ENG MAT CON
CONGRESSO ONLINE DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
Edição 2021

ESTRUTURA CRISTALOGRÁFICA DA ZRO2 PURA E DOPADA: UMA BREVE VISÃO

III Congresso Online de Engenharia de Materiais. inscrições encerradas, 4ª edição, de 27/04/2021 a 30/04/2021
ISBN dos Anais: 978-65-89908-00-5

SILVA; Gabriel Magalhães e [1], PRADO; Rogério Junqueira [2]

RESUMO

Resumo

Materiais a base de zircônia (ZrO2) apresentam as mais variadas propriedades que propiciam aplicações nas mais diversas áreas tecnológicas com destaque para seu uso como materiais de célula a combustível de óxido sólido (*SOFC*). Essas propriedades e suas aplicações tecnológicas apresentam forte dependência da natureza cristalográfica desses materiais. Por tal motivo, o objetivo deste trabalho consiste em apresentar uma breve introdução sobre a estrutura cristalográfica da zircônia pura e dopada. A zircônia pura é um material polifásico com 3 fases estáveis em função da temperatura: a fase monoclínica (estrutura pseudo-fluorita distorcida), a fase tetragonal (estrutura fluorita distorcida) e a fase cúbica (estrutura fluorita) aparecem em baixas, intermediárias e altas temperaturas, nessa ordem. Sendo que as fases tetragonal e cúbica são de interesse na área de *SOFC* por apresentarem alta condução iônica. Essas fases podem ser obtidas em baixas temperaturas mediante a dopagem da zircônia. Para baixas concentrações de dopantes se retém a fase tetragonal (*TZP*). Para concentrações intermediárias de dopante se retém a mistura da fase tetragonal (metaestável) e a fase cúbica (estável) (*PSZ*). Por fim, para altos valores de dopantes se retém a fase cúbica como única fase e na forma estável (*FSZ*). No caso da zircônia-ítria (ZrO2-Y2O3), ela é *TZP*, *PSZ* e *FSZ* para concentrações inferiores a 3 %mol, entre 3 e 6 %mol e superiores a 6 %mol de Y2O3, respectivamente. Esses limites são, todavia, dependentes da temperatura.

Abstract

Zirconia-based materials (ZrO2) have the most varied properties that provide applications in the most diverse technological areas, with emphasis on their use as materials of solid oxide fuel cell (SOFC). These properties and their technological applications are strongly dependent on the crystallographic nature of these materials. For this reason, the aim of this work is to present a brief introduction about the crystallographic structure of pure and doped zirconia. Pure zirconia is a polyphasic material with 3 temperature-stable phases: the monoclinic phase (distorted pseudo-fluorite structure), the tetragonal phase (distorted fluorite structure) and the cubic phase (fluorite structure) appear in low, intermediate and high temperatures, in that order. Since the tetragonal and cubic phases are of interest in the SOFC area because they present high ionic conduction. These phases can be obtained at low temperatures by doping zirconia. For low concentrations of dopants, the tetragonal phase (TZP) is retained. For intermediate dopant concentrations, the mixture of the tetragonal phase (metastable) and the cubic phase (stable) (PSZ) is retained. Finally, for high doping values, the cubic phase is retained as the only phase and in the stable form (FSZ). In the case of zirconia-yttria (ZrO2-Y2O3), it is TZP, PSZ and FSZ for concentrations below 3 mol%, between 3 and 6 mol% and above 6 mol% of Y2O3, respectively. These limits are, however, temperature dependent.

[1] Universidade Federal de Mato Grosso (UFMT), Cuiabá - MT, gabrielmagalhaesesilva@gmail.com
[2] Universidade Federal de Mato Grosso (UFMT), Cuiabá - MT, rjprado@fisica.ufmt.br

1. INTRODUÇÃO

Os materiais a base de zircônia (ZrO2 - dióxido de zircônio) são óxidos com estrutura cristalina que pertencem ao grupo das cerâmicas. Eles merecem destaque por apresentarem, de modo geral, coeficiente de expansão térmica semelhante ao de ligas de aço, alta resistência à corrosão, elevada estabilidade em alta temperatura, biocompatibilidade, aparência estética adequada, entre outras.

Logo, essa família de materiais cerâmicos tem sido largamente estudada para que seja usada em diferentes aplicações tecnológicas como, por exemplo, em sensores de oxigênio, óxidos refratários para fornos de alta temperatura, matrizes inertes de reatores nucleares e dispositivos eletroquímicos. Além do mais, eles têm sido investigados pela Medicina e Odontologia para serem usados na confecção de próteses ortopédicas e dentárias, respectivamente.

Além dessa enorme versatilidade de aplicações e de comportamentos de interesse, os materiais a base de zircônia apresentam alta condução iônica, alta resistência à fratura, inércia química, entre outras características que os tornam foco de estudo para que sejam usados como anodo e/ou eletrólito de células a combustível de óxido sólido (*SOFC*) (ABDALA *et al.*, 2010 (B); FÁBREGAS *et al.*, 2008; FÁBREGAS *et al.*, 2008 (A)).

O estudo e desenvolvimento dessas células são importantes pois, basicamente, produzem energia elétrica com a emissão de calor e água. Logo, percebe-se que as células são fontes de energia confiáveis, renováveis e não poluentes, que contribuem de forma pertinente para desenvolvimento sustentável (MORALES *et al.*, 2008).

As propriedades que fazem com que a zircônia possa ser usada em diferentes tecnologias estão fortemente relacionadas às suas estruturas cristalinas e transformações de fases cristalográficas.

Por todas as aplicações tecnológicas que ilustram a importância desses materiais e por todas suas propriedades de interesse fortemente dependentes da estrutura cristalográfica desses materiais, o objetivo principal deste trabalho consiste em apresentar uma breve revisão a respeito da estrutura e suas fases cristalográficas dos materiais a base de zircônia.

1. METODOLOGIA

Para a seleção dos artigos foram analisados os títulos, palavras-chave e resumos que tivessem maior relação com o tema desse trabalho.

As referências bibliográficas selecionadas são fontes seguras, de alta qualidade e de grande destaque na área. Sendo que os autores selecionados apresentam notória *expertise* sobre o tema.

1. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Zircônia pura (ZrO2)

A zircônia pura (ZrO2) é um material polifásico, pois apresenta quatro fases cristalográficas **estáveis**. Três dessas fases surgem com a variação da temperatura e uma surge em condições de altíssima pressão.

A zircônia pura em alta pressão apresenta a fase ortorrômbica (grupo espacial Pbcm), enquanto as fases monoclínica, tetragonal e cúbica surgem em pressão atmosférica e a baixas, médias e altas temperaturas, respectivamente.

A fase monoclínica (**m**) surge entre a temperatura ambiente e aproximadamente 1170 ºC, já a fase tetragonal (**t**) está presente na faixa de temperatura entre 1170 e 2370 ºC e finalizando, tem-se a fase cúbica (**c**) na faixa de temperatura que vai de 2370 a aproximadamente 2680 ºC, que é,

[1] Universidade Federal de Mato Grosso (UFMT), Cuiabá - MT, gabrielmagalhaesesilva@gmail.com
[2] Universidade Federal de Mato Grosso (UFMT), Cuiabá - MT, rjprado@fisica.ufmt.br

aproximadamente, a temperatura de fusão do material (fig. 3.1) (LAMAS *et al.*, 2006; FÁBREGAS *et al.*, 2008; FÁBREGAS *et al.*, 2008 (A)).

monoclínica ⟵ 1170°C ⟶ tetragonal ⟵ 2370°C ⟶ cúbica ⟵ 2680°C ~ Fusão

Figura 3.1- Fases estáveis da zircônia pura em função da temperatura.

Sendo assim, a fase monoclínica da estrutura badeleíta, cujo grupo espacial é P21/c, surge na zircônia pura sob baixas temperaturas (fig. 3.2 a). A estrutura da badeleíta pode ser representada por uma concepção alternativa, na qual a estrutura passa a ser considerada uma pseudo-fluorita distorcida (fig. 3.2 b). Nesta estrutura alternativa, o zircônio está coordenado a sete oxigênios, sendo que cada oxigênio está a diferentes distâncias dos átomos de zircônio. Os oxigênios são divididos em dois grupos, um de quatro e o outro de três oxigênios, distribuídos aproximadamente em planos quase paralelos entre si (fig. 3.2 c). Essa falta de paralelismo entre os planos é uma consequência da distorção presente na fase monoclínica se comparada à estrutura da fluorita (FÁBREGAS *et al.*, 2008; FÁBREGAS *et al.*, 2008 (A); LAMAS *et al.*, 2006).

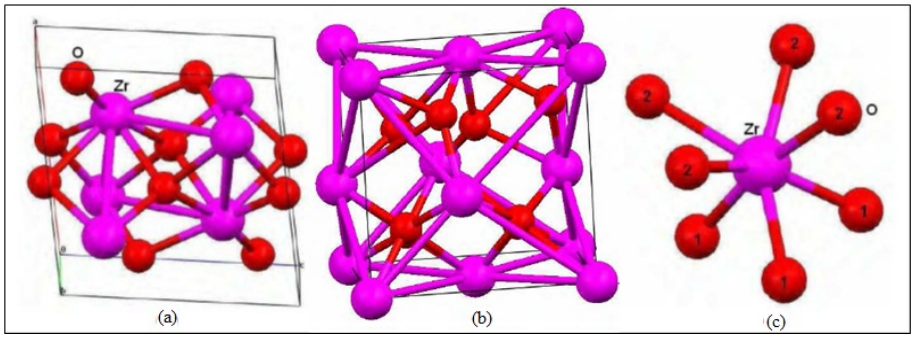

Figura 3.2- Estrutura cristalina (a), estrutura alternativa (b) e estrutura local do Zr (c) para ZrO2 monoclínica. Violeta: zircônio e vermelho: oxigênio.

A fase tetragonal é caracterizada por uma Rede de Bravais primitiva e seu grupo espacial é P42/nmc (fig. 3.3 a). Da mesma forma que no caso anterior, essa estrutura pode ser dada por uma concepção alternativa na qual a fase tetragonal passa a ser representada por uma fluorita distorcida. Nessa concepção a rede de Bravais deixa de ser primitiva e passa a ser considerada de faces centradas (fig. 3.3 b) na qual os íons de oxigênio estão levemente deslocados na direção *c* (eixo *z*) se comparado à estrutura fluorita. Além disso, para essa concepção, o parâmetro de rede *c* é, aproximadamente, 1% maior que o parâmetro de rede *a* e, o zircônio está coordenado a oito oxigênios que formam dois grupos com quatro oxigênios cada. Os oxigênios de um grupo (oxigênios com o índice dois na próxima figura) estão a 2,065 Å de distância do zircônio, enquanto os oxigênios do outro grupo estão a 2,455 Å (fig. 3.3 c) (FÁBREGAS *et al.*, 2008; FÁBREGAS *et al.*, 2008 (A); LAMAS *et al.*, 2006).

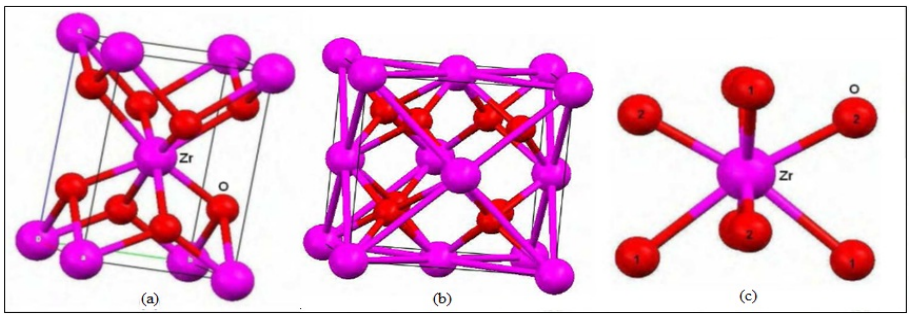

Figura 3.3- Estrutura cristalina (a), estrutura alternativa (b) e estrutura local do Zr (c) para ZrO2

[1] Universidade Federal de Mato Grosso (UFMT), Cuiabá - MT, gabrielmagalhaesesilva@gmail.com
[2] Universidade Federal de Mato Grosso (UFMT), Cuiabá - MT, rjprado@fisica.ufmt.br

tetragonal. Violeta: zircônio e vermelho: oxigênio.

A zircônia cúbica apresenta uma estrutura tipo fluorita (CaF_2), que é caracterizada por ter um zircônio distribuído nos oito vértices do cubo, três zircônios distribuídos no centro das seis faces do cubo e por uma sub-rede cúbica formada por oito oxigênios, cada um no vértice do cubo da sub-rede. Essa sub-rede de oxigênios está no interior do cubo formado pelos zircônios de tal forma que cada oxigênio pertence à diagonal principal do cubo formado pelos zircônios e cada um está a um quarto de distância de cada vértice desse cubo. Como se observa pela descrição acima, essa fase cúbica é representada pela Rede de Bravais cúbica de faces centradas, pertencente ao grupo espacial $Fm\bar{3}m$ (fig. 3.4 a). Na fase cúbica, a zircônia está coordenada a oito oxigênios, todos a uma mesma distância do zircônio, de tal modo que os oito oxigênios são estruturalmente equivalentes (fig. 3.4 b) (LAMAS *et al.*, 2006; FÁBREGAS *et al.*, 2008; FÁBREGAS *et al.*, 2008 (A)).

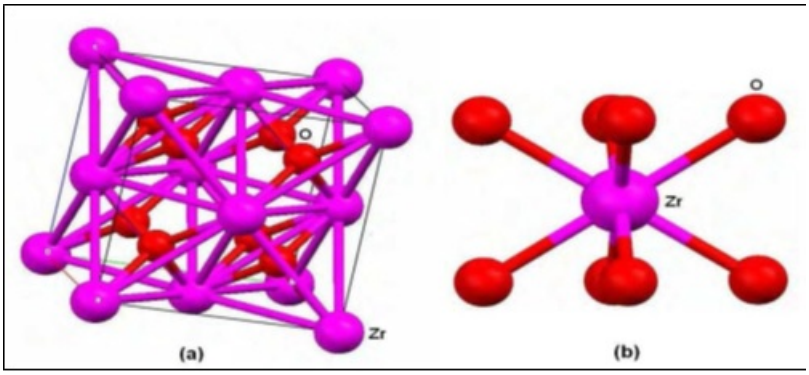

Figura 3.4- Estrutura cristalina (a) e estrutura local do Zr (b) para ZrO_2 cúbica. Violeta: zircônio e vermelho: oxigênio.

Conforme citado anteriormente, existem dois grandes problemas que impossibilitam e/ou dificultam a implementação da zircônia pura na confecção de partes da célula a combustível de óxido sólido. Um dos problemas se deve ao fato de que as fases cristalográficas de interesse (fases tetragonal e cúbica) são retidas somente em alta temperatura. Para a zircônia pura, até se consegue reter essas fases em temperatura ambiente quando esta se encontra na forma de pó nanoestruturado. Todavia, quando este pó é colocado na forma de pastilha sinterizada (que é uma dos das condições para aplicação como eletrólito da *SOFC*), ou quando a zircônia fundida é resfriada rapidamente, não ocorre à retenção dessas fases de interesse em temperatura ambiente. Outro problema se dá na transformação da fase tetragonal para a monoclínica durante o resfriamento que ocorre no ciclo de operação de uma *SOFC*, pois a zircônia, ao passar para a fase monoclínica, expande seu volume em torno de 3 a 5%, o que já é suficiente para resultar na fratura do material.

Para eliminar esses problemas, dopa-se a zircônia com outros óxidos e/ou trabalha-se com materiais nanoestruturados (ABDALA *et al.*, 2009; ABDALA *et al.*, 2010; LAMAS *et al.*, 2005; FÁBREGAS *et al.*, 2008; FÁBREGAS *et al.*, 2008 (A); FÁBREGAS *et al.*, 2006; LASCALEA, 2004; FÁBREGAS, 2008).

Zircônia dopada

A zircônia dopada pode ser classificada quanto (1) à natureza do seu dopante, (2) com relação à fase cristalográfica retida pelo material e de acordo com a estabilidade dessa fase. Quanto à segunda forma de classificação, a zircônia dopada pode ser qualificada em zircônia totalmente estabilizada, em zircônia parcialmente estabilizada e em zircônia tetragonal policristalina.

[1] Universidade Federal de Mato Grosso (UFMT), Cuiabá - MT, gabrielmagalhaesesilva@gmail.com
[2] Universidade Federal de Mato Grosso (UFMT), Cuiabá - MT, rjprado@fisica.ufmt.br

A zircônia totalmente estabilizada ou *FSZ* (*Fully Stabilised Zirconia*) é uma zircônia monofásica que retém a fase cúbica totalmente estabilizada e surge normalmente em zircônia com alta concentração de dopante. Além dessa, o outro tipo de zircônia dopada é conhecido como zircônia parcialmente estabilizada ou *PSZ* (*Partially Stabilised Zirconia*), pois trata-se de um material bifásico que retém a fase tetragonal na sua forma metaestável e a fase cúbica na sua forma estável, a *PSZ* surge normalmente em zircônia com concentração intermediária de dopante. Finalmente, tem-se a zircônia tetragonal policristalina (*TZP* - *Tetragonal Zirconia Polycrystal*) que é um material monofásico e, como o próprio nome indica, retém a fase tetragonal. A *TZP* surge normalmente em zircônia com baixa concentração de dopante.

A *PSZ* é de grande interesse tecnológico por apresentar um mecanismo que dificulta a propagação de trincas, elevando assim a tenacidade do material. A *TZP* tem tido destaque por apresentar morfologia e um tamanho de grão de interesse (FÁBREGAS *et al.*, 2008; FÁBREGAS *et al.*, 2008 (A)).

Como já foi mencionado, o que torna a introdução de dopantes na zircônia pura algo interessante é a possibilidade de obtenção, através de dopagem, das fases de alta temperatura (**t** e **c**) em baixas temperaturas ou, até mesmo, em temperatura ambiente. Para se conseguir reter as fases de interesse (**t** e **c**) na solução sólida de zircônia é preciso que dois aspectos sejam respeitados: a manutenção da coordenação do Zr4+ nessas fases, isto é, é preciso que o íon Zr4+ esteja coordenado a oito íons de oxigênio; e a diferença percentual entre os raios iônicos do íon Zr4+ e do íon metálico do dopante não pode ser superior a 40 % (FÁBREGAS *et al.*, 2008; FÁBREGAS *et al.*, 2008 (A)).

Enquanto a fase cúbica é facilmente obtida por dopagem, a fase tetragonal da zircônia dopada só é obtida após sinterização rápida e pelo uso de pós ultrafinos. Além do que, a retenção dessas formas metaestáveis em temperatura ambiente impede, ou pelo menos dificulta, o surgimento da fase monoclínica (FÁBREGAS *et al.*, 2008; FÁBREGAS *et al.*, 2008 (A)).

Há três fases tetragonais possíveis denominadas **t**, **t'** e **t''**. A fase **t** é a forma estável, menos solúvel, e que exibe razão entre os parâmetros de rede *c* e *a* (*c/a*) maior que um. A forma **t'** é mais solúvel que a forma **t**, entretanto, quando ela se estabiliza se decompõe em **m** e **c**, em outras palavras é uma forma metaestável e a razão entre os parâmetros *c* e *a* (*c/a*) também é maior que um. Nas duas formas (**t** e **t'**) o parâmetro *c* é maior que o parâmetro *a*, todavia essa diferença não ultrapassa 1,5%. A forma **t''**, metaestável, é a mais solúvel, contudo, a razão entre *c* e *a* (*c/a*) é igual a um, diferenciando-se da fase cúbica tipo fluorita por um pequeno deslocamento dos O2- no eixo *c* (ABDALA *et al.*, 2009; ABDALA *et al.*, 2010; LAMAS *et al.*, 2005; FÁBREGAS *et al.*, 2008; FÁBREGAS *et al.*, 2008 (A); FÁBREGAS *et al.*, 2006; LASCALEA, 2004; FÁBREGAS, 2008).

A retenção das formas metaestáveis nos materiais a base de zircônia é fortemente influenciada pelo tamanho de grão. Essas formas podem ocorrer tanto na forma de pó como na forma de pastilha. Na forma de pó, o grão está na faixa de dezenas de nanometros, enquanto na forma de pastilha, o tamanho do grão vai de 200 nm à escala submicrométrica (LAMAS *et al.*, 2006).

A solução sólida de zircônia-ítria (ZrO2-Y2O3) se destaca entre os materiais a base de zircônia por ser usada na confecção do eletrólito de *SOFC*. Ela apresenta uma diferença percentual entre seus raios iônicos de 21%, que proporciona a retenção da fase tetragonal, da mistura de fase tetragonal e cúbica, e a retenção da fase cúbica em baixas, intermediárias e altas concentrações em %mol de Y2O3, respectivamente, e isso tudo a altas temperaturas. Em baixas temperaturas, ocorre à retenção da fase monoclínica, a mistura de fases monoclínica e cúbica, e a retenção da fase cúbica em baixas, intermediárias e altas concentrações em %mol de Y2O3, respectivamente (fig. 3.5).

[1] Universidade Federal de Mato Grosso (UFMT), Cuiabá - MT, gabrielmagalhaesesilva@gmail.com
[2] Universidade Federal de Mato Grosso (UFMT), Cuiabá - MT, rjprado@fisica.ufmt.br

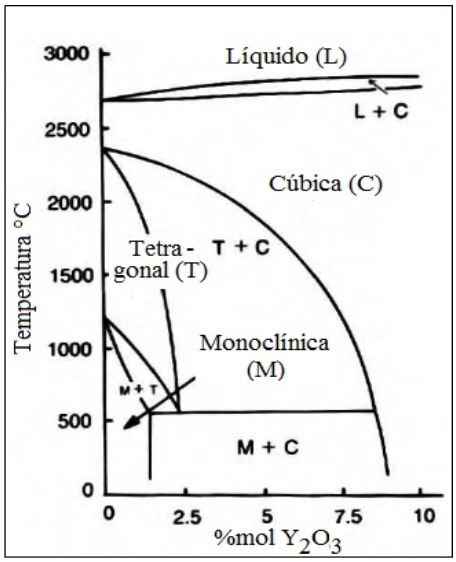

Figura 3.5- Diagrama de fases do sistema ZrO2-Y2O3.

Uma característica da ítria que a torna um dopante de interesse é a sua extensa solubilidade na zircônia tetragonal. Além disso, o dopante ítria ao ser introduzido na rede da zircônia induz a mobilidade do oxigênio, proporcionando uma redução na expansão e na contração da rede da zircônia dopada com a flutuação de temperatura. Essa mobilidade é ocasionada pela substituição do íon Zr4+ pelo cátion aliovalente e logicamente de menor valência Y3+ que por sua vez gera vacâncias na sub-rede dos íons de oxigênio.

Outra influência do dopante ítria na zircônia dopada é a redução da temperatura de sinterização, o que leva à obtenção de tamanho de grão menor e, consequentemente, a um aperfeiçoamento das propriedades elétricas e mecânicas da zircônia dopada com ítria.

Sabe-se que a zircônia-ítria é *TZP* para concentrações inferiores a 3 %mol de Y2O3, *PSZ* para a faixa de concentração entre 3 e 6 %mol de Y2O3, aproximadamente, e *FSZ* para concentrações superiores a 6 %mol de Y2O3. Esses limites são, todavia, dependentes da temperatura.

1. CONCLUSÕES

Os materiais a base de zircônia apresentam uma estrutura cristalográfica associada a estrutura fluorita com retenção das fases tetragonal e cúbica em alta temperatura no caso da zircônia pura ou em baixas temperaturas no caso das zircônias dopadas, em que a maior concentração de dopantes privilegia o surgimento da fase cúbica. A natureza cristalográfica dos materiais a base de zircônia exerce forte influência sobre suas propriedades e consequentemente sobre as aplicações tecnológicas. No caso da SOFC, as fases tetragonal e cúbica são de interesse por proporcionarem ao material uma alta condução iônica.

1. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDALA, P.M. *et al*. Metastable Phase Diagram of Nanocrystalline ZrO2- Sc2O3 Solid Solutions. **J. Physical Chemistry C.** V. 113, p. 18661-18666. 2009.

ABDALA, P.M. *et al*. Crystallite size-depend phases in nanocrystalline ZrO2- Sc2O3. **Physical Chemistry Chemical Physics.** V. 12, p. 2822-2829. 2010 (B).

ABDALA, P.M. *et al*. Retention at room temperature of the tetragonal t''-form in Sc2O3-doped ZrO2

[1] Universidade Federal de Mato Grosso (UFMT), Cuiabá - MT, gabrielmagalhaesesilva@gmail.com
[2] Universidade Federal de Mato Grosso (UFMT), Cuiabá - MT, rjprado@fisica.ufmt.br

nanopowders. **Journal of Alloys and Compounds.** V. 495, p. 561-564. 2010.

FÁBREGAS, I.O. *et al*. Local structure of the metal-oxygen bond in compositionally homogeneus, nanocrystalline zircônia-ceria solid solutions synthesized by a gel-combustion process. **Journal of Physics: Condensed Matter.** V. 18, p. 7863-7881. 2006.

FÁBREGAS, I.O. *et al*. Synchrotron X-ray and extended X-ray absorption fine structure spectroscopy studies on nanocrystalline ZrO2-CaO solid solutions. **Journal of Applied Crystallography.** V. 41, p. 680-689. 2008.

FÁBREGAS, I.O. *et al*. Crystal structure and local order of nanocrystalline zirconia-based solid solution. **Powder Diffr. Suppl.** V. 23, n. 2, p. 546-555. 2008 (A).

LAMAS, D. G. *et al*. Synchrotron X-ray diffraction study of tetragonal-cubic phase boundary of nanocrystalline ZrO2-CeO2 synthesized by gel-combustion process. **Journal of Applied Crystallography.** V. 38, p. 867-873. 2005.

LAMAS, D. G. *et al*. Crystal structure of pure ZrO2 nanopowders. **Scripta Materialia.** V. 55, p. 553-556. 2006.

MORALES, Juan Carlos Ruiz *et al*. **Pilas de Combustible de Óxidos Sólidos (SOFC).** Gran Canaria: Centro de la Cult

PALAVRAS-CHAVE: Cristalografia, Estrutura Fluorita, SOFC, Zircônia-Ítria, Zircônia Pura

[1] Universidade Federal de Mato Grosso (UFMT), Cuiabá - MT, gabrielmagalhaesesilva@gmail.com
[2] Universidade Federal de Mato Grosso (UFMT), Cuiabá - MT, rjprado@fisica.ufmt.br