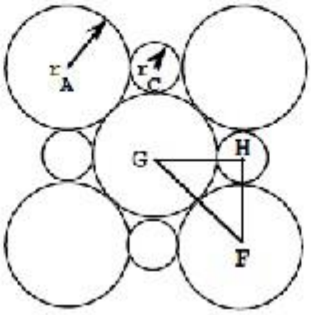
EM240 - LISTA DE EXERCÍCIOS 11 - CERÂMICAS
Prof. Marcos Akira d´Ávila

1) Mostre que a razão mínima entre os raios do cátion e do ânion para um número de coordenação de 6 é 0,414.



From triangle FGH,

$$\overline{GF} = 2r_A \quad \text{and} \quad \overline{FH} = \overline{GH} = r_A + r_C$$

Since FGH is a right triangle

$$(\overline{GH})^2 + (\overline{FH})^2 = (\overline{FG})^2$$

or

$$\left(r_A + r_C\right)^2 + \left(r_A + r_C\right)^2 = \left(2r_A\right)^2$$

which leads to

$$r_A + r_C = \frac{2r_A}{\sqrt{2}}$$

Or, solving for r_C/r_A

$$\frac{r_C}{r_A} = \left(\frac{2}{\sqrt{2}} - 1\right) = 0.414$$

2) Com base nas cargas iônicas e nos raios iônicos, estimar as estruturas cristalinas para os seguintes materiais: a) CsI; b) NiO; c) KI; d) NiS. Justifique suas escolhas.

a.

$$\frac{r_{Cs^+}}{r_{I^-}} = \frac{0.170\ \text{nm}}{0.220\ \text{nm}} = 0.773$$

, the coordination number for each cation (Cs^+) is eight,

predicted crystal structure is cesium chloride.

b)

$$\frac{r_{Ni^{2+}}}{r_{O^{2-}}} = \frac{0.069\ \text{nm}}{0.140\ \text{nm}} = 0.493$$

The coordination number is six (Table 13.2), and the predicted crystal structure is sodium chloride (Table 13.4).

c)

$$\frac{r_{K^+}}{r_{I^-}} = \frac{0.138\ \text{nm}}{0.220\ \text{nm}} = 0.627$$

The coordination number is six (Table 13.2), and the predicted crystal structure is sodium chloride (Table 13.4).

d)

$$\frac{r_{Ni^{2+}}}{r_{S^{2-}}} = \frac{0.069\ \text{nm}}{0.184\ \text{nm}} = 0.375$$

The coordination number is four (Table 13.2), and the predicted crystal structure is zinc blende (Table 13.4).

3) Os raios iônicos para os íons K^+ e O^{2-} são iguais a 0,138 e 0,140 nm, respectivamente. Qual seria o número de coordenação para cada íon O^{2-}? Descreva sucintamente a estrutura cristalina resultante para K_2O.

Primeiramente, calcula-se a relação entre os raios dos iôns.

$$\frac{r_{K^+}}{r_{O^{2-}}} = \frac{0.138\ \text{nm}}{0.140\ \text{nm}} = 0.985$$

Da tabela 12.2, o número de coordenação para o oxigênio é oito. Da tabela 12.4, se o número de coordenação é 8 para o cátion e o ânion, a estrutura cristalina deve ser cloreto de césio. No entanto, existe duas vezes mais átomos de K do que átomos de O. Portanto, os centros dos íons K são posicionados nos cantos das células unitárias cúbicas, enquanto o centro das células são ocupadas por íons O. Essa estrutura é chamada de antifluorita.

4) O Sulfeto de Cádmio CdS possui uma célula unitária cúbica e, a partir de dados de difração de raio X sabe-se que o comprimento da aresta da célula é de 0,582 nm. Se a densidade medida é de 4,82 g/cm³, quantos íons Cd^{2+} e S^{2-} estão presentes em cada célula unitária?

3 We are asked to determine the number of Cd^{2+} and S^{2-} ions per unit cell for cadmium sulfide (CdS). For CdS, **a** = 0.582 nm and ρ = 4.82 g/cm^3. Using Equation (13.1)

$$n' = \frac{\rho V_C N_A}{A_{Cd} + A_S} = \frac{\rho a^3 N_A}{A_{Cd} + A_S}$$

$$= \frac{(4.82\ \text{g/cm}^3)(5.82 \times 10^{-8}\ \text{cm})^3(6.023 \times 10^{23}\ \text{formula units/mol})}{(112.40\ \text{g/mol} + 32.06\ \text{g/mol})}$$

$$= 3.96 \text{ or almost } 4$$

Therefore, there are four Cd^{2+} and four S^{2-} per unit cell.

5) Sabe-se que um dado material cerâmico hipotético do tipo AX possui uma densidade de 2,65 g/cm³, além de uma célula unitária com simetria cúbica e com comprimento de aresta de 0,43 nm. Os pesos atômicos dos elementos A e X são 86,6 e 40,3 g/mol, respectivamente. Com base nessas informações, qual(is) das seguintes estruturas cristalinas é(são) possível(eis) para esse material: salgema, cloreto de césio ou blenda de zinco? Justifique sua resposta.

1 We are asked to specify possible crystal structures for an AX type of ceramic material given its density (2.65 g/cm^3), that the unit cell has cubic symmetry with edge length of 0.43 nm, and the atomic weights of the A and X elements (86.6 and 40.3 g/cm^3, respectively). Using Equation (13.1) and solving for **n'** yields

$$n' = \frac{\rho V_C N_A}{\sum A_C + \sum A_A}$$

$$= \frac{(2.65\ \text{g/cm}^3)(4.30 \times 10^{-8}\ \text{cm})^3/\text{unit cell}(6.023 \times 10^{23}\ \text{formula units/mol})}{(86.6 + 40.3)\ \text{g/mol}}$$

$$= 1.00 \text{ formula units/unit cell}$$

Of the three possible crystal structures, only cesium chloride has one formula unit per unit cell, and therefore, is the only possibility.

6) Se o óxido cúprico, CuO, encontra-se em uma atmosfera redutora e a temperaturas elevadas, alguns dos íons Cu^{2+} irão se tornar Cu^{1+}.

a. Sob essas circunstâncias, cite um defeito cristalino que você esperaria que se formasse para manter a neutralidade de cargas.
b. Quantos íons Cu^+ são necessários para a criação de cada defeito?
c. Como você expressaria a fórmula química para esse material não estequiométrico?

2 (a) For a $Cu^{2+}O^{2-}$ compound in which a small fraction of the Cu^{2+} ions exist as Cu^+, for each Cu^+ formed there is one less positive charge introduced (or one more negative charge). In order to maintain charge neutrality, we must either add an additional positive charge or subtract a negative charge. This may be accomplished be either creating Cu^{2+} interstitials or O^{2-} vacancies.

(b) There will be two Cu^+ ions required for each of these defects.
(c) The chemical formula for this nonstoichiometric material is $Cu_{1+x}O$ or CuO_{1-x}, where **x** is some small fraction.

7) Para o sistema ZrO_2-CaO escreva todas as reações eutéticas e eutetóides para o resfriamento.

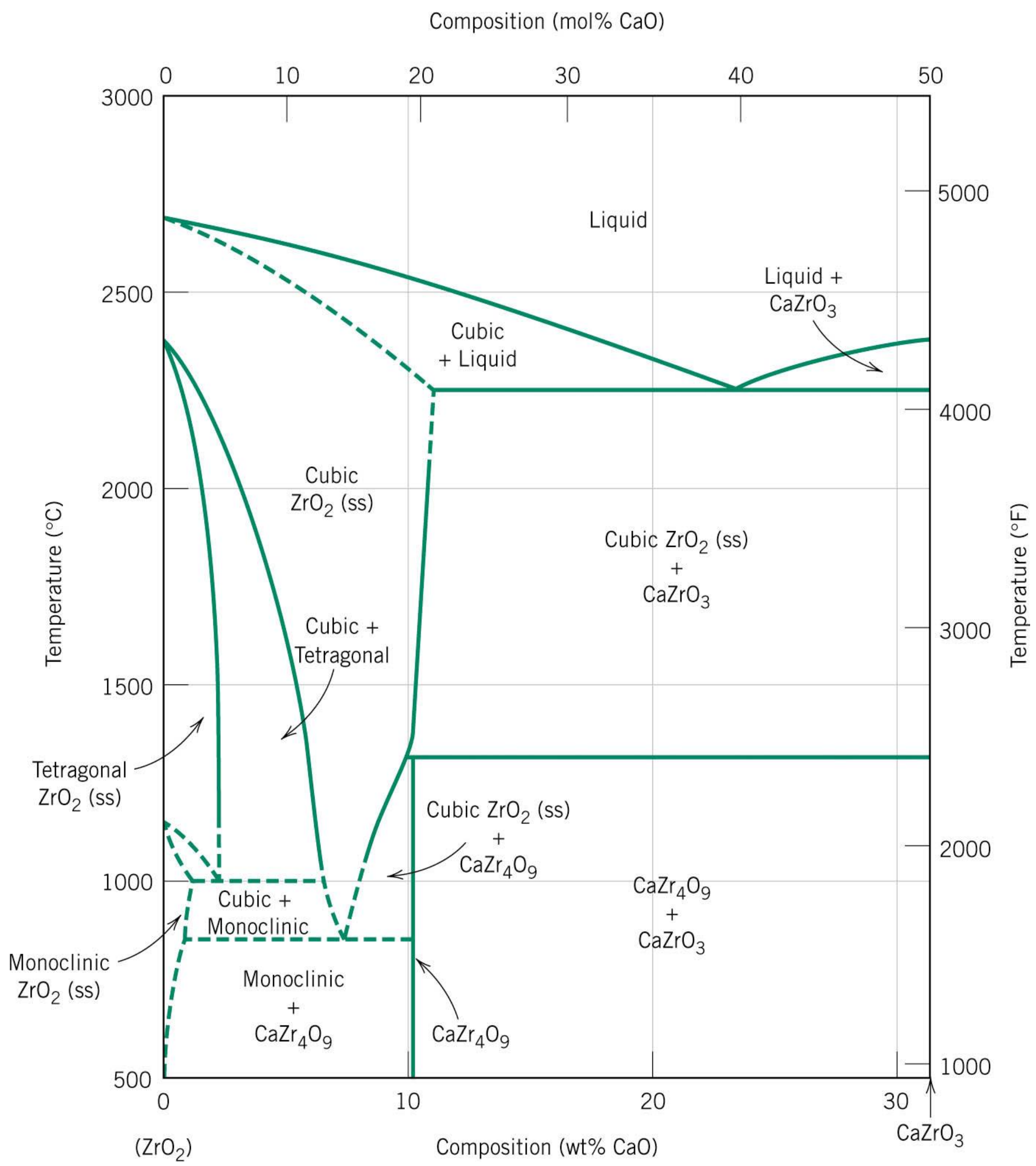
5 There is only one eutectic for the portion of the ZrO_2-CaO system shown in Figure 13.25, which, upon cooling, is

$$\text{Liquid} \longrightarrow \text{cubic } ZrO_2 + CaZrO_3$$

There are two eutectoids, which reactions are as follows:

$$\text{tetragonal} \longrightarrow \text{monoclinic } ZrO_2 + \text{cubic } ZrO_2$$

$$\text{cubic} \longrightarrow \text{monoclinic } ZrO_2 + CaZr_4O_9$$



8) Uma amostra circular de MgO é carregada usando-se o modo de flexão em três pontos. Calcule o mínimo raio possível para a amostra sem que haja ocorrência de uma fratura, sabendo que a carga aplicada é de 425N, a resistência à flexão é 105 MPa e a separação entre os pontos de carregamento é de 50mm.

1 We are asked to calculate the maximum radius of a circular specimen that is loaded using three-point bending. Solving for **R** from Equation (13.3b)

$$R = \left[\frac{F_f L}{\sigma_{fs} \pi}\right]^{1/3}$$

which, when substituting the parameters stipulated in the problem, yields

$$R = \left[\frac{(425\ \text{N})(50 \times 10^{-3}\ \text{m})}{(105 \times 10^{6}\ \text{N/m}^2)(\pi)}\right]^{1/3}$$

$$= 4.0 \times 10^{-3}\ \text{m} = 4.0\ \text{mm}\ \ (0.16\ \text{in.})$$

9) Cite uma razão pela qual os materiais cerâmicos são, em geral, mais duros, porém mais frágeis, do que os metais.

Isso ocorre porque as cerâmicas possuem menos sistemas de deslizamento e, portanto, o deslizamento é fortemente restrito.

10) O módulo de elasticidade para o carbeto de boro (B4C) com 5% de porosidade é de 290 GPa

a. Calcule o módulo de elasticidade para o material sem porosidade.

5 (a) This portion of the problem requests that we compute the modulus of elasticity for nonporous B_4C given that E = 290 GPa (42×10^6 psi) for a material having 5 vol% porosity. Thus, we solve Equation (13.5) for E_o, using P = 0.05, which gives

$$E_o = \frac{E}{1 - 1.9P + 0.9P^2}$$

$$= \frac{290\ \text{GPa}}{1 - (1.9)(0.05) + (0.9)(0.05)^2} = 320\ \text{GPa}\ \ (46.3 \times 10^6\ \text{psi})$$

b. Em que condições de percentual volumétrico da porosidade o módulo de elasticidade será de 235 GPa?

(b) Now we are asked to compute the volume percent porosity at which the elastic modulus of B_4C is 235 MPa (34×10^6 psi). Since from part (a), $\mathbf{E_o}$ = 320 GPa, and using Equation (13.5) we get

$$\frac{E}{E_o} = \frac{235 \text{ MPa}}{320 \text{ MPa}} = 0.734 = 1 - 1.9P + 0.9P^2$$

Or

$$0.9P^2 - 1.9P + 0.266 = 0$$

Now, solving for the value of **P** using the quadratic equation solution yields

$$P = \frac{1.9 \pm \sqrt{(-1.9)^2 - (4)(0.9)(0.266)}}{(2)(0.9)}$$

The positive and negative roots are

$$P^+ = 1.960$$

$$P^- = 0.151$$

Obviously, only the negative root is physically meaningful, and therefore the value of the porosity to give the desired modulus of elasticity is 15.1 vol%.

11) É necessário selecionar um material cerâmico para ser submetido a tensão usando um esquema de carga em três pontos. A amostra dever ter uma seção reta circular, um raio de 2,5 mm e não deve experimentar fratura ou uma deflexão superior a $6,2 \times 10^{-2}$ no seu centro quando uma carga de 275N é aplicada. Se a distância entre os pontos de suporte é de 45mm, quais dos materiais listados na tabela abaixo (Tabela 12.5 do livro - mostra a Resistência à Flexão e o Módulo de Elasticidade para dez materiais cerâmicos) são possíveis candidatos? A magnitude da deflexão no ponto central pode ser calculada utilizando-se a equação a seguir:

$\Delta y = FL^3/(48EI)$

onde E representa o módulo de elasticidade, I o momento de inércia da seção reta (I= πR4/4, para o círculo).

Material	Flexural Strength		Modulus of Elasticity	
	MPa	ksi	GPa	10^6 psi
Silicon nitride (Si_3N_4)	250–1000	35–145	304	44
Zirconia[a] (ZrO_2)	800–1500	115–215	205	30
Silicon carbide (SiC)	100–820	15–120	345	50
Aluminum oxide (Al_2O_3)	275–700	40–100	393	57
Glass-ceramic (Pyroceram)	247	36	120	17
Mullite ($3Al_2O_3$-$2SiO_2$)	185	27	145	21
Spinel ($MgAl_2O_4$)	110–245	16–35.5	260	38
Magnesium oxide (MgO)	105[b]	15[b]	225	33
Fused silica (SiO_2)	110	16	73	11
Soda-lime glass	69	10	69	10

2 This problem asks for us to determine which of the materials in Table 13.5, when fabricated into cylindrical specimens and stressed in three-point loading, will not fracture when a load of 275 N (62 lb_f) is applied, and also will not experience a center-point deflection of more than 6.2×10^{-2} mm (2.4×10^{-3} in.). The first of these criteria is met by those materials which have flexural strengths greater than the stress calculated using Equation (13.3b). According to this expression

$$\sigma_{fs} = \frac{FL}{\pi R^3}$$

$$= \frac{(275\ \text{N})(45 \times 10^{-3}\ \text{m})}{(\pi)(2.5 \times 10^{-3}\ \text{m})^3} = 252\ \text{MPa}\ \ (35{,}000\ \text{psi})$$

Of the materials in Table 13.5 the following have flexural strengths greater than this value: ZrO_2, Al_2O_3, Si_3N_4, and SiC.

For the second criterion we must solve for the magnitude of the modulus of elasticity, **E**, from the equation given in Problem 13.40 where the expression for the cross-sectional moment of inertia appears in Figure 13.28; that is, for a circular cross-section $\mathbf{I} = \frac{\pi \mathbf{R}^4}{4}$. Solving for **E** from these two expressions

$$E = \frac{FL^3}{12\pi R^4 \Delta y}$$

$$= \frac{(275\ \text{N})(45 \times 10^{-3}\ \text{m})^3}{(12)(\pi)(2.5 \times 10^{-3}\ \text{m})^4 (6.2 \times 10^{-5}\ \text{m})}$$

$$= 274\ \text{GPa}\ \ (38 \times 10^6\ \text{psi})$$

Of those materials that satisfy the first criterion, only Al_2O_3, Si_3N_4, and SiC have moduli of elasticity greater than this value, and, therefore, are possible candidates.