

Materiales Cerámicos

1 - Introducción

2 - Definición

3 - Clasificación

4 – Composición química y constitución estructural

5 - Tecnología de elaboración

6 - Caracterización y tratamiento de las materias primas minerales

7 - Procesos de conformado

8 - Aplicaciones funcionales

9 - La cerámica como material alternativo

10 - Refractarios

Materiales Cerámicos

1 - Introducción

En pocos campos de la tecnología se presenta tal confusión de términos como en el caso de los materiales cerámicos. La explicación quizás deba buscarse en el hecho de que, si bien han sido fabricados y utilizados por el hombre desde épocas prehistóricas, sólo en los últimos tiempos se ha logrado un conocimiento científico más o menos acabado sobre los mismos. A ello se agrega el hecho de que han surgido nuevos procesos y productos que amplían el campo tradicional de la cerámica. Por lo tanto resulta conveniente comenzar analizando las definiciones aplicadas a los mismos y poder así utilizar un lenguaje coherente.

No existe una definición absoluta de la cerámica, puesto que al estar asociada a procesos productivos y no a fenómenos u objetos de la naturaleza, su contenido varía con el tiempo. Resulta conveniente entonces que hablar de materiales cerámicos implica hablar de *tecnología de los materiales* que se entiende como el conjunto racionalmente ordenado de conocimientos científicos, conocimientos empíricos, técnicas y especificaciones de los medios de producción que permiten la fabricación de materiales de todo tipo. Por su parte, la *ciencia de los materiales* puede definirse como el conjunto de conocimientos sistemáticamente ordenados obtenidos por aplicación del método científico sobre los materiales y sus procesos productivos. Esto implica el estudio de sus características, estructuras, propiedades, procesos de fabricación y comportamiento en todas las situaciones posibles. La ciencia de los materiales aporta así conocimientos a la tecnología de los materiales pero no es su único componente. En tanto que el objetivo de la ciencia es el conocimiento, el objetivo de la tecnología es la producción.

Hoy en día todos los materiales son productos industriales, pues ninguna materia prima es utilizada ya tal y como se la encuentra en la naturaleza, sino que siempre es sometida a algún tipo de tratamiento y control, por mínimos que sean, para cumplir con determinadas especificaciones que exige su uso. Se puede hacer una **clasificación de los materiales** según su composición, en cuatro grandes grupos: materiales inorgánicos metálicos, materiales inorgánicos no metálicos (denominados **materiales cerámicos** en su más amplia acepción), polímeros orgánicos y materiales compuestos. En general, se sobreentiende que todos los materiales incluidos en esta clasificación son sólidos a la temperatura ambiente.

Uno de los mayores beneficios que ha traído este enfoque unificador de los materiales ha sido la aplicación de teorías y técnicas desarrolladas en una rama de la industria a otras ramas. El caso más destacado es el de la metalurgia física que permitió el notable desarrollo de la metalurgia moderna y luego ayudó en forma sustancial, al desarrollo de la ciencia y la tecnología de los materiales cerámicos. De manera similar, las investigaciones sobre la formación y estructura de los vidrios contribuyeron decisivamente al mejor conocimiento de los polímeros orgánicos y de las aleaciones metálicas amorfas.

2 - Definición

De acuerdo con la clasificación de los materiales dada anteriormente, *los materiales cerámicos quedan definidos como el conjunto de los materiales sólidos inorgánicos no metálicos*. De esta manera se supera la dificultad planteada sobre el significado demasiado amplio que ha llegado a adquirir la palabra “cerámica”: a falta de una nueva palabra única para denominar a dicho conjunto, la expresión “materiales cerámicos” resulta la más adecuada, mientras que “cerámica” podrá seguir siendo usada en su acepción tradicional.

Otras definiciones

Según KINGERY se define como cerámica al arte y la ciencia de fabricar y utilizar artículos sólidos que tienen como componente esencial y están compuestos en su mayor parte por materiales inorgánicos no metálicos. Esta definición incluye no sólo materiales de alfarería, porcelana, refractarios, productos estructurales de arcilla, abrasivos, esmaltes, cementos y vidrios, sino también materiales magnéticos no metálicos, ferroeléctricos, monocristales industriales, vidrios cerámicos y una variedad de otros productos que no existían hasta hace pocos años y muchos que no existen aún.

Por su parte NORTON dice: “El campo de la cerámica comprende fundamentalmente el tratamiento de minerales no metálicos por diversos procesos, incluyendo el calentamiento, para producir artículos con propiedades estéticas o utilitarias”. ALIPRANDI, coincidiendo en esencia con los dos autores mencionados, dice a su vez: “Actualmente por material cerámico debe entenderse cualquier material inorgánico no metálico, generalmente frágil”.

Existen también definiciones normalizadas, como las que da la Norma ASTM C-242-93 de los Estados Unidos, que dicen lo siguiente:

- CERAMICA: Término general aplicado al arte o técnica de producir objetos
- Mediante un proceso cerámico o a los objetos así producidos.
- OBJETOS CERAMICOS: Son aquellos que presentan un cuerpo vitrificado o no, de estructura parcial o totalmente cristalina o bien vítrea, producidos esencialmente en base a sustancias inorgánicas no metálicas y conformados a partir de una masa fundida que solidifica por enfriamiento, o bien conformados y simultáneamente o subsiguientemente endurecidos por la acción del calor.
- PROCESOS CERAMICOS: Incluyen la producción de objetos o recubrimientos a partir de materiales esencialmente inorgánicos no metálicos, dichos objetos o recubrimientos se hacen permanentes y adecuados para propósitos utilitarios o decorativos mediante la acción del calor, a temperaturas lo suficientemente elevadas como para provocar sinterizado, reacciones en el estado sólido, liga entre las partículas, o bien conversión parcial o total al estado vítreo.

En los últimos tiempos es habitual hablar de “nuevos materiales cerámicos” o de “cerámicas avanzadas”, “cerámicas de ingeniería”, “cerámicas de alta tecnología” o de “cerámica fina” o –en la denominación que se adoptará aquí por ser la de más aceptación– **materiales cerámicos avanzados**. Se hace referencia así a materiales no tradicionales fabricados a partir de nuevas materias primas (por lo general, productos químicos muy puros y con características granulométricas muy acotadas), mediante nuevos procesos que permiten la obtención de productos mejorados o nuevos, con propiedades definidas dentro de límites muy estrictos y con mayor resistencia a los esfuerzos mecánicos, a las altas temperaturas, a la corrosión, etc. A diferencia de las cerámicas tradicionales como las utilizadas masivamente en la construcción, en la fabricación de vajilla y en aplicaciones artísticas y decorativas, los materiales cerámicos avanzados tienen aplicaciones muy específicas en las tecnologías de punta como la microelectrónica, la optoelectrónica, los vehículos de transporte de alta velocidad, los vehículos espaciales, los nuevos sistemas de producción de energía, la industria nuclear, etc. Sin embargo, la expresión “materiales cerámicos avanzados” incluye hoy también materiales tradicionales pero fabricados con tecnologías mejoradas o nuevas (ejemplos: pisos y revestimientos cerámicos, los vidrios planos y cada vez más productos).

Ahora bien, las tecnologías cerámicas tradicionales están evolucionando rápidamente para aprovechar los avances de la ciencia y de las técnicas logradas con los nuevos procesos y productos, reemplazando sus conocimientos empíricos por conocimientos científicos y aplicando el método científico a la producción. Es aquí donde el carácter multidisciplinario del enfoque unificador adquiere su máximo valor y los nuevos materiales señalan el camino del mejoramiento de los tradicionales.

3 - Clasificación

Existen tantas clasificaciones de los materiales cerámicos como criterios se adopten para las mismas. Sin embargo, una clasificación para ser útil, debe poseer cierta racionalidad, ser práctica y estar enmarcada en la definición general. Estos materiales pueden clasificarse según su composición, su estructura, sus propiedades, sus tecnologías de fabricación, sus productos, sus funciones, sus aplicaciones, etc. Se señalará sintéticamente las características de cada una de estas clasificaciones, añadiendo que ninguna es definitiva porque el progreso técnico obliga a su actualización.

Clasificación según la composición

Las cerámicas “tradicionales” están compuestas casi exclusivamente por óxidos (cerámicas oxídicas o “blancas”), siendo en su mayoría silicatos o silicoaluminatos. Conviene seguir el criterio amplio de VAN VLACK: “Los materiales cerámicos comprenden fases que están compuestas de elementos metálicos y no metálicos”. Es decir, que el elemento no metálico ya no es solamente el oxígeno sino que puede ser el B, C, Si, N, P, As, Se y los halógenos (cerámicas no oxídicas o “negras”).

Debe recordarse que en muchos materiales están presentes elementos que, sin ser los componentes principales, juegan un rol importante y a veces decisivo en sus propiedades (por ejemplo los “dopantes” en los materiales electrónicos y fotónicos).

Clasificación según la estructura

En general, casi todos los materiales cerámicos presentan desde el punto de vista estructural, enlaces covalentes con grandes variables de carácter iónico y metálico. La clasificación estructural se refiere, más que a los ordenamientos atómicos de corto alcance, a los ordenamientos de largo alcance, es decir, a la presencia o no de estructuras cristalinas. Esta clasificación es, por supuesto esquemática, ya que muchos productos cerámicos policristalinos presentan fases vítreas en una importante proporción (porcelanas), así como muchos productos cerámicos vítreos pueden presentar importantes fases cristalinas (vidrios cerámicos).

Clasificación según la estructura cristalina

Materiales cerámicos monocristalinos	—————▶	el producto es un cristal único
Materiales cerámicos policristalinos	—————▶	formados por agrupaciones de cristales iguales o diferentes o en su composición y tamaño
Materiales cerámicos no cristalinos	—————▶	estructura amorfa (vidrios)

Clasificación según las propiedades

Este tipo de clasificación es más o menos impreciso según las propiedades de que se trate. Una clasificación de productos industriales usada habitualmente se basa en la porosidad y el color (ya sea que se deba a impurezas como el óxido férrico en el caso de la cerámica roja o bien impartido ex_profeso). Como es obvio, una clasificación basada en estos criterios no puede abarcar todos los tipos de materiales cerámicos incluidos en la definición general. No obstante, es útil tenerla en cuenta pues refleja las diferentes ramas de la industria.

Clasificación según las tecnologías de fabricación

No es habitual clasificar a los productos cerámicos según sus tecnologías de fabricación (como ocurre, por ejemplo, en muchos productos de la industria metalúrgica). Ello se hace en algunos casos, refiriéndose al proceso de conformado, como en el de los refractarios (electrofundidos, proyectados, etc.), de los vidrios (estirados, soplados, prensados, etc.). Las nuevas tecnologías de fabricación permiten hablar de productos moldeados, inyectados, prensados isostáticamente en caliente, etc.

Clasificación según los productos

Existen clasificaciones por ramas de la industria (cerámica roja, cerámica blanca, cerámica electrónica, cerámica eléctrica, vidrio hueco, cemento aluminoso, etc.) y en este sentido la Nomenclatura Arancelaria de Bruselas (NAB) con sus notas explicativas, es la más completa y usada.

Clasificación según la función

El actual desarrollo de los materiales cerámicos ha llevado a clasificarlos según la función que están destinados a cumplir, independientemente del producto de que se trate. Es esta, por lo tanto, una clasificación de materiales según la propiedad que se aproveche. Según la clasificación dada por KENNEY y KENT BOWEN que se refiere a la *función principal* a cumplir por el material ya que por lo común, debe cumplir más de una función (por ejemplo, una función eléctrica pero también con buenas propiedades mecánicas y de resistencia a alta temperatura).

Clasificación según las aplicaciones

Esta clasificación se superpone en cierto modo con la precedente pero es más bien una clasificación de productos que de materiales, pues se trata de clasificar según el uso, por ejemplo: “productos cerámicos para la construcción” que incluye productos diversos como ladrillos, tejas, pisos, vidrios, etc. Por lo tanto, se refiere a aplicaciones en campos específicos tanto como insumos de otras industrias como para algún uso final.

Clasificación normalizada para los materiales cerámicos avanzados

La verdadera explosión de productos cerámicos destinados a aplicaciones de alta tecnología obligó a ampliar la definición de cerámica y al mismo tiempo creó problemas para su clasificación. Ello llevó a la creación de una comisión internacional denominada VAMAS (VERSAILLES ADVANCED MATERIALS AND STANDARDS PROJECT) con el apoyo de la Unión Europea, la ISO, la ASTM y la Asociación Japonesa de Cerámica Fina. Los resultados se volcaron en la Norma ASTM C1286-94 y en sus equivalentes europea y japonesa y buscan de clasificar estos materiales sobre una base racional.

Un **material cerámico avanzado** se describe en este sistema como “todo material cerámico de alta tecnología, de elevado rendimiento, predominantemente no metálico e inorgánico y que posee atributos funcionales específicos”. Debe subrayarse que esta clasificación, de base científica, tiene propósitos de aplicación comercial, aduanera, industrial, en sistemas de calidad, etc. La base del sistema son cinco campos identificados por una letra: A: aplicación, C: carácter químico (composición y forma), P: proceso de fabricación, D: propiedades y R: origen del producto (país).

4 – Composición química y constitución estructural

Dentro de una definición tan amplia como la adoptada, es lógico que la composición química de los materiales cerámicos sea de lo más variada. La variedad y complejidad de su composición química y de su constitución estructural es mucho mayor que las que estudia la metalurgia. Aquí surge claramente la distinción entre las “cerámicas tradicionales” y las avanzadas. Las primeras se fabrican partiendo de materias primas abundantes como las arcillas y caolines, cuya composición oscila dentro de límites bastantes estrechos. Su abundancia se explica analizando la composición de la corteza terrestre, en la que la gran mayoría de las rocas son silicatos o silicoaluminatos alcalinos y alcalinotérreos.

Las tecnologías de fabricación de materiales cerámicos avanzados utilizan una vasta gama de **materias primas procesadas**, es decir, materias primas especiales de alta pureza obtenidas sometiendo a los minerales correspondientes, a sofisticados tratamientos de concentración y purificación.

Puede decirse que, en general, la **composición química global** de un material cerámico no es suficiente para explicar o predecir sus propiedades; lo que es de importancia fundamental es su **constitución estructural** (a veces llamada “composición mineralógica”), es decir, que fases cristalinas y no cristalinas lo constituyen, fases que dependen de las transformaciones que experimentan durante su fabricación y también durante su utilización, en especial a altas temperaturas. Salvo el caso de los monocristales, que están constituidos por una única fase, los materiales cerámicos policristalinos están, por lo general, constituidos por diversas fases, cada una de ellas formada por una especie cristalográfica diferente. Estas fases denominadas **crisales** (o comúnmente granos), que pueden tener distintas dimensiones y formas, están separadas entre sí por **interfases** (“bordes de grano”) que las separan también de las **fases no cristalinas** (vítreas o amorfas) y de los **poros** (burbujas de gases).

5 - Tecnología de elaboración

Se entiende por **tecnología cerámica** al conjunto de conocimientos científicos, conocimientos empíricos, técnicas e informaciones de todo tipo y especificaciones de los medios de producción, que permiten la fabricación de materiales cerámicos y objetos de cerámica. Este concepto es, en rigor, sólo estrictamente aplicable a la época actual, si bien la cerámica fue uno de los primeros materiales fabricados por el hombre. En efecto, desde las épocas prehistóricas y hasta la Revolución Industrial, no puede hablarse de tecnología sino más bien de técnicas, o a lo sumo de “tecnologías primitivas”, no disociadas de un arte y sí ligadas fuertemente a un oficio, a una artesanía

Tecnologías básicas de fabricación

No se puede estudiar ningún material independientemente de los procesos de fabricación, puesto que sus propiedades dependen fundamentalmente de la tecnología utilizada. En efecto, los procesos de fabricación determinan su estructura interna y las características de su superficie, parámetros de los que dependen sus propiedades. Por lo tanto, controlando adecuadamente las materias primas utilizadas y los parámetros de los procesos, pueden obtenerse materiales cerámicos con las propiedades más diversas; inclusive es hoy posible predeterminarlas, eligiendo adecuadamente los valores de las variables tecnológicas. Debe recordarse que la industria cerámica no fabrica solamente productos finales sino –y quizás cada vez en mayor proporción- productos intermedios que sirven de insumos a otras industrias: metalúrgica, eléctrica, electrónica, nuclear, de la construcción, etc. Puede decirse que no hay campo en el que no se use algún material cerámico, incluida la medicina y en muchos casos, su comportamiento en servicio es altamente crítico, pues de él dependerá el funcionamiento de todo un sistema.

En todos los casos, las etapas del proceso de fabricación que más influyen sobre las propiedades son los **tratamientos térmicos**, ya sea en el conformado o consolidación del producto como en tratamientos anteriores o posteriores. El estudio de los ciclos térmicos y el diseño de los hornos para llevarlos a cabo juega por lo tanto un papel fundamental en la tecnología cerámica, ya que **la temperatura es el factor que regula la cinética de los procesos**. En efecto, las variaciones de temperatura a que se somete el material en intervalos de tiempo determinados, o sea el ciclo térmico en tiempo real, son el camino por el cual se llega a determinadas microestructuras, ya sea para acercarse a un estado de equilibrio termodinámico deseado, como en las cerámicas policristalinas como para alejarse lo más posible de dicho equilibrio como en las cerámicas no cristalinas. El control de los ciclos térmicos en cada etapa del proceso cerámico reviste así una importancia fundamental.

La etapa fundamental es el **tratamiento térmico principal**, que en el caso de los materiales cerámicos policristalinos es posterior al conformado que se realiza en frío y en el caso de los no cristalinos (vidrios, vidriados, esmaltes, vidrios cerámicos) es anterior, ya que el conformado se realiza en caliente.

El concepto fundamental es que **en el tratamiento térmico principal se fija la estructura básica del material**, condicionada por la composición de las materias primas. Los tratamientos térmicos posteriores (segundas cocciones, recocidos, etc.), podrán producir modificaciones o ajustes controlados de esa estructura básica pero sin alterarla en lo fundamental. La estructura final resultante, incluyendo el estado de la superficie del objeto (eventualmente sometida a tratamientos o a aplicación de recubrimientos) será la responsable de sus propiedades y de su comportamiento en servicio. El producto obtenido debe responder a una caracterización lo más precisa posible, expresada a través de normas, métodos de análisis y ensayos y especificaciones de requisitos a cumplir por el producto.

Procesos cerámicos

La tecnología cerámica ha ido evolucionando desde una época en que todo dependía de las materias primas disponibles en yacimientos de particulares características y con costos de explotación razonables, hasta la situación actual, en que lo fundamental es el **proceso cerámico**: el “know-how” y la metodología científica sustituyen al secreto de la materia prima utilizada. Ya casi no usan los minerales tal cual son extraídos; por lo general se los somete a tratamientos de concentración y purificación, por lo que las materias primas tradicionales pasan a ser productos industriales básicos (“comodities”), en tanto que con las cerámicas avanzadas, entran en juego materias primas nunca antes utilizadas y de alta pureza (“specialties”).

Materias primas

La industria cerámica moderna exige cuatro requisitos fundamentales de las materias primas que utiliza:

- a) Calidad dentro de valores establecidos y constancia de la misma a lo largo del tiempo, basada en el mantenimiento de la composición química y mineralógica y de las propiedades físicoquímicas.
- b) Especificaciones y tolerancias rigurosas con respecto a la concentración mínima de los componentes mineralógicos y químicos deseados y a los porcentajes máximos de otros minerales o elementos no deseados así como a la granulometría.
- c) Cantidades suficientes y suministro ininterrumpido.
- d) Economicidad que permita mantener los costos de producción lo más bajos posible.

Estas exigencias se refuerzan actualmente con los sistemas de aseguramiento de la calidad que exigen que la “cadena de la calidad” comience por las materias primas, cosa que para la industria cerámica representa un importante desafío, dada la inhomogeneidad natural de los yacimientos. De aquí que el procesamiento de las materias primas tenga cada vez mayor importancia y hay que subrayar que las características del producto final dependen decisivamente de las características de las materias primas utilizadas.

Conviene distinguir tres tipos de materias primas:

- 1- De origen mineral (“materias primas minerales”).
- 2- Productos químicos (“materias primas de síntesis”).
- 3- Materiales reciclados (de origen propio o externo).

Materias primas minerales

Los compuestos que se utilizan en los materiales cerámicos, se encuentran en la naturaleza y se caracterizan por su abundancia. Debido a que entre el oxígeno, el silicio y el aluminio, juntos hacen el 90% de los elementos que conforman la corteza terrestre, no es sorprendente que los minerales dominantes sean los silicatos. Estos, junto a otros minerales compuesto de oxígeno, constituyen la gran masa de materia prima a utilizar en la fabricación de cerámica.

Las propiedades de los cerámicos quedan bien determinadas por su ligadura atómica, estructura cristalina y por la composición química de los principales componentes del complejo geológico, como así también por la naturaleza y calidad de los minerales accesorios que se presentan. Las características mineralógicas de tales elementos naturales, están sujetas a una amplia variación, que dependen del medio ambiente en que se formó el depósito del mineral, como así también de las alteraciones físicas y químicas que han tenido lugar durante la historia geológica.

Puesto que los silicatos son los componentes que más se encuentran en la corteza, su extracción no es difícil, por lo tanto son los compuestos más utilizados en la industria cerámica. También las arcillas de bajo grado son muy utilizadas en otras aplicaciones como la fabricación de productos para la industria de la construcción (ladrillos, tejas, etc.).

En contraste con las cerámicas tradicionales, las cerámicas finas requieren un mejor control del material en bruto para que los procesos mecánicos de concentración (espumas de flotación, floculantes, etc.) sean baratos y rindan lo más posible. Para los materiales cerámicos cuyo valor añadido en su fabricación es muy alto (caso de las cerámicas con propiedades magnéticas, eléctricas, combustibles nucleares, cerámicos refractarios especiales, cerámicas tenaces, etc.), requieren un proceso previo de preparación y purificación de materia prima.

El mineral más común de arcilla y de mayor interés en la cerámica tradicional es la caolinita o hidrosilicato de aluminio ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Las arcillas son el producto de la disgregación parcial o total de las rocas ígneas por acción del agua y los agentes atmosféricos (fundamentalmente dióxido de carbono), la temperatura y la presión durante muy largos períodos de tiempo (eras geológicas, de muchos millones de años). Una reacción típica es la de “caolinización” de tipo hidrotermal:



feldespato potásico

caolinita

sílice hidratada soluble

Por tal razón, el término **arcilla** no corresponde a una composición química o mineralógica definida; las arcillas son mezclas de diversas especies minerales (según la composición de la roca matriz y el proceso de meteorización sufrido). Ello hace notablemente

complicado el estudio de las mismas y la evaluación de sus yacimientos, que por los mismos motivos presentan una elevada heterogeneidad, así como dificulta los métodos de caracterización y purificación.

Debe tenerse presente que un análisis químico no es suficiente para caracterizar un mineral arcilloso. Arcillas con propiedades muy diferentes pueden presentar sólo pequeñas diferencias en su composición química global; lo que influye decisivamente sobre las propiedades es la estructura.

Desde el punto de vista tecnológico hay dos características de las arcillas que son quizás más importantes que los análisis químicos y mineralógicos y que además de la estructura cristalina dependen también del tamaño y forma de las partículas. Una es la **plasticidad**, es decir la capacidad que posee una pasta formada por arcilla y agua para deformarse por aplicación de una presión y conservar su forma al retirar la presión aplicada. La segunda, es poseer un **tamaño de partícula** lo suficientemente pequeño (menos de unos pocos micrómetros), al menos en una dimensión, que aseguren una gran superficie específica para facilitar el sinterizado.

Otras propiedades, de acuerdo con los requerimientos de la aplicación, son la refractariedad (para fabricar materiales refractarios), para lo cual se requieren **arcillas refractarias** con un punto de ablandamiento o de fusión elevados y la **expandibilidad térmica**, para la fabricación de materiales aislantes, absorbentes o de relleno como las **arcillas expandidas**.

Minerales silíceos

CUARZO: es la forma cristalina de la sílice (SiO_2) más abundante en la naturaleza. Otras formas menos comunes son la **tridimita**, la **crystalita**, la sílice amorfa, el pedernal, el ópalo y las diatomeas.

FELDESPATOS Y OTROS SILICOALUMINATOS: Los feldespatos son silicoaluminatos, los minerales más comunes que forman las rocas de la corteza terrestre, en cuya estructura los tetraedros de sílice y los octaedros de alúmina se sustituyen mutuamente dando lugar a las más variadas combinaciones, en las cuales las cargas negativas de los oxígenos terminales se compensan con cationes alcalinos y alcalinotérreos.

Minerales calcáreos y magnésicos

El calcio y el magnesio se encuentran en la corteza terrestre fundamentalmente como carbonatos: **calizas**, basadas en la **calcita** (CaCO_3), **magnesita** (MgCO_3) y el carbonato doble **dolomita** ($\text{Ca,Mg}(\text{CO}_3)$).

Otros minerales que contienen calcio son el yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) que se encuentra a menudo con la **anhidrita** (CaSO_4).

Otras materias primas minerales

Bauxita

Fluorita

Minerales de litio

Minerales de boro (bórax: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)

Cromita ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$)

Circón ($\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$)

Minerales de Titanio (ilmenita: $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ y rutilo: TiO_2)

Grafito

6 - Caracterización y tratamiento de las materias primas minerales

Cada vez menos se utilizan las materias primas minerales tal como se las encuentra en la naturaleza. En todos los casos deben establecerse *especificaciones* lo más precisa posible sobre la calidad que permitan caracterizar perfectamente la materia prima y en especial con respecto a:

Composición química: componente principal (% mínimo); impurezas (% máximo); otras (humedad, pérdida por calcinación).

Composición mineralógica: componente principal (% mínimo); otros componentes importantes e impurezas. En buena parte de los casos, la composición mineralógica suministra información más útil que la composición química global.

Composición granulométrica: mallas mínima y máxima y distribución de tamaño de partículas.

Características fisicoquímicas de interés particular.

Ensayos orientativos (solubilidad en agua, pérdida por calcinación, color y aspecto del material calcinado, ensayos de fusión, refractariedad, etc.)

Los **tratamientos** a que se someten los minerales son de dos tipos:

a) *Reducción del tamaño de las partículas:* por fracturación, molienda, trituración, etc. La finalidad es triple: facilitar los tratamientos de purificación, conseguir una mezcla más

uniforme y aumentar la superficie para acelerar las reacciones químicas que tienen lugar en el tratamiento térmico. Lo que se busca no es obtener una granulometría uniforme sino una distribución de los tamaños de las partículas tal que las más pequeñas llenen los huecos entre las más grandes, disminuyendo así la porosidad del producto y facilitando el sinterizado.

b) *Procesamiento del mineral*: la finalidad de estas operaciones es concentrar la especie mineralógica que interesa, eliminando las otras que la acompañan o reduciendo su porcentaje a un mínimo aceptable y preparar la materia prima que se utilizará en el proceso cerámico. La eficacia de cada etapa del procesamiento debe controlarse continuamente mediante el análisis químico y el balance de masas a la entrada y a la salida del sistema.

Luego de los tratamientos de reducción de tamaño y de purificación, las materias primas están listas para la operación de mezclado y se las deposita en silos o almacenes hasta ese momento. Durante las operaciones de almacenaje no deben producirse impurificaciones ni alteraciones físicas (desmezclado) o químicas (acción de la humedad).

Productos químicos

En la formulación de toda mezcla de materias primas para cerámica entran productos de la industria química que cumplen determinadas funciones, como por ejemplo:

Componentes principales:

- * Carbonato de sodio (Na_2CO_3)
- * Boratos ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, bórax o H_3BO_3 , ácido bórico).
- * Oxidos (TiO_2 , BaO , FeO , NiO , ZnO , Pb_3O_4 , etc.), sulfatos, etc.

Aditivos: sustancias inorgánicas u orgánicas que se agregan en pequeñas cantidades para cumplir una función específica:

- * defloculantes (en procesos de prensado)
- * ligantes (en procesos de prensado)
- * plastificantes (incrementan plasticidad)
- * lubricantes (disminuyen la adherencia al molde)
- * humectantes (reducen la tensión superficial)
- * fundentes (bajan puntos de fusión)
- * colorantes (imparten coloración)
- * decolorantes (inhiben o anulan coloraciones)

- * coadyuvantes de sinterizado
- * afinantes (eliminan burbujas en vidrios fundidos)

Materiales reciclados

Las fábricas de materiales cerámicos utilizan cantidades variables de materiales reciclados, siendo un ejemplo típico la industria del vidrio. En general se trata de productos finales que se desechan por ser defectuosos o por haber cumplido su misión y pueden clasificarse según su origen en dos grandes grupos: a) de origen interno (de la misma planta) y b) de origen externo (adquiridos a otras plantas o a proveedores especializados). Hay tres ventajas muy importantes que justifican el uso de materiales reciclados: el ahorro de materias primas (ya que reemplazan cantidades importantes de minerales y productos químicos), el ahorro de energía (pues no es necesario consumir energía para producir reacciones químicas, evaporar agua y eliminar gases) y disminución de la contaminación ambiental reduciendo el volumen de residuos finales.

La gran facilidad de reciclado de las industrias cerámicas y la escasa o nula contaminación ambiental que producen las propias fábricas y sus productos, hacen que estas industrias sean con los debidos controles, absolutamente seguras desde el punto de vista de la protección del medio ambiente. Más aún: muchos materiales cerámicos, cumplida su vida útil, se utilizan como relleno sanitario. Esto se justifica plenamente porque la composición química de estos materiales es básicamente similar a la de las rocas de la corteza terrestre, por lo que se incorporan al medio ambiente en forma natural y no requieren ningún tipo de tratamiento o condiciones especiales de enterramiento.

Mezclado

La mezcla de las materias primas, en seco o con agua (humectación), es una operación de gran importancia, en particular en los procesos de sinterizado donde no pueden corregirse fallas de la mezcla como en el caso de la fusión.

La finalidad del mezclado es obtener la máxima homogeneidad en la composición y en la distribución de los tamaños de las partículas, en una escala y con una precisión que dependerán de las características deseadas en el producto final. Por supuesto que la dosificación correcta y controlada de los componentes es el primer paso. La mezcla resultante es la denominada pasta cerámica en las industrias cerámicas tradicionales, donde esta operación ha revestido en el pasado un alto grado de empirismo.

Propiedad de las pastas cerámicas

En líneas generales, las pastas cerámicas deben cumplir con determinadas condiciones básicas para que den los resultados deseados:

- a) Uniformidad en su composición.
- b) Plasticidad adecuada al sistema de conformado utilizado.
- c) En el caso de suspensiones acuosas (barbotinas), su comportamiento reológico debe ser controlado mediante el agregado de aditivos adecuados.
- d) El objeto conformado (“crudo” o “verde”), debe presentar una resistencia mecánica suficiente como para permitir la manipulación de la pieza hasta su cocción.

Cada una de estas características depende de las materias primas de partida, del grado de humectación y del sistema de mezclado usado. Cada materia prima, según su composición química y mineralógica y su granulometría, reaccionará de una manera particular con el agua, por ejemplo, las diferentes arcillas se hidratan en distinto grado y con distinta cinética, en tanto que el cuarzo y el feldespato reaccionan mucho menos.

7 - Procesos de conformado

El conformado en frío, previo al sinterizado, se lleva a cabo por deformación de una pasta, por prensado en seco de la mezcla o por colado de barbotina. Existe una gran variedad de sistemas y equipos para llevarlo a cabo, como por ejemplo:

Extrusion: Para ladrillos macizos y huecos, tejas, bloques, tubos, cañerías, perfiles, etc. El proceso consiste en extruir la pasta a través de una matriz.

Se logran distintos perfiles y secciones cambiando las boquillas de la extrusora.

Prensado: hay una gran variedad de técnicas y equipos:

según el contenido de agua

según la presión aplicada (de 10 a 1000 Mpa)

según la dirección de aplicación de la presión (uniaxial o isostática)

según la temperatura (de ambiente hasta 800-1000°C)

con aplicación de vacío

con vibración previa o simultánea

según el tipo de molde utilizado.

Torneado y calibrado: el torneado mecánico es una operación habitual para la fabricación de platos, aisladores eléctricos y en general para fabricar objetos con simetría axial.

Moldeo por inyección: esta técnica reciente se desarrolló aprovechando la utilizada en los materiales plásticos. Es útil para piezas pequeñas, de formas complejas y tolerancias dimensionales estrictas.

Secado

Salvo en el caso del prensado en seco, en todos los demás es necesario eliminar la mayor parte del agua antes del sinterizado, pues de otra manera ella será expulsada en forma violenta, produciendo rajaduras y hasta afectando la integridad del artículo; el secado es una operación delicada que debe controlarse estrictamente. El grado de eliminación del agua varía según el proceso y el tipo de artículo, en algunos casos debe ser total, mientras que en otros se produce hasta que la masa alcance un grado de humedad en equilibrio con la atmósfera que la rodea. Durante el proceso de secado, que puede hacerse por calentamiento lento de la pieza o por circulación de aire caliente, se produce el pasaje del agua que está en la superficie del estado líquido al de vapor y la subsiguiente migración del agua que está en el interior hacia la superficie. Se trata de un típico proceso de difusión activado por la temperatura. Por lo tanto, en la velocidad con que se lleve a cabo influirán diversos factores: la relación superficie/volumen (una pared delgada secará más rápidamente que una gruesa), el porcentaje de agua en el sólido y la forma en que se encuentra, la temperatura y humedad de la atmósfera circundante, así como el flujo de la misma, la porosidad del material y las características de su superficie. A medida que se elimina el agua disminuye la distancia entre las partículas y se produce la **contracción**, que puede ser del orden del 2 al 20% en una dimensión. Como la contracción no es igual en todos los puntos de la pieza, sino que depende del diseño de la misma, pueden desarrollarse tensiones que, aunque inobservables, ponen en peligro la integridad de la pieza.

Las temperaturas de secado son cercanas a los 95-98°C pero no superiores, pues si el agua entra en ebullición puede dañarse la pieza. Si el secado es demasiado rápido pueden aparecer fisuras; la velocidad de secado debe determinarse en cada caso y si se colocan en un horno de secado piezas de distinto y dimensiones, la velocidad estará determinada por la necesaria para secar la pieza más grande y de mayor espesor.

Sinterizado

El término sinterizado es de origen metalúrgico y se lo aplica ampliamente a todo proceso que consista en conglomerar un material pulverulento sin alcanzar la temperatura de fusión, eventualmente con el auxilio de sustancias “ligantes”. En sentido restringido, se aplica el término sólo al sinterizado en estado sólido, si bien es el caso menos frecuente se lo aplicará en su sentido más amplio que comprende también el uso de fases líquidas ligantes que luego solidifican.

Sinterizado por liga química

Se trata de procesos llevados a cabo a temperatura ambiente o no muy elevada, mencionándose los siguientes:

- a) Uso de aglomerados químicos
- b) Uso de aglomerados inorgánicos
- c) Ligas fosfáticas
- d) Ligas aluminosas
- e) Liga hidráulica (o “liga cementicia”).

Parámetros que influyen sobre el proceso de sinterizado

El tratamiento térmico principal, habitualmente llamado cocción, es el proceso cerámico fundamental, aplicable a todo tipo de sinterizado. Durante la cocción se producen modificaciones muy importantes en la estructura y en las propiedades del material, dando lugar a los productos cerámicos típicos: duros y con fractura frágil, resistentes al agua y a los productos químicos y de variadas características mecánicas, eléctricas, ópticas y térmicas. El parámetro fundamental en el proceso es la **temperatura de cocción**: el tratamiento térmico principal implica el calentamiento, según un programa preestablecido, de las piezas crudas, seguido de un enfriamiento según otro programa igualmente bien definido. Estos ciclos térmicos deben tener en cuenta no sólo las modificaciones permanentes que se quieren producir en el material para obtener un producto de las características deseadas, sino también las transformaciones temporarias que tienen lugar durante la cocción, fundamentalmente las dilataciones y contracciones que sufren las piezas al calentarse y enfriarse. Si estas no se producen en forma gradual y controlada, provocarán su deformación o la aparición de fisuras y anticipando su rotura en servicio. Para cada material y para cada tipo de pieza deberá determinarse la **curva de cocción** más adecuada, compatible también con la economía del proceso. Otro aspecto a tener en cuenta es el intervalo de cocción, es decir, el intervalo de temperatura entre el inicio del sinterizado y el inicio de la deformación, producido por el ablandamiento del material. Lo ideal es que este intervalo sea lo más amplio posible, para poder fijar dentro del mismo la **temperatura óptima de cocción**

La **capacidad calorífica** y la **conductividad térmica** del material son factores que deben tenerse en cuenta para asegurar que las zonas centrales de la pieza alcancen la temperatura requerida, así como para garantizar el más eficiente transporte de energía entre las piezas y la **atmósfera del horno**, la que requiere un estricto control en cuanto a su composición, temperatura y flujo y también en cuanto a sus posibles reacciones químicas con el material. Para cerámicas no oxídicas es obligado usar atmósferas neutras o reductoras.

Las transformaciones físicoquímicas que se producen durante el tratamiento térmico son fundamentalmente:

- sinterizado de las partículas con incremento de la densidad y eliminación de la porosidad.
- Eliminación de gases: aire, vapor de agua, CO₂, SO₂, etc.
- Transformaciones de fases, con sus correspondientes variaciones de volumen.
- Crecimiento de los cristales.
- Formación de fases vítreas y recristalización parcial o total de las mismas.

Estos fenómenos se producen por un mismo mecanismo básico: la difusión de los elementos estructurales (átomos, moléculas e iones).

El proceso de fusión

La fusión consiste en transformar, mediante un calentamiento adecuado, la mezcla de materias primas en una masa fundida que es un líquido de alta viscosidad. La masa fundida debe poseer baja tendencia a la cristalización (“desvitrificación”) y una viscosidad adecuada para permitir el conformado según los distintos procesos. Considerando, por razones de simplicidad, una mezcla de arena, caliza y carbonato de sodio, estas reacciones pueden esquematizarse según el siguiente cuadro:

$\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$	\longrightarrow	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CO}_2$	(400 – 600°C)
$\text{SiO}_2 + \text{Ca}_2\text{CO}_3$	\longrightarrow	$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CO}_2$	(500 – 600°C)
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCO}_3$	\longrightarrow	$\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2$	(600 – 700°C)
CaCO_3	\longrightarrow	$\text{CaO} + \text{CO}_2$	(990°C)
$\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2$	\longrightarrow	$\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + 2\text{CO}_2$	(960°C)
$\text{CaO} + \text{SiO}_2$	\longrightarrow	$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	(959 – 1.050°C)
$\text{Na}_2\text{O} + \text{SiO}_2$	\longrightarrow	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	(950 – 1.050°C)

Aspectos tecnológicos de la fusión

Los hornos de fusión son de dos tipos:

- a) Hornos discontinuos o de crisoles, en los que el material está inmóvil dentro del crisol en el interior de un horno donde se va variando la temperatura de acuerdo a un ciclo preestablecido.
- c) Hornos continuos o de cuba, en los que el material fluye desde un extremo al otro del horno, pasando a través de zonas de distinta temperatura.

Conformado en caliente

La masa fundida y acondicionada es sometida a una serie de procesos mecánicos que le dan forma mediante deformación plástica. El factor fundamental aquí es la viscosidad del líquido, la que se regula mediante un control estricto de la temperatura. La elección del sistema de conformado en caliente depende de la forma geométrica final del objeto.

Recocido

A diferencia de las cerámicas cristalinas obtenidas por sinterizado, donde el recocido constituye la etapa final del tratamiento térmico, generalmente no separada del mismo, en los productos de vidrio constituye una operación aparte que sigue inmediatamente al conformado en caliente. Se trata con ella de disminuir al mínimo las tensiones permanentes originada en un enfriamiento rápido.

Tratamiento mecánico

Los productos de cerámica policristalina (para la construcción, vajilla, sanitarios, usos eléctricos) no requieren por lo general operaciones mecánicas, pues estas se hacen sobre el material en verde.

Tratamientos térmicos

Aplicación de recubrimientos

Son los más numerosos; uno de los más importantes es el esmaltado, con fines protectivos o decorativos. Lo habitual es aplicar el esmalte (por rociado, atomizado, inmersión, serigrafía, calcomanías u otras técnicas) sobre el objeto ya cocido (“bizcocho”) y volverlo a pasar por otro horno, con un ciclo térmico adecuado como la bicocción (“doble fuego”), para fundir el esmalte y lograr su adhesión y por enfriamiento controlado, su consolidación. Esto se hace tanto con cerámicas policristalinas como con objetos de vidrio.

Los esmaltes son vidrios de óxidos con las composiciones más variadas y con características muy controladas en cuanto a su densidad, índice de refracción, color y opacidad, tensión superficial, viscosidad y coeficiente de dilatación.

Es importante señalar que con el desarrollo de las modernas técnicas de monococción a escala industrial altamente automatizada, el esmaltado deja de ser un “tratamiento posterior” para entrar a formar parte del tratamiento térmico principal, en una única operación.

Tratamientos químicos

Incluyen una gran variedad de procedimientos como recubrimientos con pinturas, satinado y grabado con ácido. Es interesante mencionar aquí el intercambio iónico con sales fundidas o **templado químico**, usado para incrementar la resistencia mecánica de objetos de vidrio.

8 - Aplicaciones funcionales

Es este el campo en que mayor repercusión han tenido los desarrollos de los materiales cerámicos en los últimos tiempos y muy en particular en la microelectrónica y la informática así como en la óptica, en el desarrollo de nuevas fuentes de energía, en la medicina y en otras áreas de punta.

Es habitual en las aplicaciones funcionales distinguir entre:

COMPONENTES ACTIVOS: cumplen una función específica.

COMPONENTES PASIVOS: sirven de soporte a los primeros.

En la práctica es a veces difícil separar un papel del otro, ya que muchos materiales cumplen ambos a la vez. Si bien existe una enorme diversidad de materiales y componentes que dificulta su clasificación, es importante subrayar algunos rasgos comunes a todos los materiales:

- a) Se parte de materias primas de alta pureza, producidas a su vez por una industria química altamente sofisticada que procesa las materias primas minerales para que cumplan especificaciones muy estrictas.
- b) Los procesos de fabricación son cada vez más complejos, en general totalmente automatizados y sometidos a criterios de calidad global cada vez más exigentes. Ello se debe a la marcada influencia de la estructura sobre las propiedades y a que la reproducibilidad de ambas es esencial.

- c) Los volúmenes fabricados son mucho más pequeños que en el caso de los materiales estructurales y si bien aumenta la demanda, van disminuyendo a medida que incrementa la especificidad.
- d) La tendencia a la miniaturización de los componentes continúa siendo muy fuerte y ello crea la necesidad de nuevas tecnologías de proceso.
- e) Es cada vez más difícil la recuperación o el reciclado de los materiales, dado que los componentes incluyen materiales compuestos de todo tipo.

Función eléctrica

Desde los comienzos de la aparición masiva de electricidad, a fines del siglo XIX, los materiales cerámicos dieléctricos se convirtieron en los aisladores por excelencia: junto con productos minerales como la mica, porcelanas y vidrios desarrollados especialmente permitieron el transporte seguro de la corriente eléctrica a lo largo de distancias considerables y dentro de los hogares. En todos estos casos, los materiales cerámicos son típicos componentes pasivos. De aparición más reciente y para aplicaciones más específicas como componentes activos, son las cerámicas en las que se aprovecha alguna propiedad de conducción eléctrica: semiconductores, superconductores, conductores iónicos, electrodos, etc.

A los efectos prácticos, se considera aislante eléctrico a todo material dieléctrico con una resistividad superior a $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ y constante dieléctrica ϵ menor que 12. Estas no son las únicas condiciones que debe cumplir un buen aislador; en corriente alternada y dependiendo de la frecuencia, debe presentar bajas pérdidas dieléctricas y alta resistencia a la ruptura dieléctrica. Además, debe presentar muy buena resistencia mecánica y química.

Función electrónica

El vertiginoso crecimiento de la microelectrónica en los últimos decenios se basó en el desarrollo de materiales de estado sólido, entre los cuales los cerámicos han jugado y juegan un papel fundamental. Se trata aquí de componentes activos, actualmente en pleno desarrollo para las nuevas generaciones de circuitos integrados. Los semiconductores basados en el Si metálico dopado con cantidades pequeñas y dosificadas de P, B y otros elementos y los de última generación como el arseniuro de galio (GaAs) y otros (InP, InSb y GaSb), no se consideran por lo general comprendidos entre los materiales cerámicos; se puede decir que están entre éstos y los metálicos y a veces se los califica como “semimetálicos”.

Función óptica

Los materiales cerámicos y en particular los vidrios, son aplicados desde hace mucho tiempo en sistemas ópticos, pero en los últimos tiempos se están desarrollando dos campos muy importantes: la óptica no lineal y la optoelectrónica.

Lentes de índice de refracción variable: estos materiales son representativos de la óptica no lineal, es decir, donde la luz no se propaga ya en línea recta sino en trayectorias curvas predeterminadas.

Fibras ópticas: el avance espectacular producido por los sistemas basados en fibras ópticas para comunicaciones es probablemente único, habiendo desplazado casi completamente a los cables coaxiales de cobre para las transmisiones entre centrales. Estas fibras se fabrican por diversas tecnologías basadas en CVD (que involucra alguna reacción química en la obtención de monocristales o “chemical vapor deposition”), partiendo de SiCl_4 (g) de alta pureza, al cual se añaden cantidades pequeñas y reguladas de Ge, P, B, etc. y oxidando luego a SiO_2 , la sílice finamente dividida se deposita sobre un tubo de vidrio de sílice por la parte externa o interna del mismo y luego es sinterizada. La “preforma” así obtenida se estira en forma de fibras las cuales se montan en cables. Las aplicaciones más importantes están en las redes de conexiones entre centrales telefónicas y también en los cables submarinos.

Función térmica: materiales cerámicos refractarios

Materiales refractarios convencionales: se define como refractario a todo material, natural o artificial, que posee la propiedad de no deformarse o fundir cuando se lo somete a la acción de temperaturas elevadas en condiciones especificadas de empleo. En cuanto a “temperaturas elevadas” no siempre se ponen límites; algunas normas indican que deben ser superiores a los 1000°C , en tanto que otras fijan límites superiores. Otras, quizás con más amplitud de criterio, establecen que las temperaturas deben especificarse según el uso a que están destinados.

En los últimos tiempos los refractarios han experimentado enormes transformaciones que los han llevado a ser materiales estratégicos para industrias como la siderúrgica (que consume más del 60% de todos los refractarios), la del cemento, las de la cerámica y el vidrio, la petroquímica, los incineradores de todo tipo y otras. Su calidad y duración han mejorado de tal manera que se ha dicho que es una industria que conspira contra sí misma, pues cada vez se usan menos kg de refractarios por tonelada de acero producido. Las transformaciones en los procesos siderúrgicos, por otra parte, como la desaparición de los procesos Siemens-Martin y otros y la difusión de los de colada continua han producido un gran cambio. Existe una gran variedad de composiciones y formas de presentación de los refractarios y son numerosas las normas al respecto.

A esta lista deben agregarse las **fibras cerámicas** que han tenido un rápido desarrollo dada la facilidad de su uso para reparaciones de hornos y aún para la construcción de los mismos. Tienen un gran poder aislante y para su aplicación se las aglomera con algún hormigón refractario adecuado. En cuanto a su refractariedad existen diversos tipos, desde las constituidas por aluminosilicatos para bajas temperaturas hasta las de alta alúmina para temperaturas de hasta 1600°C . Por su método de fabricación (fusión y enfriamiento rápido

durante el fibrado), las fibras cerámicas están constituidas en su mayor parte por material vítreo.

Los procesos de fabricación de los materiales refractarios parten de materias primas muy puras y con especificaciones muy exigentes de calidad, en especial en lo que respecta a la presencia de impurezas que puedan formar eutécticos de bajo punto de fusión. El conformado y el sinterizado siguen los lineamientos de la tecnología cerámica tradicional, pudiendo alcanzar la cocción a los 1700-1800°C en algunos casos.

Los refractarios básicos, constituidos fundamentalmente por óxido de magnesio (magnesia) y otros agregados, se impregnan con alquitrán para impedir su corrosión por el agua. Un tipo que ha adquirido últimamente gran desarrollo en las cucharas de colada de la industria siderúrgica son los refractarios de magnesia-carbón, en los cuales el carbón cumple con funciones protectoras del MgO y crea una atmósfera reductora. Esto último complica el tratamiento termodinámico de este material, ya que el C se quema con el O₂ para dar CO y CO₂, por lo que no puede tratarse como un sistema condensado sino que hay que tener en cuenta la presión parcial de estos gases.

Lo que es importante señalar es que los refractarios sufren corrosión durante su uso, que éste **comportamiento en servicio** debe ser seguido y estudiado y que deben efectuarse **estudios post-mortem** para establecer las causas de sus fallas.

Función nuclear

Elementos combustibles: el funcionamiento de los reactores nucleares para producir electricidad se ha hecho posible gracias al desarrollo de los elementos combustibles basados en el óxido de uranio (UO₂). Este óxido tiene una estructura de fluorita, cuya celda unitaria está basada en el empaquetamiento cúbico centrado en las caras de los cationes, lo que crea un hueco en el centro de la celda. Ello facilita la ubicación en dichos huecos de los átomos de los productos de fisión sin que la estructura se distorsione mucho. Luego de los tratamientos de purificación y eventualmente de enriquecimiento, el polvo de UO₂ se sinteriza por liga cerámica a altas temperaturas en forma de “pastillas”.

Materiales para inmovilización de residuos radiactivos

A medida que transcurre el tiempo, se van acumulando en el mundo cantidades cada vez más importantes de residuos radiactivos provenientes de centrales nucleares, de reactores experimentales, de la fabricación de radioisótopos y fundamentalmente de la fabricación de armas nucleares. El caso más crítico es el de los residuos de alta actividad que contienen actínidos. Se han propuesto numerosas soluciones a este problema y por el momento la más adecuada es la de su inmovilización por inclusión en un vidrio.

El sistema de inmovilización por vitrificación consiste en incorporar los residuos en una matriz vítrea, disminuyendo así al mínimo su movilidad, es decir la posibilidad de su migración al medio ambiente, durante períodos extremadamente prolongados (cientos a miles de años). Los residuos solidificados se incorporan a una mezcla vitrificable y se funden formando un vidrio; en esta operación debe controlarse estrictamente la posible volatilización de nucleidos radiactivos.

9 - La cerámica como material alternativo

Entre los nuevos materiales estructurales, a los cerámicos le corresponde un lugar muy importante debido a la amplia gama de propiedades físicas y químicas que presentan. Muchos cerámicos no sufren los efectos de la oxidación, otros son muy estables durante su comportamiento a altas temperaturas.

Por lo que respecta a los materiales cerámicos más extendidos (óxido de aluminio, óxido de magnesio, óxido de torio, etc.), su estabilidad ante procesos térmicos con altas temperaturas supera a los aceros y a la mayoría de las aleaciones metálicas. El módulo elástico en estos cerámicos es de un orden de magnitud superior a los metales.

El coeficiente de dilatación en los materiales cerámicos puede variar ampliamente de valores negativos a positivos. Así también se encuentra una amplia variedad de propiedades eléctricas, pasando de los superconductores a los superaisladores.

La perspectiva de los cerámicos como material de futuro está determinada por muchos factores, entre los cuales se pueden mencionar los siguientes:

1.- El material cerámico se caracteriza por su amplia gama de propiedades y su polifuncionalidad en comparación a otros grupos de materiales (metales y polímeros). Entre la gran variedad de cerámicos siempre se puede encontrar uno que sustituya con éxito a un metal o polímero dado, mientras que lo contrario no siempre es posible. La polifuncionalidad de los cerámicos se puede ilustrar con el óxido de aluminio (Al_2O_3), que gracias a sus propiedades térmicas y químicas sirve para la fabricación de piezas de motores de combustión interna, parte de motores de turbinas de alta temperatura, crisoles, recubrimientos resistentes a los ácidos de los reactores químicos y posee también propiedades bioprotectoras, mecánicas, ópticas, eléctricas, etc.

2.- La cualidad más importante en los cerámicos es que dispone de una materia prima muy accesible, incluso para aquellos cerámicos sin oxígeno como los carburos y nitruros de silicio, circonio y aluminio. Se están utilizando con éxito, como alternativa en la fabricación de herramientas de corte, el sialón (solución sólida de: $Si_3N_4 - Al_2O_3 - AlN - SiO_2$), cuyas materias primas se encuentran en abundancia.

3.- La tecnología de fabricación de las nuevas cerámicas requieren menor volumen energético que la alternativa que presentan los materiales metálicos.

4.- La fabricación de cerámicos, por regla general, no contamina el medio ambiente en la misma medida que lo hace cualquier industria metalúrgica. Además, los materiales cerámicos permiten adoptar distintas soluciones tecnológicas para su fabricación, con distintos grados de peligrosidad en la contaminación del medio ambiente.

5.- Los materiales cerámicos, en comparación con los metales, poseen una resistencia a la corrosión más elevada y una mayor estabilidad ante efectos radiactivos.

6.- Los materiales cerámicos poseen una mayor compatibilidad biológica que los metales y polímeros, característica que permite su utilización en la bioingeniería.

7.- Los cerámicos además de presentarse puros permiten aleaciones con metales, dando lugar a los denominados cermets.

10 - Refractarios

Uso e importancia de los refractarios

Los materiales refractarios constituyen un conjunto de productos indispensables para toda actividad industrial en las que se dan condiciones de operación severas (ataque químico, tensiones mecánicas, etc.) y en las que, casi siempre, se requiera la utilización de temperaturas elevadas



Refractarios industriales



Definición

Podemos decir que los refractarios son materiales capaces de resistir temperaturas elevadas conservando al mismo tiempo buenas propiedades operativas frente a las sollicitaciones presentes en hornos y reactores industriales. A partir de esta definición de refractarios se puede dar una definición tecnológica como sigue:

“Todo material capaz de soportar , a temperaturas elevadas, las condiciones del medio en que esta inmerso, durante un periodo de tiempo económicamente rentable, sin deterioro excesivo de sus propiedades físico – químicas.”

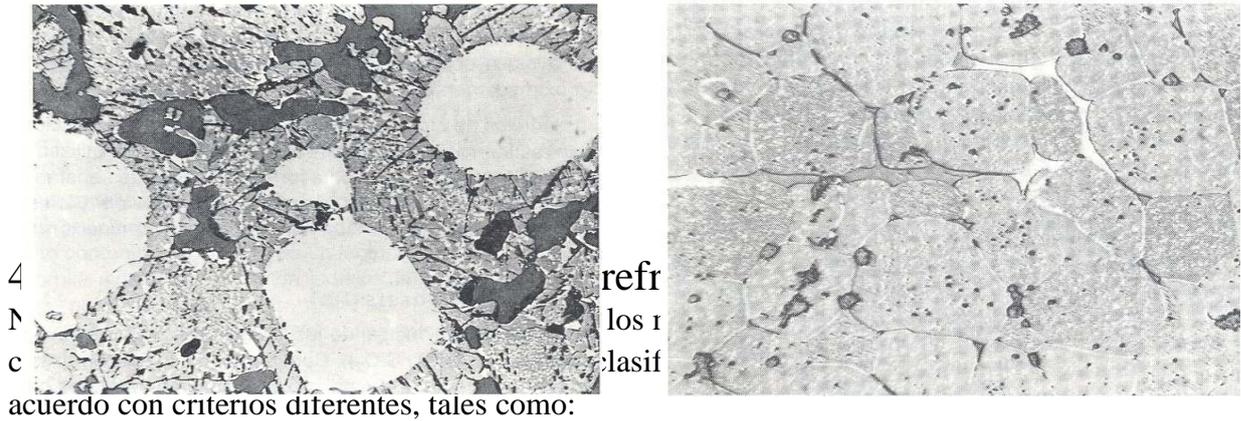
Condiciones que deben soportar los materiales refractarios

Solicitaciones		
Térmicas	Mecánicas	Químicas
Cambios bruscos de temperatura (choque térmico)	Compresión, flexión y tracción	Escorias
Cambios bruscos de temperatura (choque térmico)	Vibración	Productos fundidos
	Abrasión, erosión e impacto	Gases y vapores
	Presión	Ácidos

Características estructurales de los materiales refractarios

Los materiales refractarios son materiales polifásicos y heterogéneos, tanto desde el punto de vista de su composición química como de su estructura física. Así estructuralmente los materiales refractarios conformados presentan tres fases perfectamente definidas:

- Constituyente disperso, generalmente formado por óxidos simples o compuestos.
- Constituyente matriz, generalmente formado por materiales complejos de naturaleza cristalina o vítrea.
- Porosidad (Macro y microporosidad)



acuerdo con criterios diferentes, tales como:

- Composición química.
- Propiedades ácido – base (carácter químico).
- Forma o presentación. Atendiendo a las características físicas del producto acabado.
- Porosidad de los productos conformados (finalidad).
- Proceso de fabricación
- Uso

Clasificación según la composición química

Esta clasificación está basada en el contenido del compuesto principal:

- Refractarios de sílice, semi-sílice, sílico-aluminosos.
- Refractarios aluminosos, de alto contenido de alúmina, de muy alto contenido de alúmina.
- Refractarios de magnesia, forsterita, dolomía, magnesia-cromo, cromo-magnesia.
- Refractarios de cromita
- Refractarios especiales

Clasificación de acuerdo a sus propiedades ácido – base

Según este criterio los materiales refractarios se clasifican en:

- Refractarios ácidos: Refractarios de sílice, de semi-sílice, silico-aluminosos, de carburo de silicio, de circonia y de silicato de circonio.
- Refractarios básicos: Refractarios de magnesia, de dolomía sinterizada, magnesia – cromo y de forsterita .
- Refractarios neutros: Refractarios de carbono, de cromita y de cromo - magnesia.
- Refractarios anfóteros: Refractarios de alta y muy alta alúmina.

Clasificación basada en las características físicas del producto terminado

Según este criterio los materiales refractarios se clasifican en:

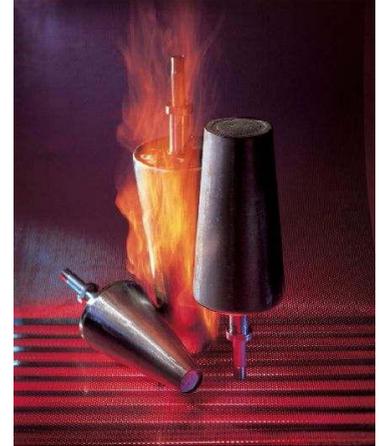
Materiales conformados, que son los que tienen una forma geométrica definida, por ejemplo: Ladrillos normales y en cuña, bloques, formas especiales, etc. Ellos están listos para ser instalados



Materiales no conformados: Masas plásticas, masas para apisonar, hormigones refractarios, morteros refractarios, masas proyectables neumáticamente, etc. Obtienen su forma final en el lugar de construcción por colado, vibración, gunitado, etc.



Productos funcionales (preformados): son materiales conformados y se corresponden con las partes que se cambian más a menudo en los hornos y que realizan una función específica durante el proceso. Están sujetos a solicitaciones mucho más agresivas (Tensiones más elevadas, etc), que los situados en otras partes de los hornos. Por ejemplo, cierres de corredera, buzas, tapones porosos, etc.



los materiales refractarios en forma de materiales fibrosos (fibras cerámicas)



Otras clasificaciones

Porosidad del producto conformado

- Refractarios de alta densidad: Se consideran refractarios densos aquellos materiales cuya refractariedad sea igual o superior a los 1500 °C y el valor de la porosidad total sea inferior al 39 % en volumen.
- Refractarios aislantes: Su porosidad total es igual o superior al 45 % en volumen

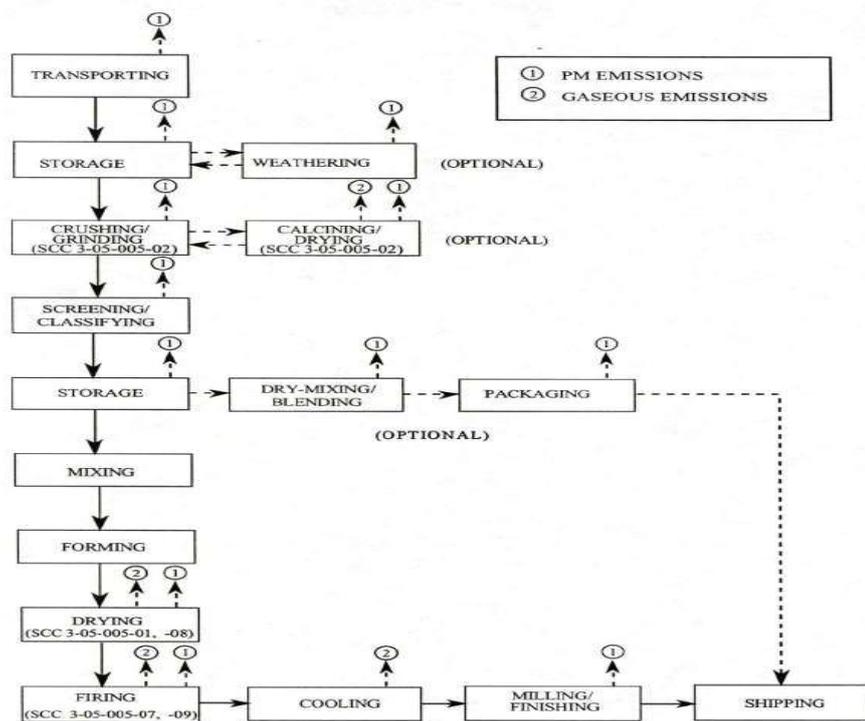
Proceso de fabricación

- Refractarios convencionales: ladrillos, preformados etc.
- Refractarios especiales: mullita y alúminas electrofundidas

Aplicaciones

- Refractarios para la industria siderúrgica.
- Refractarios para la industria cementera
- Refractarios para la industria de la cal
- Refractarios para la industria del vidrio
- Refractarios para la industria petroquímica

Diagrama de flujo del proceso de fabricación de los materiales refractarios



Propiedades de los materiales refractarios

Propiedades físicas y químicas

Densidad, porosidad

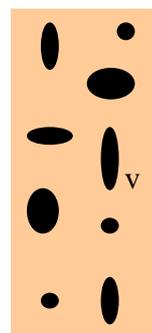
$$V \text{ (cm}^3\text{)} - v = V_E \text{ (cm}^3\text{)}$$

$$\text{Densidad aparente} = M/V \text{ (gr/cm}^3\text{)}$$

$$\text{Densidad específica} = M/V_E \text{ (gr/cm}^3\text{)}$$

$$\text{Porosidad aparente} = v/V \times 100 \text{ (\%)}$$

$$\text{Porosidad Total} = DE - DA/DE \times 100 \text{ (\%)}$$



M (gr)

La porosidad influye en:

- Las propiedades mecánicas
- Propiedades térmicas (aislación del calor)
- Interacción con gases y líquidos durante el uso a altas temperaturas

Determinación de la porosidad: Por ebullición en agua (IRAM 12510)

Resistencia a las sollicitaciones físicas

- Resistencia a la compresión (CCS). IRAM 12510
- Resistencia a la flexión (MOR). IRAM 12511
- Resistencia a la abrasión (índice de abrasión)

Refractariedad

Indica la temperatura a la cual el material se deforma por ablandamiento, a medida que se incrementa la temperatura

Depende de

- El efecto de la composición
- El efecto de la velocidad de calentamiento
- Efecto de la microestructura



Rango de fusión → Formación de fase líquida

Punto de fusión → Mmateriales puros

Punto de reblandecimiento → Materiales complejos o impuros

Determinación de la refractariedad

- Por comparación con los conos pirométricos
- Mediante pirómetros ópticos

Resistencia al choque térmico

- Los Refractarios son materiales frágiles que no soportan los cambios térmicos como lo hacen algunos metales. Si las tensiones que se generan superan la resistencia del material, este se parte generando grietas progresivas hasta llegar a la rotura.
- Determinación de la Resistencia al choque térmico. Por relación de módulos de rotura a la flexión (IRAM 12616)



Resistencia a las escorias

La resistencia al ataque por fundidos, especialmente las escorias siderúrgicas, resulta imprescindible tanto como criterio de aceptación y rechazo de productos refractarios, como herramienta en la investigación de mecanismos de ataque previa a la formulación de nuevos materiales o a la reformulación de los existentes de acuerdo con las nuevas exigencias de los procesos industriales



Las propiedades de los refractarios pueden ser cuantificadas por medio de ensayos, obteniéndose valores que califican al refractario dentro de su especie. Estos valores son también datos técnicos del producto y califican al producto dentro de su especie.

Principales ensayos

- Análisis químicos
- Porosidad
- Absorción de agua
- Permeabilidad
- Módulo de rotura por flexión
- Módulo de rotura por compresión.
- Creep
- Cono pirométrico
- Conductividad térmica
- Dilatometría
- Shock térmico
- Variación lineal permanente

