

UNIDAD 9: CERAMICOS

Los materiales cerámicos son materiales inorgánicos y no metálicos. La mayoría de cerámicas están conformados por compuestos metálicos y no metálicos cuyos enlaces pueden ser ionicos (Enlaces fuertes) con algún carácter covalente. Generalmente se construyen o se logran a partir de óxidos, nitruros y carburos. Los enlaces ionicos se producen entre elementos que poseen una gran diferencia de electronegatividad, generalmente uno de los elementos le “Cede” un electron a otro. Los enlaces covalentes se producen entre elementos no metálicos que se unen y comparten uno o más electrones en el último nivel.

En los enlaces metálicos influye las bandas de valencia y tengo una zona “Prohibida” en donde se confunden esas bandas.

En los cerámicos esta banda es superior.

Recordamos:

-La **banda de valencia** (BV): está ocupada por los electrones de valencia de los átomos, es decir, aquellos electrones que se encuentran en la última capa o nivel energético de los átomos. Los electrones de valencia son los que forman los enlaces entre los átomos, pero no intervienen en la conducción eléctrica.

-La **banda de conducción** (BC): está ocupada por los electrones libres, es decir, aquellos que se han desligado de sus átomos y pueden moverse fácilmente. Estos electrones son los responsables de conducir la corriente eléctrica.

Entre la banda de valencia y la de conducción existe una zona denominada banda prohibida o gap, que separa ambas bandas y en la cual no pueden encontrarse los electrones.

La palabra cerámico viene del significado “Cosa quemada” debido a que las propiedades de estos materiales se alcanzan una vez sometidos a un tratamiento térmico denominado **COCCION**.

ESTRUCTURAS CERÁMICAS

Las cerámicas están compuestas usualmente por al menos dos o más elementos, por lo que sus estructuras cristalinas son generalmente más complejas que la de los metales.

Su estructura cristalina se puede determinar mediante dos de las características de los iones:

- Valor de la carga eléctrica de los iones componentes:

El cristal debe ser eléctricamente neutro; o sea, todas las cargas positivas de los cationes deben ser equilibradas por un número igual de cargas negativas de los aniones.

Recordamos que los aniones son aquellos que ganan electrones (-), mientras que los cationes son aquellos que pierden electrones (+)  
La fórmula química de un compuesto indica el cociente entre los cationes y los aniones, o sea, la composición para la cual se produce este equilibrio.

Por ejemplo, en el fluoruro de calcio, cada ión de calcio tiene una carga de +2 (Ca2+) mientras que cada ión flúor tiene asociada una sola carga negativa (F-). Por consiguiente, el número de iones F- debe ser el doble de iones Ca2+, lo cual se refleja en la fórmula química CaF2.

- Tamaño relativo de cationes y aniones, rC y rA respectivamente:

Los cationes son generalmente menores que los aniones, por tanto el cociente rC/rA es menor que la unidad. Cada catión prefiere tener a su alrededor tantos aniones vecinos más próximos como sea posible.

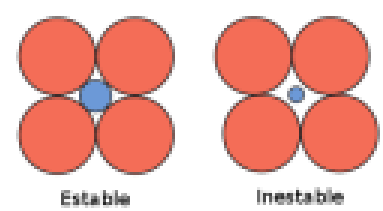
Las estructuras estables de los materiales cerámicos se forman cuando los aniones que rodean un catión están todos en contacto con el catión.

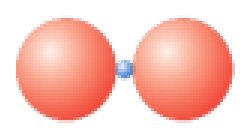
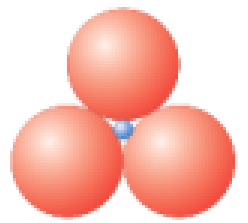
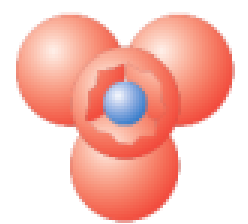
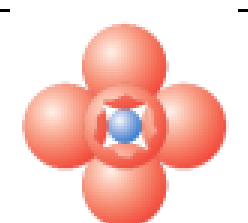
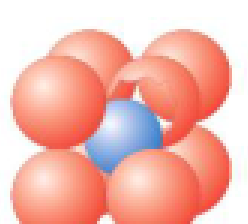
Si todos los aniones están en contacto con el catión se considera una estructura estable, si no lo están se considera inestable.

Existe una relación entre el número de coordinación y el cociente rC/rA, para cada valor de coordinación existe un valor crítico o mínimo de rC/rA.

La interpretación se la tabla es la siguiente, por ejemplo en el caso de una estructura lineal, si RC/RA entonces el catión tiene un tamaño menor a 0,155 tendra solo dos aniones formando una estructura línea.

Los números más comunes de coordinación de estructuras cerámicas son 4,6,8 y por ende las estructuras más comunes son: Tetraedrita, octaédrica y cubica



Nº de Coordinación	R-catión/R-anión	Estructura	Figura
2	< 0,155	Lineal	
3	0,155 – 0,225	Triangular	
4	0,225 – 0,414	Tetraédrica	
6	0,414 – 0,732	Octaédrica	
8	0,732 – 1	Cúbica	

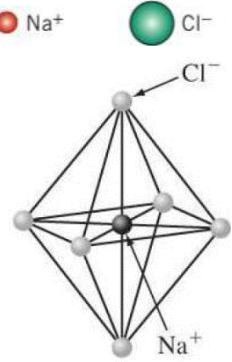
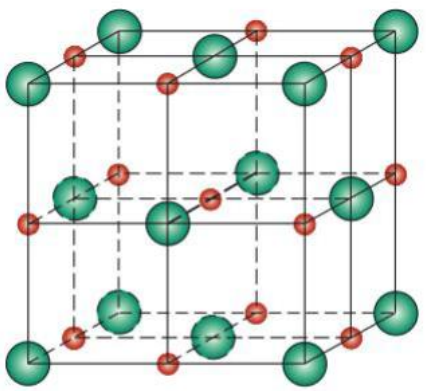
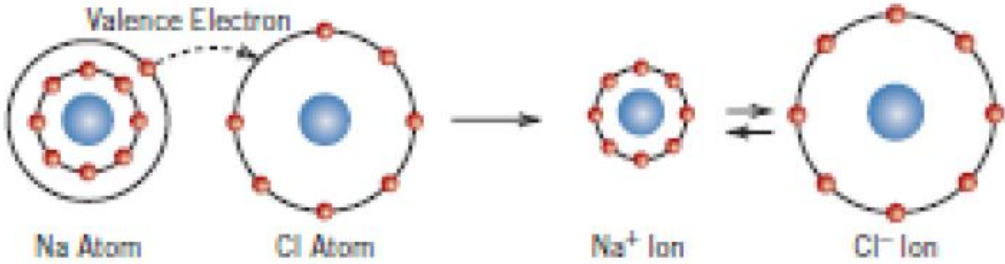
Estructuras cristalinas del tipo AX – 1ra clasificacion

Los compuestos AX **son aquellos donde el número de cationes y aniones es el mismo**. A indica el nombre de catión y X indica el nombre del anion.

Cada estructura cristalina AX se describe mediante el nombre de un material común.

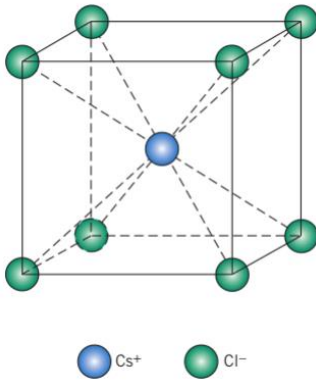
Estructura de CLORURO SODICO:

Es la estructura más común del tipo AX. **El número de coordinación para los aniones y para los cationes es 6**. Poseen estructura OCTAEDRICA, es decir que el RC/RA: [0,414 – 0,732]. La estructura cristalina del cloruro sódico puede ser imaginada como formada por dos redes cúbicas centradas en las caras interpenetrantes, una compuesta de cationes y la otra de aniones. Algunos de los materiales más comunes que tienen esta estructura cristalina son el NaCl, MgO, MnS, LiF, y FeO.  
Por ejemplo: el Na<sup>+</sup> perdió un electron mientras que el Cl<sup>-</sup> gano un electron. **Enlace Iónico**  
**La estructura se puede aramr a patir del sodio o del cloro, es indiferente.**



Estructura del CLORURO DE CESIO:

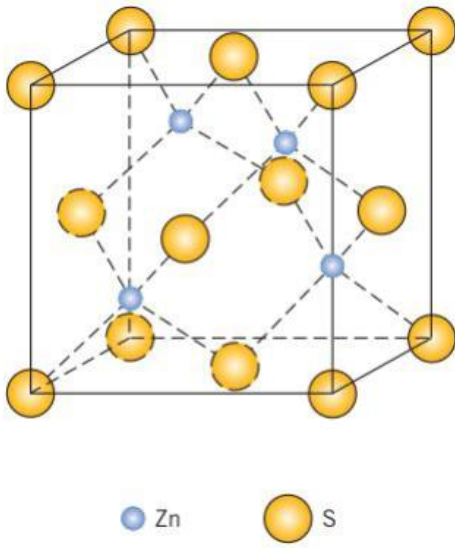
El número de **coordinación es 8** para ambos tipos de iones. Los aniones están colocados en cada uno de los vértices del cubo y un catión Na<sup>+</sup> en el centro del cubo. NO ES UNA BCC.



Estructura del SULFURO DE CINCO (blenda de cinc) o ESFARELITA

El número de **coordinación es 4**. Se denomina estructura de la **blenda** o de la **esfalerita (Mineral que comparte esta estructura)**

Todos los vértices y posiciones en las caras de la celdilla cúbica están ocupados por átomos de S, mientras que los átomos de Zn llenan el interior en posiciones tetraédricas. Si las posiciones de los átomos de Zn y S son intercambiadas la estructura que resulta es equivalente.



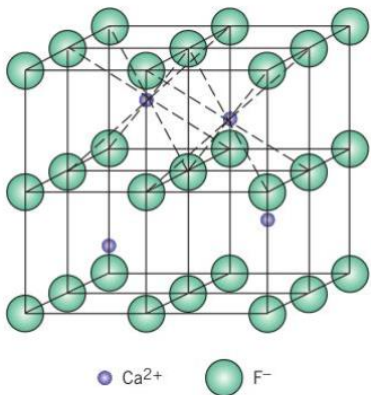
ESTRUCTURAS CRISTALINAS DEL TIPO Am Xp o de FLUORITA (Floruro de calcio)

Si las cargas de los cationes y de los aniones no son iguales, entonces puede existir un compuesto con la fórmula química AmXp, donde m y/o p son diferentes de 1. Un ejemplo podría ser AX2, la cual es la estructura cristalina de la fluorita (CaF2).

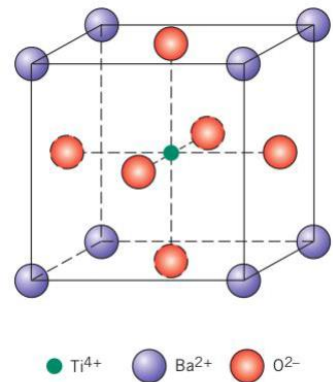
La estructura cristalina es similar a la del CsCl excepto que solo la mitad de los centros de los cubos están ocupados por iones Ca<sup>2+</sup>. Una celdilla unidad está formada por ocho cubos. Otros compuestos que tienen esta estructura cristalina incluyen a UO2, PuO2 y ThO2.

Una celdilla unidad está formada por ocho cubos donde solo 4 de ellos tiene iones Ca<sup>2+</sup>.

El cociente de radios iónicos rC/rA para el CaF2 es alrededor de 0,8, corresponde a un número de **coordinación de 8**.



ESTRUCTURAS CRISTALINAS DEL TIPO Am Bn Xp o PEROUSKITA



Los compuestos cerámicos también pueden llegar a tener más de un tipo de catión. Por ejemplo: El titanato de bario (BaTiO3) pertenece a este grupo por tener los cationes Ba<sup>2+</sup> y Ti<sup>4+</sup>. A temperaturas superiores a 120°C, la estructura cristalina es **cúbica**. Los iones Ba<sup>2+</sup> están situados en los ocho vértices del cubo y un ion Ti<sup>4+</sup> está en el centro, con los iones O<sup>2-</sup> localizados en el centro de cada una de las seis caras.

Este material tiene la estructura cristalina de la **perouskita**

También está la estructura de la **ESPINELA**, es la que adopta el aluminato de magnesio, espinela (MgAl2O4)  
**Los cerámicos piezoeléctricos que producen chispa en los calefactores son de este tipo perouskita.**

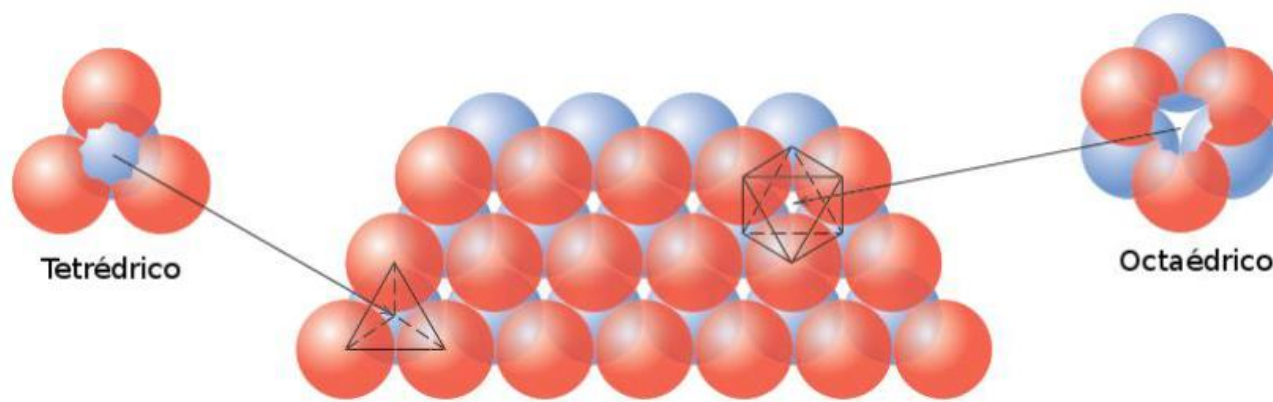


El piezo eléctrico es el efecto que relaciona la conducción de electricidad ante un esfuerzo mecánico debido a una asimetría en la estructura debido a que el titanio se corre de su posición central y produce un efecto relacionado a su dipolo. Básicamente es causado por una asimetría en us estructura por el catión central.

## ESTRUCTURAS CRISTALINAS A PARTIR DE ANIONES EMPAQUETADOS DE FORMA COMPACTA – 2da clasificación

Recordamos que en el caso de los metales el apilamiento de planos compactos de átomos genera las estructuras cristalinas FCC y HC. Análogamente, algunas estructuras cristalinas cerámicas pueden considerarse en términos de planos compactos de iones, o bien mediante celdillas unidad. Es frecuente que los **planos compactos estén formados por aniones grandes**.

Puesto que estos planos están apilados uno sobre otro, se pueden crear entre ellos pequeños huecos intersticiales en los cuales pueden colocarse los cationes.



Estas posiciones intersticiales son de dos tipos distintos. Cuatro átomos (tres en un plano, y sólo uno en el plano adyacente) rodean a un hueco, denominado T; éste se denomina posición tetraédrica.

El número de coordinación de los cationes que llena la posición tetraédrica es 4.

El otro tipo de hueco se representa por O, y está rodeado por seis esferas, tres en cada uno de los dos planos. Este hueco se denomina posición octaédrica.

El número de coordinación de los cationes que llena la posición octaédrica es 6.

Además, para cada una de estas esferas de aniones, existe una posición octaédrica y dos posiciones tetraédricas. [Imaginar una tetraédrica al lado de otra y analizar el anión del medio]

Las estructuras cristalinas de materiales cerámicos de este tipo dependen de dos factores:

El apilamiento de capas compactas de aniones (tanto las distribuciones FCC como HC son posibles, las cuales corresponden a las secuencias ABCABC... y ABABAB..., respectivamente),

La manera como los lugares intersticiales son llenados con cationes.

Por ejemplo el cloruro de sodio se puede considerar una estructura FCC con cationes intersticiales. La Blenda y la Perovskita son otros ejemplos que se pueden analizar de la misma manera.

Otro ejemplo es el aluminato de magnesio, **espinela** ( $MgAl_2O_4$ ). En esta estructura, los iones  $O^{2-}$  forman una red FCC, mientras que los iones  $Mg^{2+}$  llenan huecos tetraédricos y los  $Al^{3+}$  se colocan en los huecos octaédricos.

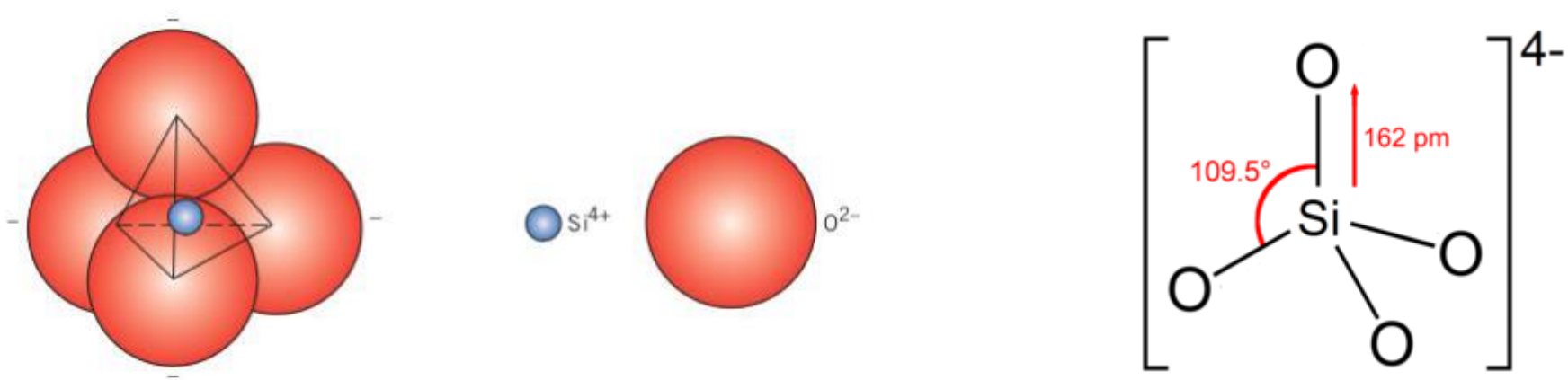
Las cerámicas magnéticas son una variante de la espinela.

## CERÁMICAS FORMADAS POR SILICATOS – SILICATOS – 3ra clasificación

Los silicatos son materiales compuestos principalmente por silicio y oxígeno, los dos elementos más abundantes en la corteza terrestre; por consiguiente, la mayor parte de los suelos, rocas, arcillas y arena son clasificados como silicatos.

Para caracterizar las estructuras cristalinas de estos materiales es más conveniente utilizar **combinaciones de tetraedros de  $SiO_4^{-4}$**

En los silicatos cada átomo de silicio está unido a cuatro átomos de oxígeno, los cuales están situados en los vértices del tetraedro; el átomo de silicio está colocado en el centro.



Es la unidad básica de los silicatos, y frecuentemente **se considera una entidad cargada negativamente**.

Cabe destacar que los silicatos no son considerados iónicos puesto que **tienen un significativo carácter covalente en los enlaces Si-O**, los cuales son direccional y relativamente fuertes. Recordamos que los enlaces covalentes se producen entre elementos no metálicos que se unen y comparten uno o más electrones en el último nivel.

Independientemente del carácter del enlace Si-O, existe una carga -4 asociada con cada tetraedro de anión silicato  $SiO_4^{-4}$ , puesto que cada uno de los cuatro átomos de oxígeno requiere un electrón extra para alcanzar una estructura electrónica estable. Recordamos que el número de valencia del Oxígeno es de 6 y que el n de valencia del Si es 4, por lo tanto cada Oxígeno comparte un electrón con el Si de tal forma que el Si alcanza el equilibrio pero a cada átomo de oxígeno todavía le falta 1 electrón para alcanzar el equilibrio.

Por lo tanto los silicatos tienen la capacidad de combinarse en una, dos o tres dimensiones.



Sílice:

Químicamente, el silicato más sencillo es el dióxido de silicio, o sílice (***SiO<sub>2</sub>***). Estructuralmente, es una red tridimensional que se genera cuando todos **los átomos de oxígeno de cada tetraedro son compartidos con tetraedros adyacentes**. Por consiguiente, el material es estable y eléctricamente neutro.

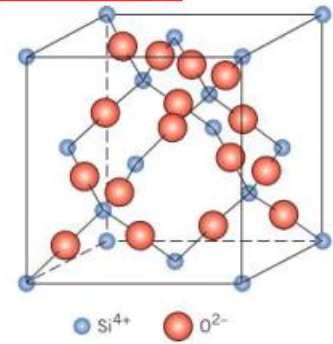
Si todos los tetraedros se colocan de una forma regular y ordenada, se forma una estructura cristalina.

Existen tres formas cristalinas polimórficas primarias de la sílice: **cuarzo, cristobalita y tridimita**.

En estos tipos de estructuras los átomos no están empaquetados al máximo y en consecuencia tiene una densidad baja, 2,65g/cm3.

Por ser un **enlace covalente** tiene una temperatura de fusión muy alta, 1710°C.

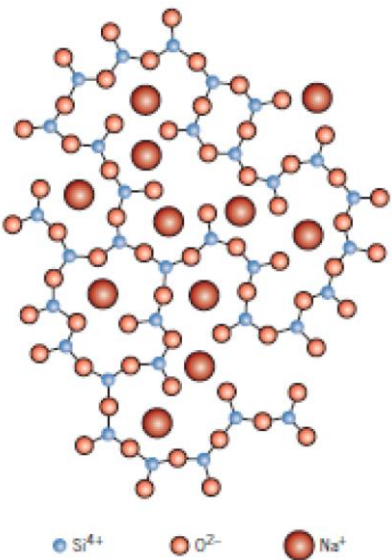
Cristobalita



VIDRIOS DE SÍLICE

Como bien sabemos el vidrio es un material amorfo, la sílice también puede existir como un sólido no cristalino en una distribución atómica al azar.

Este material con este tipo de distribución se denomina **SÍLICE VITREA** o **SÍLICE FUNDIDA**.



De la misma manera que en la sílice cristalina, **el tetraedro *SiO<sub>4</sub><sup>-4</sup>* es la unidad básica**. El estado vítreo se produce por la dificultad de cristalización que posee de pasar de un estado líquido en determinadas condiciones, incluso a pesar de compartir la unidad básica de las estructuras cerámicas cristalinas.

Para provocar esta dificultad de cristalización se añaden óxidos tales como CaO y ***Na<sub>2</sub>O***

Estructura de sílice amorfa

SILICATOS

En los silicatos, uno, dos, o tres de los átomos de oxígeno del tetraedro ***SiO<sub>4</sub><sup>-4</sup>*** son compartidos por otros tetraedros para formar estructuras más complejas.

Además, **los cationes cargados positivamente**, tales como Ca2+, Mg2+ y Al3, desempeñan dos

funciones.

En primer lugar, **compensan las cargas negativas** de las unidades ***SiO<sub>4</sub><sup>-4</sup>*** de manera que se alcance la neutralidad de la carga

En segundo lugar, estos cationes **sirven de enlace iónico entre los tetraedros *SiO<sub>4</sub><sup>-4</sup>***

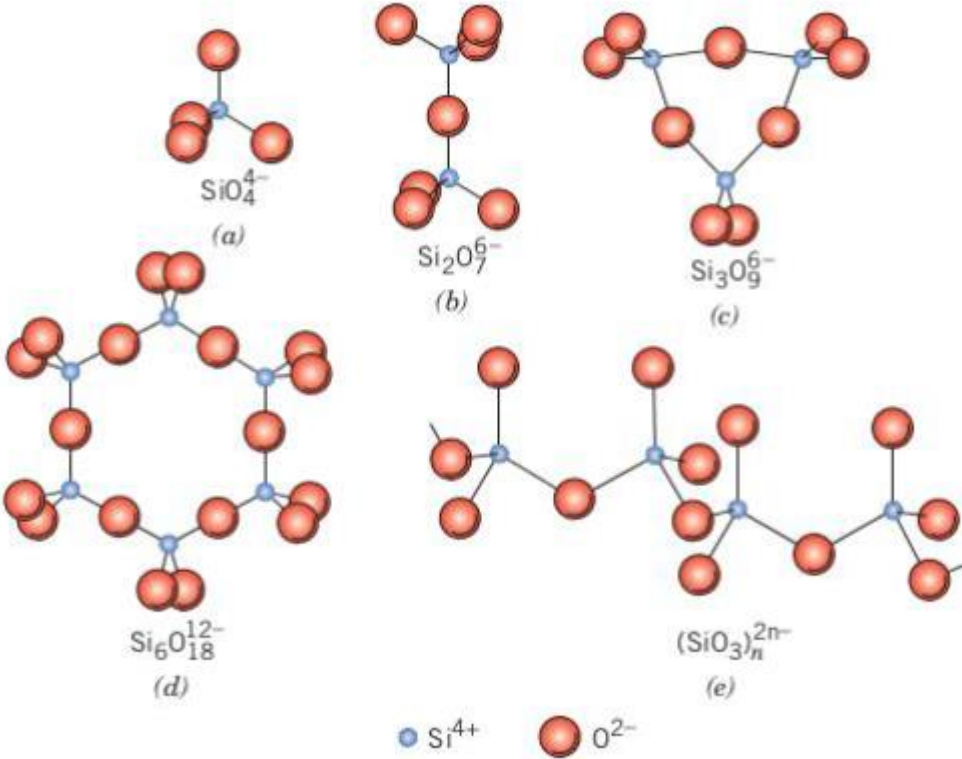
Se pueden clasificar en:

SILICATOS SIMPLES:

Son aquellos que tienen tetraedros aislados. Por ejemplo, la forsterita (***Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>***) tiene el equivalente a dos iones Mg2+ asociados con cada tetraedro.

Basicamente son aquellos silicatos estables que pueden un tetraedro o una cadena de tetraedros estabilizados por las uniones de cationes cargados positivamente.

El ejemplo es la “akermanita” (***Ca<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>***) es un mineral que tiene el equivalente de dos iones Ca2+ y uno Mg2+ enlazados a cada unidad de ***Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>-6</sup>***.



SILICATOS LAMINARES: Estructura de la CAOLINITA

Tiene una estructura bidimensional en forma de capas o láminas que puede producirse **compartiendo tres iones de oxígeno** en cada uno de los tetraedros. Y se relaciona directamente con la **Plasticidad de algunos cerámicos**.

En esta estructura la fórmula unidad que se repite se puede representar por ***Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>-2</sup>***.

La carga negativa neta está asociada con los átomos de oxígeno no enlazados, los cuales están en la dirección perpendicular al plano de la página.

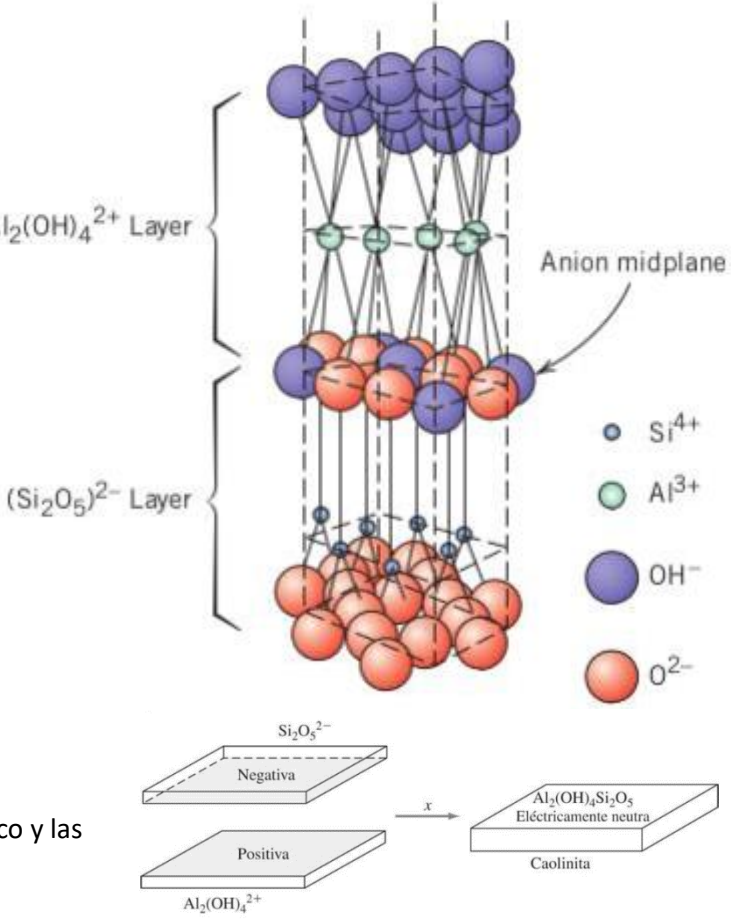
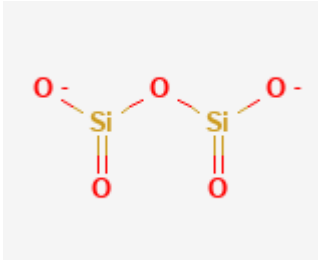
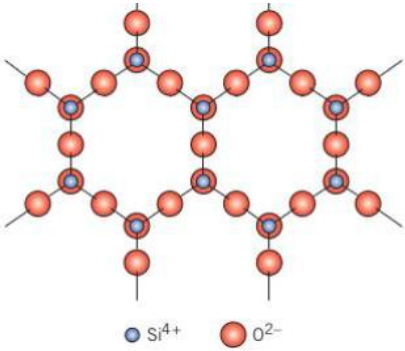
Uno de los minerales de arcilla más comunes, la **caolinita**, tiene una estructura de silicato laminar relativamente sencilla ya que está formada por dos capas.

La fórmula de arcilla caolinita es ***Al<sub>2</sub>(Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)(OH)<sub>5</sub>***

La capa tetraédrica de sílice (***Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>-2</sup>***) esta neutralizada eléctricamente por una capa adyacente de ***Al<sub>2</sub>(OH)<sub>5</sub><sup>+2</sup>*** oxidrilo

Un cristal de caolinita está formado por una serie de estas **capas dobles o láminas**, apiladas paralelamente unas a otras, lo cual forma placas planas de tamaño menor que 1 µm en diámetro y casi **hexagonales**.

Otros minerales que también están en el grupo de silicatos laminares son el talco y las micas.



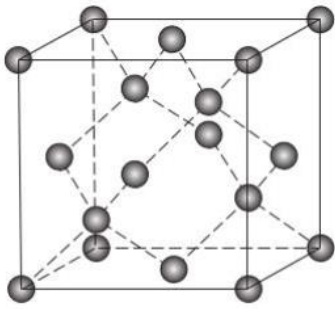
ESTRUCTURAS DEL DIAMANTE, GRAFITO Y FULLERENOS:

El carbono es un elemento que presenta variadas estructuras polimórficas, pero estas formaciones **no pertenecen rigurosamente a ninguna de las categorías de materiales** (metales, cerámicos, polímeros). Los estudiamos en cerámicos por la semejanza estructural y por las propiedades compartidas que tienen con los ceramicos

DIAMANTE:

Es una de las variantes polimórficas del carbonometaestables a temperatura y presión ambiente, en este material los carbonos se acomodan en una **estructura similar a la blenda. Los enlaces del diamante son covalentes.**

- Es un material de muy buenas características mecánicas, es **el material más duro conocido en la naturaleza.**
- Se lo utiliza como material abrasivo. Es aplicado en brocas, herramientas de corte, cojinetes, lentes, entre otras aplicaciones.
- Posee baja conductividad eléctrica, pero una **buena conductividad térmica.**
- Es utilizado en aplicaciones ópticas, debido a un **alto índice de refracción** y la transparencia al espectro visible.



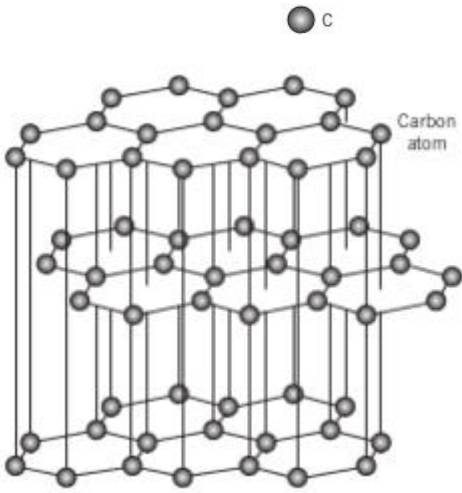
GRAFITO: o Materiales 2D

En el grafito el carbono forma láminas de **estructura hexagonal**, es la variante polimórfica más estable en condiciones ambiente. Cada carbono unido a tres átomos de carbono, deja entre las lámina una capa de electrones libres, la cual establece **débiles enlaces de Van der Waals entre las capas**, lo cual permite que las capas se muevan una respecto a la otra. **PERO EN LAS CAPAS TIENE ENLACES COVALENTES**

Esto le otorga al grafito propiedades lubricantes y además **permite la conductividad eléctrica** en las direcciones paralelas a las láminas (Por dejar electrones libres).

En cuanto a las propiedades térmicas es un **excelente conductor de la temperatura** y de la electricidad, además tiene alta resistencia al choque térmico.  
Se lo utiliza en hornos como electrodo, como refractario y aislador a alta temperatura.

También tiene aplicación en toberas de cohetes, reactores químicos, resistencias eléctricas, etc.



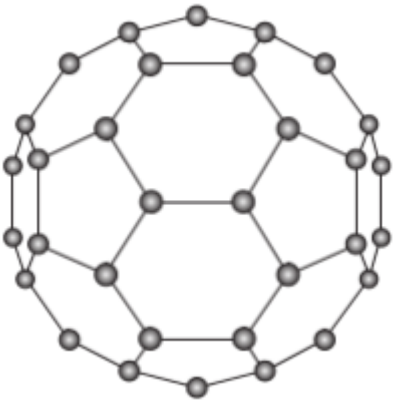
FULLERENOS:

Son otra variante polimórfica del carbono, en este tipo de material el carbono se une a otros átomos de carbono formando una red de pentágonos y hexágonos cerrada, como una pelota de futbol. QUE VIVA EL FUTBOL PIBE.

Esta estructura forma una molécula compuesta por 60 átomos de carbono (C60). A su vez estas moléculas se comportan como un átomo, formando en estado sólido, una celda cúbica centrada en las caras.

Son livianos, blandos y aislantes eléctricos.  
Actualmente los fullerenos de **mayor interés tecnológico son los que contienen impurezas metálicas**, como el potasio. Esto se debe a que pueden adquirir una alta conductividad eléctrica y poseer un comportamiento metálico, y a bajas temperaturas se comporta como un **superconductor. Estos forman una configuración FCC.**

A partir de estos nacen los polimorfos como el grafino con muy buenas propiedades.



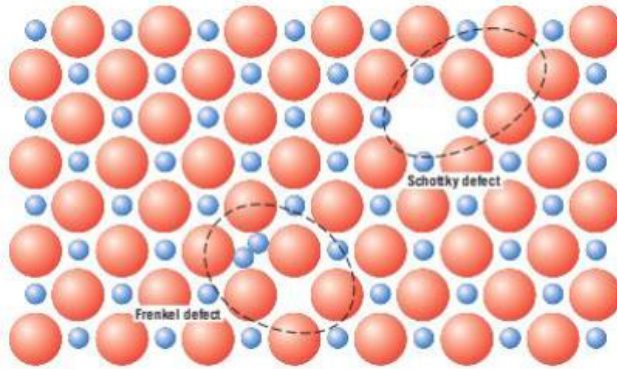
IMPERFECCIONES DE LAS CERÁMICAS.

Los defectos de tipo puntual se pueden presentar en la estructura de los cerámicos. En general, podemos tener vacancias e intersticios tanto catiónicos como aniónicos.

Un defecto común es la vacancia de un catión con un catión intersticial, denominado efecto Frenkel el cual consistía en una vacancia catiónica con un intersticio catiónico.

Otro defecto común en el Shottky que consiste en la vacancia de un catión y de un anión. Este es más usual en materiales del tipo AX.

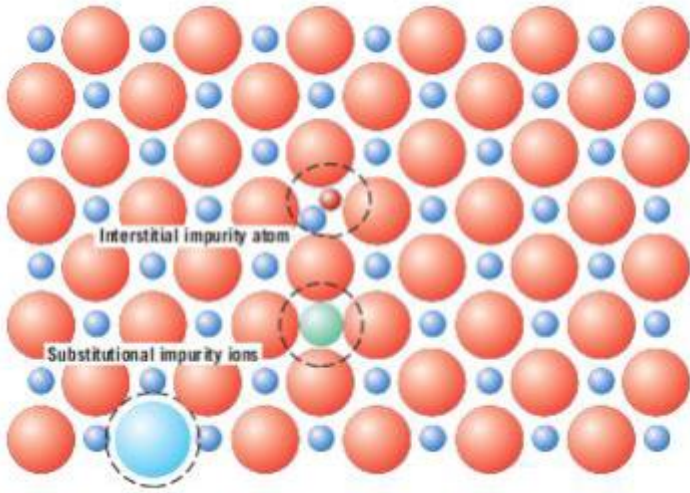
Conservan la electroneutralidad y la estequiometria



**Otra imperfección que es común encontrar es la presencia de impurezas en el material**, tanto de tipo sustitucional como intersticial.

Para que haya **sustitución, se debe cumplir que el tamaño de los átomos sean relativamente similar**

Para que haya **impurezas intersticiales, se debe cumplir que el tamaño de los átomos sean relativamente pequeño**



DIAGRAMAS DE FASES CERÁMICAS.

Para las cerámicas existen diagramas de fases, muy similares que para los metales, donde la interpretación es exactamente la misma.

Los elementos del sistema en este caso son compuestos cerámicos



Diagrama de SOLUBILIDAD COMPLETA: SISTEMA  $Al_2O_3 - Cr_2O_3$

Para el caso del catión de Aluminio y de Cromo, las características son similares, idéntica carga y radio iónico parecido.

La disolución es de tipo sustitucional, es decir uno y otro pueden intercambiar sus respectivos lugares.

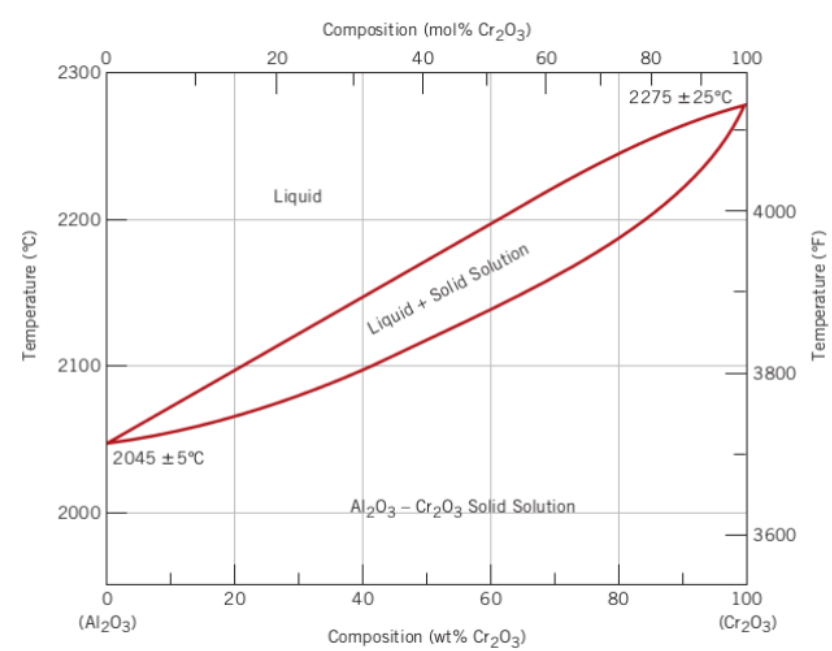


Diagrama de SOLUBILIDAD PARCIAL – EUTÉCTICO – COMPUESTO INTERMEDIO: SISTEMA  $MgO - Al_2O_3$

La diferencia entre este diagrama y el de compuestos intermetalicos o solubilidad parcial es que en este caso en vez de formarse intermetalicos se forma **ESPINELA**  $MgAl_2O_4$ , también contamos con la presencia de dos eutecticos en el diagrama

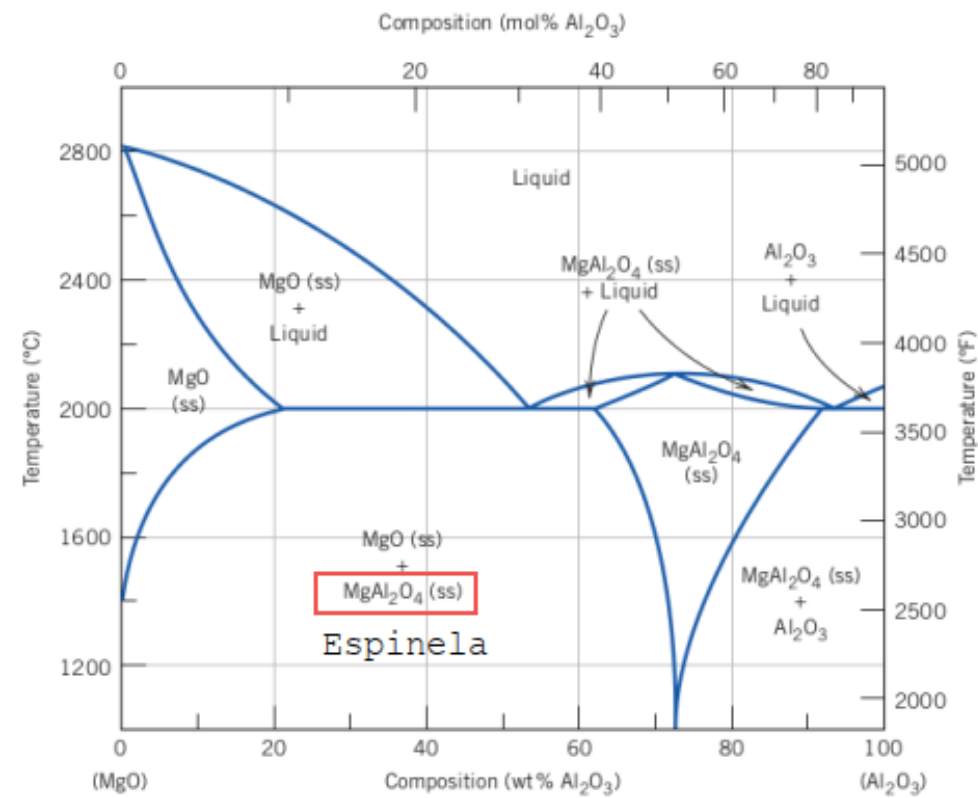
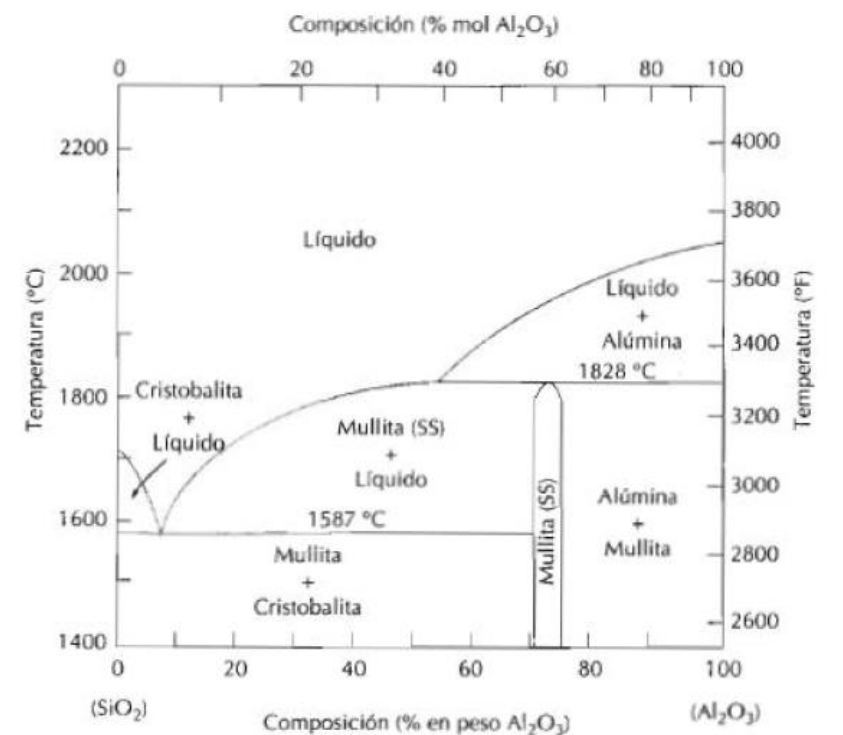
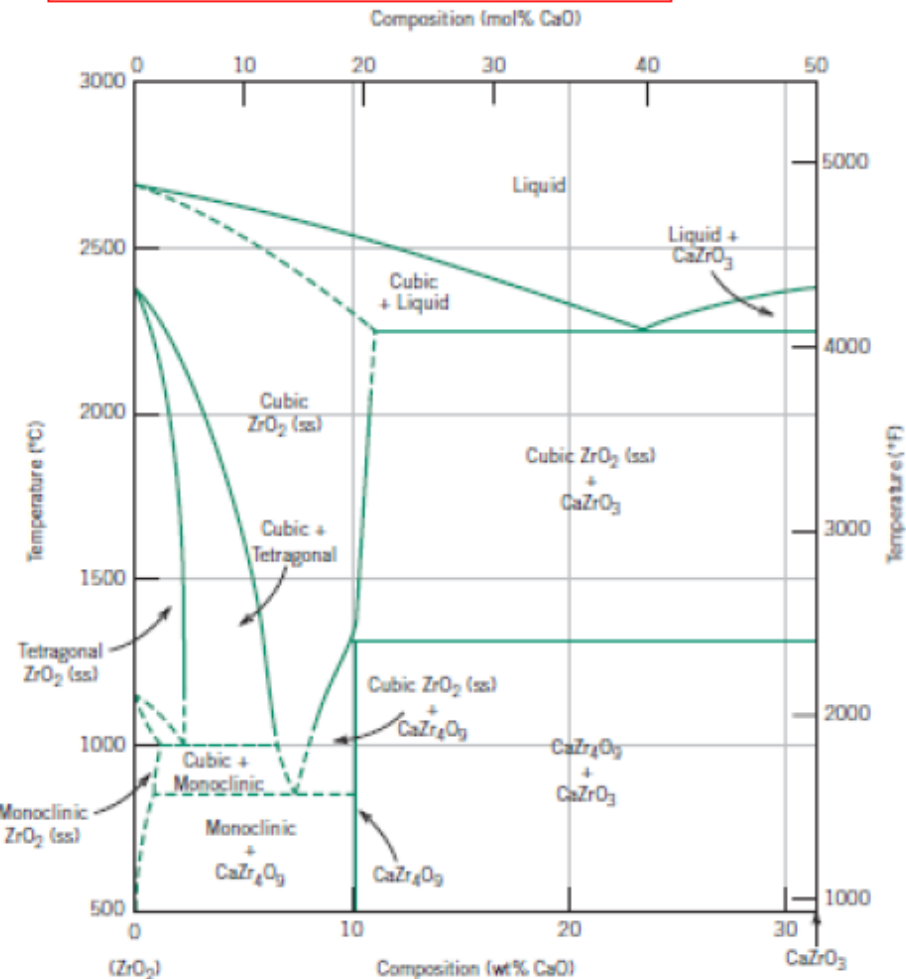


Diagrama de FORMAS POLIMÓRFICAS DE LA SÍLICE: SISTEMA  $Al_2O_3 - SiO_2$

Este diagrama es de gran importancia en el área industrial ya que **los principales materiales refractarios se construyen de alúmina y sílice.**

Circoneas: Interesante por el cambio de volumen durante el cambio de fase al enfriarse



PROPIEDADES DE LOS CERÁMICOS

PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE LOS CERÁMICOS

Son de gran uso en el área de la electricidad, se utilizan como aislantes, en capacitores, piezoeléctricos, etc.

PROPIEDADES BÁSICAS DE LOS DIELECTRICOS O AISLANTES

Existen **3 propiedades importantes** comunes a todos los aislantes o dieléctricos: **la constante dieléctrica, la rigidez dieléctrica y el factor de pérdida.**

- La constante dieléctrica:

Consideremos un condensador sencillo de placas paralelas, con láminas metálicas de área A, separadas una distancia d. Consideremos primero el caso en que el espacio entre las láminas es el vacío. Si se aplica un voltaje V a través de las láminas, una de ellas adquirirá una carga eléctrica +Q y la otra una carga neta −Q.

Sabemos que:

C = Q/V ; C = ε0 A/d

Donde C es la capacidad o capacitancia del capacitor y ε0 es la permitividad en vacío.

**Cuando un dieléctrico rellena el espacio entre las láminas, la capacidad del condensador se incrementa por un factor k**, llamado constante dieléctrica del material dieléctrico. Por lo tanto:

C = K ε0 A/d

La energía almacenada en un condensador de un volumen dado o un voltaje determinado se ve incrementada por el factor constante dieléctrica K cuando está presente el material dieléctrico. Por lo tanto gracias a la utilización de un material con una constante dieléctrica elevada se puede obtener un condensador con capacidad muy elevada. En capacitores generalmente se utiliza El titanato de bario se emplea por su elevada constante dieléctrica, entre 1200 y 1500.

- La rigidez dieléctrica:

Esta cantidad es una medida de la capacidad del material para albergar energía a altos voltajes. Como bien sabemos el voltaje viene dado de la influencia del campo eléctrico y este es capaz de traspasar ciertos materiales. La rigidez dieléctrica viene definida como el campo eléctrico máximo que el dieléctrico puede mantener sin interrupción eléctrica. [V/m]  
Si la rigidez dieléctrica se supera, el material dieléctrico empieza a fallar y se produce el paso de corriente

- El factor de pérdida:

Si el voltaje que se utiliza para mantener la carga en el condensador es sinusoidal, tal como se genera por una corriente alterna, el voltaje induce la corriente a 90° en adelante con respecto al voltaje.  
Cuando se utiliza un dieléctrico real se utiliza en el condensador, el voltaje es inducido por una corriente de 90°- δ, donde el ángulo **δ se llama ángulo de pérdida dieléctrico** y se define como **Factor de pérdidas:**

Factor de perdidas = K tg (δ)

Es una **medida de la energía perdida en forma de calor** por un condensador en un circuito de corriente alterna.

MATERIALES AISLANTES CERÁMICOS

**La unión iónica y covalente en materiales cerámicos restringe la movilidad iónica y electrónica y esto determina que estos materiales sean buenos aislantes eléctricos.**

La composición química y la microestructura de las cerámicas de grado eléctrico y electrónico deben ser controladas más estrechamente que las correspondientes a cerámicas estructurales como ladrillos o baldosas ya que son materiales muy fuertes pero muy quebradizos.

**Porcelana eléctrica:** La mayor desventaja de los materiales aislantes eléctricos es su alto factor de pérdida en comparación con otros materiales aislantes eléctricos

**Esteatita:** Las porcelanas de esteatita son buenos aislantes eléctricos por tener un factor de pérdida bajo, baja absorción de humedad y una gran resistencia al impacto siendo usadas extensivamente en la industria electrónica y eléctrica. 90% Talco, 10% Arcilla.

**Alúmina:** Las cerámicas de alúmina poseen óxido de aluminio (Al2O) como fase cristalina enlazada con una matriz vítrea. La fase vítrea es una mezcla de arcilla, talco y fundentes alcalino-térreos que están libres de álcali. **Las cerámicas de alúmina tienen rigideces dieléctricas elevadas y bajas perdidas dieléctricas junto con relativamente altas resistencias.**

La alúmina sinterizada (90% Al2O3) se usa con frecuencia para aplicaciones de aparatos electrónicos debido a sus bajas pérdidas dieléctricas y superficies lisas. La alúmina se utiliza también para aplicaciones con pérdidas muy bajas donde se precisa una gran transferencia de energía a través de retículos cerámicos como, por ejemplo, para cúpulas de radar.

SEMICONDUCTORES CERÁMICOS

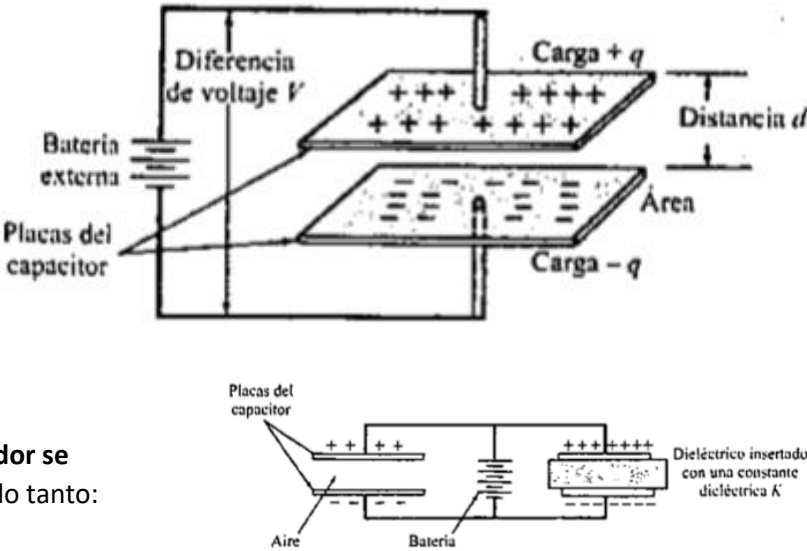
Algunos compuestos cerámicos tienen propiedades semiconductoras que son importantes para algunos aparatos eléctricos. Uno de estos aparatos es el termistor, o resistencia sensitiva térmica, que se usa para medir y controlar la temperatura. Nos interesa el coeficiente de temperatura negativo (NTC) del termistor, cuya resistencia disminuye con el aumento de temperatura. Es decir, a medida que la temperatura aumenta, el termistor se hace mejor conductor, como en el caso del semiconductor de silicio.

**Los materiales semiconductores cerámicos más usados** para termistores NTC **son los óxidos sinterizados de Mn, Ni, Fe, Co y Cu.**

Consideremos en primer lugar el compuesto cerámica magnetita, Fe3O4 por tener una resistividad relativamente baja.

El Fe3O4 tiene una estructura de espinela inversa con una composición de FeO — Fe2O3

La buena conductividad eléctrica de la magnetita se atribuye a la localización aleatoria de los iones Fe3+ y Fe2+ en las posiciones octaédricas de manera que el electrón “salta” (se transfiere) y pueda situarse entre los iones Fe3+ y Fe2+ mientras se mantiene la neutralidad de la carga.



La conductividad eléctrica de los componentes semiconductores de óxidos metálicos para termistores puede ser controlada formando soluciones sólidas de diferentes óxidos metálicos.

Se puede crear un semiconductor con una conductividad intermedia por combinación de la baja conductividad de un óxido metálico con otro de alta conductividad con una estructura similar.

CERÁMICOS FERROELÉCTRICOS

Los dominios ferroeléctricos. Algunos materiales cerámicos iónicos cristalinos tienen celdas unidad que **no poseen un centro de simetría, y como resultado de ello sus celdas unitarias contienen un pequeño dipolo eléctrico.**

Un material industrialmente importante dentro de esta clase es el titanato de bario  $BaTiO_3$ .

Por debajo de  $120^{\circ}C$ , el ion central  $Ti^{+4}$  y los iones  $O_2^{-2}$  circundantes de la celda unidad del  $BaTiO_3$  se desplazan ligeramente en direcciones opuestas para crear un pequeño momento dipolar. Este desplazamiento que se produce a los  $120^{\circ}C$  llamada la temperatura de Curie, cambia la estructura cristalina del  $BaTiO_3$ , **desde cúbica a ligeramente tetragonal.**

**Por debajo de la temperatura de curie el cerámico se polariza instantáneamente.**

El momento dipolar resultante de un volumen unidad de este material es la suma de los momentos dipolares pequeños de las celdas unidad. Si el titanato de bario policristalino es sometido a enfriamiento lento desde la temperatura de Curie en presencia de un campo eléctrico fuerte, los dipolos de todos los dominios tienden a alinearse en la dirección del campo para producir un fuerte momento dipolar por unidad de volumen de material.

Efecto piezoeléctrico:

El titanato de bario y otros materiales cerámicos exhiben lo que es llamado el efecto piezoeléctrico.

Consideremos una **muestra de un material cerámico ferro eléctrico que posee un momento dipolar** resultante debido a la alineación de muchos pequeños dipolos unitarios.

En este material habrá un exceso de carga positiva en un extremo y de carga negativa en el otro en la dirección de la polarización.

Ademas, Los esfuerzos compresivos reducen la distancia entre los dipolos unitarios, lo que consiguientemente reduce el momento dipolar total por unidad de volumen del material.

El cambio en el momento dipolar del material hace que varíe la densidad de carga en los extremos de la muestra y así cambia la diferencia de potencial entre estos extremos si están aislados uno del otro.

Por otra parte, si un campo eléctrico se aplica a través de los extremos de la muestra, la densidad de carga en cada uno de los extremos de la misma cambiará. Este cambio en la densidad de carga obligará a la muestra a variar las dimensiones en la dirección del campo aplicado. En (c) la muestra es ligeramente elongada debido a una cantidad incrementada de carga positiva que en uno de sus extremos atrae a los polos negativos de los dipolos, con un comportamiento contrario en el otro extremo de la muestra. De este modo, el efecto piezoeléctrico es un efecto electromecánico por el cual fuerzas mecánicas sobre un material ferroeléctrico pueden producir una respuesta eléctrica, o fuerzas eléctricas una respuesta mecánica.

**Se utilizan para la conversión de fuerzas mecánicas en respuestas eléctricas** son los acelerómetros de compresión dieléctrica que pueden medir las aceleraciones vibratorias en un alto rango de frecuencias, y el captor fonográfico en el que los impulsos eléctricos son “captados” a partir de las vibraciones de una aguja en los surcos de un disco.

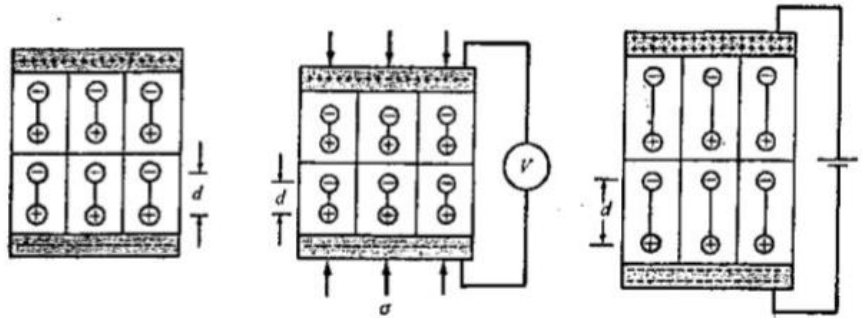
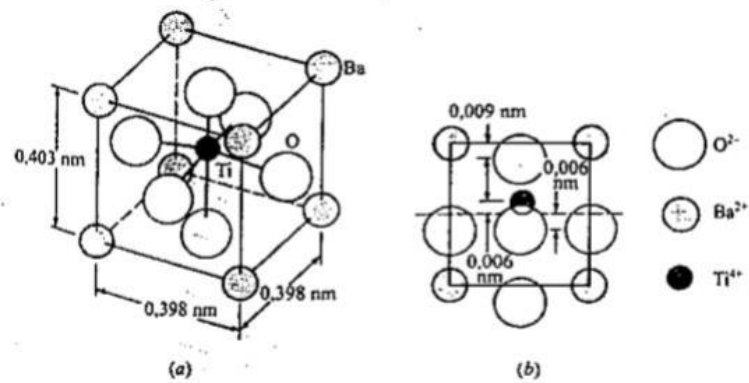
Aunque el  $BaTiO_3$  se utiliza comúnmente como material piezoeléctrico, ha sido ampliamente reemplazado por otros materiales cerámicos piezoeléctricos como el circonato de plomo y titanato de plomo los cuales son basses cerámicas denominadas PZT. La mayor ventaja es que poseen una temperatura de Curie mayor que la del titanato de cromo.

Propiedades mecánicas de los cerámicos:

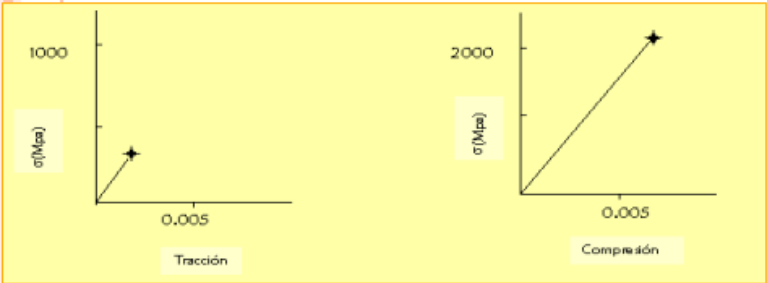
Generalmente tienen Fractura frágil sin mucha deformación debido a que no tienen sistema de deslizamiento, además son enlaces iónicos de tal forma que se rechazan y se atraen entre sí, lo cual le da mucha dureza debido a que las cargas se suelen rechazar en las deformaciones.

Suelen tener una gran resistencia a la compresión pero poco a la tracción debido al tipo de enlace.

Una característica importante que aparece es que en este caso el diagrama de tracción y compresión van a ser muy distintos debido a como se atraen y como se rechazan los átomos en el enlace iónico, no como en el caso de los metales. Las resistencias a la compresión suelen ser normalmente alrededor de 5 y 10 veces más altas que la resistencia a la tracción. Esto se debe a sus uniones ionico – covalentes. Tecnológicamente se busca igualar las propiedades mecánicas en tracción y compresión, siempre hablando del material solo.



EXISTE UNA GRAN DIFERENCIA ENTRE LA RESISTENCIA A LA FRACTURA POR CARGA DE TRACCIÓN O DE COMPRESIÓN





## MECANISMOS PARA LA DEFORMACIÓN DE MATERIALES CERÁMICOS

La falta de plasticidad en las cerámicas cristalinas es debida a sus enlaces iónicos y covalentes.

Como bien sabemos, **la deformación plástica en los metales tiene lugar principalmente por el movimiento de defectos lineales.**

En los metales las dislocaciones **se mueven bajo esfuerzos relativamente pequeños a causa de la naturaleza no direccional del enlace metálico**, y porque todos los átomos involucrados en el enlace tienen una carga negativa distribuida uniformemente en sus superficies.

Esto es, no hay iones positivos o negativos implicados en el proceso del enlace metálico.

En los **cristales covalentes** y en los cerámicas con enlaces covalentes, **los enlaces entre átomos son específicos y direccionales**, haciendo **intervenir el intercambio de carga electrónica entre pares de electrones**. Así, cuando los cristales covalentes son tensionados en considerable amplitud muestran una fractura frágil.

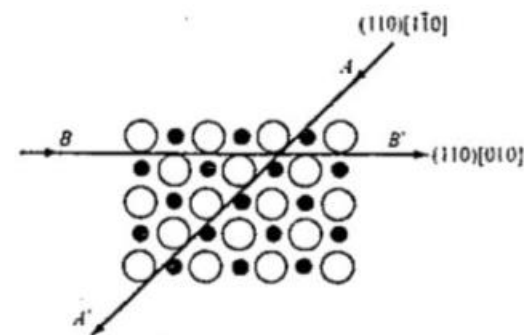
Es decir, la resistencia al desplazamiento de este átomo es fuerte, pero una vez que se rompe el enlace no se volverá a formar de nuevo.

La deformación de los cerámicos con **enlace predominantemente iónico es diferente**, pero tenemos que destacar que también depende si son monocristalinos o policristalinos.

Los **monocristales** de sólidos enlazados iónicamente, tales como el óxido de magnesio y el cloruro de sodio muestran **una deformación plástica considerable** bajo fuerzas compresoras a temperatura ambiente.

Los cerámicos iónicos **policristalinos** son frágiles, formándose las grietas en los bordes de grano.

En los cerámicos, la deformación viene dada por el deslizamiento de un plano de iones sobre otro, esto implica que iones de cargas diferentes entren en contacto, y así pueden producirse fuerzas atractivas y repulsivas. La mayoría de los cristales iónicos con la estructura tipo NaCl deslizan sobre el sistema de planos  $\{110\} \langle 1\bar{1}0 \rangle$  porque el deslizamiento en la familia de plano  $\{110\}$  implica a iones de cargas opuestas, y por tanto, los planos que deslizan se atraen siempre por fuerzas coulombianas durante el deslizamiento.



## FACTORES QUE AFECTAN A LA RESISTENCIA DE LOS MATERIALES CERÁMICOS

El fallo mecánico de los materiales cerámicos se da principalmente por defectos estructurales. Las causas principales de la fractura en cerámicos policristalinos han de buscarse en **las grietas superficiales** producidas durante los procesos de acabado superficial, **poros** (porosidad), **inclusiones y granos grandes** producidos durante el procesamiento.

Al igual que en los metales, los poros actúan como concentradores de tensiones.

En los cerámicos no existen sistemas de deslizamiento como en los metales, por lo tanto la aplicación de esfuerzos provoca que un poro alcance un valor crítico de tensiones y que se genere una grieta. Si bien los enlaces de los cerámicos son muy fuertes, la grieta se seguirá esparciendo debido a que las tensiones se concentran en esa zona.

Además, un poro en un cerámico puede tener un tamaño importante, a tal punto de reducir el área donde se aplica el esfuerzo. Por esta razón también puede reducir su resistencia mecánica.

coulombianas puede provocar una grieta. En los policristales pasa lo mismo, los bordes de grano tienen grietas.

En policristales de gran tamaño de grano las grietas pueden otorgar una fragilidad importante, mientras que en los policristales de grano pequeño tienen microgrietas más pequeñas y pueden resistir esfuerzos más grandes.

Por lo tanto en los policristales influyen muchas cosas como la temperatura, el tamaño de grano y las condiciones superficiales. De todas formas los policristales casi siempre fallan en la zona de las grietas mayores

## TENACIDAD DE LOS MATERIALES CERÁMICOS

Debido a la naturaleza de sus enlaces iónicos-covalentes tienen muy baja tenacidad.

Se puede determinar la tenacidad a la fractura de cerámicos mediante ensayos a flexión en 4 puntos.

## TRANSFORMACIONES DE FASE Y TENACIDAD DE CIRCONIA PARCIALMENTE ESTABILIZADA (PSZ)

Recientemente se ha descubierto que las transformaciones de fase en **circonia** combinada con algún otro **óxido refractario** (como CaO, MgO e Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) pueden producir materiales cerámicos de resistencia a la fractura excepcionalmente alta.

La circonia pura, ZrO<sub>2</sub>, existe en tres estructuras cristalinas diferentes:

**Monoclínica, desde temperatura ambiente hasta 1170°C**

**Tetragonal de 1170°C a 2370°C**

**Cúbica por encima de 2370°C.**

La transformación de ZrO<sub>2</sub> pura de estructura tetragonal a monoclínica, es martensítica **y no puede ser suprimida por enfriamiento rápido.**

Tiene un aumento de volumen del 9%, lo cual puede producir muchas tensiones internas y no es posible obtener circonia pura con esta estructura.

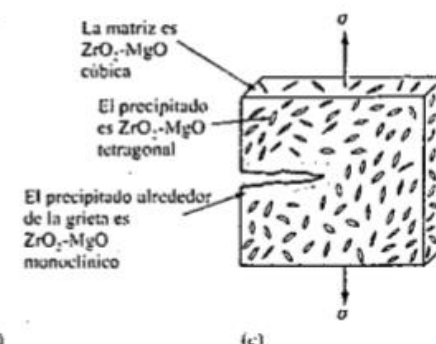
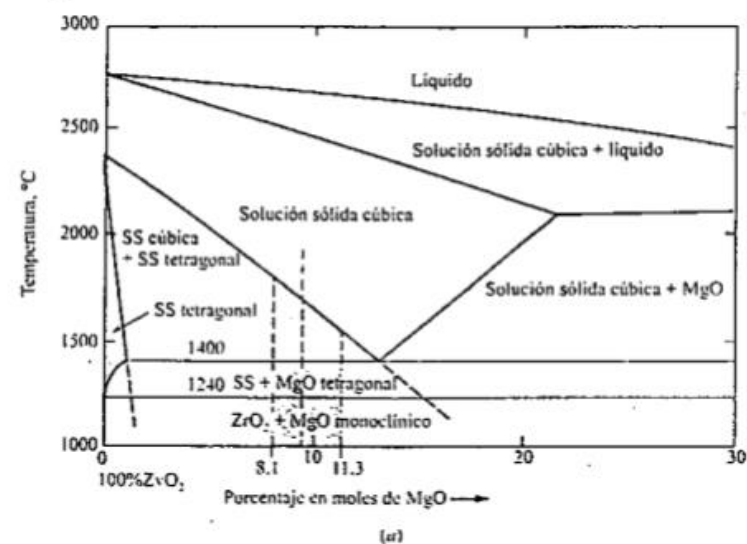
Pero con MgO o CaO, la estructura cúbica se estabiliza y puede permanecer a temperatura ambiente.

Sus principales características son su capacidad refractaria, alta resistencia a la fractura con una tenacidad relativamente alta (En comparación de los cerámicos)

Analicemos lo que pasa con la ZrO<sub>2</sub> y MgO, Si se enfriarapidamente desde la solución cúbica, se obtiene una estructura cúbica metaestable.

Pero si el material se recalienta hasta 1400°C por un largo tiempo, comienza a depositar

Material submicroscópico de forma homogénea lo que genera una distorsión en la estructura cúbica y se convierte en tetragonal.



Se conoce como **CIRCONIA PARCIALMENTE ESTABILIZADA**.

Si a esa circonia parcialmente estabilizada se somete a la acción de esfuerzos que originan pequeñas grietas en el material cerámico, **la fase tetragonal pasa a monoclinica, causando una expansión en el volumen del precipitado que retarda la propagación de la grieta por un tipo de mecanismo de sellado de grietas.**

**PARA EL FINAL EXTRAPOLAR LOS CONCEPTOS A OBJETOS DE LA VIDA DIARIA.**

**Investigar usos de la alumina**

**Ver tratamientos térmicos del vidrio.**

**Facha**