

MATERIALES DE INGENIERÍA Y SUS APLICACIONES

MATERIALES MAGNÉTICOS: PROPIEDADES MAGNÉTICAS

INTRODUCCIÓN

El magnetismo es el fenómeno mediante el cual los materiales ejercen fuerzas repulsivas o atractivas sobre otros materiales. Los mecanismos que explican este fenómeno magnético son complejos y sutiles y su conocimiento es muy reciente. Gran parte de los dispositivos de la tecnología moderna están basados en el magnetismo y en los materiales magnéticos; entre ellos podemos nombrar los generadores de electricidad y los transformadores, los motores eléctricos, la radio, la televisión, los teléfonos, los ordenadores y los componentes de sistemas de reproducción de audio y de vídeo.

Algunos ejemplos conocidos de materiales que tienen propiedades magnéticas son el hierro, algunos aceros y la magnetita (mineral que encontramos en la naturaleza). Sin embargo no es tan conocido el hecho de que todas las sustancias se ven influenciadas en mayor o menor grado por la presencia de un campo magnético. A continuación trataremos de describir el origen de los campos magnéticos discutiendo los diversos vectores campo magnético y los parámetros magnéticos; también se estudiarán los fenómenos del diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo y ferrimagnetismo; algunos de los diferentes y más destacados materiales magnéticos y el fenómeno de la superconductividad.

CONCEPTOS BÁSICOS

Dipolos magnéticos

Las fuerzas magnéticas son generadas por el movimiento de partículas cargadas eléctricamente; coexisten con las fuerzas electrostáticas, sin embargo son éstas últimas las que suelen prevalecer. Suele ser aconsejable pensar en las fuerzas magnéticas en términos de campos. Es posible dibujar líneas imaginarias de fuerza para indicar la dirección de la fuerza en las proximidades de la fuente del campo.

Se puede establecer cierto paralelismo entre los dipolos eléctricos y los dipolos magnéticos, ya que en muchos aspectos éstos son análogos. Podemos considerar los dipolos magnéticos como pequeños imanes formados por un polo norte y un polo sur en lugar de cargas eléctricas positivas y negativas. Con respecto a la representación de los momentos magnéticos dipolares se utilizarán flechas. Los dipolos magnéticos se verán influenciados por los campos magnéticos del mismo modo que los dipolos eléctricos se son afectados por los campos eléctricos. En el seno de un campo magnético, la fuerza del mismo campo ejerce un par que tiende a orientar los dipolos en la dirección del campo. Un ejemplo bastante cercano es la manera en que una brújula se alinea con el campo magnético terrestre.

Vectores de campo magnético

El campo magnético externamente aplicado, y que en ocasiones es denominado como intensidad del campo magnético, es designado por H . Si el campo magnético es generado por medio de una bobina cilíndrica formada por N espiras una junto a otra con una longitud total l y transportando una corriente de magnitud I , entonces

$$H = NI / l$$

Las unidades de H son amperios-vuelta por metro, o simplemente amperios/metro.

La **inducción magnética**, o **densidad de flujo magnético**, indicada por **B** , representa la magnitud de la intensidad de campo magnético dentro de una sustancia que es sometida a un campo **H** . Las unidades de **B** son tesla (o bien, weber por metro cuadrado [Wb/m²]). Tanto **B** como **H** son campos de carácter vectorial y habremos de tener en cuenta no sólo la magnitud sino también la dirección de éstos en el espacio.

La intensidad del campo magnético y la densidad de flujo están relacionadas mediante la siguiente expresión,

$$B = \mu H$$

El parámetro μ se denomina **permeabilidad**, y es una propiedad específica del medio a través del cual pasa el campo **H** y en el cual **B** es medido. La permeabilidad tiene dimensiones de weber por amperio-metro (Wb/A-m) o bien henrio por metro (H/m).

En el vacío

$$B_0 = \mu_0 H$$

donde μ_0 es la permeabilidad del vacío, una constante universal cuyo valor es $4\pi \times 10^{-7}$ H/m.

Para describir las propiedades magnéticas de los sólidos se pueden usar varios parámetros. Uno de ellos es el cociente entre la permeabilidad en un material y la permeabilidad en el vacío, es decir,

$$\mu_r = \mu / \mu_0$$

donde μ_r se denomina *permeabilidad relativa*, y no tiene unidades. La permeabilidad relativa de un material es una medida del grado con que un material puede ser magnetizado, o sea, de la facilidad con que se puede inducir un campo **B** en presencia de un campo externamente aplicado **H** .

Otra magnitud vectorial, **M** , denominada **magnetización** del sólido, se define según la siguiente expresión

$$B = \mu_0 H + \mu_0 M$$

En presencia de un campo **H** , los momentos magnéticos dentro del material tienden a alinearse con el campo y a reforzarlo en virtud de sus campos magnéticos; el término $\mu_0 M$ de la anterior ecuación es una medida de esta contribución.

El valor de **M** es proporcional al campo aplicado de manera que:

$$M = \chi_m H$$

donde χ_m es la **susceptibilidad magnética**, la cual no tiene unidades. La susceptibilidad magnética y la permeabilidad relativa están relacionadas de la siguiente manera:

$$\chi_m = \mu_r - 1$$

Para cada uno de los parámetros de campo magnético tratados hay una analogía dieléctrica. Los campos **B** y **H** son análogos al desplazamiento eléctrico **D** y al campo eléctrico **E** , respectivamente, mientras que la permeabilidad μ se corresponde con la permitividad ϵ . La magnetización **M** y la polarización **P** también se correlacionan.

Las unidades magnéticas pueden causar confusión ya que son dos los sistemas que normalmente se utilizan. Las que hasta ahora nosotros hemos usado son las del SI (sistema MKS racionalizado

[metro–kilogramo–segundo]) las otras provienen del sistema *cgs–uem* (centímetro–gramo–segundo–unidades electromagnéticas).

Orígenes de los momentos magnéticos

Las propiedades magnéticas más notorias de los materiales son consecuencia de los **momentos magnéticos** asociados con los electrones individuales. Profundizar en este sentido es algo bastante complejo ya que de esto toman gran parte algunos de los principios de la mecánica cuántica que superan el alcance de lo que nos proponemos tratar; por ello, hemos realizado algunas simplificaciones y omitido ciertos detalles. En un átomo, cada electrón tiene momentos magnéticos que se generan de dos fuentes distintas. Una de ellas está relacionada con el movimiento orbital del electrón alrededor del núcleo; el electrón, al ser una carga en movimiento, puede ser considerado como una pequeña espira de corriente que origina un campo magnético muy pequeño y tiene un momento magnético a lo largo de su eje de rotación.

También puede considerarse que cada electrón gira sobre sí mismo alrededor de un eje; el otro momento magnético se genera del espín del electrón, el cual está dirigido a lo largo del eje del espín. Los momentos magnéticos de espín pueden ser sólo en dirección hacia arriba o bien en la dirección antiparalela hacia abajo. Por consiguiente, cada electrón en un átomo podemos imaginarlo como un pequeño imán que tiene momentos magnéticos orbitales y de espín.

El momento magnético más fundamental es el **magnetón Bohr δB** , el cual es de magnitud igual a $9,27 \times 10^{-24} \text{ A} \cdot \text{m}^2$. En un átomo, el momento magnético de espín de cada electrón es δB . Además, la contribución del momento magnético orbital es igual a **$ml \mu_B$** , siendo ml la contribución del número cuántico del electrón.

Los momentos orbitales de algunos pares electrónicos, en cada átomo individual, se cancelan unos con otros; esto mismo se cumple también para los momentos de espín. Es decir, el momento de espín de un electrón con espín hacia arriba, por ejemplo, se verá anulado con otro de espín hacia abajo. Por tanto, el momento magnético total de un átomo es la suma de los momentos magnéticos de cada uno de los electrones constituyentes, incluyendo tanto las contribuciones orbitales como las de espín y considerando pues la cancelación de los momentos. En un átomo cuyos niveles o subniveles electrónicos están completamente llenos, cuando todos los electrones son considerados, se produce la cancelación total de los momentos orbitales y de espín. Por tanto, los materiales constituidos por átomos que tienen los niveles electrónicos completamente llenos no son capaces de ser magnetizados de forma permanente. Esta categoría incluye a los gases inertes (Gases Nobles: He, Ne, Ar, etc.) así como a algunos materiales iónicos. Podemos distinguir pues distintos tipos de magnetismo; y entre ellos se incluyen el **diamagnetismo**, **paramagnetismo** y **ferromagnetismo**; y dentro del ferromagnetismo consideraremos al **antiferromagnetismo** y al **ferrimagnetismo** como dos subclases. Todos los materiales presentan por lo menos uno de estos tipos de magnetismo, y el comportamiento depende de la respuesta de los dipolos magnéticos atómicos y electrónicos a la aplicación de un campo magnético externo.

DIAMAGNETISMO Y PARAMAGNETISMO

El **diamagnetismo** es un tipo de magnetismo de carácter muy débil que no es permanente y que persiste sólo mientras el campo externo aplicado está presente. Es inducido por un cambio en el movimiento orbital de los electrones debido al campo magnético aplicado. La magnitud del momento magnético inducido es extremadamente pequeña y en una dirección opuesta a la del campo aplicado. Por tanto, la permeabilidad relativa μ_r es menor que la unidad (aunque sólo sea ligeramente) y la susceptibilidad magnética es negativa; es decir, la magnitud del campo B dentro de un sólido diamagnético es menor que en el vacío. La susceptibilidad de volumen χ_m para los sólidos diamagnéticos es del orden de -10^{-5} . Cuando se colocan entre los polos de un fuerte electroimán, los materiales diamagnéticos son atraídos hacia las regiones donde el campo es débil.

Para un material que presenta comportamiento diamagnético puede observarse la dependencia de B con

respecto al campo magnético externo H . El diamagnetismo se encuentra en todos los materiales; sin embargo, debido a que es tan débil, sólo podemos observarlo cuando otros tipos de magnetismo están totalmente ausentes. En la práctica este tipo de magnetismo, el diamagnetismo, no es de importancia.

En algunos materiales sólidos, cada átomo posee un momento magnético dipolar permanente en virtud de la cancelación incompleta del espín de los electrones y/o de los momentos magnéticos orbitales. En ausencia de un campo magnético aplicado, las orientaciones de estos momentos magnéticos atómicos son al azar, de tal modo que una pieza de material no posee una magnetización neta permanente. Estos dipolos atómicos son libres para girar y se produce **paramagnetismo** cuando, mediante rotación, se alinean de forma preferente con un campo externo. Como los dipolos se alinean con el campo externo, lo aumentan y dan origen a una permeabilidad relativa μ_r que es mayor que la unidad y a una pequeña pero positiva susceptibilidad magnética. Las susceptibilidades para los materiales paramagnéticos van desde 10^{-5} a 10^{-2} .

Tanto los materiales diamagnéticos como los paramagnéticos son considerados materiales no magnéticos debido a que sólo presentan magnetización en presencia de un campo externo. Además, la densidad de flujo B en esta clase de materiales es casi la misma que en el vacío.

FERROMAGNETISMO

Determinados materiales metálicos poseen un momento magnético permanente en ausencia del campo externo aplicado y manifiestan magnetizaciones permanentes muy grandes. Son éstas las características del **ferromagnetismo** y lo presentan los metales de transición como son el hierro (con estructura BCC, ferrita $\delta\delta$, cobalto y níquel, y algunos elementos de las tierras raras tales como el gadolinio (Gd)). Los materiales ferromagnéticos pueden tener susceptibilidades tan altas como 10^6 . En consecuencia, $H \ll M$; entonces,

$$B = \mu_0 M$$

En los materiales ferromagnéticos los momentos magnéticos permanentes resultan de los momentos magnéticos atómicos debidos al espín de los electrones, esto es: los espines de los electrones no cancelados como consecuencia de la estructura electrónica. También hay una contribución del momento magnético orbital, pero es pequeña comparada con el momento de espín. Además, en un material ferromagnético las interacciones de acoplamiento hacen que los momentos magnéticos netos de espín de átomos adyacentes se alineen unos con otros aún en ausencia de un campo magnético aplicado. El origen de estas fuerzas de acoplamiento no es completamente conocido pero se cree que se origina por la estructura electrónica del metal. Esta alineación mutua de los espines se presenta en volúmenes relativamente grandes del cristal denominados **dominios**.

La **magnetización de saturación M_s** de un material ferromagnético es la máxima magnetización posible; representa la magnetización que resulta cuando todos los dipolos magnéticos en una pieza sólida están mutuamente alineados con el campo externo; también existe una correspondiente densidad de flujo de saturación **B_s** . La magnetización de saturación es igual al producto del momento magnético neto de cada átomo y el número de átomos presentes. Para los átomos de hierro, cobalto y níquel los momentos magnéticos netos por átomo son 2,22, 1,72 y 0,60 magnetones de Bohr, respectivamente.

ANTIFERROMAGNETISMO Y FERRIMAGNETISMO

Antiferromagnetismo

El fenómeno de acoplamiento entre los momentos magnéticos de átomos o iones contiguos ocurre en materiales diferentes de los ferromagnéticos. En este grupo el acoplamiento produce un alineamiento antiparalelo; el alineamiento de los momentos de los espines de átomos o iones vecinos en direcciones exactamente opuestas se denomina **antiferromagnetismo**. El óxido de manganeso (MnO) es un material que

presenta este comportamiento. El MnO es un material cerámico de carácter iónico, que tiene iones Mn^{2+} y O^{2-} . Los iones O^{2-} no presentan momento magnético neto porque existe una anulación total de los momentos orbitales y de espín. Sin embargo, los iones Mn^{2+} tienen un momento magnético neto producido predominantemente por el espín. Estos iones Mn^{2+} están distribuidos en la estructura cristalina de tal manera que los momentos de iones adyacentes son antiparalelos. Obviamente los momentos magnéticos opuestos se cancelan entre sí y en consecuencia el sólido no posee momento magnético macroscópico.

Ferrimagnetismo

El **ferrimagnetismo** es un tipo de magnetización permanente que poseen algunos materiales cerámicos. Las características macroscópicas de los materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos son similares; la diferencia entre ellos sólo reside en el origen de los momentos magnéticos. Los principios del ferrimagnetismo se ilustran para el caso de las ferritas cúbicas. Estos materiales iónicos pueden representarse mediante la fórmula MFe_2O_4 en la cual M representa cualquiera de los elementos metálicos. El prototipo de ferrita es el Fe_3O_4 , el mineral magnetita, a veces denominado piedra imán.

En la magnetita los iones Fe existen en los estados de valencia +2 y +3 en una proporción 1:2. Para cada uno de los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} existe un momento magnético el cual corresponde a 4 y 5 magnetones de Bohr, respectivamente, para ambos tipos de iones. Además, los iones O^{2-} son magnéticamente neutros. Entre los iones Fe se producen interacciones de acoplamiento de los espines en las direcciones antiparalelas, similares a las que se producen en el caso del antiferromagnetismo. Sin embargo, se produce un momento ferrimagnético neto debido a que los momentos de espín no se cancelan completamente.

Las ferritas cúbicas tienen la estructura de espinela inversa, que tiene simetría cúbica y es similar a la estructura de espinela. Se puede imaginar que esta estructura se genera por el apilamiento de planos compactos de iones O^{2-} . Otra vez, existen dos tipos de posiciones que pueden ser ocupadas por los cationes de hierro. En una de ellas el número de coordinación es 4 (coordinación tetraédrica); o sea, cada ión de hierro está rodeado por 4 oxígenos más próximos. En la otra, el número de coordinación es 6 (coordinación octaédrica). Con esta estructura de la espinela inversa, la mitad de los iones trivalentes (Fe^{3+}) están situados en las posiciones octaédricas, la otra mitad, en posiciones tetraédricas. Los iones divalentes Fe^{2+} se localizan todos en las posiciones octaédricas. El factor crítico es la distribución de los momentos de espín de los iones Fe. Los momentos de espín de todos los iones Fe^{3+} en las posiciones octaédricas están alineados paralelos entre sí; sin embargo, están dirigidos en sentido opuesto a los iones Fe^{3+} de las posiciones tetraédricas, los cuales también están alineados. Esto se produce como resultado del acoplamiento antiparalelo de los momentos magnéticos de los iones de Fe adyacentes. Por tanto, los momentos magnéticos de espín de todos los iones de Fe^{3+} se anulan entre sí y no contribuyen a la magnetización del sólido. Todos los iones de Fe^{2+} tienen sus momentos magnéticos alineados en la misma dirección y su momento total es el responsable de la magnetización neta del material. Por consiguiente, la magnetización de saturación de un sólido ferrimagnético puede ser calculada a partir del producto del momento magnético del espín de cada ión Fe^{2+} y el número de iones de Fe^{2+} ; esto correspondería al alineamiento mutuo de todos los momentos magnéticos de los iones Fe^{2+} en la muestra de Fe_3O_4 .

Se pueden producir ferritas cúbicas con otras composiciones añadiendo iones metálicos que sustituyan algunos de los iones hierro de la estructura cristalina. De nuevo, a partir de la fórmula química de la ferrita (donde M hemos dicho que representaría al metal), M^{2+} puede representar, además de Fe^{2+} , iones divalentes tales como Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} y Cu^{2+} , cada uno de los cuales posee un momento magnético neto diferente de 4. Por consiguiente y ajustando la composición se pueden producir ferritas con una amplia gama de propiedades magnéticas. Otros compuestos pueden producirse también con mezclas de dos iones metálicos divalentes en las cuales la proporción puede variarse; éstas se denominan ferritas mixtas.

Existen otras cerámicas, además de las ferritas, que también son ferrimagnéticas; entre ellas están las ferritas hexagonales y los granates. Las ferritas hexagonales tienen una estructura cristalina muy similar a la de

la espinela inversa, con simetría hexagonal en lugar de cúbica. La fórmula química para estos materiales puede representarse como AB_2O_4 , donde A es un metal divalente tal como el bario, el plomo o bien el estroncio y B es un metal trivalente tal como el aluminio, galio, cromo o hierro. Los dos ejemplos más comunes de ferritas hexagonales son $PbFe_2O_4$ y $BaFe_2O_4$.

Los granates tienen una estructura cristalina muy complicada que puede representarse mediante la fórmula $M_3Fe_5O_{12}$; aquí M representa un ión de tierra rara tal como el samario, europio, gadolinio o itrio. El granate del hierro e itrio, a veces denominado YIG, es el material más común de este tipo.

Las magnetizaciones de saturación de los materiales ferrimagnéticos no son tan altas como las de los ferromagnéticos. Por otro lado, las ferritas, siendo materiales cerámicos, son buenos aisladores eléctricos. En algunas aplicaciones magnéticas, tales como transformadores de alta frecuencia, se requiere una baja conductividad eléctrica.

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN EL COMPORTAMIENTO MAGNÉTICO

La temperatura puede también influir en las características magnéticas de los materiales. Al aumentar la temperatura de un sólido se produce un aumento en la magnitud de las vibraciones térmicas de los átomos. Los momentos magnéticos atómicos pueden girar; por lo que al aumentar el incremento en la agitación térmica de los átomos tiende a desalinearse los momentos.

Para los materiales ferromagnéticos, antiferromagnéticos y ferrimagnéticos, los movimientos térmicos atómicos contrarrestan las fuerzas de acoplamiento entre los dipolos atómicos adyacentes, produciendo cierto desalineamiento, independientemente de si hay campo externo aplicado. Esto produce una disminución en la magnetización de saturación para los materiales ferromagnéticos y antiferromagnéticos. La magnetización de saturación es máxima a 0°K , temperatura a la cual las vibraciones térmicas son mínimas. Al aumentar la temperatura, la magnetización de saturación disminuye gradualmente y después desciende abruptamente a cero, a la llamada **temperatura de Curie T_C** .

A T_C las fuerzas de acoplamiento de espín son completamente destruidas, de manera que para temperaturas superiores a la T_C tanto los materiales ferromagnéticos como los ferrimagnéticos son paramagnéticos. La magnitud de la temperatura de Curie varía de un material a otro; por ejemplo, para el hierro, cobalto, níquel y Fe_3O_4 los valores son, respectivamente, 768, 1120, 335 y 585°C .

El antiferromagnetismo también es afectado por la temperatura; este comportamiento desaparece a la temperatura denominada **temperatura de Néel**. A temperaturas superiores a ésta los materiales antiferromagnéticos también se transforman en paramagnéticos.

DOMINIOS E HISTÉRESIS

Cualquier material ferromagnético o ferrimagnético a temperaturas inferiores a T_C está formado por pequeñas regiones tridimensionales en las cuales los momentos magnéticos están todos alineados en la misma dirección. Estas regiones se denominan dominios y cada uno está magnetizado hasta la saturación. Los dominios adyacentes están separados por límites de dominio o paredes, a través de las cuales la dirección de magnetización cambia gradualmente. Normalmente, los dominios son de tamaño microscópico y en el caso de un material policristalino, cada grano puede contener más de un dominio. Por tanto, en una pieza macroscópica de material, habrá un gran número de dominios y todos pueden tener orientaciones de magnetización distintas. La magnitud del campo $\mathbf{M}$ para todo el sólido es la suma vectorial de las magnetizaciones de todos los dominios, estando la contribución de cada dominio ponderada por su fracción de volumen. Para una muestra no magnetizada, la suma vectorial de las magnetizaciones ponderadas de cada dominio es cero.

La densidad de flujo $\mathbf{B}$ y la intensidad de campo magnético $\mathbf{H}$ no son proporcionales en el caso de los

materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos. Si el material está inicialmente no magnetizado, entonces B varía en función de H . La curva empieza en el origen, y a medida que H aumenta, el campo B empieza a aumentar lentamente y después más rápidamente hasta que finalmente alcanza un nivel determinado y se hace independiente de H . Este valor máximo de B es la densidad de flujo de saturación, B_s , y la magnetización correspondiente es la magnetización de saturación M_s , mencionada anteriormente. Puesto que la permeabilidad μ es la pendiente de la curva B frente a H , se puede apreciar que la permeabilidad cambia y depende de H . En algunas ocasiones la pendiente de B frente a H a $H=0$ se especifica como una propiedad del material, que se denomina **permeabilidad inicial** μ_i .

A medida que se aplica el campo H , los dominios cambian de forma y tamaño debido al movimiento de los límites del dominio. Inicialmente, los momentos de los dominios constituyentes están orientados al azar de tal manera que no existe un campo de momentos neto B (o M). A medida que se aplica el campo externo, los dominios que están orientados en direcciones favorables al campo aplicado (o casi alineados con ellos) crecen a expensas de aquellos que no están favorablemente orientados. Este proceso continúa al aumentar la intensidad del campo hasta que la muestra macroscópica se convierte en un sólo dominio, el cual está casi completamente alineado con el campo. La saturación se alcanza cuando este dominio gira y se orienta con el campo H .

A partir de la saturación, a medida que el campo H se reduce debido a la inversión de su dirección, la curva no invierte el camino original, sino que se produce un efecto de **histéresis** en el cual el campo B va retrasado con respecto al campo aplicado H , es decir, disminuye más lentamente. Cuando el campo H es cero, existe un campo residual B que se denomina **remanencia**, o densidad de flujo remanente, B_r ; el material permanece magnetizado en ausencia de un campo magnético H .

El comportamiento de histéresis y la magnetización permanente pueden explicarse por el movimiento de las paredes de los dominios. Al invertir la dirección del campo desde la saturación, el proceso mediante el cual cambia la estructura de dominios se invierte. En primer lugar, existe rotación del dominio único con el campo invertido. Más tarde, los dominios con los momentos magnéticos alineados con el nuevo campo crecen a expensas de los primeros. Para esta explicación es indispensable la resistencia al movimiento de las paredes de los dominios que ocurre en respuesta al aumento del campo magnético en la dirección opuesta; esto explica el desfase entre B y H , o sea, la histéresis. Cuando el campo aplicado se hace nulo, todavía existe una fracción neta de dominios orientados en la dirección inicial, lo cual explica la existencia de la remanencia B_r .

Para reducir a cero el campo B dentro de la muestra, se debe aplicar un campo H de magnitud igual a $-H_C$ en la dirección opuesta a la del campo original; H_C se denomina **coercitividad**, o bien, algunas veces, fuerza coercitiva. Al continuar aplicando el campo en la dirección contraria, finalmente se alcanza la saturación en la dirección opuesta. Una segunda inversión del campo hasta el punto de la saturación inicial completa el ciclo de histéresis simétrico y también produce una remanencia negativa (B_r) y una coercitividad positiva ($+H_C$).

Desde luego, no es necesario aumentar el campo H hasta la saturación antes de invertir su dirección; es posible invertir la dirección del campo en cualquier punto a lo largo de la curva y generar otros ciclos de histéresis. Un método para desmagnetizar un imán ferromagnético o ferrimagnético es haciendo que éste complete repetidamente ciclos en un campo H que alterna en dirección y disminuye en magnitud.

MATERIALES MAGNÉTICOS BLANDOS

El tamaño y la forma de la curva de histéresis de los materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos es de importancia práctica considerable. El área dentro de un ciclo representa la pérdida de energía magnética por unidad de volumen por ciclo de magnetización-desmagnetización; esta pérdida de energía se manifiesta en forma de calor que se manifiesta dentro de la muestra magnética y es capaz de aumentar su temperatura.

Tanto los materiales magnéticos como los ferrimagnéticos se clasifican como blandos o duros en base a sus

características de histéresis. Los **materiales magnéticos blandos** se utilizan en dispositivos sometidos a campos magnéticos alternantes en los cuales las pérdidas de energía deben ser pequeñas; Un ejemplo familiar consiste en los núcleos de los transformadores. Por esta razón el área relativa dentro del ciclo de histéresis debe ser pequeña; su característica es que es reducida y estrecha. En consecuencia, un material magnéticamente blando debe tener una alta permeabilidad inicial y una baja fuerza coercitiva. Un material que posee estas propiedades puede alcanzar la saturación con un campo aplicado relativamente pequeño (o sea, fácilmente magnetizable y desmagnetizable) y aún así tener pérdidas de energía pequeñas.

El campo de saturación o de magnetización está determinado solamente por la composición del material. Por ejemplo, en las ferritas cúbicas, la sustitución de iones metálicos divalentes tales como Ni^{2+} por Fe^{2+} en $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3$ cambiará la magnetización de saturación. Sin embargo, la susceptibilidad y la coercitividad (H_c), las cuales influyen en la forma de la curva de histéresis, son sensibles a variables estructurales más que a la composición. Por ejemplo, un valor bajo de coercitividad corresponde al movimiento fácil de las paredes de dominio en respuesta a los cambios en magnitud y/o dirección del campo. Los defectos estructurales, tales como la presencia de partículas de una fase no magnética o bien de poros en el material magnético, tienden a restringir el movimiento de las paredes de dominio y por tanto a aumentar la coercitividad. Por consiguiente, un material magnético blando debe estar libre de defectos estructurales.

Otra propiedad que merece consideración en el caso de los materiales magnéticos es la resistividad eléctrica. Además de las pérdidas de energía de histéresis citadas anteriormente, también pueden resultar pérdidas de energía a partir de corrientes eléctricas que se inducen en el material magnético por un campo magnético que varía en magnitud y dirección con el tiempo; Tales corrientes se denominan **corrientes parásitas** o **corrientes de Foucault**. Es deseable minimizar estas pérdidas de energía en materiales magnéticos blandos aumentando la resistividad eléctrica. En los materiales ferromagnéticos esto se logra formando aleaciones con soluciones sólidas; Las aleaciones de hierro-silicio, y hierro-níquel son ejemplos de este tipo de aleaciones. Las ferritas cerámicas se utilizan normalmente en aplicaciones que requieren materiales magnéticos blandos porque son materiales intrínsecamente aisladores eléctricos. Sin embargo, su aplicabilidad es limitada debido a que tienen susceptibilidades pequeñas.

Las características de histéresis de los materiales magnéticos blandos pueden aumentarse para determinadas aplicaciones mediante un tratamiento térmico apropiado en presencia de un campo magnético. Utilizando esta técnica, se puede producir un ciclo de histéresis en forma de cuadrado, lo cual es deseable en algunas aplicaciones de amplificadores magnéticos y transformadores de impulsos. Además, los materiales magnéticos blandos se utilizan en generadores, motores, dinamos y en circuitos conmutadores.

MATERIALES MAGNÉTICOS DUROS

Los materiales magnéticos duros se utilizan en imanes permanentes, los cuales deben tener una alta resistencia a la desmagnetización. En términos del comportamiento de histéresis, un **material magnético duro**, tiene una remanencia, coercitividad y densidad de flujo de saturación altas, así como también una permeabilidad inicial baja y altas pérdidas de energía de histéresis. Algunas veces conviene relacionar la dureza relativa de un material magnético con el producto de B_r y H_c , el cual es aproximadamente igual al doble de la energía requerida para desmagnetizar la unidad de volumen de material. Por tanto, cuanto mayor es el producto $B_r \times H_c$, más duro es el material en términos de sus características magnéticas.

Otra vez, el comportamiento de histéresis está relacionado con la facilidad con que los límites de los dominios magnéticos se mueven; impidiendo el movimiento de las paredes de los dominios, la coercitividad y la susceptibilidad aumentan, de tal forma que es necesario un campo externo grande para desmagnetizarlo. Además, estas características están relacionadas con la microestructura de los materiales. El movimiento de las paredes de los dominios es impedido si se forman pequeños precipitados. La mayoría de los imanes permanentes son ferromagnéticos; aceros aleados con tungsteno y cromo han sido muy utilizados en el pasado. Estos dos elementos, con el tratamiento térmico adecuado, se combinan con el carbono del acero para

formar carburos de tungsteno y de cromo los cuales son muy efectivos para obstruir el movimiento de las paredes de dominio. Algunos de los materiales magnéticos duros desarrollados recientemente contienen diversos elementos de aleación, entre los cuales cabe citar al hierro, cobalto, níquel, aluminio y cobre. Un tratamiento térmico apropiado forma partículas pequeñas de hierro-cobalto fuertemente magnéticas de un solo dominio dentro de una matriz no magnética.

En el caso de los imanes ferrimagnéticos, los más utilizados como imanes duros son las ferritas hexagonales.

ALMACENAMIENTO MAGNÉTICO

En los últimos años los materiales magnéticos han alcanzado mucha importancia en el área del almacenamiento de información. Esto es especialmente cierto en el caso de los ordenadores; mientras que los elementos semiconductores sirven como base a la memoria primaria, los discos magnéticos y las cintas son capaces de almacenar grandes cantidades de información a costes muy bajos. Además, las industrias de medios audiovisuales se basan en cintas magnéticas para el almacenamiento y reproducción de secuencias de audio y vídeo.

Básicamente, los bytes de memoria de los ordenadores, el sonido y las imágenes visuales en forma de señales eléctricas son transferidos a segmentos muy pequeños de un medio de almacenamiento magnético que los retiene. La transferencia de señales a la cinta o disco y su recuperación se realiza por medio de un cabezal que consiste básicamente en una bobina alrededor de un núcleo de un material magnético que forma un entrehierro (una separación muy pequeña entre las piezas polares). Los datos son introducidos (escritos) mediante señales eléctricas dentro de la bobina, la cual genera un campo magnético en el entrehierro. Este campo a su vez magnetiza un área muy pequeña del disco o cinta en las proximidades del cabezal. Al retirar el campo, la magnetización permanece; es decir, la señal ha sido almacenada.

Además, el mismo cabezal puede utilizarse para recuperar (leer) la información almacenada. Se induce un voltaje cuando hay un cambio en el campo magnético a medida que la cinta o disco pasa por el entrehierro del cabezal. Este voltaje puede ser amplificado y luego convertido a su forma o carácter original.

Muchos medios magnéticos consisten en partículas aciculares muy pequeñas de $\text{-Fe}_2\text{O}_3$, o bien de aleaciones dopadas de ésta. Estas partículas son aplicadas y unidas a una cinta de polímero (en el caso de cintas magnéticas) o a un disco metálico o de polímero. Durante la elaboración, estas partículas son alineadas de modo que sus ejes longitudinales sean paralelos a la dirección del movimiento cuando pasan por el cabezal. Cada partícula es un único dominio que sólo puede ser magnetizado de manera que el momento magnético se encuentre a lo largo de su eje. Existen dos estados magnéticos, uno correspondiente a la magnetización de saturación en una dirección axial y otro en la dirección opuesta. Estos dos estados hacen posible el almacenamiento de información en forma digital, como 1 y 0. En un sistema, un 1 se representa por la inversión de la dirección del campo magnético de una pequeña área a otra del medio de almacenamiento a medida que las numerosas partículas aciculares pasan por el cabezal. La no inversión de la dirección del campo magnético entre regiones adyacentes representa un cero.

El ciclo de histéresis para el almacenamiento magnético debe ser relativamente grande y cuadrado. Estas características permiten que el almacenamiento sea permanente y, además, que la inversión de la magnetización se pueda realizar en un intervalo estrecho de intensidades del campo aplicado. La densidad de flujo de saturación está comprendida entre 0,4 y 0,6 teslas para estos materiales.

SUPERCONDUCTIVIDAD

La superconductividad es básicamente un fenómeno eléctrico; sin embargo, la discutimos ahora porque existen implicaciones magnéticas relativas al estado superconductor y, además, los materiales superconductores son utilizados en imanes capaces de generar campos elevados.

A medida que muchos metales de alta pureza son enfriados hasta temperaturas cercanas a 0K, la resistividad eléctrica disminuye gradualmente, alcanzando un valor pequeño pero finito que es característico del material. Sin embargo, existen algunos materiales en los cuales la resistividad a muy bajas temperaturas cae bruscamente desde un valor finito a uno que es virtualmente cero y permanece en este valor al enfriar más el material. Los materiales que presentan este comportamiento se denominan *superconductores* y la temperatura a la cual alcanzan la **superconductividad** se denomina temperatura crítica TC. La temperatura crítica varía de un superconductor a otro pero está comprendida entre valores inferiores a 1K y 20K, aproximadamente, para muchos metales y aleaciones. Recientemente se ha demostrado que algunos óxidos cerámicos complejos tienen temperaturas críticas cercanas a 100K.

A temperaturas inferiores a la crítica, el estado superconductor es eliminado si se aplica un campo magnético suficientemente intenso, denominado campo crítico HC. Este campo crítico depende de la temperatura, disminuyendo cuando ésta aumenta. Lo mismo ocurre con la densidad de corriente; es decir, existe una densidad de corriente JC por debajo de la cual un material es superconductor. Los estados normal y superconductor son separados por una frontera en el espacio temperatura–campo magnético–densidad de corriente. La posición de esta frontera dependerá del material. Para los valores de temperatura, campo magnético y densidad de corriente que están entre el origen y esta frontera, el material será superconductor; fuera de la frontera de conducción es normal.

El fenómeno de la superconductividad ha sido explicado de forma satisfactoria mediante una teoría bastante compleja. Básicamente, el estado superconductor resulta de la atracción entre pares de electrones conductores; los movimientos de estos electrones apareados se coordinan de tal manera que la dispersión por las vibraciones térmicas y los átomos de impurezas son altamente ineficientes. Por tanto, la resistividad, al ser proporcional al número de dispersiones de electrones.

Según su respuesta magnética, los materiales superconductores pueden clasificarse en dos tipos, los denominados de tipo I y los de tipo II. Los materiales de tipo I, mientras están en el estado superconductor, son completamente diamagnéticos; es decir, cualquier campo aplicado será expulsado del cuerpo del material, un fenómeno que se denomina *efecto Meissner*. A medida que H aumenta, el material permanece diamagnético hasta que se alcanza el campo crítico HC. En este momento la conducción se hace normal y el flujo magnético penetra completamente en el cuerpo. Varios elementos metálicos tales como el aluminio, plomo, estaño y mercurio pertenecen al grupo de tipo I.

Los superconductores de tipo II son completamente diamagnéticos para campos aplicados pequeños y la exclusión del campo es total. Sin embargo, la transición del estado conductor al estado normal es gradual y ocurre entre un campo crítico inferior, HC1 y un campo crítico superior, HC2. Las líneas del flujo magnético empiezan a penetrar dentro del cuerpo del material al campo crítico inferior, y la penetración continúa aumentando a medida que el campo magnético aplicado aumenta; en el campo crítico superior la penetración del campo es completa. Para campos comprendidos entre el crítico inferior y el superior, el material está en un estado que se denomina mixto: existen regiones del material en estado normal y otras en estado superconductor.

Se prefieren los superconductores de tipo II a los de tipo I en muchas aplicaciones prácticas en virtud de sus temperaturas y campos magnéticos más altos. En el momento presente, los tres superconductores más utilizados son las aleaciones de niobio–circonio (Nb–Zr) y niobio–titanio (Nb–Ti) y el compuesto intermetálico Nb3Sn.

Muy recientemente, se ha encontrado que una familia de materiales cerámicos que normalmente son eléctricamente aislantes también son superconductores con temperaturas críticas especialmente altas. La investigación inicial se ha centrado en el óxido de itrio, bario y cobre, YBa2Cu3O7, el cual tiene la estructura cristalina compleja del tipo de la perovskita y una temperatura crítica de alrededor de los 95K. Nuevos materiales cerámicos superconductores con temperaturas críticas aún más altas han sido y son actualmente

desarrollados. El potencial tecnológico de estos materiales es extremadamente prometedor ya que su temperatura crítica es superior a 77K, lo cual permite la utilización de nitrógeno líquido, un refrigerante barato en comparación con el hidrógeno y el helio líquidos. Estos nuevos superconductores cerámicos tienen sus desventajas, la principal es su naturaleza frágil. Esta característica limita la capacidad de estos materiales para ser fabricados en formas útiles tales como hilos y cables.

El fenómeno de la superconductividad tiene importantes aplicaciones prácticas. Imanes superconductores capaces de generar altos campos con poco consumo de potencia se utilizan actualmente en equipos científicos y de investigación. También se utilizan en la producción de imágenes por resonancia magnética (MRI) en el campo médico como herramienta de diagnóstico. Anormalidades en los tejidos y órganos del cuerpo pueden ser detectados en base a la producción de imágenes de secciones transversales. El análisis químico de los tejidos del cuerpo es también posible usando espectroscopia de resonancia magnética (MRS). Además, también existen numerosas aplicaciones potenciales de los materiales superconductores. Algunas de las áreas que están siendo exploradas son: (1) transmisión de potencia eléctrica a través de materiales superconductores, ya que las pérdidas de potencia serían extremadamente pequeñas y el equipo operaría a niveles de bajo voltaje; (2) imanes para aceleradores de partículas de alta energía; (3) conectores de alta velocidad y transmisión de señales para ordenadores; (4) trenes de alta velocidad levitados, siendo la levitación el resultado de la repulsión de campos magnéticos. El principal obstáculo a la utilización amplia de estos materiales superconductores es, desde luego, la dificultad en alcanzar temperaturas extremadamente bajas. Es de esperar que este problema sea solucionado con el desarrollo de la nueva generación de superconductores con temperaturas críticas razonablemente altas.

BIBLIOGRAFÍA

WILLIAM D. CALLISTER, Jr., Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales, Reverté S.A., 1995, Tercera edición.

MATERIALES CERÁMICOS

INTRODUCCIÓN

Las cerámicas son materiales inorgánicos procesados y están constituidos por moléculas. La palabra cerámica proviene del griego *keramos*, que significa algo así como material cocido, o material calcinado. Hace referencia al modo tradicional de obtener estos materiales: *por cocción*. Bien sea a partir de arcillas, o a partir de una especie de barro (constituído por polvos del correspondiente mineral triturado y convenientemente tamizado para lograr el tamaño adecuado) que al ser calentado pierde el líquido, experimenta transformaciones, y sinteriza. Otras cerámicas, sin embargo, se obtienen por *solidificación* a partir de un fundido.

Los diagramas de equilibrio permiten comprender los resultados de la sinterización y las transformaciones de fase, polimórficas, que pueden darse en estado sólido, por efecto de la temperatura.

Lo mismo puede decirse de los mecanismos de solidificación, igualmente aplicables a materiales metálicos que a cerámicos –como los refractarios electrofundidos de alúmina, de Zircona y otros–, obtenidos por solidificación a partir de un líquido.

Hasta hace aproximadamente cuarenta años, los cerámicos más importantes se denominaban cerámicas tradicionales, que son aquellas para las cuales la materia prima de partida es la arcilla, como ya hemos apuntado anteriormente; los productos considerados dentro de esta familia son porcelana fina, porcelana eléctrica, ladrillos, baldosas y también vidrios y cerámicas refractarias. Pero, más tarde, se han realizado progresos importantes en el conocimiento fundamental de estos materiales y de los fenómenos que ocurren en ellos que son los responsables de sus propiedades especiales. Por consiguiente, ha surgido una nueva

generación de estos materiales, y el término cerámica abarca ahora un sentido mucho más amplio. De una manera u otra, estos materiales tienen un profundo efecto sobre nuestras vidas; las industrias electrónica, informática, de comunicaciones, aeroespacial, así como muchas otras se basan en este tipo de materiales.

LOS CERÁMICOS Y LOS MATERIALES RELACIONADOS

El principio que hace posible discutir la importancia que tienen los materiales cerámicos es que todos tienen estructuras de enlace semejantes.

El estudio que haremos sobre los materiales cerámicos estará dividido en tres partes o bloques principales:

- 1.–Vidrio (cerámicos no cristalinos) y procesamiento del vidrio.
- 2.–Materiales cristalinos simples: sintéticos y naturales.
- 3.–Productos cerámicos distintos del vidrio.

ASPECTOS GENERALES DE LOS PRODUCTOS DE VIDRIO

El **estado vídrioso** tiene ciertas propiedades que son muy útiles en el procesado y que son completamente diferentes a las que tienen los metales y las aleaciones. En el caso de un metal puro, cuando el líquido se enfría hasta el punto de solidificación, se precipita un sólido cristalino. Sin embargo, con un material vídrioso, a medida que el líquido se enfría, se vuelve más y más viscoso, luego se convierte en un sólido plástico y blando y finalmente se vuelve duro y quebradizo. No existe para este tipo de materiales un punto de solidificación o fusión definidos. Cuando se hace una gráfica del volumen específico ($1/\text{densidad}$) de un vidrio en función de la temperatura, hay un punto donde se puede observar que cambia la pendiente de la curva. Ésta es la temperatura a la cual el material se vuelve más sólido que líquido, y se conoce como la **temperatura de transición vídriosa**.

En una curva típica de viscosidad del vidrio se pueden definir cuatro niveles importantes a medida que el vidrio es enfriado:

- 1.–**Punto trabajable:** Viscosidad = 104 poises (10^3 N.s/m^2). En este intervalo de temperatura el vidrio se estira o se prensa con mucha facilidad.
- 2.–**Punto de ablandamiento:** Viscosidad = 108 poises (10^7 N.s/m^2). A esta temperatura el vidrio aún se deforma bajo su propio peso.
- 3.–**Punto de recocido:** Viscosidad = 1013 poises. Por encima de este punto el vidrio aún sufre fluencia lenta o creep y se puede aliviar el esfuerzo por medio de la conversión de la deformación elástica en deformación plástica.
- 4.– **Punto de doformación:** Viscosidad = 1014,5 poises. Por debajo de esta temperatura el comportamiento del vidrio es esencialmente elástico. No se puede presentar la deformación plástica permanente sin que ocurra fractura.

En lo que al trabajo de un vidrio se refiere, pueden utilizarse viscosidades más altas o más bajas para procesos específicos. Por ejemplo, el procesamiento rápido, como el soplado de una forma de vidrio, puede requerir viscosidad menor (o más alta fluidez, que es el inverso de la viscosidad). Al contrario, un proceso más lento, como el prensado, se puede efectuar a una mayor viscosidad y en consecuencia a menores temperaturas.

Los requisitos exactos de viscosidad para un proceso específico, se determinan por experiencia. La viscosidad está relacionada con la temperatura por medio de una

ecuación que no es diferente de la ecuación de la difusión:

$$\text{Fluidez} = 1 / \text{Viscosidad} = Ae^{-B/T}$$

Donde A y B son constantes y T es la temperatura en grados Kelvin. Las relaciones de viscosidad-temperatura serán distintas para las composiciones de los distintos tipos de vidrios. Las adiciones demuestran una importante influencia en los vidrios. Por ejemplo, si comparamos el vidrio con 96% de sílice (Vycor) con la sílice fundida, vemos que el punto de ablandamiento del Vycor es aproximadamente 200°C más bajo que el de la sílice fundida. Si pasamos al vidrio para ventanas, vemos que el punto de ablandamiento está cercano a los 750°C, comparado con los 1400°C para el Vycor. Como resultado, los vidrios para ventanas se pueden laminar fácilmente en grandes placas, mientras que el Vycor es disponible en formas más pequeñas y es mucho más costoso.

La razón del comportamiento vidrioso está relacionada con la estructura del material. Si fundimos la sílice pura (SiO_2), al enfriarse forma un vidrio denominado **sílice vítrea**. Este vidrio es muy útil como material de vidrio de laboratorio porque resiste al choque térmico. La unidad básica de la estructura es el tetraedro de sílice, que está compuesto por un núcleo de silicio (valencia = +4) rodeado por cuatro átomos equidistantes de oxígeno. Ya que cada átomo de oxígeno tiene una valencia de -2, la carga se comparte con el tetraedro de adyacente SiO_4^{4-} , produciendo una red en el espacio, de cadenas de tetraedros de sílice. A altas temperaturas, estas cadenas se deslizan fácilmente entre sí debido a las vibraciones térmicas. Sin embargo, a medida que se enfría la fusión, la estructura se vuelve rígida. Obsérvese que la sílice, SiO_2 , se encuentra en la naturaleza en estado cristalino no vitrificado. La forma más común de la sílice es el mineral cuarzo que se encuentra en la arenisca y en la arena de sílice.

La sílice es el constituyente más importante del vidrio pero se agregan otros óxidos para disminuir el punto de fusión con el fin de facilitar el procesamiento o cambiar las características físicas tales como el índice de refracción para el vidrio óptico o para el vidrio decorativo. Existen tres grupos principales que constituyen los óxidos que se pueden encontrar en el vidrio:

- Otros óxidos formadores de vidrio, tales como el óxido de boro, B_2O_3 . La valencia del ión metálico es usualmente mayor o igual a tres y el ión es pequeño.
- Los modificadores u óxidos de elementos de valencias bajas como el sodio y el potasio. Estos tienden a romper la continuidad de las cadenas, pero solamente se puede agregar en cantidades limitadas. La adición de estos óxidos conlleva a unas temperaturas de fusión inferiores y simplifica el procesamiento.
- Los óxidos intermedios. Estos óxidos no forman vidrios por sí solos, sino que se unen a la cadena de sílice para mantener el estado vidrioso. Un ejemplo es el óxido de plomo que se agrega en grandes cantidades (hasta un 60%) para producir un vidrio ornamental de mucho brillo. El óxido de plomo puede volverse parte de la cadena y modificar la estructura en posiciones internas. Esto explica por qué podemos añadir grandes cantidades y mantener la estructura vidriosa.

Antes de continuar con el estudio de los cerámicos vitrificados, es preciso resaltar el hecho de que el vidrio o lo que se podría llamar más adecuadamente un material amorfo, puede también existir en materiales metálicos y poliméricos. Sólo se necesita enfriar lo suficientemente rápido desde la región líquida, para inhibir la forma cristalina y retener el estado amorfo a temperatura ambiente.

En los materiales cerámicos la combinación de iones complejos en sitios en la celda unitaria retardan la tasa de cristalización. Como este efecto depende de la química, no debe sorprendernos el hecho de que los modificadores y los intermedios se encuentran en los materiales cerámicos. Aún más, existen curvas transformación-tiempo-temperatura (TTT) para predecir las tasas de enfriamiento necesarias para retener el

estado vidrioso y las temperaturas requeridas para promover la conversión isotérmica a la forma cristalina.

Los materiales poliméricos tienen sus parámetros específicos y únicos, tales como el grado de enlace covalente y la simetría de las moléculas de cadena larga, los cuales determinan los estados cristalinos o amorfos.

Los metales exhiben un orden de alto grado en el estado cristalino y por lo tanto son mucho más difíciles de retener en la forma vidriosa. Se requieren tasas de enfriamiento muy rápidas desde el estado líquido, normalmente de 105 a 108 °C/seg, para obtener un metal amorfo. Estas tasas de enfriamiento altas se pueden obtener solamente por fundición centrífuga de gotitas (en una técnica que se conoce como enfriamiento por salpicadura) o alimentando un fino hilo de metal líquido sobre el borde de un disco que gira rápidamente. El producto de cualquiera de estas dos técnicas es necesariamente muy delgado, usualmente menos de 40 μ m (0,040 mm).

Existe un gran interés en los metales vidriosos, ya que no solamente tienen propiedades mecánicas únicas, sino que nos permiten estudiar las transformaciones de fase que ocurren en soluciones altamente sobresaturadas sin nucleación en los límites de los granos. Se han desarrollado aplicaciones comerciales para explotar sus interesantes propiedades electromagnéticas y su mejor resistencia a la corrosión, las cuales pueden presentarse cuando, por ejemplo, una superficie de metal vitrificado se deposita sobre un sustrato cristalino.

PROCESAMIENTO DEL VIDRIO Y DE SUS PRODUCTOS

Debido a las propiedades únicas del vidrio, se puede fundir, laminar, estirar y prensar como a un metal y, además, se puede soplar.

–**Fundición:** Se lleva a cabo vertiendo el líquido en un molde. Un caso famoso es el vertido de un disco de telescopio de 200 pulg de diámetro (5 m) realizado por la Corning Glass Works. Bajo circunstancias normales, si el disco tuviese que alcanzar el intervalo elástico en la presencia de gradientes de temperatura, el material se rajaría cuando éstos se igualaran. Por otra parte, al remover el material en el esmerilado y pulido, la superficie podría distorsionarse. Por lo tanto, el disco se enfrió durante mucho tiempo para evitar diferencias de temperatura en la masa.

–**Laminado:** Se emplea en la producción de vidrio para ventanas y vidrio plano. Las materias primas se funden en un extremo de un horno largo denominado *horno-tanque* y el líquido fluye hasta el otro extremo durante cierto tiempo para permitir que las burbujas se eliminen. La temperatura en el extremo donde están situados los rodillos se controla de modo que el vidrio tenga la viscosidad correcta para pasar por los rodillos y formar una lámina. Luego, ésta pasa a lo largo de un horno de recocido llamado *lehr*, donde se eliminan los esfuerzos residuales. Para el vidrio ordinario de ventanas el material laminado es utilizable en su forma original, pero para la plancha de vidrio se necesita bastante esmerilado y pulimento

Un nuevo método para formar vidrio en planchas se hizo muy importante. En este método el vidrio fluye desde el horno de fundición dentro de un baño de flotación de estaño líquido. El baño de flotación está cubierto por un techo refractario, manteniéndose una atmósfera calentada para evitar la oxidación. En la cámara de flotación ambas superficies del vidrio adquieren la pulidez de espejo; luego la plancha pasa a un horno de recocido que tiene rodillos muy lisos para evitar que se dañe el acabado. Este método reemplazó las costosas operaciones de esmerilado y pulimento del antiguo método del laminador.

–**Fundición centrífuga:** Esta se emplea para fabricar los embudos de los lados traseros de los tubos de televisión. Se deja caer un pedazo de vidrio en un molde metálico rotativo de modo que el vidrio suba por fuerza centrífuga. El borde superior se amolda, se sella luego el disco de vidrio al embudo utilizando una soldadura de vidrio especial de bajo punto de fusión.

–**Estirado:**El estirado de la tubería de vidrio se consigue de modo semejante al laminado. El vidrio de viscosidad adecuada fluye directamente desde el horno de fundición alrededor de un tubo cerámico o mandril tirado por rodillos cubiertos de asbesto. El aire que se sopla a través del mandril evita que el tubo se deforme después de pasar el mandril. Al igual que para el vidrio plano, el recocido es necesario.

–**Prensado:**El prensado se obtiene colocando un pedazo de vidrio en un molde metálico, luego se comprime y se retira para recocerlo.

–**Soplado:**El método de prensado y soplado se utiliza mucho en la fabricación de recipientes. Se alimenta un molde con un pedazo de vidrio y se lo presiona. Luego se quita la parte inferior del molde, sustituyéndolo por un molde con la forma final. La operación de soplado le da el contorno deseado. El vidrio parcialmente formado se conoce como *parisón*.

La fibra para la fibra de vidrio es ahora un producto muy importante. Un método de producción consiste en la refusión de bolas de vidrio que fluyen a través de una plancha calentada de platino con orificios por los cuales salen filamentos. Se ejerce tracción rotando el tubo de enrollamiento a velocidades en su superficie hasta de 12000 pies/min (61 m/seg). Luego se clasifica el material por grosores para separarlo, y se le aplica lubricante a las fibras a medida que se van enrollando.

Las especificaciones para los productos de vidrio varían ampliamente, dependiendo del uso final. Para el vidrio de ventanas y en planchas, los requisitos principales son: superficie plana, transparencia y ausencia de burbujas y de esfuerzos indeseables que no sólo generen rupturas sino que también causen la distorsión. Generalmente es importante para los recipientes la exactitud en el volumen. En los utensilios para manejar sustancias químicas es necesario asegurar composiciones que no sufran corrosión. En los casos en los cuales el choque térmico es de consideración, el coeficiente de expansión es importante, necesitándose vidrios de sílice o con alto contenido en la misma. El índice de refracción es el más importante en los vidrios para usos ópticos; mientras que en los vidrios usados en la industria eléctrica es de gran importancia la **constante dieléctrica**.

Una variación del vidrio óptico se utiliza en las *fibras ópticas*. La luz que entra en un extremo de una fibra especial, pasa a lo largo de la superficie con muy pocas pérdidas. La superficie de la fibra está recubierta con otro vidrio con un índice de refracción más bajo, lo cual previene que la luz transmitida se escape. Aunque los cables de fibra óptica se han utilizado durante varios años en aplicaciones donde la luz debe doblarse en las esquinas, se han comenzado a utilizar más recientemente en lugar del flujo de electrones en los alambres metálicos, para transmitir señales de pulso. Variando la configuración del pulso y la selección de diferentes longitudes de onda dentro del espectro de la luz, se puede transportar una gran cantidad de información en una sola fibra. La baja pérdida de luz a través de distancias considerables, también hace el sistema muy eficiente en la utilización de la energía.

El interés actual en el reciclado de materiales se ha aplicado a los productos del vidrio. Debido a que en los métodos de fabricación de productos, tales como los recipientes de vidrio, es conveniente empezar por un prealeado, es decir, con un vidrio que tenga la composición química y la viscosidad controladas. En vez de empezar con la sílice natural y añadir otros materiales para reducir su punto de ablandamiento, los fabricantes únicamente necesitan refundir el vidrio reciclado y darla nueva forma requerida, con la consiguiente reducción en el costo.

ASPECTOS GENERALES DE LOS MATERIALES CRISTALINOS EN LOS CERÁMICOS

La mayoría de los materiales cerámicos en lugar de estar constituidos por una o varias fases metálicas, generalmente contienen tanto elementos metálicos como no metálicos, con enlaces iónicos o covalentes. En consecuencia, no solamente debemos considerar la estructura del átomo metálico, sino también la del átomo no metálico, comúnmente oxígeno, lo mismo que el balance de cargas proporcionado por las valencias.

Como sucede con los metales, un concepto fundamental es el de la celda unitaria, la cual utilizaremos para describir las estructuras de los cerámicos. Las celdas cúbicas y las hexagonales siguen siendo las más importantes. Adicionalmente, la diferencia entre el radio de los iones metálicos y no metálicos juega un papel importante en el arreglo de los iones en la celda unitaria de una estructura cerámica.

En los metales, el arreglo regular de los átomos metálicos en planos densamente empaquetados, conduce a la ocurrencia del deslizamiento bajo esfuerzo, lo cual confiere a los metales su ductilidad característica. En los cerámicos, tanto el arreglo de los átomos como el tipo de enlace son diferentes, y en general encontramos fractura frágil en lugar de deslizamiento. Sin embargo, el arreglo atómico determina la trayectoria de la fractura. El *clivaje* o plano de fractura está estrechamente relacionado con la constitución de los planos atómicos.

El diagrama de fases es de gran importancia en la comprensión de la formación y el control de la microestructura de los cerámicos polifásicos. Las estructuras fuera de equilibrio se presentan mucho más frecuentemente en los cerámicos que en los metales, porque en las estructuras cristalinas más complejas de los cerámicos son más difíciles la nucleación y el crecimiento a partir de la fusión.

Podemos considerar ahora las características especiales del enlace en las estructuras de los cerámicos y algunas de las características físicas de los cerámicos comerciales.

FUERZAS DE ENLACE

En el enlace metálico, los átomos metálicos ceden sus electrones exteriores (de valencia) y toman sus posiciones como iones positivos en una red espacial. Los electrones proporcionan una fuerza de enlace como un gas de electrones. En los cerámicos, por otro lado, el enlace es iónico y covalente.

En el *enlace iónico*, por ejemplo, del cloruro de sodio el único electrón del anillo exterior del sodio es atraído a la capa exterior del cloro, la cual contiene siete electrones. Hay una poderosa fuerza impulsora para esta transferencia debido a que este electrón adicional da al cloro una capa estable exterior de ocho, al mismo tiempo que deja un anillo interior estable para el sodio. La tarea que surge ahora es la de determinar la forma en que cantidades iguales de iones Na^+ y Cl^- alcanzan el equilibrio. Como es de esperar, los iones negativos se agrupan alrededor de los iones positivos, y en forma inversa, los positivos alrededor de los negativos. Esta disposición se obtiene porque iones de la misma carga se repelen mutuamente. La fuerza de enlace está relacionada con la electropositividad del sodio, y electronegatividad del cloro. En general los enlaces iónicos son más fuertes que los metálicos. Se debe observar que no existen moléculas de NaCl debido a que cada catión sodio está circundando y atraído igualmente por seis aniones equidistantes de cloro.

En los sólidos, el ejemplo perfecto de un enlace covalente está en un cristal de diamante. Cada átomo de carbono tiene cuatro electrones en su capa exterior y necesita ocho para completarla. Comparte uno de sus electrones con cada uno de los cuatro vecinos igualmente espaciados. Así, en el caso covalente, el enlace se produce compartiendo electrones y los electrones permanecen equidistantes entre los átomos. Este enlace es el de mayor resistencia y, puesto que hay muy pocos electrones libres o aun iones móviles, los mejores aislantes eléctricos se hacen de materiales de este tipo.

En verdad, la mayoría de los materiales cerámicos tienen enlaces que son parcialmente iónicos y parcialmente covalentes. Puesto que los electrones están en movimiento, podemos decir que el enlace oscila entre iónicos y covalentes en una sustancia como la arena de sílice, SiO_2 , dependiendo de la posición del electrón del enlace con relación a los iones. En el enlace iónico los electrones del enlace deben convertirse en residentes permanentes del átomo ionizado, mientras que en el enlace covalente los electrones de enlace son compartidos. El enlace puede oscilar entre los dos tipos, mientras que las distancias interatómicas son esencialmente las mismas para las configuraciones iónica y covalente. Además de los enlaces iónico y covalente, las *fuerzas de Van der Waals* entran en acción en el enlace pero son de menor magnitud. Como

ejemplo, los enlaces iónicos y covalentes son más fuertes en el plano de una capa de arcilla y las fuerzas más débiles de Van der Waals mantienen unidas las capas adyacentes. Por lo tanto, la ruptura es perfectamente paralela a las capas.

NÚMERO DE COORDINACIÓN. SITIOS INTERSTICIALES

Los radios iónicos de los iones positivos y negativos producen tipos de empaquetamiento iónico muy específico. Este empaquetamiento se puede analizar cuantitativamente por la relación del *número de coordinación*. Adicionalmente, existen *sitios intersticiales* en las celdas unitarias de los cerámicos que conllevan a estructuras más complejas. Los radios iónicos son de gran importancia en el análisis del número de coordinación y de los sitios intersticiales.

En general, los iones negativos (no metálicos) tienen un radio iónico más grande. Esto se debe a que los iones positivos (metálicos) ceden sus electrones y por lo tanto el radio iónico se vuelve más pequeño que el radio atómico. En contraste los iones negativos agrupan electrones a la capa exterior. Esto reduce la fuerza del núcleo sobre cada electrón y por eso el radio iónico es mayor que el atómico.

–**Número de coordinación (NC):** Para obtener una agrupación estable de iones grandes alrededor de un ión más pequeño, es decir, para lograr un NC determinado, el ión más pequeño debe tocar todos los iones grandes. Mientras mayor sea la relación del radio r del ión más pequeño con respecto al radio R de uno más grande, (es decir, mientras más cercana sea la relación a 1), mayor será el número de iones que pueden agruparse alrededor del ión más pequeño. En las celdas unitarias que se encuentran en la naturaleza, NC puede ser igual a 2, 3, 4, 6, 8, y 12.

En definitiva, para un NC determinado la relación de radios, por lo general, sería lo suficientemente grande como para que el átomo más pequeño toque todos los átomos más grandes indicados por el NC. Por ejemplo, para el $NC = 8$, r/R debe ser mayor de 0,732. Sin embargo, podríamos tener una estructura en la cual NC es menor que la permitida por la relación del radio. En este caso el átomo más pequeño está tocando todos los átomos grandes, pero los átomos adicionales más grandes podrían estar empacados alrededor del átomo más pequeño.

–**Sitios intersticiales:** Son vacíos en la celda unitaria en los cuales podemos colocar átomos diferentes. En este sentido son más importantes y conviene que sea en los que nos centremos principalmente los términos *sitio octaédrico* y *sitio tetraédrico*. Pondremos por ejemplo a la estructura FCC del hierro donde podríamos colocar un átomo de carbono a $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$. El tamaño del sitio (o vacío) se expresa como el diámetro de la esfera que apenas tocaría los átomos de hierro (0,414 veces el radio del átomo de hierro). También hay sitios tetraédricos en la misma estructura. Un átomo a $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$, es equidistante de cuatro átomos de hierro, formando un tetraedro; así, $r = 0,225$. [r = átomo pequeño, R = átomo grande (de Fe)].

Si consideramos una región mayor de la red espacial, incluyendo celdas unitarias adyacentes, encontraremos que hay sitios octaédricos en el centro de cada vértice del cubo. En promedio hay cuatro sitios octaédricos por unidad celular FCC, o un sitio para cada átomo FCC y ocho sitios tetraédricos por celda, o sea, dos sitios por átomo. Por lo tanto, en las estructuras de empaquetamiento compacto hay *el doble* de sitios tetraédricos que octaédricos.

En las estructuras hexagonales compactas HCP también hay sitios octaédricos y tetraédricos; la relación de los sitios a los átomos es la misma que en las estructuras FCC. Uno de los usos más importantes del concepto de estos sitios está en el entendimiento de los cerámicos ferromagnéticos, puesto que la resistencia del campo magnético está directamente relacionada con la forma en que se colocan los átomos en estos sitios.

CELDA UNITARIAS

En las estructuras cerámicas se encuentran, además de las celdas unitarias cúbicas, hexagonales y tetragonales, estructuras de otros tipos adicionales. En los materiales cerámicos las estructuras cúbica, hexagonal y tetragonal son de mayor importancia que en los materiales metálicos.

En los materiales cerámicos existen grupos de estructuras cristalinas que tienen nombres claves, tales como estructura de cloruro de sodio y estructura de fluoruro de calcio. Mientras que los elementos químicos de la estructura clave no son materiales cerámicos muy importantes por sí mismos, representan grandes grupos estructurales. Por ejemplo, la importantísima estructura de los cristales FeO, MgO, CaO, tienen la misma estructura del cloruro de sodio. Otra forma de analizar esto es destacar que en los materiales cerámicos hay fórmulas químicas que se representan con frecuencia: AX, AX₂, A₂X, ABX₃, A₂X₃ y AB₂X₄. En cada caso A y B son metales y X es un no metal. Si conocemos las pocas estructuras características de los compuestos AX en general, el campo entero será mucho más simple. Por lo tanto, emplearemos el término estructura tipo de cloruro de sodio para describir todo un grupo de estructuras AX. A continuación hablaremos y examinaremos estas estructuras claves.

–**La estructura del cloruro de sodio:** Esta celda del cloruro de sodio está compuesta de cantidades iguales de iones de sodio y de cloro y se describe como una agrupación FCC de iones Cl[–] con iones Na⁺ que tocan a cada uno de los grupos de seis iones Cl[–]; esto da como resultado un n° de coordinación 6.

–**La estructura del cloruro de cesio:** El cesio tiene la misma valencia que el sodio pero forma una estructura diferente con el cloro. En este caso cada ión de cesio toca ocho iones de cloro. Esto se denomina *número de coordinación* (NC) de ocho comparado con un NC de 6 en el cloruro de sodio. La razón básica de esta diferencia es que el ión de cesio es más grande y puede tocar más iones de Cl[–] al mismo tiempo. En forma inversa, un ión de sodio podría desplazarse dentro de un cubo formado por ocho iones Cl[–] y podría tocar únicamente 6 al mismo tiempo.

–**Estructura del fluoruro de calcio:** La forma más fácil de visualizar esta estructura es considerando los iones Ca²⁺ como si formaran una estructura parecida a la FCC y colocando un cubo sencillo de ocho iones F[–] dentro de ella. Los iones F[–] ocupan las posiciones del tipo $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$ en la estructura FCC, que son los sitios tetraédricos mencionados anteriormente. Debido a su gran tamaño, los iones F[–] apartan por la fuerza los iones Ca²⁺, tomando las esquinas del lugar tetraédrico. Los iones Ca²⁺ no tocan una diagonal facial y puesto que se necesita el doble de iones F[–] que iones Ca²⁺ (CaF₂), las posiciones de los iones F[–] no pueden ser octaédricas. Esta estructura es también característica de los compuestos A₂X, en los que los cationes ocupan las posiciones F[–] y los aniones las posiciones Ca²⁺.

–**Estructura del diamante:** Si omitimos 4 de los 8 iones F[–] que forman el cubo dentro de la estructura CaF₂, formamos un tetraedro que corresponde a la estructura del diamante. En este caso, los átomos que están dentro de la celda y los que forman la caja FCC tienen una relación de 1. Los átomos interiores todavía tienen posiciones $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$ con relación a las esquinas. Esta estructura se encuentra en materiales semiconductores importantes de silicio y germanio así como en el diamante, el estaño y algunos compuestos AX.

–**Estructura del corindón:** El mineral corindón tiene la fórmula Al₂O₃ y, dependiendo de pequeñas cantidades de impurezas, puede tener un color rojo como el del rubí o un color azul como el del zafiro. El corindón común claro (alúmina) es abrasivo y refractario importante. La estructura puede construirse comenzando por una estructura HCP de iones O^{2–}. En esta red el n° de sitios octaédricos es igual al n° de átomos de oxígeno. Sin embargo, como el ión de aluminio es trivalente, sólo podemos tener dos Al³⁺ por tres O^{2–}. El resultado es que únicamente se llenan las dos terceras partes de los sitios.

–**Estructura de espinela:** La fórmula básica para la espinela es A₂B₂O₄, donde A y B son iones metálicos (MgAl₂O₄, por ejemplo). Los iones del oxígeno forman una red FCC y los iones A y B se pueden encontrar en los sitios tetraédricos y octaédricos, dependiendo de la espinela en particular. Estos sitios de los iones A y B son de gran importancia en las ferritas magnéticas, un tipo especial de espinela.

–**Estructura de la perovskita:** En la perovskita, CaTiO_3 , los iones del oxígeno están en los centros de las caras de la celda, los iones calcio están en las esquinas y los de titanio están en el centro; lo cual da la fórmula apropiada:

$$6 \text{ O}^{2-} \cdot \frac{1}{2} \text{ ión / cara} = 3$$

$$8 \text{ Ca}^{2+} \cdot \frac{1}{8} \text{ ión / esquina} = 1$$

$$1 \text{ Ti}^{4+} \cdot 1 \text{ ión / centro del cuerpo} = 1$$

Este tipo de estructura es particularmente importante en la estructura semejante de titanato de bario, un raro material dieléctrico y ferroeléctrico.

–**Estructura de la sílice y el silicato:** Estas estructuras se encuentran entre las más complicadas. Es posible, sin embargo, simplificar mucho todas estas estructuras si observamos que en cada caso el bloque de construcción común es el tetraedro SiO_4^{4-} . En otras palabras, los átomos de silicio siempre están enlazados a cuatro átomos de oxígeno. La complejidad proviene de las diversas uniones que se hacen a los otros cuatro enlaces insatisfechos, extendiéndose desde los átomos de oxígeno hacia el exterior del tetraedro.

En el caso más simple, SiO_2 , los enlaces están totalmente colmados por átomos adyacentes de silicio, que forman una red de SiO_2 (debe observarse que la estructura realmente es tridimensional). En la estructura más compleja todos los cuatro enlaces están llenos de átomos extraños tales como magnesio. Ésta se denomina **estructura de isla** porque los tetraedros SiO_4^{4-} están aislados unos de otros por átomos extraños (en este caso Mg^{2+}). La fórmula resultante es Mg_2SiO_4 . (Una mitad de cada Mg^{2+} está compartida por cada O^{2-} en el tetraedro SiO_4^{4-}).

SOLUCIONES SÓLIDAS

Sólo hemos hablado de los compuestos puros hasta ahora, pero en los materiales cerámicos se encuentran soluciones sólidas lo mismo que en los sistemas de los metales, aunque hay principios adicionales que afectan su formación. Por ejemplo, una serie importante de minerales se presenta entre la magnesita pura, MgO , y el óxido de hierro, FeO . Ambas tienen la misma estructura del cloruro de sodio y encontramos una serie de soluciones sólidas semejantes a las del sistema cobre-níquel en los metales. Sin embargo, otros puntos tales como la valencia semejante son igualmente importantes para obtener series continuas de soluciones sólidas.

Tipos de transformación. Lo mismo que en los metales encontramos que en los materiales cerámicos hay transformaciones del tipo de nucleación, de crecimiento y de no difusión. Cuando la transformación de una estructura involucra la ruptura de los enlaces, se denomina **reconstructiva**, mientras que si sólo hay pequeños desplazamientos en la posición, se denomina **de desplazamiento**, y es semejante a la transformación de tipo martensita en los metales. El cuarzo α – β y en el BaTiO_3 cúbico tetragonal son ejemplos de la formación de desplazamiento. En los casos en los cuales un gran cambio de volumen acompaña a una transformación de desplazamiento, tal como ocurre con el cuarzo, puede ocurrir un grave agrietamiento puesto que no hay ductilidad.

También, tal como ocurre con los metales, es muy importante la cinética de las reacciones. También existen diagramas TTT para los materiales cerámicos y se han utilizado para determinar los tiempos de cristalización de los vidrios. Como se puede esperar, la adición de elementos aleantes, desplaza la nariz del diagrama, como sucede en los metales. En general, la mayoría de las reacciones son más lentas en los materiales cerámicos debido a que necesitan mover varios iones en forma combinada para mantener la electroneutralidad, problema que no se presenta en los metales.

IMPERFECCIONES DE LAS CERÁMICAS

–**Defectos atómicos puntuales:** En los compuestos cerámicos pueden existir defectos atómicos que involucran a los átomos disolventes. Pueden existir tanto vacantes iónicas como iones intersticiales; sin embargo, puesto que los materiales cerámicos contienen iones de dos tipos, pueden existir defectos con cada tipo de iones. Por ejemplo, en el NaCl pueden existir átomos intersticiales y vacantes de Na y átomos intersticiales y vacantes de Cl. Es muy improbable que existan concentraciones apreciables de aniones intersticiales. El anión es relativamente grande y para que quepa en una posición intersticial, deben originarse deformaciones importantes en los iones vecinos.

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

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

El cociente entre cationes y aniones no se altera por la formación de defectos Frenkel o Schottky. Si no existen otros defectos, se dice que el material es estequiométrico. Para compuestos iónicos, la **estequiometría** puede definirse como un estado en el cual el cociente entre cationes y aniones es exactamente el esperado a partir de la fórmula química. Por ejemplo, el NaCl es estequiométrico si el cociente entre los iones Na^+ y Cl^- es exactamente 1:1. Un compuesto cerámico no es estequiométrico si existe una desviación del valor de este cociente.

La falta de estequiometría puede ocurrir en algunos materiales cerámicos en los cuales existen dos estados de valencia (o iónicos) para uno de los tipos de iones. El óxido de hierro (FeO , wustita) es uno de estos materiales en el cual el ión de hierro puede existir tanto en forma de Fe^{2+} como de Fe^{3+} ; el n° de cada uno de estos tipos de iones depende de la temperatura y la presión parcial de oxígeno. La formación de un ión Fe^{3+} desequilibra la electroneutralidad del cristal por la introducción de una carga +1 en exceso, que debe ser equilibrada por algún tipo de defecto. Esto puede conseguirse mediante la formación de una vacante Fe^{2+} , (o sea, la eliminación de dos cargas positivas) por cada dos iones Fe^{3+} que se forman. El cristal deja de ser estequiométrico debido a que hay un ión más de O; sin embargo, el cristal permanece eléctricamente neutro. Este fenómeno es muy común en el óxido de hierro, y, de hecho, su fórmula química puede escribirse como Fe_{1-x}O (donde x es una fracción pequeña y variable de la unidad) para poner de relieve una condición de falta de estequiometría debido a una deficiencia de Fe.

–**Impurezas en las cerámicas:** Los átomos de impureza pueden formar soluciones sólidas en los cerámicos de la misma manera que lo hacen en los metales. Se pueden formar tanto soluciones sólidas intersticiales como sustitucionales. En el caso de las intersticiales, los radios iónicos de las impurezas deben ser pequeños en comparación con los del anión. Puesto que hay tanto cationes como aniones, una impureza sustituirá al átomo disolvente que sea más similar en el comportamiento eléctrico; si el átomo de impureza forma normalmente un catión en un material cerámico, lo más probable es que sustituya al catión disolvente. Para que en el estado sólido haya una solubilidad apreciable de los átomos de impurezas sustitucionales, los tamaños iónicos y la carga deben ser casi iguales a los de los iones disolventes. Si una impureza iónica tiene una carga distinta a la del ión disolvente al cual sustituye, el cristal debe compensar esta diferencia de carga de manera que la electroneutralidad del sólido se mantenga. Una manera de conseguirlo es mediante la formación

de defectos puntuales de la red: vacantes iónicas o iones intersticiales de ambos tipos, tal como hemos visto anteriormente.

ALGUNAS PROPIEDADES DE LOS CERÁMICOS

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

Hay varios materiales cerámicos que se emplean como refractarios. Este es un término amplio que se refiere a los materiales que en general tienen buena resistencia al calor. La temperatura de operación del equipo y el grado de choque térmico determinan cuáles refractarios son apropiados para una determinada aplicación. Por ejemplo, un buen refractario para una estufa de cocina se fundiría a las temperaturas para la fabricación de aceros (1600°C). Por esta razón, es importante el punto de fusión o la temperatura de solidus de los materiales cerámicos.

Otro factor importante para la utilización de refractarios resistentes a altas temperaturas es el coeficiente de expansión térmica α , también denominado *coeficiente de expansión lineal*. Si calentamos una barra de una longitud l_0 desde T_1 hasta T_2 , la longitud aumentará en Δl . Definimos así:

$$\alpha = \frac{\Delta l}{l_0}$$

$$T_2 - T_1$$

Por lo tanto, las unidades son (°F)⁻¹, (°C)⁻¹, o (K)⁻¹, y los valores numéricos de °C y K serán los mismos. Con un alto coeficiente, las capas superficiales se expandirán mucho con relación al interior no calentado. Puesto que los materiales cerámicos son frágiles, estas capas calentadas se descascarán por un proceso denominado **astillamiento**. Se debe observar que en un cristal que no es cúbico, el coeficiente de expansión es diferente en las diferentes direcciones.

En algunos cerámicos el coeficiente de expansión térmica es diferente para las distintas direcciones en el cristal, lo cual produce agrietamiento cuando se calienta un policristal. Este agrietamiento se encuentra, por ejemplo, en los titanatos de magnesio y aluminio. Hay una relación general de coeficientes en las diferentes familias de materiales cerámicos:

Tipo corindón (Al₂O₃, Cr₂O₃, Fe₂O₃): 8 a 12 $\times 10^{-6}$ (°C)⁻¹

Tipo zirconio (ZrSiO₄): 4 $\times 10^{-6}$ (°C)⁻¹

Tipo MgF₂ (TiO₂): 9 a 11 $\times 10^{-6}$ (°C)⁻¹

El coeficiente para los vidrios no es predecible y varía desde 0,5 $\times 10^{-6}$ (°C)⁻¹ para la sílice fundida hasta 7,6 $\times 10^{-6}$ (°C)⁻¹ para el GeO₂ fundido. El paso más importante en el control del coeficiente se obtuvo en una variedad de Pyroceram. La fórmula básica está relacionada con el mineral espodumeno α -Li₂O · Al₂O₃ · 4SiO₂, que tiene un coeficiente negativo en la dirección c , y un coeficiente positivo en la dirección a . Al controlar la cantidad de este material en una matriz vidriosa, se puede obtener un coeficiente total cercano a cero.

Otro factor para determinar la resistencia al choque térmico así como la pérdida de calor a través de los refractarios es la conductividad térmica k . Esta es esencialmente la característica que determina el calor transmitido entre las paredes finales de una unidad de volumen por segundo. La ecuación para el flujo de calor es:

$$J = k \frac{\partial \delta}{\partial X}$$

∂X

Si la conductividad térmica de un material dado es alta, la diferencia de la temperatura entre la superficie y las capas subyacentes serán pequeñas; por lo tanto, se reducirá la tendencia al astillamiento. La excelente resistencia del grafito al choque térmico se debe a su alta conductividad térmica con relación a otros materiales enlazados de forma iónica o covalente, mientras que la sílice fundida se debe al bajo coeficiente de expansión.

La dureza y la resistencia son importantes en algunas aplicaciones de los cerámicos y deberíamos repasar la medición de estas propiedades en los materiales cerámicos. Dos de los métodos para probar la dureza de los metales, los ensayos Brinell y Rockwell, no se usan en los materiales cerámicos porque el material se fracturaría. El ensayo Vickers es el que se utiliza. En este método se utiliza un indentador de diamante en forma de pirámide cuidadosamente pulida, con cargas muy livianas (por debajo de 100 g). Por debajo de 500 la escala Vickers es más o menos la misma que la escala Brinell, pero por encima de 500 el número Brinell correspondiente es menor. Antes del desarrollo del ensayo de microdureza, se usaba el método de rayado de dureza Mohs. Se seleccionaron 10 minerales que iban desde el diamante (10) hasta el talco (1) para cubrir el espectro conocido de dureza. Los valores se escogieron con base en una muestra de un número más alto que pudiera rayar a uno con un número menor; por ejemplo, el diamante (10) raya el zafiro (alúmina, 9). Esta escala todavía la emplean los mineralogistas y algunos ceramistas.

La resistencia a la tracción de un material cerámico generalmente es difícil de determinar debido a la sensibilidad del material a pequeñas grietas que casi siempre se presentan en muestras de tamaño apreciable. Hace mucho tiempo Griffith demostró que las fibras finas de vidrio tenían resistencia a la tracción muchas veces mayores que las del material en bruto porque era posible producir fibras relativamente libres de defectos. Estos defectos o fallas en los cerámicos se conocen hoy en día como fallas o grietas de Griffith. En los materiales frágiles, como son la mayoría de los cerámicos, una grieta se propaga fácilmente bajo esfuerzo debido a que no se disipa energía en la deformación plástica delante de la raíz (como ocurre con un metal). Es más, hay una gran diferencia entre la resistencia de muestras con superficies corrugadas que se han abrasionado para producir muescas y las muestras con superficies lisas. Por lo tanto, podemos decir que es baja la *tenacidad a la fractura* del material cerámico típico. En algunos casos tales como el Pyroceram, la situación se ha mejorado al controlar el crecimiento de una red de cristales muy finos.

Una alternativa para el ensayo de tracción para materiales duros y frágiles es el ensayo de flexión, en el cual se emplea una pequeña vigueta de aproximadamente 1 por 0,4 por 0,4 pulgadas, cargada en el centro y sostenida por la parte inferior cerca de los extremos. El esfuerzo de ruptura de las fibras que se encuentran más hacia fuera se pueden calcular a partir de la sencilla fórmula de la viga, la cual se basa en la ausencia de deformación plástica del material en el ensayo. Esto se denomina *resistencia a la ruptura transversal* y a grandes rasgos se puede comparar con la resistencia a la tracción.

Aunque la resistencia a la tracción no sea alta, la resistencia a la compresión puede ser excelente. La alta resistencia a la compresión y baja resistencia a la tracción conducen a materiales de ingeniería tales como el vidrio revenido y el concreto pretensado. Las civilizaciones antiguas no contaban con la ventaja de muchos de nuestros materiales modernos; sin embargo, ellos sabían cómo emplear los materiales cerámicos. Puesto que las estructuras cerámicas podrían fácilmente fallar en su tracción, los antiguos desarrollaron el arco, que era arquitectónicamente agradable y desde el punto de vista de ingeniería cargado a compresión.

Ahora procederemos a tratar algunos de los cerámicos más comunes.

MATERIALES CERÁMICOS SIMPLES

La sílice y los silicatos son los materiales cerámicos más importantes, y así como dirigimos nuestra atención al hierro como base para muchos materiales metálicos, debiéramos en el caso de los cerámicos investigar la sílice con detención. Bajo condiciones de equilibrio y presión atmosférica se encuentran tres formas alotrópicas a medida que enfriamos sílice líquida: la cristobalita desde 1710 a 1470 °C, la tridimita entre los 1470 a los 870°C y el cuarzo por debajo de los 870°C. Estos cambios de fase son en extremo lentos, porque las redistribuciones atómicas son complejas. Si enfriamos sílice líquida a una rata moderadamente rápida, no obtenemos ninguna de las estructuras de equilibrio sino el vidrio. También es posible retener una fase de alta temperatura como la cristobalita a la temperatura ambiente o, por el contrario, fundir cuarzo sin que haya transformación a las fases intermedias.

En este punto es necesario distinguir entre estas reacciones lentas que involucran una redistribución extensa y la transformación sencilla de **desplazamiento** que ocurre rápidamente dentro de las tres estructuras cristalinas a temperaturas relativamente fijas. La transformación $\alpha \rightarrow \beta$ del cuarzo es rápida y puede hacer añicos un techo de ladrillo de sílice si no se controla. Las celdas unitarias de las formas cristalinas son bastante complejas y no es necesario detallarlas.

Sílice: Este material, SiO_2 , se emplea en hornos de ladrillo refractario donde hay altas temperaturas, como en la fabricación de acero (1649°C). El ladrillo se hace de sílice y se le añade antes de calentar una pequeña cantidad (2%) de Ca(OH)_2 , que reduce el punto de fusión del líquido que cementa los granos durante el calentamiento y también cataliza la transformación de parte del cuarzo en una mezcla de cristobalita y tridimita. Esto da como resultado mejores características de expansión respecto a los ladrillos compuestos únicamente de cuarzo. Sin embargo, esta mezcla tiene que calentarse cuidadosamente para evitar que se agriete debido al choque térmico.

También se emplea el cuarzo para cristales oscilantes de una frecuencia determinada, tales como los que se utilizan en algunos equipos de comunicación. Aunque una gran cantidad de cuarzo se extrae de minas, se han desarrollado métodos para producir excelentes cristales sintéticos.

Alúmina: Al_2O_3 se emplea extensamente como materia prima en las mezclas cerámicas y también en estado puro. Se encuentran en la naturaleza los cristales simples de alúmina pura, o sea, el zafiro y el rubí que adquieren su color debido a cantidades diminutas de cromo, hierro y titanio. Sin embargo, el material para usos ópticos como en el caso del láser de rubí, se producen al fundir polvo de alúmina en la llama de oxiacetileno que forman un solo cristal con las gotas.

Debido a su alto punto de fusión, la alúmina se emplea extensamente como refractaria. Se prensan granos de alúmina de relativa alta pureza para darles forma y se sinterizan, a altas temperaturas para producir ladrillo, tubos y crisoles. Se emplean pequeñas cantidades de fundente. En aplicaciones más recientes se han utilizado tubos de alúmina para lámparas de iluminación con vapor de sodio debido a la resistencia al ataque de estos vapores y a su transmisión óptica del 90%. También se han desarrollado herramientas cortantes para maquinari metal debido a la alta dureza de la alúmina.

Magnesia: MgO es también una materia prima importante y es refractaria. La celda unitaria es de la estructura del cloruro de sodio. En muchos casos se preparan los refractarios calentando el mineral dolomita, un carbonato de magnesio y calcio, $(\text{MgCa})\text{CO}_3$, para eliminar el CO_2 . Esta clase de ladrillo se conoce como **refractario de dolomita**. La ventaja de este tipo de refractario es que al fabricar acero muchas veces es necesario emplear una escoria en la superficie del metal que sea rica en CaO . Si las paredes del horno o de la cuchara se hacen de SiO_2 , el CaO hace de fundente para formar un vidrio de bajo punto de fusión y, por lo tanto, gradualmente se disuelve. Sin embargo, hay poca reacción con los refractarios de dolomita puesto que no se forman materiales de bajo punto de fusión.

Silicatos: La sílice reacciona con Al_2O_3 , MgO , CaO y FeO , así como con el Na_2O y el K_2O para formar muchos complejos útiles, que incluyen los vidrios, que discutiremos al final. Para ilustrar la gama de

propiedades y cómo dependen de su estructura, consideremos los minerales corrientes como asbestos, mica y arcilla.

ASBESTOS O AMIANTOS (COMPLEJOS DE SILICATOS DE MAGNESIO HIDRATADO)

El bloque original de la construcción de la sílice es el tetraedro SiO_4^{4-} . Consideremos ahora la adición de varias de estas islas para hacer una cadena sencilla o doble. Los átomos de oxígeno incompletos permanecen únicamente en las aristas de las cadenas y se pueden enlazar con átomos externos. En el asbestos, los iones Mg^{2+} pueden unirse a estas cadenas y dichas cadenas pueden terminar en iones OH^- debido al agua. Por lo tanto, la ocurrencia natural es que la estructura sea fibrosa, de manera que cuando se le aplica esfuerzo, las cadenas no se fracturan, sino que se presentan fallas entre las cadenas.

El hecho de que el asbestos sea acuoso y que, por lo tanto, se pueda deshidratar a temperaturas elevadas, se debe recordar en caso de que el material se vaya a utilizar en sistemas al vacío de alta temperatura. Otra característica importante de los asbestos es su toxicidad, lo cual ha limitado su uso a partes comunes como los revestimientos del freno.

MICA: Este Material es un silicato complejo en el cual el enlace produce una estructura en láminas, por ejemplo en la muscovita, $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})(\text{OH})_2$. Las cadenas dobles están unidas entre sí por medio de los oxígenos incompletos ubicados en los bordes de la cadena para producir láminas. Por lo tanto hay un enlace fuerte de silicio-oxígeno en dos dimensiones, en lugar de estar en una sola línea. Los enlaces adicionales para los átomos de oxígeno sobre el plano de la lámina, nuevamente se satisfacen por medio de iones externos. En este caso tenemos una ruptura como una plancha, lo que permite que la mica se divida en láminas muy delgadas.

ARCILLA: En este material tenemos una estructura en láminas semejantes a la de la mica. En la caolinita, $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]_2$, por ejemplo, hay estratos alternos de iones Si^{4+} y Al^{3+} , pero el tetraedro SiO_4^{4-} es todavía distinguible. La unidad celular compleja conduce a una ruptura en forma de lámina y que da a la arcilla una característica que la hace que se sienta como si fuese grasosa. A esta estructura se debe la excelente moldeabilidad de este mineral cuando se le adiciona agua. Las moléculas de agua, siendo polares, pueden adherirse a los estratos de arcilla debido a las fuerzas de Van der Waals, generándose su plasticidad. El exceso de agua permite enlaces de agua a agua y, por lo tanto, hay una pérdida en la plasticidad o una consistencia limosa.

Las estructuras de los silicatos en general se pueden identificar fácilmente por sus proporciones de oxígeno a silicio. Sin embargo, el reemplazo sustitucional de los iones de silicio con otros iones positivos a veces enmascara la identidad, como por ejemplo en la estructura laminar de la mica.

Mullita: Son sustancias cerámicas importantes compuestas de varios porcentajes de sílice y alúmina. Cuando se calienta arcilla refractaria (caolín) se libera agua y tienen lugar otros cambios complejos, de modo que por encima de 1595°C están presentes el mineral de mullita y un líquido. Ello limita el empleo de refractarios alúmina-sílice con menos del 72% de Al_2O_3 a temperaturas por debajo de los 1550°C ; sin embargo, por encima de ese 72% tenemos mullita, $(3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)$ o mullita más corindón con un solidus a 1840°C . Por lo tanto, los refractarios con alto contenido de alúmina, se emplean ampliamente en la fabricación del acero. Se debe aclarar que un cambio relativamente ligero en el Al_2O_3 , del 70 al 80% por ejemplo, cambia el solidus en 255°C en una escala de temperatura muy importante. Por esta razón la mullita es un refractario importante.

Espinelas: Las espinelas que tienen la estructura $\text{A}^{2+}\text{B}^{3+}_2\text{O}_4$ (donde A y B son iones metálicos) se utilizan en la industria refractaria y en la eléctrica. En la industria eléctrica el interés en la estructura espinela se debe a sus propiedades magnéticas. La magnetita, Fe_3O_4 , o sea, la piedra imán, es una espinela que se encuentra en la naturaleza. En contraste con las espinelas refractarias, las únicas de interés en la industria eléctrica son

aquellas con elementos de transición que conducen a la formación de materiales magnéticos, tales como el CoFeO_4 .

Titanato de bario: Este material, BaTiO_3 , tiene la estructura de la perovskita, que contiene bario en lugar de calcio. Sus usos eléctricos dependen del hecho de que el ión Ti^{4+} no cabe en el centro de la celda unitaria formada por iones de bario y oxígeno, dando esto como resultado una carga fuera de centro para la celda. Esto conduce al empleo de transductores.

Otros compuestos cerámicos: Aunque el tonelaje total no es muy grande, se ha desarrollado un interesante grupo de materiales refractarios duros en el campo de los carburos, nitruros y siliciuros, así como en el del grafito.

Comercialmente se producen carburos de tungsteno, titanio, tantalio y cromo por reacción del metal o de su óxido con carbono, mientras que otros se producen generalmente por medio de procesos especiales de alta temperatura.

En muchos casos es necesario mezclar los carburos, etc., con un metal más blando, tal como un 10% de cobalto, para obtener la tenacidad necesaria en una herramienta de corte. La aleación obtenida por este proceso se denomina **cermet**. Se podrían mencionar otros compuestos, tal como el carburo de boro, o el nitruro de boro, que es un aislante eléctrico y es más resistente a la oxidación que el grafito. Debido a su estructura, tal como en el grafito, es relativamente fácil de maquinar. Otros carburos y nitruros han despertado interés debido a sus altos puntos de fusión y a su alta dureza, lo cual sugiere usos posibles que van desde conos para la nariz de vehículos espaciales hasta refractarios, motores turboalimentados, y herramientas de corte.

Carbono: Se puede producir en varias formas importantes en materiales cerámicos. Las partículas de carbono se pueden unir con brea, y la mezcla se puede calentar para descomponer la brea en carbón amorfo. Cuando se calienta esta mezcla a una temperatura mayor, (como cuando se pasan corrientes eléctricas altas a través de ella), el grafito se cristaliza en la masa. La estructura laminar tiene enlaces covalentes fuertes dentro de las láminas, pero enlaces semimetálicos entre las láminas. Esta disposición conduce a un clivaje entre las láminas, lo cual produce excelentes propiedades como lubricante y también propiedades, tales como la alta conductividad eléctrica y térmica paralela a las láminas. Entre estas láminas hay barreras para el movimiento de electrones. En la forma de diamante el enlace covalente perfecto en toda la masa conduce a la mayor dureza conocida. No obstante, las herramientas de diamante y los discos impregnados con diamante son muy valiosos para dar forma a otros cerámicos duros. Sin embargo, el clivaje en los planos (111) es perfecta, de modo que el cristal puede tallarse con una herramienta afilada.

Cerámicos de vidrio (Pyroceram): Ya hemos hablado de los notables efectos de las pequeñas grietas que disminuyen la resistencia del vidrio. Una grieta es particularmente desastrosa en el vidrio ya que no hay detenedores de grietas como en el caso de los límites de los granos; la masa es homogénea. Recientemente se han desarrollado materiales más fuertes al producir primero una pieza de vidrio y luego se le da un tratamiento térmico para desarrollar una fase cristalina muy fina con el fin de dar más resistencia al vidrio. El material se puede hacer también muy resistente frente al choque térmico, si el precipitado tiene un choque de expansión muy bajo. Este es un nuevo campo denominado **cerámica del vidrio**. Otra forma para tener el precipitado cristalino fino es usar nucleantes tales como el dióxido de titanio.

MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ CERÁMICA

Los materiales cerámicos resultan ser también, la gran mayoría, materiales compuestos; las cerámicas, micrográficamente, presentan habitualmente matriz cerámica y en ella se hallan dispersos otros constituyentes también cerámicos. Por eso será más propio hablar de cerámicas reforzadas que de materiales compuestos de matriz cerámica (aunque, tanto en la práctica como en la teoría estos términos sean análogos).

El hormigón: Es un material compuesto por áridos gruesos o *gravas* (con un diámetro superior a 5 mm de luz de malla del tamiz), generalmente en una proporción comprendida entre el 40 y 60%, y áridos finos o *arenas*; todo ello aglomerado en una matriz obtenida por endurecimiento del cemento hidratado. El proceso de consolidación al aire libre, debido a las reacciones químicas que tienen lugar durante el fraguado, depende de la temperatura y tiempo. La densidad del hormigón puede estimarse en 2,4 Mg/m³.

Es un material estructural de amplia utilización. Su producción mundial se estima casi diez veces superior en peso a la del acero, segundo material estructural.

Junto a sus propiedades, varios son los motivos para ese amplio empleo del hormigón. En primer lugar, la abundancia, accesibilidad y bajo precio de sus componentes: cal, arcilla, agua, gravas, arena, etc. Además, habitualmente puede fabricarse in situ con lo que se evitan los costes de transporte de materias primas que gravan la producción de muchos materiales. Por otro lado, su coste de fabricación es bajo: por ejemplo, el consumo de energía para obtener una tonelada de hormigón simple es de 470–750 Kwh.

Unido a su resistencia a compresión –para comportamiento a tracción es preciso usar *hormigón armado con acero*– otra ventaja del hormigón es que puede moldearse fácilmente a temperatura ambiente. Lo cual permite lograr formas tan variadas como una escultura, elementos para puentes de autopistas, estructuras de plataformas marinas, etc. Por otra parte, resiste bien a la intemperie las acciones erosivas y corrosivas del agua y de otros agentes; podemos pensar, por ejemplo, en su empleo en presas, depósitos y conducciones.

En arquitectura interesó bastante hace unas 2 décadas, el hormigón compuesto con fibra de vidrio; por ejemplo, para las placas de gran rigidez y pequeño espesor. Más interesada hoy por la apariencia estética, y superada en cierta manera la moda de estructuras atrevidas y de nuevos materiales, esos tipos de hormigón con fibras no parecen ser ya –desde el punto de vista mecánico– un competidor arquitectónico del hormigón convencional.

CERÁMICAS REFORZADAS CON FIBRAS

Estos composites suelen denominarse SCC (structural ceramic composites), o cerámicas reforzadas con fibras; que pueden ser dispersas o multidireccionales. Las fibras tienen por objeto –manteniendo el buen comportamiento del material a alta temperatura– mejorar la resistencia mecánica, la rigidez, o la tenacidad* de la matriz.

Interesan generalmente para aplicaciones en las cuales deban concurrir simultáneamente en un mismo material la ligereza, la resistencia a alta temperatura y una estable tenacidad. Tal es el caso, por ejemplo, de los compuestos utilizados para bordes de ataque en las alas de aviones hipersónicos que han de soportar temperaturas superiores a las de fusión de metales ligeros; o en balística para cohetes.

La naturaleza de las fibras no debe comprometer el comportamiento en servicio a alta temperatura de la matriz cerámica, cosa que ocurriría si tuvieran un bajo punto de fusión. Por eso las fibras suelen ser de alúmina, carburo de silicio, nitruro de silicio, grafito, o metales refractarios como el Mo, W, Ta, Nb; aunque la susceptibilidad a la oxidación de estos metales a alta temperatura sólo justifica su empleo para tiempos breves a esas temperaturas. En menor medida, también el grafito –cuya temperatura de fusión es 3723°C– presenta el inconveniente de la oxidación.

Entre los compuestos de matriz cerámica ocupan un lugar preferente los de ***matriz gráfica reforzada con fibras de grafito***. Las fibras tienen pequeño diámetro, entre 4 y 11 micras, frecuentemente recubiertas de resinas fenólicas para facilitar la impregnación con la matriz durante el procesado del composite, y su disposición suele ser continua: unidireccional o multidireccional. La matriz se logra mediante procesos sofisticados, no exentos de dificultades, y caros: por deposición del Carbono sobre la superficie de las fibras y el interior de sus poros, desde fase vapor (a partir de hidrocarburos gaseosos); o mediante un proceso de

impregnación de las fibras con líquidos orgánicos –de adecuadas viscosidad, densidad, impregnabilidad y aptitud grafitizante– al que sigue la carbonización.

Son excelentes materiales, aunque *caros y por tanto de poca producción*. Como propiedades representativas puede señalarse que son ligeros (densidad 1,9); biocompatibles; su módulo de Younges alto (entre 125 y 250 GPa los unidireccionales y algo mayores los multidireccionales), menor que el de los sialones densos; resistentes a tracción (600 MPa de R_m los unidireccionales, y 400 MPa a casi 3000°C los multidireccionales); tenaces como los sialones; tienen buena conductividad térmica (140 W/m °C); son mecánicamente resistentes a altas temperaturas y tienen bajo coeficiente de dilatación ($4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ a 1900 °C), lo cual conlleva una baja sensibilidad al choque térmico.

La mayoría de sus propiedades se conservan hasta los 2000°C. Si bien los riesgos de oxidación a alta temperatura –que empiezan a partir de los 400°C– son la mayor dificultad. Se oxidan a velocidades tanto menores cuanto mayor es su pureza y la perfección de su estructura cristalina (las altamente desordenadas se oxidan apreciablemente ya a 400°C).

El grafito cristaliza en el sistema exagonal. La energía de enlace de los átomos situados en un mismo plano basal es de 100–120 Kcal/mol, en tanto que la energía de enlace entre átomos de planos contiguos es notablemente inferior: 1–2 Kcal/mol. Sus parámetros de celda, a la temperatura de 20°C, son: $a = 2,22614 \text{ \AA}$ y $c = 6,7014 \text{ \AA}$. Como resultado de ello la relación c/a es mayor de 1,633333 por lo que resulta una estructura aérea, no compacta, en la que los átomos de los planos intermedios, B, no son tangentes a los átomos de los planos basales A. Los cristales se exfolian con facilidad: por eso el grafito es un buen lubricante, se mecaniza fácilmente, y su conductividad térmica en las direcciones paralelas a los planos basales es cien veces mayor a la conductividad en dirección normal a éstos.

Con el fin de solventar esas dificultades de oxidación los compuestos de grafito-grafito suelen protegerse con recubrimientos, generalmente de SiC. Para muy altas temperaturas y atmósferas inertes puede decirse que es el mejor material estructural. Aunque debido a su alto coste se emplea casi exclusivamente en la industria aeroespacial y aeronáutica.

***Cerámicas tenaces:** Tratando de buscar soluciones a la fragilidad de las cerámicas, la investigación ha desarrollado en los últimos años algunas cerámicas tenaces. Aunque éstas tienen siempre un *techo de tenacidad*, determinado por la naturaleza de los enérgicos enlaces covalentes o iónicos–no metálicos– entre los átomos que componen sus moléculas.

Los **sialones** densos –prototipo de *cerámicas tenaces*– se con una fibra, toma un camino diferente o bien separa la fibra de la matriz; en ambos casos absorbe energía y retrasa el avance de la grieta. Por ello, no sólo los sialones sino también otras cerámicas reforzadas con fibras adecuadas, resultan más tenaces que las cerámicas sin reforzar pese a que aquéllas tengan abundantes grietas.

Ese *fundamento microestructural* para lograr cerámicas tenaces consiste, por tanto, en diseminar el efecto de entalla sobre una mayor superficie. Las fibras, además, suelen tener otro efecto beneficioso, complementario, debido a que muchas de ellas grapan los labios de las grietas y evitan que se ensanchen.

Otras cerámicas–por ejemplo, las de Zircona electrofundida, ZrO_2 – logran el aumento de tenacidad por otro mecanismo microestructural distinto del reforzamiento: *por cambio de alotropía debido a tensiones*. En efecto, con la tensión se produce en el extremo de las grietas– y en el contorno de éstas– una transformación cristalina de los granos de Zircona: de tetragonal a monoclinica. Esa transformación tiene lugar con aumento de volumen– aunque pequeño– resulta suficiente para obstaculizar la progresión de la grieta y para comprimir sus labios cuando ésta se sigue expandiendo.

BIBLIOGRAFÍA

WILLIAM D. CALLISTER, Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales, Editorial Reverté, S.A., Barcelona, 1995.

RICHARD A. FLINN y PAUL K. TROJAN, Materiales de Ingeniería y sus aplicaciones, Editorial McGraw-Hill Latinoamericana, S.A., Bogotá (Colombia), 1989.

JOSÉ ANTONIO PERO-SANZ ELORZ, Ciencia e Ingeniería de Materiales: Estructura, transformaciones, propiedades y selección, Editorial Dossat 2000, 3ª Edición, Madrid, 1996.

MATERIALES POLIMÉRICOS

INTRODUCCIÓN

El hombre viene haciendo uso de los polímeros orgánicos naturales desde el comienzo de su existencia. La carne, el pan, la fruta, los vegetales o la leche contienen proteínas, almidón y celulosa, esto es, materiales orgánicos poliméricos; igual ocurre con los tejidos que el hombre ha utilizado desde la antigüedad a base de pieles, cuero, lana, o algodón y con las chozas o cabañas que construía para protegerse contra el viento y la intemperie para los que empleaba madera, bambú, hoja, etc., todos ellos materiales pertenecientes a la gran familia de polímeros orgánicos naturales.

Más tarde, cuando la civilización alcanza cotas de mayor desarrollo, el hombre utiliza también los polímeros orgánicos para otros fines; por ejemplo, la fabricación del papel con celulosa, la del pergamino con proteínas, la fabricación de resinas para diversas aplicaciones, amplía el empleo de fibras de naturaleza proteica para hacer tejidos, cuerdas e hilos, construye vehículos y naves con madera, colas y resinas poliméricas.

A pesar del cada vez mayor empleo de los polímeros naturales y de su mayor también contribución al progreso y bienestar de los pueblos, virtualmente, nada se conocía, hasta hace relativamente pocas decenas de años, acerca de su estructura y composición química.

En las primeras décadas del presente siglo se inicia la apertura del velo que cubría el conocimiento científico sobre la estructura de los polímeros. El verdadero nacimiento de la Ciencia y Técnica de los Altos Polímeros, sobre los que se asientan las modernas e importantes industrias del caucho, de los plásticos y de las fibras, tiene lugar, aproximadamente, en los años veinte del presente siglo y a partir, prácticamente, de la aceptación general del concepto de macromolécula, introducido por Staudinger.

El carácter coloidal y la elevada viscosidad de las soluciones de sustancias poliméricas se atribuían, hasta entonces, a la presencia de micelas en su sentido clásico de partículas formadas por agregación de moléculas pequeñas unidas entre sí por fuerzas de valencia secundarias. Staudinger, quien recibió por sus trabajos el premio Nobel de Química, demostró que las propiedades de las soluciones de sustancias poliméricas eran debidas a la existencia de macromoléculas, moléculas muy grandes que poseían el tamaño de partículas coloidales. Este fue el punto de partida para el ulterior desarrollo de la ciencia macromolecular.

El descubrimiento de Staudinger marca pues 2 etapas bien diferenciadas: una anterior a 1920 de desarrollos basados en hechos puramente empíricos y otra, posterior, basada en el conocimiento de los principios fundamentales que gobiernan, tanto la formación y obtención de Altos polímeros, como su estructura y comportamiento y que ha hecho posible el gigantesco y espectacular desarrollo de las industrias del caucho, de los plásticos, de las fibras sintéticas, así como de los recubrimientos, adhesivos y pinturas.

En definitiva, la ciencia de los polímeros constituye en la actualidad un campo o disciplina enormemente sugestivo para químicos, físicos, ingenieros, bioquímicos, etc. Tanto por las implicaciones científicas que ofrece como por las posibilidades de aplicación de los materiales poliméricos. Las implicaciones científicas alcanzan hasta la bioquímica y la biología; así, las proteínas, los ácidos nucleicos (DNA y RNA), los

polisacáridos, etc. Son macromoléculas de estructura hoy bien conocida gracias, en gran parte, al desarrollo de la ciencia de los Altos polímeros sintéticos y de las depuradas técnicas y métodos instrumentales que dicho desarrollo ha generado. En el aspecto comercial e industrial, los nuevos materiales poliméricos sintéticos se emplean en casi todos los sectores: construcción (fachadas, pavimentos, espumas aislantes, techumbres, casas prefabricadas, etc.), agricultura (películas para invernaderos y cultivos diversos, tuberías para riego, etc.), automoción (neumáticos, carrocerías, cascos de embarcaciones, piezas diversas, etc.), embalaje (botellas, sacos, bolsas, cajas, etc.), **electricidad y electrónica** (circuitos integrados, aislantes de cables, piezas de muy diversa índole, etc.), industria aeroespacial, juguetería, menaje, bienes diversos de consumo (electrodomésticos, aparatos musicales, etc.), textil (trajes, jerseys, ropa en general), etc., etc., etc.

POLÍMEROS ORGÁNICOS

La naturaleza presenta una gran riqueza de materiales poliméricos: la madera, el caucho, el petróleo, y otros, están constituidos por **polímeros orgánicos**. En la naturaleza hay también materiales **poliméricos inorgánicos** tales como el asbesto (inosilicatos), o como el caolín y otros filosilicatos o silicatos laminares.

Entre los *polímeros orgánicos naturales* ofrece particular interés la celulosa— $C_6H_7O_2(OH)_3$ — presente en las partes leñosas de las plantas y, sobre todo, en su forma más pura, en el algodón. De ella se deriva el papel, y los polímeros termoplásticos celulósicos obtenidos a partir de etil celulosa (EC); acetato de celulosa (CA); acetato butirato (CAB); acetato propionato (CAP); nitrato de celulosa (CN); rayón, celofán, algodón pólvora, celuloide, lacas para pinturas y otros.

Esos polímeros orgánicos *artificiales* son materiales formados por la unión repetida de moléculas orgánicas sencillas denominadas **monómeros**. Así, sustancias tales como el eteno o etileno, $CH_2=CH_2$, con enlaces no saturados, pueden dar origen mediante rotura del enlace a cadenas del monómero que reciben el nombre de **MACROMOLÉCULAS**:

$X-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-.....-CH_2-CH_2-CH_2-X$ (polietileno)

Los finales de la cadena, X, enlazan con otras macromoléculas o bien se cierran con otro radical que recibe el nombre de **terminal**.

El número de monómeros que componen una macromolécula define su **grado de polimerización**. Las propiedades de un sólido resultante de la agregación de macromoléculas de igual longitud, por repetición de un mismo monómero, dependen del grado de polimerización de éste. Las macromoléculas de polímeros comerciales suelen constar de 1000 a 100.000 monómeros (a veces se llega hasta 500.000, en los denominados *de alta densidad*). Como es lógico, de un mismo monómero, por ejemplo el polietileno, pueden obtenerse materiales muy diversos, con propiedades diferentes según sea su grado de polimerización.

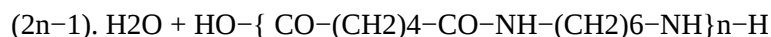
Se denomina **polimerización por adición** a la conseguida, como la citada del etileno, por simple repetición continua de un mismo monómero.

Para poder polimerizar es preciso que el monómero tenga enlaces insaturados. Por esta razón, entre los derivados del petróleo, no polimerizan los hidrocarburos saturados o parafinas.

La facilidad de polimerización es mayor cuanto mayor sea la **polaridad del monómero**. Ello explica que el $CH_3-CH_2-CH=CH_2$ polimerice fácilmente y, en cambio, otra olefina de igual composición química, (pero con el doble enlace en el centro de la molécula), polimerice con dificultad. Los monómeros que dan polímeros de adición de alto grado contienen generalmente un doble enlace terminal, $RR_1C=CH_2$.

Se llaman **copolímeros** a los compuestos formados por dos sustancias distintas polimerizadas al mismo tiempo. Y se denomina **polimerización de condensación** a la que supone la eliminación de pequeñas

moléculas, frecuentemente H₂O, por reacción entre los monómeros. Por citar un solo ejemplo, tal es el caso de la poliamida (PA) *Nylon 6/6*: formada por copolimerización de exametilendiamina y el ácido adípico que origina esa poliamida termoplástica (identificada por los 6 átomos de C de la diamina y los otros 6 del ácido dicarboxílico):



Los **polímeros** suelen clasificarse : en **termoplásticos**, **termoestables**, **elastómeros** y **espumas o polímeros expandidos**.

La producción mundial de polímeros se cifra actualmente en unos 90 millones de toneladas. Se emplean sobre todo en la industria del embalaje (43%), en edificación (35%), industria eléctrica (7%), transporte (4%) y otros.

POLÍMEROS TERMOPLÁSTICOS

Al igual que el etileno, pueden polimerizar por adición otros muchos polímeros termoplásticos; tales como el propileno, el tetrafluoretileno, el estireno, el metacrilato de metilo derivado del ácido acrílico, el cloruro de vinilo, muchos del grupo vinílico que es base de monómeros tales como el fluoruro de polivinilo, el alcohol vinílico, el acetato de vinilo, etc. Y otros.

Según la nomenclatura adoptada por la International Union of Pure and Applied Chemistry, norteamericana, estos polímeros suelen denominarse: **PE** (o **LDPE** polietileno de baja densidad), **HDPE** (polietileno de alta densidad); **PP** (polipropileno); **PTFE** (politetrafluoretileno); **PS** (poliestireno); **PVC** (cloruro de polivinilo); **PMMA** (polimetilmetacrilato).

Entre la nomenclatura habitual para algunos otros polímeros termoplásticos– que como los PES resultan además de interés para los materiales compuestos de matriz polimérica– merecen citarse también: **PTB** (polibutileno terftalato), **PET** (polietileno tereftalato), **PA** (poliamidas o nylons).

Los polímeros termoplásticos están constituídos por la agrupación de macromoléculas lineales prácticamente atómicas en su sección transversal, pero casi microscópicas en longitud. Esas macromoléculas están ligadas entre sí mediante enlaces débiles: de tipo Van der Waals y puentes de Hidrógeno. Esos enlaces desaparecen durante el calentamiento cuando llega a alcanzarse una determinada temperatura TG (glass transition temperature) denominada *temperatura de reblandecimiento, o de transición viscoelástica*.

Los polímeros, a diferencia de las aleaciones y de las cerámicas, *no pasan al estado líquido por fusión*; simplemente se reblandecen o se queman. Con todo, no es infrecuente que a TG se le denomine temperatura de fusión del polímero termoplástico. Aunque esa denominación no es adecuada, teniendo en cuenta lo que propiamente comporta una temperatura de fusión o solidificación.

La estructura de esas macromoléculas conlleva un habitualmente fácil *conformado plástico, a temperaturas superiores a TG*, aplicando calor y presión. En efecto, desaparecidos los débiles enlaces entre macromoléculas, éstas adquieren una movilidad relativa que se traduce en una especie de reblandecimiento viscoso. Ese reblandecimiento va acompañado de ligero aumento de volumen (que conviene no identificar, erróneamente, con las dilataciones por verdadera fusión).

Así pues, cada macromolécula, desligada de las que le rodean, puede moverse bajo el efecto de la fuerza aplicada. Esa misma estructura lineal justifica que, si la tensión es por ejemplo de tracción, cada

macromolécula individual tiende a enderezarse en la dirección de la tracción. Ese movimiento resulta posible en el interior de una especie de tubo irregular que rodea a la macromolécula debido al espacio libre que dejan otras macromoléculas contiguas.

A temperaturas *inferiores a TG*, el polímero termoplástico se comporta a la manera de un conjunto enmarañado de largas cuerdas unidas entre sí por aquellos enlaces débiles. Se constituye así un *sólido amorfo*. Sólo cuando el grado de polimerización es muy grande llega a obtenerse una cierta *cristalinidad*, por plegado repetido de la macromolécula lineal.

La resistencia mecánica de los polímeros termoplásticos es el resultado de esos enlaces de pequeña rigidez entre las macromoléculas lineales, del grado de enmarañamiento de esas cuerdas, y de los enlaces covalentes que forman las macromoléculas.

Por debajo de 0,75.TG resultan generalmente *muy poco tenaces*. El mismo nombre de TG, glass transition temperature, ya indica que por debajo de esta temperatura el polímero es como un vidrio; aunque la denominación de vidrio no es la más adecuada.

Muchos polímeros termoplásticos son sensibles a la acción del Oxígeno, que puede endurecerlos por formación de enlaces covalentes entre macromoléculas, con las dos valencias libres del Oxígeno.

Hay casi una treintena de familias diferentes dentro de los polímeros termoplásticos, con la consiguiente numerosa variedad de tipos dentro de cada familia; a continuación expondremos algunas características, particularidades y aplicaciones de los polímeros más comunes.

Polietilenos: Los PE (low density polyethylene, **LDPE**) en secciones delgadas conservan su dureza y flexibilidad hasta los 55°C bajo cero. Se emplean para tubos, botellas, aislantes eléctricos, separadores de acumuladores, bandejas, tazas, barriles, fibras, etc. Los polietilenos de alta densidad (**HDPE**), con macromoléculas de hasta 500.000 monómeros, proporcionan gran rigidez, resistencia a la abrasión, aceptable tenacidad a temperatura ambiente y resistencia química. Como es obvio, el coste de su manufactura supera al de los **LDPE**.

Polipropilenos (PP): Su característica más señalada es la *ligereza* (su densidad es 0,88–0,91). Se emplean para los mismos usos que los PE y resultan más rígidos que éstos y más resistentes a la luz solar.

Politetrafluoretilenos (PTFE): Su propiedad significativa es la *resistencia química*: apenas le afectan los ácidos, bases y solventes. Suelen conformarse por extrusión debido a sus dificultades para el moldeo. Se utilizan para aislamiento en cables de alta frecuencia, juntas de expansión, tuberías, industria del automóvil, aplicaciones biomédicas, etc. Su aspecto es céreo.

Poliestirenos (PS): Tienen una gran aceptación por su excelente combinación entre bajo coste, muy buenas propiedades dieléctricas, resistencia al agua y a los agentes químicos, *brillantez y transparencia*, así como *posibilidades de coloración*. De todas maneras, su tenacidad es muy pequeña; y bajo carga constante llegan a romperse. Por todo no resultan recomendables como constituyente matriz para materiales compuestos. Se utilizan para objetos de adorno, en uso doméstico, mangos de pequeñas herramientas, etc. Precisamente, para mejorar su tenacidad se están desarrollando, mediante aditivos orgánicos, algunos tipos denominados (**HIPS**, high-impact polystyrenes) utilizados sobre todo en la industria del embalaje.

Cloruros de polivinilo (PVC): Estos termoplásticos tienen buena *resistencia al envejecimiento*, al aceite, y al agua. Por ello suelen emplearse en la protección de cables. Debido a su resistencia a la abrasión, duración y facilidad de limpieza, se utilizan también para impermeabilizaciones, tuberías y desagües, recubrimiento de suelos, tapicerías, bolsos, maletas, persianas, etc.

Polimetilmetacrilatos (PMMA): Éstos son *transparentes*, por lo que se usan para la fabricación de vidrios orgánicos (no se astillan tan fácilmente como el vidrio pero se rayan con más facilidad), lentes, prismas ópticos, lucernarios, cúpulas, etc. Son permeables a los rayos ultravioleta. Tiene buena estabilidad dimensional, y resisten al agua hirviendo sin deformarse.

Nylons (poliamidas PA): Los Nylons son muy populares por su empleo como fibra textil. Si bien, por su *resistencia al desgaste, buen comportamiento químico y aceptable tenacidad*, se utilizan ampliamente en otros campos. Conformados por moldeos se usan para engranajes y cojinetes de poca responsabilidad, vasos y platos irrompibles, componentes electrónicos, elementos deportivos, etc. Conformados por extrusión pueden proporcionar hilos y cables, hojas, barras, tubos, etc. Para aplicaciones de amplio espectro.

POLÍMEROS TERMOESTABLES

Por copolimerización de determinados monómeros pueden lograrse por calentamiento, *macromoléculas reticulares tridimensionales*, no lineales, que proporcionan un consolidado continuo no deformable plásticamente, *infusible, duro y rígido*.

La resina termorrígida más antigua es la bakelita $\{-C_6(OH)(CH_2)H_2-CH_2-\}_n$. Toma su nombre del químico belga Baekeland, que la desarrolló en 1909, y fundó en USA la Bakelite Corporation. Obtenida por copolimerización de fenol (C_6H_5OH) y formaldehído o formol ($H-COH$), ha sido ampliamente sobrepasada en la actualidad por otras resinas: fenólicas, de fenol formaldehído; amínicas, de urea formol; cianatos, o ésteres del ácido cianico también llamadas resinas triacínicas; epoxi (**EP**), alílicas (**DAP**), bismaleimídicas (**BMI**), poliuretanos (**PUR**), etc.

Las diversas *resinas epoxy* (así clasificadas por tener en común un anillo epoxy, consistente en dos átomos de Carbono unidos por enlace sencillo a un átomo de Oxígeno) son los termoestables de mayor versatilidad *para materiales compuestos de matriz polimérica* con alta resistencia hasta temperaturas del orden de $150^\circ C$. Se utilizan también ampliamente como *adhesivos*.

En todas las resinas termorrígidas, una vez endurecidas, su estabilidad al calor viene determinada por los múltiples enlaces covalentes que unen a las cadenas entre sí en las distintas direcciones del espacio. En esto difieren de lo que ocurre con los termoplásticos, cuyos enlaces entre macromoléculas lineales son débiles.

Estos polímeros tridimensionales reciben, a veces, el nombre de plásticos colados. Una vez preparados sus componentes como líquidos, a modo de un jarabe, pueden colarse en moldes apropiados y endurecerse posteriormente. Por otra parte, la colada no es el único método de conformación de estos polímeros, que pueden ser moldeados también por compresión, por inyección, en autoclave, etc.

Aunque parece oportuno recordar que por encima de poco más de $400^\circ C$ los polímeros de cualquier tipo se degradan o queman, las resinas termorrígidas se emplean profusamente: para fabricar piezas moldeadas, materiales de fricción, componentes eléctricos, laminados, paneles encapsulados, equipos marinos. Como dato ilustrativo puede servir que, en la década de los años 90, se produjeron en USA más de dos millones de toneladas de resinas termorrígidas: fenólicas (30% de la producción), amínicas (28%), de poliéster insaturado (25%), epóxicas (7%) y otras (10%).

ELASTÓMEROS

Son polímeros con macromoléculas de naturaleza lineal, de *gran longitud* (más de 10.000 monómeros), por lo que las fibras llegan con frecuencia a anudarse entre sí. A diferencia de los termoplásticos, en los elastómeros existen *ocasionales enlaces covalentes entre las macromoléculas* (aproximadamente un enlace cada 500 monómeros). También esta peculiaridad los distingue de las resinas termorrígidas.

Esos ocasionales enlaces transversales, por su naturaleza covalente, no desaparecen por encima de la temperatura TG. Por ello estos enlaces, junto con los nudos producidos por enmarañamiento entre las largas macromoléculas, dotan a estos materiales, a temperaturas superiores a TG, de una cierta capacidad de memoria que les permite volver a su forma original –al modo de las gomas– tras deformaciones elásticas, incluso del orden de 300%, producidas al aplicar una tensión.

El comportamiento *elastoplástico* de los elastómeros, –que también se da parcialmente por anudamiento en los termoplásticos con alto grado de polimerización, se debe fundamentalmente a sus ocasionales enlaces covalentes entre macromoléculas. Como es lógico, *si estos enlaces fueran muy frecuentes*, podrían llegar a formarse retículos tridimensionales y, desapareciendo el carácter elastomérico, el polímero *se comportaría como un termoestable*.

Entre los elastómeros, ocupa un lugar señalado el *poliisopreno* $\{-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\}_n$, que se logra por polimerización del isopreno (una diolefina de enlace conjugado, $\{\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2\}$, constituyente del caucho y también presente como subproducto en el petróleo). Su TG es aproximadamente 18°C. Por eso se comporta como elastómero a temperaturas superiores a la ambiental y *a temperaturas bajas se comporta como un material frágil*.

Otros elastómeros, empleados abundantemente, son el *polibutadieno* $\{-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\}_n$ y el *policloropreno*, o neopreno, $\{-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}_2-\}_n$. Tienen propiedades parecidas al caucho natural. Lo mismo sucede si sus monómeros –butadieno ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) y el cloropreno ($\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$)– se copolimerizan con otras sustancias. Se emplean para mangueras, juntas estancas de dilatación, correas, transmisores, etc.

ESPUMAS (POLÍMEROS EXPANDIDOS)

Son productos *porosos*, de *baja densidad* (0,01–0,6), obtenidos por dispersión de un gas en el interior de un polímero bien sea *termoplástico* o *termoestable* antes de someterlo al proceso de endurecimiento. Durante el proceso de polimerización el gas se desprende y tiende a escaparse, pero parte de él queda atrapado en el interior del polímero, donde forma una *estructura alveolar esponjosa*. Estos materiales pueden lograrse, también, por desprendimientos de gases (CO_2) provocados por reacciones químicas entre moléculas, en el interior de la masa, durante la polimerización.

Además de una *gran ligereza* –que los hace muy interesantes para boyas, botes, salvavidas, así como material de relleno en embalajes delicados–, los plásticos expandidos tienen *muy baja conductividad térmica*. De ahí su gran interés como *aislantes*. Y es prácticamente nula su absorción de agua. En cada caso las propiedades de resistencia –tanto química como al calor– son las del material base.

RESUMEN DE PROPIEDADES GENERALES DE LOS POLÍMEROS ORGÁNICOS

Como conclusión, y aparte de las peculiaridades de cada uno, los polímeros orgánicos son materiales *ligeros*; *resistentes a la corrosión*; *insolubles en agua*; *solubles muchos de ellos en disolventes orgánicos*; *versátiles de color*; *con baja conductividad térmica* (entre 100 y 1000 veces menor que la de los metales) y *eléctrica*; *de coeficiente de dilatación muy superior a la de los metales* (lo que suele plantear problemas en los compuestos de polímero y metal); *con alta capacidad calorífica* (superior a la de los metales). Algunos *envejecen* con el oxígeno. También con la luz solar por cuanto el fotón ultravioleta tiene energía suficiente para romper el enlace covalente entre dos átomos de Carbono, desdoblado las macromoléculas en cadenas más cortas.

Sus características mecánicas resultan bajas. Pero su principal limitación es que *sólo pueden usarse a temperaturas moderadas*. Por otro lado, a bajas temperaturas resultan casi frágiles.

MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ POLIMÉRICA

Puede decirse que los materiales más abundantes de los compuestos son los de matriz polimérica; entre los cuales algunos se encuentran en estado natural *las maderas* y en otros, artificiales: la técnica trata de imitar a la naturaleza.

Junto a la ligereza que presentan todos los composites de matriz polimérica, la posibilidad de conformar fácilmente el componente o pieza a obtener, y sobre todo que resulten luego útiles a la temperatura de servicio, determinan la elección de uno u otro polímero como matriz. Por otro lado, las propiedades mecánicas de *rigidez y resistencia mecánica* del material compuesto derivan de la cooperación entre la matriz y las fibras del material reforzante: vidrio, grafito, Boro, etc.

Muchos de los materiales compuestos de *matriz polimérica termoplástica* se utilizan a la temperatura ambiente. Y, en todo caso, a menos de 150°C. A modo de ejemplo ilustrativo, la resina poliamídica Zytel 101, tiene una carga de rotura por tracción, R_m , de 75 MPa a 25°C; pero a 125°C su R_m resulta ser 40 MPa. Esa misma resina, pero reforzada con fibras cortas de vidrio aguanta sin romper 160 MPa a 25°C y unos 70 MPa a 125°C.

Podrían obtenerse matrices termoplásticas por simple polimerización de adición de monómeros PE, PTFE, etc. Pero habitualmente se utilizan matrices de copolimerización. Empleándose sobre todo: resinas poliéster de polibutileno tereftalato (PBT) y de polietileno tereftalato (PET); resinas poliamídicas (nylon); resinas polisulfones.

Para alterar y mejorar las propiedades de la matriz se adicionan *fibras*, que habitualmente son de vidrio o de grafito. Así, por ejemplo, las fibras de vidrio, cortas y embebidas en poliéster fueron uno de los primeros materiales compuestos utilizados para cascos de embarcaciones de recreo. Los compuestos de matriz termoplástica tienen abundantes aplicaciones a la temperatura ambiente en las industrias química, de alimentación, del transporte, etc.

Para temperaturas superiores a las citadas anteriormente se han desarrollado compuestos de *matriz polimérica termoestable*; aunque su temperatura de servicio está siempre *limitada por el techo superior de degradación del polímero*.

De todas maneras, algunas matrices termoplásticas –por ejemplo la polietileno tereftalato, que funde a 334°C– rivalizan a veces con las termoestables por resultar más tenaces que éstas.

Para servicio a temperaturas medias –desde la ambiental hasta unos 200°C– se utilizan ampliamente, por su buena moldeabilidad, las resinas termoestables de fenol formaldehído de tipo novolac. Para alta resistencia mecánica a estas temperaturas suelen emplearse *resinas epoxy*: por ejemplo, reforzadas con fibras pueden llegar a lograrse 350 MPa de carga de rotura R_m a 150°C (Kevlar49–epoxy).

Para altas temperaturas de servicio –*de hasta 300°C, y para breves períodos hasta 480°C*– suelen utilizarse las resinas poliamídicas con fibras preimpregnadas (R_m superior a 280 MPa, a 300°C). Estos composites se comportan aceptablemente a temperaturas subcero. Para temperaturas de servicio de 300°C se emplean también las resinas BMI con fibras (para Celion 6000 con fibra de Carbono, la R_m es del orden de 1100 MPa a 250°C). Sus principales aplicaciones son para las industrias aeroespacial y eléctrica.

PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE LOS POLÍMEROS

La materia puede clasificarse, de acuerdo con su conductividad eléctrica específica, en aislantes eléctricos ($\approx 10^{-14}$ a 10^{-12} ohm⁻¹ cm⁻¹), semiconductores ($\approx 10^{-12}$ a 10^3 ohm⁻¹ cm⁻¹) y conductores ($\approx 10^3$ a 10^6 ohm⁻¹ cm⁻¹).

Las macromoléculas con determinadas características constitucionales poseen propiedades semiconductoras.

Sin embargo, la mayoría de los polímeros que se utilizan comercialmente son aislantes y como consecuencia de su pequeña conductividad se cargan electrostáticamente.

Puede decirse que las dos principales aplicaciones de los materiales plásticos en los campos de la electricidad y la electrónica son como aislantes eléctricos o bien como dieléctricos de condensadores.

Precisamente, el hecho que distingue a los materiales dieléctricos como grupo un grupo especial es su insignificante conductividad eléctrica (10^{-20} – 10^{-9} ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$).

Los materiales plásticos como el polietileno, poliestireno y las poliamidas tienen una conductividad específica de 10^{-17} , 10^{-16} y 10^{-12} ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$, respectivamente.

Estas características están íntimamente ligadas con la estructura interna de estos materiales.

Efecto de la polaridad sobre la permitividad o constante dieléctrica

La polarización de un dieléctrico y el valor de su permitividad dependen del momento dipolar de las moléculas, de la cantidad de dipolos por unidad de volumen y de aquellas características estructurales que determinen la unión entre moléculas (tamaño, forma, distancia intermolecular y uniones intermoleculares).

La permitividad disminuye proporcionalmente al tamaño molecular. Es obvio que la proporción de grupo polares en el conjunto total de una molécula disminuye a medida que aumenta el peso molecular. Igualmente, la concentración de dipolos por unidad de peso o volumen, en una sustancia, es también función del tamaño molecular.

Por otro lado, las propiedades físicas de las sustancias dependen de sus dimensiones moleculares, puesto que la unión entre moléculas contiguas aumenta proporcionalmente con la longitud de sus cadenas. Así, aumenta el punto de fusión y el de ebullición y también la viscosidad con el peso molecular dentro de una serie homóloga de compuestos. Los compuestos de alto peso molecular, sólidos, debido a las grandes fricciones internas que presentan y las fuertes uniones intermoleculares que, poseen, la polarización se ve muy dificultada y esto conduce a una notable disminución de la permitividad.

Puesto que las moléculas polares de pequeño tamaño tienen una permitividad muy grande, su presencia en sustancias de alto peso molecular puede originar en ésta unos comportamientos dieléctricos extraños. Por consiguiente, es necesario eliminar incluso las trazas de disolventes y monómeros o fracciones de bajo peso molecular en las sustancias poliméricas de aplicación como dieléctricos.

Conductividad eléctrica y pérdidas dieléctricas

La conductividad eléctrica de los dieléctricos depende de los movimientos de los iones formados como resultado de la desintegración (disociación) del mismo dieléctrico o más frecuentemente debido a la presencia de impurezas polares. Éstas últimas pueden tener su origen en los catalizadores, emulsificantes, electrolitos, etc.

Para que aparezca la conductividad, los iones formados por disociación deben tener suficiente movilidad y ésta a su vez depende de su tamaño y del carácter del medio en que se encuentra.

Para que una sustancia dispersada en un medio cualquiera pueda disociarse en iones, es necesario que tenga suficiente polaridad y que el medio posea una alta permitividad.

Entre los compuestos orgánicos en los que las sustancias polares se disocian más fuertemente cabe

señalar los alcoholes más simples y otros líquidos polares de bajo peso molecular.

Por otro lado, y puesto que todos los dieléctricos técnicos contienen algunas impurezas polares, se deduce que la permitividad de un material influye de forma sustancial en la ionización y conductividad eléctrica.

Otra de las causas de la conductividad de los dieléctricos es la presencia de sustancias coloidales, como impurezas, por ejemplo: partículas cargadas de tamaño definido. Otra fuente de conductividad eléctrica pueden ser las suspensiones muy finas de gotas de agua cargadas debido a la adsorción sobre su superficie de iones que se encuentren en el electrolito.

La influencia de las impurezas es de gran efecto en la conductividad eléctrica de los aceites de transformadores. Así, la resistencia específica en volumen de los aceites normales de transformador es aproximadamente 1012 a 1014 ohm cm, mientras que los aceites absolutamente puros alcanzan un valor de 1016 ohm cm.

La polarización de los dieléctricos viene acompañada por la conversión de parte de la energía eléctrica en calor, que tiene su origen en la fricción entre las moléculas o secciones de macromoléculas.

En el caso de campos de corriente alterna, la orientación de las moléculas tiene lugar continuamente dos veces cada período. Por consiguiente, la pérdida de energía, conocida como pérdida dieléctrica, es apreciable en campos de corriente alterna y mayor mientras mayor es la frecuencia. La tendencia de un dieléctrico a perder energía eléctrica es característica de cada material y se define como el ángulo de pérdidas dieléctricas o su tangente (tan δ) está íntimamente relacionada, al igual que la permitividad o constante dieléctrica ϵ , con la polaridad de las moléculas y la estructura de una sustancia.

Efecto de la temperatura en las propiedades dieléctricas

Quando los polímeros se encuentran por debajo de la temperatura TG (Temperatura de transición vítrea), la orientación de las moléculas, o parte de ellas, bajo la influencia de un campo eléctrico es muy pequeña, ya que casi todas ellas están fijas y no pueden moverse debido a que las fuerzas intermoleculares son máximas. Por consiguiente, estos materiales en este estado son excelentes dieléctricos.

En el estado vítreo la estructura de una sustancia no cambia apenas con la temperatura, por lo que las propiedades dieléctricas apenas lo hacen.

Por encima de TG algunas de las moléculas o secciones de cadenas son capaces de girar libremente y de esta forma se crean las condiciones que permiten su orientación en un campo eléctrico. En otras palabras, hay partes de la macromolécula que, bajo la acción de un campo eléctrico, se comportan de forma similar a las moléculas polares afectando a las propiedades dieléctricas del material.

En este caso, mientras mayor es la temperatura, mayor es la posibilidad de orientación de los grupos o secciones polares y, por lo tanto, mayor el valor de la permitividad ϵ .

Quando un material aislante eléctrico se encuentra en un estado de fluidez que permite un libre desplazamiento y una libre rotación de las moléculas, la resistencia volumétrica específica disminuye de forma más drástica debido a las condiciones más favorables para el movimiento de los iones.

La relación entre la temperatura y las propiedades dieléctricas dependen de la estructura del compuesto, tamaño de los grupos laterales, su polaridad, estabilidad del enlace molecular, etc.

Por ejemplo, si los grupos laterales son pequeños y los grupos vecinos apenas ofrecen resistencia interna a la

rotación, las propiedades como aislantes eléctricos empeoran incluso en estado vítreo (polialcohol vinílico). Por otro lado, en el caso del PVC, el gran tamaño de los átomos de cloro dificulta la movilidad de secciones moleculares en el estado vítreo, lo que explica las buenas propiedades de este material como aislante eléctrico en este estado.

El comportamiento de la tangente frente a la temperatura es más complejo que el de la resistencia específica volumétrica, mostrando un máximo y un mínimo característicos.

Este comportamiento se debe al hecho de que las pérdidas de energía dependen no sólo del grado de orientación de la molécula o secciones polares, sino también del grado de fricción interna de la sustancia.

En el estado vítreo, la tangente es pequeña y apenas cambia con la temperatura. Cuando se alcanza la TG, el aumento de la temperatura (hasta ciertos límites) favorece la polarización. Sin embargo, disminuye simultáneamente la fricción como consecuencia de una gradual disminución de la viscosidad o aumento de las distancias intermoleculares.

Al principio, cuando la fricción es relativamente grande, al aumentar la temperatura aumentan las pérdidas dieléctricas pero más tarde una sensible disminución de la fricción conduce a una caída del valor de esta tangente hasta un valor mínimo. Cuando la tangente es mínimo, no existe polarización.

Un posterior aumento de la temperatura conduce de nuevo a un aumento de la tangente, lo cual trae consigo un aumento de las pérdidas de energía a expensas de la conductividad eléctrica.

Las pérdidas dieléctricas de los compuestos macromoleculares en estado fundido se deben principalmente a la conductividad eléctrica y no a la polarización.

BIBLIOGRAFÍA

Selección de artículos publicados en REVISTA DE PLÁSTICOS MODERNOS, Ciencia y Tecnología de los Materiales Plásticos, Editorial FOCITEC., Madrid, 1985.

JOSÉ ANTONIO PERO-SANZ ELORZ, Ciencia e Ingeniería de Materiales: Estructura, transformaciones, propiedades y selección, Editorial DOSSAT 2000, 3ª Edición, Madrid, 1996.

RICHARD A. FLINN y PAUL K. TROJAN, Materiales de Ingeniería y sus aplicaciones, Editorial McGraw-Hill, 3ª Edición, Bogotá (Colombia), 1989.