
Curso OpenCourseWare

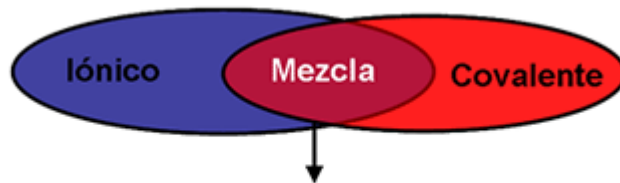
QUÍMICA DE LOS MATERIALES

Javier Pozuelo de Diego

Tema 6. Materiales metálicos, cerámicos y polímeros (II)



Enlace en Cerámicos



$$\% \text{ carácter iónico} = 100 \{1 - \exp[-1/4(X_A - X_B)^2]\} \quad (\text{Pauling})$$

Porcentaje de carácter iónico y covalente del enlace para algunos materiales cerámicos

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

Empaquetamiento de iones en estructura iónicas

Estructura iónica: Empaquetamiento de aniones y cationes en posiciones de red e intersticios. Los iones tienden a empaquetarse densamente para disminuir la energía total.

Factores que determinan empaquetamiento:

Rcación/Ranión

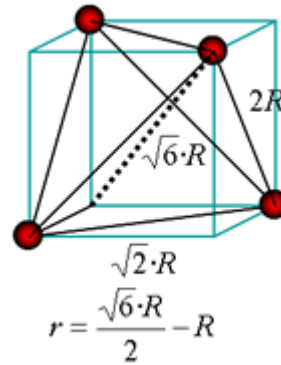
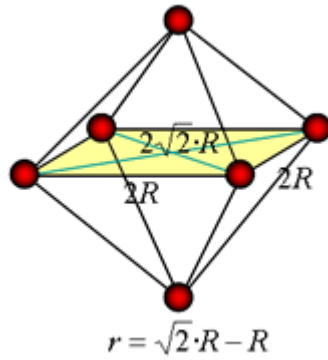
Electroneutralidad

Índice de coordinación. Cuanto mayor es el índice de coordinación mayor es la estabilidad

Compartición de poliedros (compartir vértices antes que aristas o caras)

Posiciones intersticiales en redes compactas

Huecos tetraédricos
Huecos octaédricos



Principales Estructuras Cristalinas

Estructura cristalina tipo NaCl

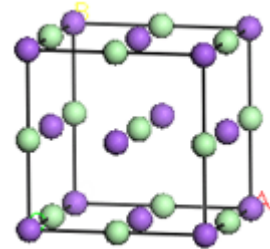
Cl⁻: empaquetamiento FCC

Na⁺: En todos los huecos octaédricos

4 Na⁺ y 4 Cl⁻ por celda unidad

Índice de coordinación = 6

Cerámicas que adoptan este tipo estructural: MgO, CaO, FeO, NiO



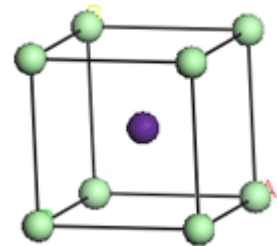
Estructura cristalina tipo CsCl

Cl⁻: empaquetamiento BCC

Cs⁺: En el centro del cubo

Índice de coordinación = 8

Cerámicas que adoptan este tipo estructural: ClBr, TlCl, TlBr



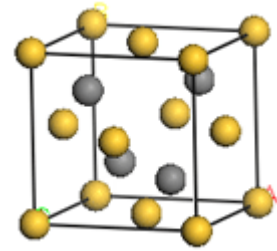
Estructura cristalina tipo blenda (ZnS)

S^{2-} : empaquetamiento FCC

Zn^{2+} : En posiciones tetraédricas

Índice de coordinación = 4

Cerámicas que adoptan este tipo estructural: CdS, InAs, ZnSe



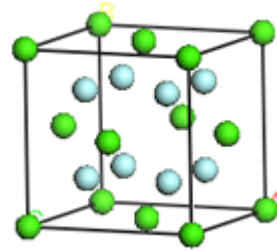
Estructura cristalina tipo fluorita (CaF_2)

Ca^{2+} : empaquetamiento FCC

F^- : En todas las posiciones tetraédricas

Índice de coordinación; Ca^{2+} : = 8 F^- : = 4

Cerámicas que adoptan este tipo estructural: UO_2 , ThO_2 , CeO_2



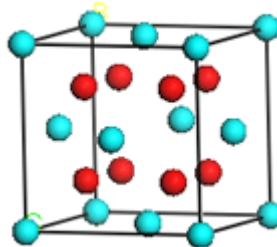
Estructura cristalina tipo Antifluorita (Li_2O)

O^{2-} : empaquetamiento FCC

Li^+ : En todas las posiciones tetraédricas

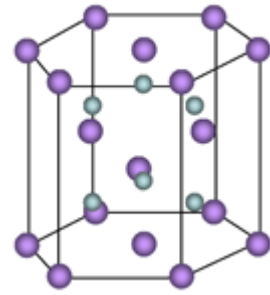
Índice de coordinación; O^{2-} : = 8 Li^+ : = 4

Cerámicas que adoptan este tipo estructural: Na_2O , K_2O , Mg_2Si



Estructura cristalina tipo Corindón (Al_2O_3)

O^{2-} : empaquetamiento HCC
 Al^{3+} : En las posiciones octaédricas
Índice de coordinación; O^{2-} : = 6 Al^{3+} : = 6

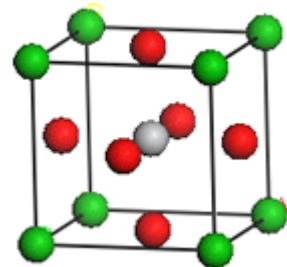


Estructura cristalina tipo Espinela ($MgAl_2O_4$)

O^{2-} : empaquetamiento FCC
 Al^{3+} y Mg^{2+} : En posiciones octaédricas y tetraédricas
Cerámicas que adoptan este tipo estructural: **Magnetita** $FeO \cdot Fe_2O_3$

Estructura cristalina tipo Perovskita ($CaTiO_3$)

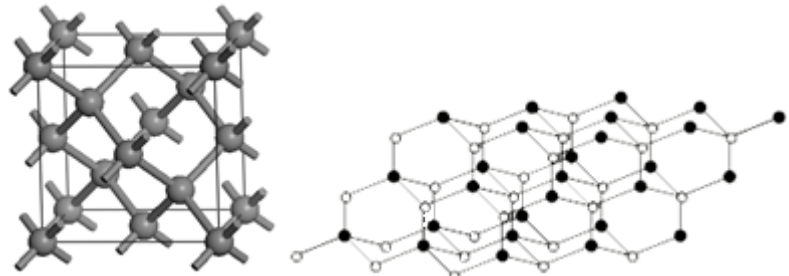
O^{2-} : empaquetamiento en los vértices de red cúbica
 Ca^{2+} : En el centro de las caras.
 Ti^{4+} : En el centro
Cerámicas que adoptan este tipo estructural: $SrTiO_3$, $CaZrO_3$



Cerámicas Covalentes

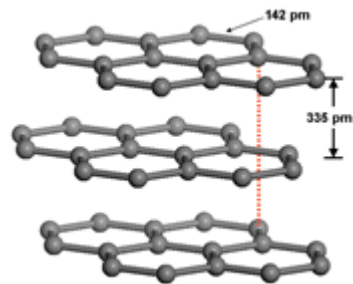
Diamante

Todos los átomos con hibridación sp^3



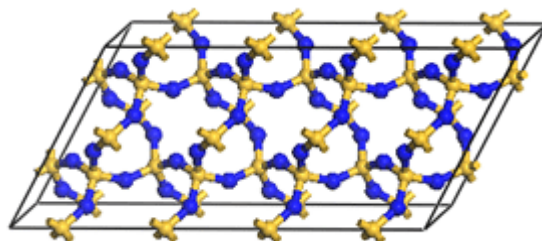
Grafito

Todos los átomos con hibridación sp^2



Si_3N_4

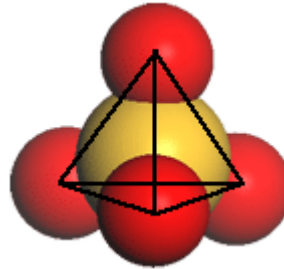
El Si hibridación sp^3 , origina Tetraedros SiN_4
El N hibridación sp^2 . Estructura abierta



Estructura de los silicatos

Unidad básica estructural: SiO_4^{4-}

- Si está en coordinación tetraédrica
- Tipo de enlace: 50% iónico-50% covalente
- $r_{catión}/r_{anión} = 0.29$, origina estructura estable con una coordinación tetraédrica
- Los tetraedros están unidos por los vértices.



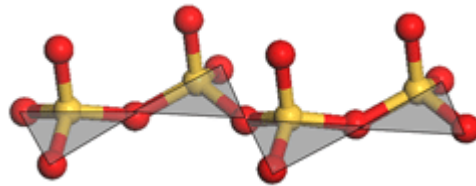
Estructuras

Estructuras de silicatos aislados.

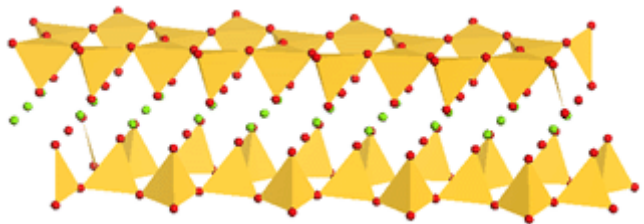
Forsterita: Mg_2SiO_4

Olivino: $(Mg \cdot Fe)_2SiO_4$

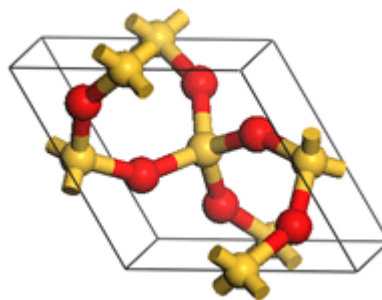
Estructuras de silicatos En cadena. Los tetraedros están unidos por dos oxígenos.



Estructuras de silicatos En planos. Los tetraedros están unidos por tres oxígenos de un mismo plano.



Estructuras tridimensionales (Sílice). Los tetraedros están unidos por los cuatro oxígenos del tetraedro.



Cuarzo

Feldespatos

Estructura similar a la Sílice, se reemplaza el **silicio por aluminio**, se compensa la carga negativa con cationes voluminosos Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , en las posiciones intersticiales.

Es el componente principal de cerámica tradicionales

Producto inorgánico fundido que se ha enfriado hasta un estado rígido sin experimentar cristalización

Son sustancias no cristalinas: ausencia de orden a larga distancia

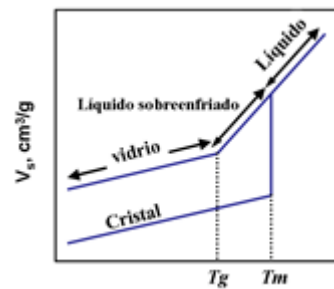
Propiedades especiales:

- Transparencia
- Dureza
- Resistencia a la corrosión

Aplicaciones:

- Construcción
- Automoción
- Industria química,...

Comportamiento del vidrio frente a solidificación:



Sustancias constituyentes de vidrios

Destacan **3 tipos de óxidos:**

a) Óxidos formadores de vidrio: SiO_2 y B_2O_3

SiO_2 : Sub-unidad fundamental: tetraedro SiO_4^{4-}

B_2O_3 : Sub-unidad fundamental: triángulos planos BO_3^{3-} que pasan a ser tetraedros BO_4^{4-}
(Metales alcalinos y alcalinotérreos proporcionan la electroneutralidad)

b) Óxidos modificadores de vidrio

Son óxidos que rompen la red del vidrio

- Alcalinos (Na_2O , K_2O) y alcalinotérreos (CaO y MgO)
- Se acomodan en los intersticios (no forman parte de la red de silicato)
- Disminuyen la viscosidad → facilitan el moldeado y trabajado

c) Óxidos intermediarios en vidrios (Al_2O_3 , PbO_2)

No forman vidrios por si solos.

-Se incorporan a red de silicato

$\text{Al}_2\text{O}_3 \Rightarrow$ tetraedros AlO_4^{4-} que reemplazan SiO_4^{4-}

-defecto de carga ($\text{Al}^{3+} : \text{Si}^{4+}$) compensado con cationes alcalinos y alcalinotérreos.

Tipos de Vidrio

Vidrios Sodo-cálcicos.

Son alrededor del **90% de los vidrios** fabricados

71.73% SiO_3 ; 12-14% Na_2O ; 10-12% CaO

Disminuyen la temperatura de transición vítrea de 1600 a 730°C

Vidrios Borosilicatos

Al sustituir óxidos alcalinos por óxido de boro origina vidrios de baja expansión

Aumenta la temperatura de transición vítrea

Se denominan **vidrio Pyrex**

Uso: Hornos, vitrocerámicas, material de laboratorio, etc...

Vidrios al plomo

Funden fácilmente y se utilizan para soldar otros vidrios

Pueden proteger de la radiación

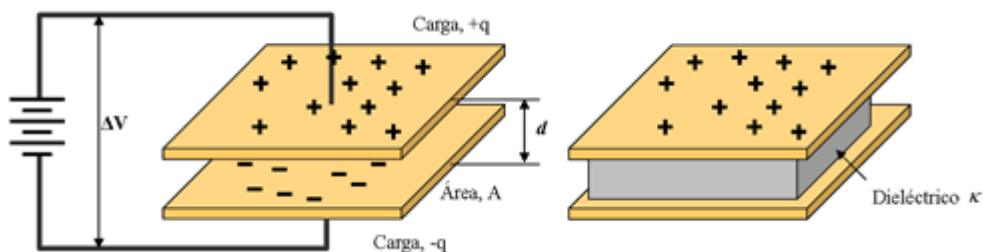
Propiedades eléctricas de los cerámicos

Muchos se utilizan como **aislantes eléctricos** para corrientes de alto y bajo voltaje.

En **condensadores** especialmente cuando se requiere minituarización. Como **piezoeléctricos** que pueden convertir débiles señales de presión en señales eléctricas y viceversa.

Propiedades básicas de los dieléctricos

Constante dieléctrica. Supongamos un condensador sencillo de placas paralelas.



Si consideramos dos placas a las que se le aplica una diferencia de potencial, estas placas se cargan, una con cargas positivas y otra con cargas negativas. La carga que se crea es proporcional al voltaje que se aplica, la constante de proporcionalidad es la **capacidad** del condensador

$$q = CV \quad \text{O bien:} \quad C = \frac{q}{V}$$

Para un condensador de placas paralelas:

$$C = \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad \epsilon_0 = \text{permitividad en el vacío} = 8.854 \cdot 10^{-12} \text{ F / m}$$

Si existe un dieléctrico

$$C = \kappa \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad \kappa = \text{constante dieléctrica}$$

Rigidez dieléctrica. Es el campo máximo que el dieléctrico puede mantener sin romperse.

Factor de pérdida de un dieléctrico. Es la cantidad de energía eléctrica perdida, como energía calorífica, por un condensador en un circuito de corriente alterna.

Materiales cerámicos aislantes

Porcelana Eléctrica	50% arcilla ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$); 25% de SiO_2 y 25% de feldespato ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$), son varatos pero su factor de pérdida es alto.
Esteatita	90% de Talco ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y un 10% de arcilla ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), son buenos aislantes eléctricos por tener un factor de pérdida es bajo.
Fosterita	Mg_2SiO_4 , tiene mayor resistividad y menores factores de pérdida
Alúmina	Al_2O_3 , tiene alta resistividad y bajos factores de pérdida

Materiales Cerámicos para condensadores.

Se usa como base: BaTiO_3 por su **elevada constante dieléctrica**

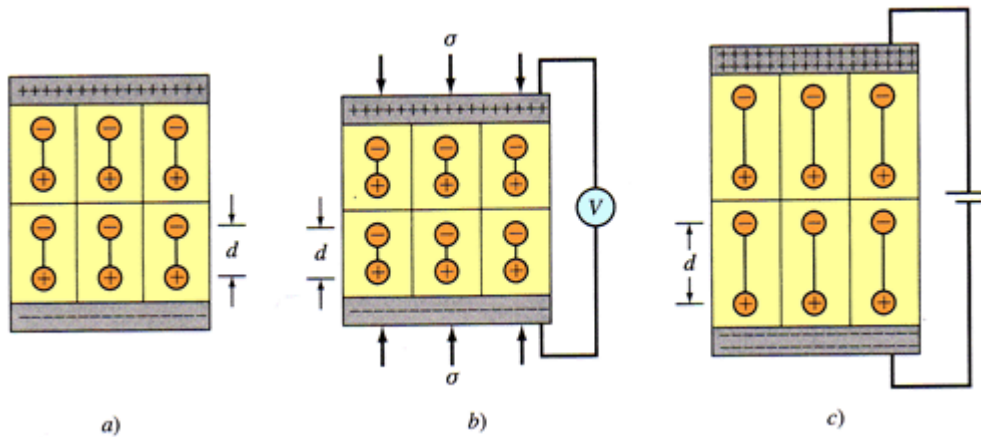
<i>Constante dieléctrica</i>	<i>Formulación</i>
325	$\text{BaTiO}_3 + \text{CaTiO}_3 + \text{bajo \% Bi}_2\text{Sn}_3\text{O}_9$
2100	$\text{BaTiO}_3 + \text{bajo \% CaZrO}_3 \text{ y Nb}_2\text{O}_5$
6500	$\text{BaTiO}_3 + \text{bajo \% CaZrO}_3 \text{ o CaTiO}_3 + \text{BaZrO}_3$

Materiales cerámicos ferroeléctricos

Efecto piezoeléctrico.

Son materiales que tienen mantienen momentos dipolares alineados con el campo. Si se aplica sobre ellos una fuerza de compresión disminuye la distancia entre los dipolos unitarios. Esto genera una diferencia de potencial.

De la misma forma, si se les aplica una diferencia de potencial cambian de tamaño.



Propiedades mecánicas

Dureza	Sólidos muy duros La Dureza (Covalentes) es mayor que la Dureza (Iónicos)
Módulo de elasticidad	El módulo elástico no es función del tiempo de aplicación de la carga Es mayor que el de los metales por lo que se emplea en forma de fibras en Materiales Compuestos

Resistencia a la fractura

Se caracterizan por baja Tenacidad a la fractura.

Suelen tener alta porosidad, que actúa como concentrador de tensiones.

Rotura frágil y catastrófica

Formación de poros durante fabricación (mala sinterización)

Fractura parcial o total debido a cambios bruscos de temperatura

Choque térmico Las Variaciones de temperatura rápidas originan gradientes fuertes de temperatura que originan grandes tensiones residuales que provocan la fractura

Fabricación de polvo cerámico

- **Producción y síntesis de polvos cerámicos**

- Métodos Físicos (Molienda)

- Métodos Químicos:

- Descomposición de sales

- Co-precipitación de sales

- Sol-gel

- Descomposición de compuestos organometálicos

- Evaporación-condensación

- **Caracterización de polvos:**

- Química, estructural, morfológica, propiedades de masa,...

Conformado

- Acondicionamiento de producto

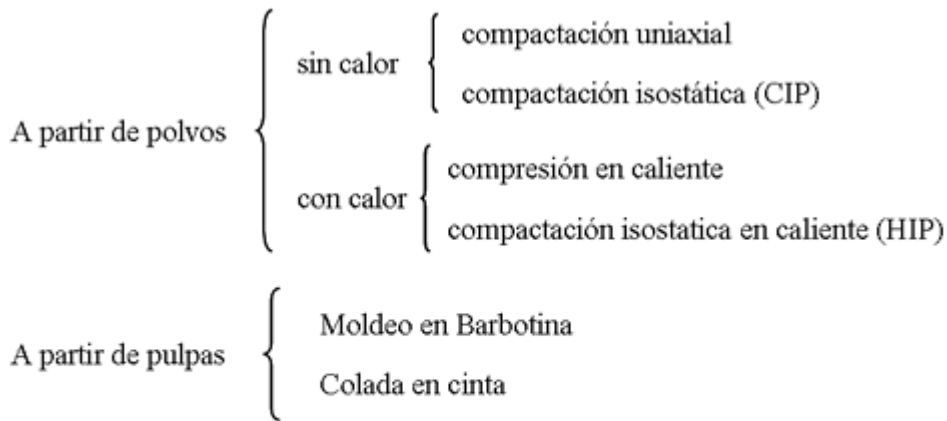
- Compactación de polvos

Tratamiento térmicos

- Secado y eliminación de aglutinante

- Sinterización

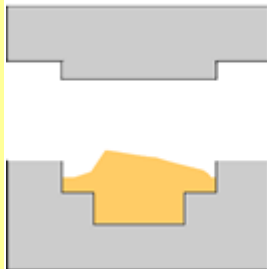
Conformado de materiales cerámicos



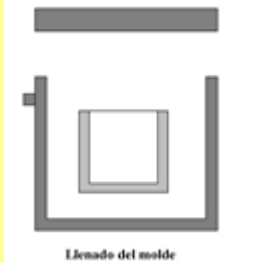
Extrusión

Inyección

Prensado uniaxial



Prensado isostático en frío



Prensado isostático en caliente (HIP)

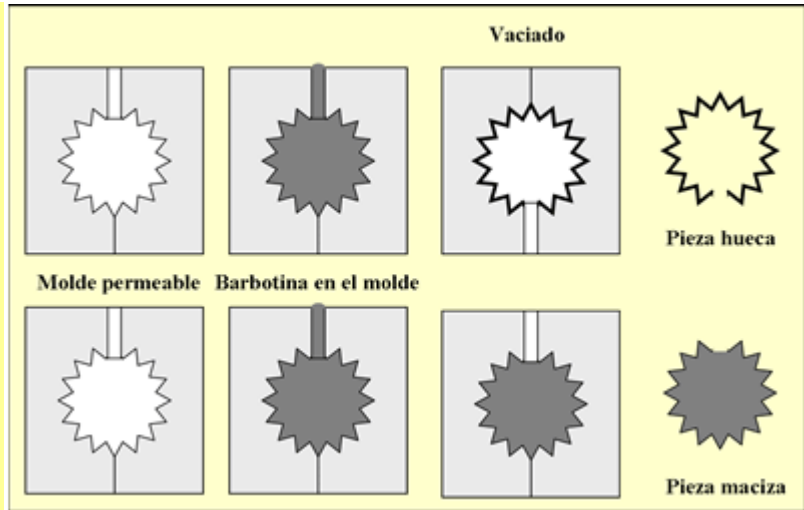
Ventajas:

- Buena uniformidad de propiedades
- Obtención de formas más complicadas
- Piezas de alta dureza

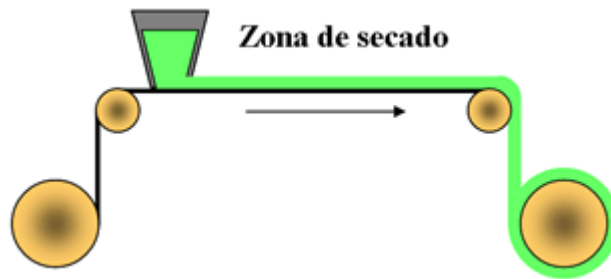
Desventajas:

- Precio de equipo es mayor
- Poco control dimensional sobre producto
- Discontinuidad del proceso.

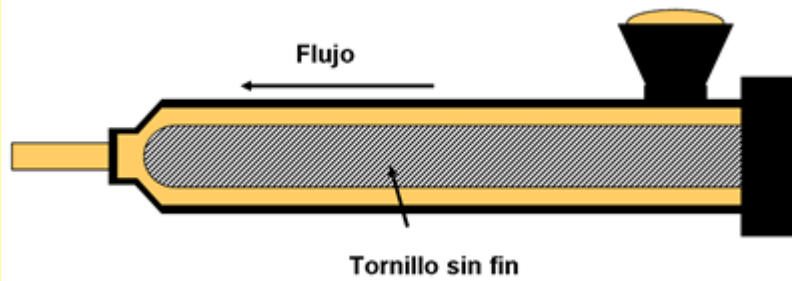
Moldeo en barbotina



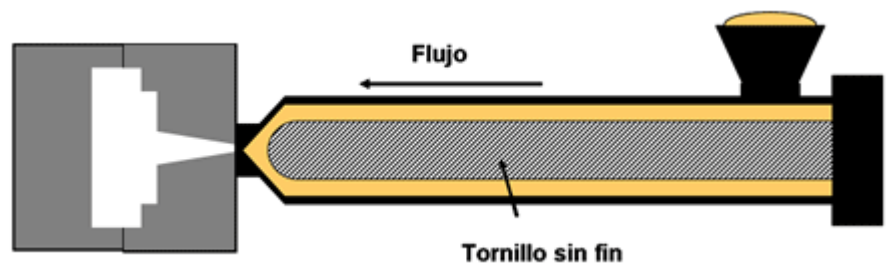
Colada en cinta



Extrusión



Moldeo por inyección



Secado

Consiste en la eliminación del agua o del aglutinante a temperaturas bajas y durante tiempos altos.

Para el agua: temperaturas $< 100^{\circ}\text{C}$ durante tiempos de ~ 24 h

Sinterización

Consiste en la transformación de un producto compacto y poroso en uno denso y coherente.

Las partículas coalescen por difusión a temperaturas altas pero menores a la temperatura de fusión

Con el tiempo de sinterización aumenta los tamaños de grano y disminuye la porosidad

Vitrificación

Algunos cerámicos tienen una fase vítrea, esta fase sirve como medio de reacción para que la difusión pueda ocurrir a menor temperatura que en el resto del material cerámico.

En el tratamiento a altas temperaturas la fase vítrea puede licuar y así rellenar los poros.