

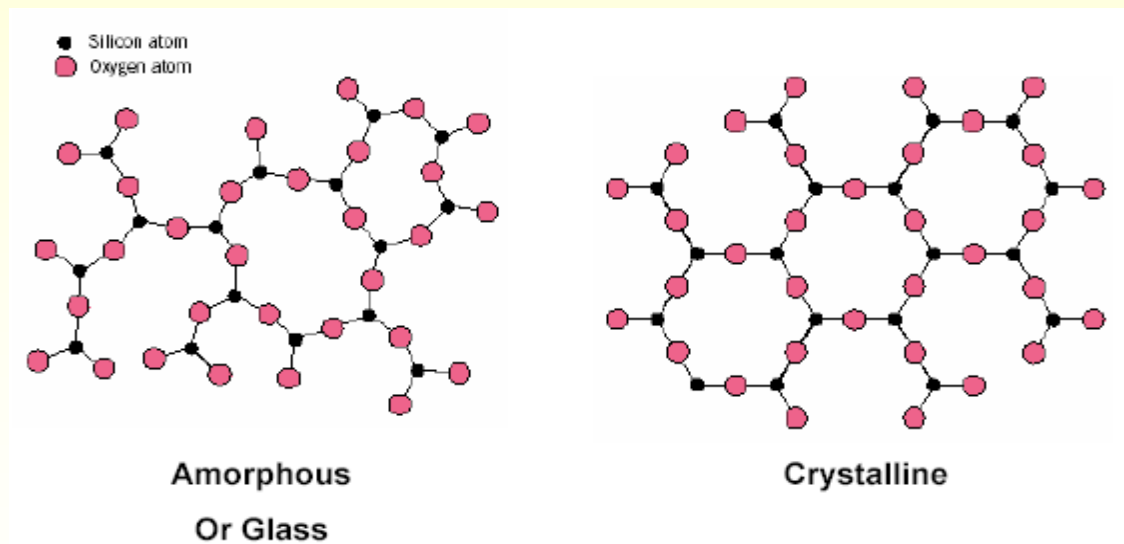
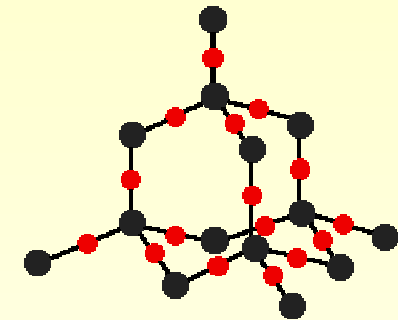
BLOQUE V.- MATERIALES CERÁMICOS

Tema 15.- Sílice y Silicatos

⇒ Materiales compuestos principalmente por Si y Oxígeno (SiO_2)

⇒ Unidad básica: Tetraedros SiO_4^{4-} (atm de Si unidos a 4 atms de oxígenos situados en los vértices de un tetraedro)

⇒ Significativo carácter covalente



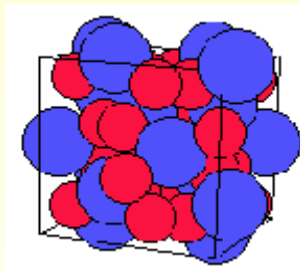
7

Esquema comparativo de la estructura a escala atómica de

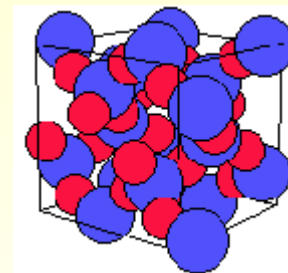
- a) Un cerámico cristalino
- b) Un vidrio (cerámico no cristalino) donde no hay orden a largo alcance

⇒ ∃ diferentes estructuras polimorfas ⇒ ≠ combinaciones de la unidad estructural SiO_4^{4-}

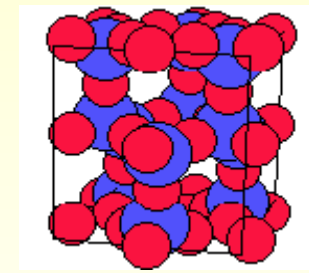
- **Sílice** (SiO_2): unidades de discretas SiO_4^{4-} (átomos de oxígeno de cada tetraedro son compartidos por tetraedros adyacentes) ⇒ **3 estructuras cristalinas:** cuarzo, cristobalita y tridimita.



cuarzo



cristobalita

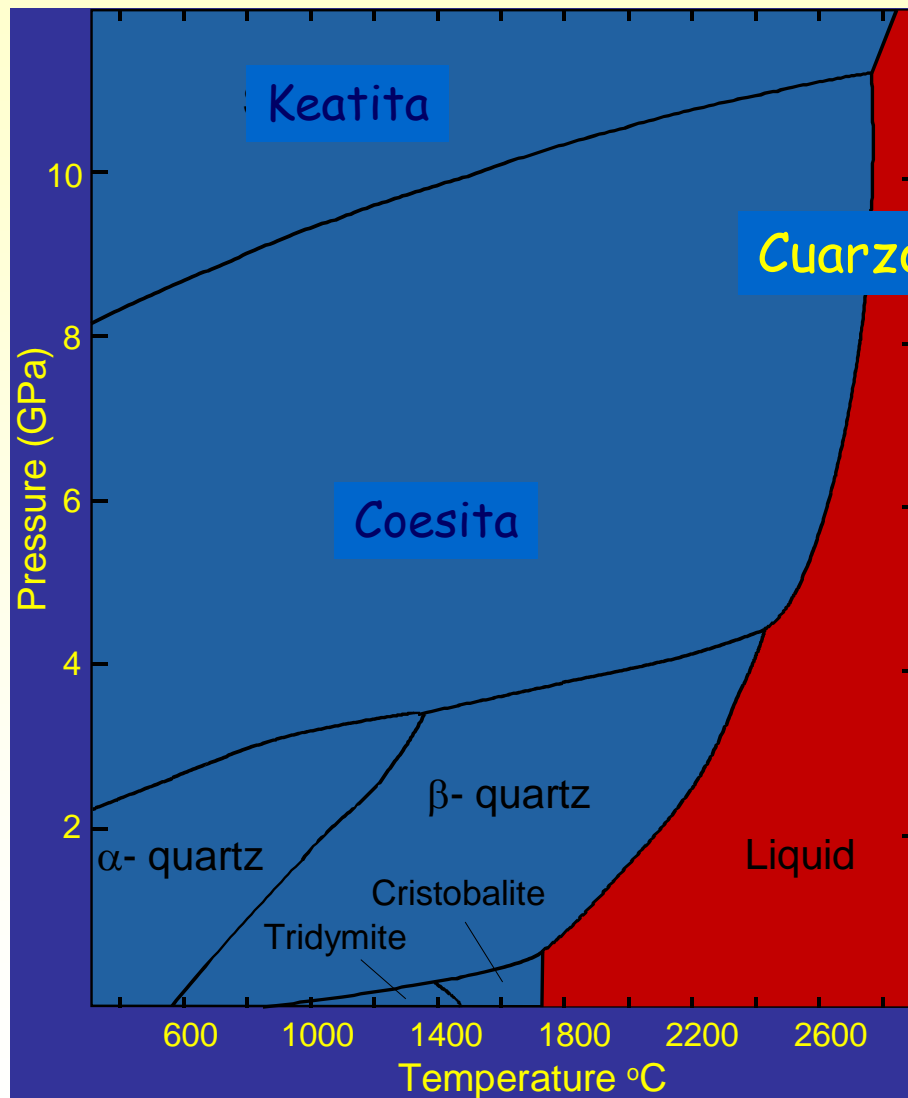


tridimita

- **Vidrios de sílice fundida o sílice vítrea:** la estructura básica: SiO_4^{4-} pero **amorfa**. Los vidrios comerciales son vidrios de sílice + Na_2O + CaO . Los cationes (Na^+ y Ca^{2+}) encajan en la distribución atómica favoreciendo la formación de fases vítreas en vez de cristalinas.

- **Silicatos:** unidades básicas complejas compartiéndose 1, 2 o 3 átomos de oxígeno. ∃ en silicatos con estructura laminar, en cadena o tridimensionales.

Tectosilicatos

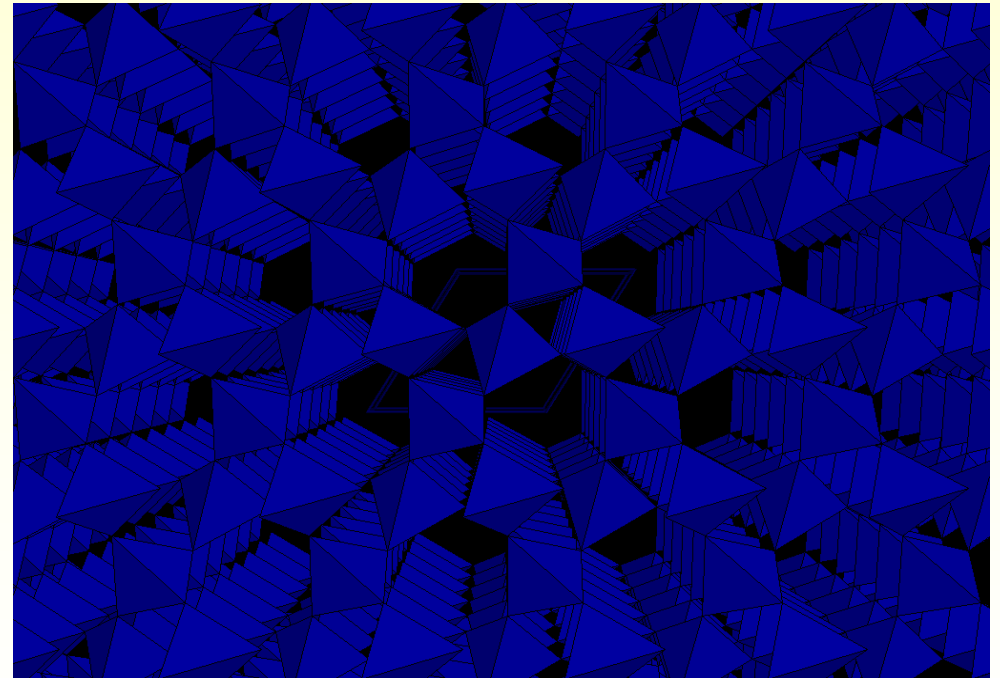
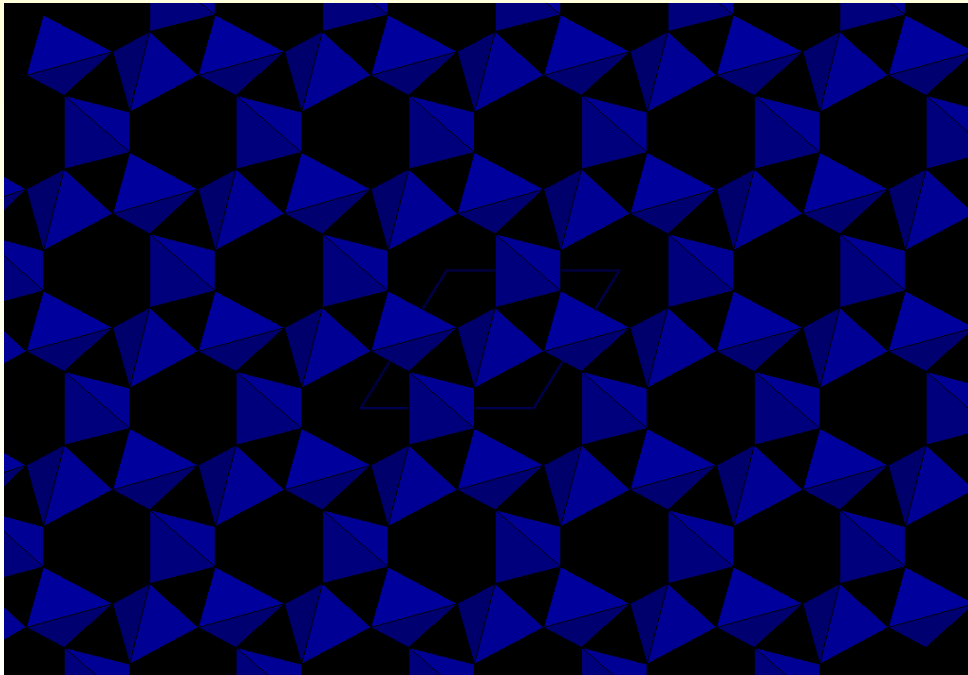
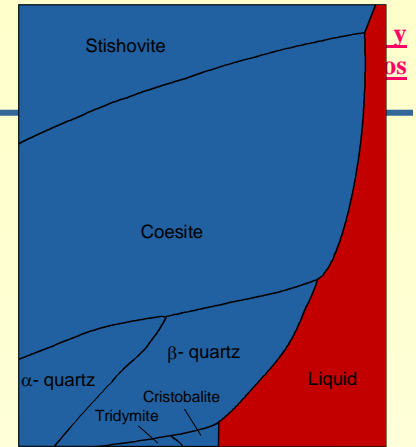


Cuarzo ↔ tridimita ↔ cristobalita ↔ fundido

- Alta dureza (cuarzo 3^{ro})
- Incoloras, transparentes a rad. Vis. y UV
- frágiles

Tectosilicatos

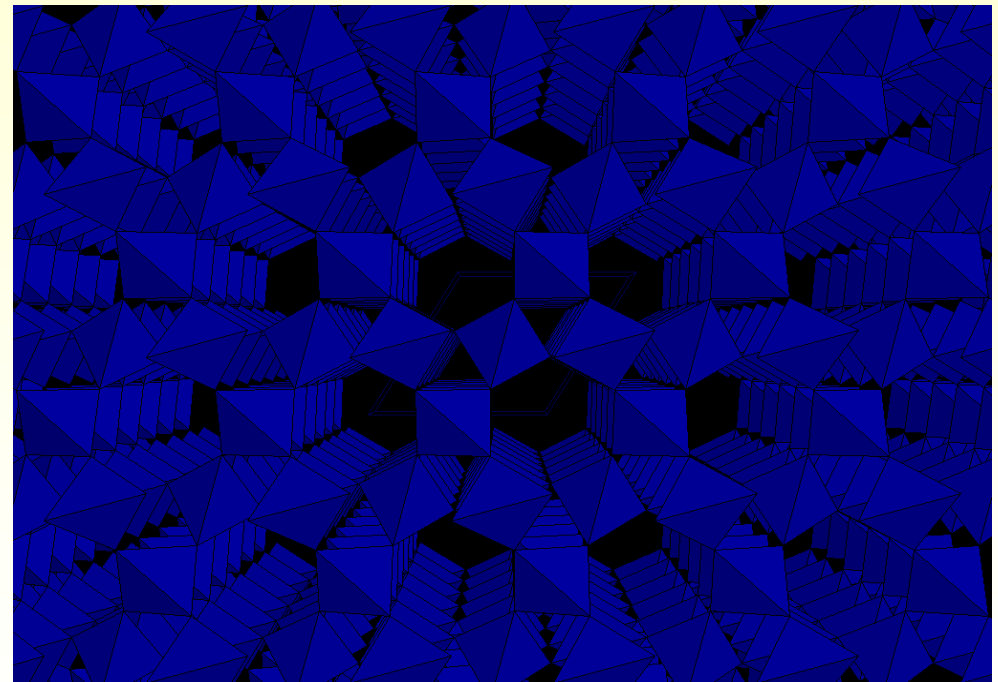
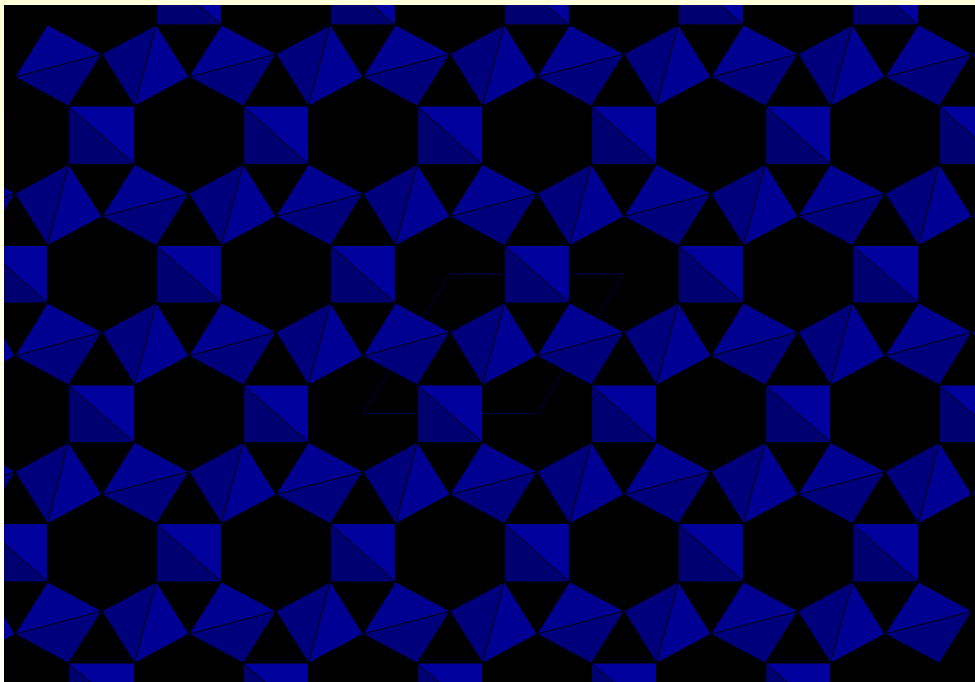
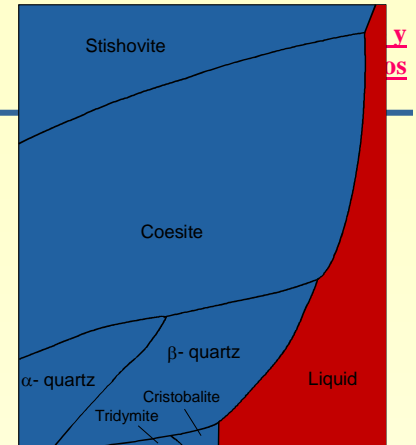
α - Cuarzo



001 Projection

Tectosilicatos

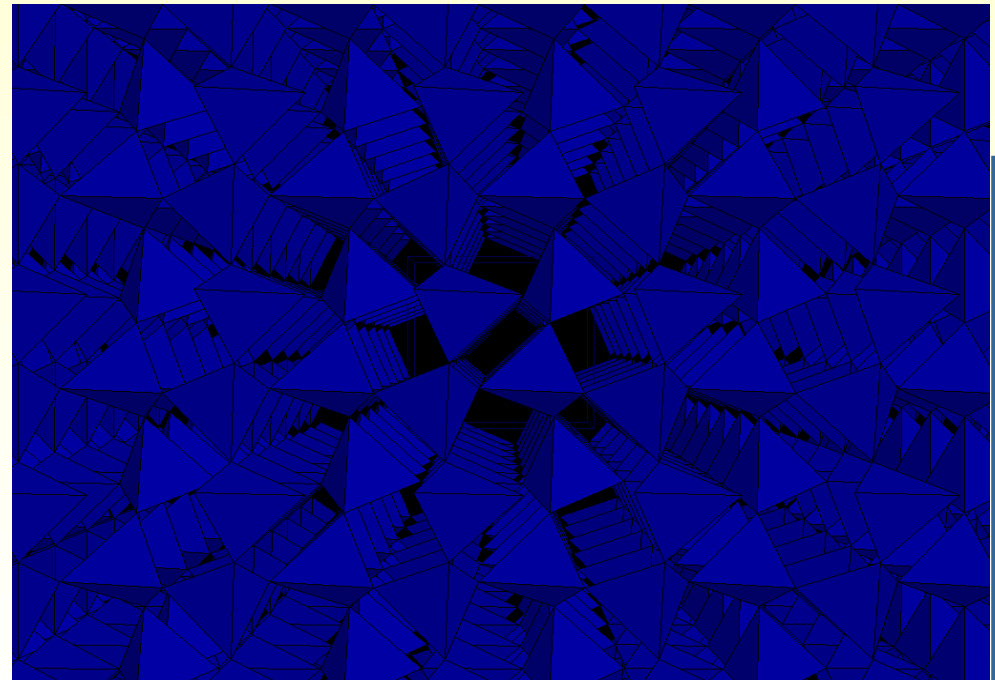
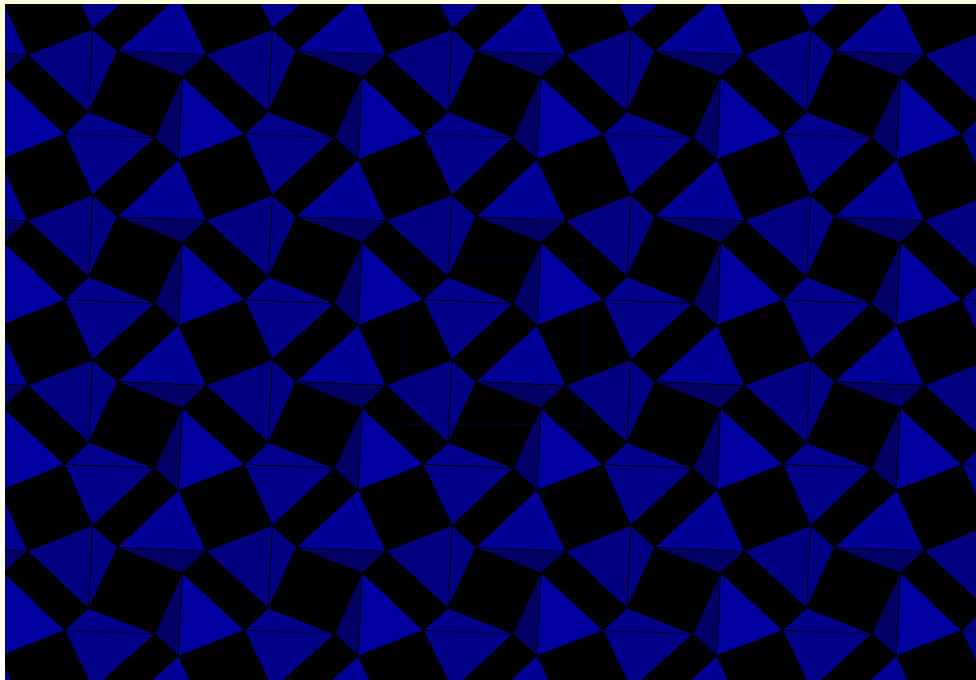
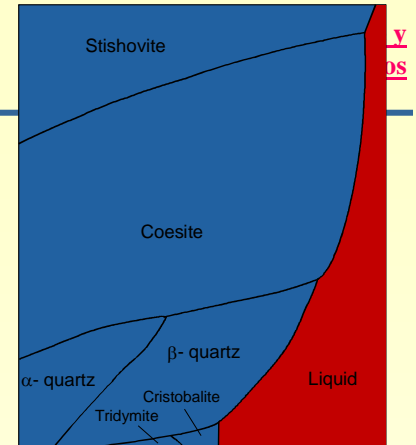
β -cuarzo 573 °C



001 Projection Crystal Class 622

Tectosilicatos

Cristobalita



001 Projection Cubic Structure

BLOQUE V.- MATERIALES CERÁMICOS

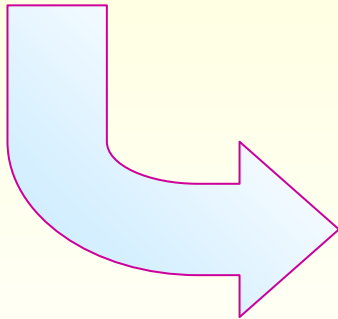
Silicatos

Características generales

Estructuras tridimensionales: XRD
En sólo Estado Sólido

Aplicación "industriales" debido a:

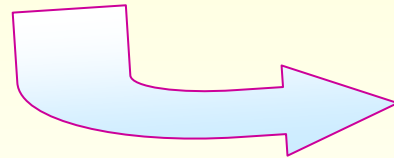
- Bajo precio
- Gran disponibilidad
- Propiedades especiales



Construcción,
Refractarios (↑↑Pto. Fusión),
Catálisis

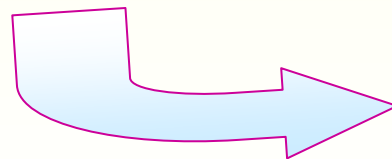
Óxidos mixtos de Si y otros Me donde la unidad básica son "tetraedros de SiO_4^{4-} " que pueden estar aislados o unidos por vértices formando unidades discretas superiores, cadenas, láminas o agrupaciones tridimensionales

Estructuras derivadas de empaquetamiento compacta de aniones O^{2-}



cationes (Si^{4+} , Me, etc) distribuidos en h_o y h_t

$\text{R}(\text{O}^{2-}) \gg \text{R}(\text{cationes})$



Si-O: enlace 50% iónico-50% covalente
Me-O: enlace predominantemente "iónico"

- Los cationes ocupan, los intersticios que corresponden a su radio

$$R(O^{2-}) = 1.40 \text{ \AA} \Rightarrow R(h_o) = 0.78 \text{ \AA} \text{ y } R(h_+) = 0.55 \text{ \AA}$$

- Cada átomo de oxígeno es vértice común a diferentes poliedros de coordinación. La carga negativa de cada oxígeno está compensada por la carga de los cationes que ocupan poliedros que tienen dicho oxígeno como vértice común (Z_+/n)

Ion	Radio, \AA	Coordinación, n	Z_+/n
Be^{2+}	0.31	4	$\frac{1}{2}$
Si^{4+}	0.41	4	1
Al^{3+}	0.50	4	$\frac{3}{4}$
		6	$\frac{1}{2}$
Mg^{2+}	0.65	6	$\frac{1}{3}$
Ti^{4+}	0.68	6	$\frac{2}{3}$

Z_+/n : Fuerza de enlace M-O

La suma de los valores de todos los cationes que comparten un oxígeno. \Rightarrow

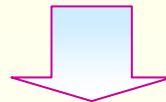
$$\sum Z_{+i}/n_i = 2$$

3. Los cationes ocupan las posiciones más alejadas entre si: \Rightarrow Eg. Repulsiva mínima

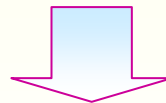
$\uparrow\uparrow n^\circ$ de oxíg. compartidos \Rightarrow disminución d (Me-Me) \Rightarrow $\uparrow\uparrow\uparrow$ Eg. repulsiva

$\uparrow\uparrow Z_+$ de Me \Rightarrow $\downarrow\downarrow$ coordinación

efecto-octaedros \ll efecto-tetraedros



Tetraedros de Si: sólo comparten vértices (jamás aristas o caras)



Silicatos con unidades tetraédricas de Si sin oxíg.compartidos son muy estables

- Sustituciones isomórficas entre cationes de la misma coordinación

Si se mantiene la carga: \Rightarrow "no modificación"

Carga diferente: \Rightarrow mantenimiento de "NEUTRALIDAD"

$3 M^{2+} \leftrightarrow 2 M^{3+} \Rightarrow$ creación de "vacante catiónica"

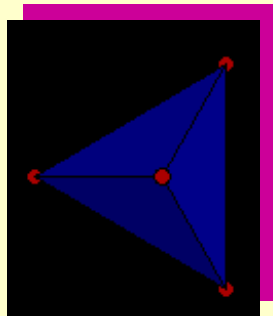
$1 M^{2+} \leftrightarrow 1 M^{1+}$

$\Rightarrow O^{2-} \leftrightarrow OH^-$ o F^- (con radios \approx)

\Rightarrow vacantes de O^{2-}

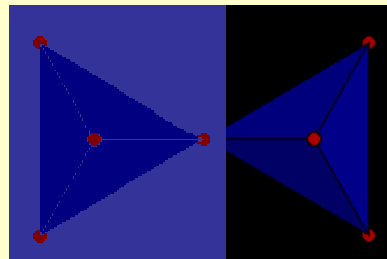
\Rightarrow + cationes voluminosos (alcalino y alc-terreos)

a) Silicatos con unidades discretas



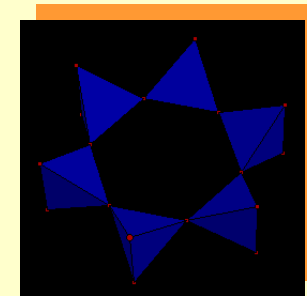
Nesosilicatos
(SiO_4^{4-})

Fosterita: Mg_2SiO_4
Olivino: $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$
Fayalita: Fe_2SiO_4



Sorosilicatos
($\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$)

Sil. Hid. Tricalcico
 $\text{Ca}_6\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_6$



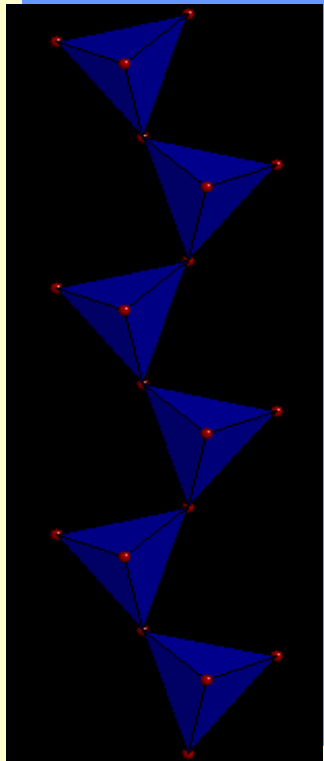
Ciclosilicatos
($\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$) - ($\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$)

Berilo
 $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})$

aguas marinas y esmeraldas son Xtales de Berilio

b) Silicatos con aniones lineales o en cadenas de long. ∞

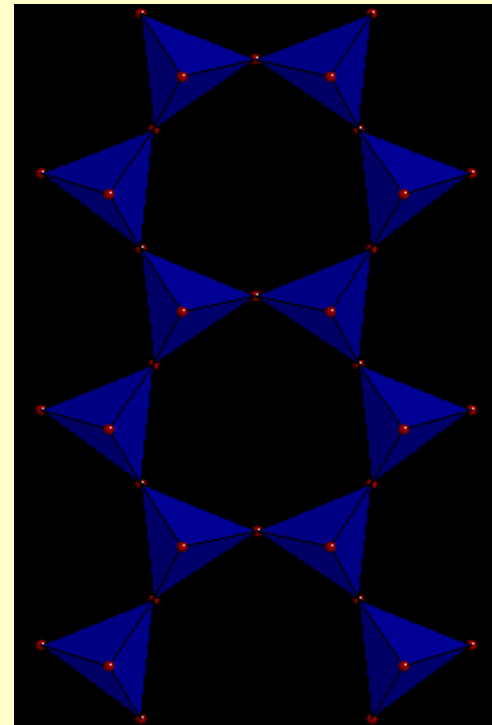
Inosilicatos



⇒ Cadenas Sencillas
(SiO_3^{2-})

Piroxenos

Enstatita
(Mg,Fe)(SiO_3)



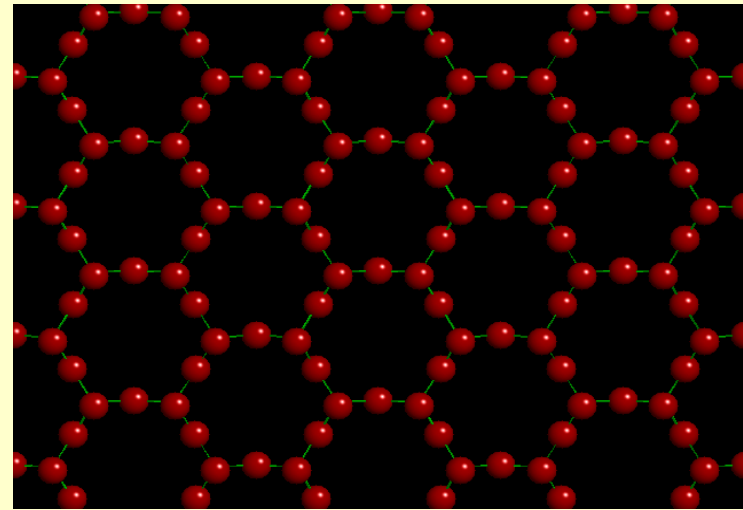
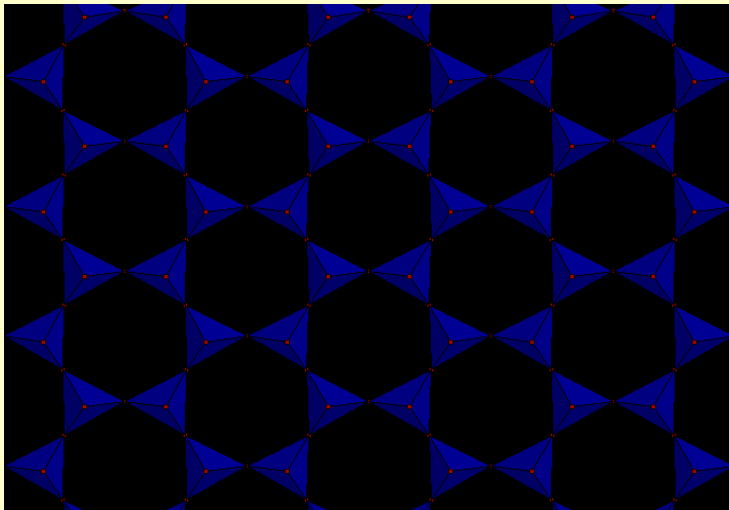
⇒ Cadenas dobles
($\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-}$)

Anfíboles

Tremolita
 $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{HO})_2$

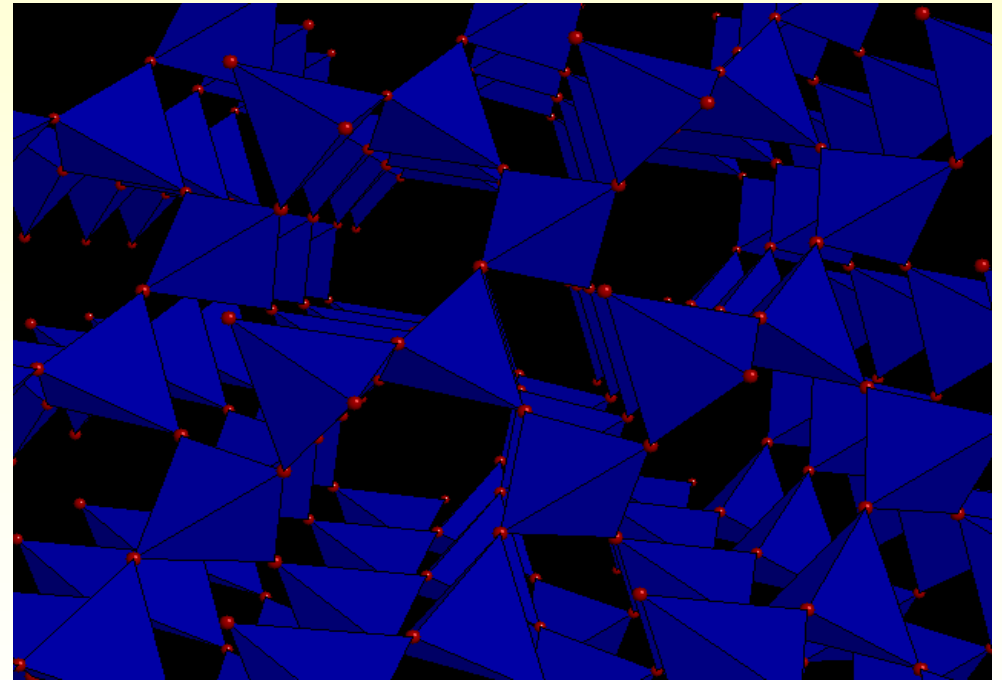
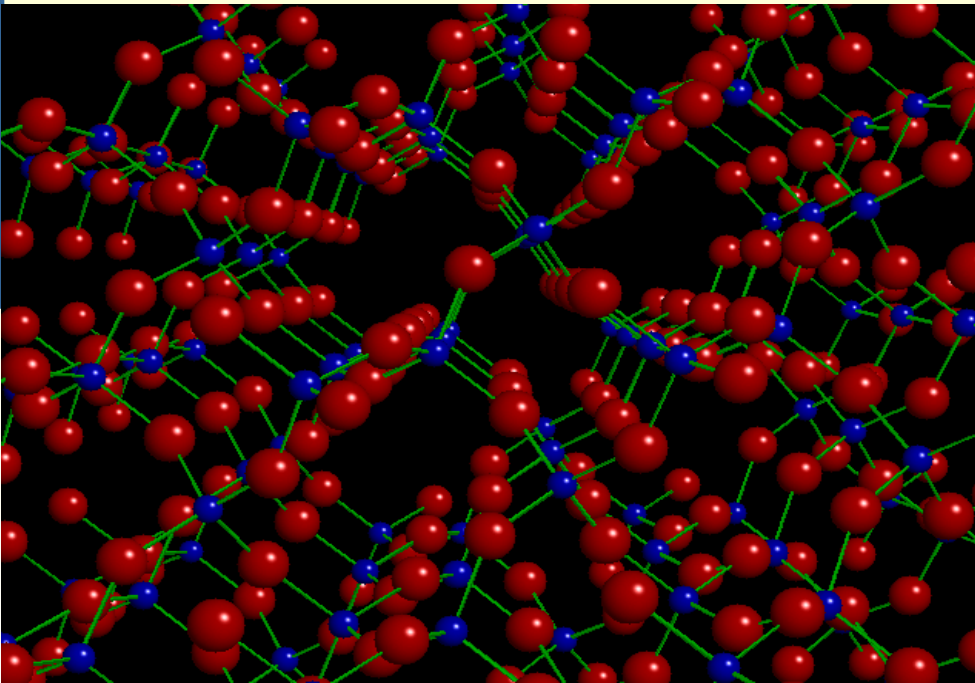
c) Silicatos con aniones laminares con extensión ∞

Filosilicatos



d) Silicatos con redes tridimensionales

Tectosilicatos



- $[\text{SiO}_2]$ 3-D redes compactas de tetraedros con todos los vértices compartidos
- cuarzo, tridimita, cristoblaíta, feldespatos, zeolitas

Clasificación de los silicatos en función de la ordenación de los tetraedros $[\text{SiO}_4]^{4-}$



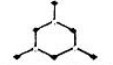
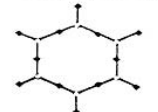
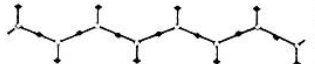
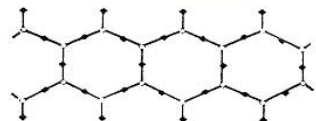
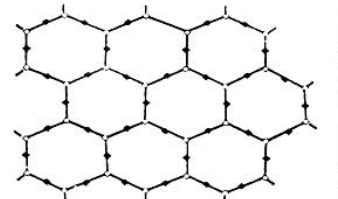
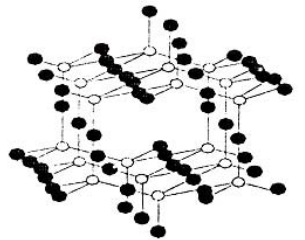
Aislados

Anillo

Cadena

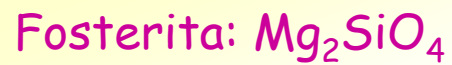
Laminar

3D

Tipo	Estructura	Ejemplos
Nesosilicatos		Forsterita Mg_2SiO_4 Olivino $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ Fayalita Fe_2SiO_4
Sorosilicatos		Sil.Hid.Tricálcico $\text{Ca}_6\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_6$
Ciclosilicatos		Wollastonita $\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)$
		Berilo $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})$
Inosilicatos		Enstatita $(\text{Mg, Fe})(\text{SiO}_3)$
		Tremolita $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
Filosilicatos		Talco $\text{Mg}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ Moscovita $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ Montmorillonita $\text{K}_{0.33}(\text{Mg}_{0.33}\text{Al}_{0.66})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ Caolinita $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Tectosilicatos		Cuarzo SiO_2 Ortosa KAlSi_3O_8 Analcima $\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$

1) Silicatos con unidades discretas

a) Nesosilicatos: $(\text{SiO}_4^{4-}) \text{Me}^{n+}_{4/n}$ Me: una unidades tetraédricas entre



Sustitución de Me
=Z y ≈ R



Polaridad: $\text{Enl (Me-O)} \gg \text{Enl (Si-O)}$

Las posiciones h_0 pueden estar ocupadas por otros Me (Mn^{2+} y Ca^{2+}), que constituye una de las fases xtalinas de fórmula Ca_2SiO_4 que se forman en el **proceso de endurecimiento del cemento Portland**

Olivino: $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$

Atm (O^{2-}): Emp. Compacto casi Hexag.

Me (Mg, Fe): h_o

2 tipos de h_o :
 - 2 caras de 2 tetr
 - 1 cara y 3 vert. Tetr.

- $\uparrow\uparrow\uparrow\rho (>3)$
- \uparrow dureza (6-7 Mohs)
- \uparrow Pto. fusión

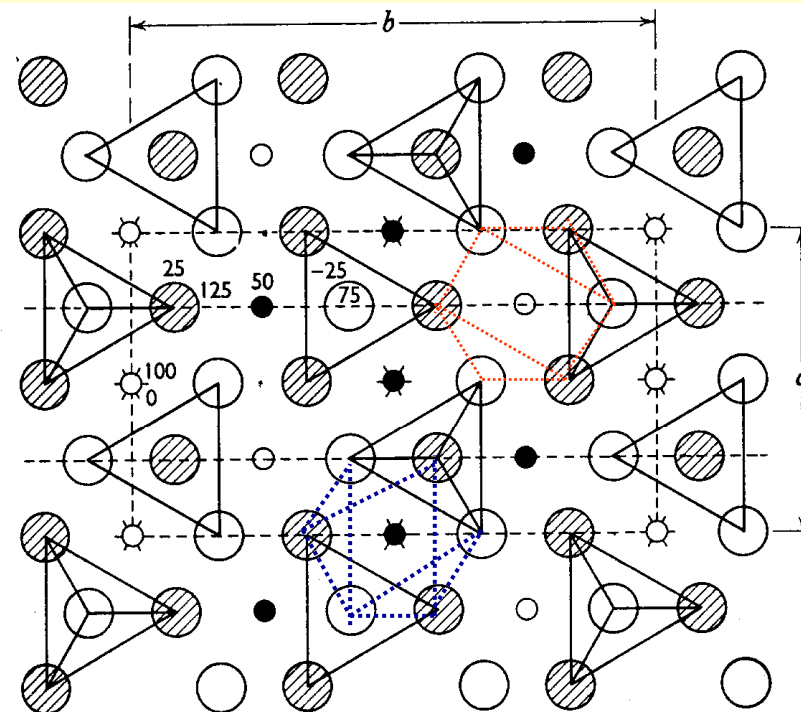


FIG. 1. Olivine structure parallel to (100) plane. Si atoms are at the centres of the tetrahedra and are not shown. Small open circles \circ Mg atoms at $x = 0$; small solid circles \bullet Mg atoms at $x = \frac{1}{2}$ (after Bragg and Brown, 1926).

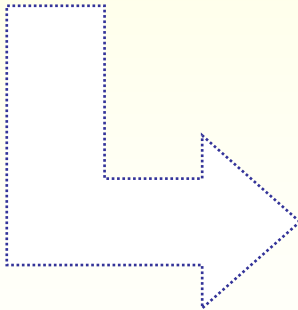
NC(Mg) = 8
 NC(Si) = 4

l) Silicatos con unidades discretas

b) Sorosilicatos: 2 tetr. con vértice común: $(\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}) \text{Me}^{n+}_{6/n}$

Me: une unidades diméricas entre sí

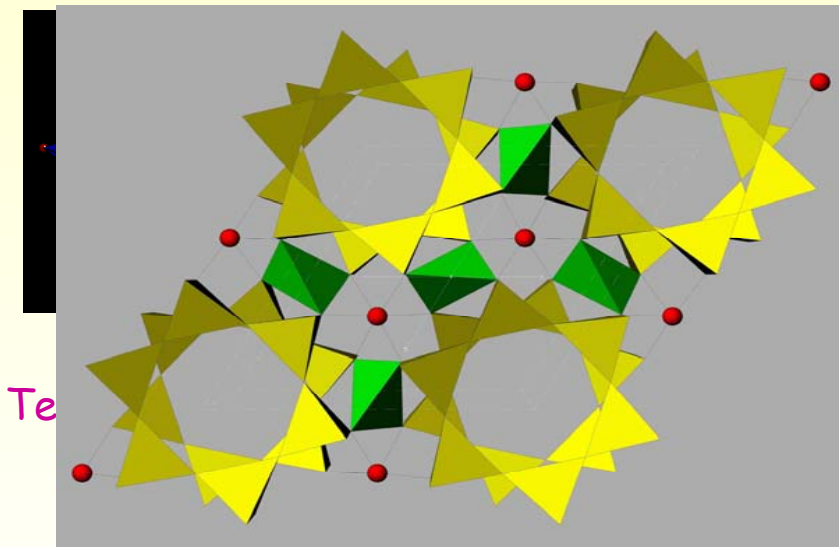
Silicato tricálcico hidratado $(\text{Ca}_6\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_6$:
oxíg. de los aniones): $\Rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{ho})$ y OH^-



Una de las fases xtalinas del cemento endurecido

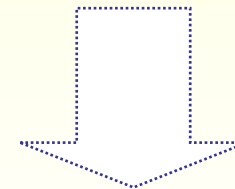
1) Silicatos con unidades discretas

c) Ciclosilicatos: 3 ó 6 tetr. formando anillos: $(\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}) \text{Me}^{n+}_{6/n}$ ó $(\text{Si}_8\text{O}_{18}^{12-}) \text{Me}^{n+}_{12/n}$



Be^{2+} (h_+) y Al^{3+} (h_o) unen anillos

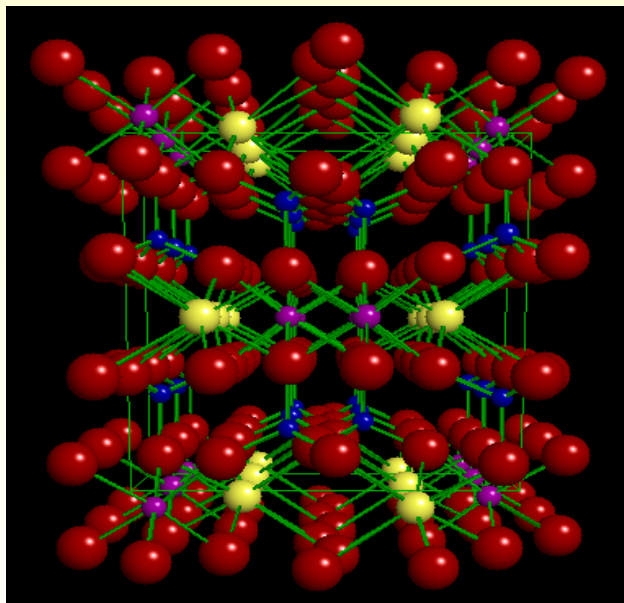
Anillos forman túneles ($R \approx \text{ion } \text{O}^{2-}$)



Adsorción He: procesos radiactivos naturales

II) Silicatos con unidades lineales o en cadenas (Inosilicatos)

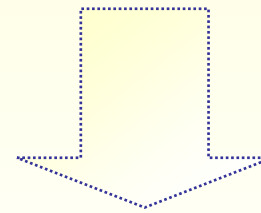
a) Piroxenos: cadenas lineales (tetr. comparten 2 vért.).
Me (Mg^{2+} , Ca^{2+} en h_o) unen cadenas // Fórmula general: $SiO_3Me_{2/n}$



Enstatita: $(CaFe)(SiO_3)$

+ impte Diopsido: $(CaMg)(SiO_3)$

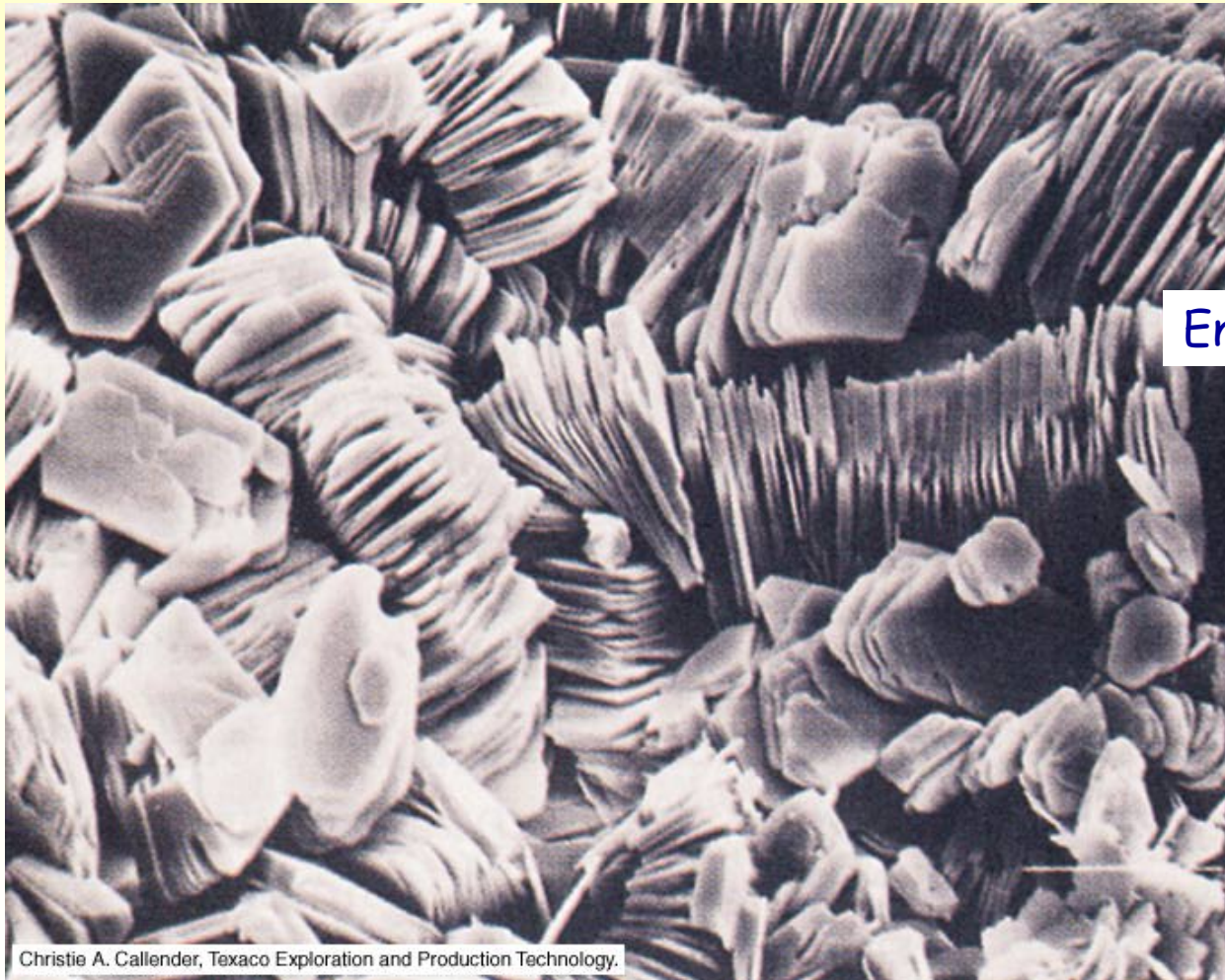
Enl (Si-O) \gg Enl (Mg-O y Ca-O)



Prop.méc.: ↓ ↓ en la direcc // a las cadenas
↑ ↑ direcc. \perp a cadenas

Textura FIBROSA

Textura fibrosa

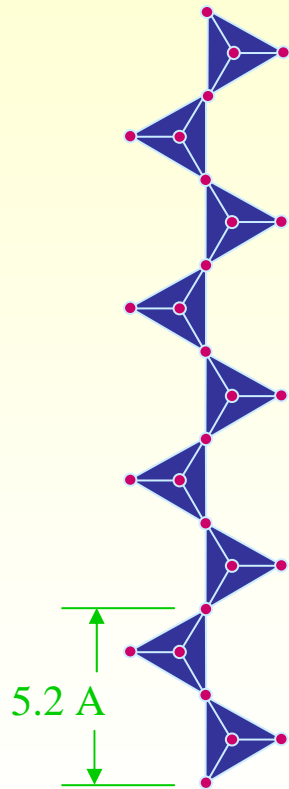


Enl (Si-O) \gg Enl (Mg-O y Ca-O)

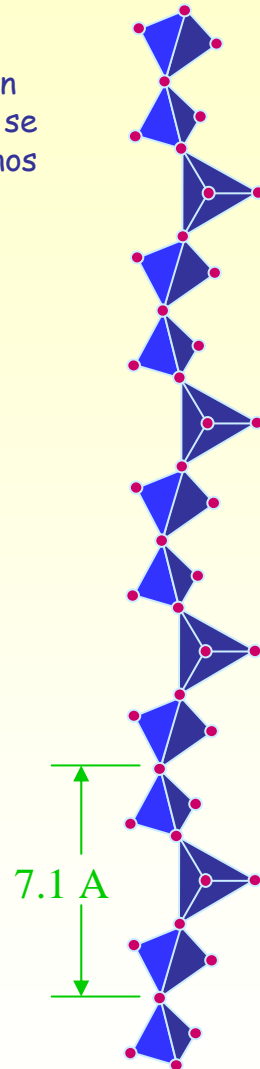
Christie A. Callender, Texaco Exploration and Production Technology.

Piroxenos

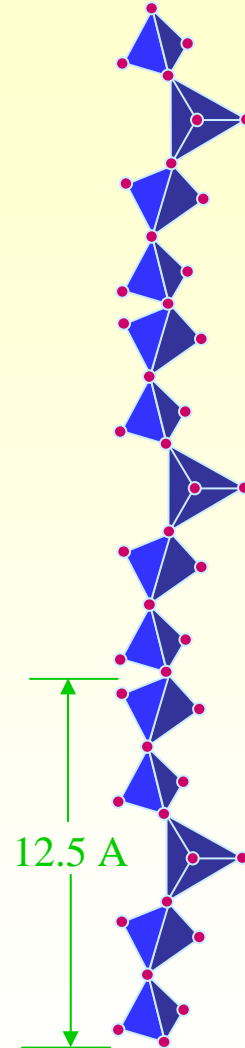
Cadenas piroxeno "Ideales" con distancias 5.2 A (2 tetraedros) se hace distorsionado cuando algunos cationes son sustituidos



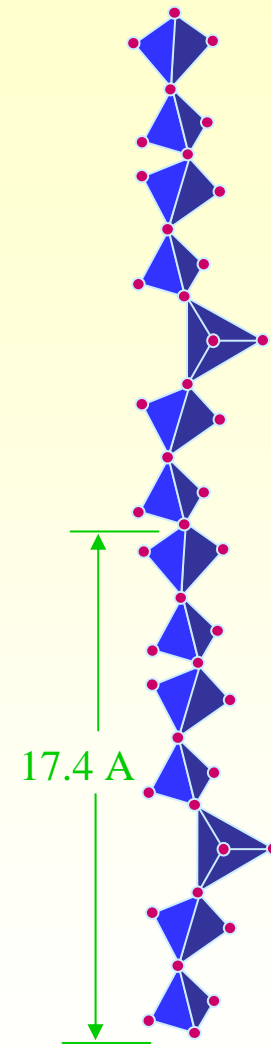
Piroxeno
2-tetr.



Wollastonita
3-tetr.



Rodonita
5-tetr.

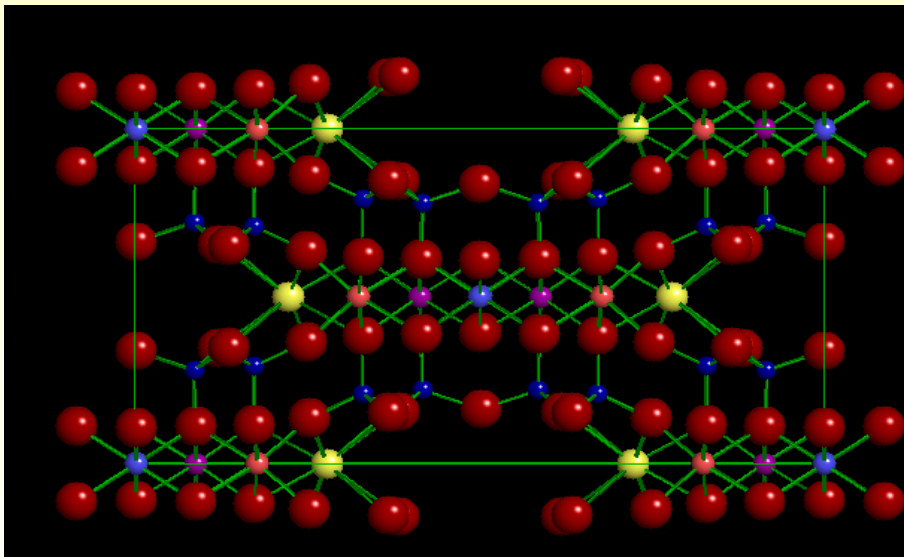


Piroxmangite
7-tetr

II) Silicatos con unidades lineales o en cadenas (Inosilicatos)

b) Anfiboles: 2 cadenas lineales unidas entre si (tetr. comparten 2 y 3 vért. de manera alternativa).

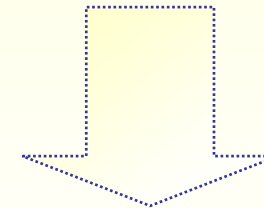
Fórmula general: $\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-}$



plano (001): azul = Si, morado = Mg, rosa = Mg, gris = Mg, amarillo = Ca

Tremolita:
 $\text{Ca}_2\text{Mg}_5 [\text{Si}_8\text{O}_{22}] (\text{OH})_2$

Me: unen dobles cadenas y ocupan las posiciones formadas por oxígeno y OH⁻



Textura FIBROSA

Sustituciones isomórficas



Asbestos: Mg^{2+} por Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+}

II) Silicatos con unidades lineales o en cadenas (Inosilicatos)

Silimanita (en porcelana): $Al(AlSiO_3)$

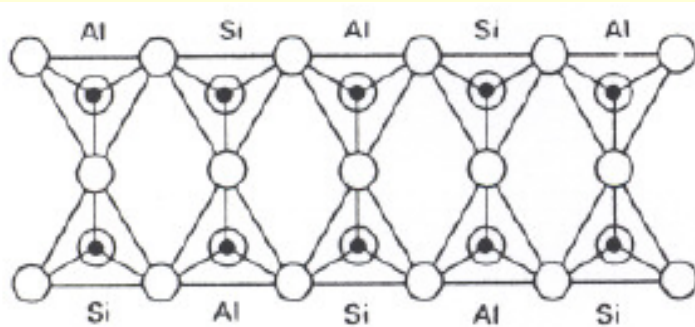
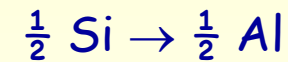
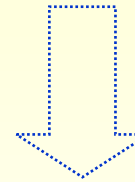


FIG. 31-4. Banda de silimanita, $(AlSiO_3)^{3-}$.

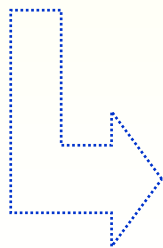
Unidad: $(Si_2O_5)^{2n-1}_n$



Unidad: $(AlSiO_5)^{-3n}_n$

Al^{3+} (en h_o) unen cadenas

Tetr. SiO_4 y AlO_4 alternados



SiO_4 aislados: \Rightarrow "Sorosilicato"

III) Silicatos con estrc. laminares (Filosilicatos)

Cada tetr. Unido a tres, compartiendo vért en el mismo plano \Rightarrow estrct. 2-D, el cuarto tetr. (apical) se comparte con otros Me (en ho)

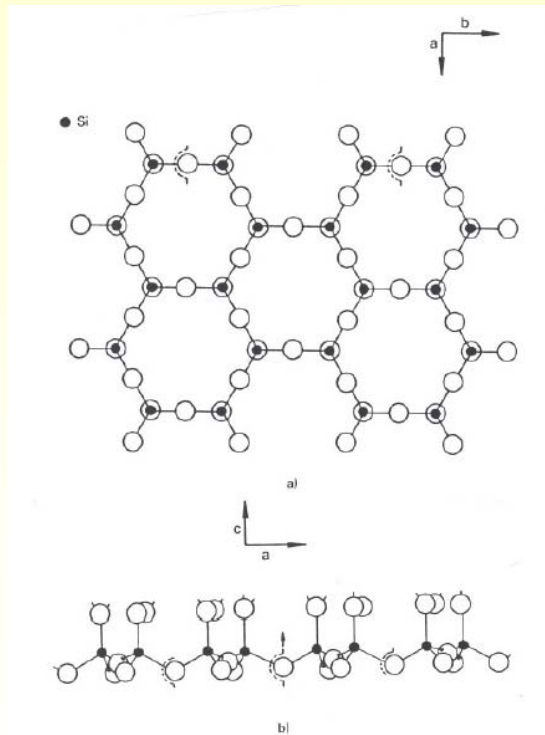
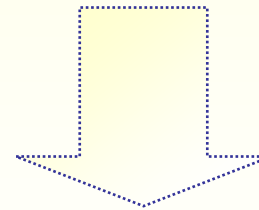


FIG. 31-5. Lámina de sílice: a) proyección sobre el plano de la figura; b) perpendicular al plano de la figura.



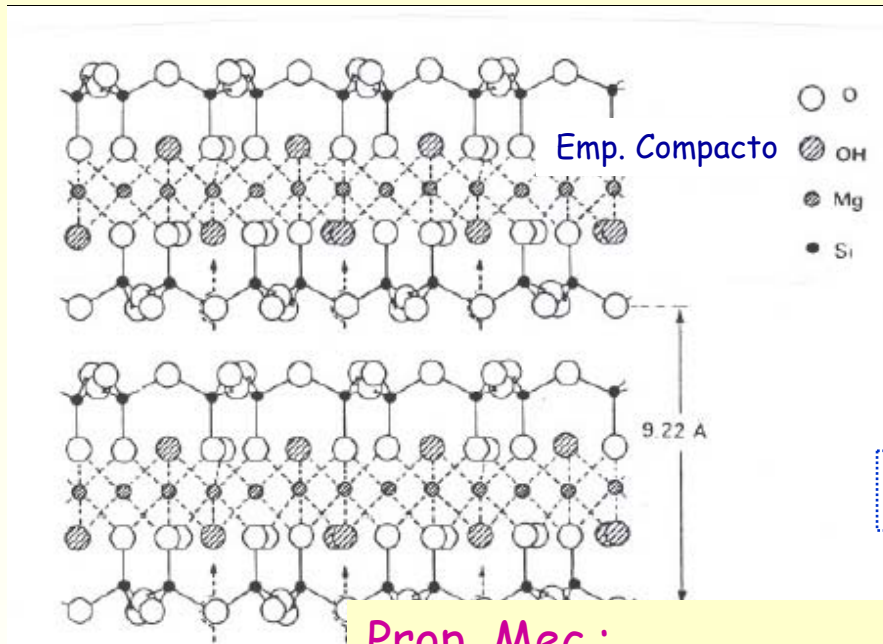
Capas de redes xtalinas de sílice bidimensionales unidas entre si mediante cationes o a capas de óxidos o de hidróxidos metálicos \Rightarrow !VARIEDAD!



Textura LAMINAR

a) TALCO y PIROFILITA

Centro hexág. de tetr.: OH⁻



2 laminas: unión mediante los planos O²⁻ y OH⁻ y Mg²⁺ (ho)

Fórmula: $[Si_4^{4+}]_T [Mg_3^{2+}]_O O_{10} (OH)_2$

Láminas NEUTRAS: enl Fuerza de van der Waals

Prop. Mec.:
 ↓↓ en la dirección // de los planos interlaminares y ↓↓ dureza
 ↑↑ direcc ⊥ láminas

Pirofilita: 3 Mg ↔ 2 Al

Fórmula: $[Si_4^{4+}]_T [Al_2^{3+}]_O O_{10} (OH)_2$ (+ vacantes)

b) Si "Talco o Pirofilita": $\frac{1}{4}$ de Si (h_{\uparrow}) \leftrightarrow Al³⁺ (h_{\uparrow}) + "exceso de carga negativa"

Compensados iones K⁺ (externos y entre las láminas) \Rightarrow MICAS

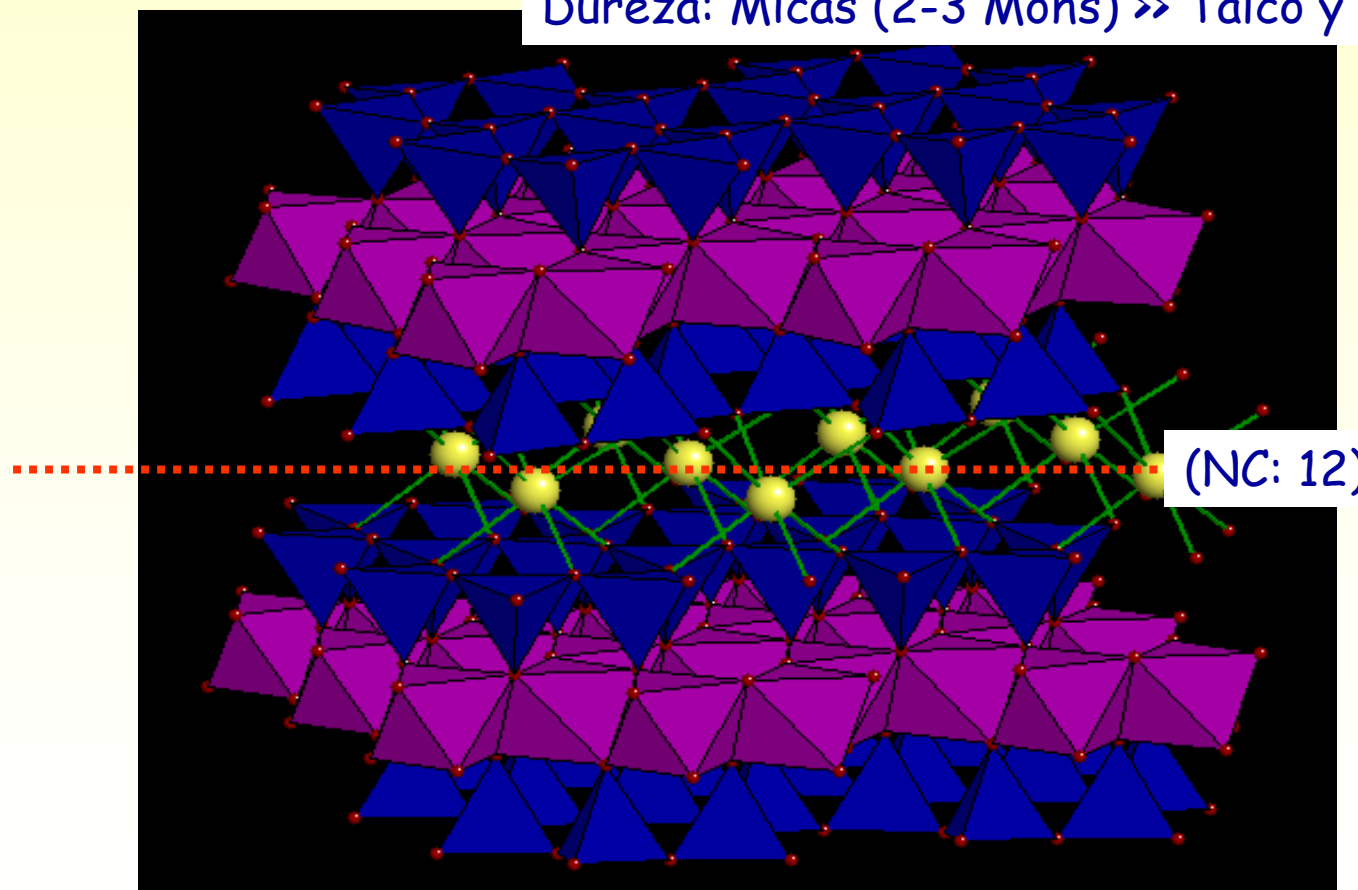


filosilicatos

Moscovita: $K Al_2 [Si_3AlO_{10}] (OH)_2$ (enlazado K - Al)

K entre grupos T - O - T es más fuerte (iónico) que vdW

Dureza: Micas (2-3 Mohs) \gg Talco y Pirofilita (1-2 Mohs)

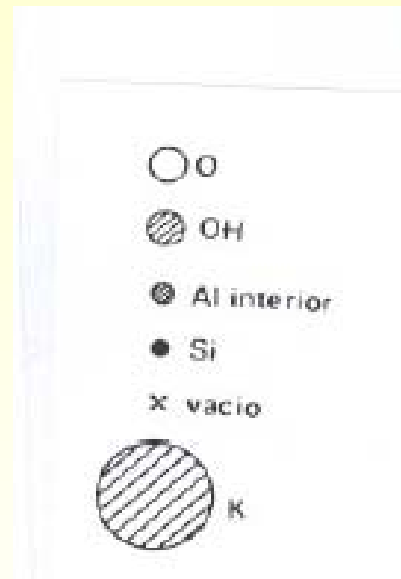
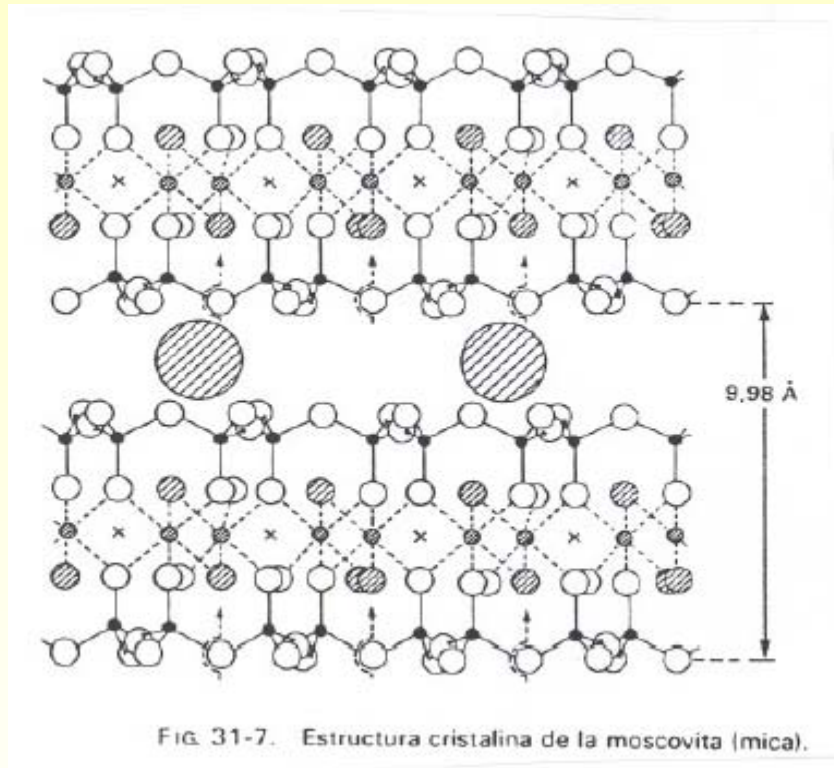


T
O
T
K
T
O
T
K
T
O
T

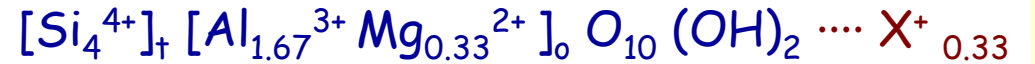
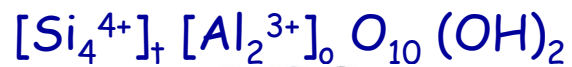
Plano exfoliación

Textura hojosa

Moscovita



c) MONTMORILLONITA (sustit. octaédricas)



Cationes externos laminas

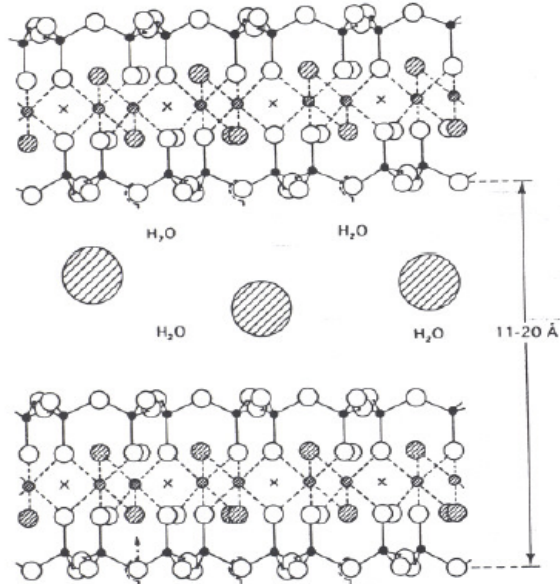


FIG. 31-8. Representación de la estructura de la *montmorillonita*.

- láminas cargadas (-)
- porción de X⁺ pequeña

Unión láminas débil

Introducción H₂O: "Hinchamiento" reversible

d) CAOLINITA → Capa sílice + "hidrargilita"

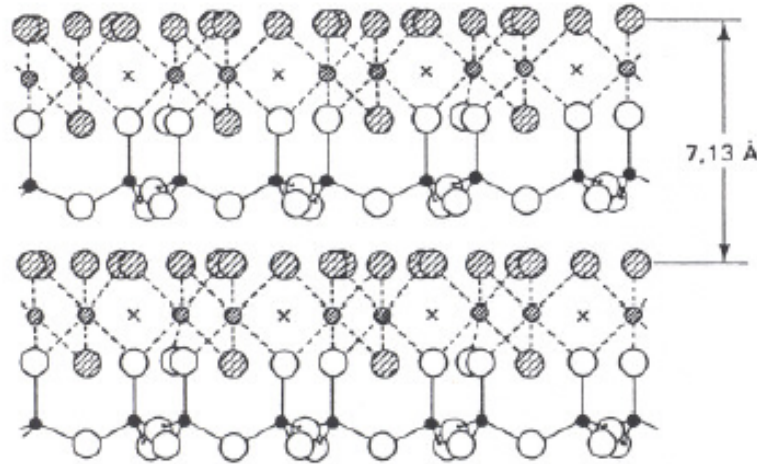
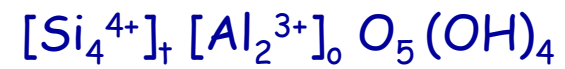


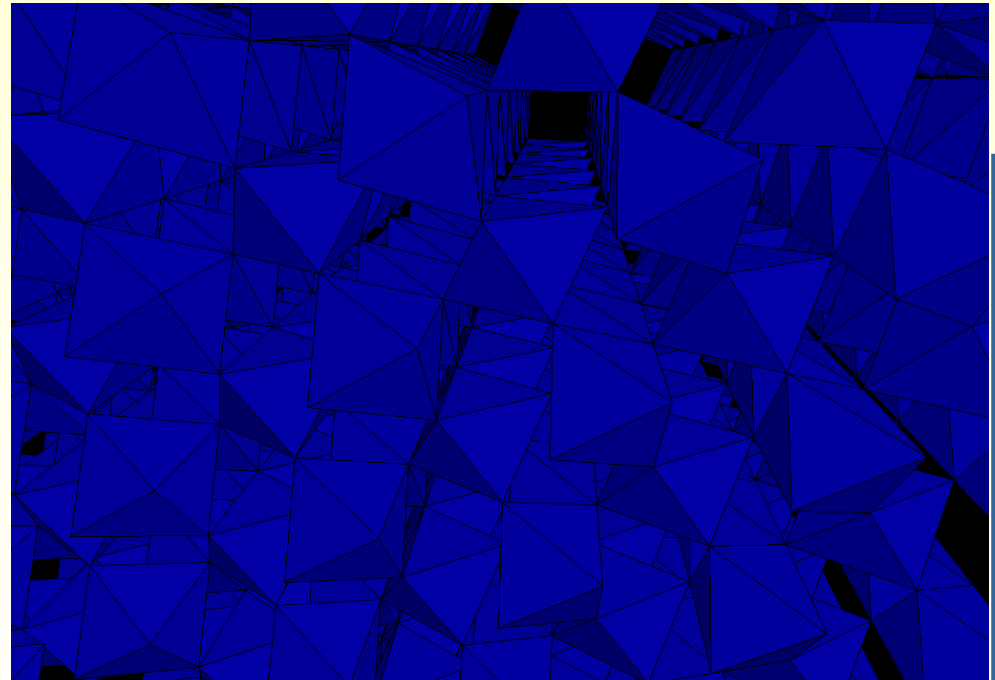
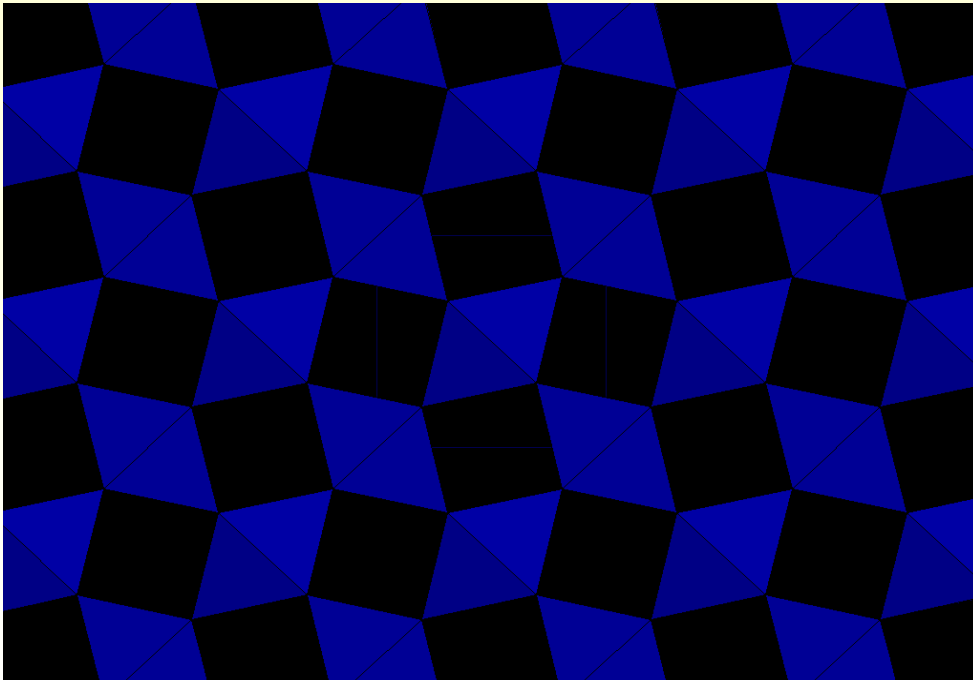
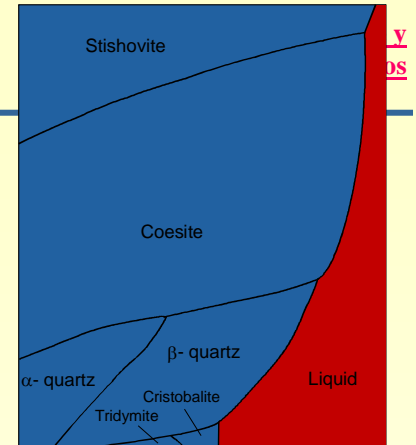
FIG. 31-10. Representación de la estructura de la caolinita.



Componente de la arcilla : ⇒ ind. cerámica

Tectosilicatos

Keatita



High pressure → Si^{VI}

Sílice amorfa o vítrea: vidrios

- **Silicatos no cristalinos** que contienen principalmente otros óxidos como CaO , Na_2O , K_2O y Al_2O_3 .
- vidrio típico:
 - 70% SiO_2
 - resto: Na_2O y CaO .
- propiedades principales:
 - transparencia óptico
 - facilidad de fabricación: baja temp. de fusión

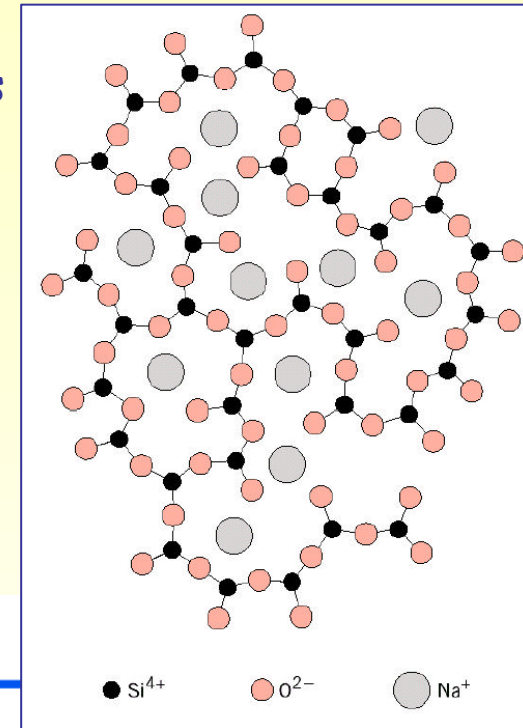


TABLE 8.4 COMPOSITIONS OF SOME SILICATE GLASSES

Glass	Composition (wt %)									
	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	Na_2O	CaO	MgO	K_2O	ZnO	PbO	Others
	100									—
Sílice vítrea	76	13	4	5	1					1
Borosilicato	72		1	14	8	4				1
Ventana	73		2	14	10					1
Contenedor	54	8	15		22					1
Fibra de vidrio E	60		16		7		11	6		—
Recubrimiento vítreo	34	3	4				17		42	—