

Zircônia

Trabalho disciplina Ciência e Tecnologia dos
Materiais

Professores: Eliria e João Adriano

Alunos:

André de Campos Moreira

Iris Montani Gasparoto

Patryck Alysson Lançoni



Temas abordados

ESTRUTURA	Zircônia pura é monoclinica em condições ambientes.
PROPRIEDADES	É conhecida como o aço cerâmico, devido à sua resistência e dureza.
FASES	É um material polimorfo
ESTABILIZAÇÃO	Permite que ela seja utilizada em diversas aplicações da engenharia e medicina.
INOVAÇÃO	<i>Flash Sintering</i> e Células de Combustível Óxido Sólido.

A zircônia

Também conhecida como óxido de zircônio (ZrO_2), é um composto cerâmico amplamente utilizado devido às suas excelentes propriedades mecânicas e térmicas.

Suas principais propriedades são:

- Densidade - $5,5-6,1g/cm^3$
- Temperatura de fusão - $2700^\circ C$
- Dureza - 8-9,5 na escala Mohs
- Módulo de Young - 200-210GPa
- Resistência à tração - 900-1200MPa
- Resistência à compressão - 2000-2500MPa
- Coeficiente de Poisson - 0,2-0,3
- Condutividade elétrica baixa à temperatura ambiente



Propriedades



Mecânicas

A zircônia possui alta resistência à tração, o que a torna resistente à fratura, extremamente duro, com uma dureza similar à do aço além de possuir alta tenacidade.

Térmicas

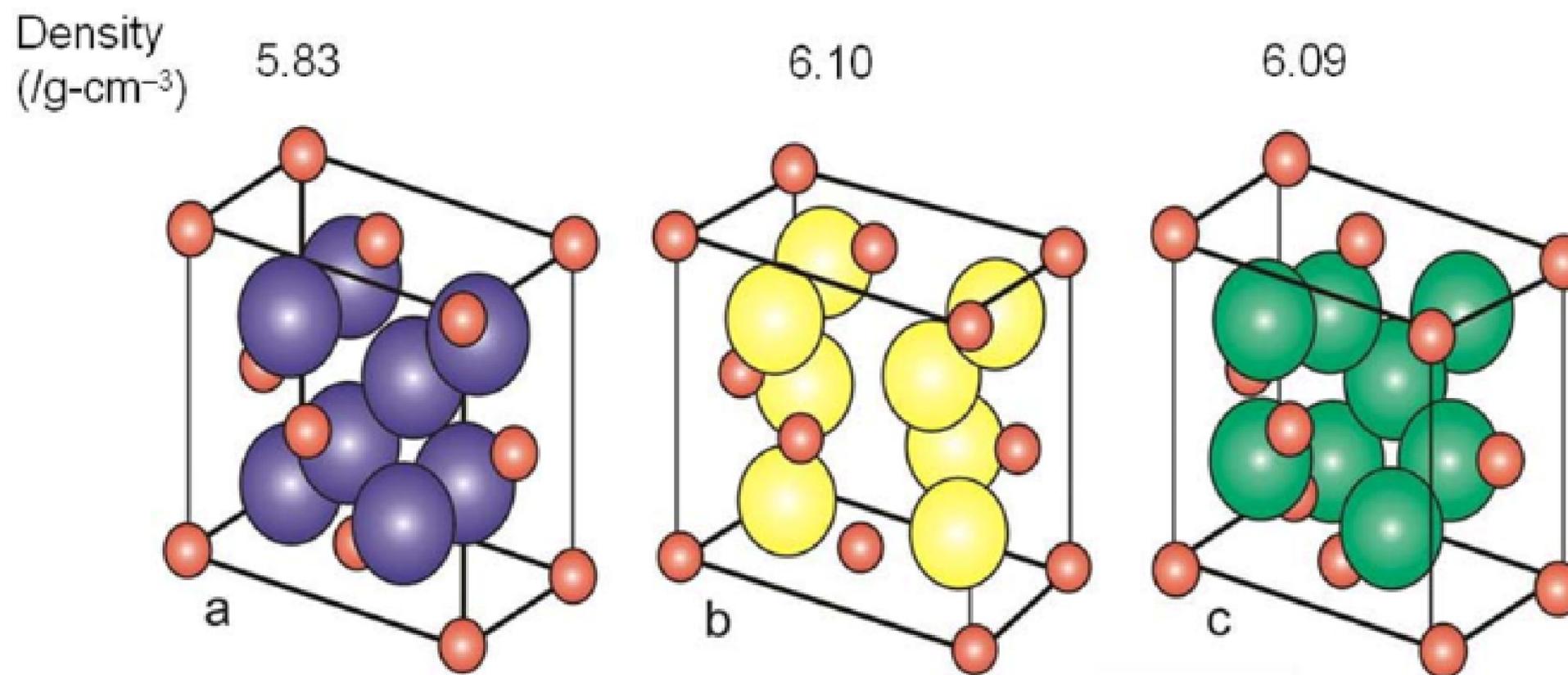
A zircônia apresenta alta estabilidade térmica, sendo capaz de suportar variações extremas de temperatura sem sofrer danos significativos.

Elétricas

A zircônia é um material dielétrico, o que significa que possui baixa condutividade elétrica.

Fases

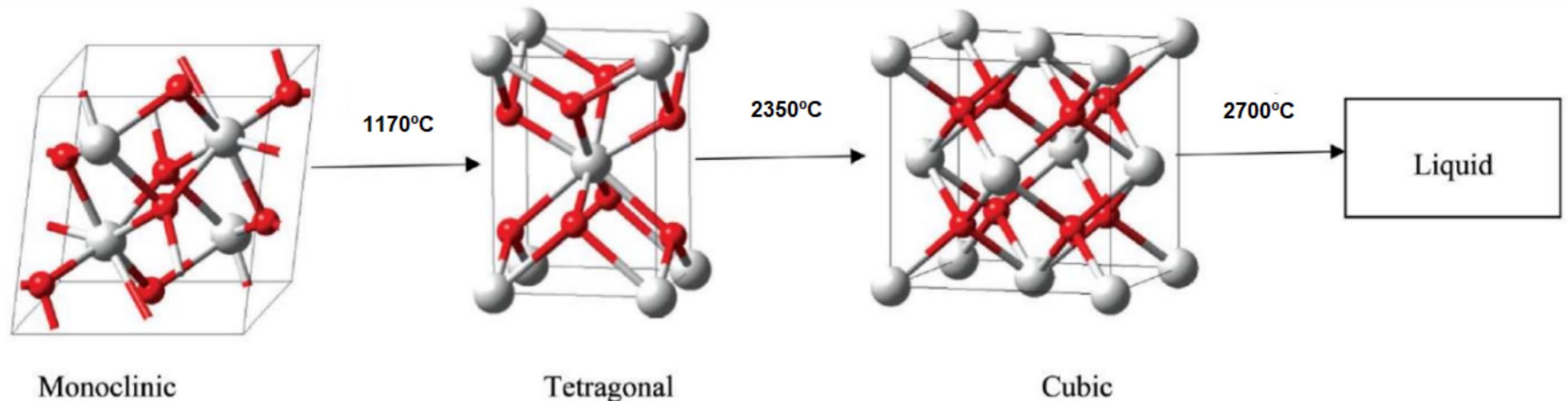
O ZrO_2 é um material polimorfo e pode ser encontrado em três formas: **monoclínica**, **tetragonal** e **cúbica**.



Estrutura cristalina de zircônia monoclínica (a), tetragonal (b) e cúbica (c). As esferas vermelhas representam átomos de O, enquanto as outras cores representam átomos de Zr.

Fases

[Voltar ao slide de tópicos](#)



- A fase de baixa temperatura da zircônia;
- Estrutura cristalina distorcida e assimétrica;
- Densidade mais baixa e é menos estável em altas temperaturas em comparação com outras fases;
- Menor condutividade iônica.

- Fase intermediária que ocorre em temperaturas mais altas do que a fase monoclinica;
- Estrutura cristalina tetragonal, com maior simetria em comparação com a fase monoclinica.

- Forma mais simétrica entre as fases da zircônia;
- A fase de alta temperatura da zircônia;
- A zircônia cúbica estabiliza-se em altas temperaturas e possui propriedades distintas, como alta condutividade iônica e alta resistência mecânica.

Conformação



Prensagem

O material previamente dopado é transformado em pó, prensado no molde desejado e passa por calcinação, tratamento térmico para remoção de gases e do ligante.

Colagem de barbotina

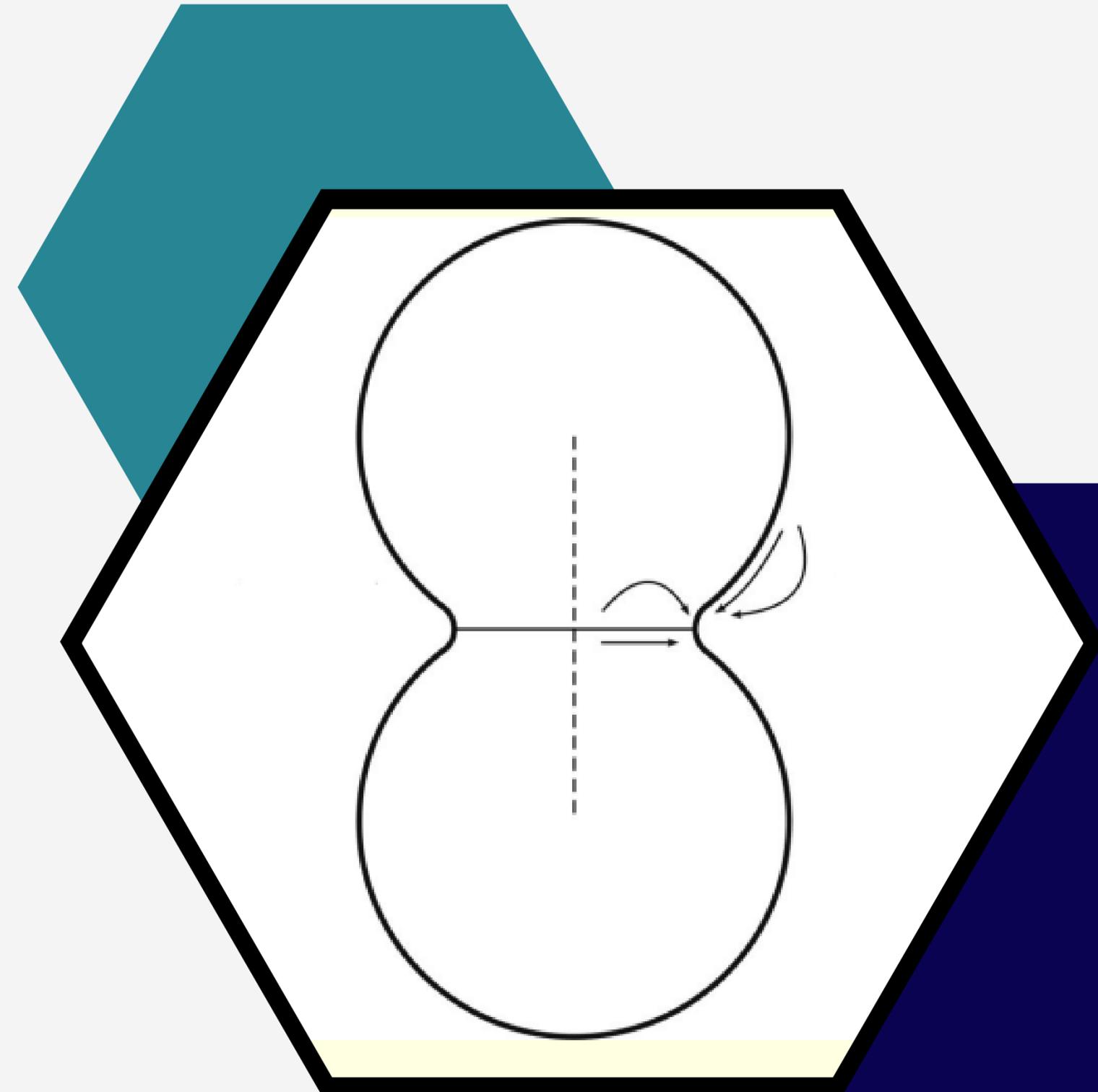
A zircônia é depositada por meio de suspensão em moldes porosos, assim o material absorve a parte líquida, após isso o material é removido do molde para realização da sinterização em forno.

Impressão 3D

Técnica mais recente, mais rápida, é possível criar estruturas complexas.

Sinterização

- Temperaturas inferiores a de fusão
- Os grãos crescem
- Há eliminação de poros
- Difusão de átomos para a região de contato entre as partículas
- Ocorre os pescoços entre os grãos



DOPAGEM COM ÍTRIA

ESTABILIZAÇÃO

Estabilização da zircônia com Y_2O_3 é uma prática comum e ideal para **estabilizar a estrutura cristalina cúbica**. A ítria, ou óxido de ítrio (Y_2O_3), é comumente usada para estabilizar cristais de zircônia cúbica e tetragonal à temperatura ambiente.

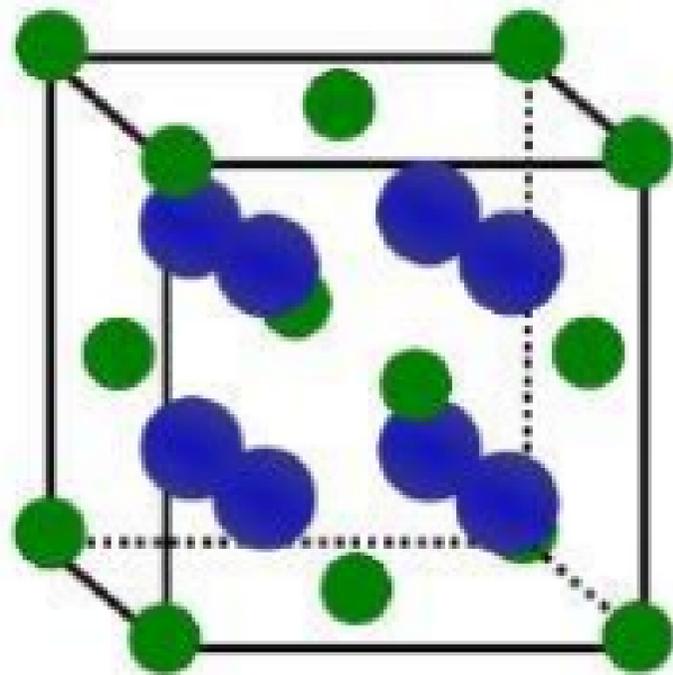
VANTAGENS

Outro efeito importante desse **dopamento com ítria é a geração de vacâncias de oxigênio** no material para manter a neutralidade elétrica. Uma vez que íons de zircônio tetravalentes são substituídos por íons de ítrio trivalentes, ou seja, dois íons de Y^{3+} correspondem a uma vacância aniônica VA de O^{2-} .

O QUE ISSO CAUSA?

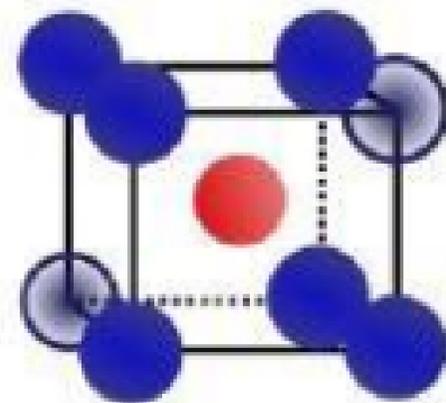
Essas **vacâncias aniônicas** são responsáveis pela notável **condutividade iônica de oxigênio** apresentada pela YSZ. A condutividade iônica da zircônia estabilizada aumenta com o aumento da concentração do dopante (linearmente para baixas concentrações de dopante), atinge um ponto de saturação e, em seguida, começa a diminuir.

Cubic Zirconia



● O^{2-}

Yttria (Y_2O_3)

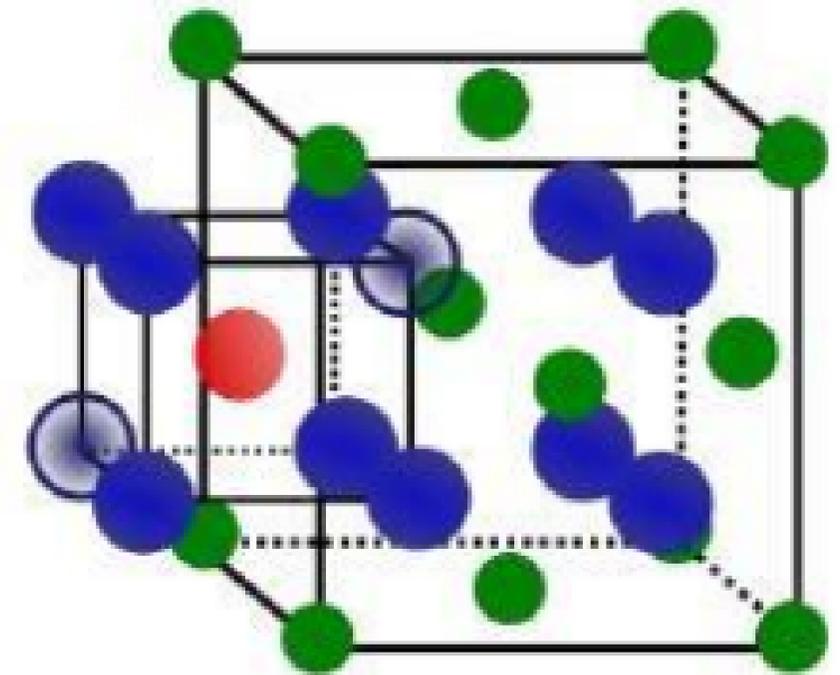


● O^{2-} vacancy

● Zr^{4+}

● Y^{3+}

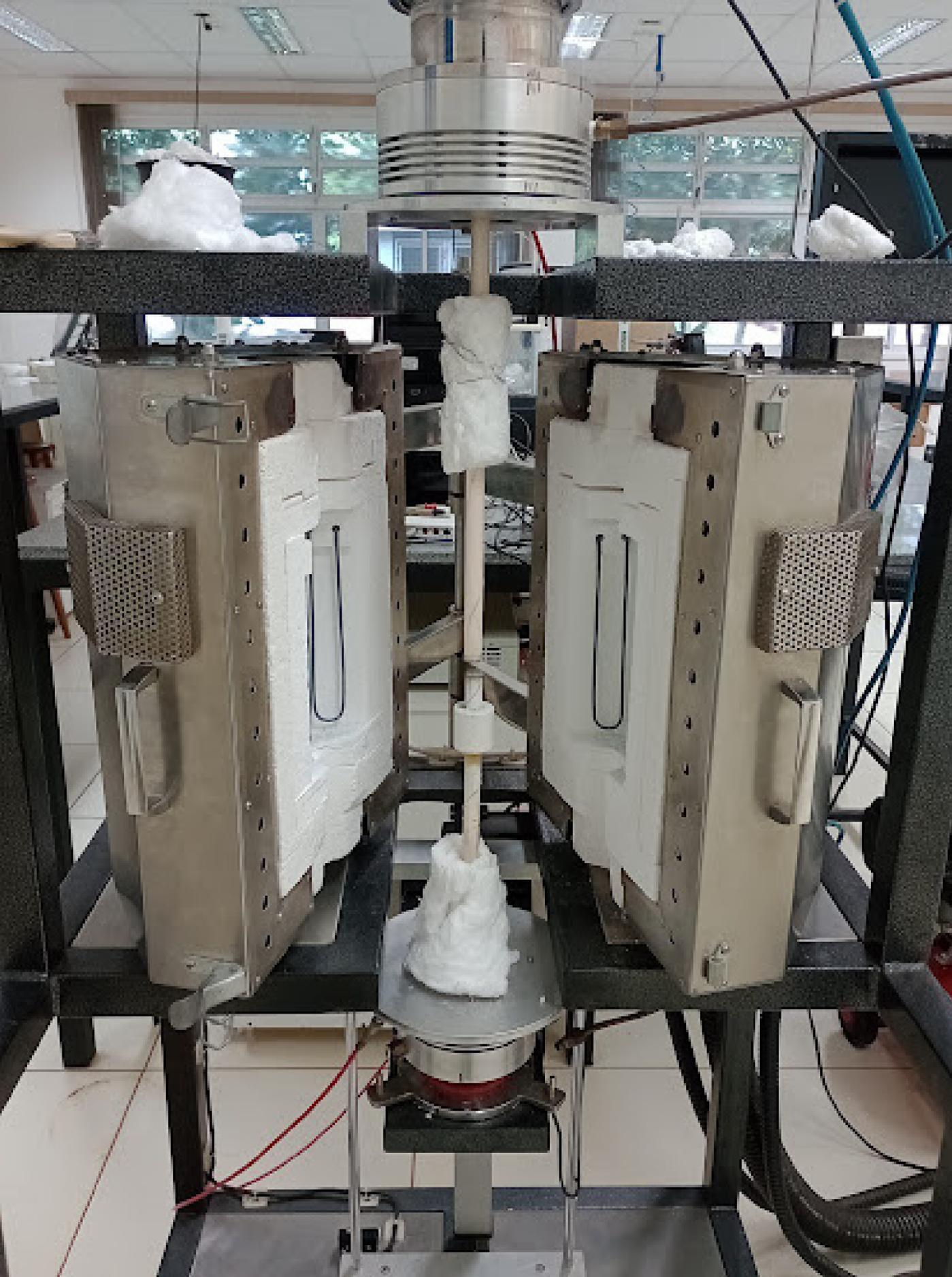
Cubic YSZ



Fonte: (COUSLAND, G. P. et al.,2018.)

Desvantagens da Zircônia

- **Preço elevado, varia de 500 a 3000 reais o kg dependendo da pureza e tamanho de grãos**
- **O material puro não é estável sob mudanças de temperatura bruscas, e durante a transição da forma tetragonal para monoclínica, ele pode se tornar quebradiço pelo aumento do volume do grão, causando tensões nos grãos vizinhos**
- **Precisa ser dopado, normalmente com ítria, para estabilizar a fase, sendo que o excesso de ítria pode causar vacâncias, tornando o material menos resistente**

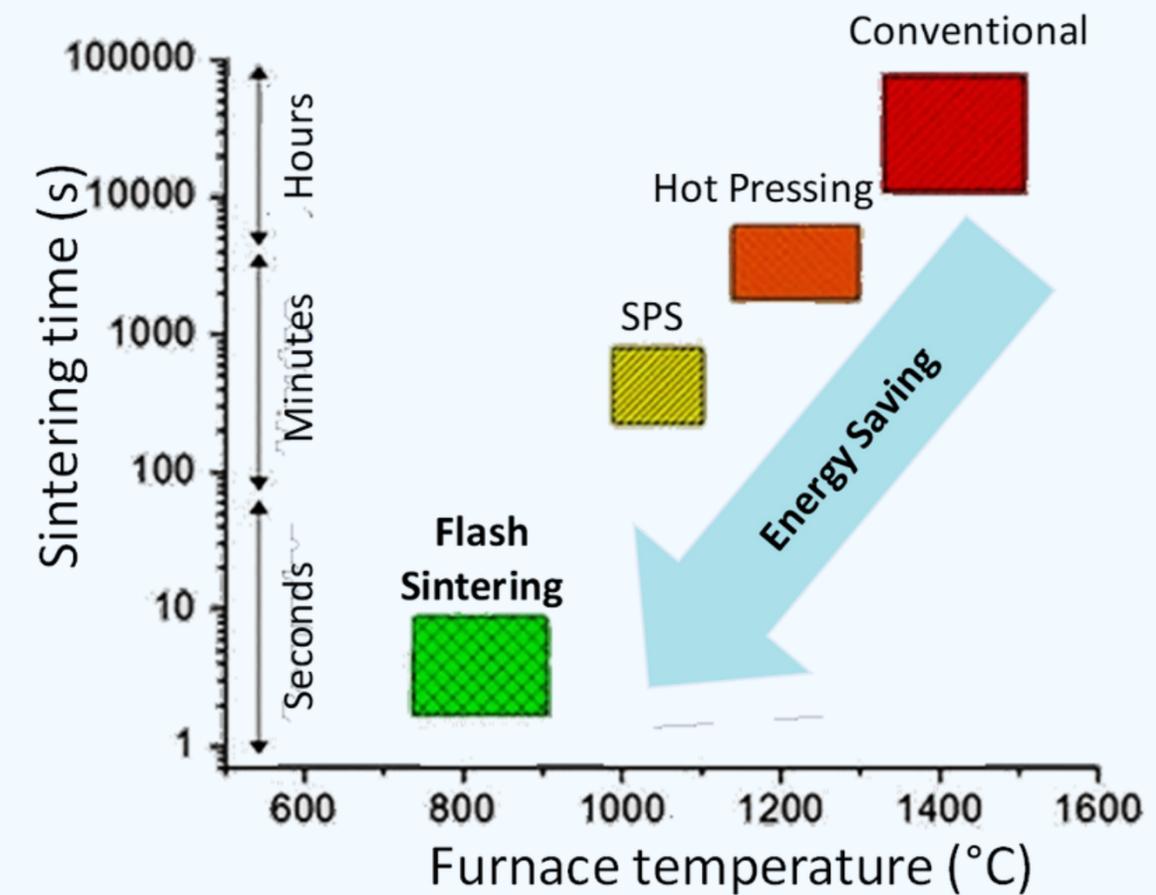
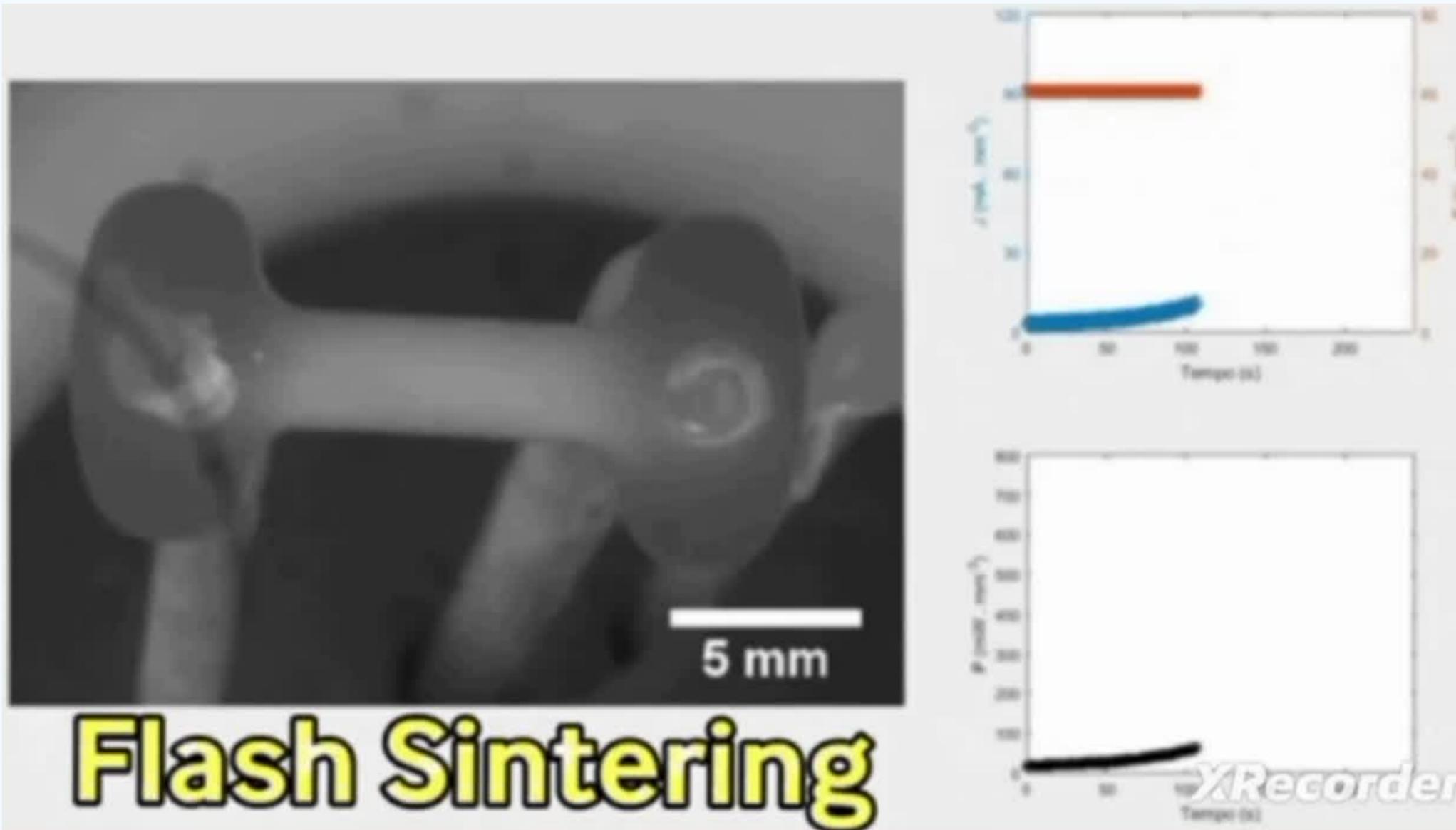


FLASH SINTERING

TÉCNICA DE SINTERIZAÇÃO NÃO CONVENCIONAL COM APLICAÇÃO DE CAMPO ELÉTRICO.

- Menor temperatura de forno;
- Sinterização em um intervalo de tempo menor em comparação à outras técnicas de sinterizações convencionais e não convencionais;
- Permite sinterizar materiais de difícil sinterização;
- Obtenção de menor tamanho de grão.

Flash Sintering



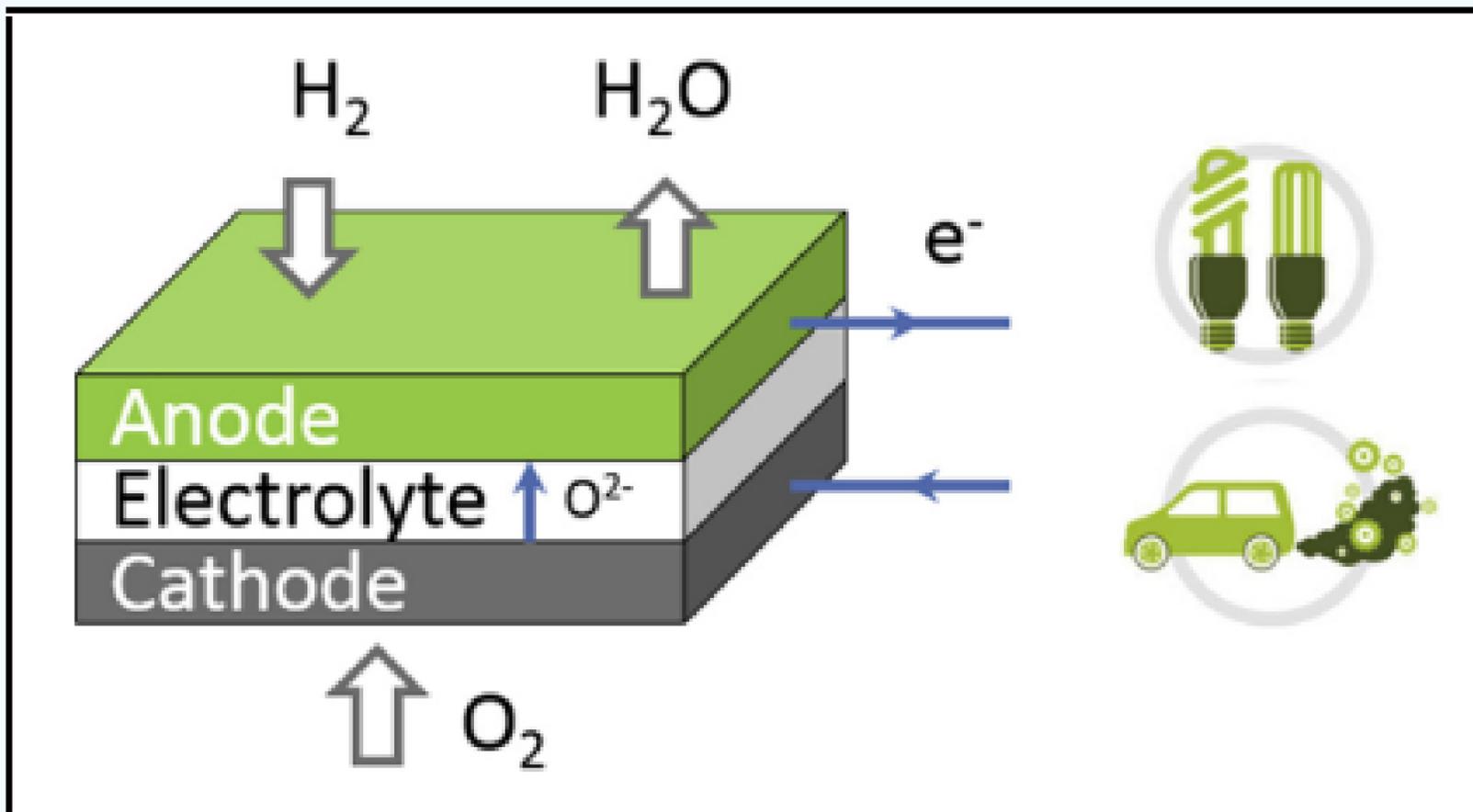
Exemplo de método de Sinterização

Método de sinterização utilizando 2 etapas de temperatura com diferentes degraus por etapa

Table 1. Sintering schedules with process times

Sintering Temperature (°C)	Heating Rate (°C/min)		Heating Rate (°C/min)		
	20 °C-900 °C	Hold Time	900 °C-Final Temperature	Hold Time	Cooling Time
1230	8.12	80 min	4.19	60 min	2 h
1330	8.12	80 min	4.19	60 min	2 h
1430	8.12	80 min	4.19	60 min	2 h
1530	8.12	80 min	4.19	60 min	2 h

Fonte: Kwon WC, Park MG., 2022



CÉLULA DE COMBUSTÍVEL ÓXIDO SÓLIDO

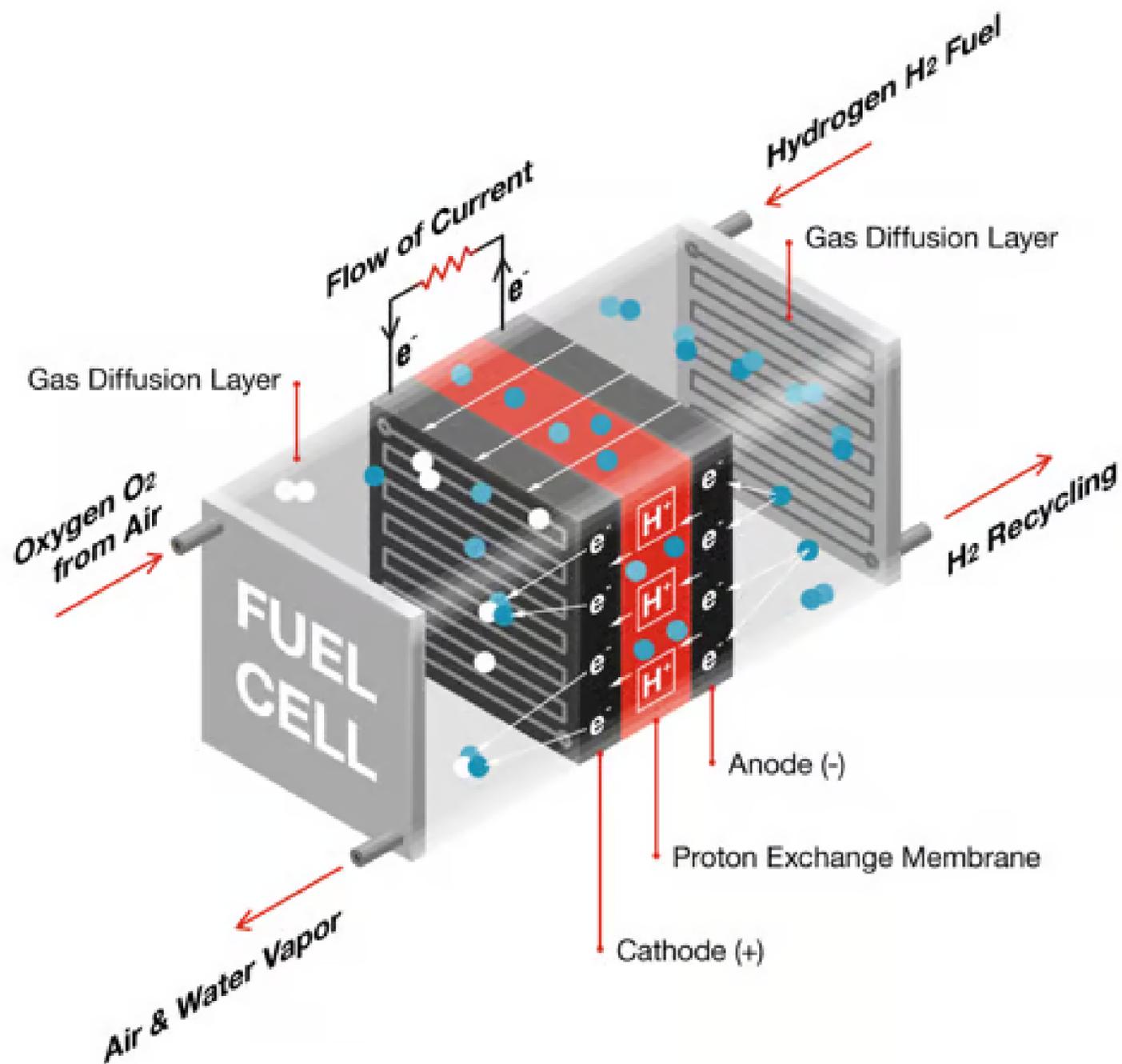
É um tipo de célula de combustível que converte diretamente a energia química de um combustível em eletricidade usando um processo eletroquímico. É chamada de célula de óxido sólido devido ao uso de materiais cerâmicos, geralmente óxidos, como eletrólitos sólidos.

POR QUE ZIRCÔNIA?

A zircônia estabilizada com ítria (YSZ) é o material de eletrólito mais comum para células de combustível de óxido sólido (SOFC) devido à sua **alta condutividade iônica e resistividade eletrônica** em uma ampla faixa de pressões parciais de oxigênio. Além disso, é **quimicamente estável em altas temperaturas em atmosferas oxidantes e redutoras**, sendo compatível química e mecanicamente com os outros componentes da célula e hermeticamente selado.

Fonte: (HAO, Si Jia., 2017.)





ANATOMIA DA SOFC

- São compostas por três componentes principais: o cátodo, o ânodo e o eletrólito;
- O eletrólito é feito de zircônia estabilizada por ítria (YSZ);
- Essas células operam em altas temperaturas, geralmente acima de 600 °C;
- As células de combustível geram eletricidade por meio de uma reação química de hidrogênio e oxigênio;
- O subproduto primário da reação em uma célula de combustível de óxido sólido (SOFC) é a água (H_2O).

Referências

- ACAMPOS, J. V. et al. Development of an instrumented and automated flash sintering setup for enhanced process monitoring and parameter control. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 39, n. 2-3, p. 531-538, 2019.
- CHARALAMBOUS, H. et al. Sinterização flash usando rampa de corrente controlada. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 38, n. 10, pág. 3689-3693, 2018.
- COUSLAND, G. P. et al. Mechanical properties of zirconia, doped and undoped yttria-stabilized cubic zirconia from first-principles. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 122, p. 51-71, 2018.
- DA SILVA ABREU, Getúlio; SKURY, Ana Lúcia Diegues. UM RECORTE SOBRE A TECNOLOGIA DE SINTERIZAÇÃO POR PLASMA PULSADO (SPS). *Exatas & Engenharias*, v. 5, n. 11, p. 48-59, 2015.
- DANCER, CEJ Sinterização flash de materiais cerâmicos. *Materials Research Express*, v. 3, n. 10, pág. 102001, 2016.
- Florentino, P. C. "Dilatometria da Zircônia pelo Processo de Colagem de Barbotina em Moldes de Gesso para Eixos no DAV." *The Academic Society Journal* 2.3 (2018): 113-119.
- GRIMLEY, Carolyn A. et al. A thermal perspective of flash sintering: the effect of AC current ramp rate on microstructure evolution. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 41, n. 4, p. 2807-2817, 2021.
- HAO, Si Jia; WANG, Cheng; LIU, Tong Le; MAO, Zhi Ming; MAO, Zong Qiang; WANG, Jian Long. Fabrication of nanoscale yttria stabilized zirconia for solid oxide fuel cell. v. 42, n. 50, p. 29949-29959, 2017. .
- LAVAGNINI, I.R.; CAMPOS, J.V.; FERREIRA, J.A.; PALLONE, E.M.J.A. Microstructural evolution of 3YSZ flash-sintered with current ramp control. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 103, n. 6, p. 3493-3499, 2020.
- NASCIMENTO, A. C.; MOHALLEM, N. D. S. Materials used in the manufacture of the main components of solid oxide fuel cells. *Cerâmica*, v. 55, p. 46-52, 2009.
- Neto, Flávia Patrícia Pereira. Impressão em 3D de zircônia estabilizada com Ítria: estudo in vitro. Diss. 2017.
- Saridag S, Tak O, Alniacik G. Basic properties and types of zirconia: An overview. *World J Stomatol* 2013; 2(3): 40-47
- STORION, Ana G.; LAVAGNINI, Isabela R.; CAMPOS, João V.; DA SILVA, João G. P.; MAESTRELLI, Sylma C.; PALLONE, Eliria M. J. A. Effect of thermal insulation on microstructural homogeneity and onset temperature of flash sintered materials. v. 41, n. 15, p. 7807-7815, 2021.
- UTAM, Chandkiram; JOYNER, Jarin; GAUTAM, Amarendra; RAO, Jitendra; VAJTAI, Robert. Zirconia based dental ceramics: structure, mechanical properties, biocompatibility and applications. *Dalton Transactions*, [S. l.], v. 45, n. 48, p. 19194-19215, 2016.
- VONK, Vedran et al. Atomic structure and composition of the yttria-stabilized zirconia (111) surface. *Surface science*, v. 612, p. 69-76, 2013.

Obrigado!