es pequeña. En materiales tales como el UO₂ y ThO₂, en donde se tiene una gran diferencia en peso y tamaño atómico de los aniones y cationes ocurren mayores desviaciones de la red y por lo tanto se tienen conductividades térmicas pequeñas. La conductividad térmica del UO₂ y del ThO₂ es menos de 1/10 de la conductividad térmica del BeO o SiC. Materiales tales como el MgO, Al₂O₃ y TiO₂ presentan valores de conductividades intermedias.

La temperatura tiene un efecto importante en la conductividad térmica de los cerámicos. Para entender este mecanismo es necesario revisar la relación $K \propto cv\lambda$ en función de la temperatura. La capacidad calorífica (c) inicialmente se incrementa pero aparece como una constante. La velocidad (v) permanece relativamente constante, y λ es inversamente proporcional a la temperatura. Para cerámicos cristalinos, donde las vibraciones de la red son el modo primario de conducción de calor, el efecto de λ domina y la conductividad térmica decrece en la medida que la temperatura se incrementa. Para los vidrios su estructura es desordenada incluso a temperatura ambiente y λ es muy pequeña de manera tal que no hay cambios significativos en su conductividad en la medida que la temperatura se incrementa.

La conductividad térmica es una propiedad importante que sirve para determinar si un material se puede utilizar en cierta aplicación. Bajas conductividades térmicas y alta estabilidad térmica son requeridas en la construcción de hornos utilizados en la producción de muchos materiales indispensables para la vida moderna, tales como el cemento, el

acero, el vidrio, el procesamiento de componentes electrónicos, solo por nombrar algunos. Alta conductividad térmica se requiere en los intercambiadores de calor para la conservación de la energía y para el uso de componentes en máquinas y motores que trabajan a altas temperaturas en donde los esfuerzos térmicos deben ser minimizados.

3.2.3 Expansión térmica

La amplitud de las vibraciones atómicas se incrementa en la medida que la temperatura se incrementa. Para estructuras empacadas muy cerradamente tales como los metales y los cerámicos iónicos, la amplitud de movimiento acumulada de cada átomo provoca un relativo nivel de expansión alto de todo el componente. Para cerámicos covalentes algunas de las amplitudes de vibración de átomos individuales es absorbida por los espacios abiertos dentro de la estructura y por los cambios del ángulo de enlace. El resultado de esto es una menor expansión térmica del componente.

Los datos de expansión térmica son reportados en términos de coeficiente de expansión térmica lineal (α):

$$\alpha = (\Delta l/l_0) \Delta T \quad (7)$$

Donde: l_0 es la longitud del componente a temperatura ambiente y Δl es el cambio de longitud para el incremento de ΔT . Sus unidades son típicamente $\text{cm/cm } ^\circ\text{C}$. Frecuentemente los datos son graficados en porcentaje de expansión versus temperatura. Los coeficientes de expansión térmica para una serie de materiales cerámicos, metálicos y orgánicos se presentan en la Figura 13.

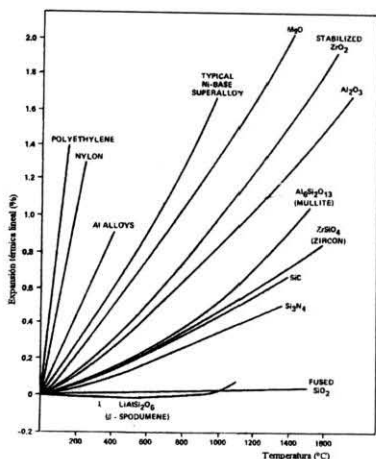


Figura 13. Expansión térmica característica de diferentes materiales cerámicos, metálicos y orgánicos, en función de la temperatura. (Ref. 2)

3.3 Propiedades eléctricas

Los materiales cerámicos abarcan un amplio intervalo de propiedades eléctricas. Algunos de ellos no permiten el paso de la corriente eléctrica incluso dentro de campos eléctricos muy fuertes y por lo tanto son aislantes. Otros permiten el paso de la corriente eléctrica sólo bajo ciertas circunstancias o cuando un umbral de energía ha sido alcanzado y se les utiliza como semiconductores. Existen otros que permiten el paso de la corriente y entonces sus aplicaciones son en usos como conductores eléctricos. Algunos cerámicos no conducen la energía eléctrica pero pueden presentar cambios internos en su polarización lo que les permite ser empleados como almacenadores de cargas eléctricas como es el caso de los capacitores.

3.3.1 Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica de un material es un tanto análoga a la conductividad térmica. La cantidad de conducción es una función de la cantidad de energía presente, (en este caso el tamaño del campo eléctrico), el número de medios de transporte y la cantidad de disipación.

Los medios de transporte en los metales son los electrones, debido a la naturaleza del enlace metálico, estos electrones se pueden mover de manera libre a través de la estructura resultando en una alta conductividad eléctrica. Esto se da especialmente en metales puros, en donde el tamaño de los átomos y el empaquetamiento es uniforme y no hay factores presentes que disipen el movimiento libre de los electrones. Los elementos de aleación destruyen la uniformidad de la estructura y por lo tanto reducen la conductividad eléctrica. Los incrementos de temperatura distorsionan la estructura (debido a la vibración de la red) y el resultado es una disminución de la conductividad eléctrica.

La mayoría de los materiales orgánicos presentan una pobre conductividad eléctrica debido a que no disponen de medios de transporte para la misma, por lo que se les utiliza como aislantes eléctricos o en aplicaciones dieléctricas. Las resistividades de la mayoría de los polímeros son tan grandes como $10^{10} \Omega\text{cm}$. La resistividad puede ser reducida por medio de la adición de un buen elemento conductor tal como el grafito o los polvos metálicos. En algunos casos las estructuras poliméricas son modificadas para crear en ellas sitios donadores y receptores de manera tal que se han alcanzado en estas resistividades tan bajas como $10^2 \Omega\text{cm}$.

Como ya se mencionó anteriormente, los materiales cerámicos presentan un amplio intervalo de conductividad eléctrica. En la Tabla 5 se presenta una comparación de la resistividad eléctrica (recíproco de la conductividad eléctrica) para diferentes materiales cerámicos, metálicos y orgánicos a temperatura ambiente. Al igual que los metales, algunos óxidos formados con metales de transición, tales como el ReO_3 , CrO_2 , VO , TiO_2 y ReO_2 conducen la electricidad por medio de electrones. Esto se debe a que tienen orbitales traslapados en donde hay algunas bandas más anchas como la d y la f incompletas. Bajo la influencia de un campo eléctrico estos electrones se pueden mover de una manera relativamente libre y conducir la carga a través del material. La presencia de impurezas puede disminuir ligeramente la conductividad por medio de dispersión. Un incremento en la temperatura presenta el mismo efecto de reducción.

Tabla 5. Resistividad eléctrica de algunos materiales cerámicos, metálicos y orgánicos a temperatura ambiente.

Material	Resistividad ($\Omega\text{-cm}$)
Metales	
Cu	1.7×10^{-6}
Fe	10×10^{-6}
W	5.5×10^{-6}
ReO_3	2×10^{-6}
CrO_2	3×10^{-6}
Semiconductores	
SiC	10
B_4C	0.5

Ge	40
Fe ₃ O ₄	10 ⁻²
Aislantes	
SiO ₂	10 ¹⁴
Porcelana	10 ¹⁴
Ladrillos quemados	10 ⁸
Porcelana de bajo voltaje	10 ¹³
Al ₂ O ₃	10 ¹⁴
Si ₃ N ₄	10 ¹⁴
MgO	10 ¹⁴
Fenol-formaldehído	10 ¹²
Caucho vulcanizado	10 ¹⁴
Teflón	10 ¹⁶
Poliestireno	10 ¹⁸
Nylon	10 ¹⁴

En algunos materiales cerámicos, especialmente en los óxidos y en los haluros, los iones pueden ser medios de conducción eléctrica. El grado de conductividad depende fuertemente de la barrera de energía que el ión debe superar para moverse de una posición en la red a otra. A baja temperatura la conductividad es mínima. Sin embargo, cuando la temperatura es lo suficientemente alta para superar esa barrera de energía se tendrá difusión en la red y por lo tanto la conductividad se incrementará. La presencia de defectos en la red tales como las vacancias y los intersticios favorecen la conducción. La adición controlada de ciertas impurezas para incrementar la concentración de defectos también ayuda a mejorar la conductividad eléctrica.

3.3.2 Semiconductores

Otros óxidos metálicos, tales como CoO, NiO, Cu₂O y Fe₂O₃, tienen un intervalo de energía entre bandas de electrones llenas y vacías de manera tal que la conducción sólo ocurrirá cuando una fuente de energía externa es aplicada para cerrar ese intervalo vacío de energía. A estos materiales se les conoce como semiconductores. Un incremento en la temperatura puede proveer esa energía necesaria. Por ejemplo, el NiO, Fe₂O₃ y CoO son aislantes a bajas temperaturas con conductividades menores a 10⁻¹⁶ (Ω-cm)⁻¹. En el intervalo de 0 a 727°C la conductividad se incrementa casi de manera lineal a valores en el intervalo de 10⁻⁴ a 10⁻² (Ω-cm)⁻¹.

Las propiedades de semiconductividad se pueden conseguir en muchos cerámicos por medio de dopantes o formando sitios vacantes a través de su no estequiometría. Ejemplos de cerámicos de este tipo incluye a TiO₂, ZnO, CdS, BaTiO₃, Cr₂O₃, Al₂O₃, y SiC.

Los cerámicos con propiedades semiconductoras tienen muchas aplicaciones importantes. El CuO_2 es usado como rectificador, que es un dispositivo que permite que el voltaje sólo fluya en una dirección y puede entonces convertir la corriente alterna en corriente directa. Las espinelas semiconductoras tales como la Fe_3O_4 diluidas de manera controlada para formar una solución sólida con espinelas no conductoras tales como la MgAl_2O_4 , MgCr_2O_4 y Zn_2TiO_4 , pueden ser usadas como termistores, dispositivos que controlan muy bien la resistencia eléctrica en función de la temperatura. El SiC puede ser dopado para obtener un material semiconductor con buena estabilidad a alta temperatura y se emplea para fabricar una gran variedad de elementos de calentamiento como son las resistencias.

3.3.3 Aislantes eléctricos

Como se observa en la tabla 5, la mayoría de los óxidos puros y los silicatos cerámicos son muy resistentes al paso de la electricidad, por lo tanto, son buenos aislantes. Esta alta resistividad eléctrica, combinada con propiedades tales como estabilidad química y térmica a altas temperaturas, ha permitido su uso en muchas aplicaciones muy importantes. Diferentes aplicaciones requieren diferentes características. Por ejemplo, los substratos (placas delgadas de un material aislante sobre del cual otros componentes eléctricos y circuitos son colocados) deben tener alta resistencia mecánica y estabilidad química pero también deben tener alta conductividad eléctrica y una superficie de acabado tersa. La alta conductividad térmica es requerida para disipar el calor provocado por los resistores. Y que bajo ciertas condiciones de uso pueden ser empleados a temperaturas tan altas como 250°C , temperaturas que cualquier substrato orgánico y algunos vidrios no resistirían. Para este tipo de aplicación la Al_2O_3 es el mejor material. Ya que ésta es muy resistente a la temperatura, al mismo tiempo que tiene alta conductividad térmica y por lo tanto puede reducir la temperatura por disipación del calor. La conductividad térmica de la Al_2O_3 es alrededor de 25 veces mayor que la conductividad de cualquier composición vítrea típica. La Al_2O_3 también tiene la ventaja de que puede ser cortada en tamaños muy pequeños y perforada por medio del uso de láser sin problemas de que se rompa.

Otra aplicación muy importante de los semiconductores es su uso como material aislante en las bujías empleadas en los motores de combustión interna (Figura 14). La parte blanca de las bujías está hecha de alúmina de alta pureza misma que presenta una resistividad eléctrica muy alta. En la mayoría de las bujías el aislante de alúmina debe ser capaz de soportar varios miles de volts en cada descarga eléctrica y presiones de pulso de alrededor de 10.4 MPa, así como también la radiación térmica de unos 2400°C debida a la temperatura de combustión. La bujía debe servir durante muchas horas de trabajo bajo condiciones que se repiten en frecuencias que van de los 25 a los 50 ciclos por segundo.

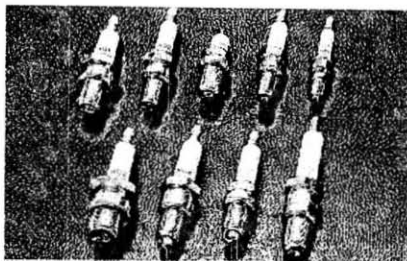


Figura 14. Bujías utilizadas en los motores de combustión interna.

3.3.4 Propiedades dieléctricas

Los materiales cerámicos aislantes son frecuentemente usados debido a sus propiedades dieléctricas. El término dieléctrico se refiere a la polarización que ocurre cuando el material es colocado dentro de un campo eléctrico. La carga negativa cambia en la medida que se acerca hacia el electrodo positivo y la carga positiva cambia al acercarse al electrodo negativo. La polarización total resultante de una combinación de efectos electrónicos, iónicos y la orientación de los dipolos es conocida como constante dieléctrica (k'). La constante dieléctrica para algunos materiales cerámicos y orgánicos es dada en la Tabla 6. Otra propiedad dieléctrica importante es la resistencia dieléctrica, definida como la capacidad de los materiales de resistir un campo eléctrico sin que se fracturen y tiene unidades de volts por unidad de espesor del material dieléctrico. Aunque, valores precisos de esta propiedad son difíciles de obtener experimentalmente, los siguientes intervalos generales han sido citados. Titanatos 100 a 300 V/mm, micas 125 a 5500 V/mm, fenoles, 2000 V/mm. En general, los cerámicos cristalinos simples tienen mayores valores de la resistencia dieléctrica que la de los cerámicos policristalinos. Los materiales orgánicos tienen una relativa alta resistencia dieléctrica, razón por la cual son ampliamente empleados como aislantes eléctricos.

Tabla 6. Constantes dieléctricas para materiales cerámicos y orgánicos.

Material	k' (V/mm)
NaCl	5.9
Mica	2.5 - 7.3
MgO	9.6
BeO	6.5
Al ₂ O ₃	8.6 - 10.6
TiO ₂	15 - 170

Porcelana	5.0
SiO ₂ fundida	3.8
Vidrio con alto plomo	19.0
BaTiO ₃	1600
BaTiO ₃ + 10%CaZrO ₃ + 1%MgZrO ₃	5000
BaTiO ₃ + 10%CaZrO ₃ + 10%SrTiO ₃	9500
Caucho	2.0 - 3.5
Fenoles	7.5

Una aplicación importante de los materiales dieléctricos es en la fabricación de capacitores. La carga que puede ser almacenada en un capacitor depende de la constante dieléctrica del material que se encuentre entre las placas del capacitor.

La capacidad de los materiales dieléctricos de permitir la miniaturización en la construcción de capacitores es extremadamente importante en nuestra moderna sociedad transistorizada. Por ejemplo, un radio típico de bolsillo transistorizado contiene varios capacitores de BaTiO₃ de 3/8" (0.8cm). El mayor material dieléctrico disponible en 1910 para la construcción de capacitores era la mica natural, que tenía una constante dieléctrica de menos de 10. Para suministrar las necesidades de nuestro radio de bolsillo, cada capacitor fabricado con esa mica debería medir alrededor de 15.5" (40 cm). En 1943 el TiO₂ era el mejor capacitor dieléctrico, con una constante dieléctrica de alrededor de 80. Con el TiO₂, un capacitor para nuestro radio se reduciría en tamaño hasta 3.5" (9 cm).

Algunos materiales dieléctricos, incluyendo el BaTiO₃, tienen un comportamiento ferroeléctrico. La ferroelectricidad es definida como el alineamiento espontáneo de los dipolos eléctricos de un material y es análoga al alineamiento de los dipolos magnéticos en los materiales ferromagnéticos. En el BaTiO₃ el alineamiento espontáneo involucra iones Ti⁴⁺, que se encuentran en sitios octaédricos en una estructura cristalina del tipo de la perovskita. Debido al gran tamaño de los iones de Ba²⁺, los iones de Ti⁴⁺ son muy pequeños para los sitios octaédricos y se mueven a posiciones fuera del centro, resultando esto en la formación de un dipolo eléctrico. Esto sólo se cumple en la forma tetragonal del BaTiO₃, que es la forma polimórfica estable abajo de los 120°C.

Los materiales ferroeléctricos son anisotrópicos y por lo tanto tienen diferentes propiedades eléctricas en sus diferentes direcciones cristalinas. Cuando se aplica un voltaje eléctrico, resulta un mecanismo de distorsión. Esta propiedad piezoeléctrica ha permitido el amplio uso del BaTiO₃ y otros cerámicos ferroeléctricos como los transductores en los dispositivos ultrasónicos, micrófonos, fonógrafos, acelerómetros, galgas de deformación y en equipos de sonar.

3.4 Propiedades magnéticas

Los cerámicos magnéticos juegan un papel importante en la tecnología moderna, algunas de sus aplicaciones más importantes incluyen a los imanes permanentes, las unidades de memoria para las computadoras digitales, los elementos de circuitos de radios, televisiones, micro hornos y otros muchos dispositivos electrónicos.

Las propiedades magnéticas intrínsecas de un material están determinadas por su estructura electrónica y su estructura cristalina. De acuerdo con el principio de exclusión de Pauli sólo dos electrones pueden ocupar un nivel de energía dado, además, ambos electrones deben tener espines opuestos. Estos espines producen un momento magnético. Si el nivel de energía es ocupado por ambos electrones, el momento magnético se cancela debido a la oposición de los espines. Un momento magnético neto ocurre solo cuando los niveles de energía de los electrones están ocupados sólo a la mitad, situación que se da en elementos tales como: los de transición, tierras raras, los actínidos y en algunas estructuras derivadas de esos elementos. Los momentos magnéticos pueden existir en iones individuales de una estructura pero pueden ser cancelados por momentos opuestos de iones que se encuentren alrededor de esa estructura. Este es el caso del FeO, por ejemplo, los iones Fe^{2+} en un plano todos contienen electrones con espines paralelos pero en el plano adyacente tienen electrones de espín opuesto.

Los materiales cerámicos que tienen propiedades magnéticas son comúnmente conocidos como ferritas. Las ferritas están divididas en diferentes clases de acuerdo a la estructura cristalina. Las ferritas cúbicas pueden tener ya sea la estructura de la espinela o la estructura de granate, las ferritas hexagonales tienen estructuras magnéticas de plumas o similares y las ferritas ortorrómbicas tienen la estructura de la perovskita.

Las ferritas hexagonales (especialmente las constituidas con Ba, Sr y Pb) son frecuentemente usadas para la construcción de imanes permanentes, debido a su elevada magnetización, tamaño compacto y bajo costo. Estas ferritas también son empleadas en los motores de los cepillos dentales, cuchillos eléctricos y los limpiadores del parabrisas de los automóviles.

La tecnología de los cerámicos magnéticos está muy bien desarrollada en la actualidad. De manera tal que las propiedades magnéticas de un material pueden ser controladas sobre un amplio intervalo a través del control de su composición en el proceso de fabricación.

3.5 Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas de un material incluyen la absorción de luz, la transparencia, el índice de refracción, el color, y la fosforescencia. Estas propiedades están determinadas principalmente por el nivel de interacción entre la radiación electromagnética y los electrones del material.

3.5.1 Absorción y transparencia

La absorción y la transparencia son dos propiedades ópticas estrechamente relacionadas. Si la radiación electromagnética incidente estimula los electrones para moverlos de su estado basal de energía a un nivel más alto de energía, la radiación es absorbida y el material es opaco para esta longitud de onda particular de radiación. Los metales tienen muchos niveles de energía no ocupados para el movimiento de los electrones y entonces son opacos a la mayoría de las longitudes de onda de radiaciones electromagnéticas.

Los cerámicos iónicos tienen lleno su último nivel de energía de manera tal que éste puede ser comparado con la configuración electrónica de los gases inertes, por lo que presentan niveles de energía disponibles para el movimiento de los electrones. La mayoría de los cristales de cerámicos iónicos son transparentes a la mayoría de las longitudes de onda electromagnéticas. Los cerámicos covalentes varían en su nivel de transmisión óptica. Algunos son buenos aislantes y presentan una elevada banda abierta de transmisión. Otros son los semiconductores y presentan una pequeña banda abierta de transmisión bajo ciertas condiciones pero se convierten en cuerpos opacos tan pronto como se tenga presente suficiente energía para que los electrones entren en una banda de conducción.

La absorción óptica también puede ocurrir debido a la resonancia. Esto se tiene cuando la frecuencia de la radiación electromagnética es similar a la frecuencia natural del material. Las oscilaciones resultantes en el material absorben la radiación y entonces el material es ópticamente opaco.

La transparencia óptica es importante en muchas aplicaciones. El vidrio y una gran variedad de cerámicos iónicos son transparentes en el intervalo visible del espectro. Esto es el intervalo entre las longitudes de onda de 0.4 a 0.7 μm . Existen muchas aplicaciones en este intervalo por ejemplo: en ventanas, lentes, prismas y filtros. La transparencia en otros intervalos de longitudes de onda es importante ya que a través de ella se pueden fabricar mirillas electroópticas y electromagnéticas que se ocupan en materiales para la construcción de misiles, aviones, vehículos controlados a control remoto, naves espaciales, y láser de alta energía. El MgO , Al_2O_3 y la SiO_2 fundida son transparentes en el intervalo ultravioleta (0.2 a 0.4 μm), una parte del infrarrojo (0.7 a 0.3 μm) y al radar (> 1000 μm). El MgF_2 , ZnS , ZnSe y CdTe son transparentes a las longitudes de onda del radar e infrarrojas.

3.5.2 Color

El color es otra propiedad óptica que permite muchas aplicaciones de los cerámicos. El color resulta de la absorción de una relativa amplia longitud de onda de radiación dentro del intervalo visible del espectro. Para este tipo de absorción, puede ocurrir una transición de electrones. Esto ocurre en donde hay elementos de transición presentes que tienen un nivel d incompleto (Mn, Fe, Co, Ni, Cu) o un nivel f incompleto (lantánidos).

Los cerámicos colorantes son ampliamente usados como pigmentos de otros materiales para usarse a altas temperaturas. Estos materiales son especialmente importantes cuando otro tipo de pigmentos se destruyen a elevadas temperaturas. Por ejemplo, en los esmaltes de las porcelanas que tienen que ser calentados a temperaturas entre 750 y 850°C. Los

cerámicos que tienen la estructura de la espinela AB_2O_4 (tales como el $CoAl_2O_4$) son frecuentemente usados en este intervalo de temperaturas. La ZrO_2 dopada y el $ZrSiO_4$ son usados a altas temperaturas (1000 a $1250^\circ C$) ya que ellos incrementan la resistencia al ataque del vidrio en donde se encuentran dispersos. Los dopantes incluyen al vanadio (azul), praseodonio (amarillo) y hierro (café o amarillo).

3.5.3 Fosforescencia

La fosforescencia es otra propiedad óptica importante que presentan algunos materiales cerámicos. La fosforescencia es la emisión de la luz que resulta de la excitación del material por una fuente de energía apropiada. Los cerámicos fosforescentes son usados para la creación de luces fosforescentes, en las pantallas de los osciloscopios, las pantallas de las televisiones, las lámparas de las fotocopiadoras y algunas otras aplicaciones más.

La luz fosforescente consiste de un tubo de vidrio pintado en su interior con un fosfato de halógeno (tal como: $Ca_3(PO_4)_3(Cl, F)$ o $Sr_3(PO_4)_3(Cl, F)$ dopado con Sb y Mn) y lleno con vapor de mercurio y argón. Un capacitor proporciona una descarga eléctrica que estimula la radiación del vapor de mercurio a una longitud de onda de 2537 \AA . Esta radiación ultravioleta excita una banda de radiación en el intervalo visible del fósforo, produciendo la fuente de luz.

Las lámparas de las fotocopiadoras también usan materiales cerámicos fosforescentes. El $MgGa_2O_4$ dopado con Mn es el más típicamente usado, resultando en una amplia banda de emisión de luz en el intervalo de longitudes de onda del color verde. El estroncio-magnesio pirofosfato dopado con europio también es usado, y da luz en el rango ultravioleta y azul.

3.5.4 Láser

LASER es el acrónimo de "light amplification by stimulated emission of radiation" por sus siglas en inglés, y que traducido al español sería "luz amplificada por una emisión de radiación estimulada". Los materiales cerámicos más importantes para las aplicaciones de láser son la Al_2O_3 dopada con Cr^{3+} (láser de rubí), el $Y_3Al_5O_{12}$ dopado con Nd^{3+} (láser YAG o de granate de itrio-aluminio) y el de vidrio dopado con Nd^{3+} . Todos emiten radiación en una longitud de onda específica que es determinada por el dopante: $0.694 \mu m$ para la Al_2O_3 dopada con Cr^{3+} y $1.06 \mu m$ para los materiales dopados con Nd^{3+} .

El componente cerámico de los láser consiste de una barra cilíndrica con diámetros típicos de 0.3 a 1.5 cm y de 5 a 15 cm de longitud. La barra debe estar bien pulida y libre de defectos, tanto como sea posible para evitar pérdidas debido a la dispersión, asimismo el dopante debe estar uniformemente distribuido en la matriz. Usualmente, se ocupa una lámpara con filamento de iodo-tungsteno o de un gas raro para estimular la barra cerámica. Una pequeña porción de la potencia de la lámpara es absorbida por los iones dopantes (y el resto es disipada como calor), resultado en una transición de electrones con un alto estado de energía. En la medida que esos electrones vuelven a su estado normal de energía, una luz con cierta longitud de onda es emitida. Unos espejos colocados al final de la barra cerámica reflejan la luz estimulada haciendo que ésta vuelva hacia la barra, en donde una mayor luz coherente es amplificada y emitida.

3.5.5 Índice de refracción

Como se discutió anteriormente en la sección de absorción y transparencia, la luz interactúa con los electrones en el material. Para materiales transparentes el grado de interacción varía, resultando en un decremento de la velocidad (v) de la luz comparada cuando esta velocidad se da en vacío. El índice de refracción (η) es definido como la relación de la velocidad de la luz en vacío y la velocidad de la luz en el material.

$$\eta = v_{\text{vacío}} / v_{\text{material}} \quad (8)$$

El índice de refracción de un material varía de acuerdo a la longitud de onda de la radiación incidente. Esto se conoce como dispersión y normalmente resulta en un decremento de η cuando la longitud de onda aumenta. Por lo tanto, cuando comparamos el índice de refracción de varios materiales, habrá que asegurar que la longitud de onda fue constante o que las curvas de dispersión se encuentren disponibles para realizar las correcciones necesarias.

Cuando la luz pasa de un material a otro origina que la misma se desvíe o cambie de dirección. Esto se conoce como refracción y el efecto que provoca hace por ejemplo que un pez dentro del agua se vea en una posición diferente de donde en realidad está. El ángulo de refracción (r) está relacionado con el ángulo de incidencia (I) y el índice de refracción por medio de la ecuación:

$$\text{Sen } r = \text{sen } I / \eta \quad (9)$$

La ecuación 9 es empleada extensamente en el diseño de dispositivos ópticos, algunas veces como medio de corrección (caso de las lentes, para asegurar que la imagen sea del tamaño apropiado y se ubique en el plano focal deseado) y otras veces para obtener efectos especiales. Por ejemplo, para optimizar el color y brillo de las piedras preciosas.

Otro ejemplo muy importante son las fibras ópticas. Para las comunicaciones en donde la fibra debe transportar la luz coherente de un láser por largas distancias con el mínimo de pérdidas.

Propiedades Mecánicas

Las propiedades mecánicas de un material determinan sus limitaciones en las aplicaciones estructurales, es decir, en donde el material es requerido para soportar cargas. Para hacer un juicio de la selección del material para esas aplicaciones, es necesario entender cierta terminología relacionada con las propiedades mecánicas, su teoría y los ensayos empleados para la medición de las mismas.

El objetivo de este capítulo es revisar los principios básicos de elasticidad y resistencia, y así desarrollar un entendimiento básico de porqué la resistencia real de un componente cerámico se encuentra lejos de su resistencia teórica.

4.1 Elasticidad

Cuando una carga es aplicada a un material, ocurre una deformación en el mismo debido a un cambio pequeño en sus espacios atómicos. La carga es definida en términos de esfuerzo (σ), que tiene unidades de MPa. La deformación es definida por (ϵ) que tiene unidades de cm.

La cantidad y el tipo de deformación dependen de la resistencia del enlace atómico del material, el esfuerzo y la temperatura. Hasta cierto límite de esfuerzo aplicado a un material la deformación puede ser reversible, es decir que cuando el esfuerzo es removido, el espaciamiento interatómico regresa a su estado original y así la deformación desaparece. A esto se le conoce como deformación elástica, así se tiene que el esfuerzo y la deformación están relacionados por una constante de proporcionalidad simple. Para esfuerzos tensiles se tiene que:

$$\sigma = E\epsilon \quad (10)$$

A la constante de proporcionalidad E se le llama módulo de elasticidad o módulo de Young.

Para esfuerzos de corte se tiene que:

$$\tau = G\gamma \quad (11)$$

Donde: τ es el esfuerzo de corte, γ es la deformación de corte y G la constante de proporcionalidad, referido como el modulo de corte o modulo de rigidez.

A temperaturas ambiente e intermedias y para cargas aplicadas por periodos de tiempo cortos, la mayoría de los cerámicos se comportan elásticamente sin ninguna deformación plástica hasta la fractura como se ilustra en la Figura 15a. A esto se le conoce como fractura frágil y es una de las características más críticas de un cerámico que debe ser considerada en su diseño para aplicaciones estructurales.

Los metales tienen cierto comportamiento elástico hasta cierto esfuerzo y raras veces se fracturan de una manera frágil similar a los cerámicos, es decir la mayoría de los metales se deforma de una manera dúctil en la medida que el esfuerzo se incrementa, a esto se le llama deformación plástica y no es reversible. Algunos metales, como el aluminio, tienen una ligera transición de la deformación elástica a la deformación plástica como se muestra en la Figura 15b. Otros, como los aceros al bajo carbono presentan discontinuidades en sus planos de deformación. A esto se le llama el punto de cedencia y se ilustra en la Figura 15c.

No todos los cerámicos se comportan de un modo frágil y no todos los metales se comportan de un modo dúctil. La mayoría de los cerámicos tienen cierta plasticidad a elevadas temperaturas. Incluso a temperatura ambiente cerámicos tales como el LiF, NaCl y MgO tienen cierta deformación plástica, especialmente bajo cargas constantes. Todos estos cerámicos tienen la estructura de la roca de sal que tiene una simetría cúbica y por lo tanto tienen muchos sistemas de deslizamiento disponibles para que ocurra la deformación plástica por medio del movimiento de las dislocaciones.

Los metales puros presentan un alto grado de comportamiento dúctil. Pero la adición de elementos de aleación reduce su ductilidad al punto de que algunos metales son frágiles a temperatura ambiente. El hierro colado es un buen ejemplo. Los intermetales también presentan muy poca ductilidad.

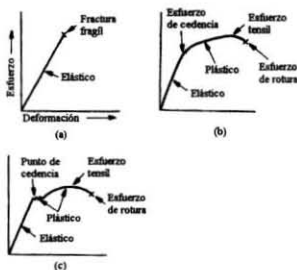


Figura 15. Tipos de comportamiento esfuerzo-deformación. (a) Fractura frágil, típica de los cerámicos. (b) Deformación plástica sin punto de cedencia establecido. (c) Deformación plástica con punto de cedencia.

4.1.1 Módulo de elasticidad

Como se muestra en la ecuación 10, el módulo de elasticidad E es la constante de proporcionalidad entre el esfuerzo elástico y la deformación elástica y puede ser considerado de una manera simple como el esfuerzo requerido para producir una deformación elástica unitaria.

Considerando a E sobre el nivel atómico bajo condiciones de esfuerzo tensil que tiende a separar el material, éste puede ser reconocido como el incremento necesario de carga, para que ocurran incrementos en el espaciamiento interatómico. Los cerámicos con enlace covalente tienen altos valores de E . Valores típicos de algunos materiales cerámicos, metálicos y orgánicos son dados en la Tabla 7.

Tabla. 7. Valores típicos del módulo de elasticidad a temperatura ambiente de diferentes materiales ingenieriles.

Material	Módulo de Young (GPa)
Caucho	0.0035 – 3.5
Nylon	2.8
Polimetil metacrilato	3.5
Urea – formaldehido	10.4
Grafito	6.9
Concreto	13.8
NaCl	44.2
Aleaciones de Al	69
SiO ₂	69
ZrO ₂	138
Mullita	145
UO ₂	173
Hierro	197
MgO	207
Aleaciones base Ni	210
Espinela (MgAl ₂ O ₄)	284
Si ₃ N ₄	304
BeO	311
Al ₂ O ₃	380
SiC	414
TiC	462
Diamante	1035



2896332

La resistencia del enlace y por lo tanto E también varían en las diferentes direcciones cristalográficas. Esta anisotropía debe ser considerada cuando se trabaje con los diferentes materiales policristalinos. La mayoría de los cerámicos están constituidos por muchos cristales en orientaciones al azar. Estos cerámicos policristalinos tienen un módulo elástico uniforme en todas sus direcciones, que es igual al promedio del módulo en las diferentes direcciones cristalográficas. Los valores reportados del módulo elástico de los materiales cerámicos son referidos, la mayoría de las veces, a valores de materiales policristalinos.

La Figura 16 muestra el efecto de la temperatura sobre el módulo elástico de varios cerámicos. En cada caso E disminuye ligeramente en la medida que la temperatura aumenta. Esto es debido a que el espaciamiento interatómico se incrementa y por lo tanto se necesita una menor fuerza para obtener una mayor separación.

Muchos materiales que pueden ser encontrados por un ingeniero están constituidos por varios elementos o varias fases (materiales compuestos) y entonces el módulo elástico será intermedio entre los módulos de esas fases constituyentes. En los casos en donde el módulo de elasticidad no éste disponible, este se puede estimar usando la regla de las mezclas:

$$E = E_a V_a + E_b V_b + \dots \quad (12)$$

Donde E_a y E_b son los módulos elásticos de los constituyentes, V_a y V_b son las fracciones volumétricas de éstos y E es el módulo elástico estimado de la mezcla. Esta es una forma simple de estimar el módulo de Young y debe quedar claro que solo es una aproximación burda del mismo y se debe obtener un valor experimental para tener una mayor certeza de su valor. La porosidad también afecta el valor de E, haciendo que éste disminuya con los incrementos de la misma.

4.1.2 Medición del módulo elástico

Un método para estimar el módulo elástico está basado en la medición de la frecuencia de resonancia del material, el cálculo de E se da por medio de la ecuación:

$$E = C M f^2 \quad (13)$$

Donde C es una constante que depende del tamaño y forma del espécimen y de la relación de Poisson, M es la masa del espécimen y f es la frecuencia del modo de vibración transversal. E también se puede estimar usando los modos de vibración longitudinal y de torsión, pero entonces las ecuaciones serán diferentes. Estas ecuaciones y tablas que dan los valores de C se pueden encontrar en la norma ASTM – C747. Esta técnica de evolución de E se puede emplear de manera confiable sobre un intervalo muy amplio de temperaturas y para diferentes direcciones cristalográficas de cristales simples así como para dar un promedio del módulo elástico de materiales policristalinos.

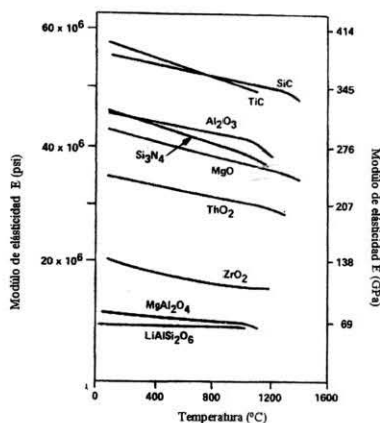


Figura 16. Efecto de la temperatura sobre el módulo elástico.

4.2 Resistencia mecánica

El término resistencia mecánica es un tanto ambiguo tanto para los metales como para los cerámicos, por lo que deben usarse diferentes términos para expresar: resistencia a la cedencia, resistencia tensil, resistencia a la compresión, resistencia a la flexión, última resistencia, resistencia a la fractura y resistencia teórica. En las sesiones siguientes se discuten los tipos de resistencia y se trata de proveer al lector un entendimiento de la resistencia de los cerámicos y de los criterios que se deben considerar cuando se selecciona un material cerámico para aplicaciones estructurales.

4.2.1 Resistencia teórica

La resistencia teórica puede ser definida como la resistencia tensil requerida para romper los enlaces atómicos y separar la estructura. La ecuación (14) ha sido derivada para estimar la resistencia teórica bajo carga tensil, donde σ_{Th} es la resistencia teórica, E es el módulo de elasticidad, a_0 es el espaciamiento interatómico y γ es la energía superficial de fractura. La resistencia teórica de los cerámicos se encuentra típicamente en el intervalo de 1/10 a 1/5 de su módulo elástico.

$$\sigma_{Th} = (E\gamma / a_0)^{1/2} \quad (14)$$

La alúmina por ejemplo, tiene un módulo elástico de 380 GPa y puede tener entonces una resistencia teórica en el intervalo de 38 a 76 GPa. Sin embargo, la resistencia teórica de un cerámico no se alcanza. Esto se debe a la presencia de defectos que surgen en el mismo durante su fabricación, que provocan la concentración de esfuerzos y fracturan el material a cargas muy por debajo de su resistencia teórica.

4.2.2 Efecto del tamaño de defecto

La presencia de defectos tales como grietas, poros o inclusiones en un material cerámico provoca una concentración de esfuerzos en el mismo. Inglis demostró que la concentración de esfuerzos del tipo de una grieta elíptica es un material no dúctil es:

$$\sigma_m / \sigma_a = (2c/\rho)^{1/2} \quad (15)$$

Donde: σ_m es el máximo esfuerzo en la punta de la grieta, σ_a es el esfuerzo aplicado, $2c$ es la longitud del eje mayor de la grieta y ρ es el radio de la punta de la grieta.

Para tener una idea del efecto de las grietas en la concentración de esfuerzos, se puede considerar un grieta cuyo radio en su punta es aproximadamente igual al espaciado interatómico a_0 ($\sim 2 \mu\text{m}$) y utilizar algún valor reciente de tamaño de grieta de determinado material. Por ejemplo para el Si_3N_4 se ha medido que la fractura ocurre a 150 MPa. Cuando se tienen grietas de tamaño $c = 170 \mu\text{m}$. Sustituyendo este valor en la ecuación 15 el factor de concentración de esfuerzos es de 1840 MPa. En donde resulta claro que aun con tamaños de grieta tan pequeños en los cerámicos la concentración de esfuerzos resulta extremadamente crítica.

Griffith propuso la ecuación (16) para relacionar el esfuerzo a la fractura con las propiedades del material y con el tamaño de la grieta, donde σ_f es el esfuerzo a la fractura, E es el módulo elástico, γ es la energía de fractura, c el tamaño del defecto y A es una constante que depende de las geometrías del espécimen y del defecto.

$$\sigma_f = A (E\gamma / c)^{1/2} \quad (16)$$

Los efectos de defectos en tres dimensiones tales como poros e inclusiones no han sido analizados tan rigurosamente. Sin embargo, es evidente que la severidad en la reducción de la resistencia es afectada por una combinación de factores tales como:

1. La forma del poro
2. la presencia de grietas o límites de grano adyacentes al poro
3. La distancia entre los poros y entre un poro y la superficie
4. El tamaño y la forma de una inclusión
5. La diferencia en módulo elástico y los coeficientes de expansión térmica entre las inclusiones y la matriz.

Dichos factores se discuten brevemente en los párrafos siguientes.

Forma del poro.- Un poro esférico teóricamente puede tener un efecto menor en la concentración de esfuerzos que una grieta con punta aguda. Sin embargo, los poros en los cerámicos no son perfectamente esféricos. La gran mayoría de ellos presentan formas muy irregulares.

Combinación de poros y grietas.- La más simple y común combinación entre un poro y una grieta implica la intersección del poro con los límites de grano del material. Si el poro es mucho mayor que el tamaño de grano del material, los extremos del poro son una buena aproximación del tamaño de defecto crítico para que ocurra la falla. Si el tamaño del poro es similar al de los granos, el efecto de las grietas a lo largo de los límites de grano predomina y entonces el tamaño de grieta crítica será mayor que el tamaño del poro.

Poros internos.- El efecto en la resistencia de un poro interno depende de la forma del poro y de la posición del poro con respecto a la superficie, el puente (material entre el poro y la superficie) que separa al poro de la superficie puede romperse en un momento dado si éste es muy pequeño y entonces aparecerá una grieta crítica que tenga el tamaño del poro más el del puente. En este caso, la resistencia medida será mucho menor que la predicha por considerar sólo el tamaño del poro que si se considerara al poro intersectándose con la superficie.

Agrupamiento de poros.- Si muchos poros se localizan cerca unos de otros, el material que se encuentra entre ellos se puede agrietar de manera tal que una a los poros y así se tengan defectos de gran tamaño que se traducirán en una mucha menor resistencia del material.

Inclusiones.- Las inclusiones se dan típicamente en los materiales cerámicos debido a su contaminación durante el procesamiento. El grado de reducción en la resistencia que provoca una inclusión depende de las propiedades térmicas y elásticas de ésta comparadas con las de la matriz. Diferencias en la expansión térmica pueden resultar en grietas que se forman de manera adyacente a la inclusión durante el enfriamiento después de la temperatura de fabricación. Las diferencias en el módulo de Young pueden resultar en el agrietamiento del material cuando un esfuerzo es aplicado en éste. El peor decremento en la resistencia de un material ocurre cuando se tienen bajos coeficientes de expansión térmica y bajos módulos de elasticidad en la inclusión comparados con los del material de la matriz. En este caso, el tamaño efectivo de grieta es mayor que la inclusión visible. Y es equivalente al tamaño de la inclusión más la longitud de grietas adyacentes. Inclusiones con altos coeficientes de expansión o altos valores del módulo elástico tienen un menor efecto en la resistencia del material, estas condiciones producen grietas radiales y el efecto del tamaño del defecto es proporcional al tamaño de la inclusión.

4.2.3 Mediciones de la resistencia

Resistencia tensil.- La resistencia puede medirse de diferentes maneras como se ilustra en la Figura 17. El ensayo de resistencia a la tensión (tensil) es el más típicamente usado en los metales. Aquí un espécimen del metal es atornillado a una máquina universal que aplicará una carga a una determinada velocidad sobre el material y así se tendrá información como la resistencia de éste, su punto de cedencia, resistencia de fractura y elongación (deformación). La resistencia tensil es definida como la carga máxima p (el esfuerzo de fractura para un cerámico) dividida por el área de la sección transversal de la muestra.

A los cerámicos normalmente no se les caracteriza por medio del ensayo tensil, debido al alto costo de fabricación de la muestra y al requerimiento de una extremada buena alineación del tren de carga durante el ensayo. Cualquier desalineamiento de éste provoca pandeamientos y una concentración de esfuerzos en las grietas de la superficie, que resulta en una incertidumbre de la resistencia tensil medida. Para asegurar que la resistencia a la tensión es adecuada en los cerámicos, se utilizan galgas de deformación mismas que determinan la cantidad de pandeamiento y de esta forma se puede llevar a cabo un análisis para conocer la distribución de esfuerzos en la muestra de ensayo.

La resistencia a la tensión se puede también medir mediante la aplicación de una carga hidrostática dentro de una pared de una muestra con forma de cilindro hueco (Fig. 17b). Este ensayo se ha utilizado para medir la resistencia de un material a temperatura ambiente pero no se ha podido implementar para ensayos a elevadas temperaturas, ya que conseguir una adecuada presurización del fluido a elevada temperatura es difícil. Otra limitación de este ensayo es la probabilidad de que la fractura ocurra en grietas formadas en las esquinas del cilindro hueco. Ya que es difícil de maquinar estas esquinas sin que se generen grietas.

Otro método para medir la resistencia tensil de un cerámico es conocido como el ensayo tetha. La configuración de éste se muestra en la Fig. 17c. La aplicación de una carga de compresión a los dos arcos produce un esfuerzo uniaxial tensil en la barra central. Muy pocos ensayos se llevan a cabo a través de este método debido a la gran dificultad para maquinar la muestra.

Resistencia a la compresión.- La resistencia a la compresión es la resistencia al aplastamiento de un material, como se muestra en la figura. 17f y g. Este ensayo se usa muy poco en metales pero es muy común en los cerámicos, especialmente en aquellos que deben soportar cargas estructurales, tales como los ladrillos refractarios o los ladrillos para la construcción. La resistencia a la compresión de un cerámico es usualmente mucho mayor que su resistencia tensil de manera tal que es benéfico diseñar un componente cerámico con la idea de que éste soporta cargas pesadas en compresión mejor que en tensión. Incluso en algunas aplicaciones el material cerámico es preesforzado en compresión para incrementar su resistencia a las cargas tensiles a las que se someterá cuando éste en servicio. Aquí los esfuerzos residuales generados durante la compresión deberán ser superados primero por los esfuerzos de tensión antes que un esfuerzo adicional de tensión pueda fracturar el cerámico. El concreto preesforzado con barras de acero es un buen ejemplo de esto. Los lentes de seguridad es otro ejemplo.

Los factores siguientes probablemente contribuyan a la reducción de la resistencia a la compresión medida bajo la idea de la existencia de esfuerzos de cedencia micro plásticos en el material; defectos en el cerámico, tales como: grietas, poros e impurezas; anisotropía en la expansión elástica y térmica; desalineamiento durante el ensayo. El tamaño de grano también tiene un efecto importante. En general, la resistencia a la compresión se incrementa en la medida que el tamaño de grano es menor.

Resistencia a la flexión.- La resistencia de un material cerámico generalmente se caracteriza por medio del ensayo de flexión, como se ilustra en las figuras 17d y 17e. La forma del espécimen puede ser circular, cuadrada o rectangular. Este tipo de muestras es mucho más sencillo y económico de fabricar que las necesarias en un ensayo de tensión.

El ensayo a la flexión se lleva a cabo en el mismo tipo de máquina universal empleada para los ensayos de tensión y compresión. Como se observa en las figuras 17d y 17e la muestra está soportada por un material en sus extremos y la carga se aplica ya sea en el centro para el ensayo en 3 puntos o en dos posiciones a las orillas para el ensayo de flexión en 4 puntos. La resistencia a la flexión se define como el esfuerzo máximo de tensión para que ocurra la fractura en el material y normalmente se le conoce como el módulo de ruptura (MDR) o (MOR) por sus siglas en inglés (modulus of rupture).

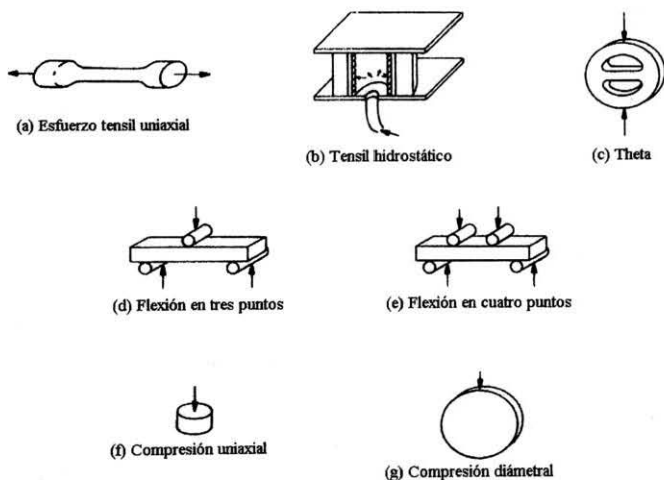


Figura 17. Esquemas de los diferentes ensayos de resistencia

4.2.4 Medición del módulo de ruptura

El modulo de ruptura (MDR) se puede medir por flexión en tres puntos en una maquina de ensayos universales Instron. En la maquina Instron se mide la carga a la ruptura empleando probetas del tipo mostrado en la Figura 18. El MDR se calcula con la siguiente formula:

$$\text{MDR} = 3 P L / 2 b d^2 \quad (17)$$

Donde:

P = Carga de falla

L = Distancia entre puntos

b = Ancho de la barra

d = Espesor de la barra

Las probetas para estos ensayos se cortan con disco de diamante de las muestras obtenidas después de sinterizar. La cara del ensayo se pule a espejo. Las esquinas de las probetas se biselan a 45° para eliminar las concentraciones de esfuerzos. Normalmente las probetas se tratan térmicamente en un horno a 1000°C por 1 h, con la idea de relevar los esfuerzos provocados durante el maquinado de las mismas.

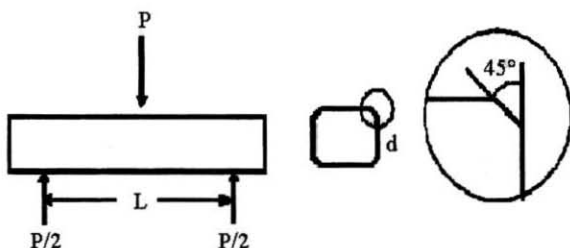


Figura 18. Esquema de la probeta utilizada en la prueba de flexión en tres puntos para determinar el MDR.

En resumen el valor de resistencia observado en un material depende del tipo de ensayo en que se haya medido. Más específicamente, éste depende simultáneamente de la distribución y tamaño de defectos en el material y de la distribución de esfuerzos en la muestra de ensayo. En la medida que la uniformidad de defectos en un material sea mayor entonces los valores medidos de resistencia por flexión y tensión serán más similares, como es el caso de la mayoría de los metales. Para la mayoría de los materiales cerámicos la resistencia aparente disminuirá cuando ésta se mide en flexión (3 o 4 puntos) comparada con la de tensión. Asimismo en la medida que el espécimen sea mayor la resistencia también disminuirá.

4.2.5 Datos de resistencia para materiales cerámicos

En la Tabla 8 se presenta una serie de datos de resistencia para diferentes materiales cerámicos, el propósito de esta tabla es dar al lector una información general de las resistencias típicas medidas en diferentes tipos de materiales cerámicos. Estos datos son adecuados para hacer una selección inicial del material para cierta aplicación, pero no son suficientes y habrá que hacer mayores consideraciones cuando se requiera escoger un material cerámico para cierta aplicación específica. Para entender los datos adecuadamente, se debe conocer la cantidad de porosidad en el material, el tamaño de la muestra para el ensayo y la geometría del ensayo. Para muchas aplicaciones la resistencia a alta temperatura es más importante que la resistencia a temperatura ambiente. La resistencia de casi todos los cerámicos decrece en la medida que la temperatura aumenta.

Debería esperarse que la resistencia de un material decrezca con la temperatura en proporción al decremento en su módulo elástico. Esto aparentemente ocurre en la mayoría de los cerámicos a temperaturas intermedias. Pero a temperaturas mayores, la velocidad del decremento en la resistencia es mayor, generalmente debido a efectos no elásticos. Por ejemplo, la mayoría de los cerámicos tienen composiciones químicas secundarias que se concentran en los límites de grano, y que se reblandecen a alta temperatura lo que hace que disminuya la resistencia del material más rápidamente.

Tabla 8. Valores típicos de resistencia a temperatura ambiente para diferentes materiales cerámicos.

Material	MDR (MPa)	Tensión (MPa)
Zafiro (Cristal simple Al_2O_3)	620	---
Al_2O_3 (0 - 2 % porosidad)	350 - 380	200 - 310
Al_2O_3 sinterizada (< 5 % porosidad)	200 - 350	---
Porcelana (90 - 95 % Al_2O_3)	275 - 350	172 - 240
BeO sinterizado (3.5 % porosidad)	172 - 275	90 - 133
MgO sinterizado (< 5 % porosidad)	100	---
ZrO ₂ sinterizada, estabilizada (< 5 % porosidad)	138 - 240	138
Mullita sinterizada (< 5 % porosidad)	175	100
Espinela sinterizada (< 5 % porosidad)	83 - 220	---
Si_3N_4 prensado isostáticamente en caliente (< 1 % porosidad)	620 - 965	350 - 580
Si_3N_4 sinterizado (~ 5 % porosidad)	414 - 580	---

Si ₃ N ₄ reacción de enlace (15 – 20% porosidad)	200 - 350	100 – 200
SiC prensado isostáticamente en caliente (< 1 % porosidad)	621 - 825	---
SiC sinterizado (~ 2 % porosidad)	450 - 520	---
SiC sinterización-reacción (10 – 15% libre de Si)	240 - 450	---
SiC reacción de enlace (~ 20 % porosidad)	14	---
SiO ₂ fundida	110	69
Vidrio pyrex	69	---
Vidrio cerámico	245	---
Vidrio cerámico maquinable	100	---
BN prensado en caliente (< 5 % porosidad)	48 - 100	---
B ₄ C prensado en caliente (< 5 % porosidad)	310 - 350	---
TiC prensado en caliente (< 2 % porosidad)	275 - 450	240 –275
WC sinterizado (2 % porosidad)	790 - 825	---
Porcelana mullita	69	---
Esteatita porcelana	138	---
Ladrillo de arcilla requemado	5.2	---
Ladrillo de magnesita	28	---
Ladrillo aislante (80 – 85 % porosidad)	0.28	---
Ladrillo aislante (75 % porosidad)	1.4	---
Ladrillo aislante (60 % porosidad)	2	---
Grafito	28	12

4.3 Tenacidad a la fractura

Las discusiones que se han hecho hasta ahora han considerado a la resistencia y a la fractura en términos de un tamaño de defecto crítico. Una alternativa sería considerar a la fractura en términos de la superficie de desplazamiento de la grieta y de los esfuerzos en la punta de la grieta. Si la carga es perpendicular a la grieta, como se da comúnmente en el caso de los ensayos de flexión y tensiles el desplazamiento es referido como de modo I y se representa por K_I . Este también es conocido como el modo de apertura y es el modo que

opera más frecuentemente en los materiales cerámicos. De manera similar, a la carga de corte se le llama como modo II y modo III y se representa por K_{II} y K_{III} respectivamente. La dirección de la carga aplicada para los tres modos se ilustra en la Figura 19.

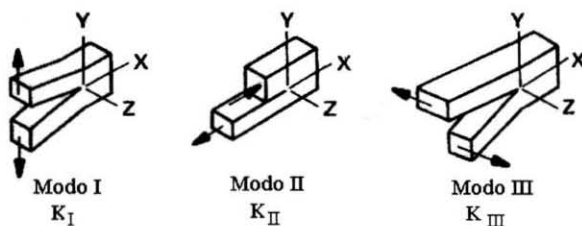


Figura 19. Notaciones para el factor de intensidad de esfuerzos en varias formas de desplazamiento.

En la actualidad se tiene una gran cantidad de datos experimentales para diferentes materiales que se han obtenido a partir del factor crítico de intensidad de esfuerzos K_{IC} . Este factor crítico de intensidad de esfuerzos se da cuando la grieta se propaga en el material hasta su fractura. También se le conoce como tenacidad a la fractura y es considerado como una propiedad básica del material. A mayor tenacidad a la fractura del material más difícil es que la grieta se inicie y se propague en éste.

El factor de intensidad de esfuerzos del modo I está relacionado con otros parámetros por medio de las ecuaciones siguientes:

Para deformación plana,

$$K_I = (2\gamma E / 1 - \nu^2)^{1/2} \quad (18)$$

Para esfuerzo plano,

$$K_I = (2\gamma E)^{1/2} \quad (19)$$

Y para esfuerzo σ_a aplicado y longitud de grieta $2c$,

$$K_I = \sigma_a Yc^{1/2} \quad (20)$$

Donde γ es la energía de fractura, E es el módulo elástico, ν es la relación de Poisson y Y es un término adimensional determinado por la configuración de la grieta y la geometría de la carga.

El factor de intensidad de esfuerzos en modo I puede medirse a través del método de fractura por indentación en donde se hace un ensayo de dureza del material, este método se describe a continuación.

La medición de dureza se realiza usando un durómetro Vickers. Antes de la indentación, las muestras se pulen a espejo y se tratan térmicamente a 1000°C durante 1 h para relevar esfuerzos residuales. El método de fractura por indentación consiste en relacionar las longitudes de las grietas mostradas en la Figura 20, que crecen de las esquinas de la indentación Vickers, con la tenacidad del material. Aunque, existen muchas correlaciones empleadas para realizar el cálculo de la tenacidad a la fractura aquí se mencionan solo dos:

(a) La propuesta por Evans, que es una relación determinada empíricamente y está dada por:

$$K_{IC} = 0.16 (c/a)^{-1.5} (H\sqrt{a}) \quad (21)$$

(b) La propuesta por Niihara, que se trata de una expresión determinada experimentalmente dada por:

$$K_{IC} = 0.0298H\sqrt{a}(E/H)^{1/2}(c/a)^{-1.38} . \quad (22)$$

Además:

$$H = 1.8P/a^2 \quad (23)$$

Donde:

K_{IC} = Factor crítico de intensidad de esfuerzos en modo de carga I.

H = Dureza Vickers (GPa)

E = Módulo de elasticidad del material (GPa)

c = Longitud media de las grietas obtenidas de las puntas de la huella Vickers(μm)

a = Longitud media de la mitad de la diagonal de la huella Vickers(μm)

P = Carga de prueba en un durómetro Vickers (MPa)

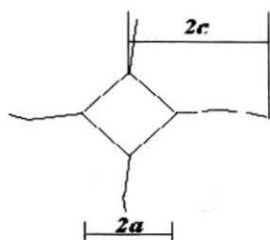


Figura 20. Huella de indentación Vickers.

Procesamiento de Polvos

La naturaleza de las materias primas tiene un efecto importante en las propiedades finales de los componentes cerámicos. La pureza, distribución de tamaños de partículas, reactividad, polimorfismo, disponibilidad y costo deben ser consideradas y controladas con mucho cuidado durante el procesamiento de materiales cerámicos. En este capítulo se discuten los tipos de materias primas y algunas de las consideraciones más importantes que se deben tener para su acondicionamiento con lo que se optimicen al máximo las diferentes etapas del procesamiento.

5.1 Materias Primas

Los cerámicos han sido fabricados durante siglos. Los primeros artículos cerámicos estaban hechos a base de materias primas naturales. Las civilizaciones antiguas encontraron que las arcillas minerales adquirirían cierta plasticidad cuando se les agregaba agua con lo cual podían ser moldeadas en diferentes formas. Esta forma podía ser secada al sol y endurecida al fuego. La palabra "cerámico" viene de la palabra griega "keramos" una traducción burda sería "material quemado". Ya que un material cerámico debe ser expuesto a una fuente de calor para que desarrolle al máximo sus diferentes propiedades. Muchas de las materias primas utilizadas por las civilizaciones antiguas continúan usándose en la actualidad y constituyen una parte importante de la industria de los cerámicos. A estos productos se les conoce como "cerámicos tradicionales".

Los cerámicos tradicionales están hechos a base de silicatos, con ellos se fabrican principalmente: vidrios, arcillas, cementos, refractarios, tabiques, loza, azulejos, pisos, etc. Normalmente los productos aquí fabricados presentan muchas impurezas y son muy porosos, por lo mismo sus propiedades en general son muy pobres.

Durante los pasados 50 años los científicos y los ingenieros han adquirido un mejor entendimiento de los materiales cerámicos, en cuanto a su procesamiento y su comportamiento y han encontrado que pueden modificar la naturaleza de algunos minerales para obtener nuevas composiciones y materiales con propiedades únicas. A estos materiales refinados se les refiere frecuentemente como cerámicos modernos. Normalmente presentan un buen control de su composición y estructura y han sido fabricados para cumplir con un número de aplicaciones muy grande. Los cerámicos modernos incluyen a los óxidos cerámicos (Al_2O_3 , ZrO_2 , BeO , MgO , etc.), los cerámicos magnéticos ($PbFe_{12}O_{19}$, $ZnFe_2O_4$, etc.), los cerámicos ferroeléctricos ($BaTiO_3$), combustibles cerámicos (UN , UO_2) y los nitruros, boruros y carburos (AlN , Si_3N_4 , TiB_2 , SiC , B_4C).

Los productos aquí fabricados dependiendo del uso pueden ser muy densos, de microestructura fina, puros, etc. Los usos que se les pueden dar son un sinnúmero, por ejemplo se tienen materiales estructurales (propiedades mecánicas), electrónicos (propiedades físicas), ópticos (propiedades ópticas), químicos (propiedades químicas y fisicoquímicas), energéticos, biomédicos y muchos más.

5.2 Tamaño del polvo

El tamaño y la distribución de tamaños de partícula es importante en el procesamiento de los materiales cerámicos modernos o avanzados como también se les conoce, dependiendo de la técnica de consolidación o de formado empleada para su fabricación. En la mayoría de las ocasiones, el objetivo de la etapa de consolidación es alcanzar el máximo empaquetamiento de partículas y una uniformidad en el mismo, de manera que se tenga un mínimo encogimiento y disminución de porosidad que resultan de la densificación. Un tamaño único de partículas no produce un buen empaquetamiento. El mayor empaquetamiento que se alcanza al manejar partículas de un solo tamaño, resulta en un 30% de espacios abiertos entre las mismas. Si se agregan partículas de tamaños equivalentes a los espacios mayores, el contenido de espacios vacíos se reduce a un 26%. Agregando un tercer tamaño de partículas el espacio vacío se reduce a 23%. Por lo tanto, para alcanzar el máximo empaquetamiento de partículas, es recomendable una distribución de tamaños en las mismas.

Un control óptimo de la distribución de tamaños es requerido también para obtener una mayor reproducibilidad en la resistencia del material fabricado. Como ya se vio en el capítulo anterior la resistencia está controlada por los defectos en el material. Una distribución de tamaños en donde algunas partículas sean mucho mayores que otras se puede convertir en el defecto crítico que limita la resistencia del componente final. De manera similar, un espacio vacío muy grande que resulte de una distribución heterogénea de tamaños de partícula o de partículas de tamaños muy similares, no puede ser eliminado durante la sinterización y entonces se puede convertir en el defecto que limite la resistencia del material.

Tamaños de partículas pequeñas son requeridos si el objetivo primario del cerámico a fabricar es que éste presente una buena resistencia mecánica. Sin embargo, existen muchas aplicaciones en donde la resistencia mecánica no es el criterio más importante. Los refractarios son un buen ejemplo. La mayoría de los refractarios contienen partículas grandes y alta porosidad de manera tal que éstos puedan alcanzar sus máximas propiedades.

Las materias primas normalmente no se encuentran disponibles con una distribución de tamaños óptima. Por lo que se debe procesar para obtener en ellas el tamaño y distribución deseado. Para ello algunas de las técnicas siguientes son usadas:

Cribado	Clasificación por aire	Elutriación
Molienda de bolas	Molienda en atricionador	Molienda vibratoria
Precipitación	Láser	Plasma

En los párrafos siguientes se describen brevemente algunas de estas técnicas y se discuten sus limitaciones, al mismo tiempo que se indica cómo estas limitaciones pueden alterar las propiedades del material.

Cribado.- Este es un método sencillo para medir el tamaño de partícula. El polvo es colocado dentro de un arreglo de cribas con diferentes tamaños de abertura y colocados de mayor a menor abertura. Una vez hecho esto, se hacen vibrar las cribas de manera tal que por gravedad el polvo vaya cayendo (pasando por las aberturas) y reteniéndose en donde la abertura de la criba se lo impida por que su tamaño es mayor a esta. Al final se pesa la cantidad de polvo retenida en cada criba y se hace una estimación porcentual del mismo, para así obtener la distribución de tamaños.

Los tamaños de las cribas están de acuerdo al número de aberturas que esta tenga por pulgada lineal y se refiere como numero de malla. Una criba de malla 16, indica que hay 16 espacios abiertos iguales por pulgada lineal; una malla 325 tiene entonces 325 aberturas por pulgada lineal.

Clasificación por aire.- Este dispositivo es usado para separar fracciones gruesas y finas de polvos secos. Un esquema de un separador de aire se presenta en la Figura 21. La separación se lleva a cabo por el control de una fuerza horizontal centrífuga y corrientes de aire verticales dentro del clasificador. Las partículas entran al equipo a lo largo de la línea central y son aceleradas centrífugamente hacia afuera. Debido a que las partículas gruesas se mueven radialmente alejándose del centro caen dentro de una zona de separación, entonces pierden velocidad y caen dentro de un cono colector. Las partículas finas son llevadas hacia afuera por las corrientes de aire a través de un selector de tamaños finos.

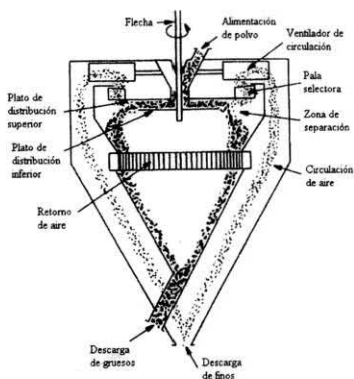


Figura 21. Esquema de un clasificador de aire, mostrando la separación de partículas finas y gruesas.

5.2.1 Molienda de bolas

La distribución de tamaños normalmente no puede ser obtenida simplemente mediante el cribado o la clasificación de la materia prima, por lo que normalmente es requerida una reducción de tamaños. La molienda de bolas es una de las formas de reducción de tamaño mas ampliamente utilizadas. La molienda de bolas consiste en colocar los polvos a moler dentro de un contenedor cilíndrico, dentro del cual hay medios de molienda (bolas, cilindros o barras) y se hace rotar al cilindro sobre unos ejes horizontales de manera tal, que los medios de molienda caen en forma de cascada triturando de esta manera el polvo que se colocó dentro del molino. La velocidad del molino está determinada por el tamaño relativo de éste, la gravedad específica y la dureza del polvo y de los elementos de molienda. Los siguientes elementos son usados comúnmente como medios de molienda: WC, acero, ZrO_2 , Al_2O_3 y SiO_2 .

La contaminación es un problema que se da durante la molienda, ya que mientras el tamaño de partícula está decreciendo, hay también un desgaste de los elementos de molienda y de las paredes del molino. La contaminación puede ser controlada haciendo una selección cuidadosa de los elementos de molienda y del recubrimiento de las paredes del molino. El poliuretano y diferentes tipos de caucho son excelentes recubrimientos que resisten el desgaste y se pueden utilizar de manera satisfactoria tanto en moliendas húmedas como en seco. Elementos de molienda muy duros también pueden reducir la contaminación ya que ellos se desgastan más lentamente. El WC es bueno en muchos casos ya que su alta dureza reduce el desgaste y su alto peso específico ayuda a minimizar los tiempos de molienda. Otra posibilidad es usar elementos de molienda de acero y luego eliminar la contaminación del polvo por medio de una lixiviación con ácidos. A través de la molienda de bolas se puede alcanzar una buena distribución de tamaños en los polvos, y se logra tener tamaños de partículas menores a $5\mu m$.

Además mediante la molienda aquí descrita se puede obtener una buena distribución de tamaños de partícula en el polvo también, se puede conseguir la producción de un polvo muy activo el cual facilitará la densificación en pasos posteriores. En algunos casos esto es conseguido porque se produce una superficie muy activa y en otros casos por que se alcanza un incremento grande en la energía de deformación de la partícula.

5.2.2 Molienda en atricionador

La Figura 22 muestra un esquema de un molino atricionador. Éste es similar al molino de bolas ya que es un cilindro que se encuentra lleno con elementos de molienda, pero la diferencia aquí estriba en que el molino no es el que rota de manera tal que los medios de molienda se hacen girar por medio de una barra vertical con brazos en los lados. Diferentes investigadores han reportado que la molienda es mucho más rápida y efectiva que en un molino de bolas, ya que se alcanzan tamaños de partículas mas pequeños en menores tiempos y por lo tanto la contaminación disminuye. Por otro lado, la molienda se puede llevar a cabo en húmedo, en seco y con una atmósfera controlada ya sea inerte, reductora, oxidante e incluso al vacío.

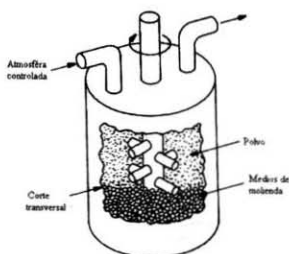


Figura 22. Esquema de un molino atricionador.

5.2.3 Molienda vibratoria

La molienda vibratoria es substancialmente diferente de la molienda de bolas o en atricionador. Aquí la energía para la conminución de las partículas se da a través de vibraciones o agitaciones mecánicas. El polvo es colocado en una cámara estacionaria, junto con los medios de molienda y un líquido. Entonces se arranca el molino originándose una vibración a través de la cámara hacia el polvo y a los medios de molienda. Esto resulta en dos tipos de movimiento. El primero, causa una cascada o acción de mezcla de todo lo que hay dentro de la cámara. El segundo causa impactos locales y la fractura del polvo ubicado entre los medios de molienda.

En la Tabla 9. Se presentan algunos de los métodos más comunes de medición de tamaños de partícula y el intervalo de operación de cada uno de estos.

Tabla 9. Métodos de medición de tamaño de partícula.

Método	Tamaño de partícula (μm)
Cribado	> 45
Microscopía con luz blanca	100 a 0.25
Microscopía con luz ultravioleta	1 a 0.11
Ultramicroscopía (microscopio electrónico)	1 a 0.004
Absorción de gases	20 a 0.002
Sedimentación (gravedad)	10 a 0.050
Permeabilidad	100 a 0.5
Difusión	100 a 0.001
Rayos - X	0.01 a 0.001
Turbidimetría	50 a?

5.3 Preconsolidación

La importancia de que el polvo reúna un tamaño determinado ya se mencionó que es para que el producto final presente sus máximas propiedades. Sin embargo, también el tamaño del polvo es importante para la etapa de compactación a través de la cual se puede adquirir la forma final deseada. Para que el producto final presente propiedades uniformes, el polvo usualmente requiere de un tratamiento especial antes de su compactación.

Los pasos de preconsolidación son esenciales para minimizar defectos muy severos que pueden ocurrir durante la fabricación. Por ejemplo, un polvo que no fluye libremente puede provocar una mala distribución del mismo dentro del dado y una distorsión de éste o por otro lado puede resultar en una variación de densidad en el producto final. De manera similar, un control impropio de la viscosidad de una solución de colada puede resultar en un llenado incompleto del molde o en una variedad de diferentes defectos durante el colado. Un inadecuado deaireamiento de una solución o una pasta de inyección pueden resultar en espacios vacíos que limitan la resistencia en el producto final obtenido por un método de estos.

A continuación se describe brevemente algunas de las principales funciones de los aditivos usados durante las etapas de preconsolidación del polvo.

5.3.1 Aditivos

Los aditivos son requeridos por diferentes razones, dependiendo del proceso específico de formado. Sin embargo, se pueden hacer varios comentarios generales que son importantes en las diferentes etapas de formado.

1. Los aglutinantes son necesarios para proveer resistencia en el cuerpo en verde (compacto sin sinterizar) para su manejo, maquinado en verde y algunas otras operaciones previas a su densificación.
2. Los lubricantes son necesarios para disminuir la fricción entre partículas y de éstas con la herramienta durante la compactación.
3. Los aditivos de sinterización se agregan para activar la densificación.
4. Los defloculantes, plastificantes, agentes de mojado y los termoplásticos se agregan para obtener las propiedades reológicas (flujo) necesarias para obtener piezas con formas específicas mediante el vaciado de suspensiones en moldes.

En la Tabla 10. Se da la función que tienen algunos aditivos en el procesamiento de polvos.

Tabla 10. Función de aditivos en cerámicos.

Aditivo	Función
Aglutinante	Resistencia en verde
Lubricante	Deslizamiento entre partículas, liberación del molde
Plastificante	Mejora la flexibilidad de los aglutinantes, permite la deformación plástica de los gránulos, mejora la reología
Defloculante	Controla el pH, controla la carga superficial de las partículas, dispersión, coagulación
Agentes de mojado	Reduce la tensión superficial
Agente antiespumante	Prevé la formación de espuma
Agente de retención de agua	Retienen el agua durante la aplicación de presión
Agente antiestático	Controla la carga
Estabilizador de espuma	Da resistencia a la espuma deseada
Agentes inhibidores	Desactivan iones no deseados
Bactericidas	Estabiliza la degradación con el tiempo
Aditivo de sinterización	Aditivo durante la densificación

5.4 Resumen del procesamiento de polvos

La selección del polvo adecuado, el tamaño y el proceso de preconsolidación son muy importantes para conseguir en el cerámico final la forma y propiedades deseadas. La contaminación y falta de control durante el procesamiento del polvo puede acarrear una serie de problemas durante las etapas siguientes del proceso resultando esto normalmente en la obtención de productos que no reúnen las características deseadas.

PROCESOS DE FORMADO

Los polvos de tamaño apropiado y preconsolidados se encuentran listos para darles la forma requerida. En la Tabla 11 se presentan las técnicas más comúnmente empleadas para la conformación de los polvos en la forma final deseada. En este capítulo se hará una revisión de los aspectos más importantes de las etapas de formado de los polvos así como las ventajas y desventajas que presenta cada método empleado.

Tabla 11. Principales técnicas de consolidación y conformado de cerámicos.

Prensado	Formado plástico
Prensado uniaxial	Extrusión
Prensado isostático	Inyección en moldes
Prensado en caliente	Moldeo por compresión
Prensado isostático en caliente	
Vaciado	Otros
Vaciado de suspensiones	Maquinado en verde
Vaciado en molde soluble	Formado de cintas

6.1 Formado por presión

El formado por presión es un método simultáneo de compactación y formado de un polvo que se puede llevar a cabo dentro de un dado rígido o de un molde flexible. El polvo normalmente contiene algunos aditivos como aglomerantes y lubricantes. El proceso de formado por presión es uno de los métodos de formado de cerámicos más ampliamente utilizado ya que a través del mismo se puede obtener una amplia variedad de formas y tamaños de materiales con buenas características dimensionales. Dentro de los principales productos fabricados por este proceso se pueden mencionar una amplia variedad de cerámicos magnéticos y dieléctricos, varias alúminas técnicas dentro de las cuales se encuentran las bujías de los autos, los cerámicos ingenieriles tales como las herramientas de corte y los sensores refractarios, productos de porcelana y azulejos, ruedas de molinera y muchos más.

Para el conformado se emplea un dado metálico muy duro, la presión se ejerce por medio de dos punzones también metálicos, el proceso es llamado comúnmente como de presión en seco o como prensado uniaxial, y se puede emplear para prensar partes de espesores tan

delgados como 0.5 mm. Otro método de formado por presión es el prensado isostático el cual se lleva a cabo en moldes flexibles de caucho, y es empleado para producir formas mas complicadas que las obtenidas por el método uniaxial.

6.2. Variables del proceso de prensado uniaxial

Las etapas del prensado uniaxial son: (1) el llenado del molde, (2) la compactación y formado y (3) la extracción de la pieza. Cada una de estas etapas es importante en la obtención de una pieza sana después del prensado y es importante llevarlas a cabo con cuidado ya que pueden originar defectos que se verán al final de la etapa de producción del cerámico o desde la misma extracción de la pieza prensada del dado.

6.2.1 Comportamiento de la compactación

En el prensado uniaxial, la presión producida por el movimiento de los punzones compacta el polvo que se encuentra dispersado en una forma y con una microestructura particular. La velocidad de densificación durante esta etapa es elevada inicialmente pero luego empieza a decrecer rápidamente para presiones de alrededor de 5 a 10 MPa (Figura 23). El esfuerzo inicial es transmitido por medio de los contactos principales entre las partículas aglomeradas gracias al aglomerante empleado. La deformación de los gránulos ocurre por el deslizamiento y rearrreglo de unas partículas con otras, así su deformación reduce la porosidad e incrementa el número de contactos intergranulares. El aire comprimido en los poros sale parcialmente entre las paredes del dado y el punzón. Una relativa densificación se tiene arriba de los 50 MPa de presión. Si se prensan materiales cerámicos muy duros ocurre un desgaste importante del dado, contaminando el polvo cerámico. Las prensas industriales normalmente trabajan a 100 MPa de presión para prensar cerámicos técnicos de alta calidad y a menos de 40 MPa para cerámicos de menor calidad.

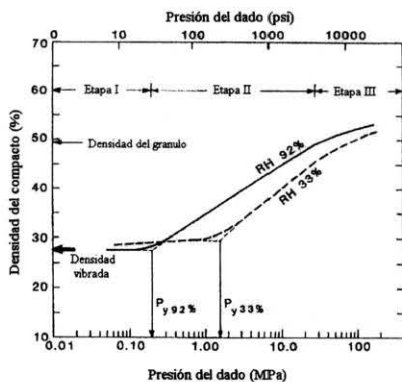


Figura 23. Comportamiento de la compactación de dos polvos cerámicos en función de la presión del punzón.

Se pueden identificar tres etapas de compactación cuando se examina la dependencia de la densidad del compacto en función de la presión del punzón. (Figura 23). En la etapa I, una pequeña densificación arriba de la densidad de llenado (D_f) se alcanza debido al deslizamiento y reacomodo de los gránulos. Los intersticios entre los gránulos son mucho más grandes que el tamaño promedio de poros dentro de los gránulos. En la etapa II, los gránulos se deforman o se fracturan, reduciendo el volumen relativo de los intersticios. La presión aparente de cedencia (P_y) de los gránulos es menor a 1 MPa cuando el aglomerante es suave y dúctil. Los gránulos densos con un alto contenido de aglomerante y una pequeña cantidad de plastificante resisten la deformación y es necesaria una alta presión para poderlos compactar (Figura 24). La densificación en la segunda etapa puede ser obtenida por la ecuación:

$$D_C = D_f + m \ln (P_a/P_y) \quad (24)$$

Donde D_C es la densidad del polvo compactado a una presión aplicada P_a y m es una constante de compactación que depende de la deformabilidad y empaquetamiento de los gránulos. La etapa III empieza cuando la mayoría de los poros grandes entre los gránulos deformados van desapareciendo, y una alta presión aplicada provoca el deslizamiento y reacomodo de las partículas o los fragmentos de fractura entre los gránulos en una configuración de empaquetamiento densa. (Figuras 25 y 26). Las interfases entre los gránulos suaves y pequeños empiezan a eliminarse en la etapa II y se forman grupos de partículas homogéneos. Los intersticios entre los gránulos grandes o gránulos duros en muchas ocasiones persisten aún en la etapa III.

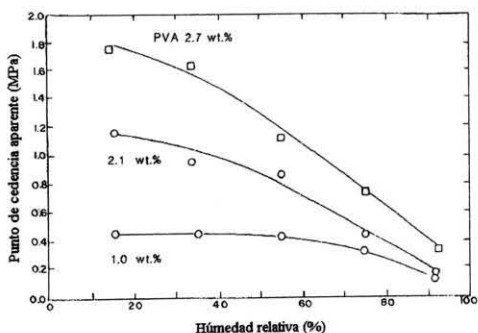


Figura 24. Dependencia de la dureza de los gránulos con el contenido de aglomerante y plastificante.

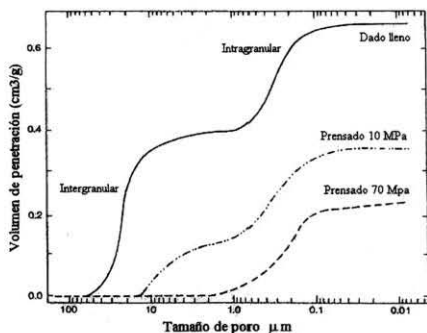


Figura 25. Distribución acumulativa de tamaños de poros que muestran la porosidad intergranular e intragranular de un polvo de alúmina, al llenar el dado y después de aplicada la presión.

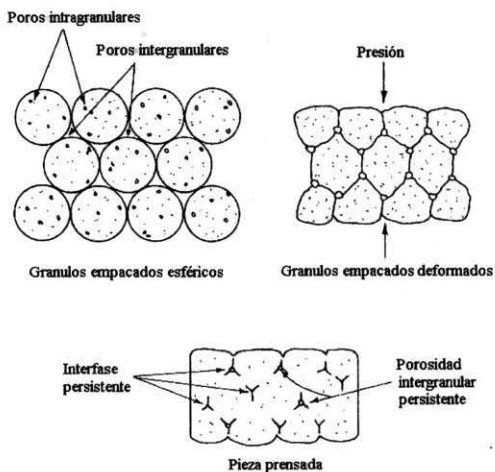


Figura 26. Cambios en la forma de los granos y distribución del tamaño de poros durante la compactación.

6.2.2 Control de los defectos de compactación

El compacto debe resistir su eyección del dado, su manejo, sin que se dañe y además debe presentar una microestructura uniforme. Los defectos más comunes en compactos prensados uniaxialmente son laminaciones y desprendimientos de sus extremos (Figura 27), que son causados por el esfuerzo producido por la diferencial de presiones cuando sale del dado. Esta diferencia de presiones puede ser debida a causas diferentes:

1. Gradientes de presión transmitidos al compacto, debido a la fricción en las paredes del dado.
2. Gradientes en la energía elástica almacenada debido a la no uniformidad de los gránulos, la no uniformidad del llenado y al aire comprimido atrapado.
3. Fricción restringida en las paredes del dado debido a la alta presión radial en el compacto, la considerable deformación elástica del dado y la pobre lubricación en las paredes del dado.

La tendencia de las laminaciones se disminuye por medio de la reducción de la presión de formado, una buena lubricación del dado y empleando dados con superficies muy lisas. Las grietas debido al aire comprimido atrapado en los poros se deben a relaciones altas entre la compactación y la velocidad de la misma, en donde el espesor del compacto es relativamente grande y cuando el compacto tiene una baja permeabilidad y una baja resistencia. Cambios en la preparación del polvo como sería manejar una buena distribución de tamaños ayudarían a mejorar la permeabilidad y la resistencia del compacto y con esto se podrían evitar la formación de grietas en el compacto. Las superficies tersas en las piezas compactadas dependen de la rugosidad de las paredes del dado y de los punzones, la ausencia de la adhesión de las partículas, el tamaño y deformación de los gránulos y la presión de compactación. Altas presiones de compactación reducen el tamaño de poros grandes.

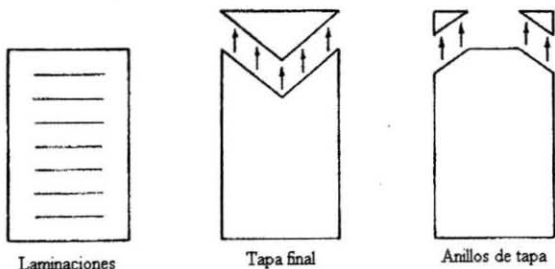


Figura 27. Defectos comunes en compactos prensados uniaxialmente.

6.3 Prensado isostático

El prensado isostático implica la aplicación de una presión igual en todos los lados del polvo a compactar. Esto reduce sustancialmente los problemas de no uniformidad debido a la fricción entre las paredes del dado y el polvo y permite la formación de compactos uniformes en una buena diversidad de formas y tamaños. Un esquema de los diferentes pasos para la compactación de un polvo es mostrado en la Figura 28. Aquí el polvo se coloca en un molde de caucho a prueba de humedad y se sumerge dentro de un fluido incompresible que puede ser glicerina, aceite hidráulico o agua. El fluido es presurizado, transmitiendo la presión uniformemente a toda la superficie del molde conformando así el polvo. Después se libera la presión y se extrae del molde el compacto formado.

La primer desventaja que presenta este proceso es la baja productividad del mismo y la dificultad de obtener piezas con tolerancias dimensionales muy limitadas, asimismo, el problema en la obtención de un buen acabado superficial. Recientemente se han desarrollado moldes de materiales sintéticos, en los que al aplicar una presión uniforme al polvo, éste no se deforma de manera tal que el acabado superficial y la tolerancia de las piezas prensadas se mejora.

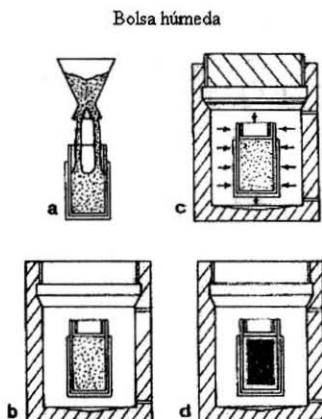


Figura 28. Etapas durante el prensado isostático. (a) llenado, (b) carga, (c) prensado y (d) descompresión, previa a remover la pieza compactada.

6.4 Vaciado de suspensiones

El vaciado de suspensiones es un proceso en donde un material pulverulento es suspendido en una forma estable en un líquido apropiado que servirá como vehículo para su transporte. La suspensión resultante es vaciada en un molde absorbente, que debe tener la capacidad suficiente de absorber todo el líquido de manera tal que se obtenga una pieza con la forma del molde la cual se secará y se sinterizará posteriormente de una manera adecuada.

Este proceso ha sido utilizado en la formación de productos cerámicos a base de arcillas por lo menos desde hace 200 años. Recientemente se le ha prestado atención especial en su conocimiento lo que ha permitido el desarrollo del mismo. Los primeros trabajos de que se tiene información documentada datan de 1910 en donde Count Scwerin mostró que a la alúmina se le pueden dar propiedades plásticas mediante su molienda en ácidos. Catorce años después Ruff mostró que diferentes óxidos pueden también presentar propiedades plásticas luego de ser molidos y tratados con ácidos. De esta manera entonces la alúmina fue uno de los primeros materiales no arcillosos que se procesaron comercialmente para fabricar refractarios por medio del método de vaciado de suspensiones.

En la actualidad los requerimientos ingenieriles demandan propiedades mejores que las que se encuentran en materiales cerámicos o metálicos comunes. Una parte de la respuesta a este problema es en el desarrollo de nuevos materiales. Desafortunadamente los materiales resistentes a altas temperaturas son característicamente frágiles y eso complica su proceso de formado. El uso de sustancias en forma de polvos, elimina muchas de las dificultades asociadas con el conformado de materiales frágiles. Así entonces el vaciado de suspensiones se convierte en un proceso conveniente para la formación de materiales frágiles. Este proceso es ampliamente empleado en donde se necesita fabricar piezas con formas muy complejas o en donde los costos de producción impiden el uso de los costosos dados para el prensado.

La Figura 29 ilustra un esquema del proceso de vaciado de suspensiones. Aquí la suspensión es vertida en un molde que absorberá el vehículo líquido que sostiene a los polvos en suspensión. De esta manera, en la medida que el líquido está siendo absorbido por el molde, una pequeña capa sólida va creciendo en las paredes del mismo hasta que se obtiene la pieza deseada, misma que después puede ser extraída del molde para su posterior secado y sinterizado.

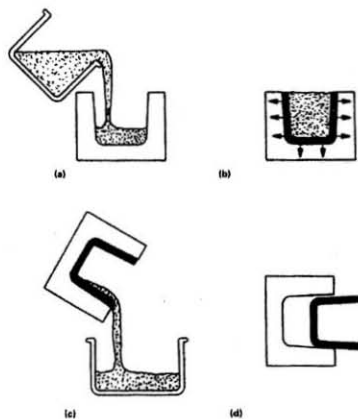


Figura 29. Esquema que ilustra las diferentes etapas del proceso de vaciado de suspensiones.

6.4.1 Diseño de suspensiones

A manera de diseñar científicamente una suspensión, es importante tener conocimiento de las características de las suspensiones sólido-líquidas. Esto es conocer bien las características del polvo, el líquido que se usará como vehículo y los materiales del molde.

6.4.1.1 Suspensión

La dispersión del polvo en el líquido constituye lo que se conoce como suspensión. Desafortunadamente la reología de suspensiones concentradas de polvos finos no es una función simple que dependa únicamente del líquido o de la relación entre los componentes que la conforman. La preparación de la suspensión es un proceso fisicoquímico. Por lo que diferentes aspectos técnicos deben ser considerados en tales términos. En esta sección, sin embargo, la discusión será limitada únicamente a la enumeración y descripción de las propiedades esenciales de la suspensión.

1. **Viscosidad.** La suspensión debe fluir fácilmente, ya que de esto dependerá que llene bien las diferentes partes del molde.
2. **Estabilidad.** Si el polvo no se estabiliza rápidamente, la dificultad para que la suspensión fluya adecuadamente será grande. Por otro lado, los espacios vacíos formados durante el drenado del líquido hacia el molde serán muy desiguales.

3. **Propiedades de drenado.** Las propiedades de flujo deben ser razonablemente constantes sobre un cierto intervalo de relaciones entre contenido de polvos y líquido. Ya que si esto varía, el drenado del líquido hacia el molde puede no ser uniforme. Igualmente un cambio radical en la viscosidad (que es una función de la cantidad de sólidos) puede hacer que el drenado sea difícil.
4. **Velocidad de vaciado.** Cuando la velocidad de vaciado es excesiva, se dará un crecimiento desigual de las paredes en el molde. Los tiempos de vaciado oscilan entre 1 min. y 1 h, en ocasiones pueden ser incluso mayores.
5. **Encogimiento.** Es esencial que el encogimiento de la pieza vaciada sea tal que esta se vaya separando de las paredes del molde, en la medida que la misma se va secando. Con un encogimiento mínimo tan solo de unas milésimas de pulgada, se facilitara su extracción del molde. Por otro lado, un encogimiento excesivo origina esfuerzos y el debilitamiento del producto en verde, incrementando así las probabilidades de fractura del mismo.
6. **Velocidad de desmoldeo.** Esta propiedad controla la velocidad a la cual la pieza vaciada puede ser retirada del molde. Para mantener la producción con un determinado número de moldes es importante que las velocidades de desmoldeo y vaciado se hagan en tiempos razonables.
7. **Resistencia.** La pieza colada debe ser lo suficientemente robusta para resistir su manejo antes de su sinterización. Afortunadamente los agentes modificadores agregados a la suspensión para controlar sus propiedades reológicas usualmente promueven la resistencia en verde de la pieza final.
8. **Burbujas de aire.** Para obtener cuerpos vaciados en buenas condiciones, la suspensión debe estar libre de burbujas de aire. Esto se puede conseguir mediante un tratamiento de vacío de la suspensión previo a su vaciado. O mediante una agitación suave durante la preparación de la misma.
9. **Constancia en las propiedades.** Es importante en prácticas comerciales que la suspensión tenga propiedades fácilmente reproducibles. Igualmente es importante que las propiedades de la misma no cambien rápidamente en función del tiempo. Un envejecimiento de la suspensión se puede atribuir a reacciones químicas entre los polvos y el medio de suspensión. Entonces debe haber una buena compatibilidad química entre los componentes de la suspensión teniendo en consideración esto como una función del tiempo.

6.4.1.2 Polvo

Las suspensiones estables son hechas con partículas finas. Sin embargo, el tamaño del polvo por sí solo no es lo único importante que se debe considerar por lo que la distribución de tamaños y la forma de los polvos también es importante. Generalmente el vaciado de suspensiones se lleva a cabo usando principalmente partículas de entre 0 y 10 μm de tamaño. Que pocas partículas excedan las 50 μm , al menos el 50% de las mismas debe estar en el intervalo de 1 y 5 μm de tamaño. La mayor parte de las partículas debe tener un tamaño tal de manera que sus interacciones sean gobernadas por fuerzas superficiales y no por fuerzas gravitacionales. Aunque, si las partículas son demasiado finas, es difícil controlar las propiedades reológicas de la suspensión.

Las suspensiones normalmente no presentan un comportamiento newtoniano. Esta característica es una función no sólo de las fuerzas superficiales y la concentración de sólidos sino también del tamaño y forma de las partículas. Este factor sin embargo, va más allá de nuestro control y no puede ser tratado por lo tanto como una variable del proceso.

6.4.1.3 Vehículo líquido

Los requerimientos del vehículo líquido pueden ser resumidos brevemente de la manera siguiente:

1. Que sea barato.
2. Que no reaccione con los sólidos en suspensión y con el material del molde.
3. Que sea estable y de baja volatilidad.
4. Que presente baja viscosidad.
5. Que sea capaz de disolver los agentes agregados para el control de las propiedades de la suspensión.

En la mayoría de los procesos de vaciado de suspensiones comerciales se emplea el agua como vehículo, ya que cumple satisfactoriamente con todos los requisitos de la lista anterior. Sin embargo, el agua no siempre es empleada y por ejemplo para preparar suspensiones de magnesia (MgO) se emplea alcohol absoluto, ya que el agua hidrata la magnesia provocando problemas durante su drenado. Algunos otros líquidos que se pueden llegar a emplear son por ejemplo el éter, benceno, tetracloruro de carbono y el tricloro etileno.

Un requisito importante para mantener constantes las propiedades de la suspensión es que el vehículo líquido debe ser estable y de baja volatilidad, situación que no siempre se cumple con el uso de algunos líquidos de carácter orgánico.

La adición de polvos al líquido incrementa la viscosidad del mismo y debido a esto es deseable emplear líquidos de baja viscosidad. Es también importante que el líquido sea capaz de disolver los modificadores agregados a la suspensión para el control de sus propiedades reológicas.

6.4.1.4 Material del molde

El material más común empleado en la elaboración de los moldes es el yeso, a este material seco se le agrega agua para formar una masa con propiedades plásticas y así se le pueda dar la forma requerida. La vida del molde varía en función de la calidad de la pasta y de las propiedades de la suspensión vaciada en el molde. Suspensiones muy ácidas destruyen rápidamente las superficies del molde. Aunque, es deseable trabajar con suspensiones neutras, normalmente las condiciones reológicas son las que determinan la acidez de la suspensión. Una situación importante a la hora de preparar la pasta para formar el molde es considerar la facilidad para el desmoldeo, si los polvos de la suspensión se pegan mucho a las paredes del molde entonces es necesario el uso de algunos materiales como talco, grafito, silicones y aceite de olivo o feldespatos para evitar esto. En casos más

extremos se puede emplear papel filtro en las paredes del molde, sin embargo aquí la forma del molde es una limitante importante, en otras palabras esto sólo se puede hacer cuando se vaciar piezas con formas no muy complejas.

Los requisitos principales que debe cumplir un material para fabricar moldes son:

1. Mínima expansión (para prevenir deformación de las paredes del molde).
2. Una superficie tersa y de gran durabilidad (para facilitar la extracción de la pieza vaciada).
3. Facilidad para transmitir todos los detalles del mismo a la pieza.
4. Estabilidad dimensional a través de un determinado periodo de uso y almacenaje.
5. Personal con mínima experiencia para su manejo y poco equipo para su fabricación satisfactoria.

6.4.2 Resumen de vaciado de suspensiones

Es claro que los requerimientos de la suspensión deben ser satisfechos adecuadamente, y que un control inadecuado de cualquiera de los pasos involucrados en el vaciado de la suspensión y en su preparación puede traer problemas serios y piezas no sanas. Por lo mismo, se debe conocer cada uno de los pasos que implica la preparación de una suspensión y el efecto que tiene en la misma cada material que se emplea, así como los materiales utilizados en la construcción del molde.

6.5 Formado plástico

El formado plástico es un proceso para la producción de formas cerámicas partiendo de una mezcla de polvos y aditivos que es deformable bajo presión. Esta mezcla puede ser obtenida en sistemas que contienen arcillas por medio de la adición de agua y pequeñas cantidades de un defloculante, un agente de mojado y un lubricante. Mientras que en sistemas cerámicos que no contienen arcillas, tales como los óxidos puros, nitruros y carburos se agrega un material orgánico en lugar del agua o se mezcla con ésta para dar la plasticidad necesaria a la mezcla. Es necesario utilizar entre 25 y 50 % en volumen del aditivo orgánico para obtener la plasticidad requerida para el formado. En ocasiones al mismo tiempo que se aplica la presión durante el conformado se aplica algo de calor para facilitar el proceso.

Uno de los mayores problemas que se presentan en el proceso de formado plástico es la eliminación del material orgánico antes del sinterizado. En el caso de sistemas arcilla-agua un encogimiento importante ocurre durante el secado, incrementando así el riesgo de la generación de grietas por el encogimiento del material. En el caso del uso de aditivos orgánicos, el problema mayor es obtener una buena resistencia en verde y luego la extracción del aditivo. Una rápida extracción de éste ocasiona agrietamiento, hinchazón y distorsión de la pieza conformada. Por otro lado, una extracción inadecuada provoca grietas, hinchazón y contaminación de la pieza durante el proceso de sinterizado posterior. En esta parte del capítulo sólo se hará una discusión general sobre los procesos de inyección en molde y extrusión que son los más comúnmente empleados.

6.5.1 Inyección en moldes

La inyección en moldes es una técnica de producción de bajo costo y de alta productividad a partir de la cual se pueden obtener piezas con dimensiones aceptables. La pasta cerámica aquí preparada es colocada en un contenedor de la máquina de inyección y es calentada a una temperatura en la que la viscosidad del aditivo sea lo suficientemente pequeña como para que la pasta pueda fluir fácilmente cuando la presión sea aplicada. Un émbolo empuja la pasta que se encuentra en el contenedor a través de un mecanismo que puede ser hidráulico, neumático o de tornillo y hace que la pasta pase a través de un orificio después del cual se encuentra el molde a llenar. Esto ayuda a llenar completamente el molde y a eliminar aire en la pasta. Una vez lleno el molde con ayuda de la presión y temperatura aplicadas se obtiene una pieza homogénea misma que es extraída y llevada a la siguiente etapa del procesamiento que corresponde al sinterizado.

La inyección en moldes es utilizada ampliamente en la industria de los plásticos para fabricar una gran cantidad de productos como botes de basura, cubetas, juguetes, etc. Las partes cerámicas son fabricadas con el mismo equipo de inyección, a diferencia de que para ello se emplean dados hechos de materiales metálicos mucho más resistentes al desgaste debido a la fricción que tienen éstos con la pasta cerámica.

A la fecha no se ha hecho mucha investigación referente a la influencia de los diferentes parámetros del proceso de inyección en moldes y de cómo afectan éstos a las piezas producidas por este método. Sólo se sabe que la distribución de tamaños de polvos es importante en el proceso para conseguir un empaquetamiento denso de los mismos y así disminuir el uso de aditivos. Igualmente, se conoce que tanto los polvos como los aditivos agregados para formar la pasta afectan su viscosidad y con ésta su capacidad de fluir y de llenar el molde.

6.5.1.1 Defectos de la inyección en moldes

En la Tabla 12 se presentan diferentes defectos que ocurren en piezas durante su formación por medio del proceso de inyección en moldes así como también se indican sus posibles causas. Si una parte es llenada incompletamente, se detecta inmediatamente después de la inyección y entonces puede ser rechazada, igualmente, si hay poros muy grandes sobre la superficie del material. Para detectar poros internos se requiere de una inspección no destructiva como puede ser radiografía o ultrasonido. Sin embargo, la capacidad de estas técnicas es limitada y puede ser que no detecten la presencia de poros de tamaños muy pequeños. También se pueden llegar a presentar líneas de unión en el material esto ocurre cuando se está inyectando la pasta, puede ser que la misma no se mezcle bien en el molde ocasionando así discontinuidades en la pieza y por lo mismo zonas débiles. Hay ocasiones que se presentan defectos que no se detectan hasta que la pieza está en servicio y aquí lo que se debe hacer es tratar de detectar lo que originó el defecto y la manera de cómo evitarlo en un futuro.

Tabla 12. Defectos y causas posibles durante la producción de piezas por el proceso de inyección en moldes.

Descripción del defecto	Causas posibles
Partes incompletas	Alimentación inadecuada del material, mal diseño del molde, mala preparación de la pasta, inadecuada lubricación del dado.
Poros grandes	Aire atrapado, flujo inapropiado del material durante la inyección, presencia de aglomerados, o grandes acumulaciones del aditivo debido a un mal mezclado de los componentes de la pasta.
Líneas de unión	Molde mal diseñado, mala alimentación del material, temperatura incorrecta del molde.
Grietas	Adherencia de la pasta al molde durante el desmoldeo, molde mal diseñado, extracción inadecuada del aditivo o aditivo no adecuado.

6.5.2 Moldeo por compresión

El moldeo por compresión, moldeo por transferencia y moldeo en caliente, son procesos de formado plásticos similares al de inyección en moldes. En cada caso, se prepara una pasta con el polvo cerámico y un aditivo mismos que son moldeados mediante la aplicación de presión y temperatura. Todos estos procesos como ya se mencionó, son similares y difieren únicamente en la forma en la que se aplica la presión y como se hace que la pasta cerámica fluya hacia el molde.

6.5.2.1 Extrusión

El proceso de extrusión es usado ampliamente para la fabricación de ladrillos, tubos, rodillos y otra serie de partes con formas de sección transversal constante. Aquí se prepara una pasta similar a la del proceso de inyección en moldes la cual está constituida por el polvo cerámico y una serie de aditivos. Esta pasta se coloca en un cilindro y posteriormente se hace pasar la misma a través de un dado con la forma transversal del producto que se desea fabricar. Algo importante a considerar aquí es que la pasta debe tener la resistencia suficiente para soportar su conformado sin deformación. Asimismo, el producto extruido deberá cortarse a la longitud adecuada para evitar que éste se distorsione. Una vez fabricado el perfil deberá dársele a éste un tratamiento de calor adecuado para remover los aditivos y para la sinterización del mismo. Este calentamiento siempre estará en función de los materiales empleados tales como polvos cerámicos y aditivos e incluso de la forma transversal de la pieza ya que calentamientos muy bruscos o extracción inadecuada de los aditivos pueden provocar distorsión en las piezas extruidas. La variedad de perfiles cerámicos que pueden fabricarse justamente es muy amplia. Un ejemplo de un perfil cerámico obtenido por esta técnica se presenta en la Figura 30.

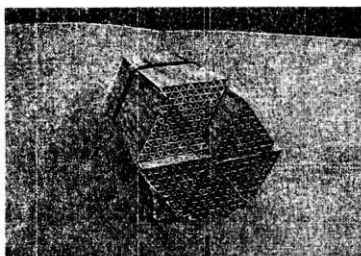


Figura 30. Monolito triangular cerámico fabricado por la técnica de extrusión. alúmina sinterizada a 1100°C durante 4 h.

6.6 Otros Procesos de Formado

Los métodos para conformar piezas cerámicas a partir de polvos, únicamente están limitados por la imaginación del ingeniero. Esto es debido a que las modificaciones que se pueden hacer en las técnicas actuales para mejorar las propiedades así como para disminuir los rechazos y los costos son muchas, lo que resulta en procesos diferentes. Esto también es debido al desarrollo de nuevos materiales lo que trae de por sí nuevos métodos de producción, así es que se podría especular en muchas de estas posibilidades. Sin embargo, podríamos nunca acabar, por lo que en esta sección sólo se hará énfasis en dos importantes desarrollos como son el formado de cintas y el maquinado en verde.

6.6.1 Formado de cintas

Algunas aplicaciones de los cerámicos como en el caso de los substratos electrónicos, los intercambiadores de calor y de equipos de control de contaminantes se requieren materiales con formas de aletas o placas muy delgadas. El proceso de formado de cintas se ha desarrollado ampliamente para satisfacer estas formas cerámicas.

En la Figura 31 se presentan esquemas de métodos de formado de placas delgadas o cerámicos estructurales con paredes delgadas por medio del proceso de formado de cintas. El proceso conocido como doctor-blade (cuya traducción al español sería bisturí de doctor) está bien establecido para la fabricación de capacitores, substratos aislantes, ferritas de memoria y para substratos catalíticos. Éste proceso consiste en el vaciado de una suspensión sobre la superficie de un material transportador en movimiento (usualmente de una película delgada de acetato de celulosa, teflón o celofán); la solución se dispersa bien sobre el medio de transporte controlando el espesor deseado de la pieza final por medio del filo de una navaja o bisturí (de donde resulta el nombre del proceso). Posteriormente la suspensión es cuidadosamente secada, formándose así una cinta delgada y flexible la cual puede ser cortada o estampada a una forma deseada previa a su sinterización. Este proceso aparentemente es muy simple, sin embargo requiere de un control muy cuidadoso del manejo de los materiales y las condiciones del procesamiento ya que de lo contrario se obtendrán sólo piezas defectuosas.

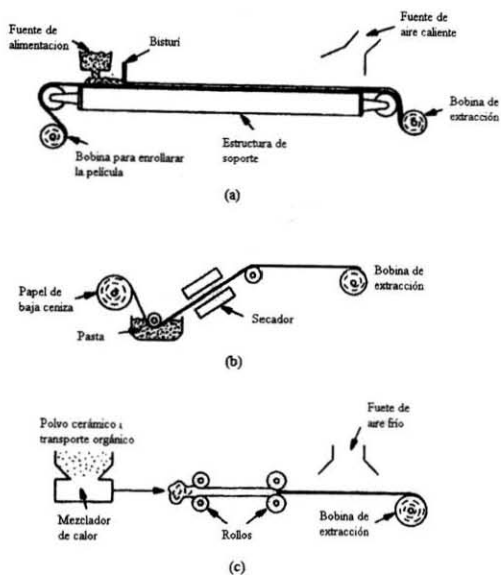


Figura 31. Esquemas de diferentes procesos de formado de cintas.

El proceso conocido como vaciado de papel es muy similar al descrito anteriormente. En donde una suspensión es vaciada sobre un transportador en movimiento controlando siempre el espesor de la película. En este caso el medio de transporte es un papel que forma poca cantidad de ceniza cuando se le quema en una etapa posterior del proceso. Este proceso se ha empleado en la producción de sustratos catalíticos y de regeneradores de intercambiadores de calor.

El proceso de rolado produce una cinta mediante la reducción mecánica del espesor de una mezcla hecha con un polvo cerámico con un aditivo orgánico. También a través de este proceso se pueden fabricar sustratos para diferentes aplicaciones.

6.6.2 Maquinado en verde

El proceso de maquinado en verde se refiere al maquinado de una parte cerámica previo al proceso de sinterización o densificación de la misma. Ya que en esta etapa el cerámico es más blando de lo que sería en su etapa posterior al sinterizado y así puede ser maquinado más fácilmente y ser más económico también ya que no siempre son necesarias herramientas muy duras como las de diamante para tal propósito. Sin embargo, el material aquí es relativamente frágil y es necesario un manejo cuidadoso del mismo, a la vez que se requiere de un diseño adecuado de las herramientas con las cuales habrá que dársele forma durante las diferentes operaciones del maquinado. Asimismo, los parámetros del maquinado deben ser controlados cuidadosamente para evitar daños en la pieza como son grietas, fisuras, sobreesfuerzos, o un acabado superficial pobre.

Las formas cerámicas que se pueden obtener mediante el maquinado son muy variadas y pueden ser conseguidas por métodos diferentes como son: torneado, fresado, rectificando, barrenado, etc. El maquinado se puede llevar a cabo en húmedo o en seco, dependiendo de la pieza y el método empleado. Cabe mencionar que dado que los cerámicos son altamente abrasivos el desgaste de las herramientas es considerable y se debe tener especial cuidado en posibles fuentes de contaminación por el desgaste de las herramientas utilizadas. Las herramientas de corte pueden estar fabricadas a base de diamante, carburo de tungsteno ligado con cobalto, carburo de titanio, nitruro de boro cúbico y algunos otros materiales más cuya principal característica es que deben ser muy duros.

Un método de maquinado en verde ampliamente utilizado es llevado a cabo mediante el uso de esmeriles los cuales contienen múltiples partículas abrasivas las que previamente han sido ligadas mediante el uso de alguna resina o una matriz metálica. Este proceso tiene la característica de que se lleva a cabo a una alta velocidad superficial y un amplio contacto del esmeril con la parte cerámica lo que resulta en un buen acabado superficial y una menor posibilidad de daño en la pieza. Cuando se emplea el diamante como herramienta de maquinado se tienen resultados muy buenos en las piezas finales, ya que se tienen superficies tersas y las posibilidades de daño en las mismas son menores dada la dureza del diamante, además se pueden obtener maquinados fácilmente reproducibles. Sin embargo, el uso del diamante es algo que encarece la operación dado los costos del mismo.

Sinterizado

7.1 Teoría del sinterizado

La densificación de un cerámico de partículas compacto es conocida técnicamente como sinterizado. El sinterizado esencialmente es la remoción de los poros que se encuentran entre las partículas iniciales (esto casi siempre viene acompañado de un encogimiento del componente), combinado con el crecimiento unido a un fuerte enlace entre las partículas adyacentes. Los criterios siguientes deben ser satisfechos para que el sinterizado ocurra:

1. Se debe tener presente un mecanismo para el transporte de materia.
2. Se debe disponer de una fuente de energía que active y sostenga ese transporte de materia.

Los mecanismos primarios para el transporte de materia son difusión y flujo viscoso. Mientras que el calor es la fuente de energía, que mantendrá el transporte de material. Este se da por los gradientes de energía existentes entre las partículas y a la diferencia de tensiones superficiales en las mismas.

Aunque, los cerámicos han sido utilizados durante siglos, el entendimiento científico y el control de la sinterización se ha dado hasta hace 40 ó 50 años. Un modelo para explicar lo que ocurre cuando se sinteriza un material se presenta en la Figura 32.

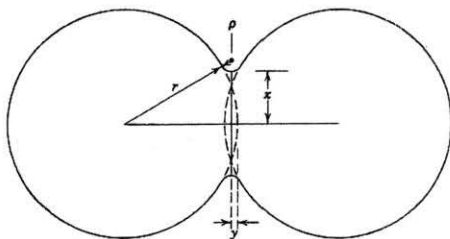


Figura 32. Modelo para el proceso de sinterizado. Dos esferas de radio r han sido sinterizadas formando una área de contacto x , una área lenticular de radio ρ aparece entonces en la interfase y ahora el centro de cada esfera se ha movido hacia su vecino por la distancia y .

El sinterizado puede ocurrir mediante los diferentes mecanismos que se resumen en la Tabla 13. Cada mecanismo puede actuar sólo o en combinación con otros para alcanzar la densificación.

Tabla 13. Mecanismos de sinterización.

Tipo de sinterizado	Mecanismo de transporte de material	Energía impulsora
Fase vapor	Evaporación-condensación	Diferencias en fase vapor
Estado sólido	Difusión	Diferencias en energía libre o potencial químico
Fase líquida	Flujo viscoso, difusión	Presión capilar, tensión superficial
Líquido reactivo	Flujo viscoso, solución-precipitación	Presión capilar, tensión superficial

7.1.1 Sinterización en fase vapor

La sinterización en fase vapor es importante sólo para pocos sistemas cerámicos por lo mismo se discute brevemente. La energía impulsora aquí es la diferencia en la presión de vapor que se tiene en las partículas en función de la curvatura de su superficie. En este caso la materia es transportada de la superficie de las partículas que tienen un radio de curvatura positivo y una relativa alta presión de vapor a la región de contacto entre las mismas, en donde se tiene un radio de curvatura negativo y una mucha menor presión de vapor. Por lo que la diferencia entre los tamaños de partículas y sus radios de curvatura son la fuerza impulsora para el transporte de la fase vapor.

El transporte de fase vapor cambia la forma de los poros y provoca el enlace de partículas adyacentes por lo que se incrementa la resistencia del material y decrece la permeabilidad debido a la desaparición de la porosidad abierta. Sin embargo, este mecanismo no provoca un encogimiento marcado y por lo tanto tampoco produce una gran densificación.

7.1.2 Sinterización en estado sólido

La sinterización en estado sólido involucra el transporte de materia por difusión. La difusión puede ser debida al movimiento de átomos o vacancias a lo largo de la superficie o límites de grano, así como también se puede dar a través del volumen del material. La difusión superficial al igual que el transporte en fase vapor no resultan en el encogimiento de la muestra. Por el contrario la difusión en volumen ya sea a través de los límites de grano o de las redes de dislocaciones si resulta en un encogimiento del material. Estos mecanismos de difusión se presentan en la Tabla 14 y en la Figura 33.

La fuerza impulsora para que ocurra la sinterización en estado sólido es la diferencia en energía libre o potencial químico entre las superficies de las partículas y los puntos de contacto entre partículas adyacentes. Diferentes modelos matemáticos han sido derivados satisfactoriamente de manera tal que hay un buen acercamiento entre los datos predichos por éstos y los resultados experimentales obtenidos. Por ejemplo, Kingery derivó la siguiente ecuación para el mecanismo de transporte de material de difusión en la red partiendo de la línea de contacto entre dos partículas hacia la región de formación del cuello.

$$\Delta L/L_0 = (20\gamma a^3 D^{2/5} / 2^{1/2} kT) r^{-6/5} t^{2/5} \quad (25)$$

Donde: $\Delta L/L_0$ es el encogimiento lineal (equivalente a la velocidad de sinterización), γ es la energía superficial, a^3 es el volumen atómico de la vacancia que se está difundiendo, D^2 coeficiente de difusión, k es la constante de Boltzman, T es la temperatura, r es el radio de la partícula (considerando partículas iniciales de igual tamaño esférico) y t es el tiempo.

Tabla 14. Diferentes patrones del transporte de material durante el sinterizado en estado sólido.

Mecanismo	Patrón de transporte	Fuente de materia	Densificación
1	Difusión superficial	Superficie	No
2	Difusión en la red	Superficie	No
3	Transporte de vapor	Superficie	No
4	Difusión en la red	Límite de grano	Si
5	Difusión en la red	Volumen del grano	Si
6	Difusión en la red	Dislocaciones	Si

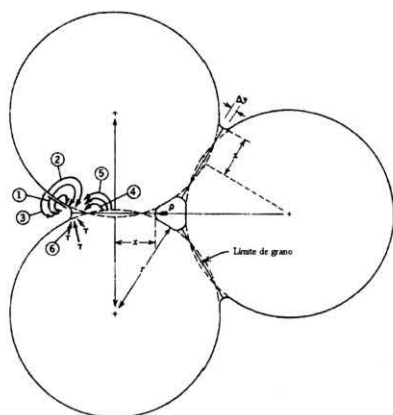


Figura 33. Diferentes patrones del transporte de material durante el sinterizado en estado sólido.

7.1.3 Sinterización en fase líquida

La sinterización en fase líquida implica la presencia de un líquido viscoso a la temperatura de sinterización, siendo este el mecanismo primario de densificación en la mayoría de los sistemas con silicatos. La sinterización en fase líquida ocurre con mayor facilidad cuando el líquido puede mojar las partículas sólidas a la temperatura de sinterizado, el líquido que se encuentra en los canales entre las partículas resulta en una presión de capilaridad substancial, que provoca densificación por diferentes mecanismos como son:

- Reacomodo de las partículas para alcanzar un mayor empaquetamiento.
- Incrementa la presión de contacto entre las partículas, aumentando a su vez la velocidad de transferencia de material por solución/precipitación, termofluencia y deformación plástica, transporte de vapor y crecimiento de grano.

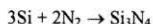
La magnitud de la presión capilar producida por líquidos de silicatos puede ser mayor a 7 MPa. Las partículas pequeñas provocan alta presión capilar y también presentan una alta energía superficial debido a su pequeño radio de curvatura, por lo tanto tienen una mayor energía impulsora para la densificación que las partículas grandes. Los materiales que requieren alta resistencia y mínima porosidad generalmente son procesados partiendo de partículas con tamaños promedio menores a $5 \mu\text{m}$ y áreas superficiales menores a $5 \text{ m}^2/\text{g}$.

La velocidad de la sinterización en fase líquida es fuertemente afectada por la temperatura. Para la mayoría de los sistemas, pequeños incrementos en la temperatura resultan en substanciales incrementos del líquido presente. En algunos casos esto puede ser benéfico porque se incrementa la velocidad de densificación. Pero en otros tantos esto puede ser perjudicial porque causa un excesivo crecimiento de grano que reduce la resistencia o porque se puede deformar la pieza. La cantidad de líquido presente siempre se puede determinar con ayuda de los diagramas de equilibrio de fases del sistema en cuestión.

7.1.4 Sinterización reacción

Otros métodos de sinterización son aquellos en donde se ve implicada durante el calentamiento una reacción química la que ayuda a la sinterización del cerámico vía formación de nuevos productos los cuales generalmente vienen acompañados de un cambio positivo en volumen favoreciendo así la eliminación de porosidad en el sistema. Algunos ejemplos de este método son:

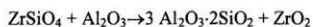
- a) Producción de Si_3N_4 en este método, polvos de Si son compactados y calentados a temperaturas superiores a los 1200°C , y se les hace pasar una corriente de nitrógeno de manera tal que la siguiente reacción ocurre:



- b) Producción de SiC: aquí se compactan polvos elementales de Si y C y se calientan a la temperatura adecuada para que la siguiente reacción ocurra:



- c) Obtención de mullita reforzada con ZrO_2 de manera similar a los métodos anteriormente descritos, en este proceso se compactan los polvos de los reactivos y se calientan a una temperatura previamente determinada para que ocurra la sinterización y la reacción del producto.



Algunos problemas que presentan estos métodos son que en muchas ocasiones la densificación del producto y la reacción, son procesos que ocurren de manera simultánea durante el tratamiento térmico, lo que hace difícil controlar el proceso. Sin embargo, cuando se llega a dominar bien la técnica y se tiene sobre todo un buen conocimiento del tipo y las reacciones que se llevan a cabo durante el proceso, el método presenta varias ventajas; como sería la obtención de un gran número de productos cerámicos, proceso fácil, económico y reproducible, además de que las características de los productos obtenidos son altamente satisfactorias en cuanto a propiedades y dimensionamiento.

7.2 Parámetros que influyen sobre el proceso de sinterizado

El tratamiento térmico principal, habitualmente llamado cocción, quemado o simplemente calentamiento es el proceso de sinterizado fundamental, aplicable a todo tipo de cerámico. Durante el tratamiento se producen modificaciones muy importantes en la estructura y en las propiedades del material, dando lugar a los productos cerámicos típicos, duros y con fractura frágil, resistentes al agua y a los productos químicos y de variadas características mecánicas, eléctricas, ópticas y térmicas. El parámetro fundamental en el proceso es la temperatura de tratamiento: el tratamiento térmico principal implica el calentamiento según el programa preestablecido, de las piezas en verde, seguido de un enfriamiento de acuerdo a otro programa igualmente bien definido. Estos ciclos térmicos deben tener en cuenta no sólo las modificaciones permanentes que se quieren producir en el material para tener un producto de características deseadas, sino también las transformaciones que tienen lugar durante el calentamiento, fundamentalmente las dilataciones y contracciones que sufren las piezas al calentarse y enfriarse. Si éstas no se producen en forma gradual y controlada, provocarán su deformación o la aparición de tensiones internas que actúan como causa de disminución de su resistencia mecánica, llevando a la aparición de fisuras y anticipando su rotura en servicio. Este factor, así como en muchos casos la necesidad de eliminar el agua residual de la primera etapa del calentamiento, pone sus límites a la velocidad del proceso, aspecto tecnológicamente importante debido a que está ligado con la productividad industrial. Para cada material y para cada tipo de pieza debe determinarse la curva de sinterizado más adecuada, compatible con la economía del proceso. Otro aspecto a tener en cuenta es el intervalo de sinterizado, es decir, el intervalo de temperatura entre el inicio del sinterizado y el inicio de la deformación, producido por el ablandamiento del material. Lo ideal es que este intervalo sea lo más amplio posible, para poder fijar, dentro del mismo, la temperatura óptima de tratamiento.

La capacidad calorífica y la conductividad térmica del material son factores que deben tenerse en cuenta para asegurar que las zonas centrales de la pieza alcancen la temperatura requerida, así como para garantizar que el transporte de energía sea el más eficiente entre las piezas y la atmósfera del horno. Para cerámicos que no son óxidos es necesario usar atmósferas neutras o reductoras. Teniendo en cuenta los parámetros indicados, además de la forma y dimensiones de la pieza, se estará en condiciones de establecer la curva o ciclo de sinterizado. En la Figura 34, se da un esquema ejemplificado de diferentes tratamientos que se pueden seguir para sinterizar una pieza cerámica. Como puede observarse en esta figura los tiempos y las temperaturas de tratamiento para lograr un determinado

encogimiento no están bien definidos y estos dependerán del sistema en cuestión y de los requerimientos de densificación de cada material, así se tiene que cada ciclo de sinterización deberá escogerse y diseñarse de acuerdo a las necesidades que se tengan durante y después de la sinterización del material.

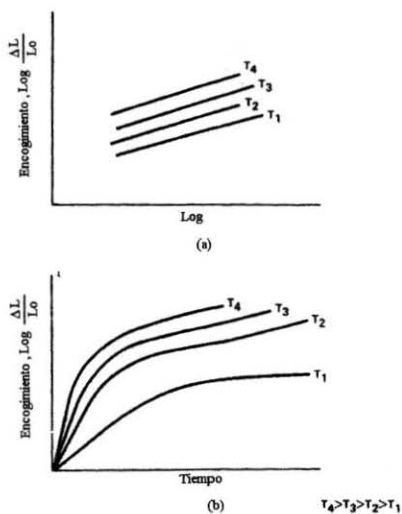


Figura 34. Ejemplos de ciclos de calentamiento seguidos para el sinterizado de piezas cerámicas.

7.3 Clasificación de los sinterizados

En la Tabla 15 se presenta una clasificación de los distintos tipos de sinterizado. Aquí debe considerarse que en la práctica, en muchos casos los mecanismos se superponen.

Tabla 15. Diferentes tipos de sinterizado.

TIPO	LIGA	EJEMPLOS
Sinterizado con fases líquidas	Química	Cementos, yesos, cales (liga hidráulica). Refractarios especiales (liga fosfática) Abrasivos (resina orgánica)
	Metálica	Herramientas de corte
	Vítrea	Porcelanas, productos de loza, cerámicas blanca y roja, etc. Refractarios electro fundidos
Sinterizado en fase sólida	Cerámica	Óxidos cerámicos Cerámicos no óxidos como boruros, carburos, nitruros, etc. Grafito

7.3.1 Sinterizado por liga química

Este tipo de sinterizado se puede llevar a cabo a temperatura ambiente o no muy elevada; algunos ejemplos del mismo son:

a) Cuando se hace uso de aglomerantes orgánicos, como las resinas epóxicas; éstos en ocasiones constituyen la primera etapa (pre-sinterizado) de un sinterizado por liga cerámica. Algunos productos abrasivos se fabrican por este método, así como diversos materiales de construcción, para microelectrónica, odontología, etc.

b) Cuando se hace uso de aglomerantes inorgánicos, el más comúnmente usado es el ácido silícico o el silicato de sodio (vidrio soluble). Como ejemplos se tienen las placas impermeabilizantes para techos, capas dieléctricas, impermeabilización de terrenos y subsuelos, etc. En algunos casos también se emplean aquí aditivos orgánicos.

c) Ligas fosfáticas. Ciertos materiales refractarios en polvo se compactan con soluciones de ácido fosfórico o fosfatos (a veces con el agregado de silicatos y productos orgánicos), estos materiales se aplican por las técnicas de proyección en la reparación de hornos.

d) Ligas aluminosas. Se utiliza aluminato de sodio en solución, que al reaccionar con el polvo y por efecto de la temperatura forma una liga de alúmina muy estable. También aquí se utilizan aditivos orgánicos. Uno de los usos más frecuentes es sinterizar polvo de alúmina, evitando así el uso de altas temperaturas. Si bien es conocido desde hace mucho tiempo, el sinterizado por liga química de materiales cerámicos (CBC o Chemical Bonded Ceramics) ahora tienen un notable desarrollo; el principal atractivo de estas tecnologías es su bajo costo y su adaptabilidad.

e) Liga hidráulica. Los materiales como cementos, yesos, cales y similares, reaccionan con el agua hidratándose (fraguando) para dar productos compactos de alta resistencia. La mezcla se hace a temperatura ambiente, pero las reacciones químicas de hidratación son fuertemente exotérmicas y producen una elevación considerable de la temperatura. Dada su importancia práctica, por su uso en la industria de la construcción, estas reacciones han sido ampliamente estudiadas. Aunque se trata de procesos complejos, puede decirse que en general se forman hidratos de los compuestos de calcio.

7.3.2 Sinterizado por liga metálica

En este sinterizado se emplea un metal como puede ser Co, Ni, Fe o Cr el cual se funde y sirve como medio para ligar o unir polvos de carburos de tungsteno, titanio, tantalio y otros elementos. Los productos aquí obtenidos se emplean para fabricar herramientas de corte.

7.3.3 Sinterizado por liga vítrea

En este caso se forma una fase líquida que está constituida principalmente por un silicato, la cantidad de líquido formado depende de la composición de los polvos empleados y de la temperatura de sinterización. El proceso es ampliamente utilizado en la fabricación de lo que se conoce comúnmente como cerámicas rojas o blancas cuyos principales usos son los tradicionales, como es la loza, materiales de construcción, muebles de baño, etc. Algunos de los efectos que tiene la fase vítrea sobre los polvos son los siguientes:

- Mojado de las partículas y su posterior disolución.
- Disminución o eliminación de la porosidad y disminución del tamaño de los poros.
- Incremento de la cinética de los procesos.
- Disolución de gases (aire de los poros y gases de los productos de las reacciones) en el líquido
- Consolidación del material por efectos de la tensión superficial
- Incremento en la densidad.

Las interpretaciones teóricas de estos fenómenos son complejas, dada la cantidad de variables que intervienen. En la práctica, se busca incrementar la formación de fase líquida mediante el agregado de álcalis o sustancias que los contengan (fundentes), de boratos, fluoruros y otras sustancias que disminuyen el punto de fusión.

7.3.4 Sinterizado por liga cerámica

Este podría definirse como el sinterizado puro, sin formación de una fase vítrea. La eficiencia del sinterizado se mide siguiendo la variación de alguna propiedad, generalmente la densidad. Es importante tener en cuenta que el aumento de temperatura aumenta la cinética del proceso, pero no necesariamente la densidad del producto final.

Sin embargo, la densidad del producto final (sinterizado) también depende del grado de compactación del material (antes de sinterizar), el tipo de porosidad que se tenga (abierta o cerrada). La densificación de una parte cerámica ocasiona un encogimiento de la pieza debido a la disminución de los poros en la misma. Esta contracción se comporta por lo general linealmente con respecto al logaritmo del tiempo:

$$-(l_1 - l_0) / l_0 = K t^n \quad (26)$$

Donde:

l_0 = Longitud inicial

l_1 = Longitud final

T = Temperatura

n = Varía, entre 0.4 y 0.5.

K = Constante que depende de la temperatura y de la energía de activación del proceso de difusión involucrado, siguiendo una ley tipo Arrhenius.

$$K = \text{cte } e^{-E_a/RT} \quad (27)$$

Existen teorías muy completas sobre el mecanismo de sinterizado puro, que involucra transporte de materia por difusión desde la superficie del grano a la zona de contacto entre grano y grano. Cuyas bases elementales ya se discutieron líneas arriba.

El sinterizado por liga cerámica se utiliza para obtener en forma consolidada materiales formados por óxidos puros (Al_2O_3 , ZrO_2 , UO_2 , ThO_2 , MgO , etc.) y por no óxidos (Si_3N_4 , BN, SiC, B_4C_3 , C grafito y otros). En general se requieren altas temperaturas y el agregado de pequeñas cantidades de sustancias que activen la cinética de estos procesos, generalmente lentos, o bien que formen fases vítreas incipientes. La formación de fases vítreas no siempre está presente, como en el caso de sinterizado de algunas de las formas cristalinas de SiO_2 .

7.4 Otros métodos de sinterizado

En la Tabla 16 se presentan algunos otros métodos alternativos para la sinterización de partes cerámicas. Si bien estos métodos no son de alta producción si se puede comentar que cada vez son mas importantes y su desarrollo ha ido creciendo durante los últimos años, de manera tal, que en la actualidad se puede tener un buen control del proceso, lo que permite la obtención de cuerpos cerámicos con excelentes características físicas, químicas y mecánicas.

Tabla 16. Procesos alternativos de sinterización

Proceso	Descripción	Ventajas	Desventajas
<p>Presado en caliente (HP) Hot pressing</p>	<p>Los polvos se colocan en un dado y son compactados a altas presiones al mismo tiempo que se les aplica calor para su sinterización.</p>	<p>Se obtienen cuerpos poco porosos, con alta resistencia, pocas grietas, tiempos de sinterizado cortos.</p>	<p>Tamaños de piezas limitados, equipo caro, limitada capacidad para obtener piezas con buena dimensionalidad, se necesitan atmósferas protectoras.</p>
<p>Presado isostático en caliente (HIP) Hot isostatic pressing</p>	<p>Los polvos son colocados en un molde que se encuentra dentro de una olla presurizada, las presiones aquí pueden ser de hasta 45000 psi y las temperaturas de 2000°C, al mismo tiempo que se aplica el calor el material es presado con ayuda de un gas inerte como es el Ar.</p>	<p>Se obtienen cuerpos muy densos, se puede obtener densificación total a bajas temperaturas, se obtiene buena precisión dimensional.</p>	<p>Equipo muy costoso, altos costos de operación, altas presiones de trabajo.</p>
<p>Deposición química en fase vapor (CVD) chemical vapor deposition</p>	<p>Aquí se hacen pasar gases precursores (con el cerámico en suspensión) a través de un sustrato calentado, de manera tal que ocurre una reacción en el mismo, formando así un cerámico sólido.</p>	<p>Se obtienen cerámicos con estructuras de grano fino, virtualmente cero porosidades, muy alta pureza.</p>	<p>Limitado a la obtención de piezas muy delgadas.</p>
<p>Plasma de rocío (spray plasma)</p>	<p>Los polvos cerámicos se hacen pasar a través de una pistola caliente de manera tal que se funden, y el material es expelido a alta velocidad sobre un sustrato.</p>	<p>Se puede obtener un amplio intervalo de tamaños y formas.</p>	<p>Piezas muy porosas, los polvos cerámicos se pueden disociar o reaccionar con el ambiente de la cámara.</p>
<p>Sinterización asistida con plasma (SPS) spark plasma sintering</p>	<p>Los polvos aquí son colocados en un dado de grafito ejerciendo una presión sobre los mismos, al tiempo que se hace pasar una corriente de alto voltaje por el dado lo que genera un plasma que sinteriza los polvos</p>	<p>Altas densidades, buena precisión dimensional, altas velocidades de sinterizado, estructuras de grano fino.</p>	<p>Proceso caro, baja productividad, alto consumo de dados.</p>

Características de Control de Calidad y Diseño con Cerámicos

El control de calidad es necesario en cualquier proceso de fabricación de productos ya sean metales, polímeros y por supuesto cerámicos. El grado de control de calidad que se lleve a cabo durante el procesamiento del material dependerá del tipo de aplicación del producto final. La mayoría de las aplicaciones requieren de un procedimiento de manufactura escrito y de uno o más ensayos de certificación que aseguren que el procedimiento de manufactura fue seguido al pie de la letra y que el material reúne las especificaciones solicitadas.

8.1 Control de calidad en el proceso

El paso fundamental del control de calidad en un proceso, es la preparación formal por escrito del procedimiento de manufactura. Este documento describe cada operación requerida en el proceso desde el manejo de las materias primas hasta el paso final de obtención del producto. En este documento también se encuentran definidas las hojas de trabajo relacionadas con el producto a través de cada etapa del proceso y la lista de las personas que certificaron que cada operación fue cumplida como estaba especificado o los cambios que hayan sido necesarios de efectuar a alguna operación durante el procesamiento. La hoja de trabajo se guardará en un expediente y servirá como la guía para conocer los diferentes pasos y operaciones a través de los cuales el producto fue procesado.

El control de calidad en el proceso empieza con procedimientos de rutina en las materias primas originales. Éstos pueden consistir simplemente en la verificación del análisis químico y la distribución del tamaño de partícula proporcionada por el proveedor y de esta forma asegurar que el material se encuentra dentro de la especificación del documento de operación de manufactura. Dependiendo de que tan críticas sean las características del producto final, el control en las materias primas puede implicar análisis adicionales. Para aplicaciones eléctricas, magnéticas, ópticas y estructurales la pureza y el tamaño de partícula de las materias primas son extremadamente importantes y un cuidadoso control de calidad en las mismas es necesario además de justificado.

El control de calidad continua en el siguiente paso del proceso de fabricación, que es el procesamiento del polvo. Nuevamente, la pureza y tamaño de partícula son normalmente importantes en esta etapa, por lo que el control de calidad aquí consiste de análisis químicos a través de alguna de las técnicas existentes para llevar a cabo el mismo como: absorción atómica, difracción de rayos-x, espectroscopia, etc. y de medición de tamaños de partículas por medio de métodos tales como: difracción rayos-x, área superficial por BET, sedimentación, etc.

La naturaleza del control de calidad cambia radicalmente con los pasos de conformado y sinterización del proceso de manufactura. Donde ahora habrá menos interés en el análisis químico global y un mayor interés en la formación de defectos aislados, dimensiones y propiedades. La formación de defectos tales como grietas, poros, inclusiones, laminaciones y líneas de unión pueden ser muchas veces detectados por medio de inspección visual. Las dimensiones se pueden verificar mediante el uso de galgas, graficas de sombras y con otros instrumentos de inspección estándar.

Las propiedades eléctricas, magnéticas, ópticas y físicas pueden ser determinadas a través de su medición directa, ya sea en cada pieza fabricada o en el lote total. Las propiedades mecánicas son normalmente difíciles de determinar ya que la forma final del producto no siempre presenta las características de la probeta necesaria para llevar a cabo el ensayo requerido. Las opciones son procesar muestras con las formas requeridas por el ensayo mecánico en conjunto con las piezas deseadas, cortar muestras de ensayo a partir de los productos o conducir algún tipo de ensayo directamente sobre el producto.

Actualmente el control de calidad no tiene el enfoque que tenía hace algunos años en donde el mismo sólo servía para rechazar piezas con componentes inaceptables y aceptar aquellas con buenos componentes. En la actualidad lo que se busca con el control de calidad es hacer del mismo una herramienta que sirva para conseguir que cada etapa del procesamiento de un producto sea hecha de manera tal que se asegure la obtención de productos sanos. Esto en teoría sería lo mejor desde puntos de vista económicos. Sin embargo, no siempre es fácil de conseguir. Por lo que para el aseguramiento de un buen control de calidad durante el procesamiento de un producto cerámico es necesaria una mutua retroalimentación entre todas las personas involucradas en el proceso incluso una buena comunicación con el usuario final ayudará en la obtención de productos con las características que el usuario final desea en el producto. La Tabla 17 muestra algunos ejemplos de los ensayos de certificación y el control de calidad general que se lleva a cabo en un proceso de manufactura de piezas cerámicas.

8.2 Ensayos no destructivos

Debido a que el conocimiento de la población de grietas y la morfología de las mismas son importantes para asegurar una aplicación exitosa de los cerámicos ingenieriles, el desarrollo y la aplicación de técnicas de ensayos no destructivos es esencial. Las grietas pueden ser detectadas en el estado en verde o en el estado sinterizado de un producto cerámico. Si las grietas son detectadas en el cuerpo en verde, un elevado gasto debido al procesamiento del cerámico es evitado, de manera contraria si la grieta se detecta una vez que el producto final es obtenido los gastos de procesamiento son mayores ya que regularmente una parte cerámica con grietas no desarrollará al máximo las propiedades mecánicas para las que fue diseñada debiendo ser rechazada la pieza en la mayoría de las veces.

Tabla 17. Integración del control de calidad y certificación dentro del proceso de manufactura.

Etapas del proceso	Control de calidad en el proceso	Ensayo de certificación
Materias primas iniciales	Análisis químico Difracción de rayos-X Distribución de tamaños de partículas	Análisis químico
Procesamiento del polvo	Análisis químico Distribución de tamaños de partícula	Distribución de tamaños de particular
Conformado	Visual y dimensional Radiografía Densidad en verde	Visual y dimensional
Sinterización	Visual Densidad final total Medición de propiedades críticas	Densidad final total Medición de propiedades críticas
Maquinado final	Dimensional	Dimensional

8.2.1 Radiografía

La radiografía convencional usa fuentes energéticas de rayos gama o rayos-x y películas muy delgadas de granos para detectar las grietas en cuerpos sólidos. Un diagrama simple de la inspección radiográfica es mostrado en la Figura 35 El tamaño del defecto que puede ser detectado de esta manera depende del espesor de la parte, sus absorciones características de rayos-x, el tamaño de la grieta y la opacidad de rayos-x de la grieta relativa a la parte. La imagen de rayos-x tiene que ser tomada en más de una orientación para observar todos los defectos, ya que defectos muy delgados como lo serían grietas muy cerradas no se observan cuando los rayos-x son paralelos a la grieta.

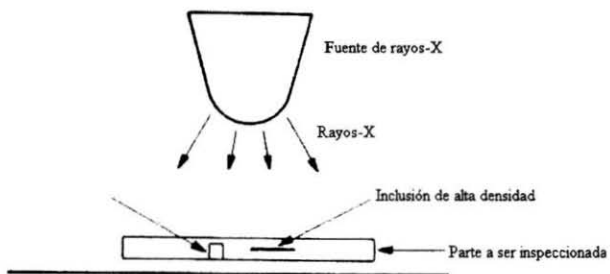


Figura 35 Esquema de un equipo convencional de radiografía por rayos-x.

Cerámicos constituidos por elementos con bajos números atómicos tales como: Si, Al, C, N y O son relativamente transparentes a los rayos-X, mientras que el W, Fe y otros metales densos son relativamente opacos. La capacidad de resolución se expresa como un porcentaje del espesor de la parte; Entonces la inspección al nivel 2T significa que el método debe ser capaz de detectar grietas con un tamaño del 2% del espesor o largo de la parte. El micro enfoque de rayos-X emplea un tubo de rayos-X especial que enfoca el haz de rayos-X a un ancho de 0.05 mm de diámetro. Este es especialmente usado para la inspección de regiones críticas muy pequeñas, tales como los bordes de arrastre de rotores cerámicos o el filo de los estatores de las turbinas de gas.

Las técnicas de mejoramiento de la imagen también se encuentran disponibles. Aquí el plato fotográfico es iluminado de negro y montado en una cámara de video. La imagen es entonces digitalizada en un arreglo de píxeles de 480 por 512. A la intensidad de cada píxel se le asigna un valor de gris que va dentro del intervalo de 0 (negro) a 255 (blanco). Estos datos pueden ser manipulados en un programa computacional para mejorar la imagen. La imagen mejorada es entonces desplegada en un tubo de video y es entonces fotografiada para tener una foto permanente. La lectura de esta imagen así como la de la radiografía original requiere de destreza y experiencia para interpretar la información apropiadamente. Un diagrama esquemático de la técnica de mejoramiento de una imagen es mostrado en la Figura 36 Una imagen mejorada de una inclusión de grafito en Si_3N_4 prensado en caliente se muestra en la Figura 37 b y se compara con la imagen original que se presenta en la Figura 37 a.

Ensayos no destructivos

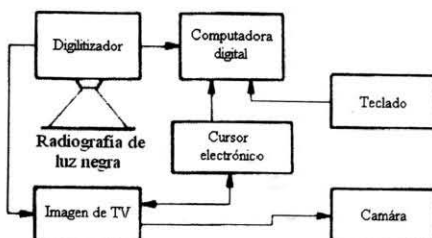


Figura 36. Esquema de un sistema de mejoramiento de imágenes.

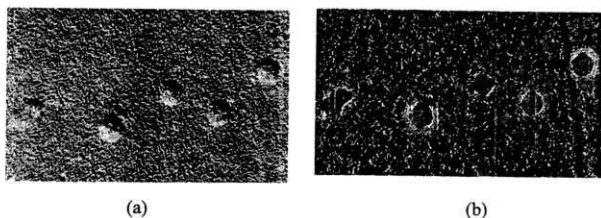


Figura 37. Imagen mejorada de 500 μm de inclusiones de grafito en Si_3N_4 prensado en caliente. (a) y (b)

8.2.2 Evaluación no destructiva por ultrasonido

La evaluación no destructiva por ultrasonido puede ser usada para detectar grietas justo por debajo de la superficie de los cerámicos. Un esquema que muestra el principio de este método es dado en la Figura 38. Aquí un transductor piezoeléctrico colocado cerca de la parte cerámica emite ondas de ultrasonido que pasan a través de la misma. En el momento en que estas ondas golpean una discontinuidad del material se generan ondas secundarias debido a una reflexión de las mismas. Un receptor de estas ondas secundarias las convierte en una imagen. Como en el caso de la radiografía, la inspección deberá realizarse en más de una orientación. Un asistente computacional puede ser empleado para mejorar la resolución de la imagen. La inspección ultrasónica es mejor para partes con lados complejos y lisos los cuales presentan patrones que son difíciles de interpretar.

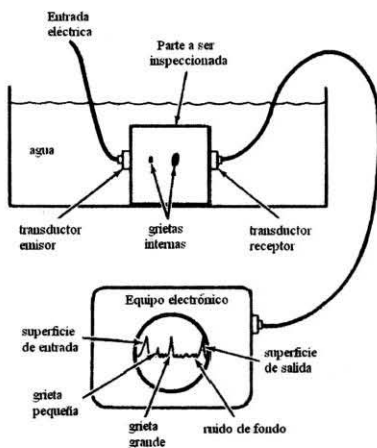


Figura 38. Ilustración esquemática de los principios básicos de la inspección no destructiva por ultrasonido.

8.2.3 Líquidos penetrantes

Los fluidos penetrantes son usados para detectar grietas superficiales. En este método la parte es pintada con un líquido fluorescente esperando posteriormente a que se seque. En el lugar que se encuentre una grieta o un poro el líquido es atrapado y se observa con ayuda de una luz ultravioleta. Sin embargo, si la parte tiene porosidad interconectada, el método no trabajará hasta que la parte entera presente fluorescencia bajo la inspección por rayos ultravioletas.

8.2.4 Imagen por resonancia magnética

La imagen por resonancia magnética es una técnica para analizar la imagen de la parte cerámica en tres dimensiones y proveer una representación plana de la misma. Esta técnica opera por medio del encendido y apagado de campos magnéticos y pulsos de radio frecuencia. La formación de la imagen es sensitiva a la densidad y la composición química, por lo tanto puede ser empleada para el estudio detallado de la composición química de las partes cerámicas fabricadas. Esta técnica se aplica a los procesos de inyección de moldes para asegurar la homogeneidad química de los diferentes aditivos orgánicos que se agregan a los polvos para la preparación de las pastas. Si estas pastas no son homogéneas afectarán los subsiguientes pasos del procesamiento y las propiedades mecánicas finales de la parte. La resonancia magnética es una técnica muy costosa por lo que normalmente se le utiliza en trabajos de investigación y desarrollo de nuevos materiales cerámicos.

8.2.5 Análisis de superficies

La química de las superficies puede ser caracterizada por diferentes técnicas. En estas técnicas, una radiación primaria excita la superficie la que a su vez emite una respuesta. La respuesta es observada como un espectro que puede ser detectado, grabado e identificado. Diez técnicas diferentes son mostradas en la Figura 39 En estas figuras los símbolos siguientes son usados: e^- , electrón; $h\nu$, fotón; μ , frecuencia e I, ion, positivo (+), negativo (-), neutral (0), primario (p), secundario (s), ion de argón (Ar^+). Estos métodos espectroscópicos son esencialmente no destructivos. Y el tamaño de la muestra puede ser tan grande como la misma quepa en el instrumento. En el caso de la microscopía electrónica de transmisión o la difracción, se deben preparar muestras especialmente delgadas.

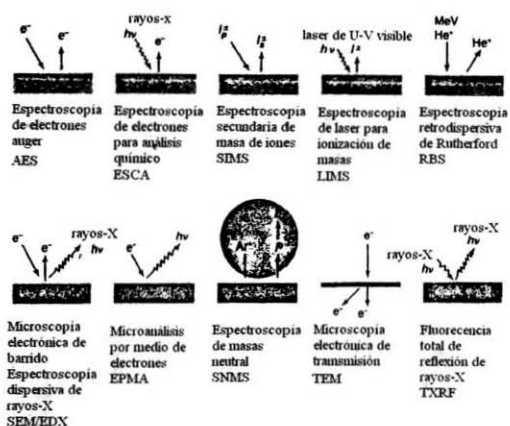


Figura 39. Técnicas de análisis de superficies.

8.3 Diseño con cerámicos

La selección de un material y del proceso de fabricación para un componente cerámico con aplicaciones ingenieriles es gobernada por una gran variedad de factores y no sólo por las propiedades del material. Las limitaciones en cuanto a forma y costo del material en conjunto con los requerimientos de la aplicación, incluyendo factores tales como: distribución de cargas, medio ambiente y tolerancias se deben considerar. Igualmente, la confiabilidad de las propiedades del producto se debe tomar en consideración. Es así que en los párrafos siguientes se hace un breve análisis de los diferentes factores que se deben tener en cuenta cuando se diseña un componente cerámico para cierta aplicación ingenieril.

En la Tabla 18 se enlistan algunas de las características de diseño que un ingeniero debe considerar para cierta aplicación usando materiales cerámicos.

Tabla 18. Ejemplos de características de diseño que deben ser consideradas.

Carga	Tolerancias
Distribución de esfuerzos	Acabado superficial
Interfaces	Requerimientos de vida
Fricción	Requerimientos de seguridad
Ambiente químico	Toxicidad
Temperatura	Contaminación
Choque térmico	Requerimientos propiedades eléctricas
Fluencia	Requerimientos propiedades magnéticas
Tolerancia a la deformación	Requerimientos propiedades ópticas
Impacto	Costo
Erosión	Cantidad

8.3.1 Consideraciones de diseño

Requerimientos de la aplicación.- Definir claramente y priorizar los requerimientos de la aplicación. Usualmente una o dos características del material son las más críticas y permiten una selección inicial posible del material.

Limitaciones de las propiedades.- En este punto se deben comparar las propiedades del material cerámico candidato con los requerimientos de la aplicación.

Limitaciones de la fabricación.- Una comparación de los requerimientos de diseño con las limitaciones de las propiedades, darán los requerimientos de fabricación. A este respecto surgen dos preguntas:

- a).- Existe experiencia en la fabricación y la tecnología para obtener en el material las propiedades requeridas?
- b).- Existe experiencia en la fabricación y la tecnología permite obtener la configuración requerida, la cantidad necesaria y a un costo aceptable?

Si la respuesta a la primer pregunta es “si” el ingeniero entonces se puede concentrar en la segunda pregunta. Pero si la respuesta es “no” entonces será necesario considerar las opciones siguientes:

- 1.- Alcanzar las propiedades requeridas mediante el mejoramiento de un material comercial ya existente o mejorando el proceso de fabricación.

2.- Continuar el desarrollo de algún proceso o material emergente (es decir que no se encuentre bien desarrollado).

3.- Desarrollar un material nuevo o proceso.

Consideraciones de costo.- El costo de un producto es una consideración importante de diseño y debe ser evaluada conjuntamente con otros factores tales como: propiedades, fabricación y requerimientos de confiabilidad.

Requerimientos de confiabilidad.- Los requerimientos de confiabilidad son también parte importante de los requerimientos iniciales de la aplicación y deben ser considerados dentro de las especificaciones o la garantía. Los factores siguientes se deben tomar en cuenta cuando se evalúan los requerimientos de confiabilidad.

1.- Que tan aceptable es la frecuencia de una falla para determinada aplicación.

2.- Como es el tipo de garantía para el sistema y sus componentes.

3.- Cuales son las expectativas de consumidores potenciales.

4.- Se deben definir los requerimientos de seguridad para regulaciones de la industria y gubernamental.

8.3.2 Resumen de diseño

La posibilidad de desarrollar un componente cerámico nuevo puede incrementarse positivamente a través de un diseño sistemático en donde se definan los requerimientos de la aplicación y entonces se evalúen materiales posibles para la aplicación en términos de propiedades y limitaciones de fabricación así como de costo y de los requerimientos de confiabilidad.

REFERENCIAS

1. L. M. V. Vlack, "Physical Ceramics for Engineering", Ed. Addison Wesley Publishing Company, USA, 1964.
2. D. W. Richerson, "Modern Ceramic Engineering", Ed. Marcel Dekker Inc., N. Y., 1982.
3. Solomon Musikant, "What Every Engineer Should Know About Ceramics", Ed. Marcel Dekker Inc., N. Y., 1991.
4. W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics", Ed. John Wiley and Sons, N. Y. 1976.
5. M. F. Ashby and D. R. H. Jones, "Engineering Materials 1 and 2", Ed. Butterworth Heinemann, Oxford, 2001.
6. John B. Wachtman, "Mechanical Properties of Ceramics", Ed. John Wiley and Sons, N. Y. 1996.
7. R. A. Flinn and P. K. Trojan, "Materiales de Ingeniería y sus Aplicaciones", Ed. Mc. Graw Hill, México, 1991.
8. Advanced Ceramic Materials, Editor Hamid Mostoghaci, Ed. Trans Tech Publications, Switzerland, 1996.
9. L. H. V. Vlack, "Materiales para Ingeniería", Ed. Compañía Editorial Continental, México, 1991.
10. F. Singer and S. S. Singer, "Industrial Ceramics", Ed. Chapman and Hall, London, 1979.
11. Reinforced Ceramic Composites, Editor Sebastian A. Gieskes and Morten Terpstra, Ed. Elsevier Applied Science, London, 1991.
12. C. G. Bergeron and S. H. Risbud, "Introduction to Phase Equilibria in Ceramics", Ed. The American Ceramic Society, Ohio, 1999.
13. D. W. Richerson, "The Magic of Ceramics", Ed. The American Ceramic Society, Ohio, 2000.
14. J. F. Shackelford, "Introduction to Materials Science for Engineers", Macmillan Publishing Company, N. Y. 1992.
15. Reinforced Ceramic Composites, Editores Sebastiaan A. Gieskes and Marten Terpstra, Ed. Elsevier Applied Science, London, 1991.
16. Donald R. Askeland, "Ciencia e Ingeniería de los Materiales", Ed. Internacional Thomson editores, México, 1998.
17. William D. Callister, Jr., "Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales", Ed. Reverte, S. A., España, 1995.

ÍNDICE

Capítulo 1. Introducción

1.1 Materiales cerámicos	7
1.2 Cerámicos v.s. metales	9
1.3 Cerámicos v.s. orgánicos	10

Capítulo 2. Estructura cristalina y enlace atómico

2.1 Configuración electrónica de los átomos	11
2.1.1 El átomo de Bohr	11
2.2 Enlaces atómicos	13
2.2.1 Enlace metálico	13
2.2.2 Enlace iónico	14
2.2.2.1 Reglas de Pauling	17
2.2.3 Enlace covalente	18
2.2.4 Combinaciones de enlaces iónicos-covalentes	20
2.2.5 Enlaces de van der Waals	21
2.3 Sumario sobre tipo de enlaces	22
2.4 Estructura cristalina	23
2.4.1 Redes de Bravais	23
2.4.2 Simetría de los cristales	25
2.5 Formas polimórficas y transformaciones	26

Capítulo 3. Propiedades de los cerámicos

3.1 Propiedades físicas	29
3.1.1 Densidad	29
3.1.2 Temperatura de fusión	32
3.2 Propiedades térmicas	33
3.2.1 Capacidad calorífica	33
3.2.2 Conductividad térmica	33
3.2.3 Expansión térmica	36
3.3 Propiedades eléctricas	37
3.3.1 Conductividad eléctrica	38
3.3.2 Semiconductores	39
3.3.3 Aislantes eléctricos	40
3.3.4 Propiedades dieléctricas	41
3.4 Propiedades magnéticas	43
3.5 Propiedades ópticas	43
3.5.1 Absorción y transparencia	44
3.5.2 Color	44
3.5.3 Fosforescencia	45
3.5.4 Láser	45
3.5.5 Índice de refracción	46

Capítulo 4. Propiedades mecánicas

4.1 Elasticidad	47
4.1.1 Módulo de elasticidad	49
4.1.2 Medición del módulo elástico	50
4.2 Resistencia	51
4.2.1 Resistencia teórica	51
4.2.2 Efecto del tamaño de defecto	52
4.2.3 Medición de la resistencia	54
4.2.4 Medición del módulo de ruptura	56
4.2.5 Datos de resistencia para materiales cerámicos	57
4.3 Tenacidad a la fractura	58

Capítulo 5. Procesamiento de polvos

5.1 Materias primas	63
5.2 Tamaño del polvo	64
5.2.1 Molienda de bolas	66
5.2.2 Molienda en atricionador	66
5.2.3 Molienda vibratoria	67
5.3 Preconsolidación	68
5.3.1 Aditivos	68
5.4 Resumen del procesamiento de polvos	69

Capítulo 6. Procesos de formado

6.1 Formado por presión	71
6.2 Variables del proceso de prensado uniaxial	72
6.2.1 Comportamiento de la compactación	72
6.2.2 Control de los defectos de compactación	75
6.3 Prensado isostático	76
6.4 Vaciado de suspensiones	77
6.4.1 Diseño de suspensiones	78
6.4.1.1 Suspensión	78
6.4.1.2 Polvo	79
6.4.1.3 Vehículo líquido	80
6.4.1.4 Material del molde	80
6.4.2 Resumen vaciado de suspensiones	81
6.5 Formado plástico	81
6.5.1 Inyección en moldes	82
6.5.1.1 Defectos de la inyección en moldes	82
6.5.2 Moldeo por compresión	83
6.5.2.1 Extrusión	83
6.6 Otros procesos de formado	84
6.6.1 Formado de cintas	84
6.6.2 Maquinado en verde	86

Capítulo 7. Sinterizado

7.1 Teoría del sinterizado	87
7.1.1 Sinterización en fase vapor	88
7.1.2 Sinterización en estado sólido	88
7.1.3 Sinterización en fase líquida	90
7.1.4 Sinterización reacción	91
7.2 Parámetros que influyen sobre el proceso de sinterizado	92
7.3 Clasificación de los sinterizados	94
7.3.1 Sinterizado por liga química	94
7.3.2 Sinterizado por liga metálica	95
7.3.3 Sinterizado por liga vítrea	95
7.3.4 Sinterizado por liga cerámica	96
7.4 Otros métodos de sinterizado	97

Capítulo 8. Características de control de calidad y diseño con cerámicos

8.1 Control de calidad en el proceso	99
8.2 Ensayos no destructivos	100
8.2.1 Radiografía	101
8.2.2 Evaluación no destructiva por ultrasonido	103
8.2.3 Líquidos penetrantes	104
8.2.4 Imagen por resonancia magnética	104
8.2.5 Análisis de superficies	105
8.3 Diseño con cerámicos	105
8.3.1 Consideraciones de diseño	106
8.3.2 Sumario de diseño	106

ÍNDICE DE FIGURAS

1. Tabla periódica de los elementos	8
2. Espectro metal-no metal	9
3. El átomo de Bohr	12
4. Configuraciones estables e inestables que determinan el número de coordinación atómico en una estructura	16
5. Escala de electronegatividades de Pauling	16
6. Curva que usa la diferencia entre dos elementos para estimar el grado de carácter iónico del compuesto que formarán	17
7. Ejemplo esquemático de enlaces covalentes	19
8. Formación de un material compartiendo enlaces iónicos y covalentes entre los elementos que lo conforman	21
9. Enlaces químicos. (a) Metálico, (b) Iónico, (c) Covalentes y (d) Van der waals	22
10. Celdas unitarias convencionales de las 14 redes espaciales de Bravais	24
11. Transformaciones polimórficas y cambios de volumen de la SiO ₂	28
12. Conductividad térmica de diferentes materiales cerámicos, metálicos y orgánicos, en función de la temperatura	34
13. Expansión térmica característica de diferentes materiales cerámicos, metálicos y orgánicos, en función de la temperatura	37
14. Bujías utilizadas en los motores de combustión interna	41
15. Tipos de comportamiento esfuerzo-deformación	43
16. Efecto de la temperatura sobre el módulo elástico	51
17. Esquemas de los diferentes ensayos de resistencia	55
18. Esquema de la probeta utilizada en la prueba de flexión en tres puntos para determinar el MDR	56
19. Notaciones para el factor de intensidad de esfuerzos en varias formas de desplazamiento	59
20. Huella de indentación Vickers	61
21. Esquema de un clasificador de aire, mostrando la separación de partículas finas y gruesas	65
22. Esquema de un molino atricionador	67
23. Comportamiento de la compactación de dos polvos cerámicos en función de la presión del punzón	72
24. Dependencia de la dureza de los gránulos con el contenido de aglomerante y plastificante	73
25. Distribución acumulativa de tamaños de poros que muestran la porosidad intergranular e intragranular de un polvo de alúmina, al llenar el dado y después de aplicada la presión	65
26. Cambios en la forma de los gránulos y distribución del tamaño de poros durante la compactación	74

27. Defectos comunes en compactos prensados uniaxialmente	75
28. Etapas durante el prensado isostático	76
29. Esquema que ilustra las diferentes etapas del proceso de vaciado de suspensiones	78
30. Monolito triangular cerámico fabricado por la técnica de extrusión	84
31. Esquemas de diferentes procesos de formado de cintas	85
32. Modelo para el proceso de sinterizado	87
33. Diferentes patrones del transporte de material durante el sinterizado en estado sólido	90
34. Ejemplos de ciclos de calentamiento seguidos para el sinterizado de piezas cerámicas	93
35. Esquema de un equipo convencional de radiografía por rayos-X	102
36. Esquema de un sistema de mejoramiento de imágenes	103
37. Imagen mejorada de 500 μm de inclusiones de grafito en Si_3N_4 prensado en caliente	103
38. Ilustración esquemática de los principios básicos de la inspección no destructiva por ultrasonido	104
39. Técnicas de análisis de superficies	105

ÍNDICE DE TABLAS

1. Radios iónicos para números de coordinación de 4 y 6 (entre paréntesis números de coordinación 4)	15
2. Siete sistemas cristalinos	25
3. Densidad de diferentes materiales cerámicos, metálicos y orgánicos	30
4. Temperaturas de fusión de algunos materiales cerámicos, metálicos y orgánicos	32
5. Resistividad eléctrica de algunos materiales cerámicos, metálicos y orgánicos a temperatura ambiente	38
6. Constantes dieléctricas para materiales cerámicos y orgánicos	41
7. Valores típicos del módulo de elasticidad a temperatura ambiente de diferentes materiales ingenieriles	49
8. Valores típicos de resistencia a temperatura ambiente para diferentes materiales cerámicos	57
9. Métodos de medición de tamaño de partícula	67
10. Función de aditivos en cerámicos	69
11. Principales técnicas de consolidación y conformado de cerámicos	71
12. Defectos y posibles causas durante la producción de piezas por el proceso de inyección en moldes	83
13. Mecanismos de sinterización	88
14. Diferentes patrones del transporte de material durante el sinterizado en estado sólido	89
15. Diferentes tipos de sinterizado	94
16. Procesos alternativos de sinterización	98
17. Integración del control de calidad y certificación dentro del proceso de manufactura	101
18. Ejemplos de características de diseño que deben ser consideradas	106

INTRODUCCIÓN La edición
A LOS MATERIALES CERÁMICOS estuvo a cargo de
Se terminó de imprimir y Distribución Editoriales
en el mes de abril del año 2005
en los talleres de la Sección
de Impresión y Reproducción de la
Universidad Autónoma Metropolitana Se imprimieron
Unidad Azcapotzalco 100 ejemplares más sobrantes
para reposición.

INT. A LOS MATERIALES CERAMICOS
ROCHA RANGEL. * SECCION DE IMPRESION
49427  \$ 14.00

Formato de Papeleta de Vencimiento

El usuario se obliga a devolver este libro en la fecha señalada en el sello más reciente

Código de barras.

2896332

FECHA DE DEVOLUCION

- Ordenar las fechas de vencimiento de manera vertical.
- Cancelar con el sello de "DEVUELTO" la fecha de vencimiento a la entrega del libro



970-31-0439-8

UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA
METROPOLITANA
Casa abierta al tiempo



División de Ciencias Básicas e Ingeniería
Departamento de Materiales
Coordinación de Extensión Universitaria
Sección de Producción y Distribución Editoriales