

## BLOQUE V.- MATERIALES CERÁMICOS

### Tema 14.- Definición, Clasificación y Conformado

William D. Callister, Jr "Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales". Tomo \*\*. Ed. Reverté  
James F. Shackelford "Introducción a la Ciencia de Materiales para Ingenieros". Cuarta edición. Ed. Prentice Hall (1998)

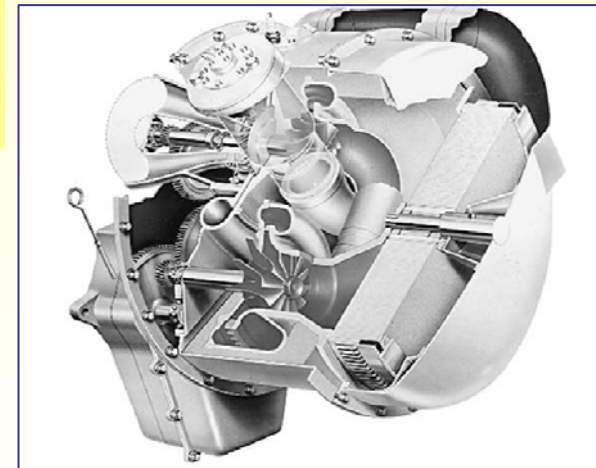
## Materiales Cerámicos

⇒ Materiales inorgánicos, no metálicos formados por elementos metálicos y no metálicos



Piezas cerámicas con alta resistencia a alta temperatura y a los ambientes corrosivos, que se utilizan en diferentes hornos y sistemas químicos de procesado..

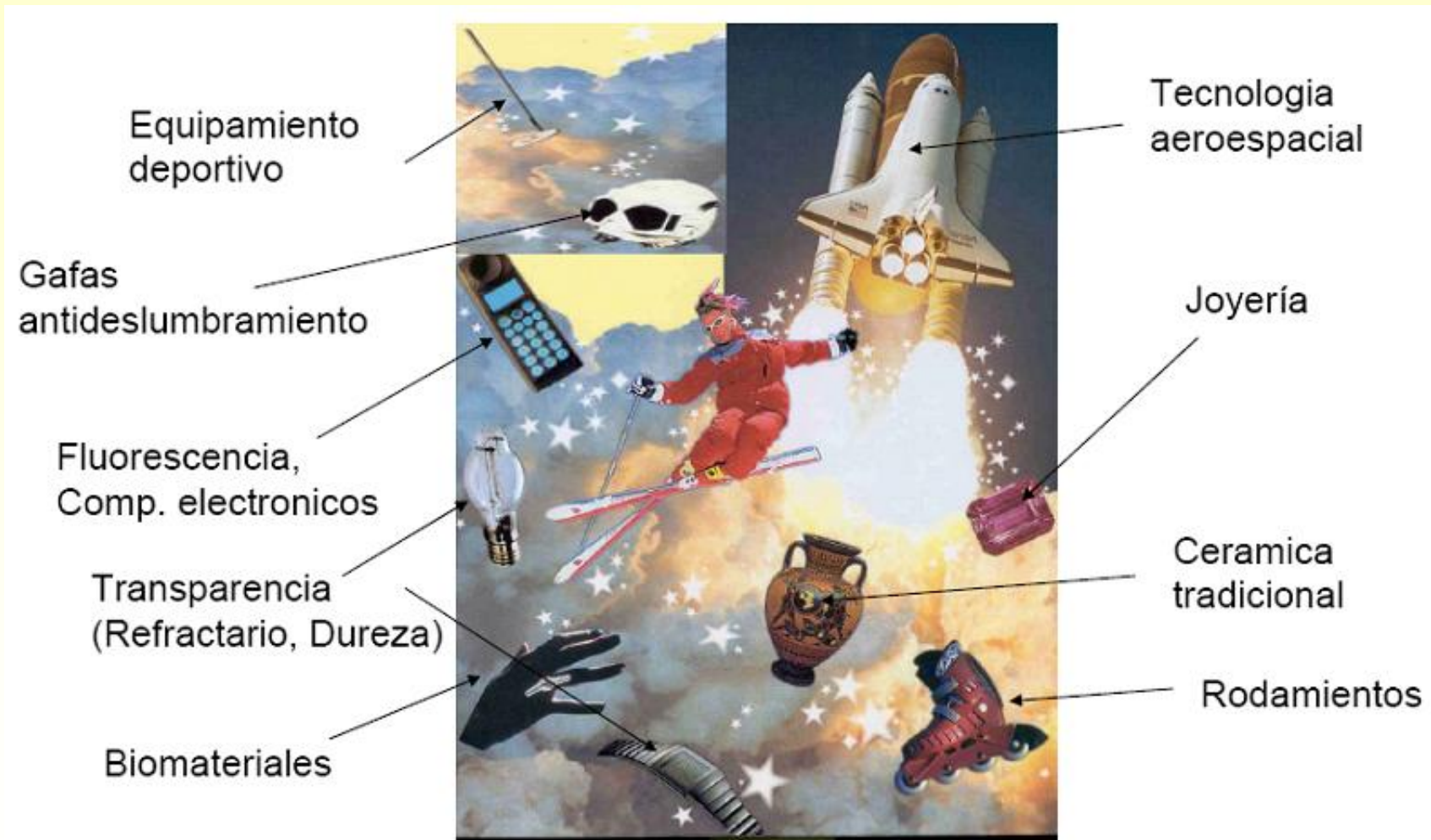
Duras  
No combustibles  
No oxidables



Corte de una turbina de gas que incorpora varios componentes cerámicos, como el carburo de silicio en los rotores y álabes de turbina y toberas, nitruro de silicio y silicato de aluminio

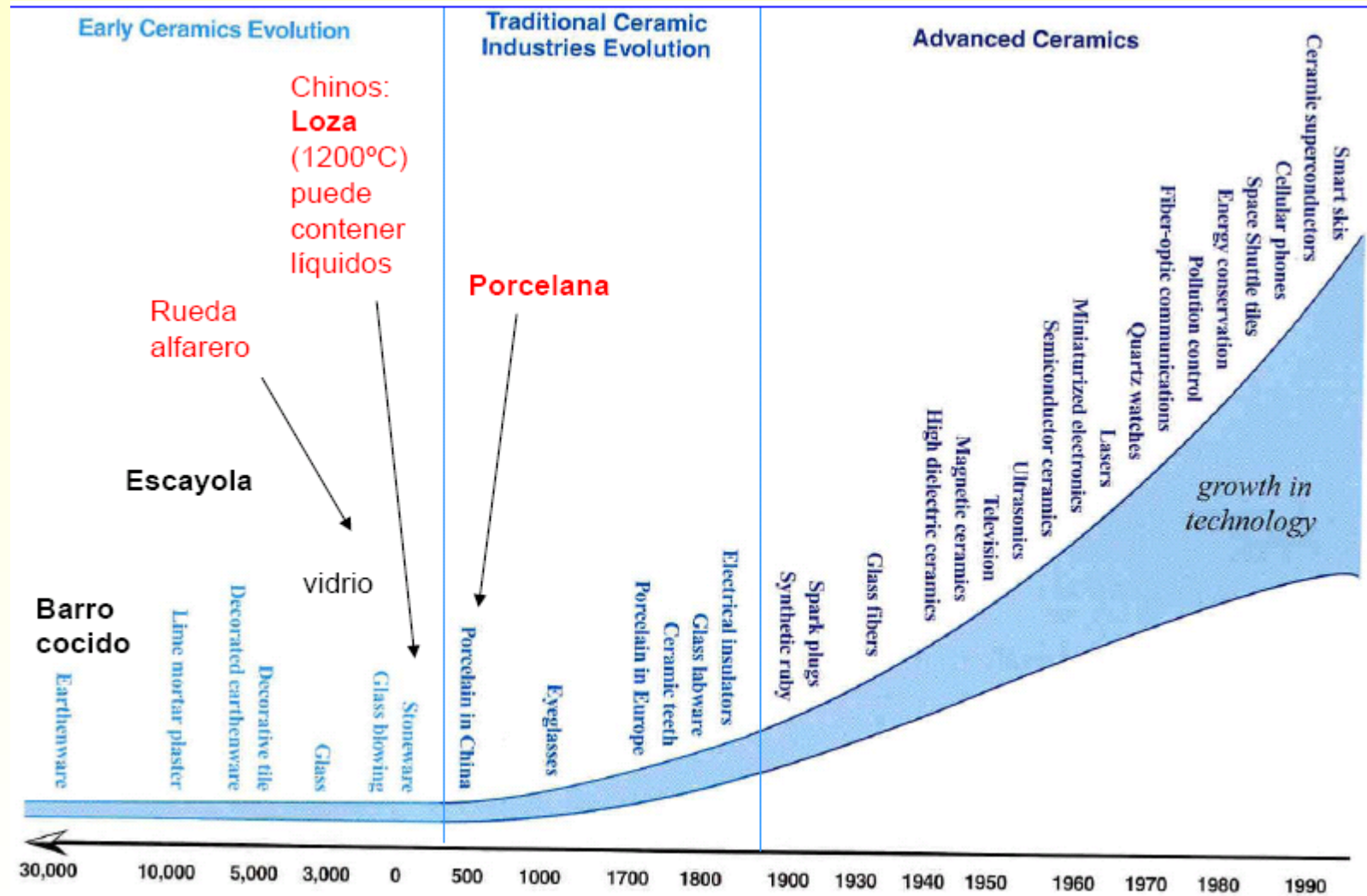
- Alta dureza, aislantes térmicos y eléctricos, elevada estabilidad química, y altas temperaturas de fusión.
- Frágiles no dúctiles - pueden causar problemas tanto en el procesado como en el comportamiento de estos durante su fabricación/uso.
- Algunas cerámicas son translúcidas, el ejemplo más claro son los vidrios (mat. cerámico amorfo) basados en oxido de silicio.

## Otros ejemplos



- Algunas cerámicas son tan resistentes que un cable de 1 pulgada (2.54 cm) de diámetro puede levantar 50 automóviles.
- Se ha instalado suficiente cable de fibra óptica como para ir y volver a la luna 160 veces.
- Se producen más de 3 millones de bujías diarias.
- Los sistemas de control cerámicos de emisiones en los automóviles han eliminado 1.500 millones de toneladas de contaminación desde 1975-2000
- Cada año se fragua en la Tierra 1 Tn de cemento/persona.
- Algunas cerámicas conducen la electricidad mejor que los metales.
- El diamante, el rubí y la circona son cerámicos.
- Microesferas de vidrio más pequeñas que un pelo proporcionan un prometedor tratamiento del cáncer de hígado.
- Los aislantes de fibra de vidrio cerámica han conseguido ahorra 25.000.000.000.000.000 KJ en calefacción.

# Evolución histórica



## Clasificación según estructura





- ⇒ elementos metálicos y no metálicos
- ⇒ Enlace atómico ⇒ total o preferentemente iónico (con mezcla de enlace covalente)
- ⇒ hay que distinguir entre:
  - ⇒ **Cerámicas tradicionales**: arcilla\* (porcelana, ladrillos, baldosas, vidrios y cerámicas refractarios).
  - ⇒ **Cerámicas avanzadas**: propiedades especiales frente a metales y aleaciones metálicas convencionales. Se utilizan en aplicaciones como: motores de combustión (resisten altas T, elevada resistencia al desgaste y corrosión, menores densidades. El inconveniente de la fragilidad es mejorado por la adición de segundas fases (material compuesto) que inhibe la propagación de grietas o facilita la redistribución de tensiones); blindajes cerámicos (placas cerámicas combinadas con placas dúctiles), prótesis, etc...

\* **arcillas**: aluminosilicatos formados por alúmina ( $Al_2O_3$ ) y sílice ( $SiO_2$ ) que contienen agua enlazada químicamente. Amplia gama de composiciones químicas, propiedades físicas y estructurales (laminares). Impurezas comunes: óxidos de bario, calcio, sodio, potasio y hierro, ...



# Ejemplos de Cerámicas Avanzadas



Figure 1-10. A variety of ceramic knives, including the tips of ball-point pens, scissors, knives, and a ball-point pen. (Photograph courtesy of the Russians)



Figure 1-12. Synthetic gemstones. Synthetic ruby weighing 1.02 carats and



Figure 1-6. Scratch-free sapphire watch face (sapphire) made from ceramics.

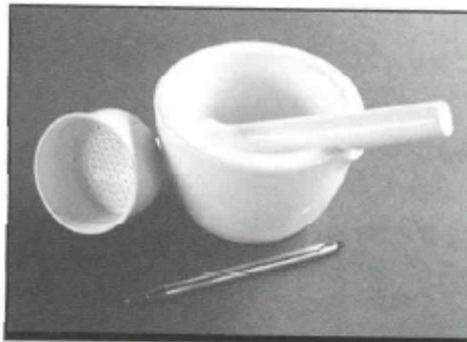


Figure 1-11. Ceramic labware for chemical studies and analysis, manufactured by Coors Ceramics, Inc.



Figure 1-13. Golf clubs and shafts made from ceramic materials by Coors Ceramics, Inc. ©

## Cerámicas amorfas: Vidrios

Basados en  $\text{SiO}_2$  + aditivos para  $\downarrow T_f$

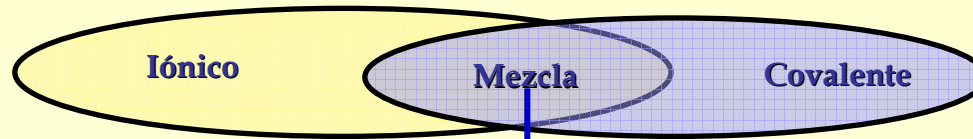
## Cerámicas Tradicionales (productos de: arcilla, sílice, feldespatos)

- |                                                            |                                                                                   |
|------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| ⇒ Cerámica porosa (ladrillos, alfarería, loza)             | Arcilla: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$      |
| ⇒ Cerámica compacta (porcelana, gres)                      | Sílice: $\text{SiO}_2$                                                            |
| ⇒ Cerámica refractaria (porcelana para aislantes térmicos) | Feldespatos: $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ |

## Cerámicas Avanzadas o de altas prestaciones:

- ⇒ Cerámicas refractarias ( $\text{SiC}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{MgO}$ ).
- ⇒ Piezoeléctricos y ferroeléctricos:  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$
- ⇒ Electro-ópticos:  $\text{LiNbO}_3$
- ⇒ Cerámicas abrasivas: nitruros y carburos  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiC}$
- ⇒ Cerámicas superconductoras ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ )
- ⇒ Cerámicas biocompatibles : Hidroxiapatita

## Enlace en Cerámicos



Pauling: % Carácter Iónico =  $100 \cdot \left\{ 1 - e^{-\frac{(X_A - X_B)^2}{4}} \right\}$

Porcentaje de carácter iónico y covalente del enlace para algunos materiales cerámicos ➡  
determina la **ESTRUCTURA CRISTALINA**

Material Cerámico	Átomos enlazados	$X_A - X_B$	% Carácter iónico	% Carácter covalente
MgO	Mg-O	2,3	73	27
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al-O	2,0	63	37
SiO <sub>2</sub>	Si-O	1,7	51	49
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Si-N	1,2	30	70
SiC	Si-C	0,7	11	89

# Principales estructuras cristalinas (II)

## Empaquetamiento de iones en estructuras iónicas

Estructura iónica: empaquetamiento de aniones con cationes en intersticios

Los iones tienden a empaquetarse densamente para  $\downarrow E_{total}$

Tamaño  $C^+ A^- \Rightarrow$  (en general  $r_{catión} < r_{anión}$ )

Electroneutralidad

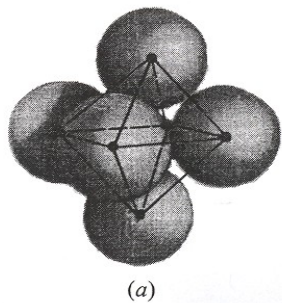
Índice de coordinación (Al  $\uparrow$  I.C.  $\Rightarrow \uparrow$  estabilidad)

Posiciones intersticiales en redes compactas

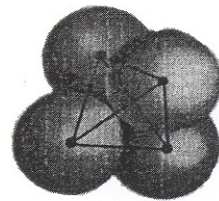
▪ h.o  
▪ h.t

En estructuras COMPACTAS es cierto que

▪ N° huecos tetraédricos =  $2n$   
▪ N° huecos Octaédricos =  $n$   
 $n = N^\circ$  átomos de la celda unidad

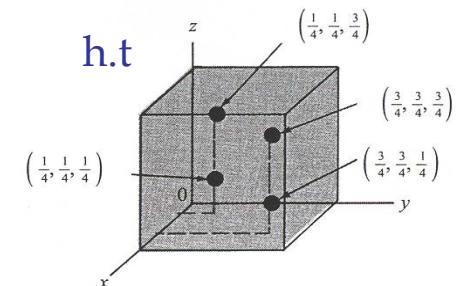
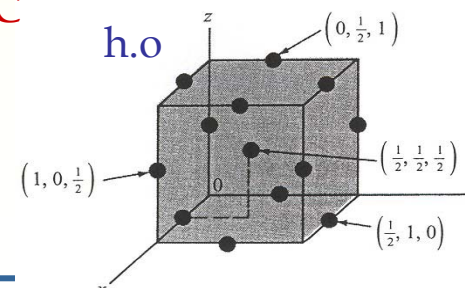


(a)



(b)

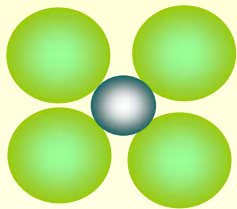
FCC



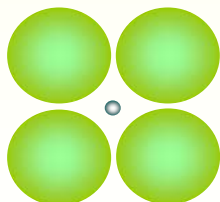
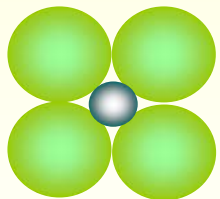
# Principales estructuras cristalinas (III)

## Empaquetamiento de iones en estructuras iónicas

La relación de radios cuando los  $A^-$  y  $C^+$  están en contacto  $\Rightarrow$  **Relación de radios crítica**



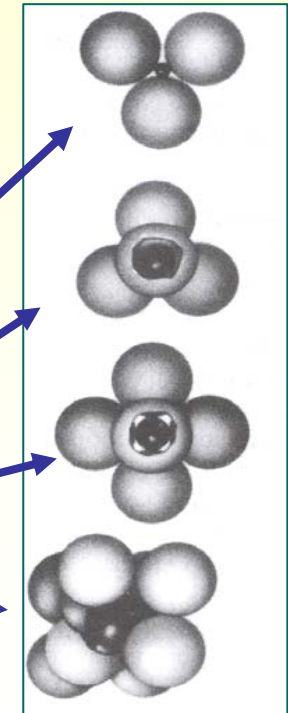
ESTABLES



INESTABLE

$\Rightarrow$  vibra en su jaula de  $A^-$

Número de Coordinación	$r_C/r_A$	Geometría de coordinación
2	$<0,155$	A cada lado
3	$0,155-0,225$	Vértices de un triángulo
4	$0,225-0,414$	Vértices de un tetraedro
6	$0,414- 0,732$	Vértices de un octaedro
8	$0,732-1$	Vértices de un cubo



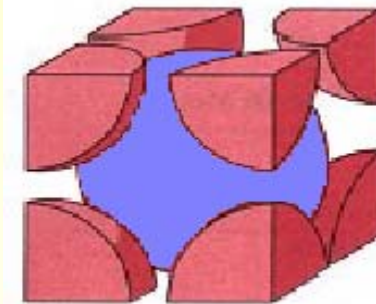
# Principales estructuras cristalinas (IV)

## Empaquetamiento de iones en estructuras iónicas

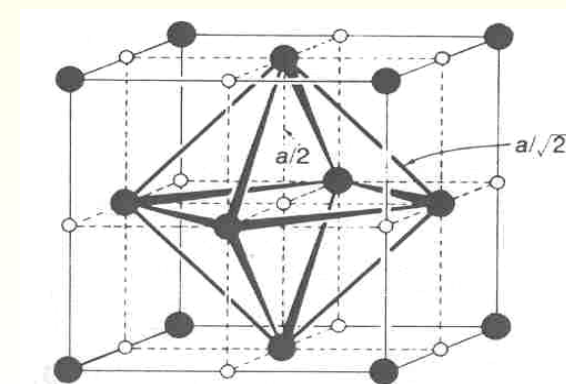
¿Índice de Coordinación para los sólidos iónicos CsCl y NaCl?

$r_{Cs^+}=0,170 \text{ nm}$      $r_{Na^+}=0,102 \text{ nm}$      $r_{Cl^-}=0,181 \text{ nm}$

$$\frac{r_{Cs^+}}{r_{Cl^-}} = 0,94 > 0,732 \Rightarrow I.C = 8 \Rightarrow \text{Coord. Cúbica}$$



$$\frac{r_{Na^+}}{r_{Cl^-}} = 0,56 > 0,414 \Rightarrow I.C = 6 \Rightarrow \text{Coord. Octaédrica}$$



I.C.	$r_c/r_A$	Geometría
6	0,414- 0,732	Vértices de un octaedro
8	0,732-1	Vértices de un cubo

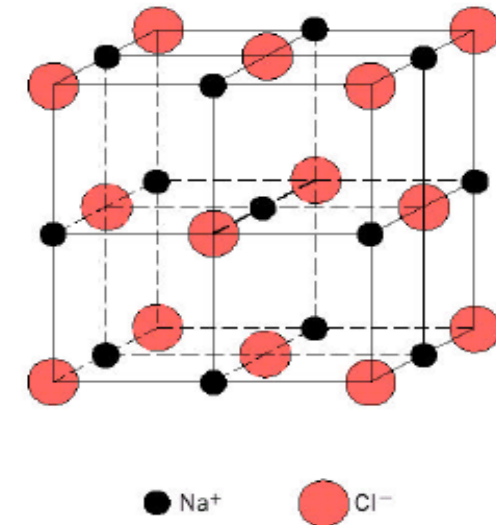


# Principales estructuras cristalinas (V)

## a) Estructura cristalina tipo NaCl

- Cl<sup>-</sup>: empaquetamiento fcc
- Na: todos h.o., I.C.: 6
- Celdilla unidad: 4 Na<sup>+</sup> y 4 Cl<sup>-</sup>

Cerámicas que adoptan este tipo estructural: **haluros alcalinos (excp. Cs y Tl), MgO, CaO, FeO, NiO**

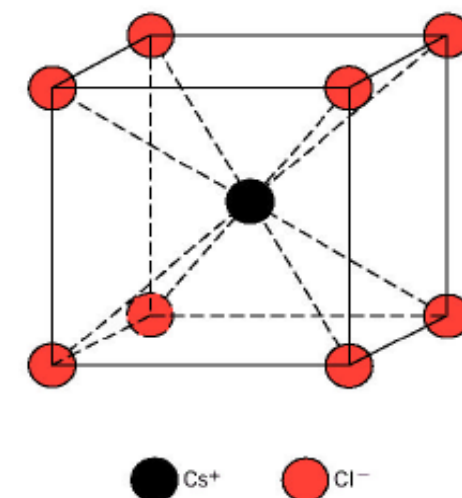


Cerámico prop. Aislante eléctrico

## b) Estructura cristalina tipo CsCl

- Cl<sup>-</sup>: empaquetamiento cúbico primitivo
- Cs<sup>+</sup>: centro de cubo
- I.C (Cs): 8

Cerámicas que adoptan este tipo estructural: **CsBr, TlCl, TlBr, aleaciones CuZn, AlNi.**



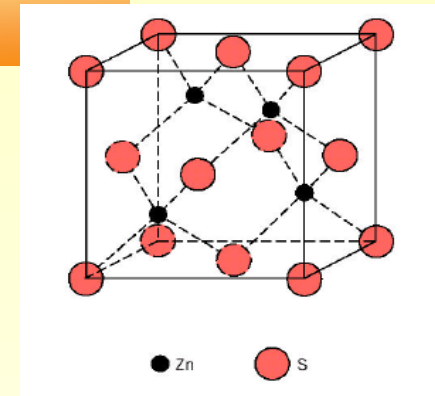


# Principales estructuras cristalinas (VI)

## c) Estructura cristalina tipo blenda, ZnS

- S<sup>2-</sup>: empaquetamiento fcc
- Zn<sup>2+</sup>: 1/2 h.t.
- I.C.: 4
- 4 Zn<sup>2+</sup> y 4 S<sup>2-</sup> por celda unidad

$$\frac{r_{\text{Zn}^{2+}}}{r_{\text{S}^{2-}}} = 0.345 \Rightarrow I.C. = 4$$



Según Pauling enlace **Zn-S** ~87% covalente

Cerámicas que adoptan este tipo estructural: **CdS, HgS**

**Células solares: Fotoconductores cerámicos**

**Si todos los atm. fueran iguales: ⇒ Estructura diamante**

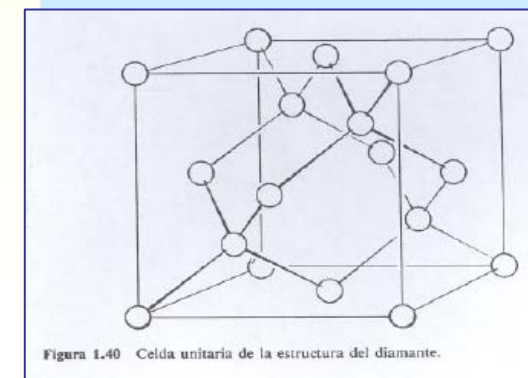


Figura 1.40 Celda unitaria de la estructura del diamante.

# Principales estructuras cristalinas (VII)

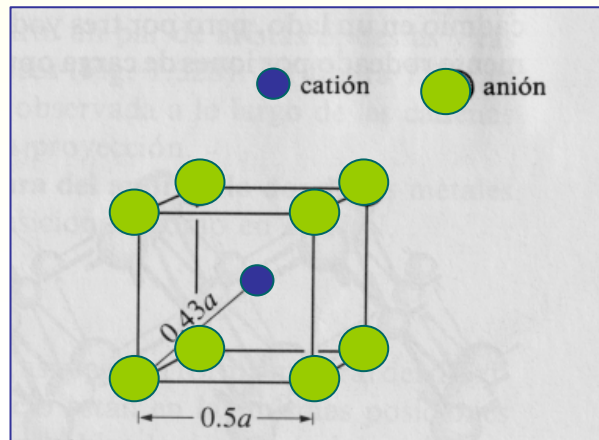
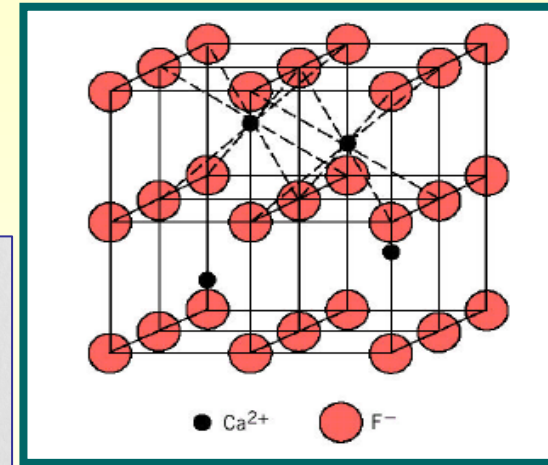
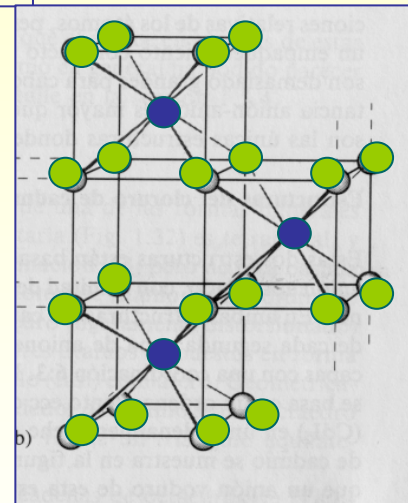
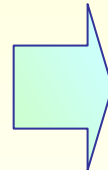
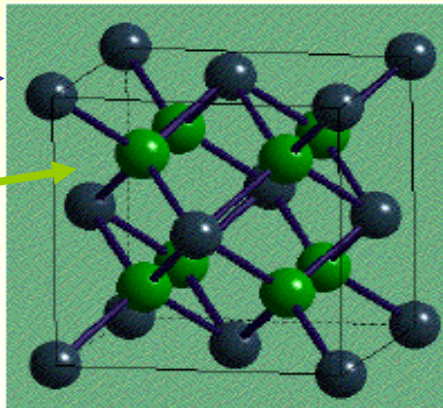
## d) Estructura cristalina tipo FLUORITA $\text{CaF}_2$

- $\text{Ca}^{2+}$ : empaquetamiento fcc
- $\text{F}^-$ : todos h.t. (8)
- I.C. ( $\text{Ca}^{2+}$ ): 8 ; I.C. ( $\text{F}^-$ ): 4

●  $\text{Ca}^{2+}$

●  $\text{F}^-$

$R(\text{Ca}^{2+}) < R(\text{F}^-)$



Empaquetamiento cúbico primitivo de  $\text{F}^-$

$\text{Ca}^{2+}$  : centro cubo

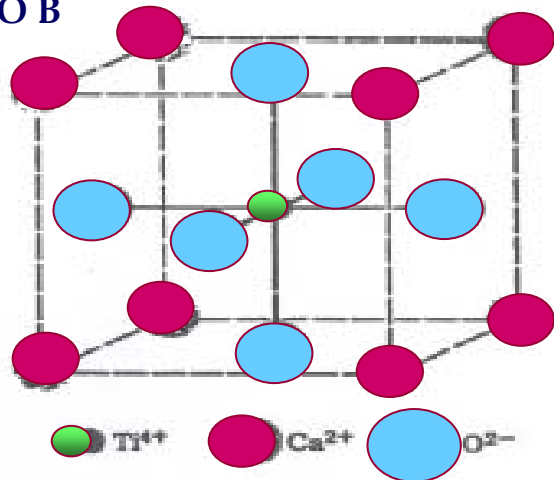
Cerámicas que adoptan este tipo estructural:

$\text{UO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,...

# Principales estructuras cristalinas (VIII)

## e) Estructura cristalina tipo PEROVSKITA, $ABO_3$ ( $BaTiO_3$ )

TIPO B

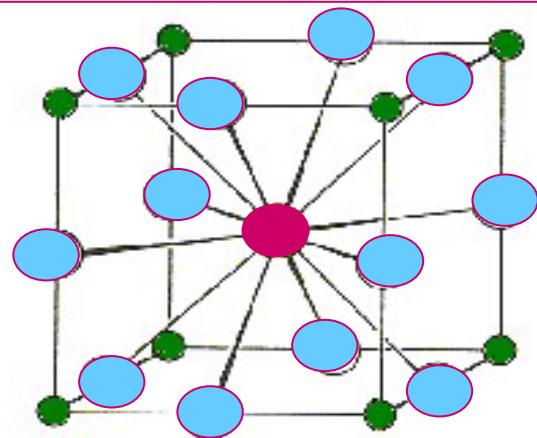


A y B cationes con diferente tamaño  
( $r_A \gg r_B$ )

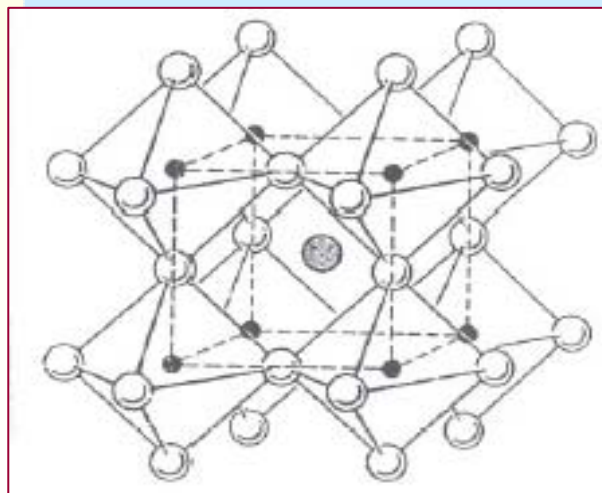
- $O^{2-}$  y  $Ca^{2+}$ : empaquetamiento fcc
- $Ti^{4+}$ : 1/4 h.0.
- I.C. ( $Ti^{2+}$ ): 6 ; I.C. ( $Ca^{2+}$ ): 12

Cerámicas que adoptan este tipo estructural:  $BaTiO_3$ ,  $CaTiO_3$ ,  $SrTiO_3$ ,  $PbZrO_3$ ,  $KNbO_3$ ,  $LiNbO_3$ ,...

Materiales ferroeléctricos,  
Superconductores:  $YBa_2Cu_3O_7$



TIPO A



# Principales estructuras cristalinas (IX)

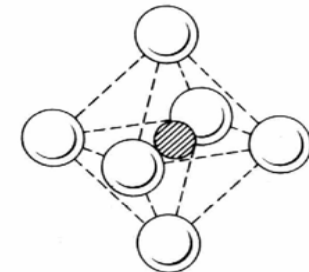
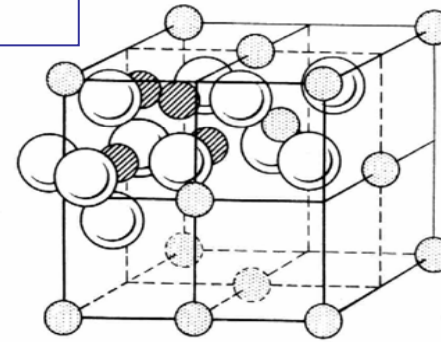
## f) Estructura cristalina tipo ESPINELA, $AB_2O_4$



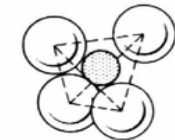
▪Empaquetamiento casi fcc:  $O^{2-}$

▪Celda Unidad: 56 iones (8 A, 16 B y 32 O) y 96 posiciones reticulares:

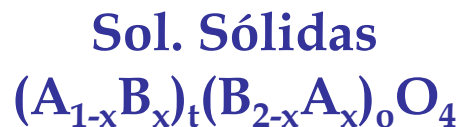
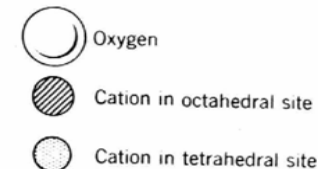
- 64: h. Tetraédricas  $\Rightarrow (1/8) : 8 \text{ h.t.}$
- 32: h. Octaédricas  $\Rightarrow (1/2) : 16 \text{ h.o.}$



Octahedral interstice  
(32 per unit cell)



Tetrahedral interstice  
(64 per unit cell)



ESPINELA NORMAL

$A^{2+}: 8 \text{ h.t.}$   
 $B^{3+}: 16 \text{ h.o.}$

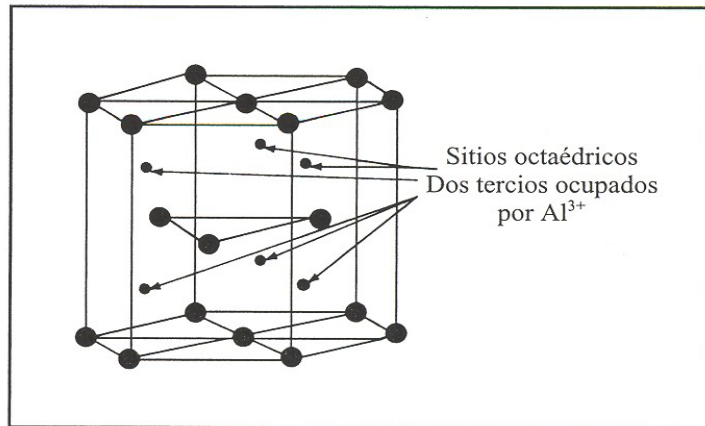
ESPINELA INVERSA

$A^{2+}: 8 \text{ h.o.}$   
 $B^{3+}: 8 \text{ h.o.}$   
 $B^{3+}: 8 \text{ h.t.}$

Los cerámicos magnéticos comerciales están basados en la estructura espinela:  $MgFe_2O_4$ ,  $NiFe_2O_4$ ,  $MnFe_2O_4$ , y otros óxidos ferrimagnéticos.

# Principales estructuras cristalinas (X)

## g) Estructura cristalina tipo CORINDÓN $\text{Al}_2\text{O}_3$



- $\text{O}^{2-}$ : empaquetamiento hcp  $\rightarrow$  6 iones/celdilla
- $\text{Al}^{3+}$ : 2/3 h.o. (ELECTRONEUTRALIDAD)
- I.C. ( $\text{Al}^{3+}$ ): 6 ; I.C. ( $\text{O}^{2-}$ ): 6

Cerámicas que adoptan este tipo estructural:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ...

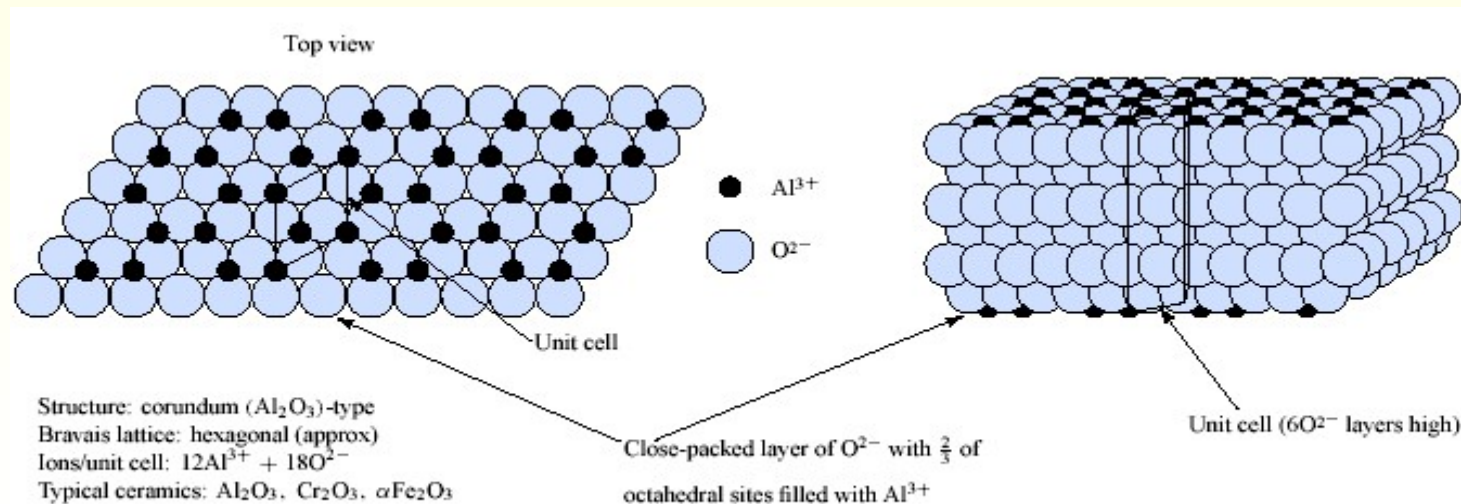
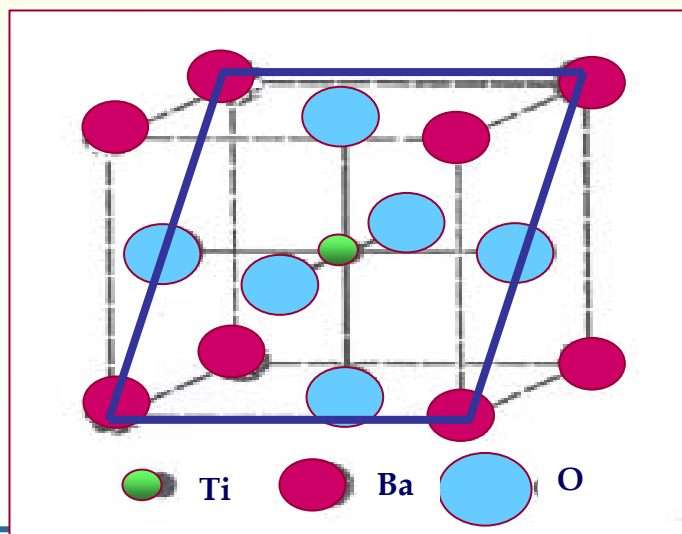


FIGURE 3-21

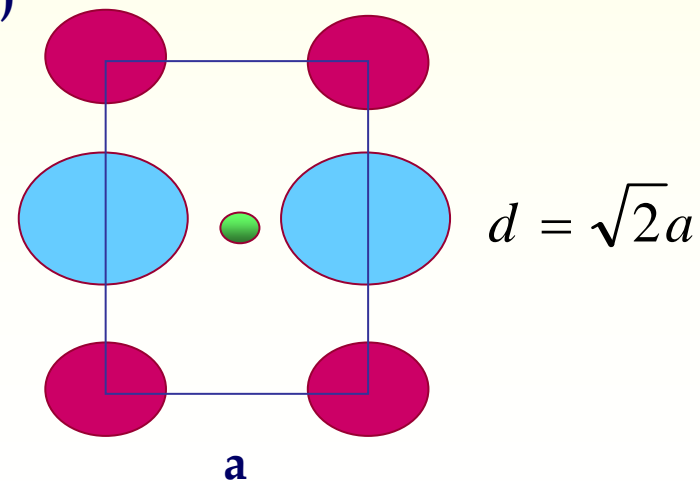
## Ejemplo

El compuesto  $\text{BaTiO}_3$  presenta estructura perovskita. Atendiendo a la relación de radios siguiente:  $R(\text{O}^{2-})=0,146\text{nm}$ ,  $R(\text{Ti}^{4+})=0,071\text{nm}$ ,  $R(\text{Ba}^{2+})=0,113\text{nm}$ ,  $N_A=6,023 \cdot 10^{23}\text{mol}^{-1}$ ,  $P_{\text{atm}}(\text{Ba})=137,33\text{ g/mol}$ ;  $P_{\text{atm}}(\text{Ti})=47,88\text{ g/mol}$ ;  $P_{\text{atm}}(\text{O})=15,99\text{ g/mol}$ ;

- Dibuja la estructura de la celdilla unidad
- Determina los parámetros reticulares de la celdilla unidad
- Determina la densidad planar en el plano (101) (en iones/ $\text{nm}^2$ )
- Determina la densidad volumétrica (en  $\text{g/cm}^3$ )



(101)





# Principales estructuras cristalinas (XI)

## CERÁMICAS COVALENTES

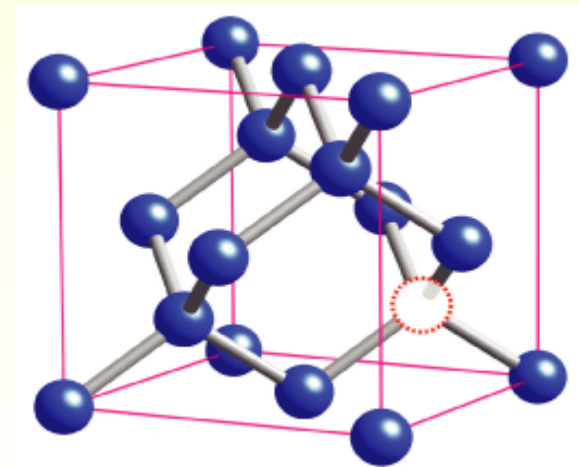
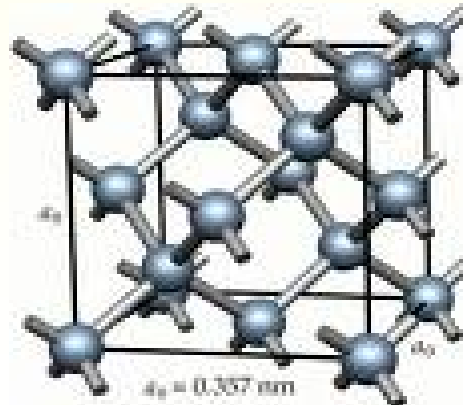
Son cerámicas estructurales avanzadas

### 1.- DIAMANTE → Estructura tipo blenda de zinc

C →  $sp^3$  → i.c. 4 → Tetraédros  $CC_4$ . Enlace 100% covalente.

FCC de C,  $h_i$ : 1/2 ocupados por C

- ↑ R desgaste                      ↑ dureza
- ↑ R tracción    Aislante eléctrico





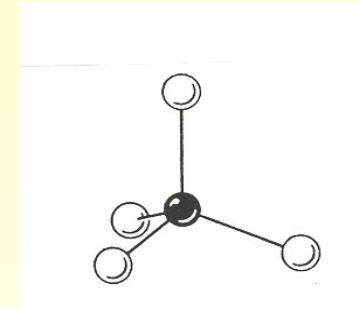
# Principales estructuras cristalinas (XII)

## 2.- SiC → Estructura tipo blenda de zinc

C →  $sp^3$  → i.c. 4 → Tetraédros  $CSi_4$ . Enlace 100% covalente.

FCC de C, ht: 1/2 ocupados por Si

- Aplicación: Buenas propiedades abrasivas. 89% enlace covalente
- Elevada dureza, inerte químicamente.



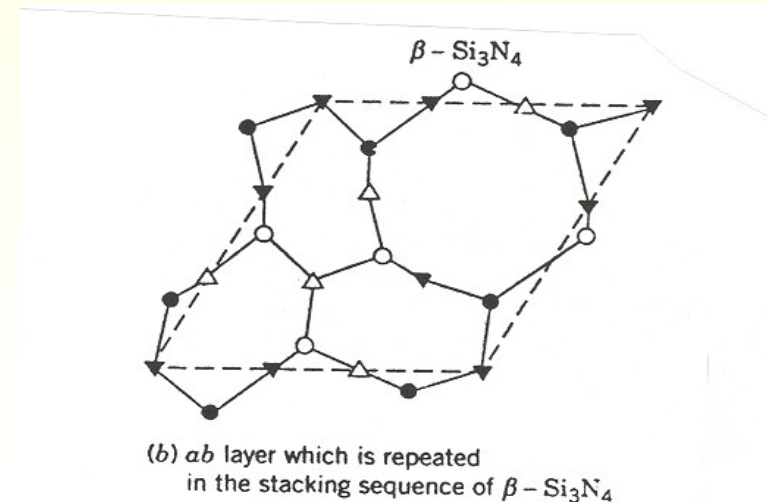
## 3.- $Si_3N_4$ → Elementos de corte, alabes, rotores

Si →  $sp^3$  → i.c. 4 → Tetraedros  $SiN_4$

N →  $sp^2$  → i.c. 3 → N coordinado a 3 Si

Estructura hexagonal abierta e irregular.

70% enlace covalente



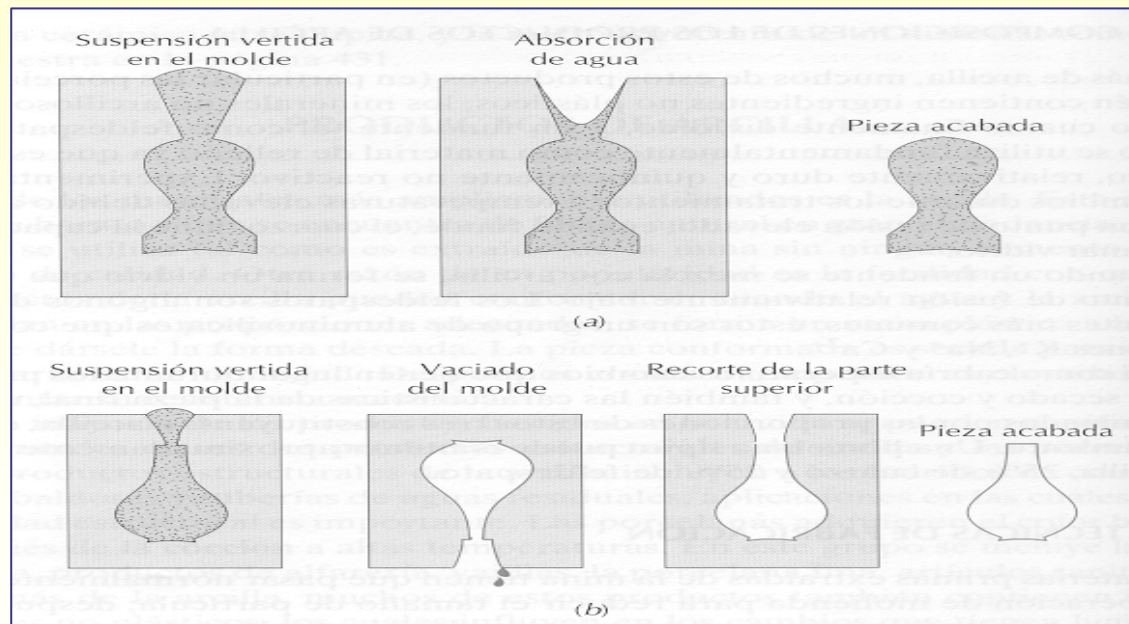
## A partir de pulpas:

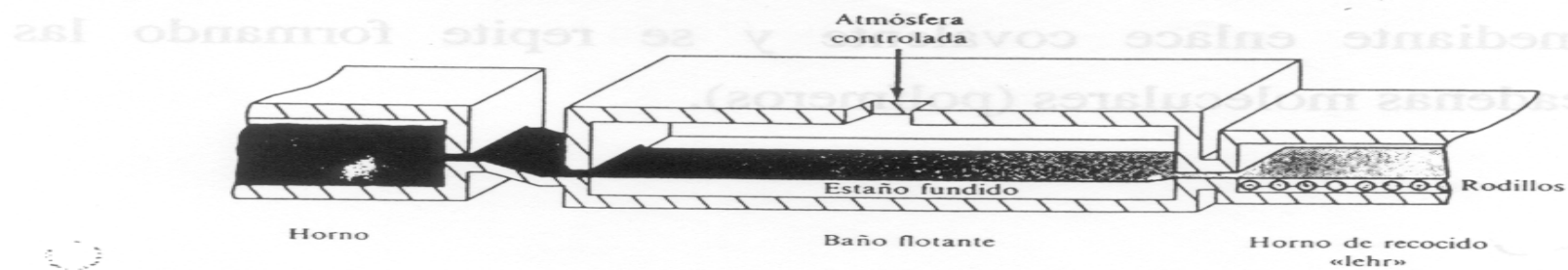
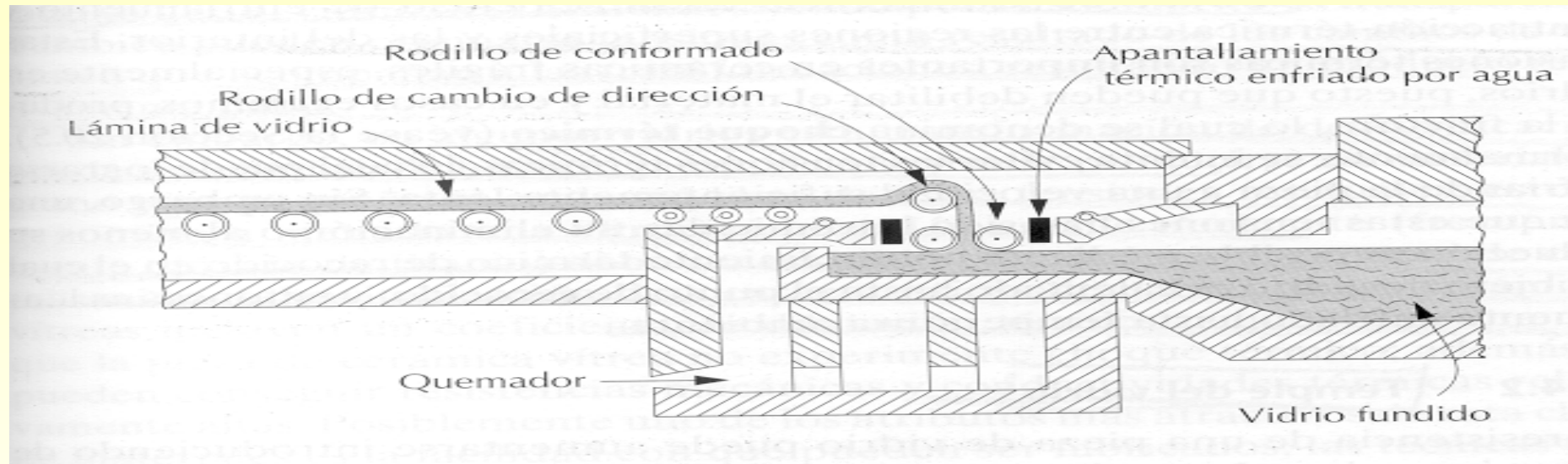
- Slip casting o **Moldeo en barbotina**
- Tape casting o **colada en cinta**

## A partir de mezclas de polvos:

- Sin aplicar calor
  - **Prensado uniaxial**
  - **Prensado isostático en frío (CIP)**
  - **Moldeo por inyección**
  - Otras posibles: **extrusión**
- aplicando calor
  - **Compresión en caliente**
  - **Isotático en caliente (HIP)**

**Barbotina:** es una mezcla de agua y polvo cerámico





**FIGURA 10.56.** Diagrama del proceso de flotación de vidrios. (De D. C. Boyd y D. A. Thompson, «Glass», vol. II: «Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology», 3.ª ed., Wiley, 1980, p. 862.)

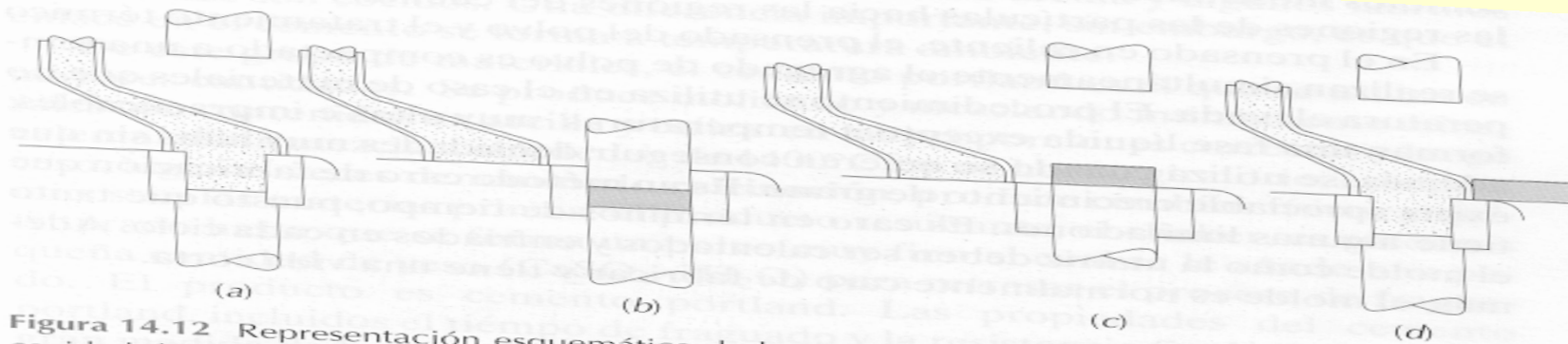
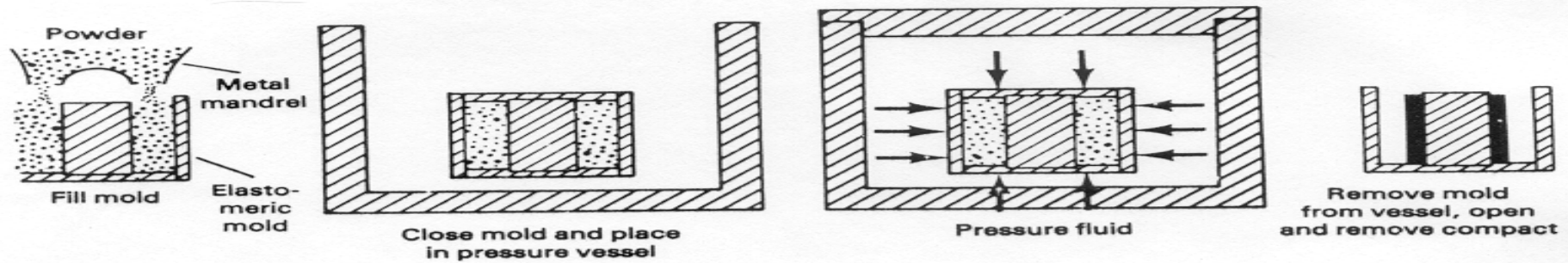


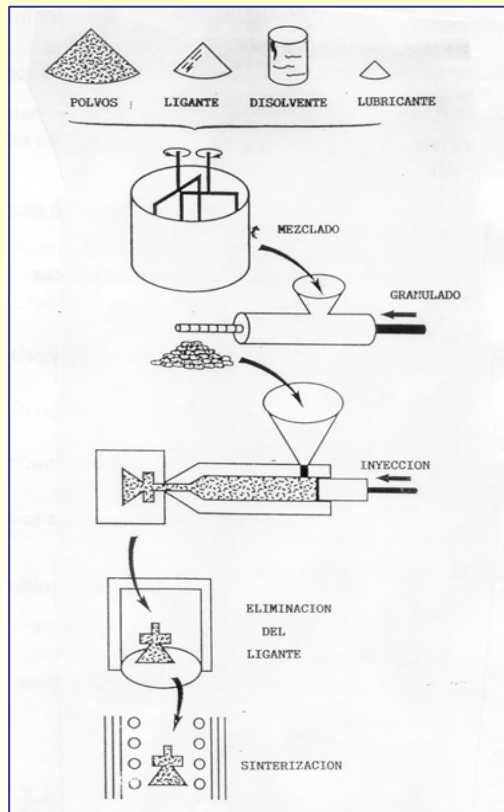
Figura 14.12 Representación esquemática de las etapas en el prensado uniaxial del polvo. (a) La cavidad del molde se llena con polvo. (b) El polvo es compactado por medio de presión aplicada en la parte superior del molde. (c) La pieza compactada es expulsada por la acción de un pistón inferior. (d) El alimentador empuja la pieza compactada y se repite el proceso de llenado. (W. D. Kingery, H. K., Editor, *Ceramic Fabrication Processes*, MIT Press. Copyright © 1958 Massachusetts Institute of Technology.)



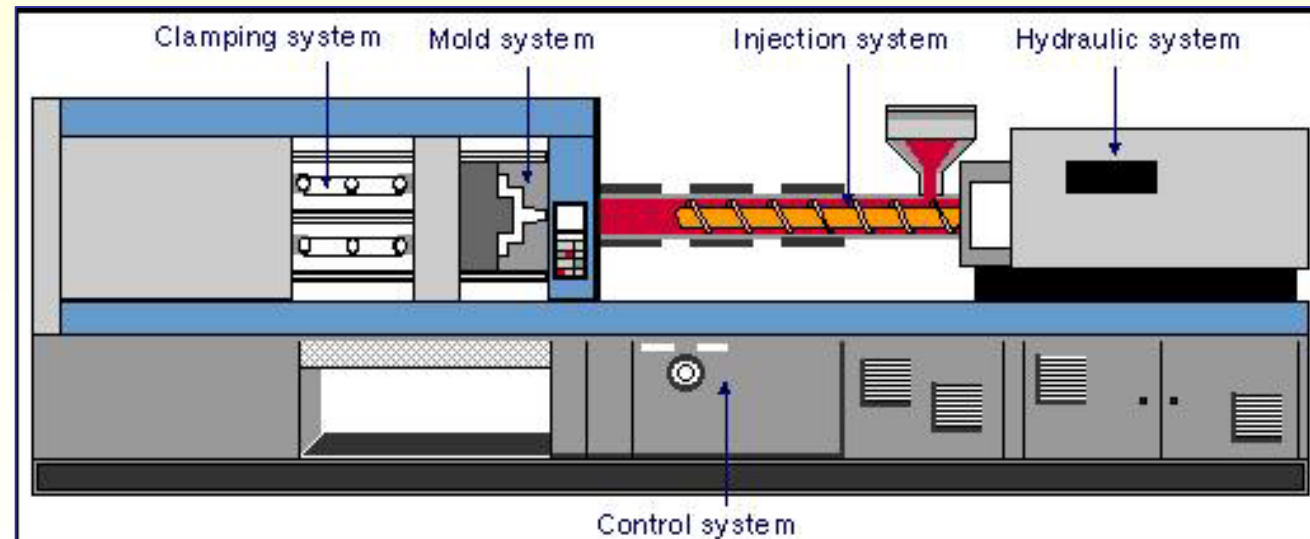
**Fig 1** Wet-bag isostatic pressing



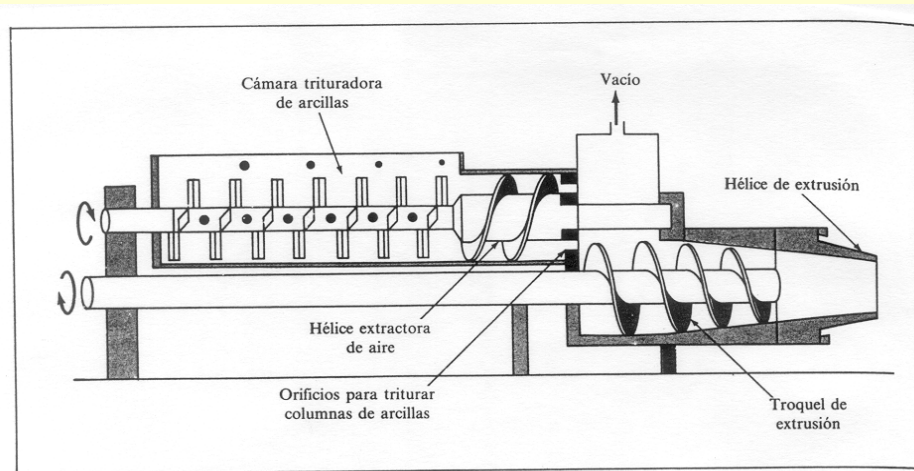
# Moldeo por Inyección de polvos



Proceso mas versátil y que produce mayor nº de piezas/año  
Se introduce la mezcla cerámica dentro de un molde.  
La parte más importante es el molde







**FIGURA 10.28.** Sección transversal de una combinación de trituradora mezcladora (amasadora de arcillas) para materiales cerámicos y máquina de extrusión de hélice-vacio. (Según W. D. Kingery, «Introduction to Ceramics», Wiley, 1960.)



El extrusor es un tornillo de Arquímedes alimentado por una tolva y terminado en un dado que da forma al extruido obtenido