

ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LOS MATERIALES

Los objetivos de la presente unidad son que el alumno:

- Aplique los principios básicos de la química en la comprensión de las propiedades de los materiales sólidos.
- Comprenda que las propiedades de las sustancias dependen en gran medida del tipo de enlace químico que exista entre sus átomos.
- Explique la combinación entre enlace químico de corto y largo alcance.
- Defina las propiedades mecánicas de los materiales.
- Identifique las propiedades generales de los materiales que contienen cristales metálicos, cristales covalentes y cristales mixtos.

Introducción a la teoría del enlace químico en sólidos

El enlace químico que une a dos átomos (corto alcance) depende del tipo de elementos enlazados y el número de electrones de valencia disponibles. Cuando hay electrones extra, en número suficiente para unir a más átomos, ese mismo tipo de enlace se extiende hacia otros átomos vecinos y puede alcanzar a los que se encuentren más alejados (largo alcance).

El tipo de enlace que mantiene unidos a los átomos, iones o moléculas de una sustancia determina las propiedades que la caracterizan; entre éstas se destaca el estado de agregación a condiciones normales de temperatura y presión. La mayoría de las sustancias pueden existir en cualquiera de los tres estados de la materia (sólido, líquido y gaseoso), dependiendo de la posibilidad de mantener unidas sus partículas; mediante la aplicación de suficiente energía es posible romper sus enlaces primarios, aunque las fuerzas de interacción molecular pequeñas requieren de muy poca energía.

Tipos de enlace y tipos de sólidos

Las sustancias cuyas partículas se encuentran enlazadas mediante enlaces primarios: covalentes, iónicos, metálicos o una combinación de ellos, son sólidos a temperatura ambiente debido a que se requiere gran cantidad de energía para romper dichos enlaces y mantener separadas sus partículas. Como consecuencia de lo anterior, para obtener los correspondientes líquidos o gases de esos materiales, será necesario calentarlos a temperaturas más altas que la del ambiente.

Una característica importante de estos materiales es que no están formados por partículas finitas, sino que todo el conjunto de átomos conforma una sola molécula, misma que se representa químicamente con la mínima relación de todos los átomos que las constituyen. Así, por ejemplo, el diamante (figura 5.1), formado solamente por átomos de carbono unidos mediante enlaces covalentes, se representa como C; el cloruro de sodio, sustancia iónica formada por iones de sodio y de cloro en una relación 1:1 (figura 5.2), se representa como NaCl; el cuarzo se representa como SiO_2 porque está constituido por un átomo de silicio por cada dos átomos de oxígeno y los materiales metálicos puros, formados por sólo un tipo de átomo, como el cobre (figura 5.3), se representa mediante su símbolo químico correspondiente, en este caso como Cu. Todos y cada uno de los átomos que constituyen estos materiales, se encuentran unidos mediante enlaces primarios, tanto a corto como a largo alcance.

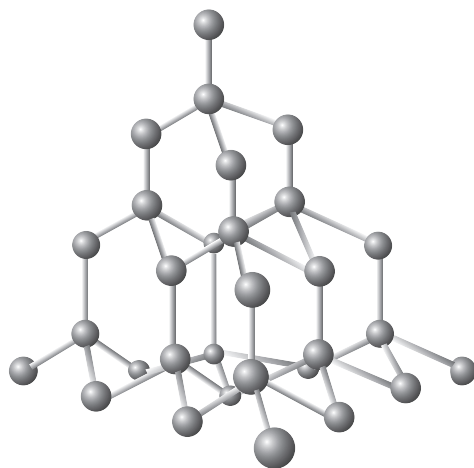


Figura 5.1
Estructura del diamante. Formado por un conjunto indeterminado de átomos. Las esferas representan átomos de carbono.

La combinación de elementos y el tipo de enlace que los une determina las características físicas y químicas que poseerá el material, como su estado físico, resistencia a factores externos de presión y temperatura, a agentes químicos, a la presencia de oxígeno, de humedad y de radiación.

La correspondencia entre la composición, el tipo de enlace químico y la estructura de un material determina las características y propiedades que poseerá para desempeñar una función específica, así como el tipo de procesamiento o maquinado mediante el cual se puede obtener un producto particular. Dicha combinación (composición-enlace-estructura-propiedades) determina que los materiales sean especialmente útiles o únicos para desempeñar tareas específicas, tal como se detalla en el siguiente cuadro:



En la composición de un material pueden intervenir átomos, iones o moléculas finitas. Los átomos pueden ser metálicos, no metálicos o una combinación de ellos; los iones, aniones y cationes pueden estar constituidos por sólo un elemento o por una combinación de metales y no metales.

La tabla 5.1 detalla la relación que existe entre los distintos tipos de enlaces, las posibles estructuras y algunas propiedades para distintos tipos de materiales.

| Composición | Estructura | Enlace | | Material | Ejemplo |
|---------------------------------|---------------------|--------------------|-----------------------|-------------------|--|
| | | Corto alcance | Largo alcance | | |
| Átomos no-metálicos | Cristalina | Covalente | Covalente | Cristal covalente | C _{diamante} |
| Átomos metálicos | Cristalina | Metálico | Metálico | Cristal metálico | Fe, Cu, Au, Al |
| Iones metálicos y no-metálicos | Cristalina | Iónico | Iónico | Cristal iónico | NaCl, KI, NaF |
| Átomos metálicos y no-metálicos | Cristalina o amorfa | Iónico y covalente | Iónico y covalente | Mixto | SiO ₂ , cerámicos, zeolitas |
| Moléculas | Cristalina o amorfa | Covalente | Interacciones débiles | Molecular | CH ₄ , HCl, Cl ₂ , aceites |

Tabla 5.1
Relación entre la composición, el tipo de enlace, las posibles estructuras y algunas propiedades para distintos tipos de materiales.

Como se mencionó previamente, la estructura de cada material depende de la organización, ordenada o desordenada, de las partículas que lo conforman, sean éstas átomos, iones o moléculas. El acomodo regular, ordenado y repetido en tres dimensiones conduce a la formación de estructuras conocidas como **criscales**, en los que es posible distinguir un patrón geométrico básico (celda unitaria), que se repite de manera tridimensional.

Cada sustancia cristaliza siempre en una misma forma, o en un número limitado de formas diferentes pero específicas para ese material, de tal manera que mediante el examen geométrico de un cristal es posible conocer la identidad de dicho material.

Los cristales naturales tuvieron su origen en el magma que se formó a altas temperaturas y que al enfriarse lentamente permitió que las partículas de cada material se acomodaran y formaran un arreglo ordenado.

Algunos cristales se pueden obtener de manera artificial, para ello, se parte del estado líquido (alta temperatura) y se disminuye gradualmente su temperatura hasta que se solidifican. Los metales y algunas aleaciones cristalizan por este método; hay sustancias que cristalizan directamente del estado gaseoso, sin pasar por el estado líquido, como el yodo y el naftaleno.

Otro método consiste en preparar una solución sobresaturada de las sustancias solubles en agua o en disolventes poco volátiles. La mayoría de las soluciones sobresaturadas se preparan

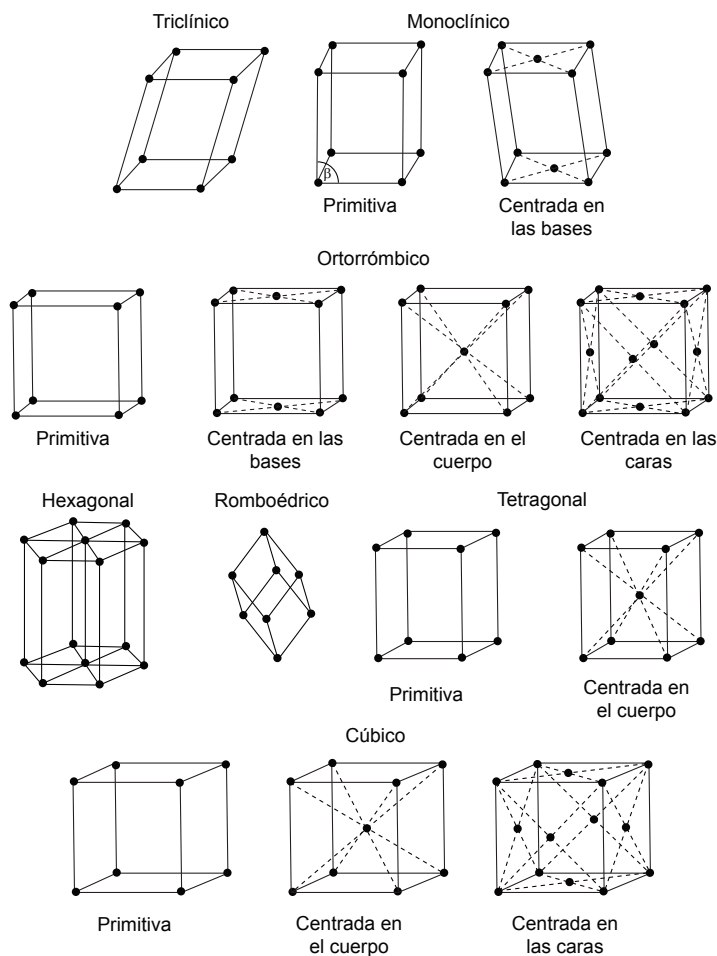
aumentando la temperatura de la solución, así aumenta su límite de solubilidad, después se deja enfriar lentamente hasta que los cristales del soluto se precipitan y adquieren la estructura cristalina característica de la sustancia en cuestión. Con esta técnica es posible obtener cristales más grandes mediante el “crecimiento” de los cristales pequeños. Los cristales de las sustancias iónicas y moleculares polares se obtienen artificialmente por este método.

Un gran número de sustancias naturales presentan cristales relativamente grandes y visibles al ojo humano, como la sal de mar, el azúcar, los cuarzos y las piedras preciosas que se usan en joyería; pero existen también otras sustancias cuyos cristales no son visibles (a simple vista), como algunas arcillas. Es posible obtener cristales pequeños a partir de cristales grandes mediante una molienda adecuada.

La cristalización se produce isotérmicamente con su respectiva pérdida de energía. El estado cristalino es considerado como el único estado realmente sólido; en él los átomos, iones o moléculas que forman la sustancia, ocupan posiciones definidas en relación con sus átomos, iones o moléculas vecinas, esto es, no presentan movimiento de translación, sólo vibran desde sus posiciones fijas. A esta distribución geométrica ordenada se le denomina **red cristalina** y a la mínima relación geométrica entre las partículas que la forman se le conoce como **celda unitaria**, ésta corresponde al poliedro fundamental que identifica a cada uno de los **sistemas cristalinos**.

Las redes de Bravais son las 14 modificaciones que se pueden identificar en los poliedros fundamentales de los sistemas cristalinos; resultan de las distintas posibilidades de distribución o acomodo de las partículas (átomos, iones o moléculas) dentro del poliedro fundamental, éstas son: primitiva (**P**), centrada en el cuerpo (**I**), centrada en las caras (**F**) y centrada en las bases (**B**). La figura 5.5 muestra las 14 redes de Bravais y su distribución en cada uno de los sistemas cristalinos.

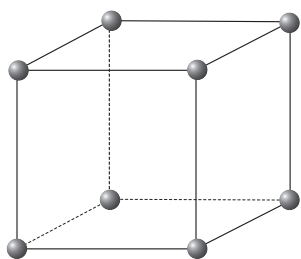
Figura 5.5
Las 14 redes de Bravais y su distribución en cada uno de los sistemas cristalinos.



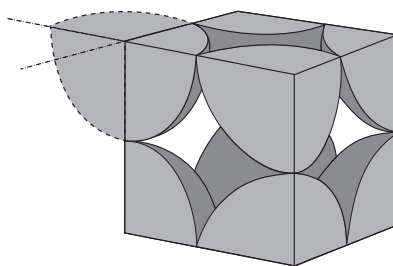
Al sistema cristalino cúbico, lo caracterizan tres distintas redes de Bravais o celdas unitarias: primitiva (**P**), centrada en el cuerpo (**I**) y centrada en las caras (**F**), que a manera de ejemplo se describen a continuación:

- **Celda unitaria cúbica primitiva (cP)**

Es el arreglo de puntos (átomos, iones o moléculas) que ocupan los sitios de la red, equivalentes únicamente a los ocho vértices del cubo. Cada vértice es compartido al mismo tiempo por ocho cubos más, que son los que lo rodean y están en contacto directo con él; esto indica que cada vértice, dentro del cuerpo geométrico, contiene solamente un octavo de partícula. En la figura 5.6 se detalla en a) la estructura abierta, que delimita al poliedro fundamental y sus vértices marcados con puntos oscuros, y en b) se muestra la estructura cerrada que describe el empaquetamiento de esferas y la fracción de un octavo de punto en cada vértice.



a) En la estructura abierta se destaca la forma del poliedro fundamental.



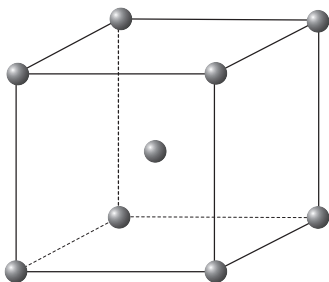
b) En la estructura cerrada se destaca el empaquetamiento.

Figura 5.6

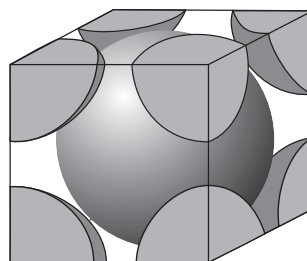
Celda unitaria cúbica primitiva, en la que los puntos ocupados están situados únicamente en los vértices del cubo (cP).

- **Celda unitaria cúbica centrada en el cuerpo (cI)**

Esta celda contiene, además de los puntos situados en cada uno de sus ocho vértices, otro más en el centro del cuerpo. Los ocho vértices se comparten con otros ocho cubos que lo rodean, pero la partícula del centro no se comparte con ningún otro cubo, así que está completamente dentro del mismo. En la figura 5.7 se muestran las estructuras abierta y cerrada para esta celda unitaria.



a) Estructura abierta.



b) Estructura cerrada.

Figura 5.7

Celda unitaria cúbica centrada en el cuerpo (cI). a) Estructura abierta, que destaca el poliedro fundamental y b) estructura cerrada, que muestra la fracción de un octavo en cada vértice, y la partícula completa dentro del cubo. Todos los puntos son del mismo tamaño.

Ejemplo

Calcula el número de átomos que están contenidos en una sola celda unitaria cúbica centrada en el cuerpo.

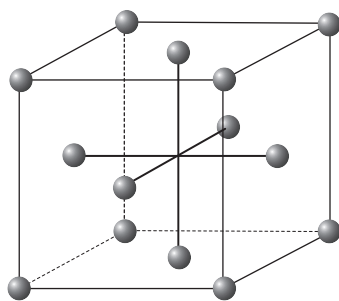
Como se observa en la estructura cerrada de la figura 5.7, cada vértice contiene 1/8 de átomo y en el centro del cubo hay un átomo completo, es decir: $1/8 \text{ átomo/vértice} \times 8 \text{ vértices} + 1 \text{ átomo en el centro} = 1/8 \times 8 + 1 = 2 \text{ átomos}$.

• **Celda unitaria cúbica centrada en las caras (cF)**

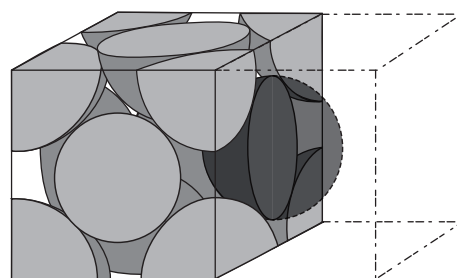
Esta celda contiene la mitad de un punto en el centro de cada una de sus seis caras, ya que cada cara está en contacto con otro cubo adyacente y la partícula se comparte por igual entre los dos. El centro del cuerpo no está ocupado, pero los ocho vértices sí contienen las fracciones de un octavo de punto. La figura 5.8 describe esta celda.

Figura 5.8

Celda unitaria cúbica centrada en las caras (cF). a) Estructura abierta, que destaca el poliedro fundamental y b) estructura cerrada, que destaca el empaquetamiento y la fracción de puntos dentro del cubo. Los puntos ocupados están situados en los ocho vértices y en los centros de las seis caras del cubo.



a) Estructura abierta.



b) Estructura cerrada.

Ejercicio 1

1. Investiga las temperaturas de fusión de los materiales listados a continuación, indica la forma de representarlos químicamente e identifica el tipo de enlace que poseen, tanto a corto, como a largo alcance. Resalta el compuesto de más alto punto de fusión y explica por qué es el más alto entre ellos.

| Material | Representación química | Tipo de enlace | | Temperatura de fusión °C |
|--------------------|------------------------|----------------|-------|--------------------------|
| | | Corto | Largo | |
| Carbono (diamante) | | | | |
| Oro | | | | |
| Cloruro de potasio | | | | |
| Agua | | | | |
| Nitrógeno | | | | |

2. Una pieza de cobre metálico se representa como Cu, mientras que un cristal de cloruro de cobre (II) se representa como CuCl₂. Explica en cada caso:
 - a) ¿Por qué se utilizan formas diferentes para representar a esos dos materiales?
 - b) El tipo de enlace que los caracteriza.
 - c) El tipo de partículas de cobre (átomos, iones o moléculas) que se encuentran enlazadas en cada material.
3. ¿Es posible que una sustancia iónica pueda conducir la electricidad? Si tu respuesta es afirmativa indica en qué condiciones puede hacerlo.

4. Si la celda unitaria cúbica primitiva contiene solamente un octavo de átomo en cada vértice, calcula el número de átomos que están contenidos en una sola celda unitaria.
5. Explica las diferencias estructurales entre una sustancia cristalina como el LiCl y una formada por moléculas como CO₂.
6. ¿Qué son las redes de Bravais y para qué se emplean?
7. Describe cada una de las celdas unitarias del sistema cristalino cúbico.

Cristales metálicos

Desde el punto de vista estructural, podemos afirmar que los cristales metálicos se consideran sencillos ya que todas las posiciones reticulares están ocupadas por átomos iguales, rodeados de una nube de electrones deslocalizados que se mueven por todo el metal. Las estructuras más comunes en este tipo de cristales son: hexagonal de empaquetamiento compacto, cúbica centrada en las caras y cúbica centrada en el cuerpo, siendo esta característica estructural la causante de que la densidad de los metales sea elevada; la presencia de los electrones deslocalizados explica su facilidad de conducción del calor y de la corriente eléctrica.

Teoría de bandas de conductividad: metales, semiconductores y aislantes

Modelo de bandas

Un metal en el estado sólido presenta el mismo tipo de enlace (metálico) a corto y largo alcance, ya que la nube de electrones de valencia que mantiene a los núcleos atómicos unidos, se extiende alrededor de todo el bloque metálico.

Los electrones de valencia funcionan como electrones de conducción, ya que tienen libertad de movimiento. La interacción de los electrones de valencia de los átomos metálicos que se extienden por todo el metal, presentan valores de energía muy semejantes entre sí, esto da como consecuencia que se formen regiones definidas denominadas bandas de energía. La figura 5.9 describe este modelo.

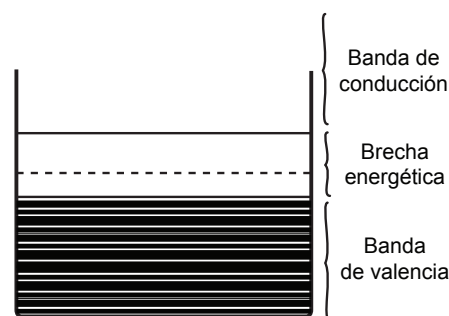
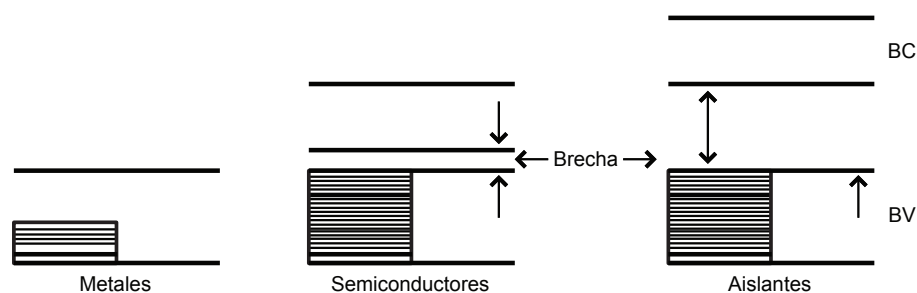


Figura 5.9
Modelo de bandas de energía para un metal.

El esquema representa el modelo de bandas para un elemento, en el que los electrones, del conjunto infinito de átomos que lo forman, pueden moverse dentro de tres regiones más o menos delimitadas:

- Banda de valencia (BV).** Esta zona, para el caso de los metales, contiene a los electrones de valencia; un electrón en el caso de los metales alcalinos, dos electrones en los alcalinotérreos, y uno, dos o más, para los de transición. Estos son los electrones “libres” que ocupan la capa de valencia.
- Banda de conducción (BC).** Es la zona que permite que los electrones se muevan libremente para conducir la electricidad y que en los metales generalmente se traslapa con la banda de valencia.
- Banda prohibida o brecha energética.** Es la zona que separa las bandas de valencia y la de conducción, en ella los electrones no pueden moverse. Para que un material pueda conducir la electricidad, sus electrones deben saltar desde la banda de valencia, rebasar la brecha prohibida y moverse libremente en la banda de conducción. En los metales, las bandas de valencia y de conducción generalmente son la misma o se traslapan, de ahí que sean buenos conductores. Los aislantes se caracterizan por poseer bandas prohibidas muy amplias y sus electrones no las pueden brincar porque se requiere una gran cantidad de energía para lograrlo. Los materiales semiconductores presentan bandas prohibidas con valores de energía intermedios entre los aislantes y los metales. La figura 5.10 representa la comparación entre estos tipos de materiales.

Figura 5.10
Comparación del tamaño de las brechas energéticas o bandas prohibidas que presentan los metales, semiconductores y aislantes.



Empaquetamiento compacto de los metales

Una forma de visualizar físicamente la estructura de las sustancias cristalinas es mediante la construcción de modelos tridimensionales que representen el “empaquetamiento” de los átomos o de los iones mediante esferas rígidas. Dichas esferas se acomodan simulando los enlaces químicos, tanto a corto como a largo alcance, cuando los materiales se componen de dos o más elementos diferentes se cuida la relación de tamaños entre los átomos.

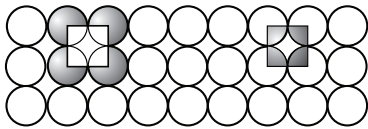
A continuación se describe una forma de obtener y visualizar los empaquetamientos compactos que adoptan la mayoría de los metales. Como el enlace químico es el mismo tanto a corto como a largo alcance y todos sus átomos son del mismo tamaño, se utilizarán esferas de igual tamaño para formar varios planos bidimensionales que se apilan unos sobre otros hasta obtener empaquetamientos tridimensionales, en los que se podrán apreciar los poliedros fundamentales, o celdas unitarias, del sistema cristalino correspondiente.

Existen diversas formas de unir las esferas rígidas para formar los planos bidimensionales y también diferentes maneras de superponer los planos de esferas para obtener el empaquetamiento cristalino tridimensional. Esta variación en el empaquetamiento es la que determina las diferencias estructurales que existen entre los sistemas cristalinos. En cada celda unitaria se pueden apreciar, además de las características geométricas y los elementos de simetría del sistema cristalino, el número de partículas por celda, los números de coordinación entre partículas adyacentes y otras propiedades físicas y mecánicas del material.

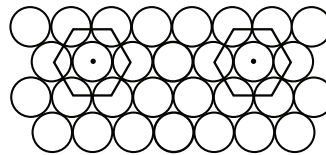
Plano de esferas

Considerando el empaquetamiento de átomos iguales, es decir, de esferas compactas de igual tamaño, como sucede con los metales, se presentan dos posibilidades de acomodo para obtener un plano:

- Cuando las hileras de átomos se colocan en posiciones equivalentes, esto es, que las esferas de la segunda hilera se alinean exactamente con las esferas de la primera hilera, resulta un acomodo del tipo plano cuadrado, que se identifica al unir los centros de cuatro esferas contiguas, como lo muestra la sección (a) de la figura 5.11. Se observa que este acomodo deja mucho espacio vacío entre las cuatro esferas, así que el empaquetamiento no es eficiente y se dice que es un empaquetamiento abierto.
- Cuando las hileras de esferas se acomodan en posiciones alternas, es decir, que las esferas de la segunda hilera se acomodan en el hueco que dejan dos esferas contiguas de la primera hilera y así sucesivamente hasta obtener un plano, en el que se obtiene un acomodo del tipo hexagonal, que se distingue cuando se unen los centros de seis esferas que rodeen a otra elegida al azar. Este acomodo hexagonal se muestra en la sección (b) de la figura 5.11.



a) Empaquetamiento plano cuadrado.



b) Empaquetamiento plano hexagonal.

Figura 5.11.
Empaquetamiento de esferas de igual tamaño para formar los planos
a) Cuadrado.
b) Hexagonal.

Comparando los dos planos, el cuadrado en (a) y el hexagonal en (b), se observa que el primero deja más espacio vacío que el segundo, así que, el empaquetamiento formado por el plano hexagonal es más eficiente o compacto que el construido por el plano cuadrado.

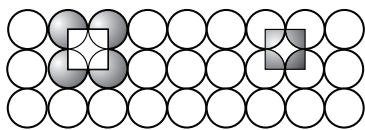
Cuerpo tridimensional

Para tener el cuerpo tridimensional es necesario apilar varios planos de esferas, ya sean planos cuadrados o hexagonales. Existen diferentes posibilidades de apilamiento, lo que produce distintos tipos de cuerpos geométricos o celdas unitarias:

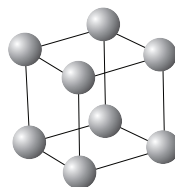
Cubo sencillo

- Colocando dos capas sucesivas de planos de esferas del tipo plano cuadrado superpuestas exactamente en posiciones equivalentes (cada esfera del segundo plano encima de las esferas del primero), se obtiene un cubo sencillo, que es el poliedro fundamental del sistema cúbico. En la figura 5.12 se muestra este cuerpo geométrico.

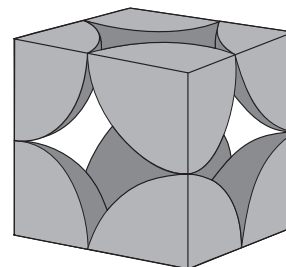
Figura 5.12
Superposición de dos planos cuadrados para formar un cubo sencillo, el poliedro fundamental del sistema cúbico.



Un plano cuadrado
(vista por arriba).



Dos planos cuadrados
(vista frontal abierta).

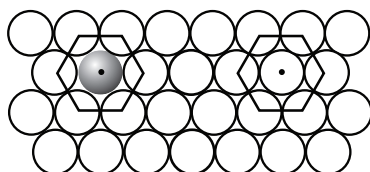


Dos planos cuadrados
(vista frontal cerrada).

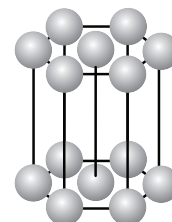
Hexágono sencillo

- b) Cuando se superponen dos capas de esferas del tipo plano hexagonal en posiciones equivalentes (cada esfera del segundo plano exactamente encima de las esferas del primero), se obtendrá un prisma hexagonal sencillo, que es el poliedro fundamental del sistema hexagonal, como se muestra en la figura 5.13.

Figura 5.13
Superposición de dos planos hexagonales para formar el poliedro fundamental del sistema hexagonal.



Un plano hexagonal
(vista por arriba).



Dos planos hexagonales
(vista lateral abierta).

Hexágono compacto

- c) Se puede obtener una figura hexagonal modificada, denominada compacta, cuando se superponen tres planos de esferas del tipo hexagonal de manera alternada. Las esferas del primero y del tercer plano se colocan en posiciones equivalentes (se les designa como planos **A**) y un tercer plano hexagonal, se coloca entre la primera y segunda capas, situando sus esferas entre los huecos que dejan los dos planos **A**. Al plano intermedio se le designa como plano **B** para resaltar que su posición es distinta a la de los dos planos **A**, que se encuentran arriba y debajo de él. Este acomodo, que se conoce como empaquetamiento **A-B-A-B**, forma un poliedro hexagonal que posee, además de las doce esferas en los vértices del hexágono (seis arriba y seis abajo) otras tres esferas en el centro del cuerpo, situadas en los vértices de un triángulo equilátero. Este empaquetamiento de esferas forma estructuras cristalinas del tipo hexagonal compacto, en el que cada esfera está en contacto directo con otras doce esferas, seis en el mismo plano alrededor de ella, tres más en el plano de arriba y otras tres en el plano inmediato hacia abajo, detalladas en la figura 5.14.

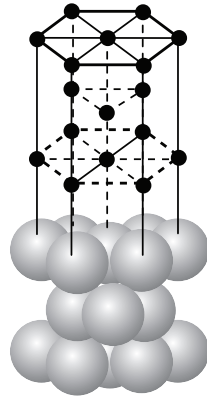


Figura 5.14
Poliedro hexagonal compacto por la superposición de planos ABABAB. En la parte superior se muestra la estructura abierta y en la inferior, la estructura cerrada con las esferas en contacto.

Cubo compacto

d) Otra posibilidad de apilamiento compacto de esferas es cuando se acomodan tres planos de esferas del tipo hexagonal compacto. Se coloca un segundo plano (**B**) de forma que cubra algunos de los huecos que dejan las esferas del primero (**A**). Después se acomoda un tercer plano (**C**) sobre el segundo plano, de manera que cubra los huecos dobles, esto es, los huecos que dejaron tanto el segundo plano como el primero (los huecos de la primera capa que no fueron cubiertos por la segunda). Este acomodo permite que las esferas del tercer plano (**C**) ocupen posiciones distintas a las de las esferas, tanto del primero como del segundo plano. A este acomodo se le conoce como empaquetamiento compacto **A-B-C-A-B-C**; forma una estructura cúbica compacta, con una esfera en cada vértice del cubo y otra esfera en el centro de cada una de sus seis caras, como se muestra en la figura 5.15. Este empaquetamiento de esferas forma celdas unitarias cúbicas compactas llamadas **cúbicas centradas en las caras**, en las que cada esfera está en contacto directo con otras doce esferas, seis en el mismo plano alrededor de ella, tres más en el plano de arriba y otras tres en el plano inmediato hacia abajo.

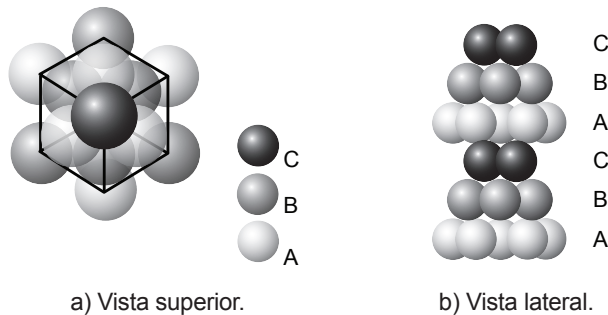


Figura 5.15
Empaquetamiento compacto ABCABC.

La mayoría de los metales puros adoptan las estructuras cristalinas que poseen los factores de empaquetamiento más compacto, debido a que sus núcleos metálicos pueden acomodarse ocupando el menor espacio posible, además de poseer un mismo radio atómico y no formar enlaces que requieran de posiciones fijas y orientadas.

En la tabla 5.2 se muestran las propiedades de algunos metales en orden creciente de punto de fusión. Busca en la tabla periódica el tipo de estructura cristalina que adoptan.

Tabla 5.2
Propiedades
de metales
ordenados por
punto de fusión.

| Metal | Temp. de fusión °C | Energía de ionización kJ/mol | Densidad (g/cm ³) | Radio atómico estructura cristalina (Å) |
|-----------|--------------------|------------------------------|-------------------------------|---|
| Tungsteno | 3410 | 770 | 19.2 | 1.41 |
| Hierro | 1538 | 759 | 7.9 | 1.28 |
| Níquel | 1453 | 737 | 8.9 | 1.25 |
| Cobre | 1085 | 745 | 8.9 | 1.28 |
| Oro | 1064 | 890 | 19.3 | 1.44 |
| Plata | 962 | 731 | 10.5 | 1.44 |
| Aluminio | 660 | 578 | 2.7 | 1.43 |
| Cinc | 420 | 906 | 7.1 | 1.37 |
| Plomo | 327 | 715 | 11.4 | 1.75 |
| Estaño | 232 | 709 | 5.8 | 1.58 |

Nucleación y dendritas

Para fabricar una pieza sólida de algún metal, primero debe calentarse hasta fundirlo, enseguida, ese metal licuado se transfiere al molde que le dará la forma deseada, se deja enfriar hasta que solidifica y se separa del molde. El proceso de conversión del metal líquido en su correspondiente sólido cristalino se da en varias etapas:

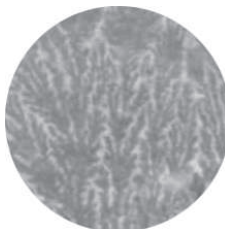
- a) **Nucleación.** En la primera etapa del enfriamiento se inicia la formación de múltiples núcleos o pequeños cristales de metal sólido denominados cristales fríos, porque aparecen en las zonas más frías del molde y en las más externas del metal líquido. La solidificación prosigue desde las partes externas hacia el centro del molde por la aparición de nuevos núcleos que se forman a medida que disminuye la temperatura en el seno del metal líquido.

Figura 5.16
Nucleación.
Aparición de
puntos de
solidificación en
las zonas frías.



- b) **Formación de dendritas.** La solidificación continúa mediante la interconexión de varios núcleos pequeños que van formando cristales en forma de espigas, como troncos con pequeñas ramas laterales, a estas ramificaciones se les denomina dendritas.

Figura 5.17
Dendritas.
Formación
de pequeñas
arborescencias.



Grano y sólidos policristalinos

- a) **Formación de granos.** Las espigas o dendritas continúan su crecimiento hasta que se encuentran con otras que no necesariamente crecen en la misma orientación. En esta etapa, las espigas se entrelazan formando una malla ordenada que crece a medida que el metal líquido se enfría hasta solidificarse completamente. Este proceso induce la formación de múltiples zonas, bien delimitadas, que aunque están formadas por celdas cristalinas iguales, poseen orientaciones distintas. A cada una de estas secciones se le denomina grano cristalino; su forma y tamaño dependen de la velocidad de enfriamiento y del tipo de entrecruzamiento que se da entre las dendritas.

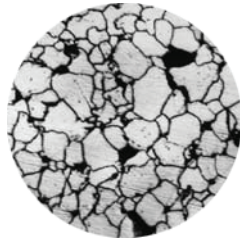


Figura 5.18
Grano. Conjunto de celdas unitarias con diferente orientación.

- b) **Límite de grano.** La figura 5.19 muestra que los granos cristalinos están separados por zonas de transición, o límites de grano, que involucra unos pocos átomos no alineados con ninguno de los granos adyacentes. Debido a la falta de ordenamiento que caracteriza a los átomos que se encuentran a lo largo de esta frontera, éstos son más reactivos que los átomos que se encuentran en posiciones fijas en las celdas unitarias que forman los granos.

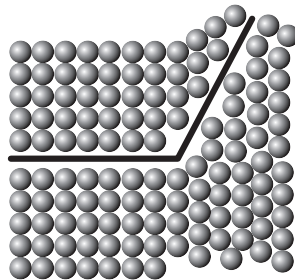


Figura 5.19
Límite de grano, interfase de separación entre granos colindantes.

- c) **Sólido policristalino.** A cada uno de los granos se le considera como un cristal, por ello, al conjunto metálico, por estar formado por muchos granos, se le denomina material poligranular o policristalino (ver figura 5.20).

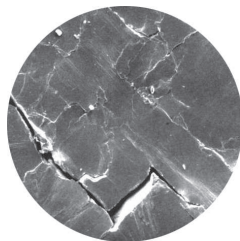


Figura 5.20
Una pieza de metal es un material policristalino, en el acero galvanizado se pueden apreciar los granos y sus límites a simple vista.

Defectos en los metales

Los cristales metálicos raras veces son perfectos y muchas de sus propiedades importantes dependen de los diversos tipos de imperfecciones que pueden contener. Las imperfecciones son alteraciones de la red espacial que se determinan geoméricamente, según sea que el centro de la alteración esté en un punto, a lo largo de una línea o sobre una superficie.

Los defectos se producen por diversos factores que influyen en la cristalización, como la velocidad de enfriamiento, la ausencia de átomos en posiciones de la red cristalina que deberían estar ocupadas, la inserción de átomos impureza (solutos) con diferente estructura cristalina, o gran diferencia con el tamaño del átomo metálico mayoritario (disolvente).

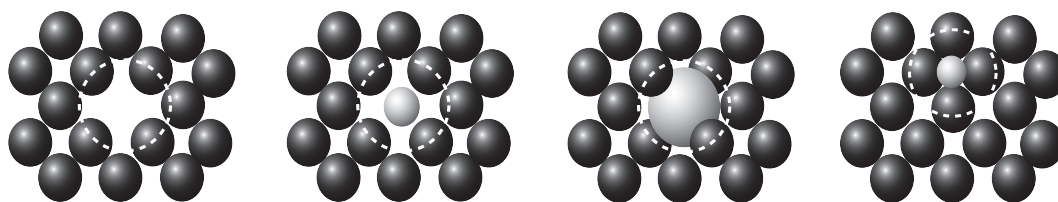
a) Imperfecciones puntuales

Una imperfección puntual es una interrupción muy localizada en la regularidad de una red cristalina; aparece por las siguientes causas:

- La ausencia de un átomo de la matriz (**vacancia**).
- Por la presencia de un átomo diferente (**impureza**).
- Porque un átomo de la matriz esté ubicado en una posición incorrecta, es decir, en un sitio normalmente no ocupado en un cristal perfecto.

Los defectos puntuales que involucran átomos en posiciones intersticiales o que se encuentran substituyendo el lugar dejado por un átomo de la matriz, pueden ser consecuencia de un empaquetamiento imperfecto durante la cristalización original, o por vibraciones térmicas de los átomos cuando se les sometió a temperaturas elevadas. Esto se debe a que a medida que la energía térmica aumenta hay una mayor probabilidad de que algunos átomos se salgan de sus posiciones de energía más baja. La figura 5.21 muestra estos tipos de defectos puntuales.

Figura 5.21
Defectos puntuales en los cristales metálicos.



Vacancia
Ausencia de un átomo de una posición que debe estar ocupada.

Defecto sustitucional
Átomo pequeño, impureza en un sitio sustitucional mayor.

Defecto intersticial
Átomo grande, impureza en un sitio sustitucional en el que no cabe.

Defecto intersticial
Átomo impureza en un sitio intersticial en el que no cabe.

b) Defectos lineales o dislocaciones

Un defecto lineal aparece cuando se desequilibra la orientación de zonas adyacentes del cristal en crecimiento, lo que provoca la pérdida de regularidad en la estructura cristalina. Los defectos lineales se han clasificado como dislocaciones de borde y de tornillo.

- La dislocación de borde (figura 5.22) se identifica cuando se presenta un plano extra de átomos que distorsiona la estructura cristalina, aparece como si se hubiera insertado un plano extra que abre y separa en dos secciones a dos conjuntos de planos del cristal. Esta distorsión genera compresión y tensión a lo largo de la dislocación, además de un aumento de energía.

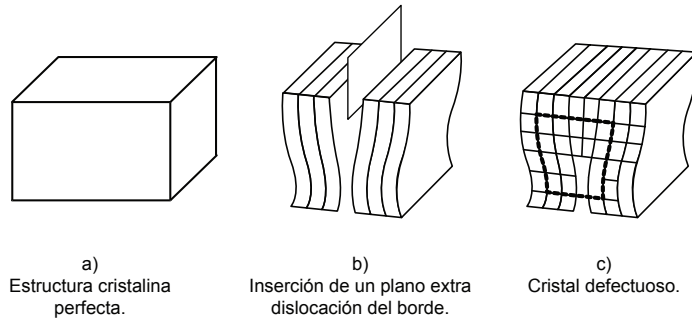


Figura 5.22
Dislocación de borde.

- ii. Las dislocaciones de tornillo se identifican cuando se presenta un corte en la estructura cristalina, acompañado de un deslizamiento sesgado o torcido, a una distancia correspondiente al espacio de un átomo (figuras 5.23 y 5.24).

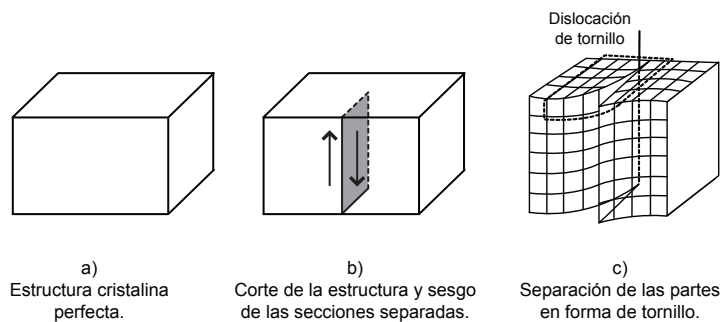


Figura 5.23
Dislocación de tornillo.

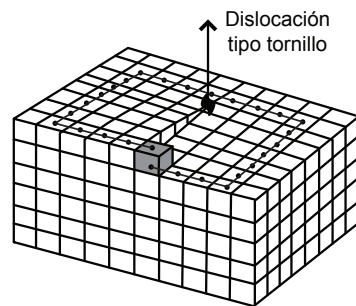


Figura 5.24
Vista superior de la deformación en forma de tornillo.

Influencia de los defectos cristalinos en la propiedades de los metales

Conductividad eléctrica

Los defectos cristalinos dispersan los electrones que rodean a los núcleos positivos, esto reduce la conductividad eléctrica de los metales debido a la reducción de la movilidad de los electrones de valencia.

Ductilidad

La presencia de dislocaciones en la estructura cristalina de un metal aumenta su ductilidad, ya que al aplicar un esfuerzo sobre un metal libre de dislocaciones, se tendrían que romper varios de sus enlaces para lograr deformarlo, acción que requiere gran cantidad de energía. Por otro lado, el desplazamiento de las dislocaciones presentes en el material favorece la deformación permanente de la estructura, es decir, su ductilidad mejora proporcionalmente.

Fragilidad

La ausencia de dislocaciones en la estructura cristalina de un metal lo hace frágil, aumentando las dificultades para procesarlo mecánicamente.

Dureza

Se eleva considerablemente la dureza de un metal en la sección que experimentó el desplazamiento de dislocaciones al ser deformado plásticamente.

Aleaciones intersticiales y sustitucionales

Las aleaciones son mezclas de dos o más metales, también pueden ser de un metal con un no-metal para formar un sistema estable o solución sólida, la cual se obtienen mediante la fusión simultánea de todos sus componentes, o por producción directa, como es el caso del acero al carbón, que se fabrica por inserción de los átomos de carbono al momento de golpear la pieza de hierro calentada al rojo sobre las brasas de carbón.

Las aleaciones son materiales que presentan propiedades y características distintas a las de cada uno de sus componentes aislados. Las principales propiedades que se buscan al fabricar una aleación son: mayor dureza, más resistencia mecánica y mayor resistencia a la corrosión, en otros casos se busca menor densidad.

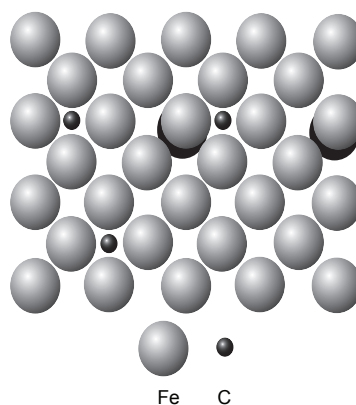
Se obtienen aleaciones monofásicas (soluciones verdaderas) cuando no se exceden los límites de solubilidad de los componentes al solidificarse. Los latones y los bronce son aleaciones monofásicas de cobre - zinc y de cobre - estaño, respectivamente, que pueden contener diversas proporciones de cada metal, formando series de combinaciones con propiedades distintas entre sí.

a) Aleaciones intersticiales

Son las aleaciones en las que un átomo pequeño se acomoda en los intersticios (huecos octaédricos o tetraédricos) formados entre los átomos del metal base. Los átomos intersticiales deben caber perfectamente en dichos espacios para no producir defectos en la red cristalina. Existen aleaciones que son estables sólo dentro de ciertos límites de contenido, un ejemplo es el acero al carbón, debido a que el radio del átomo de carbono excede el tamaño del intersticio que deja el empaquetamiento del Fe, se distorsiona levemente la red cristalina, razón por la cual el contenido de carbono no debe exceder 2%.

La figura 5.25 muestra el acomodo de los átomos intersticiales de carbono (círculo pequeño negro) en un solo plano de la red cristalina del metal base de Fe (círculos mayores grises) de un acero al carbón.

Figura 5.25
Acero al carbón, la solución intersticial entre el Fe y el C se logra cuando el átomo pequeño de carbono se acomoda en los intersticios (huecos) que dejan los átomos de Fe, más grandes. Radios atómicos del Fe y del C: 1.24 y 0.77 Å, respectivamente.



b) Aleaciones sustitucionales

Para que este tipo de aleaciones se formen fácilmente y exista alta solubilidad, se deben satisfacer algunas condiciones estructurales y químicas, por ejemplo:

- 1) Los átomos del disolvente y del soluto deben poseer radios atómicos semejantes, esto es, su diferencia debe ser menor a 15%.
- 2) Los metales puros deben cristalizar en estructuras semejantes.
- 3) Ambos metales deben poseer estructuras electrónicas comparables para presentar el mismo estado de oxidación, ya que si no se cumple este requisito, se formarían compuestos en lugar de soluciones.
- 4) Ambos metales deben poseer electronegatividades semejantes, ya que si no se cumple este requisito, se formarían compuestos en lugar de soluciones.

El cobre y el níquel en estado líquido forman soluciones en todas proporciones, gracias a que cumplen con los requisitos para formar soluciones en proporciones ilimitadas. Por otro lado, en los latones que contienen menos de 40% de Zn; el cinc sustituye fácilmente a los átomos de cobre en una red cristalina cúbica centrada en las caras, cuando se rebasa el contenido de Zn por arriba de 40%, se forma un compuesto CuZn, que forma una segunda fase debido a una limitación de la solubilidad del Zn en el Cu.

La diferencia entre los radios de los átomos de Cu y Zn es menor de 15%, lo que justifica la gran solubilidad del Zn en el Cu.

La distribución de los átomos de cobre y de cinc en los latones es totalmente aleatoria, un modelo de dicha distribución se muestra en la figura 5.26.

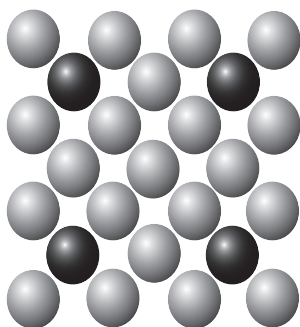


Figura 5.26

Latón, solución sólida sustitucional en una estructura aleatoria. El patrón cristalino del cobre no se altera con la inclusión de los átomos de cinc porque los átomos disolventes y los solutos tienen tamaños semejantes y estructuras electrónicas comparables.

Otras aleaciones de este tipo son los bronces: mezclas de cobre y de estaño en diversas proporciones, y el monel: aleación de cobre, hierro y níquel, usada para fabricar monedas. En la tabla 5.3 se muestran algunas aleaciones de amplio uso en la actualidad.

Ejemplo

Para explicar la existencia de una aleación sustitucional utilizada como soldadura, a base de estaño y plomo, calcule el porcentaje de diferencia entre los radios de los átomos de Pb y Sn. Para evitar la formación de un material defectuoso la diferencia no debe exceder 15%.

Solución:

$$\text{Radio atómico del plomo} = 1.75 \text{ \AA}$$

$$\text{Radio atómico del estaño} = 1.58 \text{ \AA}$$

$$\text{Diferencia} = 1.75 \text{ \AA} - 1.58 \text{ \AA} = 0.17 \text{ \AA}$$

$$\frac{0.17}{1.58} \times 100 = 10.76\%$$

La diferencia entre los radios de los átomos de Pb y Sn está por debajo de 15%, lo que justifica la gran solubilidad del Pb en el Sn.

Tabla 5.3
Propiedades y usos de algunas aleaciones.

| Aleación | Composición % | Temp de fusión* °C * | Densidad g/cm ³ * | Usos |
|-------------|----------------------|----------------------|------------------------------|-------------------------------|
| Acero dulce | Fe:C (<1.7% C) | >1370 | 7.9 | Estructural |
| Bronce | Cu:Sn (4-30% Sn) | 1050 – 1200 | Variable | Tuberías, artesanía |
| Latón | Cu-Zn (10:45% Zn) | 850 – 1000 | 8.8 – 8.3 | Telas metálicas, uso marítimo |
| Monel | Ni:Cu:Fe (68:29:3 %) | 1300 - 1360 | 8.8 – 8.9 | Hojas de turbina |

* La temperatura de fusión de las aleaciones depende del contenido del metal base y la presencia de otros elementos.

Ejercicio 2

- Explica una diferencia estructural entre un defecto sustitucional y otro intersticial.
- Encuentra la masa molar, la estructura cristalina y la densidad de los siguientes elementos metálicos, e indica si su densidad es congruente con su estructura y con su masa molar.

| Símbolo | Masa molar | Estructura cristalina | Densidad (g/cm ³) |
|---------|------------|-----------------------|-------------------------------|
| Na | | | |
| Ca | | | |
| Cr | | | |
| Fe | | | |

- Para justificar la formación de la aleación sustitucional para obtener un latón, calcula el porcentaje de diferencia entre los radios de los átomos de Cu y Zn. ¿Se produce un material defectuoso?

$$\text{Radio atómico del cobre} = 1.28 \text{ \AA} \qquad \text{Radio atómico del Zinc} = 1.39 \text{ \AA}$$

- Al mezclar dos metales distintos se pueden obtener soluciones verdaderas (aleaciones) o estructuras defectuosas. Indica una razón estructural que determine la obtención de una u otra.
- Explica utilizando el modelo de esferas, a) ¿cómo se forma el empaquetamiento plano cuadrado y plano hexagonal? b) ¿cuál de los dos es más eficiente?
- Utilizando el modelo de esferas explica cómo se forman en el espacio los arreglos hexágono compacto y cubo compacto.
- Describe las etapas por las que pasa un metal fundido hasta llegar a sólido.

8. Considerando las imperfecciones puntuales en las estructuras de los cristales metálicos, define los siguientes conceptos: a) vacancia; b) defecto sustitucional y c) defecto intersticial.
9. ¿Qué influencia tienen los defectos cristalinos en las siguientes propiedades de los metales:
a) Fragilidad.
b) Dureza.

Cristales covalentes

Los átomos de los elementos que forman los compuestos covalentes pueden alcanzar la estructura electrónica completa de un gas noble, al compartir mediante enlaces covalentes, todos sus electrones de valencia con los átomos adyacentes. Los enlaces covalentes unen a todos los átomos que forman el material, es decir, tanto a corto como a largo alcance, de forma tal que no se pueden identificar moléculas finitas, de ahí que su fórmula química solamente expresa la mínima proporción en la que se encuentran todos los elementos presentes en dicho material. Como el enlace covalente es muy fuerte, la separación de las partículas que forman el cristal requieren de la energía suficiente para romper los enlaces covalentes; energía tan alta que es difícil de suministrar.

El carbono, el primer elemento del grupo 14 (IV A), contiene cuatro electrones de valencia y puede formar cuatro enlaces covalentes con otros cuatro átomos. El diamante, una forma alotrópica del carbono, está constituido sólo por átomos de carbono unidos en un número de coordinación de cuatro. Un cristal de diamante, sin importar su tamaño o su peso, es una sola molécula de C que se representa como C_n . Es el más representativo de los cristales covalentes, y se caracteriza por poseer alta dureza y un punto de fusión de $3\ 827\ ^\circ\text{C}$. La figura 5.27 es una representación bidimensional del diamante, donde cada átomo de carbono se une con otros cuatro átomos del mismo elemento.

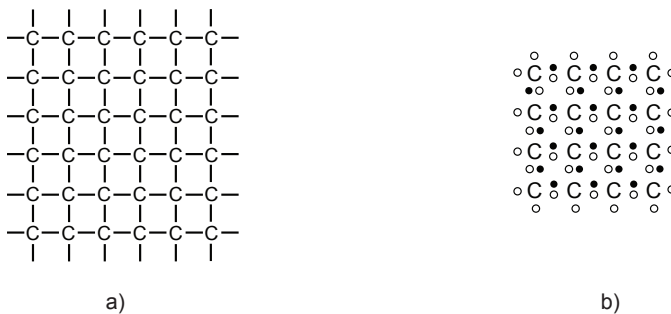


Figura 5.27

a) Representación bidimensional del carbono, en su forma alotrópica diamante.
b) Cada átomo de carbono se encuentra unido mediante cuatro enlaces covalentes con otros cuatro átomos de carbono, esto es, cada uno tiene un número de coordinación de cuatro.

Propiedades físicas y mecánicas de los materiales covalentes

Los materiales que presentan enlaces covalentes dirigidos de manera tridimensional forman los sólidos más duros que se conocen y con los puntos de fusión más altos.

a) Temperatura de fusión

Debido a la fuerza del enlace que hay entre los átomos de un cristal covalente, la energía necesaria para separar a los átomos debe ser muy alta, por lo mismo las temperaturas de fusión y de ebullición son muy elevadas.

b) Conductividad eléctrica

La falta de libertad de movimiento de los electrones presentes en un enlace covalente impide la existencia de electrones deslocalizados capaces de transportar corriente eléctrica a través del cristal, por lo que su conductividad es nula.

c) Dureza

La dureza es la resistencia a ser rayados que poseen los materiales. Para que un material sea rayado se requiere de la energía suficiente para separar a sus átomos. Como el enlace covalente requiere de muy alta energía para romperse, los cristales covalentes son muy duros, el diamante, como sustancia natural, presenta la más alta dureza en la escala de Moh's, la cual clasifica a este tipo de materiales basándose en su resistencia a ser rayados. En la actualidad esta escala ha sido ampliada e incluye otros materiales sintetizados por el hombre.

Tabla 5.4
Escala de
Moh's.

| Dureza | Escala original | Escala actualizada* |
|--------|-----------------|----------------------|
| 1 | Talco | |
| 2 | Yeso | |
| 3 | Calcita | |
| 4 | Fluorita | |
| 5 | Apatita | |
| 6 | Feldespato | Ortoclasa |
| 7 | Cuarzo | Sílice vítrea |
| 8 | Topacio | Cuarzo |
| 9 | Corindón | Topacio |
| 10 | Diamante | Granate |
| 11 | | Zirconia fundida |
| 12 | | Carburo de tungsteno |
| 13 | | Carburo de silicio |
| 14 | | Carburo de boro |
| 15 | | Diamante |

* En la actualidad se han incorporado otros materiales para hacer más sensible la escala; sin embargo, el material con mayor dureza sigue siendo el diamante.

d) Conductividad térmica

La conductividad térmica en los materiales covalentes es limitada porque la transferencia del calor, desde las regiones calientes hacia las frías, se realiza a través de vibraciones atómicas, proceso muy lento en este tipo de materiales debido a la direccionalidad y gran fuerza del enlace covalente, además de que carecen de electrones deslocalizados.

Diferencias estructurales y propiedades: diamante y grafito

Dos o más compuestos pueden presentar estructuras cristalinas diferentes aun cuando sus composiciones químicas sean idénticas, a este fenómeno se le conoce como **polimorfismo**, aunque cuando esta propiedad la presentan sólidos elementales se prefiere utilizar el término de **alotropía**. Es importante tomar en cuenta esta propiedad al utilizar los materiales en alguna aplicación de ingeniería, sobre todo si el material se va a someter a variaciones de temperatura o presión, ya que estos dos factores afectan directamente su volumen y, en consecuencia, su densidad.

Son polimorfos o alótropos, dos o más sustancias que tienen exactamente la misma composición química, pero poseen diferente estructura, ya sean que presenten distintos tipos de cristales o estructura amorfa.

El carbono es un material que presenta polimorfismo; dos de sus alótropos son el grafito y el diamante, cuyas propiedades físicas, mecánicas y eléctricas son muy diferentes entre sí, esto debido a las diferencias estructurales que poseen y a las distintas longitudes de los enlaces que unen a sus respectivos átomos de carbono. La figura 5.28 muestra la distribución de los átomos de carbono en estos dos alótropos.

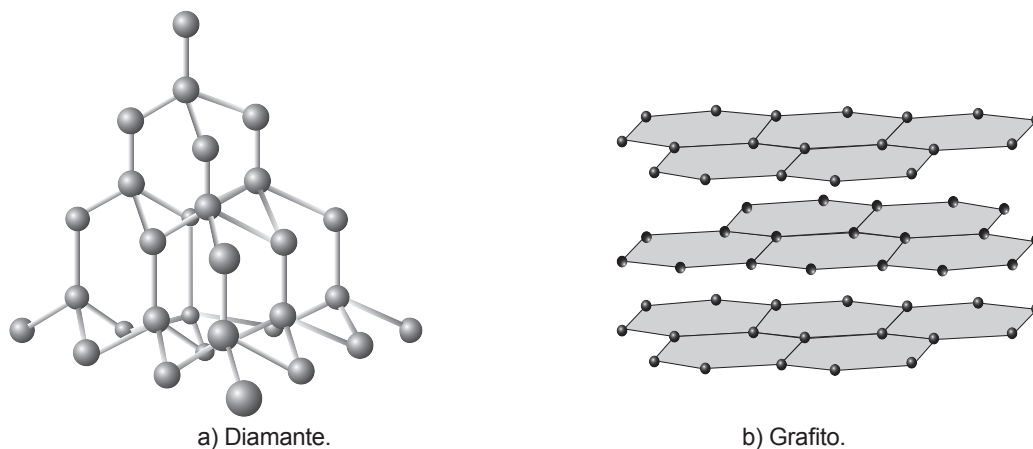


Figura 5.28
Dos alótropos del carbono: a) diamante y b) grafito.

Los diamantes son cristales naturales que se encuentran en zonas muy profundas, se formaron en épocas prehistóricas bajo condiciones extremas de presión y temperatura. Actualmente, se producen diamantes artificiales a escala industrial, a partir de grafito sometido a grandes presiones y altas temperaturas, aunque los cristales que se obtienen son muy pequeños, su principal uso es como abrasivo.

El diamante y el grafito son materiales que presentan propiedades físicas, químicas y mecánicas distintas, como se detalla a continuación:

- En el diamante, como se mencionó previamente, cada átomo de carbono se encuentra unido a otros cuatro átomos de carbono solamente por enlaces covalentes, formando una celda unitaria cúbica centrada en las caras.
- El grafito posee una estructura laminar de tipo hexagonal, en una serie de capas hexagonales superpuestas, formadas por átomos de carbono unidos mediante enlaces covalentes fuertes (1.415 Å) con sólo tres vecinos. La unión entre capas se realiza entre dos átomos de carbono pertenecientes a capas distintas mediante enlaces débiles de unos 3.35 Å, distancia equivalente a la suma de dos radios de Van der Waals de un átomo de carbono.

Como la fuerza de unión entre las capas es débil, el grafito es blando y maleable, lo que permite la conductividad eléctrica, uno de sus principales usos es en la fabricación de electrodos. Otro aspecto importante de la tecnología del grafito es la producción de fibras por pirólisis a temperaturas iguales o superiores a 1500 °C, además de la fabricación de fibras poliméricas orgánicas orientadas y grafito en forma de espumas, laminillas o acicular.

Materiales semiconductores, semiconductores tipo n y p

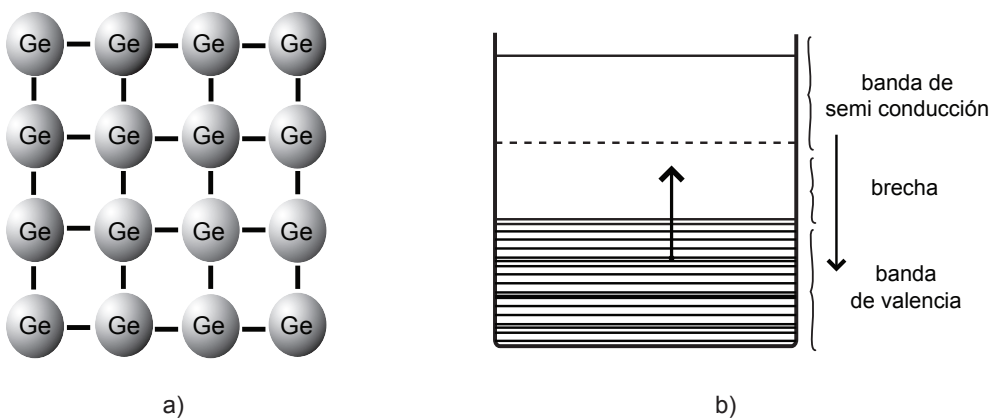
Los semiconductores son materiales a los que se les puede controlar la conductividad eléctrica, por lo que se utilizan como diodos, transistores y en circuitos integrados. Forman parte importante de diversos sistemas esenciales para transmitir información y luz a través de fibras ópticas y para convertir la luz en señales eléctricas, o viceversa. Los semiconductores son **intrínsecos**, cuando están hechos con un elemento puro y son **extrínsecos**, cuando al elemento puro se le agregan impurezas (dopado) con el objetivo de mejorar su semiconducción.

El silicio, el germanio y el estaño gris (grupo 14 de la tabla periódica) son ejemplos representativos de los semiconductores elementales, se utilizan en la industria electrónica formando parte de las computadoras y de aparatos inalámbricos de amplio uso en la comunicación, así como en instrumentos para el control automatizado de procesos de producción, en lectores de claves de identificación personal en bancos, de mercancías en centros comerciales y muchos usos más.

Una diferencia importante entre semiconductores y aislantes es el tamaño de sus brechas energéticas. En un semiconductor la brecha es relativamente pequeña, y un número útil de electrones puede brincarla desde la banda de valencia llena, hasta la banda de conducción vacía. En este proceso, el electrón es un portador negativo en la banda de conducción y el hoyo electrónico que deja en la banda de valencia, es un portador positivo. En la figura 5.29 se representa un esquema del modelo de semiconductividad intrínseca para el germanio; el silicio y el estaño gris muestran el mismo modelo de comportamiento.

Figura 5.29
Semiconductor intrínseco de germanio.

- a) Representación esquemática en la que los pares de electrones de cada enlace covalente se representan por una línea.
- b) Par electrón-hoyo, por cada electrón que salta a la banda de conducción se produce un hoyo entre los electrones de la banda de valencia.



La tabla 5.5 muestra los valores de la brecha energética (ΔE) que separa las bandas de valencia y de conducción; es la energía que se debe proporcionar a los semiconductores elementales intrínsecos para inducir la conducción eléctrica.

| Elemento | Conductividad Ω | ΔE eV |
|--------------|------------------------|---------------|
| C (diamante) | 10^{-6} | 6.0 |
| Si | 5×10^{-3} | 1.1 |
| Ge | 2×10^{-2} | 0.7 |
| Sn (gris) | < 1.0 | 0.08 |

Tabla 5.5
Brecha energética o banda prohibida de los semiconductores elementales.

La figura 5.30 muestra una comparación esquemática entre las brechas energéticas de los semiconductores intrínsecos: C_{diamante}, Si, Ge y Sn_{gris}. La brecha del diamante es demasiado grande como para tener un número útil de portadores de carga, razón por la cual se comporta como aislante eléctrico. El número de portadores de los elementos del grupo 14 de la tabla periódica, en orden descendente después del carbono, aumenta progresivamente y como resultado de esto, la conductividad eléctrica también aumenta. Por ser esta una propiedad inherente a esos materiales y no como resultado de la presencia de impurezas, a esta propiedad se le llama **conductividad intrínseca**.

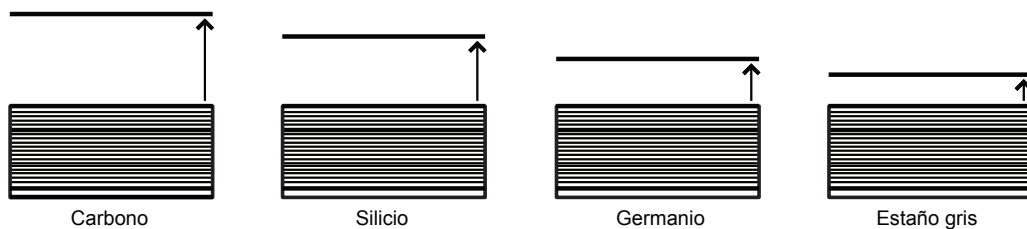


Figura 5.30
Brechas energéticas de elementos en el grupo 14: C_{diamante}, Si, Ge y Sn_{gris}.

Todos los elementos del grupo 14 tienen un número de coordinación de cuatro y poseen la misma estructura cristalina del diamante, pero la resistencia del estaño gris es la más baja debido a que tiene la brecha energética más pequeña, esto es, el campo eléctrico requerido para promover electrones desde la banda de valencia hasta los niveles de conducción es bajo.

Semiconductores extrínsecos

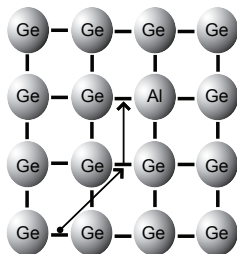
Se obtienen semiconductores extrínsecos mediante el “dopaje” de los semiconductores elementales puros. Este proceso consiste en agregar pequeñas cantidades (trazas o impurezas) de otros elementos con el objetivo de disminuir el valor de su brecha energética, lo que mejora su capacidad de semiconducción. Las impurezas alteran las características semiconductoras de los materiales al introducir electrones extras u hoyos extras, lo que produce dos tipos de semiconductores extrínsecos: tipo *p* y tipo *n*.

- **Semiconductores extrínsecos tipo *p*.** Son los que se obtienen al dopar elementos semiconductores intrínsecos con elementos del grupo 13. Como estos elementos proveen sólo tres electrones de los cuatro que requiere el elemento base, se producen agujeros o zonas carentes de un electrón para completar el cuarto enlace, estos agujeros funcionan como portadores positivos, esto es, crean pequeñas zonas energéticas permitidas hacia donde pueden moverse los electrones, lo que reduce un poco la brecha energética y facilita la semiconducción.

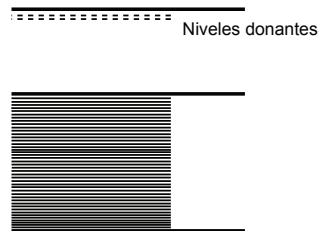
En el modelo de bandas mostrado en la figura 5.31, la diferencia de energías para que los electrones salten de la banda de valencia hasta el nivel aceptor E_a , es mucho menor que la brecha energética original del semiconductor intrínseco ya que los hoyos que se forman en la banda de valencia están disponibles como portadores positivos para

recibir a los electrones móviles. Cuando un elemento del grupo 13, como el aluminio (Al) es incorporado a un semiconductor intrínseco como el germanio (Ge) se crean portadores positivos que aceptan fácilmente cargas negativas. En este mecanismo, cada carga positiva se “mueve” hacia el electrodo negativo.

Figura 5.31
Semiconductores extrínsecos (tipo *p*). El nivel de energía del aceptor E_a está justo por arriba del fondo de la brecha energética.



Semiconductor de Ge dopado con Al.

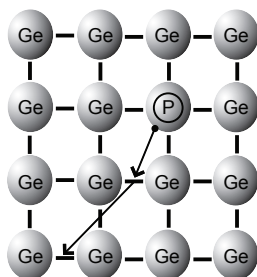


Modelo de bandas con el nivel de energía del aceptor justo por debajo de la parte inferior de la banda de conducción, reduciendo la brecha energética.

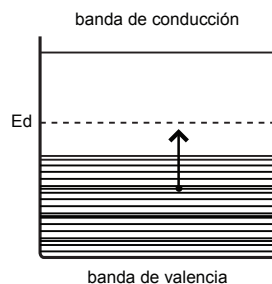
- **Semiconductores extrínsecos tipo *n*.** Son los que se obtienen mediante el dopaje de semiconductores intrínsecos con elementos del grupo 15. Estos elementos aportan cinco electrones de valencia, uno más de los que requieren para enlazarse con el elemento base, lo que deja un electrón “libre” que puede moverse fácilmente. Lo que los convierte en portadores de carga negativa, útiles para la conducción eléctrica, permitiendo disminuir la carga energética de la brecha prohibida. Los átomos del grupo 15 de la tabla periódica pueden proporcionar portadores de carga negativa, o tipo *n*, ya que tienen un electrón de valencia más que el promedio de cuatro en los semiconductores intrínsecos. Este quinto electrón puede ser desprendido de su átomo con muy poca energía adicional, y es “donado” a la banda de conducción, para convertirse en un portador de carga. Por ejemplo, considere el silicio que contiene un átomo de fósforo. El fósforo tiene cinco electrones de valencia en comparación a los cuatro del silicio.

En la figura 5.32 (a) el electrón extra está presente independientemente de los pares de electrones que sirven como enlaces entre átomos vecinos. Este electrón extra está como portador de una nueva carga que se mueve hacia el electrodo positivo. En la figura 5.32 (b) se muestra al electrón extra que reside en una zona llamada nivel donador E_d , localizada cerca del tope de la brecha energética, de manera de que los electrones extra son promovidos más fácilmente a la banda de conducción.

Figura 5.32
Semiconductores extrínsecos tipo *n* para el Ge (grupo 14) dopado con un átomo de P (grupo 15).



a) Modelo bidimensional con un átomo impureza tipo *n* de fósforo.



b) Modelo de bandas con el nivel de energía del donador justo por arriba de la parte superior de la banda de valencia, reduciendo la brecha energética.

Ejercicio 3

1. Sabemos que el diamante y el grafito están formados por átomos de carbono, por lo que decimos que ambos materiales son alótropos del carbono. De acuerdo con lo anterior, define lo que es un alótropo e investiga cuando menos dos sustancias más que presenten alotropía.
2. Explica cómo es la dureza de un material covalente y a qué se debe esa tendencia.
3. El diamante y el grafito, de manera general, tienen propiedades opuestas. Explica cuáles son las diferencias estructurales entre ambas formas alotrópicas del carbono.
4. Define a un material semiconductor.
5. De acuerdo con la teoría de bandas, muestra mediante un esquema, la diferencia entre un:
 - a) Conductor.
 - b) Aislante.
 - c) Semiconductor.
6. Indica la diferencia entre un semiconductor intrínseco y un semiconductor extrínseco.
7. ¿En qué consiste el “dopaje” de los elementos químicos semiconductores?
8. Establece una diferencia estructural entre un semiconductor de tipo p y un semiconductor de tipo n ?
9. ¿Cómo se prepara un semiconductor de tipo p ?
10. Explica por qué al dopar un semiconductor se mejoran sus propiedades semiconductoras.
11. Explica una diferencia de composición entre un semiconductor extrínseco p y otro extrínseco n .

Cristales mixtos

Las cerámicas y su clasificación

Se denominan cristales mixtos a los materiales que presentan una combinación de los enlaces más fuertes: iónico y covalente, lo que les permite poseer características y propiedades especiales, como alta resistencia a condiciones extremas de temperatura, alta dureza y altos puntos de fusión y de ebullición. A estos compuestos se les ha clasificado como materiales cerámicos.

Los cerámicos son de los primeros materiales que el hombre primitivo modificó y transformó en productos útiles, los usó principalmente para protegerse de los fenómenos naturales, como los vientos y las lluvias, para mejorar la preparación de sus alimentos y para defenderse de sus enemigos.

Algunos cerámicos naturales son: rocas, arcillas, arenas, piedras preciosas y semipreciosas, todos ellos son materiales comunes y cotidianos de gran utilidad, caracterizados por una gran

dureza; aunque bastante frágiles, que resisten altas temperaturas; aunque no el choque térmico (cambios bruscos de temperatura), son resistentes al ataque de la mayoría de los agentes químicos, excelentes aislantes eléctricos y se caracterizan por poseer altos puntos de fusión.

Una definición moderna de los cerámicos indica que son los materiales no metálicos obtenidos o procesados a altas temperaturas, empleados con frecuencia en procesos que requieren altas temperaturas, están formados por elementos metálicos y no metálicos unidos, tanto a corto como a largo alcance, mediante la combinación de enlaces primarios iónicos y covalentes.

Estos materiales pueden utilizarse tal y como se extraen de sus yacimientos (sobre todo cuando se usan en la construcción civil), cuando se desean separar componentes indeseables, o se requiere un componente puro, se les someten a procesos de purificación. Algunos cerámicos modernos se obtienen por procesos de síntesis que asegura la obtención de propiedades específicas y controlables. Estos procesos, por requerir condiciones y temperaturas extremas son de alto costo.

La tabla 5.6 muestra la abundancia relativa de los primeros ocho elementos dentro de la corteza terrestre (litosfera), se observa que el oxígeno es el elemento más abundante, seguido por el silicio y el aluminio. Estos tres elementos son los constituyentes principales de los materiales cerámicos tradicionales; el silicio y el oxígeno forman un gran número de compuestos denominados silicatos; si además de Si y O se encuentra presente aluminio, se forman otros numerosos grupos de compuestos denominados aluminosilicatos.

Tabla 5.6
 Abundancia
 relativa de los
 principales
 elementos
 geoquímicos.

| Elemento | Símbolo | Presencia en la litosfera % |
|----------|---------|-----------------------------|
| Oxígeno | O | 47 |
| Silicio | Si | 28 |
| Aluminio | Al | 8.0 |
| Hierro | Fe | 4.6 |
| Calcio | Ca | 3.5 |
| Sodio | Na | 2.7 |
| Magnesio | Mg | 2.6 |
| Potasio | K | 2.4 |

Entre los materiales cerámicos silícicos, fabricados por el hombre, aplicando altas temperaturas, están los cementos y los vidrios, productos que se usan principalmente en la construcción de obra civil. La tabla 5.7 muestra los productos e industrias que componen la cerámica tradicional cuyas materias primas son materiales derivados de la sílice. La tabla 5.8 muestra los principales materiales cerámicos no silícicos y tres más que contienen silicio utilizados en aplicaciones y procesos especiales.

Tabla 5.7
 Industria
 cerámica
 tradicional.

| Industria | Productos |
|--------------|---|
| Construcción | Tabiques y ladrillos de todos tipos, azulejos, mosaicos y vidrios. |
| | Tubos de albañal simples y vidriados. |
| | Concreto y cemento. |
| Refractarios | Aislantes (refractarios), retortas, crisoles, cucharas metalúrgicas. |
| | Tabiques refractarios de sílice, magnesia, cromo, dolomita, carbón, carburo de silicio y con más de 50% de alúmina. |
| Alfarería | Azulejos vidriados, artículos de uso sanitario y doméstico, cerámica de huesos, porcelanas (doméstica e industrial; para uso médico y químico), cerámica de alta temperatura, barnices, vidriados y esmaltes. |
| Beneficio | Materias primas en general. |

| Material | Fórmula | Punto de fusión (°C) | Dureza (Moh's) | Usos |
|----------------------|---|----------------------|----------------|--|
| Carburo de tungsteno | WC | 3410 | Máxima | Herramientas de corte. |
| Nitruro de boro | BN | 3000 | Máxima | Reactores nucleares. |
| Dióxido de uranio | UO ₂ | 2865 | --- | Combustible nuclear. |
| Zirconia | Zr(SiO ₂) ₂ | 2680 | 8 | Eléctricos, refractarios. |
| Berilia | BeO | 2550 | 9 | Eléctricos, refractarios. |
| Alúmina | Al ₂ O ₃ | 2050 | 9 | Cerámicos, aislante. |
| Rubí | β Al ₂ O ₃ (Cr) | ~2000 | 9 | Gemas, láser, abrasivo. |
| Titanato de bario | BaTiO ₄ | 1625 | --- | Ferroeléctricos. |
| Porcelanas | Variable | >1200 | Alta | Industrial y hogar. |
| Yeso | CaSO ₄ · 2H ₂ O | > 650 (desc) | 2 | Construcción, cemento. |
| Arcillas | Variable | Variable | Variable | Materia prima. |
| Carburo de silicio* | SiC | 2800 Sublim/desc | 9 | Abrasivos, refractarios, semiconductores. |
| Cuarzo* | SiO ₂ | 1710 | 7 | Osciladores, vidrios, gemas, piezo eléctricos. |

Tabla 5.8
Algunos compuestos cerámicos para usos especiales.

* Materiales silícicos de uso especial

Cerámicas silícicas

Los silicatos son los principales componentes de la cerámica tradicional, están formados de silicio y oxígeno, principalmente, y cantidades menores de otros elementos como aluminio, magnesio, calcio, sodio, potasio o hierro.

La unidad estructural fundamental de los silicatos es un tetraedro formado por cuatro átomos de oxígeno, colocados en cada uno de sus vértices, unidos mediante enlaces covalentes a un átomo de silicio situado en su centro, estructura que se representa como SiO₄⁴⁻ (figura 5.33).

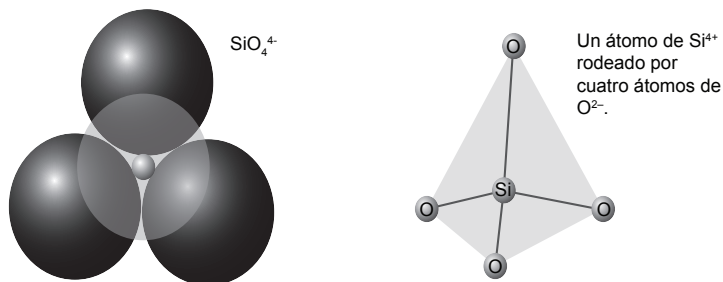


Figura 5.33
Unidad estructural de los silicatos.

En un tetraedro de SiO₄⁴⁻, cada átomo de silicio unido a los cuatro oxígenos completa los electrones que satisfacen la regla del octeto, sin embargo, cada uno de los cuatro oxígenos no los ha completado. Para lograrlo, existen varias posibilidades:

- Mediante enlaces iónicos, al unirse con metales alcalinos o alcalinotérreos, formando estructuras que involucran tetraedros aislados.
- Mediante enlaces covalentes, uniendo simultáneamente a dos átomos de silicio de dos tetraedros distintos, formando estructuras que involucran pares de tetraedros, cadenas sencillas y dobles, planos bidimensionales o estructuras tridimensionales.

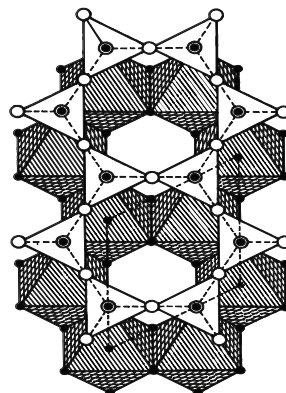
El desarrollo de estas posibilidades estructurales genera los siguientes tipos de silicatos, de éstos, solamente los que resulten con aplicación en ingeniería, se mencionará su estructura y sus propiedades más importantes:

- Ortosilicatos.
- Pirosilicatos.
- Metasilicatos.
- Metasilicatos en anillo.
- Filosilicatos o disilicatos.
- Tectosilicatos.

Minerales de arcilla

Los minerales de arcilla pertenecen a los silicatos en capas. Sus propiedades están estrictamente relacionadas con su estructura cristalina laminar y con su composición química, ya que poseen cargas residuales que se tienen que neutralizar con cationes. En la figura 5.34 se representa la estructura de la caolinita, la cual posee una capa tetraédrica de silicato cuya fórmula es $(\text{Si}_4\text{O}_{10})^{4-}$, unida a través de un mismo oxígeno, a otra capa laminar, octaédrica de aluminio-hidroxiilo, cuya fórmula química es $[\text{Al}_4(\text{OH})_8]^{4+}$.

Figura 5.34
 Mineral de arcilla caolinita. Vista estructural de las dos capas que conforman este mineral de arcilla. La capa tetraédrica superior de $(\text{Si}_4\text{O}_{10})^{4-}$ se neutraliza con la capa octaédrica inferior de $[\text{Al}_4(\text{OH})_8]^{4+}$. La fórmula química se representa como: $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



La montmorilonita es otro tipo de arcilla, posee dos capas tetraédricas de $(\text{SiO}_4)^{4-}$ separadas por una capa octaédrica de $[\text{Al}_4(\text{OH})_8]^{4+}$, la estructura es semejante a la de un emparedado.

En los minerales derivados de la montmorilonita puede haber sustitución de algunos átomos de Si^{4+} por átomos de Al^{3+} . La sustitución de elementos con diferente estado de oxidación provoca que las capas adquieran cargas residuales y esto hace posible que el mineral tienda a atraer y fijar otros cationes, como Na^+ , K^+ , Mg^{2+} y Ca^{2+} . A este fenómeno se le denomina intercambio iónico, si los iones están presentes en una solución acuosa que se hace pasar a través del mineral de arcilla, los iones disueltos son atraídos hacia la superficie y los espacios disponibles entre las capas de la arcilla.

La montmorilonita es el mineral de arcilla que tiene la más alta capacidad de intercambio iónico y se utiliza para purificar el agua. En este proceso, las moléculas de agua pueden ser retenidas por el mineral de arcilla, mediante puentes de hidrógeno entre los iones O^{2-} y OH^- , así como por los cationes presentes en la superficie del mineral. El agua atraída y retenida por las partículas arcillosas hace que se forme una suspensión coloidal que denota un carácter plástico. El grado de plasticidad depende del espesor de la película de agua, la cual a su vez depende de la cantidad y tipo de intercambio catiónico posible pudiendo provocar las más alta plasticidad.

La caolinita, que es la que tiene la más baja capacidad de intercambio catiónico, a su vez, tampoco es muy plástica.

Tectosilicatos

Son los silicatos reticulares o silicatos tridimensionales, se forman cuando todos y cada uno de los tetraedros de SiO_4^{4-} se encuentran unidos a otros cuatro tetraedros vecinos, mediante enlaces covalentes entre sus cuatro oxígenos. Como resultado de esto, se forma una red tridimensional de tetraedros, en la que cada átomo de silicio se une a cuatro átomos de oxígeno, que a su vez son compartidos por otros átomos de silicio, en esta estructura no existe carga residual; su fórmula mínima es SiO_2 (sílice).

La sílice presenta varias formas alotrópicas cristalinas denominadas cuarzo, cristobalita y tridimita. El material predominante que forma la arena de las playas es el cuarzo, que tiene una estructura tetraédrica a corto alcance, pero que a largo alcance puede adoptar variadas estructuras complejas. La tabla 5.9 muestra las formas alotrópicas de la sílice y las temperaturas de transición entre ellas.

| | | | | |
|-------------------------------|---|--------------------------------|---|-----------------------------------|
| Cuarzo β (hexagonal) | → | Tridimita β (trigonal) | → | Cristobalita β (cúbica) |
| 573 °C ↓ | | 117 °C ↓ 163 °C | | 220 °C ↓ |
| Cuarzo α d = 2.65 | → | Tridimita α d = 2.28 | → | Cristobalita α d = 2.32 |

Tabla 5.9
Conversiones e inversiones de las tres formas alotrópicas cristalinas de la sílice.

Zeolitas

Son tectosilicatos que poseen una estructura muy abierta, lo que les permite absorber sustancias líquidas o gaseosas y retenerlas fácilmente dentro de su estructura. Se conocen tres tipos de familias de zeolitas. En un primer tipo los tetraedros SiO_4 y AlO_4 se unen en una red tridimensional muy abierta. Estas zeolitas pueden contener moléculas de agua, formando parte de su estructura cristalina y si se calienta hasta 350 °C en el vacío, se puede eliminar casi toda esa agua. La zeolita anhidra resultante adquiere la capacidad de absorber y retener las moléculas cuyas dimensiones coincidan con las de las cavidades originales, y resultan muy selectivas para el tamaño y forma de las moléculas que retienen en sus huecos estructurales. Se utilizan como tamices moleculares.

Propiedades de los materiales cerámicos

En general, los materiales cerámicos son propensos a las fracturas, aun sin haber experimentado antes alguna acción de elasticidad o de transición de deformación plástica; al contrario de los metales, no poseen zonas amplias de elasticidad y de deformación plástica antes de sufrir ruptura. Esta falta de elasticidad y plasticidad, es la principal razón por la que los procesos de manufactura que se deben aplicar a los materiales cerámicos son especiales y costosos.

Uno de los procesos para fabricar materiales cerámicos, como son los artículos de cocina, algunos ornamentos, pisos, paredes y artículos para baño, consiste en mezclar una combinación adecuada y dosificada de materias primas finamente molidas, amasarla con agua hasta obtener una pasta plástica que se moldea. La pieza deseada, se deja secar al aire y posteriormente se le somete a dos o más procesos de calcinación a alta temperatura, la cual determina la porosidad y densidad del producto resultante; en tanto que la pureza y naturaleza de las arcillas y las materias primas utilizadas, determina la calidad y la coloración del producto final.

La fabricación de materiales cerámicos que requieren formas especiales consiste en mezclar los materiales finamente molidos con un lubricante o líquido aglomerante (si es necesario)

que permita moldearlo a la forma deseada, generalmente sometiéndolos a alta presión, para después calcinarlos hasta sinterización (temperatura de cuasi-fusión de la mezcla); al enfriarse se convierte en un producto sólido, coherente, fuerte y denso.

Otro proceso consiste en calentar la mezcla de materias primas hasta la temperatura de fusión, para licuar los materiales y darles forma en moldes especiales, donde se enfrían y solidifican rápidamente. Por este proceso se fabrican los materiales vítreos, caracterizados por no poseer estructura cristalina, debido a que el rápido enfriamiento no permite el ordenamiento a largo alcance de sus partículas.

Semiconductores cerámicos

Aunque los compuestos cerámicos son nominalmente aislantes, pueden convertirse en semiconductores si contienen elementos de transición multivalentes. La magnetita (Fe_3O_4) es un compuesto que contiene iones ferroso y férrico en una proporción de 1:2 ($\text{Fe}^{2+} \text{Fe}_2^{3+} \text{O}_4^{2-}$), se comporta como un semiconductor cerámico y posee una resistencia comparable a las del grafito y del estaño gris.

La semiconductividad de la magnetita es parecida a la del óxido de níquel (NiO), en estos materiales los hoyos portadores de cargas se mueven de un ion más oxidado al otro reducido; sin embargo, el número de hoyos portadores de cargas es mucho más elevado en la magnetita, debido a que la fracción de iones Fe^{3+} es mayor que la de níquel en el NiO .

La resistencia de la magnetita se puede aumentar o graduar a niveles seleccionados, sustituyendo a los iones de hierro multivalente por otros iones que no alteren la solución sólida. En algunos casos, el cambio de resistencia puede ser $1\%/^{\circ}\text{C}$, y se han preparado soluciones que alcanzan cambios de hasta $4\%/^{\circ}\text{C}$. El coeficiente térmico de la resistencia de estos semiconductores es muy importante para la ingeniería, ya que la sensibilidad de estos materiales es suficiente para mediciones precisas de temperatura, lo cual ha permitido la elaboración de dispositivos llamados **termistores** que se usan para propósitos termométricos.

Cerámicas ferroeléctricas

Los materiales ferroeléctricos son las sustancias que experimentan una polarización dieléctrica reversible y espontánea. La polarización del material se genera por un aumento de su temperatura y puede hacerse reversible al someterlo a un campo eléctrico. Se le denomina **ferroelectricidad** por su semejanza con el magnetismo espontáneo que experimentan los metales ferrosos.

Algunos materiales al ser sometidos a un calentamiento, sufren cambios en la geometría y en las constantes de su red cristalina, lo que provoca el desplazamiento de algunos de los átomos dentro de su celda unitaria, provocando el desplazamiento de los centros de carga eléctrica, lo que da como resultado una polarización proporcional al campo eléctrico aplicado. Esta polarización puede desaparecer cuando el campo es removido, pero hay materiales que experimentan una polarización remanente.

La celda unitaria del titanato de bario (BaTiO_3 , figura 5.35) es cúbica por arriba de los 120°C , esto es, es una celda unitaria simétrica y en equilibrio que contiene al ion Ti^{4+} en el centro; a los iones Ba^{2+} en los vértices del cubo y a los iones O^{2-} en el centro de sus caras. A temperaturas por debajo de 120°C , la celda unitaria se vuelve tetragonal caracterizada por tener la dimensión “c” aproximadamente 2% mayor que la dimensión “a”. En esta estructura tetragonal, el ion Ti^{4+} tiene dos posibles posiciones de equilibrio estable, una arriba del centro geométrico y otra por abajo del mismo. Cuando se aplica un campo eléctrico a esta estructura, el ion Ti^{4+} se desplaza a la posición superior (o inferior) alejándose del centro de la celda, lo que crea un dipolo efectivo

en la celda unitaria. Cuando el campo local es fuerte y el ion Ti^{4+} vence las vibraciones térmicas, se genera un dipolo permanente.

Si se aplica un campo eléctrico con el electrodo negativo en la parte baja de la celda unitaria (y el electrodo positivo arriba), el ion Ti^{4+} puede ser desplazado hacia abajo, los iones O^{2-} se desplazan hacia arriba y se crea un dipolo en la celda unitaria que puede alinearse con el campo aplicado, a esta propiedad se le denomina ferroelectricidad.

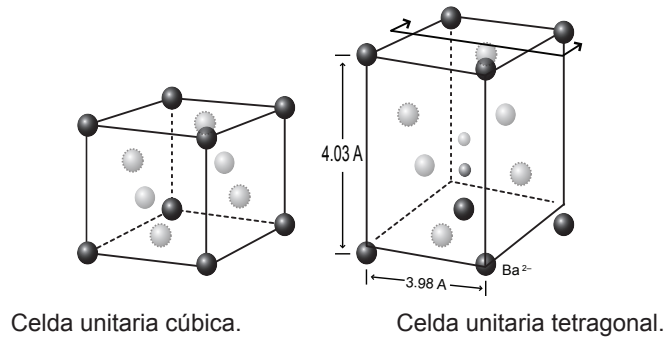


Figura 5.35
La celda unitaria del titanato de bario (BaTiO_3).

Ejercicio 4

1. ¿Cuál es la definición moderna de una cerámica?
2. ¿Qué elementos químicos son los principales componentes de las cerámicas?
3. Menciona tres materiales cerámicos con usos diferentes.
4. Explica a qué se debe la clasificación de los silicatos.
5. Explica las razones por las que las arcillas derivadas de la montmorilonita, en las cuales algunos iones Si^{4+} han sido sustituidos por iones Al^{3+} , poseen propiedades de intercambio de iones.
6. Explica por qué la presencia de magnetita (Fe_3O_4) en una sustancia cerámica hace que se pueda convertir en un semiconductor.
7. ¿Qué es la ferroelectricidad?
8. Explica el proceso en el cual el titanato de bario BaTiO_3 , por debajo de los 120°C , puede reorganizar su estructura para producir ferroelectricidad.

El cemento

Materias primas y fabricación: proceso seco y proceso húmedo

Introducción

El cemento se clasifica dentro de los materiales aglomerantes, los cuales comprenden una variedad de productos no metálicos e inorgánicos capaces de mezclarse con agua u otro líquido para formar una pasta, misma que persiste durante un tiempo determinado en que se le puede moldear; por último se endurece o fragua, transformándose en una masa compacta y dura.

El cemento Pórtland es el material aglomerante más importante entre los que se emplean; el conocimiento de los componentes del cemento es esencial para atender los aspectos fundamentales de su fabricación y comportamiento.

Fabricación

La producción de cemento es una de las manufacturas más mecanizadas que existe. Desde el resquebrajamiento de montañas enteras de materia prima, hasta la obtención del cemento en polvo, que se deposita en los silos para ser envasado y distribuido. Su proceso se divide en no menos de ochenta complejas y costosas operaciones, controladas por modernos laboratorios y vigiladas por químicos, físicos y técnicos especializados.

Existen dos métodos para la fabricación del cemento Pórtland: seco y húmedo. El proceso seco es el que generalmente se usa en México.

Materia prima

- **Arcillas**

Las arcillas son materiales que contienen partículas finas, inferiores a 0.06 mm de diámetro esférico equivalente (de). Comúnmente se usan las de color claro (blanco, gris, parduzco) que sólo contienen los aluminosilicatos hidratados sedimentados junto con otros minerales, como cuarzo, óxidos de calcio y magnesio, o las que contienen además hidróxidos u óxidos de hierro en variadas proporciones que les dan las coloraciones amarilla, parda y rojiza. También existen las que contienen materia orgánica que las vuelve grises o negras.

- **Calizas**

Se llama calizas a las rocas compuestas esencialmente de carbonato de calcio (calcita, espato calizo, cretas), éstas pueden presentar multitud de coloraciones por diversas impurezas, desde amarillentas, pardas, grises y negras. Siempre contienen otros minerales, como dolomita, cuarzo y arcillas. Cuando contienen limonita $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ pueden ser amarillentas; cuando contienen hematita (roja) son de color rosa a rojo, según su concentración; pueden tener coloración de gris a negro si contienen materia orgánica.

Proceso seco

Generalmente, las canteras de piedra caliza se trabajan empleando dinamita, cuya explosión desprende toneladas de trozos de piedra, de diversos tamaños, unos 60 cm y aun mayores, que se cargan en grandes camiones que transportan la piedra a potentes máquinas trituradoras que reducen los trozos a sólo unos 15 cm. A continuación se transportan a otras quebradoras que las reducen aún más, a unos cuatro cm de diámetro. A estos procesos de trituración se somete tanto la piedra caliza, como la arcilla o barro, el mineral de hierro, el yeso, etcétera.

Una vez fragmentadas la caliza y la arcilla, se les sustrae individualmente la humedad que contienen por medio de secadores, constituidos por grandes tambores con un lento movimiento de rotación y ligeramente inclinados hacia la boca, por estos circulan los gases de calefacción en dirección opuesta a la del producto que se va a secar.

Ya secos, los diversos materiales son transportados mediante bandas de hule que regulan su proporción, de acuerdo con su composición química, debidamente controlada por el laboratorio de la fábrica. De ahí pasan al molino de crudos, donde a través de tres etapas sucesivas de molienda, mediante bolas de acero forjado, son reducidos de tamaño hasta convertirlos en polvo.

Del molino de crudos se bombea el material, por medio de un dispositivo neumático, a los silos, donde se almacena en tanto se le conduce a los hornos de calcinación. Estos hornos son rotatorios, tienen la forma de grandes cilindros de acero, provistos de quemadores especiales para combustóleo o gas natural, forrados interiormente de tabiques refractarios para resistir las elevadas temperaturas necesarias para calcinar el material crudo (hasta 1 600 °C).

El clinker así formado, sale del horno al rojo blanco y pasa a los enfriadores, de donde sale a una temperatura inferior de los 100 °C y es conducido por medio de un transportador de cadena al patio de almacenamiento. Se analiza en el laboratorio, nuevamente, la composición tanto del material como del yeso almacenado previamente.

Ambos materiales son transportados, mediante bandas de hule, a las pesadoras automáticas para repartirlos convenientemente y, por último, son conducidos al molino de cemento.

Este aparato es un molino de bolas de acero que convierte al material en un polvo impalpable, que es el cemento propiamente dicho. Mediante un dispositivo neumático es depositado en los silos de almacenamiento, de donde se bombea a las máquinas envasadoras que, automáticamente, llenan los sacos de papel hasta un contenido de 50 kg y se distribuyen a los consumidores.

La figura 5.36 muestra el diagrama del proceso general que se sigue para la fabricación de cemento.

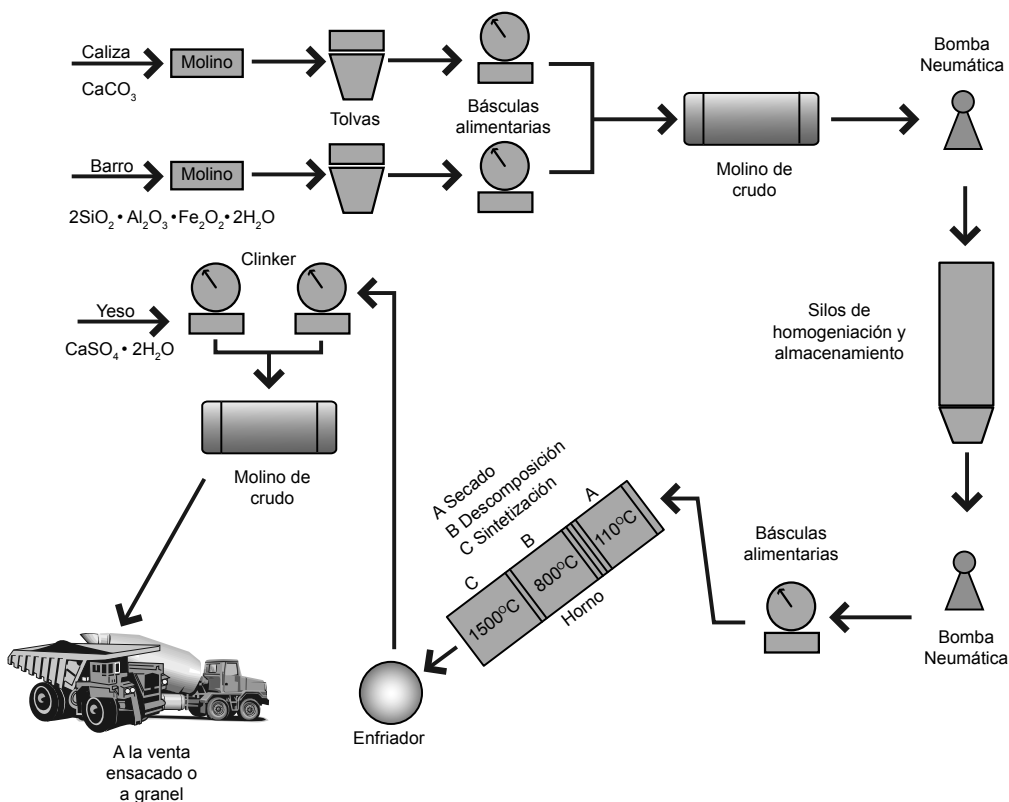


Figura 5.36
Proceso seco de fabricación de cemento Portland.

Descripción de las etapas de elaboración del cemento Pórtland

1. Selección de las materias primas:
 - a) Caliza (creta o magras), cuyo principal componente es el carbonato de calcio (CaCO_3).
 - b) Arcilla (barro, pizarra o esquisto), cuyo principal componente es un silicoaluminato: $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
2. Dosificación y molienda de las materias primas.
3. Homogeneización de las materias primas.
4. Obtención del “clinker” en un horno rotatorio, pasando por las siguientes etapas:
 - a) Secado a $100 - 110^\circ\text{C}$ para evaporar la humedad de las materias primas.
 - b) Descomposición de las materias primas a $700 - 800^\circ\text{C}$.
 - i) $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$
 - ii) $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \uparrow$
 - c) Sinterización para la recombinación de los productos de descomposición a $1400 - 1500^\circ\text{C}$.
 - i) Formación del silicato dicálcico: $2\text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
 - ii) Formación del aluminato tricálcico: $3\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
 - iii) Formación del ferroaluminato tetracálcico: $4\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$
 - iv) Formación del silicato tricálcico: $2\text{CaO} + \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
5. Mezcla del clinker con yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).
6. Molienda fina para obtener un producto con alta área superficial denominada **cemento**.

Proceso húmedo

Este método difiere del anterior en algunos aspectos, siendo los más importantes los que a continuación se describen:

La arcilla no se tritura sino que se descarga en un molino de rastrillos que la desmenuza y la mezcla con agua para producir una lechada bastante fluida, la cual se bombea a través de un tubo hasta descargarla en un tanque de concreto provisto de agitadores. Esta lechada que se dosifica junto con la caliza previamente triturada, se alimenta a los molinos de crudo donde se añade agua pura para facilitar la molienda, manejo, control y mezclado de los materiales, esto representa un mayor consumo de combustible para evaporar el agua en el horno.

De los molinos, el crudo pasa a unos tanques correctores y de ahí a otros mezcladores, de donde se lleva al horno. En este proceso el secado se realiza en el horno; para hacerlo más eficiente y desmenuzar debidamente los aglomerados de polvo crudo, además se cuenta con un sistema de cadenas que se mueve lentamente conforme gira el horno. Los pasos posteriores de la fabricación son iguales a los que se siguen en el proceso por vía seca.

Tipos de cemento Pórtland

- Tipo I. Cemento para usos generales, empleado para fines estructurales que no requiere propiedades especiales.
- Tipo II. Cemento modificado para usos generales para resistir el ataque moderado de sulfatos.
- Tipo III. Alta resistencia inicial. Un 25% a los siete días.
- Tipo IV. Contiene bajo calor de hidratación, se usa en concreto de volúmenes.
- Tipo V. Resistente a las exposiciones intensas de los sulfatos, ideal para estructuras hidráulicas.

Características de los componentes del fraguado del cemento

- a) $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Es el componente que fragua más rápido y es el que favorece la resistencia a la compresión del cemento durante los tres a siete primeros días.
- b) $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Es el material que aporta la resistencia a la compresión del cemento a largo plazo (después del primer año), resistencia que se incrementa paulatinamente hasta los cinco años siguientes.
- c) $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$. Es un componente de fijación rápida, es el más reactivo de todos, facilita la reacción de fraguado, que es exotérmica, por lo que al hidratarse genera gran cantidad de calor.
- d) $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$. No juega un papel importante para la hidratación o el fraguado del cemento, su importancia es que facilita la fundición de los materiales dentro del horno de fabricación y actúa como catalizador para la formación del $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, que es el componente que le da al cemento la primera resistencia a la compresión.

Cada uno de estos cuatro componentes se combina con el agua a diferentes velocidades de reacción, la proporción relativa de cada uno permite la producción de diferentes tipos de cementos.

Fraguado del cemento con agua

Cuando se mezclan cemento y agua ocurren reacciones rápidas durante un periodo corto. Durante los siguientes cinco minutos las reacciones continúan a una velocidad muy baja, y posteriormente cesan las reacciones durante un tiempo que se denomina periodo de reposo, el cual dura de cuarenta minutos a dos horas, según las características del cemento ya hidratado. La consistencia de la pasta se altera poco y el fraguado que se haya podido alcanzar puede destruirse mecánicamente.

Al terminar el periodo de reposo empieza el periodo de rápidas reacciones químicas que dura más o menos tres horas. Durante este tiempo la pasta pierde su consistencia plástica y pasa por etapas de endurecimiento que se han definido arbitrariamente como fraguado inicial y fraguado final. Este último ocurre aproximadamente seis horas después de mezclar el cemento con el agua; al terminar, las reacciones químicas continúan a una velocidad decreciente hasta que se hidrata todo el cemento o hasta que cesan las condiciones necesarias para que ocurra la hidratación.

Los dos silicatos de calcio, que constituyen aproximadamente 75 % del cemento en peso, reaccionan con el agua para producir dos nuevos compuestos que son el hidróxido de calcio y el silicato de calcio hidratado (se conoce con el nombre de gel de tobermorita; designando como

gel a una sustancia no cristalina, extremadamente fina, con una estructura coherente), el cual ocupa 50% del volumen de la pasta de cemento endurecido.

El importante papel que desempeña el gel de tobermorita sobre la resistencia de la pasta de cemento se debe a la enorme área superficial de este material que es de casi 3 millones de centímetros cuadrados por gramo. En esta superficie se desarrollan las fuerzas a las cuales debe su acción cementante la pasta.

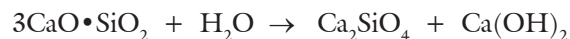
El comportamiento de la pasta de cemento Pórtland depende de la cantidad de agua mezclada con el cemento; supóngase que se preparan dos pastas del mismo cemento, usando las mismas cantidades de cemento pero diferentes cantidades de agua. Después del fraguado, la pasta con mayor cantidad de agua tendrá más volumen. Después de la hidratación, las dos pastas contendrán las mismas cantidades de material sólido, porque iguales cantidades de cemento producirán la misma cantidad de producto hidratado; el volumen de una pasta, sin embargo, es mayor, consecuentemente esa pasta tendrá mayor espacio ocupado por poros. Este efecto tiene una influencia importante en la resistencia de la pasta endurecida, la cual es el factor dominante en la resistencia del concreto preparado. Los poros se llenan con agua y aire, por lo tanto no tienen resistencia, ya que la resistencia depende de las partes sólidas de la pasta, principalmente del gel de tobermorita. La pasta con menor cantidad de poros producirá un concreto más resistente. En el mezclado de concreto, por consiguiente, no se debe usar más agua que la absolutamente necesaria.

Reacciones de fraguado y endurecimiento inicial del cemento

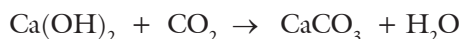


Fraguado del cemento con CO_2

Todos los compuestos que juntos forman el cemento Pórtland y, principalmente, el hidróxido de calcio o cal libre, obtenida por la reacción de hidratación:



Al quedar expuestas al bióxido de carbono de la atmósfera sufrirán una última reacción formando carbonato de calcio y agua:



En realidad, bajo condiciones ordinarias, la penetración de aire en un concreto común bien compactado es tan lenta que la carbonatación que se origina por este motivo es sumamente pequeña.

Esto resulta importante pues la descomposición de los silicatos de calcio hidratados por el bióxido de carbono siempre está acompañada por una contracción, lo cual debilitaría al concreto.

Composición y propiedades del concreto

El concreto es un material pétreo artificial heterogéneo, obtenido por la mezcla de cemento, agua, grava y arena. La mezcla de cemento y agua es el aglomerante que va a darle la resistencia al conjunto, mientras que la grava y arena tienen un papel inherente, esto es, no contribuyen al endurecimiento en el concreto pero sirven como un relleno firme.

En la fabricación de un concreto se distinguen dos etapas: la primera corresponde a la fase fluida, en la que el concreto puede ser moldeado o vaciarse en moldes, operación que se conoce como colado o *concreto fresco*, la segunda corresponde a la fase en la que se ha perdido la fluidez del material y se le conoce como etapa del *concreto endurecido*, en la cual ha adquirido la consistencia y el aspecto de una piedra.

Características del concreto

Como el concreto es un material heterogéneo, sus características dependerán de la combinación de las propiedades de cada uno de los componentes que lo constituyen.

Las características del concreto fresco son su alta tratabilidad o docilidad, es decir, la mayor o menor facilidad para colocarlo dentro de los moldes o sobre las cimbras. Se necesita un concreto muy tratable para poder colocarlo en moldes estrechos o complicados o en placas con mucho armado. Por otro lado, para fabricar losas de pavimento sin armar no es necesario contar con un concreto muy trabajable.

Las principales características que se deben controlar en un concreto endurecido son:

- a) Su resistencia mecánica, que es la capacidad de soportar los diferentes esfuerzos a que va estar sometido.
- b) La densidad, pues en ocasiones se desea un concreto muy denso como en el caso de muros de retención de agua y en otras un concreto muy ligero para estructuras de gran claro o mucha altura.
- c) La resistencia a los agentes externos, como el intemperismo o desgaste, una alta resistencia dará obras duraderas.
- d) Los cambios volumétricos, que son debidos a diferentes factores como el tipo de fraguado, los cambios de humedad y de temperatura, las deformaciones bajo la acción de cargas.
- e) La permeabilidad, que depende principalmente de la porosidad y de la mayoría de las características descritas anteriormente.

Ejercicio 5

1. ¿Qué es un material aglomerante?
2. Indica dos diferencias entre los procesos seco y húmedo para la fabricación de cemento Pórtland.
3. Completa el siguiente cuadro y describe las etapas para la fabricación del cemento Pórtland, mediante el proceso seco.

| Nombre de la etapa | Condiciones | Cambios físicos | Reacciones químicas |
|--------------------|-------------|-----------------|---------------------|
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |

- Escribe las reacciones químicas que se llevan a cabo durante el fraguado del cemento con agua.
- Dentro del fraguado del cemento con agua, ¿a qué se le llama tiempo de reposo?
- ¿A qué se le llama gel de tobermorita?
- ¿Qué sucede si se agrega un exceso de agua en el proceso de fraguado del cemento Portland?
- Menciona tres características que deben controlarse en un concreto endurecido

Ejercicios finales

- Busca las masas molares y las densidades de los materiales listados a continuación e indica el estado de agregación en el que se encuentran a temperatura ambiente. Resalta el compuesto que muestre el valor más alto de densidad y explica por qué es el más alto entre ellos.

| Material | Estado de agregación a temperatura ambiente | Densidad | Masa molar |
|--------------------|---|----------|------------|
| | | g/mL | g/mol |
| Carbono (diamante) | | | |
| Oro | | | |
| Cloruro de potasio | | | |
| Agua | | | |
| Nitrógeno | | | |

- Con base en el tipo de enlace que los caracteriza, indica por qué un material metálico conduce fácilmente la electricidad, comparado con la imposibilidad de conducción eléctrica de un material covalente.
- Calcula el número de átomos que están contenidos en una sola celda unitaria cúbica centrada en las caras.
- Explica brevemente el significado de enlace de corto alcance y de enlace de largo alcance. Describe un ejemplo.
- Explica por qué se conoce a los metales como materiales policristalinos.
- Explica una diferencia existente entre las aleaciones intersticiales y las sustitucionales. Investiga dos ejemplos de cada una.

7. De acuerdo con el modelo de bandas sobre la conducción eléctrica, define los siguientes conceptos: a) Banda de conducción, b) Banda de valencia, c) Banda prohibida o brecha energética.
8. Qué influencia tienen los defectos cristalinos en las siguientes propiedades de los metales: a) Conductividad eléctrica y b) Ductibilidad
9. Describe cómo son las propiedades: temperatura de fusión, conductividad eléctrica y conductividad térmica, en los cristales covalentes.
10. Aunque el grafito y el diamante están formados de átomos de carbono, el diamante es aislante y el grafito conductor de la corriente eléctrica. Explica a qué se debe esa diferencia.
11. Explica una diferencia de composición entre un semiconductor extrínseco y otro intrínseco.
12. ¿Cómo se prepara un semiconductor de tipo n ?
13. a) ¿Qué es un cristal mixto? b) ¿Cuáles son sus principales características?
14. Explica cómo está constituida la unidad estructural de los silicatos.
15. ¿Por qué las zeolitas formadas por tetraedros de SiO_4 y AlO_4 arreglados tridimensionalmente, cuando se les elimina agua de su estructura, actúan como tamices moleculares?
16. Nombra las dos principales materias primas utilizadas en la fabricación del cemento Pórtland.
17. ¿Qué procesos y a qué temperaturas ocurren en el horno durante la fabricación de cemento Pórtland?
18. Escribe los nombres y las fórmulas químicas de los principales componentes del cemento Pórtland, incluyendo el yeso, e indica sus características de resistencia:

| Nombre | Fórmula química | Resistencia | |
|--------|-----------------|-------------|-------------|
| | | Corto plazo | Largo plazo |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |

19. ¿Qué reacción química se lleva a cabo durante el fraguado del cemento con CO_2 ?
20. ¿Qué es el concreto y de qué está compuesto?