

Acercándonos a los materiales cerámicos

Alfonso Huanosta-Tera¹

Abstract (Approaching us to ceramic materials)

The recent explosion of design and fabrication of ceramic components, used not only in scientific and technological devices but also in home tools, has become the understanding of how ceramics work in an interesting research field. The main idea in this note is to illustrate some basic ideas around ceramics on the aim of stimulating some interest in the subject.

La materia

Percibimos la materia como sólida, líquida y gaseosa

Toda la materia está compuesta por átomos. Aunque es obvio que nuestros sentidos no poseen el poder de resolución que se requiere para distinguir cómo están arreglados los átomos de los materiales que manejamos cotidianamente, con las técnicas de investigación actuales es posible diseñar y realizar experimentos que nos indiquen cómo se acomodan los átomos en un material.

Los materiales con los que interactuamos todos los días se presentan como gases, líquidos o sólidos. En un gas los átomos o moléculas que lo forman están dispersos en el espacio. En el líquido los átomos están más cerca entre sí, pero difícilmente se puede decir que guarden algún orden entre ellos. En un sólido los átomos también están cercanos entre sí. En el gas los átomos constituyentes se mantienen separados por efecto de la energía térmica, mientras que en un sólido los átomos ocupan sitios casi fijos, gracias a que las fuerzas que los mantienen cerca uno del otro son de mayor magnitud que la tendencia a permanecer separados por efectos térmicos.

Desde luego que, en todos estos casos, cada uno de los estados de agregación atómica refleja caracte-

rísticas de interacción de los átomos que forman la materia. Pero, respecto a su distribución espacial, si no tenemos información de carácter microestructural, no podríamos asegurar que los átomos que forman cualquier tipo de materia estén formando algún tipo de arreglo en el espacio que ocupa el material. Sin embargo, existe un gran conjunto de materiales sólidos en los que los átomos siempre están arreglados con regularidad periódica en su interior, formando grupos distinguibles. Éste es el caso de la materia cristalina.

Naturalmente, igual que en cualquier otra clase de material, en un cristal las posiciones relativas de los átomos están determinadas por cierto tipo de fuerzas existentes entre ellos. Como es de esperar, la geometría que resulte de los posibles arreglos espaciales de los átomos debe tener consecuencias en las propiedades y características de la materia que se forma y, por ello, el estudio y comprensión de los arreglos formando estructuras cristalinas proporciona un camino excelente para entender algunos de los principios involucrados en la formación de los materiales sólidos.

Para la ciencia todos los estados de la materia son importantes, bien sea que se quiera saber cómo está constituida, o bien porque se esté interesado en investigar la relación entre sus propiedades macroscópicas y su estructura microscópica. A fin de cuentas, el conocimiento de las propiedades físicas y químicas de los materiales se deriva de comprender las sutilezas de cómo interaccionan entre ellos los átomos constituyentes de un material determinado.

Otra clasificación de los materiales

Las diferencias principales entre diferentes tipos de materiales están determinadas por el tipo de enlace físico o químico que mantiene unidos a los átomos para formar el material. Esto es lo que les proporciona estas o aquellas propiedades físicas y químicas, pero, además, es lo que determina la forma, o formas, en que los materiales se pueden fabricar.

Otra clasificación de la materia, más bien referida a los materiales sólidos y ubicada en nuestra sociedad tecnológica actual, la consideraría com-

¹ Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México. Apartado Postal 70-360, Ciudad Universitaria, México D.F. 04510 (México).

Correo electrónico: huanosta@servidor.unam.mx

Recibido: 18 de marzo de 2002; **aceptado:** 14 de junio de 2002.

puesta de metales, materiales orgánicos y cerámicos. En la vida cotidiana todos los objetos que manejamos están hechos de uno o de una combinación de varios de estos materiales. En los metales ocurre el enlace metálico, en los materiales orgánicos el enlace covalente y en los cerámicos predomina el enlace iónico, y todos ellos son importantes en el mundo científico y tecnológico actual, pero también en nuestro trato diario con objetos e instrumentos de trabajo.

Los cristales

Para agregar algo más en torno a la materia cristalina diremos que un cristal es un material sólido de composición química uniforme, el cual frecuentemente presenta un aspecto “faceteado” a la vista; es decir, limitado por caras planas.

No es raro encontrar cristales naturales que muestren un aspecto poliédrico en su forma externa. En la figura 1 se esquematiza el caso del cuarzo. En muchos casos es posible percatarse de características geométricas interesantes, como por ejemplo su simetría con respecto a un punto, una línea o un plano. En el caso de la figura 1 se puede comprobar que la cara marcada (x) posee una simetría que consiste de una operación de rotación de 180° en torno a una línea vertical que pasa por el centro de la figura, más una operación de reflexión (especular) en un espejo perpendicular a la línea.

También, en principio, podemos considerar a las estructuras cristalinas como formadas por apilamientos de átomos esféricos, como si fueran esferas duras, acomodados en formas variadas, como se ilustra en la figura 2. Ésta es, indudablemente, una forma simple de modelar. La utilidad del modelado es

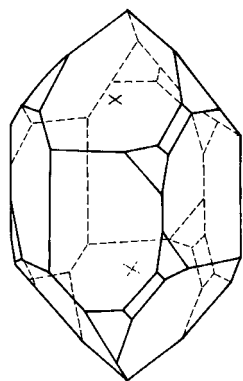


Figura 1. En forma esquemática se muestra una posible forma externa de un trozo de cuarzo.

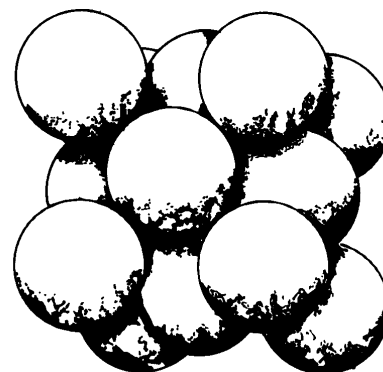


Figura 2. Apilamiento de átomos para formar un cristal. Puede ocurrir otro tipo de apilamiento, pero la naturaleza siempre trata de llenar el espacio de la forma más eficiente posible.

apreciada, sobre todo, si recordamos que el diámetro de los átomos es del orden de 2 a 5 Å. La naturaleza de los apilamientos, en la constitución de cristales, tiene la característica de que los átomos tienden a distribuirse espacialmente de la manera más compacta posible, llenando el espacio de la forma más eficiente. Dependiendo de la forma en que se apilen las esferas podremos construir formas poliédricas uniendo, mentalmente, los centros de las esferas. Los poliedros se acomodarían en forma periódica, de tal manera que llenarían el espacio sin dejar intersticios. Por ejemplo, las estructuras conocidas como perovskitas pueden verse como arreglos cúbicos simples de octaedros, grupos MO_6 , compartiendo esquinas y con todos sus intersticios llenos por iones divalentes, como en la figura 3; en ésta, el sitio que ocupa el centro del espacio entre octaedros (blanco) es un catión, igual los círculos negros. Las esquinas de los octaedros estarían ocupadas por aniones.

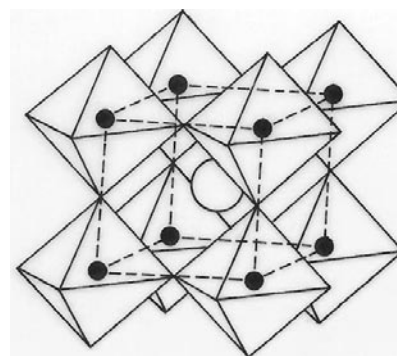


Figura 3. Esquema de una estructura de perovskita. El átomo que sirve de centro al octaedro (M) está rodeado de átomos de oxígeno, que no se dibujan, colocados en los vértices de los octaedros. Éstos son los grupos MO_6 .

Considerar a los cristales como formados por poliedros regulares también representa un excelente recurso para el estudio de la materia cristalina.

Los cerámicos

Los materiales cerámicos están en todas partes

Ahora vamos a referirnos especialmente a los materiales cerámicos. En las últimas décadas se ha descubierto una gran cantidad de materiales cuyas propiedades físicas y químicas han impactado notablemente a la ciencia y la tecnología modernas; un gran número de ellos son cerámicos.

El término “cerámico” viene del griego *keramos*, como se le llamaba a objetos hechos de arcilla cocida. La cantidad y variedad de materiales que se clasifican como cerámicos es muy amplia: porcelanas, vidrios, refractarios, cementos, arenas, cosméticos, etcétera, muchos de ellos conocidos desde tiempo inmemorial. Así, todo mundo ha tenido en sus manos un material cerámico.

Es posible también obtener muchos materiales cerámicos prácticamente sin trabajo ni costo, solamente hay que acudir a los lugares donde existen como mineral natural, como el cuarzo en el dibujo de la figura 1, la mica, la obsidiana y muchos otros.

La curiosidad humana, o su necesidad, lleva al hombre a ensayar posibles usos de los materiales, comenzando desde luego con aquellos de origen natural. De aquí que, con frecuencia, la búsqueda de nuevas aplicaciones empiece con observaciones empíricas, hasta que, paulatinamente, se van comprendiendo los mecanismos físicos que explican las propiedades observadas; es entonces que surgen las teorías que describen los procesos físicos involucrados sobre bases rigurosamente científicas. Por otra parte, la obtención de una amplia variedad de materiales cerámicos no requiere de amplios conocimientos de ciencia, pero con frecuencia sí se necesitan instalaciones adecuadas y equipo apropiado, como en el caso de la fabricación de un ladrillo o un plato de cocina.

Cerámicos de laboratorio

Otro problema es sintetizar materiales cerámicos en un laboratorio; en este caso se requiere mucho cuidado y conocimientos acerca de lo que se pretende obtener. En los laboratorios de investigación, una forma común de obtener muchos cerámicos, aunque no la única, es haciendo reaccionar óxidos de metales y/o no metales en hornos de alta temperatura,

normalmente del orden de 1000°C, pero muy a menudo arriba de esta temperatura.

Actualmente muchos cerámicos pueden obtenerse de reacciones entre óxidos, que pueden ser dos, tres o más. En la figura 4 se ilustra el caso de síntesis por reacción de tres óxidos. Como las líneas que forman el triángulo contienen las coordenadas de variación de las cantidades de cada óxido, la región de composición en que se está trabajando es fácil de ubicar.

El producto generalmente se obtiene en forma de polvos microcristalinos. La elección de los óxidos reactantes requiere información de carácter químico y físico, pero, además, tener una idea clara de lo que se debe hacer para lograr el compuesto que se quiere sintetizar. Por ejemplo, dos aspectos que no deben pasarse por alto son: el radio iónico de los átomos que se pretenden involucrar en el nuevo compuesto, así como las electronegatividades de los mismos. Lo anterior debido a que el tamaño de un ion susceptible de formar parte de un compuesto está determinado por las distancias entre los centros de los otros iones que participan en el compuesto, desde luego influenciado por la carga eléctrica entre iones vecinos. La carga eléctrica provoca que los iones de carga similar alcancen un estado de equilibrio de mínima energía cuando, entre ellos, queden distribuidos tan lejos como sea posible y de preferencia con un ion de signo opuesto entre ellos.

Normalmente los materiales cerámicos conocidos están compuestos de elementos electropositivos y electronegativos de la tabla periódica. Esta es una

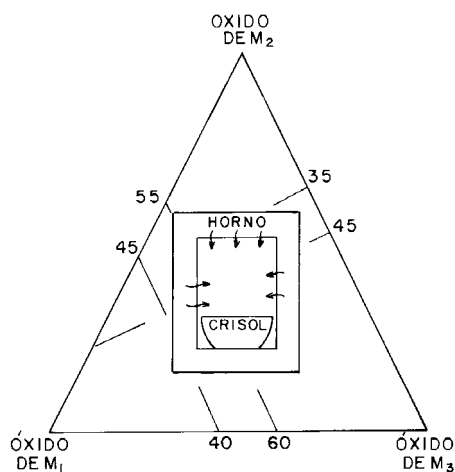


Figura 4. Este esquema indica cómo procedemos inicialmente cuando queremos obtener un material cerámico por síntesis de estado sólido.

de las razones por las que en estos materiales predomina un enlace por atracción eléctrica.

La presencia de nuevos cerámicos ha incidido notablemente en áreas como la electrónica, la aeronáutica espacial, etcétera. Por ello, en la obtención de materiales cerámicos se ha invertido gran cantidad de esfuerzo, tiempo y dinero, a fin de desarrollar materiales de alta tecnología que puedan llegar a tener propiedades casi a la medida de los requerimientos tecnológicos.

¿Qué es un sinterizado?

Aunque existen posibilidades de uso para los materiales cerámicos en forma policristalina, también es común que este tipo de material no se pueda usar en la forma en que se obtiene. Un procedimiento, muy socorrido, es conformar los materiales por un proceso de sinterizado a temperaturas elevadas. El resultado es un material rígido, con alguna forma externa, constituido por granos con fronteras bien delimitadas. El procedimiento puede describirse así: se colocan los polvos microcristalinos en un dado, que puede ser metálico, y por presión se obtiene un material compacto con alguna forma geométrica, laminar, en barras, etcétera. Enseguida, el material conformado, se somete a temperaturas elevadas (figura 5), y el resultado es un material mecánicamente resistente.

En general, el sinterizado es un proceso en el cual se reduce la energía de un sistema físico. En los cerámicos gran parte de la energía que se minimiza es la energía mecánica introducida al comprimir el polvo microcristalino. La compresión del material en polvo implica la introducción de una gran cantidad de energía mecánica, que se distribuye en el interior de los granos y principalmente en su superficie. Esta energía almacenada en forma de tensión superficial entre granos proporciona una parte de la energía que alimenta o ayuda en el proceso de sinterizado. Esto significa que si podemos disminuir el tamaño de grano del polvo microcristalino, entonces, podremos aumentar la consistencia mecánica del producto. Puesto que la proporción de amarres entre granos debe aumentar y los pequeños granos llenarán el espacio de manera más efectiva, disminuirá la porosidad. Recurriendo a un ejemplo sencillo, tal vez burdo pero fácilmente reconocible, se puede ilustrar en qué consiste el proceso de sinterizado. Cuando ponemos a calentar una tortilla en un comal, llega un momento en que la tortilla alcanza una temperatura tal que comenzará a sufrir un encogimiento en sus dimensiones, aumentando su com-

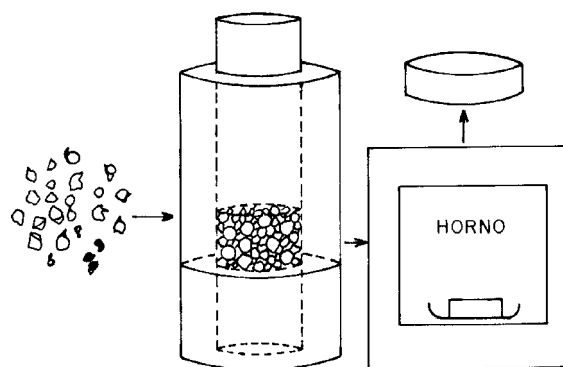


Figura 5. En esta secuencia se muestra como podemos lograr el sinterizado, en forma de pastilla, de un material cerámico.

pacidad y endureciéndose. La tortilla se está “sinterizando”. Si se continúa con el calentamiento, se alcanzará un punto de máxima compacidad, pero si calentamos en exceso, entonces el proceso de sinterizado terminará en tortilla quemada.

En el sinterizado de polvos microcristalinos ocurren, entre otros, dos procesos interesantes: surgen fuerzas de enlace que mantendrán unidas las partículas vecinas, y puede ocurrir crecimiento de granos cristalinos por difusión atómica; es decir, unos granos crecen a expensas de otros. Esto último ocurre, especialmente, cuando el tiempo de permanencia de las muestras a temperaturas elevadas es muy prolongado. Si calentamos en exceso el material no se quemará, pero si alcanzamos su punto de fusión seguramente fracasaremos en la obtención de un buen sinterizado. Entonces, antes de intentar sinterizar un material, es importante conocer la temperatura de sinterización para lograr un buen producto.

Otro método de sinterización consiste en calentar la muestra, aplicando simultáneamente una presión. Mediante este mecanismo puede lograrse un buen producto, pero resulta más costoso por el equipo especial que se requiere.

Un material cerámico sinterizado está listo para ser utilizado en alguna forma específica, pero también puede utilizarse para ser estudiado en muchas de sus propiedades químicas y físicas. Muchos de los estudios de caracterización de ciertos parámetros físicos, resistencia mecánica, contenido de defectos, estructura cristalina y otros, normalmente se hacen a temperatura ambiente, aunque existen algunos que requieren ser realizados a temperaturas elevadas,

aunque de estos últimos deben excluirse aquellos que se refieren a niveles de impurezas, contenido de dislocaciones, asociación de defectos cristalinos y estructura cristalina, que son sumamente difíciles de controlar en esas condiciones.

En la figura 6 se esquematizan dos aspectos que podría exhibir la microestructura de una cerámica sinterizada, digamos, ideal. En la parte superior, las fronteras de grano son angulosas, no hay intersticios entre ellas y la distribución de tamaños de grano es más bien homogénea, mientras que en la parte inferior, la distribución de tamaños de grano es muy amplia.

En una cerámica real las fronteras de grano no son perfectamente angulosas y con frecuencia existe una estructura de granos finos y/o poros en la región que ocuparía la frontera de grano. Esto puede comprobarse si se observa, con un microscopio óptico no muy poderoso, un plato roto de porcelana justo donde ocurrió la fractura.

En la microfotografía de la figura 7 se muestra la microestructura de un material cerámico sinterizado mediante presión en caliente. La microestructura que se observa consiste de granos cuyo tamaño varía entre $2\text{ }\mu\text{m}$ y $12\text{ }\mu\text{m}$, aproximadamente. En general, los granos son redondeados, aunque algunos se observan angulosos, con finas aristas.

¿Qué propiedades físicas podemos esperar?

Las propiedades físicas representan la respuesta de un material a un estímulo físico. La necesidad de saber acerca de los fenómenos físicos que ocurren en los materiales nos lleva a diversificar los tipos de estímulos externos aplicados a un material; es decir, nos vemos obligados a diseñar experimentos eligiendo cantidades básicas (parámetros) para ser medidas. Naturalmente, un seguimiento sistemático de la respuesta física eventualmente nos puede ayudar a describir el comportamiento general de las propiedades físicas de un material en términos matemáticos. En un cristal las propiedades físicas están determinadas tanto por el tipo de enlace entre los átomos participantes como por su estructura cristalina; en otras palabras, por la distribución espacial en que se acomodan los átomos que forman el cristal, la composición química y la naturaleza y abundancia de los defectos estructurales en el mismo. Así, por ejemplo, en cristales covalentes los electrones externos son compartidos entre átomos vecinos y las fuerzas de intercambio son determinantes en la estructura cristalina. Por cierto, vale la pena mencionar que, en

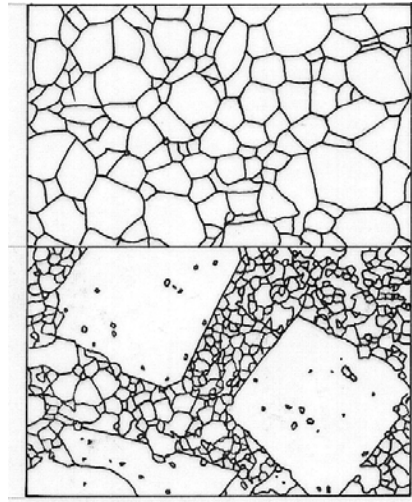


Figura 6. Aquí se esquematiza, idealmente, un material cerámico sinterizado.

general, los diversos tipos de enlace que se conocen no existen en forma “pura”, ya que en realidad pueden existir muchos estados intermedios. Así, el enlace covalente puede presentarse como un enlace intermedio entre iónico y covalente o viceversa.

Las propiedades físicas pueden ser; direccionales (mecánicas, eléctricas, ópticas) y no direccionales (temperatura, densidad, olor, sabor). Obviamente, las primeras serán fuertemente dependientes de la distribución espacial de las unidades estructurales del

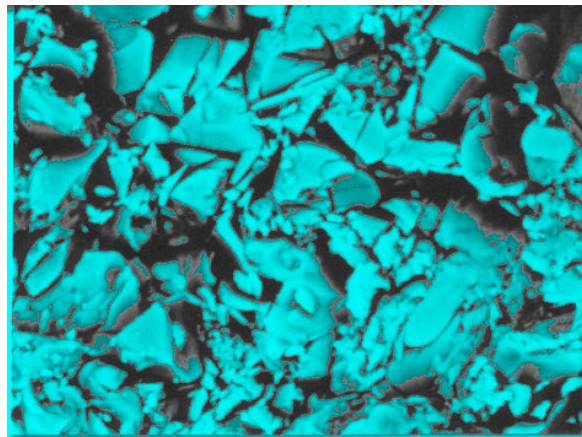


Figura 7. En esta microfotografía de microscopía electrónica de barrido se observa la microestructura de un cerámico de $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.44}(\text{Cu}_{0.25}\text{Nb}_{0.75})\text{O}_3$. La amplificación total es $2.66 \cdot 10^3$. La muestra se obtuvo por fractura de un material cerámico sinterizado.

sistema cristalino en cuestión. Por esta razón, un estímulo externo que afecte la simetría del cristal afectará tanto las características estructurales como las propiedades físicas. En muchos materiales cerámicos las propiedades dieléctricas, elásticas, piezoelectricas, ferroeléctricas, ópticas no lineales, etcétera, son sensibles a cambios en las propiedades de simetría de los cristales que los forman.

Entre las propiedades importantes de los cerámicos se puede destacar que son resistentes al calor (lo conducen mal); eléctricamente son aislantes o semiconductores; resistentes a la deformación (tienen fractura frágil) y tienen baja resistencia a la torsión. Estas propiedades son útiles, a veces, pero otras perjudican posibles usos.

¿Qué tan puros son los cerámicos de laboratorio?

Ahora, el hecho de que un material se sintetice en un laboratorio, bajo un control experimental estricto, no garantiza que la composición y/o las propiedades físicas sean exactamente las mismas en cualquier región microscópica del material obtenido. Lo que nosotros medimos como propiedad física o química global de un material es, en realidad, un promedio de las propiedades microscópicas del mismo.

La región entre granos es, a menudo, una región de composición química distinta de la que poseen los granos. Quien sea que haya trabajado materiales cerámicos policristalinos no puede decir que estén formados por granos de tamaño y forma uniformes, con estructura cristalina perfecta, sin defectos. Más aún, puede darse el caso de que la composición química sea diferente, a tal punto que granos diferentes tengan estructura cristalina diferente. En consecuencia, hasta podemos esperar que también los esfuerzos internos a los que los microcristales estén sujetos pudieran ser diferentes para cada cristal.

Cuando se realiza investigación en materiales cerámicos policristalinos sinterizados nos podemos encontrar con que las regiones entre microgranos cristalinos son regiones en las que pueden presentarse cambios en las orientaciones cristalográficas de la red, lo cual puede inducir diferencias en composición química, afectar propiedades mecánicas y aun el comportamiento de parámetros físicos como los que describen la conductividad eléctrica u otro. Así, aunque parezca increíble, los procesos físicos que ocurren en las fronteras de grano pueden ser distintos y de mayor interés que los procesos que ocurren en el grano mismo. Entonces, en un material cerámico destinado a ser utilizado en algún proceso industrial

o científico es sumamente importante controlar la calidad del material, tanto en el interior del grano como en la región de sus fronteras. Por esta razón, también es importante utilizar materiales de alta pureza química en la fabricación de nuevos cerámicos.

Las fronteras de grano normalmente contienen defectos cristalinos como dislocaciones, deformaciones de la red, poros u otros defectos, pero lo más común es que se conviertan en regiones de composición diferente que la que está presente en los granos. Estas verdades experimentales vuelven difícil, si no imposible, describir con precisión el comportamiento de los parámetros físicos que caracterizan a un material cerámico policristalino. Tal vez, lo ideal sería contar con monocristales para hacer experimentos de caracterización. El problema es que crecer cristales no es fácil, ni barato.

¿Podemos influir en las propiedades físicas y químicas?

Una característica importante de los materiales que se sintetizan en los laboratorios es que, en principio, podemos incidir en sus propiedades químicas y físicas intercambiando alguno, o algunos, de los átomos que los constituyen. En realidad, átomos con radios iónicos ligeramente distintos pueden intercambiarse en una estructura dada, con un probable cambio en el tamaño y la forma de la celda unitaria original. Como se mencionó antes, el tamaño efectivo del ion y su electronegatividad influirán en la forma en que los átomos se acomodarán en el espacio y la posibilidad de cambios químico-físicos queda abierta.

Algunas aplicaciones

En la construcción de ciertos componentes de un pararrayos se incluyen materiales cerámicos capaces de regular elevaciones bruscas de voltaje. Mencionaremos dos tipos de cerámicos utilizados para este fin: el SiC y el ZnO. La función del material cerámico se ilustra de forma muy simplificada en la figura 8.

Un detector de ultrasonido capta la reverberación de pulsos ultrasónicos. El cuerpo del hombre muerto producirá pulsos ultrasónicos diferentes de los que vienen del cuerpo de la serpiente, de manera que el sonido pasa por diferentes tipos de tejido, como se ilustra en la figura 9. Los "ecos" resultantes son detectados y aun pueden ser convertidos a otro tipo de información reconocible, como una imagen. Existen cerámicas sensibles a cambios de temperatura (figura 10). Estos son conocidos como ter-

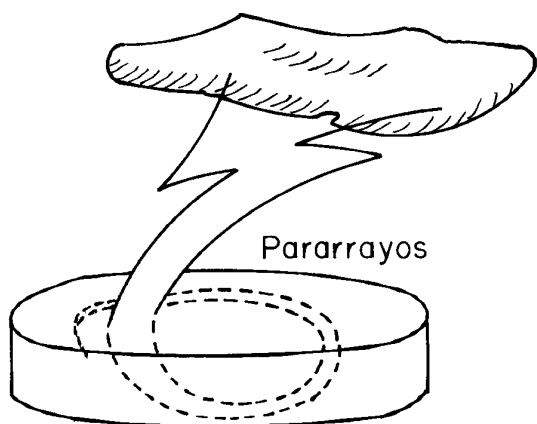


Figura 8. El material cerámico engulle el pico de voltaje que acompaña a la descarga eléctrica.

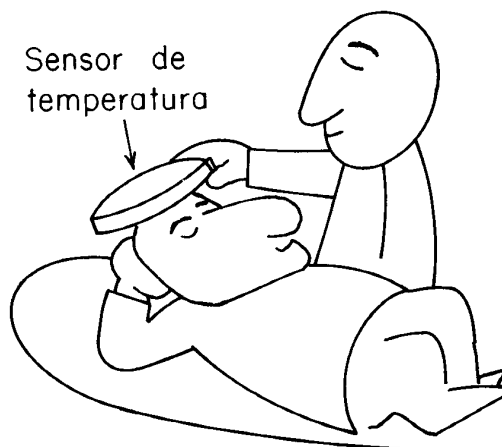


Figura 10. Una diferencia de temperatura en el paciente puede detectarse mediante un material cerámico termistor.

mistores.

Un sensor cerámico de titanato de plomo se usa para detectar luz infrarroja.

Otras cerámicas de uso frecuente

Eléctricas: Capacitores ($BaTiO_3$); núcleos magnéticos (Fe_3O_4); sensores de gas (SnO_2); baterías de sulfuro de sodio ($\downarrow-Al_2O_3$); aislantes (Al_2O_3 , BeO , C , SiC); generadores de calor (SiC , $MoSi_2$); ánodo emisor de electrones (LaB_6).

Mecánicas: Abrasivos (Al_2O_3 , ZrO_2 , B_4C , diamante); instrumentos para cortar ($C-BN$, TiC , WC , TiN); lubricantes sólidos (C , MoS_2).

Ópticas: Materiales fluorescentes ($Y_2O_2S:Eu$); lámparas (Al_2O_3), fibras ópticas (SiO_2), ventanas transparentes (AlON), colectores de luz (TiN).

Térmicas: Refractarios (Al_2O_3 , SiC , $S i_3N_4$); aislantes térmicos (K_2OnTiO_2 , ZrO_2 , C , SiC); en la industria nuclear (UO_2 , BeO , B_4C , UC).

Biomédicas: Prótesis (huesos y dientes) (Al_2O_3 , $Ca_5(F, Cl)P_3O_{12}$).

Agradecimientos

El autor agradece los comentarios y sugerencias de la química Leticia Baños y del físico Raúl Reyes. ∞

Lecturas recomendadas

Ichinose, N., (editor), *Introduction to Fine Ceramics -Applications in Engineering*, John Wiley Sons LTD, UK, 1987.

Kingery, W.D., H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition, John Wiley Sons, Inc., Printed in USA, 1976.

Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics*, 5th edition, John Wiley Sons, USA, 1976.

Moulson, A.J., J.M. Herbert, *Electroceramics-Materials properties applications*, ChapmanHall, UK, 1990.

Reed, J. S., *Principles of Ceramic Processing*, Wiley-International Publication, John Wiley Sons, 1995.

Ring, T. A., *Fundamentals of Ceramic Powder Processing and Synthesis*, Academic Press, USA, 1996.

Subbarao, E.C., *Solid Electrolytes and their Applications*, E.C. Subbarao Plenum Press (ed.), USA, 1980.

West, A. R., *Solid State Chemistry and its Applications*, John Wiley Sons, Norwich, 1984.

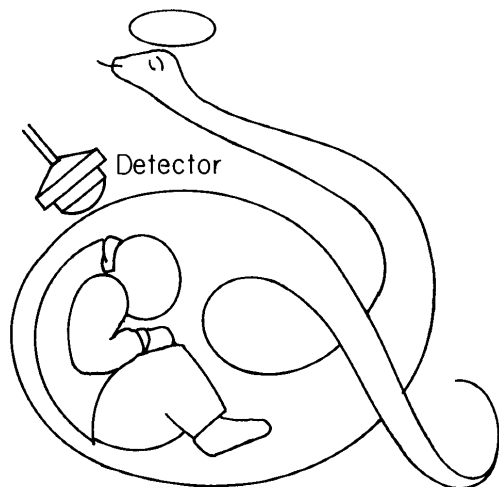


Figura 9. La diferencia entre los pulsos ultrasónicos que provienen del hombre muerto y del cuerpo de la serpiente permitirán determinar que ella se comió al hombre.