

Materiales cerámicos

- Capítulo 8 del temario (cap. 10 del libro de texto)
- Capítulo descriptivo:
 - ✓ **Estructuras cristalinas básicas** (secciones 10.2 y 10.3)
 - ✓ **Procesado** (sección 10.4)
 - ✓ **Cerámicos tradicionales y de ingeniería** (sección 10.5)
 - ✓ **Propiedades eléctricas (+ ferroeléctricos, piezoeléctricos)**
(sección 10.6, una parte ya se adelantó en el cap. 6)
 - ✓ **del apartado de prop. mecánicas (sección 10.7) sólo vemos la PSZ y los abrasivos**
 - ✓ **Propiedades térmicas**
 - ✓ **Vidrios**



Materiales cerámicos

- morfología, estruct. molecular → repasar el documento
00_01_01
- las estructuras cristalinas de las cerámicas se basan en las estudiadas en el Cap. 3
- especialmente importante: la ocupación de huecos (intersticiales) en estructuras compactas HCP y FCC.



Materiales cerámicos

➤ Lo que hay que saber calcular en MatII

✓ **estructuras cristalinas:**

- densidades volumétricas, superficiales, lineales
- estabilidad de estructuras (básico)
- nº de coordinación, estructuras principales (CsCl, NaCl, ZnS, fluorita y antifluorita, Al_2O_3 , CaTiO_3 y MgAl_2O_4)
- estructuras de los silicatos

✓ **procesado de pastas cerámicas y vidrios (análogo al de polímeros)**

✓ **diagramas triangulares, mezclas y separaciones**

✓ **efectos piezoeléctrico directo e inverso, piroelectricidad**

✓ **aislantes térmicos (análogo a difusión de materia, Cap. 4)**

✓ **dilatación lineal, expansión térmica general**

✓ **viscosidad de vidrios / templado térmico y químico**



Materiales cerámicos

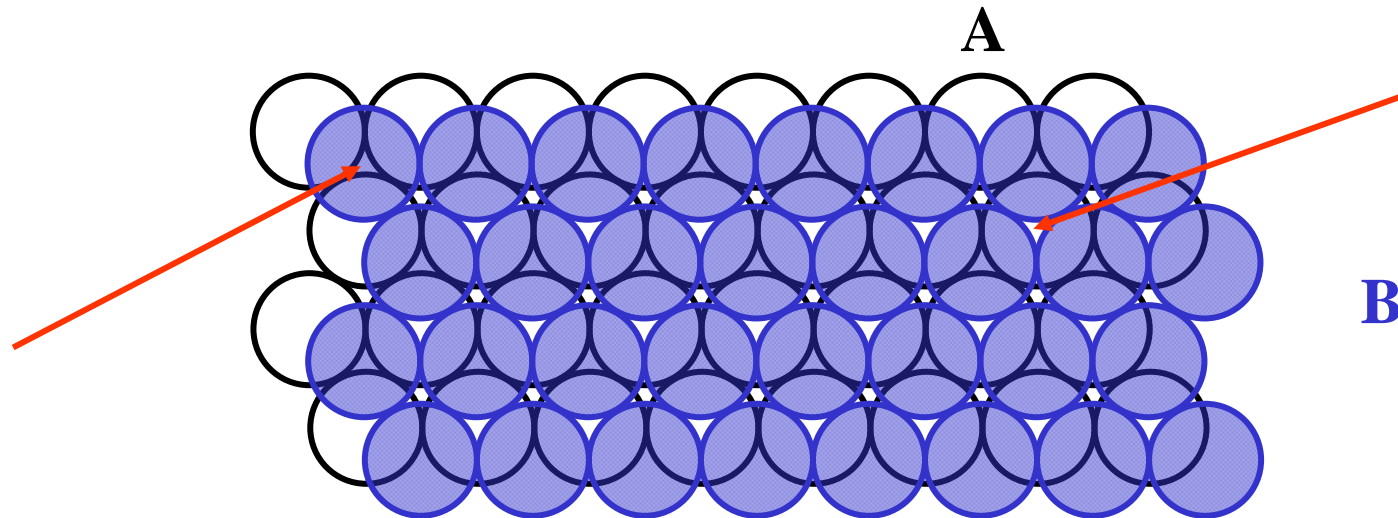
- La mayor parte de los materiales cerámicos cristalizan en estructuras basadas en el empaquetamiento compacto de, al menos, uno de los constituyentes atómicos:
 - ✓ **normalmente el ión más grande (O^{2-}) forma la estructura compacta y**
 - ✓ **el ión más pequeño ocupa los huecos o intersticios**

- Los dos tipos más simples de empaquetamiento compacto son:
 - ✓ **FCC (“face centered cubic”) y**
 - ✓ **HCP (“hexagonal closed packing”)**



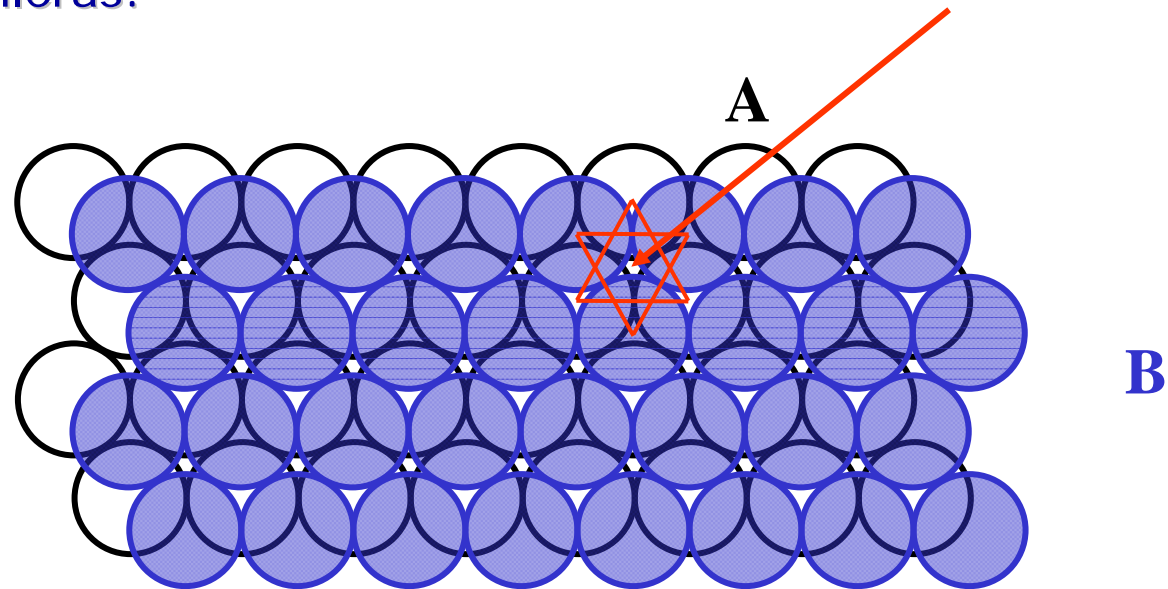
Empaquetamientos compactos

- Huecos **tetraédricos** de las estructuras FCC y HCP forman hileras:



Empaquetamientos compactos

- Huecos **octaédricos** de las estructuras FCC y HCP también forman hileras:

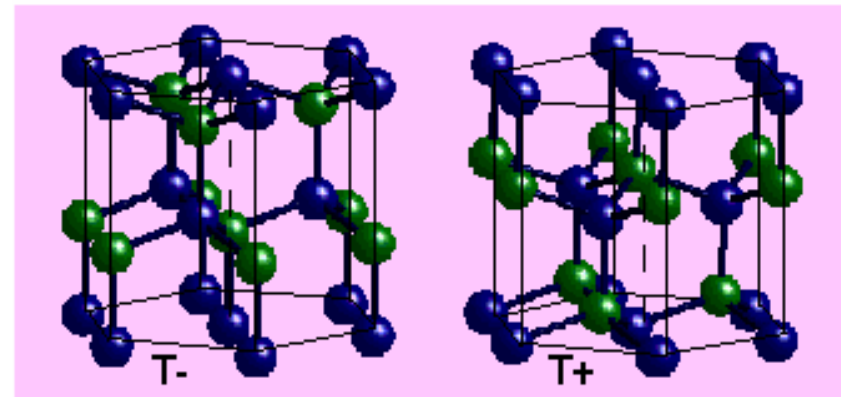
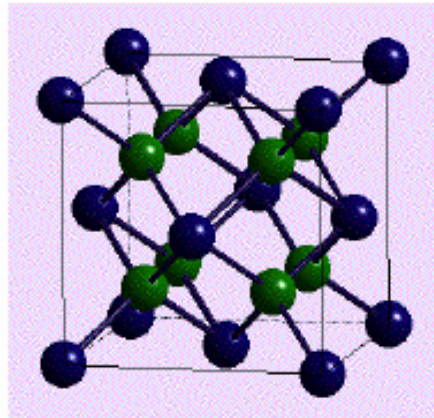


Materiales cerámicos

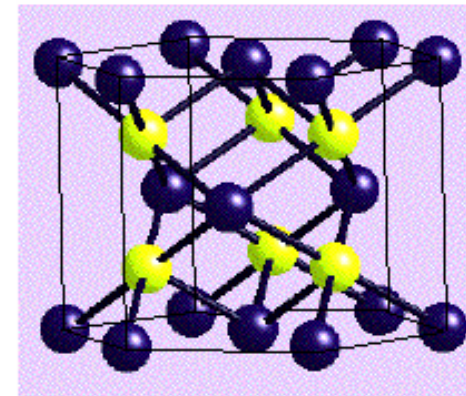
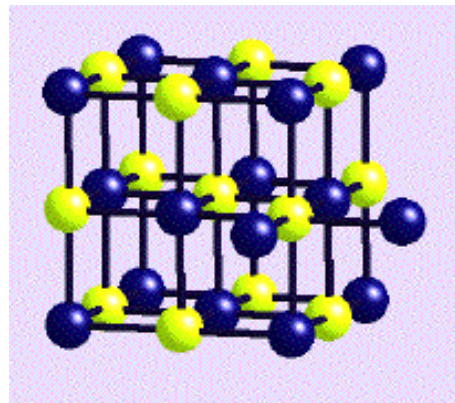
➤ Estructuras cristalinas básicas (secciones 10.2 y 10.3):

✓ anticipadas en el Cap. 3; recordar los huecos en las estr. compactas:

tetraédricos



octaédricos



FCC

HCP

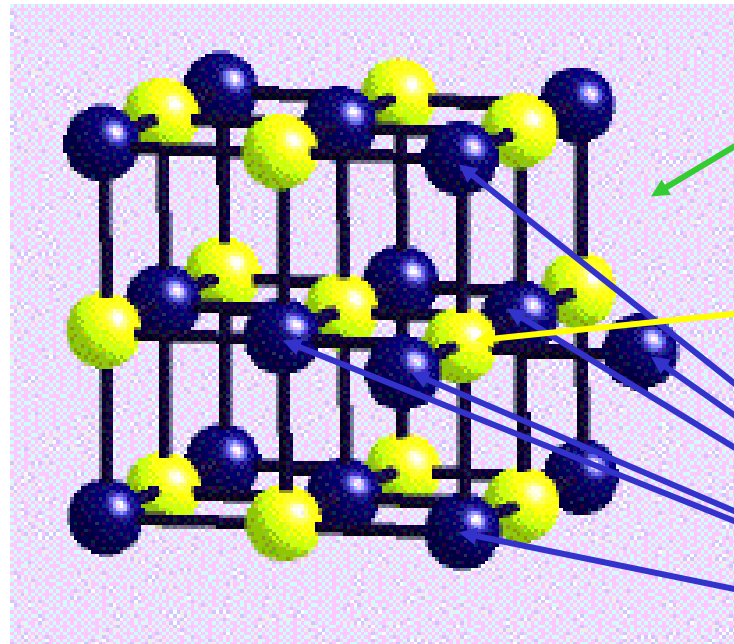
Materiales cerámicos

- las estructuras contienen átomos o iones (considerados como esferas) de dos o más tipos
- en general, el número de coordinación de cada ion depende muy directamente de la relación de radios iónicos
- Reglas de Pauling:
 - 1. la estructura debe ser eléctricamente neutra (global y localmente)**
 - 2. el catión central debe estar en contacto con los aniones con los que está coordinado**
 - 3. si los poliedros de coordinación (los que definen los huecos ocupados) comparten caras o aristas se reduce la estabilidad del compuesto cerámico (tanto más cuanto mayor la carga iónica y menor el número de coordinación)**



Materiales cerámicos

1. la estructura debe ser eléctricamente neutra (global y localmente)



en el NaCl, la estructura es globalmente neutra

un ion Na^+ (carga +1) está coordinado con seis iones Cl^- cada uno de los cuales contribuye una carga $-1/6$
→ **neutralidad local**
(porque están a su vez coordinados con otros seis iones Na^+)

Materiales cerámicos

2. el catión central debe estar en contacto con los aniones con los que está coordinado

número de coordinación

poliedro de coordinación

relación crítica de radios

ejemplos

Tabelle 12.1. Wichtige Koordinationspolyeder

	Koordinations-			
	Schema	Polyeder	R_A/R_X^a	Beispiele
a		Kubooktaeder	1	Kubisch dichteste Kugelpackung (Cu, Ne usw.)
b		Disheptaeder		
c		Hexaeder	0,73	$Cs^{[8]}Cl$ $Ca^{[8]}F_2$
d		Trigonales Prisma	0,53	$AlB_2^{[6]b}$

(continuación)

e		Oktaeder	0,41	$Na^{[6]}Cl$ $Ti^{[6]}O_2$ $Pt^{[6]}Cl_6^{2-}$
f		Planare [4]-Koordinatión		
g		Tetraeder	0,23	$Zn^{[4]}S$ $Si^{[4]}O_2$ $S^{[4]}O_4^{2-}$
h		Planare [3]-Koordinatión	0,15	$C^{[3]}O_3^{2-}$ $N^{[3]}O_3$

^a Grenzwert des Radienquotienten R_A/R_X unter der Voraussetzung, daß sich die kugelförmigen Bausteine X des Polyeders berühren und der kugelförmige Zentralbaustein A genau in der gebildeten Lücke sitzt (vgl. Kap. 12.4 „Ionenstrukturen“).

^b Vgl. Aufgabe 4.2.

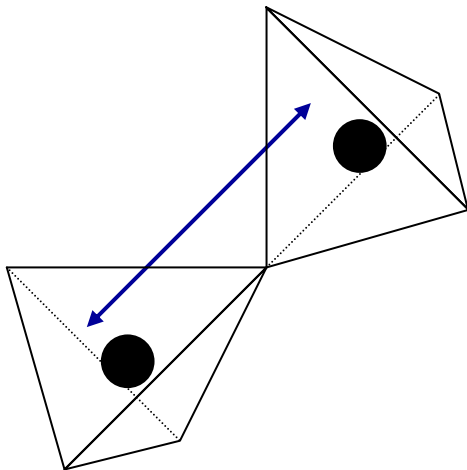
Borchard-Ott, W., "Kristallographie", 6^a ed. Springer (2002)



Materiales cerámicos

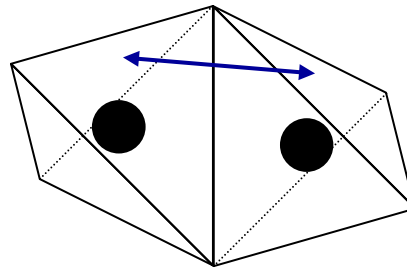
3. si los poliedros de coordinación (los que definen los huecos ocupados) **comparten caras o aristas se reduce la estabilidad del compuesto cerámico** (tanto más cuanto mayor la carga iónica y menor el número de coordinación)

distancia entre cationes:
1 (relativa)



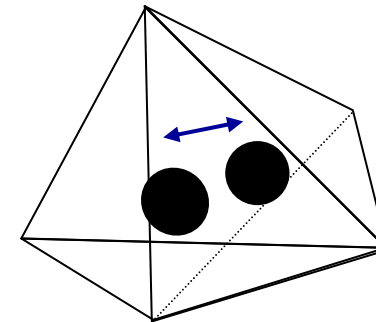
vértice compartido
(más estable)

distancia entre cationes:
0.58 (relativa)



arista compartida
(menos estable)

distancia entre cationes:
0.33 (relativa)



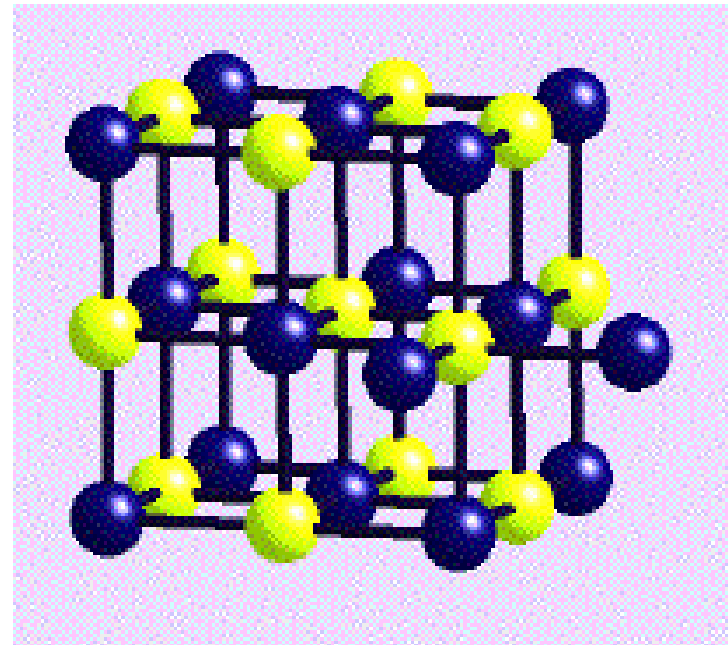
cara compartida
(aún menos estable)

Cerámicos: Tipos de Estructuras

➤ Nos encontramos estructuras FCC:

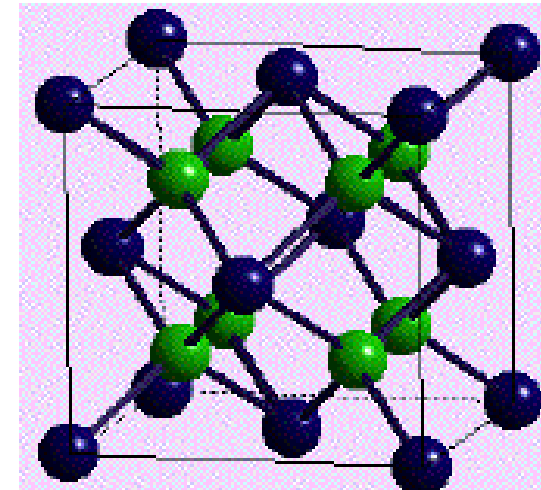
➤ **Tipo NaCl**, con coordinación 6-6

- ✓ los aniones forman la red FCC
- ✓ los cationes ocupan **todos** los huecos **octaédricos**: AgCl, MgO, CaO, SrO, BaO, FeO, NiO, MnO, CoO y sulfuros
- ✓ los cationes ocupan **2/3** de los huecos **octaédricos**: Al₂O₃



Cerámicos: Tipos de Estructuras

- **Tipo Fluorita**, con coordinación 8-4
 - ✓ los cationes forman la red FCC
 - ✓ los aniones ocupan **todos** los huecos **tetraédricos**: ZrO_2 , UO_2 , ThO_2 , y fluoruros
 - ✓ el hueco cúbico central queda vacante
- **Tipo Antifluorita**, coord. 4-8
 - ✓ los aniones forman la red FCC
 - ✓ los cationes ocupan **todos** los huecos **tetraédricos**: Li_2O , Na_2O , K_2O , Rb_2O

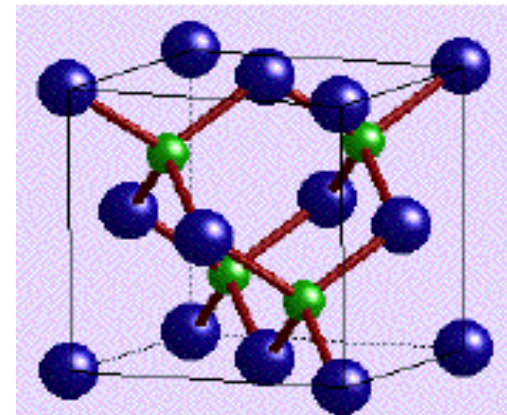


CaF_2

Cerámicos: Tipos de Estructuras

➤ Tipo Blenda de Zinc, con
coordinación 4-4

- ✓ los aniones forman la red FCC
- ✓ los cationes ocupan 1/2 de los huecos tetraédricos: BeO, SiC, diamante, Si, haluros de Cu, Ag



ZnS

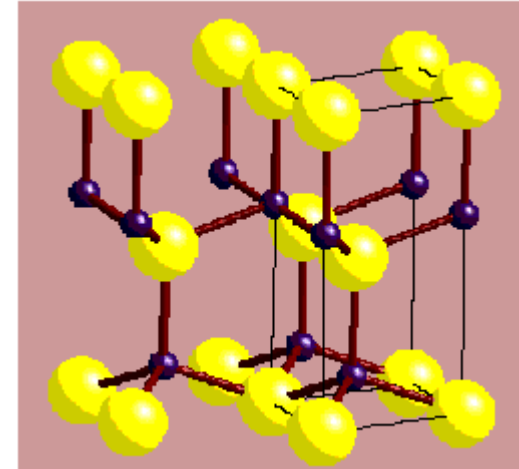
Cerámicos: Tipos de Estructuras

➤ Nos encontramos estructuras HCP:

➤ **Wurtzita**, con coordinación 4-4

✓ los aniones forman la red HCP

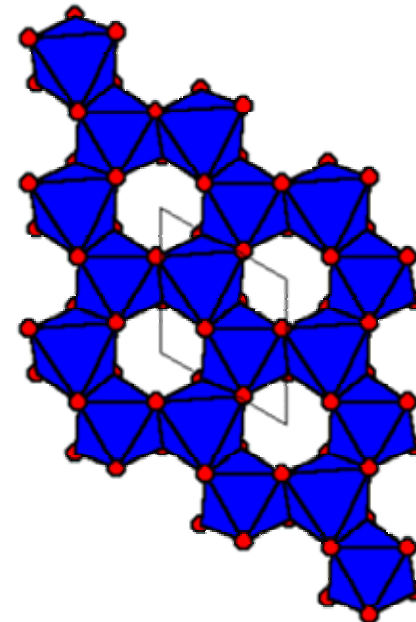
✓ los cationes ocupan **1/2** de los huecos **tetraédricos(T+)**



➤ **Corindón**, con coordinación 6-6

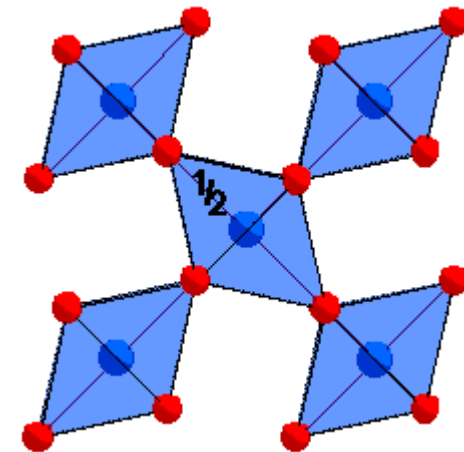
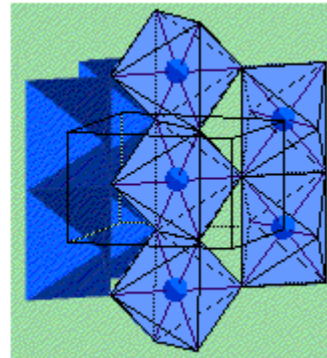
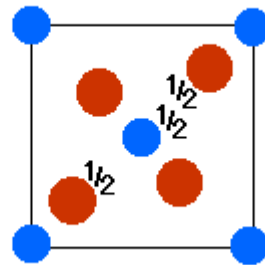
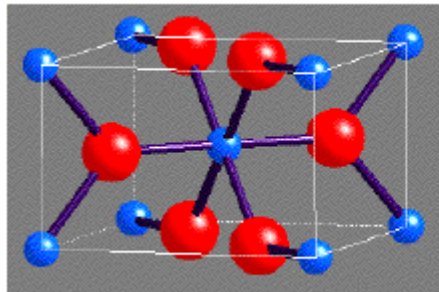
✓ los aniones forman la red HCP

✓ los cationes ocupan **2/3** de los huecos **octaédricos**



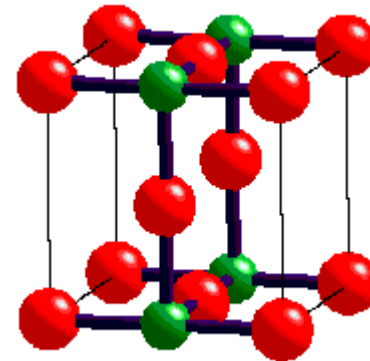
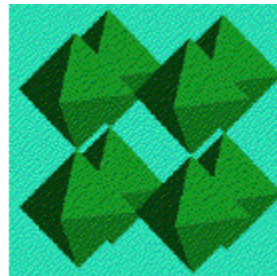
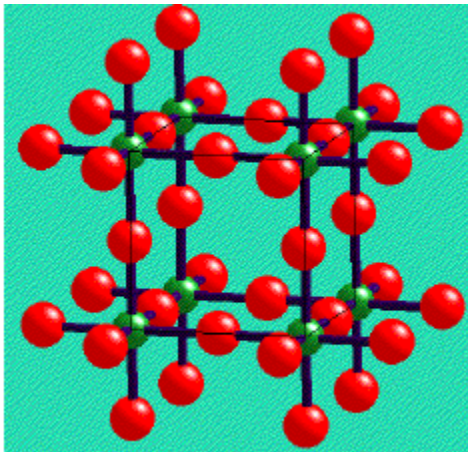
Cerámicos: Tipos de Estructuras

- Otras estructuras cristalinas:
- **Rutilo** (TiO_2), con coordinación 6-3
 - ✓ no compacta,
 - ✓ se considera una HCP distorsionada
 - ✓ dióxidos de metales de transición



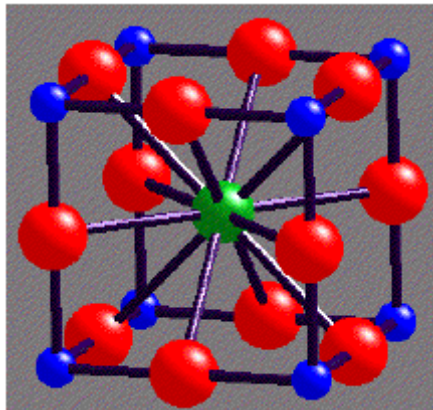
Cerámicos: Tipos de Estructuras

- **Trióxido de Renio** (ReO_3), con coordinación 6-2
 - ✓ el hueco dodecaédrico central está vacante
 - ✓ de ella se deriva la estructura de la Perovskita

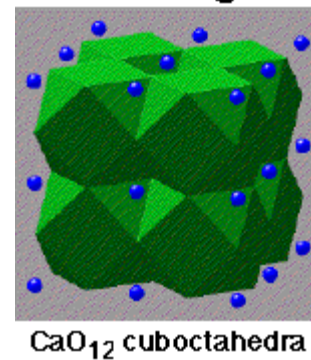
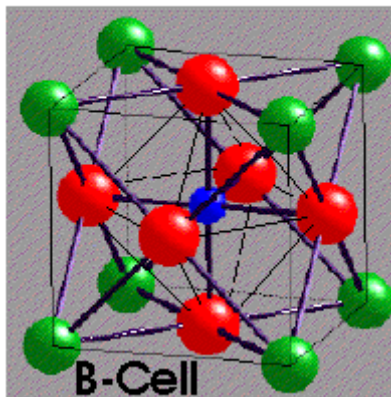
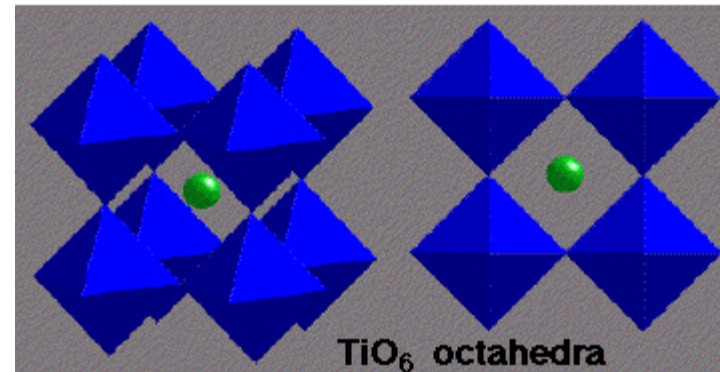


Cerámicos: Tipos de Estructuras

- **Perovskita** (CaTiO_3), con coordinación 12-6-"6"(4xCa,2xTi), no se cumplen las reglas de Pauling



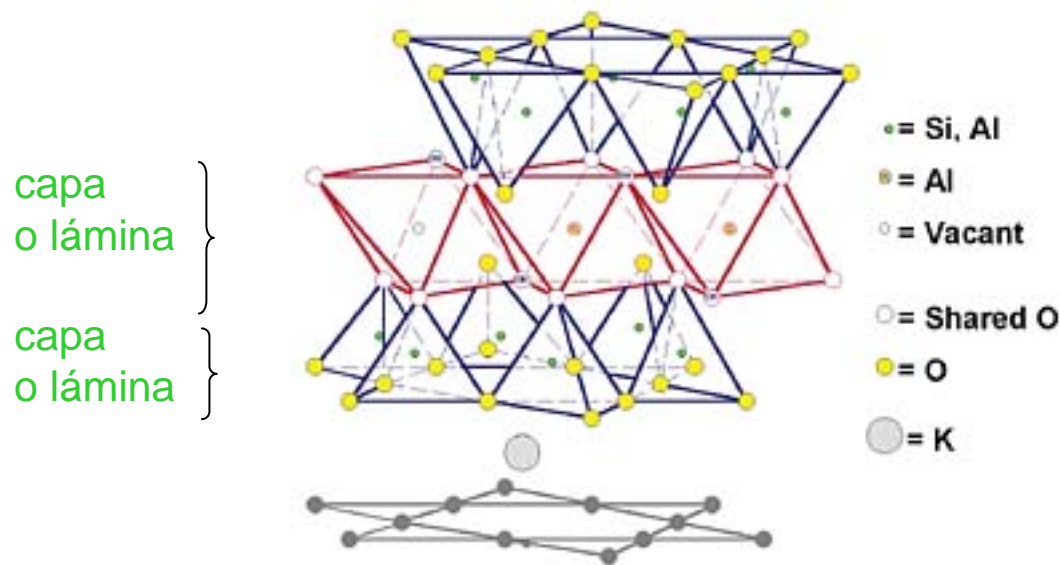
● Ca ● Ti ● O



Materiales cerámicos tradicionales

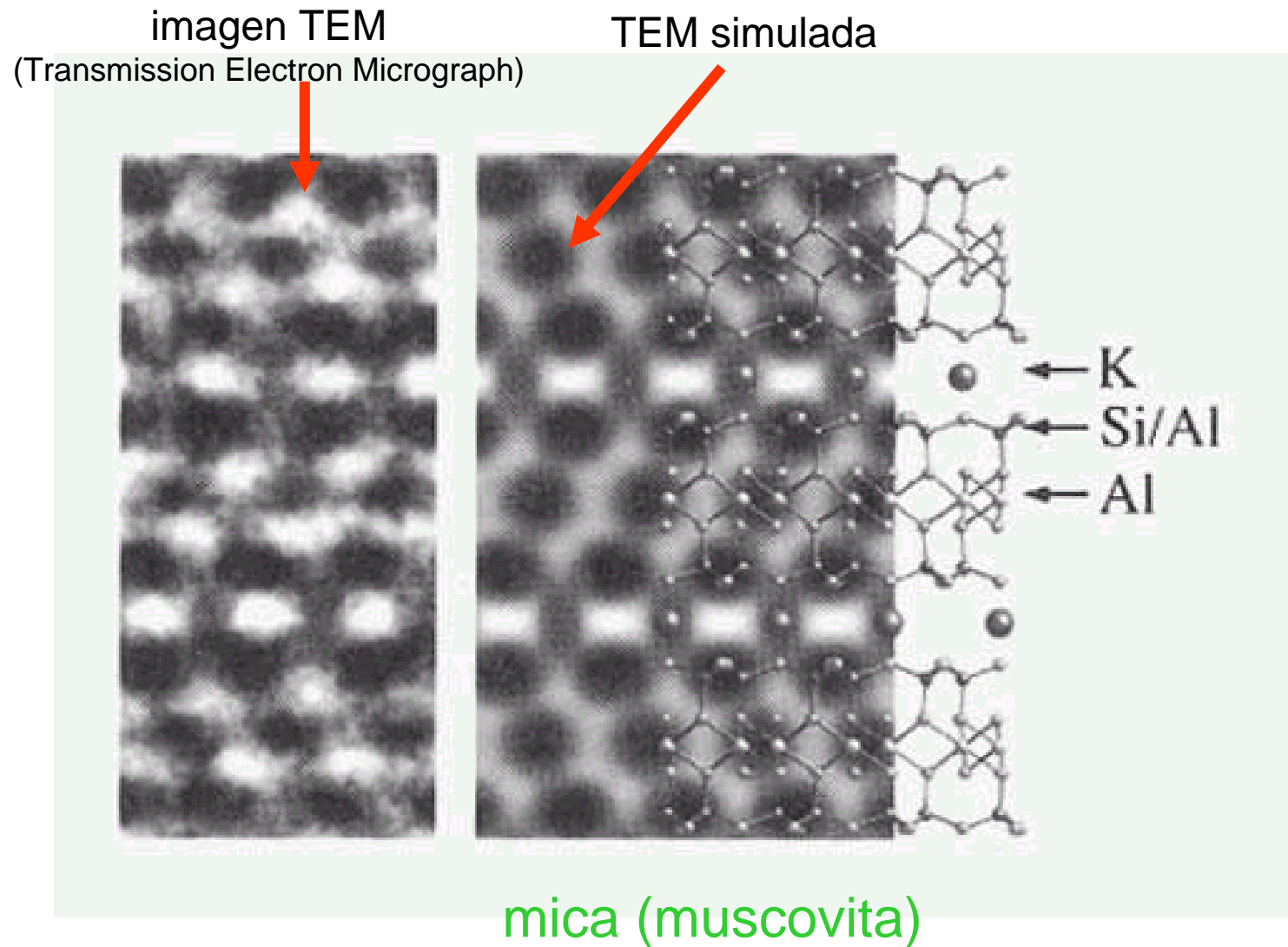
- los aluminosilicatos (base de las cerámicas tradicionales) consisten en apilamientos de capas tetraédricas y octaédricas con los huecos definidos por los aniones O^{2-} ocupados por cationes.

Estructura de la mica



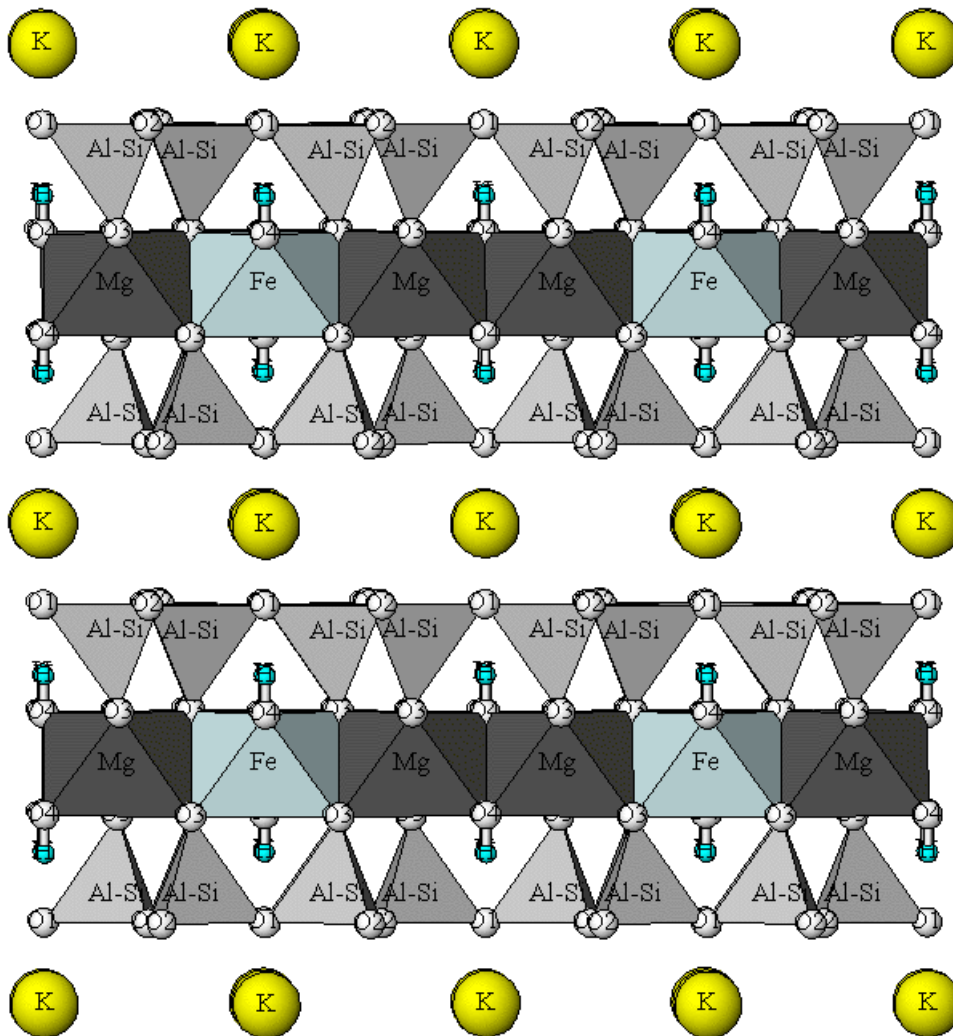
los cationes interlaminares (K) compensan la carga de cada Al en posición tetraédrica

Materiales cerámicos tradicionales

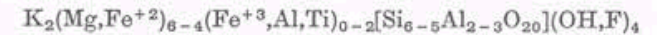


Silicatos

- existe un número muy elevado de posibles combinaciones, por eso existe un gran número de silicatos en la naturaleza (ver enlace en AulaWeb)



Biotite



MONOCLINIC (-)

α 1.565-1.625
 β 1.605-1.696
 γ 1.605-1.696
 δ 0.04-0.08
 $2V_\alpha$ 0°-25°
 γ : α 0°-9°, $\beta = \gamma$, O.A.P. (010)

Dispersion: weak.

Fe-rich biotites $r < v$.

Mg-rich biotites $r \leq v$.

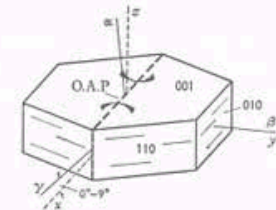
D 2.7-3.3. H 2½-3.

Cleavage: {001} perfect.

Twinning: Composition plane {001}, twin axis [310].

Colour: Black, deep shades of brown, reddish brown or green; yellow, brown or green in thin section.

Pleochroism: Strong: α greyish yellow, brownish green or brown; $\beta = \gamma$ dark brown, dark green or dark reddish brown.



Vidrios inorgánicos

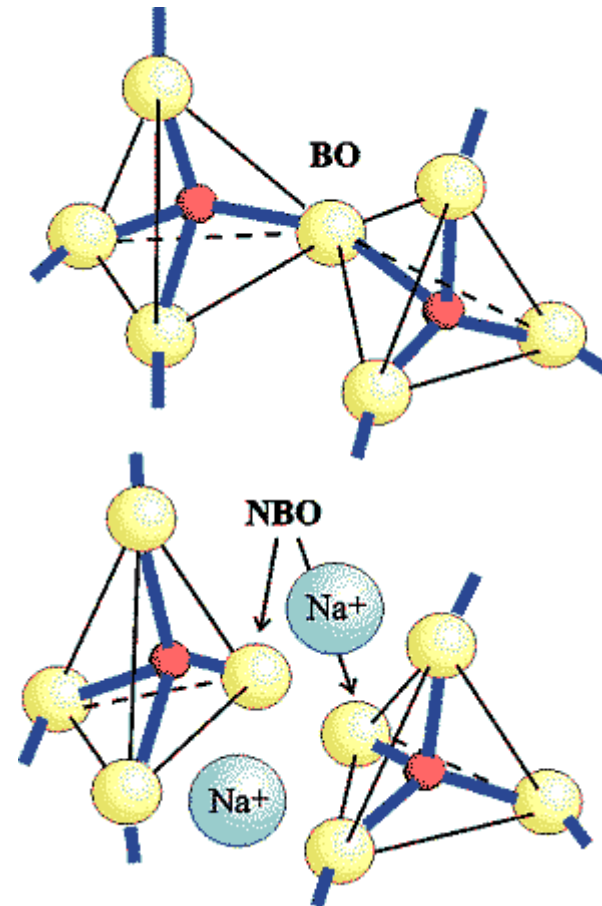
- Los vidrios inorgánicos están generalmente constituidos por un
 - ✓ **formador de red**, típicamente un óxido (pero también un sulfuro, seleniuro, fluoruro): B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 , As_2O_3 , BeF_2 o Sb_2O_3
 - ✓ **modificador de red**:
 - fundentes: Na_2O , K_2O (dan movilidad a la red, bajan $T_{fusión}$)
 - estabilizantes: CaO , MgO , PbO (reducen la hidrólisis)
 - ✓ **formadores condicionales o modificadores**: Al_2O_3

- el punto crucial es que forman “moléculas” tridimensionales (polímeros inorgánicos reticulados temporalmente) cuyo comportamiento dinámico es análogo en algunos aspectos al de los polímeros orgánicos lineales



Acción de un modificador de red

El Na_2O "rompe" la unión entre dos tetraedros y, de un oxígeno puente BO, se obtienen dos oxígenos terminales, cada uno con su valencia saturada con un catión Na^+



Transición vítrea

- Paso de fluido a sólido al bajar la temperatura:
 - ✓ **subenfriando** por debajo del punto de solidificación
 - ✓ sin formar una fase cristalina (ordenada)
 - ✓ **no** es una transición **termodinámica** (un vidrio no es una fase estable termodinámicamente)
 - ✓ es una cuestión de **velocidad de enfriamiento**
 - ✓ depende de la **movilidad molecular** (→ tamaño molecular)

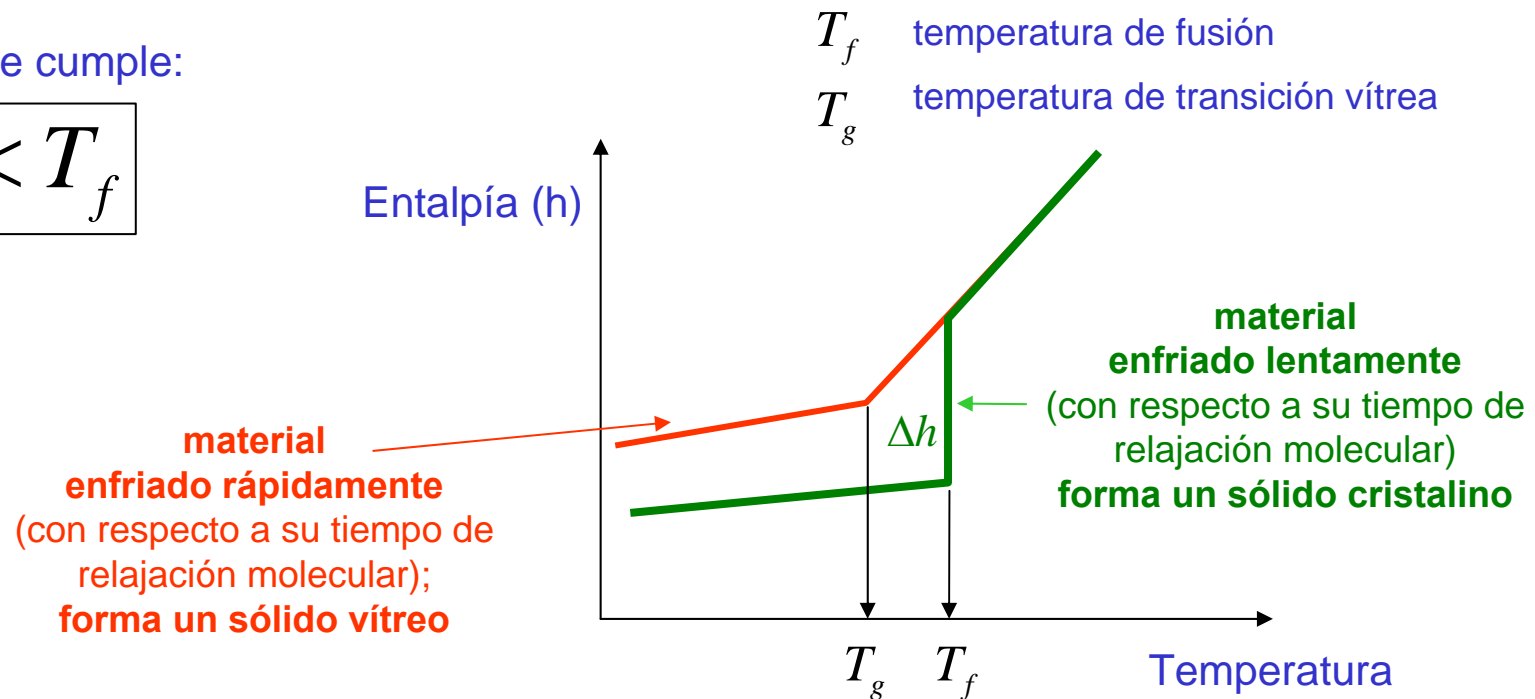


Vidrios inorgánicos

- La formación de un sólido cristalino se reconoce por una discontinuidad en las variables termodinámicas (entalpía, entropía, volumen específico)
- La formación de un vidrio se reconoce por una variación continua de las propiedades (p.ej. la densidad)

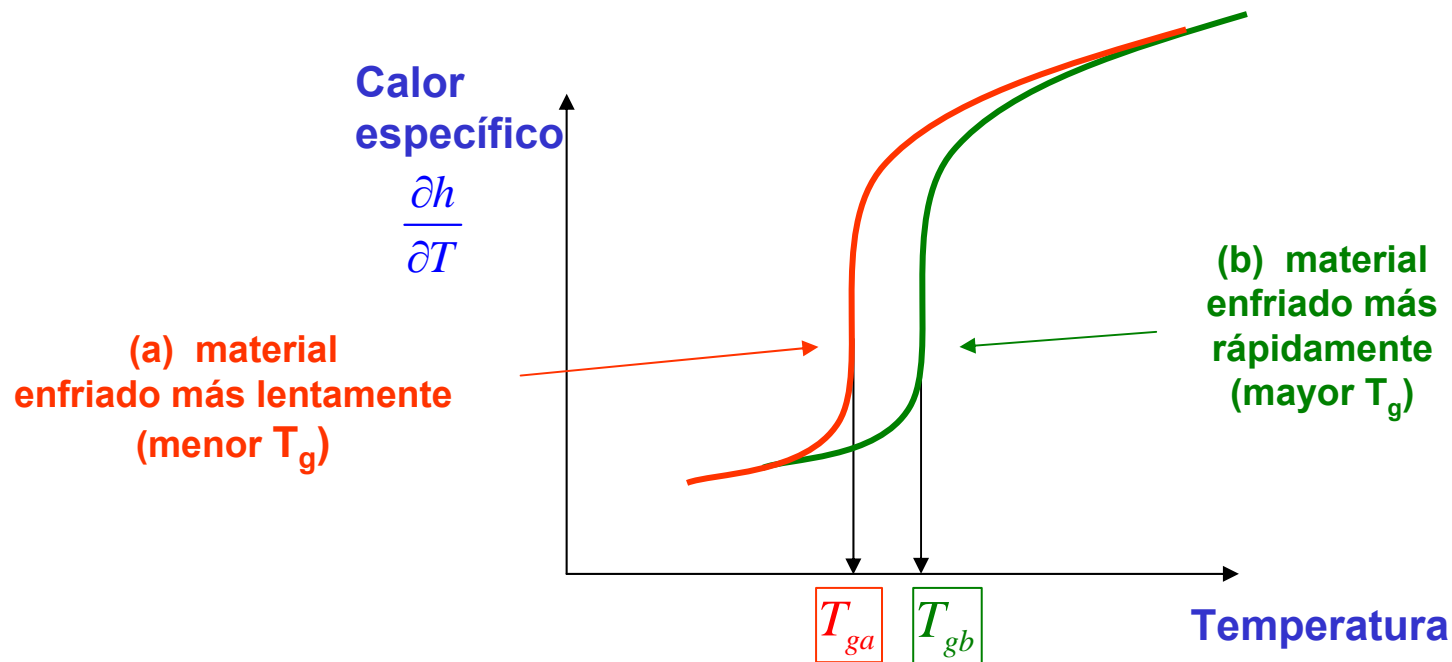
siempre se cumple:

$$T_g < T_f$$



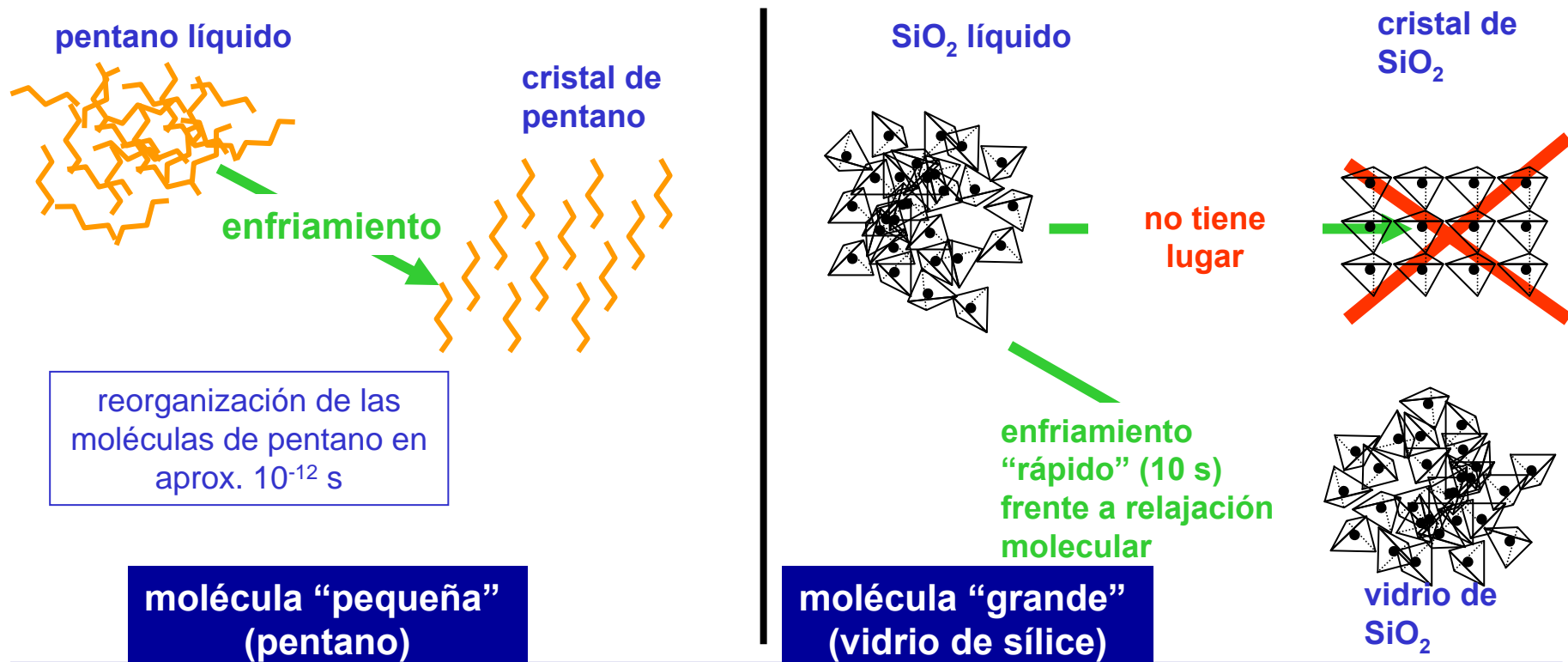
Vidrios inorgánicos

- La formación de un vidrio se reconoce por una discontinuidad en la primera derivada de las variables termodinámicas (p. ej. calor específico) ➡ transición de “segundo orden”.
- La temperatura de transición vítrea depende además de la velocidad a la que enfriemos (no es una prop. termodinámica)



Vidrios orgánicos e inorgánicos

- en el caso de los vidrios inorgánicos, la flexibilidad que se pierde al bajar de T_g es la de los enlaces O-Si-O
- los tetraedros SiO_4^{4-} forman una estructura tridimensional que tiene un tiempo de relajación (necesario para formar cristales) muy grande



Propiedades características de materiales cerámicos

- además de las propiedades más conocidas, que los hacen adecuados en usos como materiales estructurales, refractarios, ópticos, semiconductores, etc.
- existen materiales cerámicos con propiedades menos conocidas pero técnicamente muy importantes:
 - piezoelectricidad
 - piroelectricidad
 - ferroelectricidad

El modo de hacer diseños/cálculos con materiales para estas aplicaciones se ilustra en los problemas de este tema



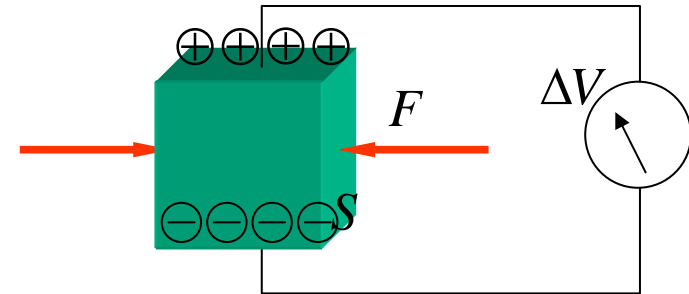
Propiedades características de materiales cerámicos

➤ piezoelectricidad:

- *directa*: polarización eléctrica de un material al someterlo a un esfuerzo

$$\underline{P} = \underline{d} : \underline{\tau}$$

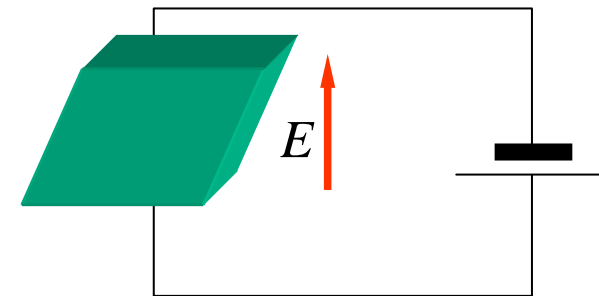
↑ ↑ ↑
polarización eléctrica módulos piezoelectricos esfuerzo



- *inversa*: deformación de un material al someterlo a un campo eléctrico

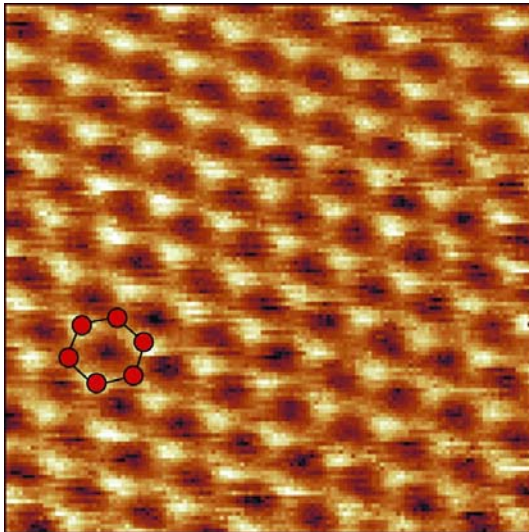
$$\underline{\varepsilon} = \underline{E} \cdot \underline{d}$$

↑ ↑ ↑
deformación campo eléctrico módulos piezoelectricos

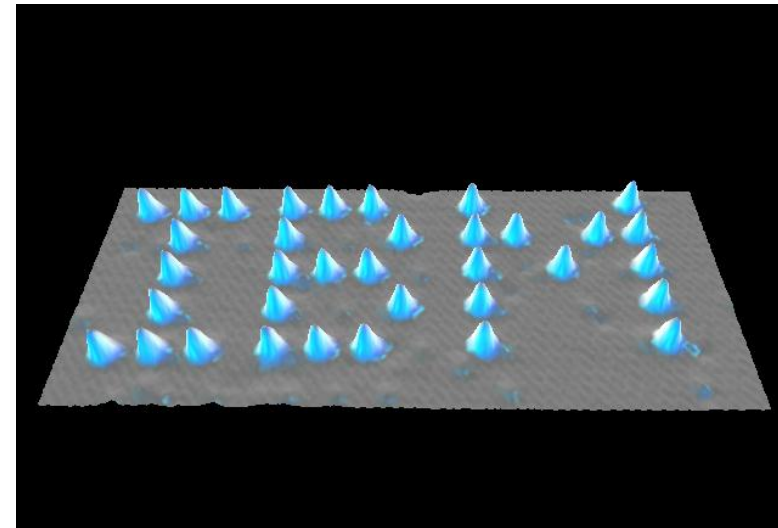


Propiedades características de materiales cerámicos

➤ algunas aplicaciones de los materiales piezoeléctricos:



Microscopios de fuerza atómica
AFM, de túnel STM, etc.



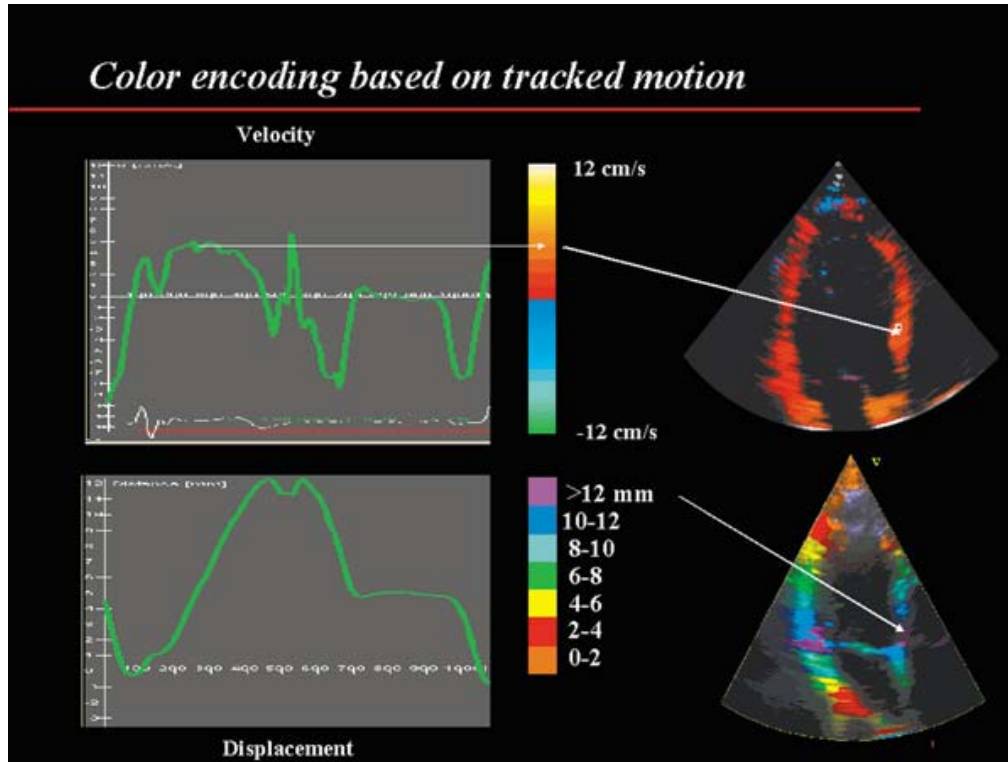
Manipulación de átomos
individuales

Propiedades características de materiales cerámicos



Limpieza y corte por ultrasonidos

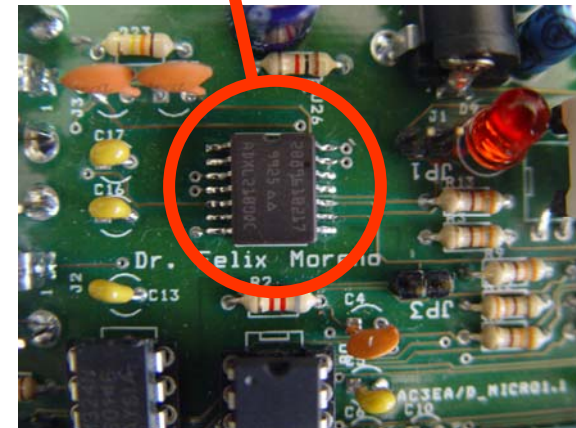
Propiedades características de materiales cerámicos



Ecografía, litotricia y reconstrucción 3D en medicina

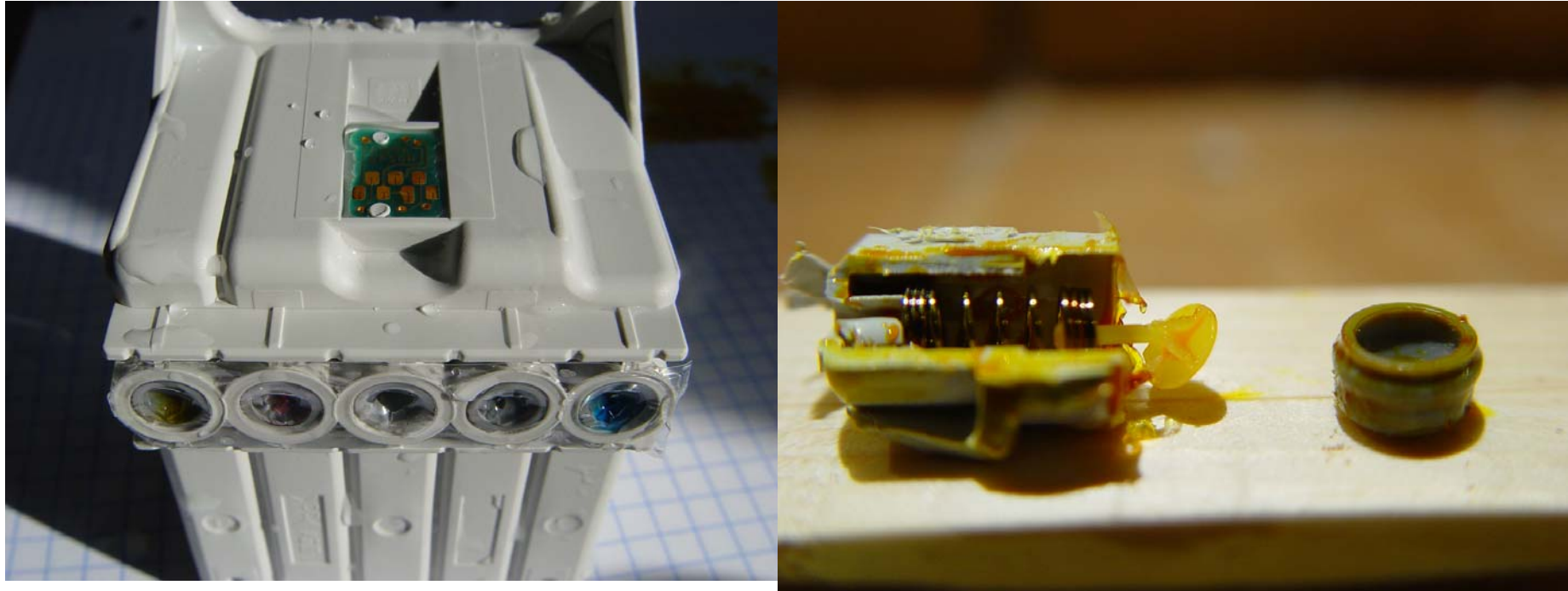


Propiedades características de materiales cerámicos



Acelerómetros

Propiedades características de materiales cerámicos



Cabezales de impresora

Propiedades características de materiales cerámicos

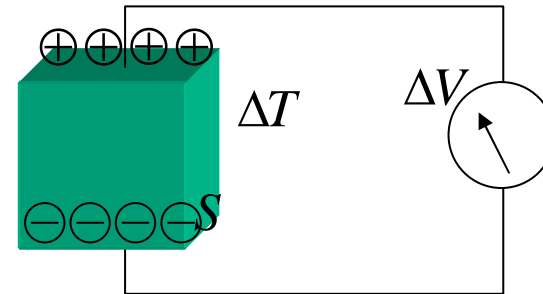
➤ piroelectricidad:

- polarización eléctrica de un material al someterlo a un cambio de temperatura

$$\underline{P} = \underline{p}\Delta T$$

↑ ↑ ↑
↑ ↑ ↑
↑ ↑ ↑

variación de temperatura
coeficiente piroeléctrico
polarización eléctrica



➤ ferroelectricidad (análoga al ferromagnetismo):

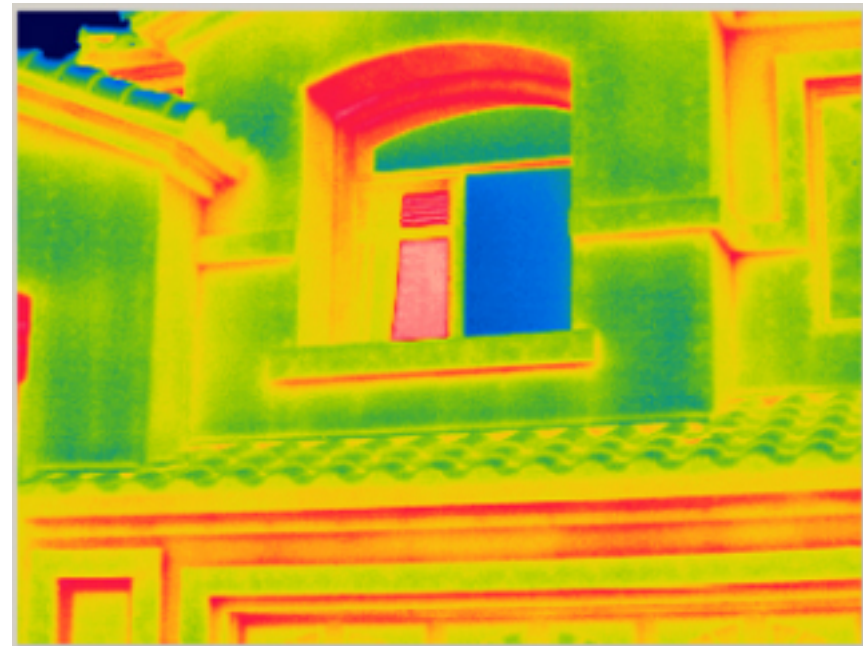
- materiales que tienen dipolo eléctrico permanente, histéresis de polarización eléctrica y que pueden polarizarse aplicando un campo externo suficientemente intenso (barra “*electret*” por analogía con “magnet”)

Propiedades características de materiales cerámicos

- la aplicación más importante de los materiales piroeléctricos es la termografía vidicon (cámaras de infrarrojos y de termografía)

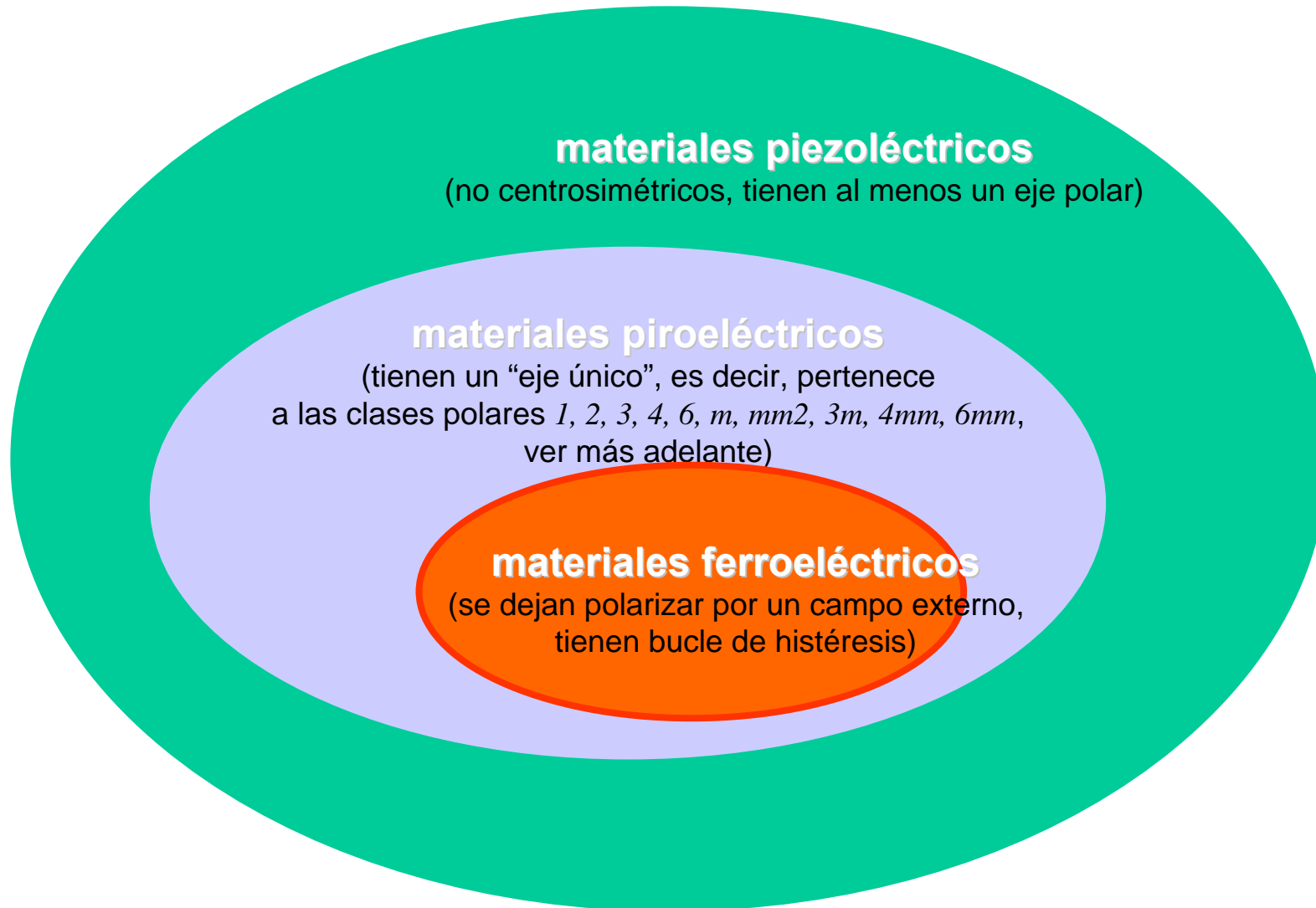


Imágenes nocturnas (sensibilidad $O(10^5)$ V/W)



Auditoría térmica de edificios

Clasificación



Propiedades características de materiales cerámicos

- En todos estos casos tratamos con materiales anisótropos.
- Una situación similar aparecen en las propiedades mecánicas y de difusión de materiales poliméricos orientados
- Y en las propiedades mecánicas, de difusión y eléctricas de materiales compuestos



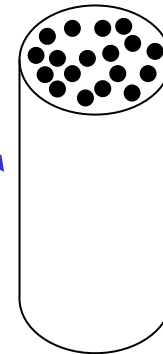
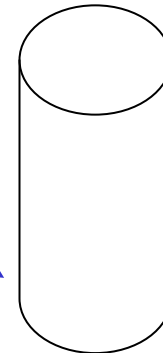
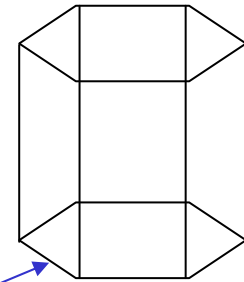
Mat. anisótropos

El modo mejor de entender y predecir el comportamiento de estos materiales es por tanto estudiarlos de modo **unificado**.

P. ej., las propiedades elásticas de

- un material monocristalino hexagonal de la clase $6/mmm$
- una fibra de poliamida elongada uniaxialmente
- un compuesto de matriz poliéster y fibra de vidrio unidireccional

tendrán la misma estructura, es decir, los elementos no nulos en c y en s en los mismos lugares (aunque evidentemente los valores serán diferentes)



Resumen

- En Mat II usamos los símbolos de las clases cristalográficas para identificar a qué sistema pertenece un material y por tanto saber qué estructura (en notación de Voigt) tienen propiedades tales como los módulos piezoeléctricos, la complianza, la rigidez, etc.
- No es preciso saber deducir los símbolos para un material dado, ni siquiera deducir todos los elementos de simetría que implica un símbolo.
- Las matrices de las propiedades (02_01_02) sirven, en MatII,
 - para poder **entender y consultar las fuentes de datos experimentales** de propiedades de materiales anisotrópicos (monocristales, materiales orientados y materiales compuestos)
 - para **unificar el tratamiento de materiales** cerámicos, poliméricos y compuestos **anisótropos**.

