

Tema 6. Compuestos cerámicos

6.1. Introducción a los materiales cerámicos. 6.2. Vidrios. 6.3. Carburos, nitruros y boruros. 6.4. Compuestos refractarios.

6.1. Introducción a los materiales cerámicos. Los materiales cerámicos son compuestos químicos constituidos por metales y no metales (óxidos, nitruros, carburos, etc.) que incluyen minerales de arcilla, cementos y vidrios. Se trata de materiales/minerales que son aislantes térmicos y que a elevada temperatura y en ambientes agresivos, son más resistentes que los metales y los polímeros. Desde el punto de vista mecánico, son duras y ligeras pero frágiles. Los enlaces interatómicos pueden ser de carácter iónico, o bien de carácter predominantemente iónico con carácter parcial covalente. Las cerámicas se pueden presentar en forma vítrea, monocristalina, policristalina o combinaciones de algunas de ellas. Estos materiales tienen dos características importantes, por un lado, su capacidad de resistir al calor y por otro, su resistencia al ataque químico que son debidas sustancialmente a la fortaleza del enlace entre sus átomos que les confiere un alto punto de fusión, dureza y rigidez.. El término “cerámica” proviene de la palabra griega “keramikos”, que significa “cosa quemada”, indicando de esta manera que las propiedades deseables de estos materiales generalmente se alcanzan después de un tratamiento térmico a alta temperatura que se denomina cocción.

Si bien las cerámicas tradicionales (ladrillos, porcelana, etc.) representan la mayor parte de la producción de materiales cerámicos, ocurre que se han desarrollado nuevos materiales cerámicos, denominados “cerámicas avanzadas”, que han encontrado un lugar prominente en nuestra tecnología avanzada. En particular, las propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas, así como la combinación de estas propiedades únicas de las cerámicas han sido explotadas en muchas aplicaciones; pueden ser utilizadas en motores de combustión interna y en turbinas, como placas para blindajes, en el empaquetamiento electrónico, como herramientas de corte, así como en la conversión, almacenamiento y generación de energía. Así por ejemplo, la empresa Nissan de motores, industria japonesa del sector automovilístico, ha introducido ya un vehículo con un rotor turbo de nitruro de silicio en su motor. La empresa Cummins ha estado probando un motor diesel para camiones con cabezas de pistón, cojinetes y camisas de cilindros cerámicos que permiten el funcionamiento sin un sistema de refrigeración. Varias firmas estadounidense están desarrollando motores con turbina de gas cerámica para automóviles, y la Rolls Royce está experimentando con motores similares para helicópteros.

Un concepto importante en el estudio de las cerámicas es el *choque térmico*. El empleo de las cerámicas a alta temperatura, unido a su inherente fragilidad, da lugar al problema ingenieril conocido como choque térmico y que consiste en la aparición de una fractura (parcial o total) debido a un cambio brusco en la temperatura (calentamiento o enfriamiento). La necesidad de evitar este problema, ha llevado al diseño y fabricación de materiales con baja expansión térmica que

como cambian mucho menos su volumen no dan (tan fácilmente) este problema. De hecho, combinando materiales de expansión térmica negativa y materiales poliméricos (expansión térmica positiva y generalmente grande) se han fabricado materiales compuestos con expansión térmica cercano a cero. No se dilatan ni se contraen al cambiar la temperatura. Estos materiales estructurales tienen muchas aplicaciones, p. ej. en satélites donde en varias horas (una vuelta al planeta cambia la temperatura de $\approx 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ cuando está cara al sol a $\approx -200\text{ }^{\circ}\text{C}$ cuando está en la parte oscura. El coeficiente de expansión térmica (dilatación), α_1 , se define como: $\Delta l/l_0 = \alpha_1 \Delta T$. Se suele dar en unidades $[(^{\circ}\text{C})^{-1} \times 10^{-6}]$. Los metales varían entre 4.5 del W y 22 del Al, el hierro tiene 11. Los polímeros tienen mucha mayor expansión térmica: 100-220 PE, 100 PP, 50-85 PS, 100 para el PA6.6. Algunas cerámicas, tienen valores de α_1 más bajas, incluso 0.5 para SiO_2 vítrea. Estos valores son aproximados y pueden cambiar un poco con la temperatura. Un caso sobresaliente es el acero conocido como Invar® compuesto de Fe, 36 % de Ni y 0.2 % de C que tiene $\alpha_1 = 0.2$.

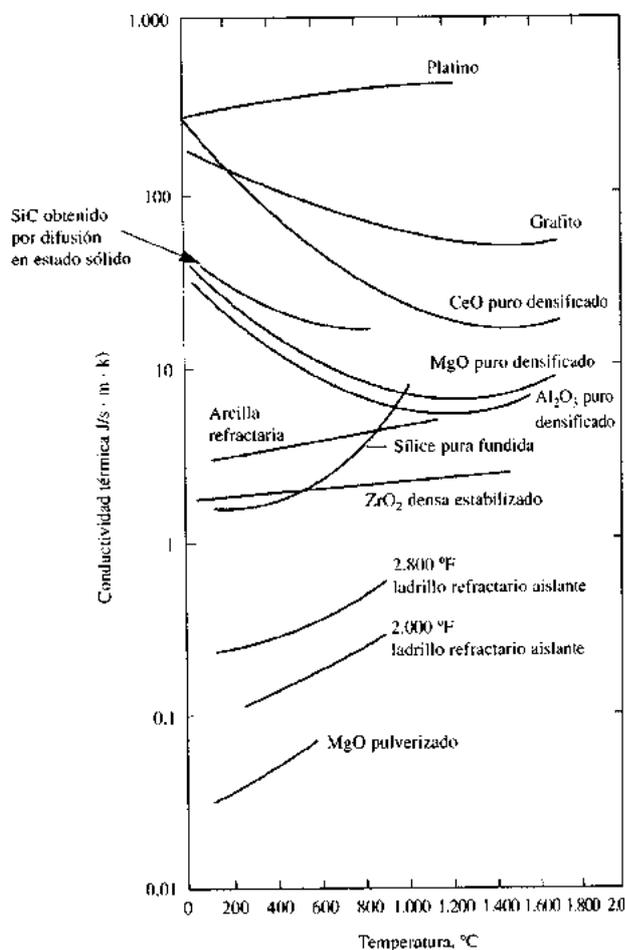


Figura 6.1. Conductividad térmica de diferentes materiales en función de la temperatura

Otro concepto importante es la conductividad térmica, κ . Las unidades son vatios por unidad de longitud y temperatura, W/mK, y da idea de los aislante o lo conductor del calor que es un material. Hay aplicaciones en las que se requiere una conductividad térmica máxima (p. ej. cambiadores de calor) y otros en la que se requiere que sea mínima (ladrillos refractarios aislantes). La velocidad de transmisión de calor a través de un material viene dada por la expresión $\kappa A(T_1 - T_2)/t$, donde κ es la conductividad térmica, A es la superficie del material, $(T_1 - T_2)$ es la diferencia de temperaturas y t es el espesor. Las conductividades pueden variar mucho alta para metales: 430 para Ag, 400 para Cu y 250 para Al, hasta 1.05 para el cemento, 0.35 para el PE, 0.63 para ladrillo de construcción, 0.1 para PS, o 0.12 para los asbestos (silicatos fibrosos buenos aislantes pero algunos son cancerígenos). En la figura 6.1 se da una gráfica con los valores de la conductividad térmica para muchos materiales en función de la temperatura.

También merece ser destacado la forma en que se debe preparar el material cerámico. En algunos casos es una pieza masiva, como puede ser el caso de los ladrillos refractarios. Sin, embargo es mucho más común, principalmente en aplicaciones avanzadas, que los materiales deban de poder ser procesados como capas delgadas del inglés “thin film”. De esta forma, las propiedades eléctricas, magnéticas, etc. son eficientemente utilizadas. Un ejemplo muy claro serán los materiales

magnéticos para guardar información (cintas de audio o disketes) que se verán en el tema 8 y donde el material magnético esta soportado en forma de capa delgada sobre una cinta de poliéster.

Las aplicaciones de los materiales cerámicos no se confinan a su uso como materiales refractarios sino que su uso es muy amplio, algunos se detallan en la tabla 6.1 En este tema se estudiarán los que no se traten en los temas siguientes dedicados a materiales eléctricos, magnéticos, ópticos, materiales compuestos (incluyendo los cementos) y biomateriales.

Tabla 6.1. Propiedades y aplicaciones de algunos materiales cerámicos.

Función	Propiedades	Aplicaciones	Materiales
Mecánica	Resistencia a la abrasión, Resistencia \uparrow , Capacidad lubricante	Abrasivos Piezas de precisión, álabes de turbina...	TiN-Al ₂ O ₃ B ₄ C-WC-TiC Si ₃ N ₄ -SiC
Eléctrica	Superconductividad Cambio de ρ con T Cambio de ρ con V Permitividad \uparrow , (bajas pérdidas dieléctricas) Piroelectricidad Piezoelectricidad Semiconductividad	Superconductores Termistores Varistores Condensadores Detectores piroeléctricos Detectores piezoeléctricos Semiconductores, substratos CI, filtros, detectores de IR, fotómetros, ...	YBa ₂ Cu ₃ O ₇ BaTiO ₃ ZnO BaTiO ₃ Pb(Zr,Ti)O ₃ Pb(Zr,Ti)O ₃ , LiNbO ₃ Si(B,Al,P,As), AsGa, PIn, InSb, ZnO, CdS
	Imágenes con buen contraste Alta densidad de corriente	Instrumentos de pantalla Electrodos baterías solares	WO ₃ , (In,Sn)O ₂ Cd ₂ SnO ₄
Magnética	Ferromagnetismo y ferrimagnetismo	Imanes permanentes Elementos de memoria, componentes magnéticos	SrFe ₁₂ O ₁₉ (ferrita dura) NiFe ₂ O ₄ (ferrita blanda) CrO ₂
Ópticas	Cátodoluminiscente, Absorción, reflexión, transmisión Buena transpar., $\sigma \uparrow$	Pantallas de tubos de imagen Fibras ópticas, Cerámica translúcidas, Electrodo transparente	ZnS(Ag), (Zn,Cd)S/Cu, Y ₂ O ₂ S/Eu SiO ₂ /Zr,Ge, GaInAsP Al ₂ O ₃ /Mg SnO ₂
Química	Biocompatibilidad Resistencia a la corrosión Catálisis Conductividad iónica	Prótesis (dientes y huesos) Equipamiento químico, Catalizadores Electrolitos, sensores gases	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH, SiC-WC, SnO ₂ -ZnO Zeolitas: SiO ₂ -Al ₂ O ₃ β -Alumina, ZrO ₂ , SnO ₂
Nuclear	Resistencia T \uparrow , refractaria Resistencia a la radiación Resistencia a la corrosión	Revestimientos de reactores Elementos de combustión Material moderador	AlN-SiC UO ₂ B ₄ C-Al ₂ O ₃ , C
Térmica	Aislante térmico, Conductividad térmica Absorción de calor	Refractarios (para hornos) Cambiadores de calor Revestimientos	Mullita, Y/ZrO ₂ BeO SiC-AlN, Si ₃ N ₄ -B ₄ C

En cuanto a las propiedades mecánicas, las cerámicas son frágiles. La fragilidad se debe a la porosidad que presentan estos materiales, hay todo un conjunto de técnicas para reducir la porosidad. Cuando se dan unas propiedades físicas de un material cerámico hay que indicar la porosidad que presenta. Además el comportamiento mecánico puede ser muy diferente. P. ej, una probeta de Al_2O_3 policristalina tiene una resistencia de ruptura a la tracción de 280 MPa, mientras que la resistencia de ruptura a la compresión es de 2100 MPa. Este comportamiento es muy común en los materiales cerámicos y la resistencia a la ruptura en compresión es mucho mayor (casi un orden de magnitud) que a la tracción. La porosidad también puede afectar a otras propiedades como las ópticas. Así por ejemplo, la alumina Al_2O_3 es opaca (un buen refractario) pero dopada con un 0.1 % de MgO se consigue una densificación casi total (no hay dispersión de la luz en los poros) y se obtiene alumina translúcida (lucalox®) de utilidad como contenedor de vapores de sodio en lámparas de sodio de alta temperatura.

6.2. Vidrios. Un vidrio es un estado homogéneo, no cristalino, parecido a los líquidos con gran viscosidad (como los sólidos) pero que varía de forma continua con la temperatura y no es fácil dar por tanto una temperatura de fusión. No existe una temperatura de fusión a la que el sistema permanece con T cte para invertir la energía en el cambio de fase, conocido comúnmente como “calor latente de fusión”.

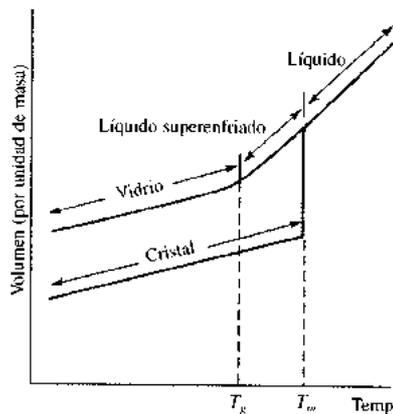


Figura 6.2. Solidificación de los materiales vítreos (amorfos) y de los cristalinos

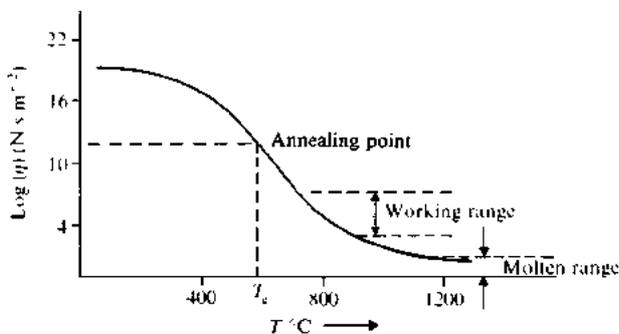


Figura 6.3. Dependencia de la viscosidad con la temperatura para un vidrio sodo-cálcico típico

Se puede definir una temperatura de transición vítrea, T_g , como en el caso de los polímeros que indica el cambio en el volumen del material vítreo con la temperatura. Una curva típica se da en la figura 6.2. En ella se diferencia el comportamiento de un vidrio del de un material cristalino, con un cambio brusco en el volumen en la solidificación/cristalización. También se pueden definir los vidrios como aquellos materiales que se obtienen por enfriamiento hasta rigidez sin cristalización. El parámetro que mide la fluidez de estos materiales a alta temperatura es la viscosidad. La viscosidad, η , mide en Ns/m^2 , y varía desde $1.8 \cdot 10^{-5}$ para el aire, 10^{-3} para el agua, 10^2 para la melaza hasta 10^9 para la breá. En la figura 7.3 se muestra la evolución de la viscosidad con la temperatura para un vidrio típico donde se indica el rango de viscosidades en las que se puede dar forma (manteniéndola) a los materiales vítreos.

Los vidrios más comunes están basados en los silicatos. Existe el vidrio de sílice de alta pureza, 100 % SiO_2 ($\alpha_1 = 0.5$, $\kappa = 2.0$), que puede soportar temperaturas de trabajo superiores a los 1000 °C y que se utiliza en crisoles de alta temperatura y ventanas de hornos. Con gran diferencia, los vidrios más fabricados (~ el 90 % del total) son los sodo-cálcicos (vidrio de sosa y cal, $\alpha_1 = 9.0$, $\kappa = 1.7$) que contienen 72 % de SiO_2 (componente estructural), 13 % de Na_2O y 11 % de CaO (para bajar el reblandecimiento desde 1600 hasta 750 °C), 3 % de MgO (para evitar la desvitrificación) y 1 % de Al_2O_3 (para aumentar la duración) que son muy transparentes y se pueden moldear fácilmente para dar grandes planchas. Es el caso típico de los vidrios de ventanas, etc. Añadiendo otros elementos se pueden modificar las propiedades. P. ej., añadiendo K aumenta la dureza y se puede utilizar como lente en gafas y otras aplicaciones ópticas; también se pueden añadir óxidos para obtener el color deseado (rojo con Cu o Au, verde con CuO o Fe_2O_3 , amarillo UO_2 , naranja Cr_2O_3 , azul CoO); añadiendo SnCl_4 se obtiene la tenacidad e iridiscencia típica de las botellas de vidrio; un poco de PbO aumenta el índice de refracción que se utiliza en cristalería fina (cristal de roca) y con mayores contenidos protege de las radiaciones en equipos de R-X; con SrO se absorben las radiaciones R-X que emiten las pantallas de TV a color; o por ejemplo con AgCl se obtienen las gafas fotocromáticas, que bajo mucha luz se vuelven oscuras por la disociación en Ag y Cl (dentro de la red vítrea) pero la reacción es reversible y cuando cesa la luz se recombina aumentando la transparencia (la Ag metálica absorbe los fotones, mientras que los iones Ag^+ no absorben).

Otro tipo de vidrios son los vidrios de borosilicato que tienen una composición ligeramente diferente: 76 % SiO_2 , 13 % B_2O_3 , 4 % Al_2O_3 , 5 % Na_2O y 1 % CaO . Conocidos como Pyrex® se utilizan para equipos de laboratorio y utensilio de cocina ya que disminuye mucho el coeficiente de expansión térmica y se pueden calentar/enfriar muchas veces y rápidamente. La fibra de vidrio tiene una composición ligeramente diferente: 54 % SiO_2 , 8 % B_2O_3 , 15 % Al_2O_3 , 22 % CaO ; y es la base de los materiales compuestos resistente y flexibles que se verán en el tema 7. Además, hay que mencionar los recubrimientos vítreos que se aplican a los materiales cerámicos que lo protegen por la formación de una capa superficial más compacta e impermeable. Los esmaltes son los recubrimientos vítreos aplicados a metales y se utilizan para protegerlos de la corrosión.

Vitrocerámicas. Son materiales cerámicos avanzados que combinan propiedades de los materiales cerámicos cristalinos con la de los vidrios. Se obtienen como los vidrios y por tanto pueden ser conformadas fácilmente pero luego, mediante un proceso térmico cuidadosamente controlado, puede cristalizar hasta el 90 % de la masa vítrea. El tamaño de los cristallitos final es muy pequeño (de 0.1 a 1 μm) y la pequeña cantidad de vidrio residual queda entre las micro-partículas haciendo de relleno y evitando la presencia de poros. Tienen mejores resistencias al impacto mecánico (porque no hay poros) y al choque térmico (porque los coeficientes de expansión térmica son muy bajos, fase principal: β -eucryptita). Los agentes nucleantes son partículas muy finas de TiO_2 que favorecen la compactación. La composición química de una vitrocerámica común es: 74 % SiO_2 , 4 % Li_2O , 16 % Al_2O_3 , 6 % TiO_2 . Hay otros sistemas ligeramente diferentes basados en MgO y en ZnO .

6.3. Carburos, nitruros y boruros. Existen bastantes cerámicas avanzadas formadas a partir de carburos, nitruros y boruros. Algunas ya han sido estudiadas en los cursos de química inorgánica general como el WC debido a su extraordinaria dureza, o los carburos de titanio y boro, TiC ($\alpha_1 = 7.4$, $\kappa = 25$) y B₄C ($\alpha_1 = 4.5$), respectivamente. Ahora, nos centraremos en el estudio de las cerámicas más comunes de este grupo.

El carburo de silicio CSi, carborundo, es un carburo refractario, $P_F = 2500$ °C, ($\alpha_1=4.7$) duro, con resistencia a la oxidación excepcional a elevadas temperaturas, ya que se forma una capa de SiO₂ que protege el cuerpo principal del material. Se puede sintetizar a 2100 °C con $\approx 5\%$ de B. El SiC se utiliza con frecuencia como refuerzo fibroso para materiales compuestos de matrices metálica y cerámica. El SiC tiene alta conductividad térmica y buenas propiedades resistentes. Su resistencia a la corrosión y a la abrasión es extraordinaria, como asimismo a la oxidación, la mayor de los carburos. La película protectora, que se forma superficialmente, es penetrable a altas temperaturas. Para utilizarlo como calefactor se calcinan las barras de SiC en atmósfera reductora, añadiéndole, en la mayoría de los casos, silicio metálico.

El niafrax® (A) y el cristalón® (N) se han desarrollado para cohetes, basados en CSi-N₄Si₂. El SiC (unido al nitruro de silicio forma el niafrax) resiste a la oxidación a temperaturas de 1500 °C, ya que se forma en la superficie una capa vítrea de SiO₂. Se utiliza principalmente como abrasivo, refractario, en conductos de calefacción para hornos de resistencia eléctrica, como material de crisoles y en componentes internos de hornos. El carborundo puede usarse con ventaja sobre otras cerámicas a temperaturas elevadas.

El nitruro de silicio, Si₃N₄. De todas las cerámicas de ingeniería, el nitruro de silicio tiene probablemente las más útiles combinaciones para propósitos industriales. El Si₃N₄ tiene $P_F=1900$ °C, $\alpha_1 = 2.5$. El Si₃N₄ puede ser obtenido a partir de un polvo compacto de silicio que se nitrura en una corriente de gas nitrógeno. Este proceso produce un Si₃N₄ microporoso y con moderada resistencia. Un Si₃N₄ no poroso y de alta densidad puede ser fabricado por presión en caliente con 1-5 % MgO. El tetracloruro de silicio reacciona con el amoníaco para formar amida Si(NH₂)₄, que, cuando se calienta, da primero al imida, Si(NH)₂, y a continuación, el nitruro de silicio, Si₃N₄. El nitruro de silicio suele obtenerse, sin embargo, por acción del coque y el nitrógeno sobre sílice, a 1500 °C. Es muy duro y químicamente inerte; es además, un buen aislante que, recientemente, ha encontrado una aplicación considerable como producto cerámico. Posee una estructura tridimensional infinita, en la que el silicio y el nitrógeno forman cuatro enlaces tetraédricos y tres enlaces aproximadamente planos.

El Si₃N₄ está siendo investigado para usarlo en piezas de los motores avanzados. El nitruro de silicio es capaz de soportar campos eléctricos tan elevados como los del óxido de silicio y además presenta una constante dieléctrica aproximadamente el doble que la del SiO₂, lo cual lo hace más efectivo para transmitir señales en los transistores de tipo MOS. Sin embargo, la interfase Si-Si₃N₄ no tiene unas propiedades tan buenas como la Si-SiO₂. Debido a ello y para tomar ventaja de los

dos materiales aislantes es a veces útil crecer capas aislantes formadas por una finísima capa de SiO_2 sobre el Si y después depositar Si_3N_4 sobre la capa de óxido previamente crecida. La formación de nitruro de silicio por calentamiento del silicio en atmósfera de nitrógeno, o mejor de amoníaco, requiere temperaturas muy altas y es un proceso lento. Generalmente el Si_3N_4 para usos en circuitos integrados se suele formar por el método de CVD (“Chemical Vapor Deposition”) mediante la reacción del silano (SiH_4) con el amoníaco (NH_3) a temperaturas cercanas a los 1000°C . Como esta temperatura es perjudicial para algunas propiedades de los circuitos integrados, los autores de este trabajo, en colaboración con científicos de la IBM en Estados Unidos han desarrollado una variante del método de CVD que permite mantener el sustrato sobre el que se va a depositar el Si_3N_4 a temperaturas de alrededor de 600°C .

Nitruro de Boro, BN. En teoría, el grupo BN es isoelectrónico con C_2 , y muchos compuestos de boro-nitrógeno poseen interesantes semejanzas con los compuestos de carbono; sin embargo, todavía no se ha descubierto ninguna especie que contenga el grupo $\text{B}\equiv\text{N}$. El nitruro de boro, $(\text{BN})_n$, puede formarse por acción del amoníaco sobre boro, a 1000°C , pasando nitrógeno sobre una mezcla de trióxido de boro y carbono a una temperatura ligeramente inferior, o calentando borax con cloruro amónico. Desde el punto de vista químico, es bastante inerte, pero se hidroliza a ácido bórico y amoníaco por acción de los ácidos, en caliente.

La forma común de nitruro de boro, obtenida por calentamiento de los productos de cualquiera de las reacciones anteriores, a 1800°C , posee una estructura en capas ordenada, muy parecida a la del grafito, pero con las capas superpuestas de tal forma que los átomos de boro y nitrógeno se hallan verticalmente uno sobre otro. El compuesto es un buen lubricante, debido a que las interacciones entre las capas son solamente de Van der Waals. El nitruro de boro se parece también al grafito en que forman compuestos de intercalación y en que existe también en estructuras de capas parcialmente desordenadas. Sin embargo, al contrario que el grafito, es blanco y aislante, pudiéndose interpretar este último hecho en términos de la teoría de bandas de los sólidos sobre la base de una diferencia de energía entre los orbitales moleculares enlazantes llenos y los antienlazantes vacíos que es considerablemente mayor que la que existe en el grafito; puede demostrarse que ello se debe a la polaridad del enlace B-N. Cuando el nitruro de boro se calienta a $1500\text{-}2000^\circ\text{C}$, y a 50.000 atm de presión, en presencia de trazas de nitruro de litio o de magnesio como catalizador, se transforma en una forma más densa que tiene estructura de blenda de cinc cúbica. En esta forma, el nitruro de boro es tan duro como el diamante. El BN (Borazón) es más duro que el diamante y estable frente al oxígeno a 1900°C . Se produce a 1700°C y 70.000 atm .

Los boruros son materiales muy duros, con altos puntos de fusión, no volátiles y químicamente inertes. Pueden resistir una alta variedad de condiciones incluyendo muy altas temperaturas y grados de fricción, así como la acción de ácidos fuertes y sales y metales fundidos. Una de las aplicaciones del BN, es el recubrimiento cerámico. El uso de materiales cerámicos como recubrimiento de superficies tiene como objetivo fundamental el mejorar alguna de las propiedades físicas o químicas de la propia superficie.

El diboruro de titanio, TiB_2 , tiene una estructura hexagonal y color gris metálico. Las propiedades mecánicas típicas dependen de la forma en que se ha fabricado, la pureza en el proceso de síntesis y de la porosidad de la pieza final. Tiene $P_F = 2980$ °C y es resistente a la oxidación en aire, hasta aproximadamente los 1000 °C. Es estable en ácido clorhídrico, fluorhídrico, pero descompone rápidamente en álcalis, hidróxidos y carbonatos. A alta temperatura, el diboruro de titanio es un buen conductor, conduciendo a temperaturas mayores que 1800 °C en el vacío y a 1900 °C en atmósfera inerte.

El diboruro de circonio, ZrB_2 , tiene propiedades únicas, pero no fue disponible comercialmente hasta hace relativamente poco. Tiene una estructura hexagonal, de color gris a negro y P_F cercano a 3000 °C. Es muy resistente a la oxidación, tiene propiedades mecánicas excelentes, notable resistencia a la corrosión y son estas propiedades las que hacen de este compuesto un excelente conductor cerámico. Se suele emplear en: contactos eléctricos, crisoles para fundir metales, endurecedor refractario, etc.

6.4. Compuestos refractarios. Son aquellos que pueden soportar temperaturas elevadas sin fundirse, ablandarse o descomponerse. Si en un principio su campo de aplicación estuvo limitado a la fabricación de ladrillos, recipientes u objetos artísticos, el desarrollo industrial hizo necesario su empleo en la fabricación de hornos o recintos en donde habían de realizarse procesos químicos. Con ello su papel no quedaba restringido a su refractariedad, sino que su propia constitución química y estructural podía ser decisiva en los procesos que tuviesen lugar en los recintos que revestían. Deben tener coeficientes de expansión térmica bajos para evitar problemas de choque térmico.

El desarrollo técnico de los últimos años ha impuesto, la necesidad de temperaturas de trabajo > 1000 °C, y en ocasiones, > 2000 °C. Las aleaciones a base de hierro para turborreactores, motores a reacción y reactores atómicos ya no pueden utilizarse aquí en cuanto se pasan los 800 °C, pues, aunque pudiera lograrse suficiente refractariedad, se presentan fenómenos de recristalización que perjudican notablemente a las propiedades resistentes. La solución para estos problemas se ha abordado desde dos puntos de vista: uno, perfeccionar los sistemas de refrigeración; otro, desarrollar nuevos materiales. Como la primera solución lleva consigo en muchos casos (satélites, aviones a reacción, cohetes) el grave problema de aumentar el peso muerto, es natural que se haya investigado más intensamente la segunda.

El comportamiento de una cerámica refractaria depende en gran medida de su composición. Sobre esta base, existen varias clasificaciones: *refractarios de arcilla*, *ácidos (o de sílice)*, *básicos* y *especiales*. Para muchos materiales comerciales, las materias primas son partículas grandes y pequeñas, las cuales pueden tener composiciones distintas. Al cocer, las partículas pequeñas normalmente son las responsables de la formación de una fase de unión, lo cual aumenta la resistencia del ladrillo; esta fase puede ser predominantemente vítrea o cristalina. La temperatura de servicio es normalmente inferior a la temperatura a la cual la pieza ha sido cocida. La porosidad es una variable microestructural que debe ser controlada para producir un ladrillo refractario. Al

reducir la porosidad, la resistencia mecánica y la resistencia al ataque corrosivo aumentan. Al mismo tiempo, las características de aislamiento térmico y de resistencia al choque térmico disminuyen. La porosidad óptima depende de las condiciones de servicio. Los refractarios se eligen atendiendo a 4 objetivos de resistencia: -al calor; -al ataque químico a alta temperatura; -a la erosión por gases que contengan partículas finas; -a la abrasión por gases que contengan partículas grandes. Los refractarios se pueden conseguir en el mercado en 3 formas físicas generales: como sólidos en forma de ladrillos, como cerámica monolítica de fundición y como fibras de cerámica. El primer método que se debe aplicar en la selección de un tipo de refractario es la velocidad del gas: <7.5 m/s : fibras; $7.5-60$ m/s : cerámica monolítica de fundición; >60 m/seg : ladrillos. Cuando se tienen gases con sólidos, la selección se vuelve de suma importancia ya que, con ladrillos, las partículas finas obtenidas en el gas eliminan las juntas del mortero y en el caso de cerámica monolítica de fundición, que no tiene juntas, el refractario es menos denso y menos resistente al desgaste.

REFRACTARIOS DE ARCILLA. Los ingredientes primarios de estas cerámicas son mezclas de arcillas refractarias de alta pureza, alúmina y sílice, con un 25% a un 45% de alúmina. De acuerdo con el diagrama de fases $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (dado en el tema 2) en este intervalo de composiciones las fases presentes en equilibrio son mullita [$3\text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2$] ($P_F = 1850$ °C, $\alpha_1 = 5$, $\kappa = 1.5$) y sílice ($\alpha_1 = 10.0$, $\kappa = 4$). La expansión térmica de la arcilla refractaria es ~ 5.5 muy cercano al de la porcelana $\alpha_1 = 6.0$, y la conductividad térmica es también muy baja, $\kappa = 1.8$. Por encima de 1587 °C, la fracción de líquido dependerá de la composición. Aumentado el porcentaje de alúmina aumentará la temperatura máxima de servicio, permitiendo la existencia de una pequeña cantidad de líquido. Los ladrillos refractarios de arcilla se utilizan principalmente en la construcción de hornos, para confinar atmósferas muy calientes y para aislar térmicamente miembros estructurales de temperaturas excesivas. En el caso de ladrillos refractarios de arcilla, la resistencia no es generalmente una consideración importante, debido a que a menudo no se requiere que soporten cargas. Normalmente se controla la exactitud dimensional y la estabilidad del producto.

REFRACTARIOS DE SILICE. El principal ingrediente de los refractarios de sílice, algunas veces denominados refractarios ácidos, es la sílice. Estos materiales tienen una alta capacidad estructural a temperaturas elevadas, se utilizan ordinariamente en los techos arqueados de los hornos de producción de acero y vidrio. Para estas aplicaciones se alcanzan temperaturas tan altas como 1650 °C. La presencia de incluso pequeñas concentraciones de alúmina tiene un efecto adverso sobre las prestaciones de estos refractarios. Esto puede explicarse por el diagrama de fases $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Puesto que la composición eutéctica (7.7% en peso de Al_2O_3) es muy cercana al extremo del diagrama de fases (sílice pura), muy pequeñas cantidades de Al_2O_3 disminuyen la temperatura liquidus de forma significativa, lo cual indica que cantidades importantes de líquido pueden estar presentes a temperaturas que superen los 1600 °C. Por tanto, el contenido de alúmina debe mantenerse muy bajo, normalmente entre el 0.2 y el 1.0 %. Estos materiales refractarios ($\alpha_1 = 10.0$) son también resistentes a las escorias ricas en sílice (denominadas escorias ácidas) y se utilizan como recipientes para contenerlas. Por otro lado, son fácilmente atacables por escorias con

alta proporción de CaO y/o MgO (básicas) de manera que el contacto con estos óxidos se debe evitar.

REFRACTARIOS BASICOS. Los refractarios ricos en periclasa, magnesia calcinada, MgO ($\alpha_1=13.5$, $\kappa = 38$), se denominan básicos; también pueden contener compuestos de calcio, cromo e hierro. La presencia de SiO₂ es perjudicial para sus prestaciones a temperatura ↑. Los refractarios básicos son especialmente resistentes al ataque por escorias que contienen altas concentraciones de MgO y CaO y encuentran gran utilización en altos hornos de producción de arrabio y en convertidores de acerías.

REFRACTARIOS ESPECIALES. Existen otros materiales cerámicos que se utilizan en aplicaciones refractarias especiales. Generalmente son óxidos de relativamente alta pureza, muchos de los cuales pueden producirse con poca porosidad. En este grupo se encuentran por ejemplo, la alúmina sinterizada Al₂O₃ ($\alpha_1 = 8.5$, $\kappa = 30$) que se discutió al principio del tema con MgO para ayudar en la densificación (alúmina translúcida), también se emplea como material abrasivo por su gran dureza. El óxido de berilio BeO ($\alpha_1 = 9.0$, $\kappa = 220$) también es un material refractario especial pero no es aislante del calor. Otros refractarios son carburos y nitruros, que fueron comentados en los apartados anteriores, además de carbono diamante ($\alpha_1 = 1.2$) (sin utilidad práctica por su precio) y el grafito ($\alpha_1 = 5.4$, $\kappa = 180$) que si se utiliza pero en ambientes no oxidantes. Como cabe esperar, los refractarios especiales son más caros.

Dos cerámicas especiales (o avanzadas) que se están utilizando cada vez más son las circonas y los sialones. **La circona** (óxido de circonio, ZrO₂) puede existir en tres formas polimórficas dependiendo de la temperatura por debajo de su punto de fusión, 2700 °C: cúbica (c, T > 2370 °C, estructura tipo fluorita) tetragonal (t, entre 2370 y 1160 °C) y monoclinica (m, T < 1160 °C). La transformación ZrO_{2-t} → ZrO_{2-m} es martensítica y no se puede suprimir por enfriamiento rápido. Además, la transformación va acompañada de un incremento de volumen del 9 % por lo que es imposible construir piezas de ZrO₂ puro ya que al enfriar se da la transformación y aparecen grietas que desmenuzan el material.

La adición de ~ 10-12 % molar de otros refractarios como CaO, MgO o Y₂O₃ estabiliza la forma cúbica a RT. Estos compuestos se conocen como **FSZ** “Fully Stabilized Zirconia”. Sin embargo, el material de mayor importancia tecnológica es el **PSZ** “Partially Stabilized Zirconia” con un 9 % molar de Mg o un 6 % molar de Y. Ambas formas, además de ser refractarias ($\alpha_1 \sim 10$, $\kappa \sim 10$), tienen buenas propiedades mecánicas.

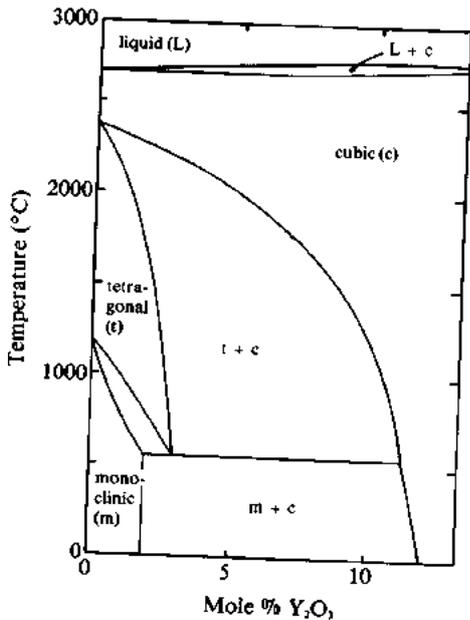
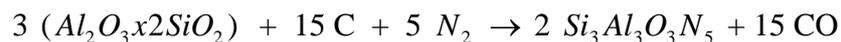


Figura 6.4. Diagrama de fases $ZrO_2-Y_2O_3$

En la Fig. 6.4 se da el D-F de $ZrO_2-Y_2O_3$. En este caso, FSZ es para valores mayores de 12 % molar (toda la fase es cúbica) y PSZ se da entre 2 y 12 % molar coexistiendo las fases monoclinicas y cúbicas. Además las cerámicas PSZ se “autoreparan” ya que evitan la propagación de microgrietas debido a una transformación de fases de tetragonal a la monoclinica que al aumentar de volumen rellena la grieta e impide que se propague. Este es un mecanismo general que se conoce como *aumento de la tenacidad por transformación de fase*. Estos compuestos, son además conductores aniónicos y se volverán a estudiar en el tema 7.

Sialones (Oxinitruros de silicio, $Si_{6-n}Al_nO_nN_{8-n}$). Si se reemplaza silicio por aluminio y nitrógeno por oxígeno se obtiene una familia de cerámicas de oxinitruros mixtos de silicio y aluminio conocidas por el acrónimo de SiAlONs. Las estructuras están basadas en el $\beta-Si_3N_4$ y ya se ha dado la fórmula general donde n es el número de átomos de aluminio que reemplazan al silicio. Las fases de sialon y soluciones sólidas son bastante numerosas, y con adición es posible obtener sialons metal-sustituido del tipo $M_n(Si, Al)_{12}(N, O)_{16}$, donde M puede ser Li, Mg, Ca, Y, o un lantánido (excluyendo La o Ce). Una típica composición de sialon es $Si_3Al_3O_3N_5$ el cual puede ser preparado por la reducción carbotérmica de la meta-caolinita:



Otras fases sialon pueden obtenerse de forma similar a partir de otros aluminosilicatos. Los cristales de sialon están típicamente embebidos en una fase vítrea basada en Y_2O_3 . Las cerámicas con componente vítreo son relativamente menos pesada con un bajo coeficiente de expansión térmica ($\alpha_1 \sim 3$, $\kappa \sim 22$), buena dureza a la fractura, y una fuerza más alta que muchas de las otras cerámicas avanzadas. Los sialons pueden encontrar aplicaciones en componentes de motor y otras con uso a altas temperaturas. También se utiliza en herramientas de corte.