

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL

PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, INOVAÇÃO E  
DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO

COORDENADORIA DE PESQUISA E  
PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU*

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS

Relaxação exotérmica e recristalização  
endotérmica do tungstato de zircônio amorfo

Gustavo Roberto Ramos

Caxias do Sul  
2011

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Universidade de Caxias do Sul  
UCS - BICE - Processamento Técnico

R175r Ramos, Gustavo Roberto, 1984-  
Relaxação exotérmica e recristalização endotérmica do  
tungstato de zircônio amorfo / Gustavo Roberto Ramos. - 2011.  
92 f. : il. ; 30 cm.

Apresenta bibliografia.  
Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul,  
Programa de Pós-Graduação em Materiais, 2011.  
Orientação: Prof. Dr. Cláudio Antônio Perottoni

1. Tungstato de zircônio. 2. Expansão térmica negativa. 3.

CDU: 661.883.1

Índice para o catálogo sistemático:

1. Tungstato de zircônio	661.883.1
2. Expansão térmica negativa	666.3.018.47
3. Recristalização	66.065.53
4. Difração	535.42
5. Termoquímica	544.43

Catálogo na fonte elaborada pela bibliotecária  
Cleoni Cristina G. Machado - CRB 10/1355

Gustavo Roberto Ramos

# Relaxação exotérmica e recristalização endotérmica do tungstato de zircônio amorfo

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Cláudio Antônio Perrottoni.

Caxias do Sul

2011

# "Relaxação exotérmica e recristalização endotérmica do tungstato de zircônio amorfo"

**Gustavo Roberto Ramos**

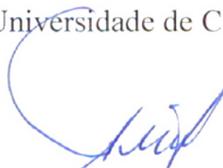
Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Área de Concentração: Processamento e Simulação de Materiais.

Caxias do Sul, 08 de agosto de 2011.

Banca Examinadora:



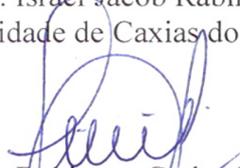
Prof. Dr. Cláudio Antônio Perottoni (orientador)  
Universidade de Caxias do Sul



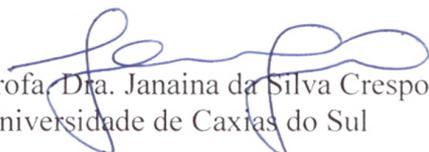
Prof. Dr. Altair Sória Pereira  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul



Prof. Dr. Israel Jacob Rabin Baumvol  
Universidade de Caxias do Sul



Prof. Dr. Rebinson Carlos Dudley Cruz  
Universidade de Caxias do Sul



Profa. Dra. Janaina da Silva Crespo  
Universidade de Caxias do Sul

# Agradecimentos

Agradeço primeiramente ao Prof. Cláudio, não apenas pela orientação, mas também por seu entusiasmo e pela disposição e precisão com que responde aos meus questionamentos. Agradeço também aos colegas do Laboratório de Física, em especial ao Renan, ao Pedro, ao Rodrigo, ao Alessandro, ao Sérgio, à Camila, à Fernanda, à Kátia e à Maira, pela amizade e ajuda; à Camila e à Jadna, pelas amostras de tungstato de zircônio amorfo; à Prof.<sup>a</sup> Janete, pela confecção das panelas de ouro utilizadas nas medidas de DSC; ao Dr. Jürgen Blumm, da Netzsch Gerätebau GmbH, pela medida de STA; à Cíntia e ao Israel, do Laboratório de Difração de Raios X, pela ajuda com a utilização do difratômetro; ao Cesar, por sua ajuda na compra da válvula reguladora de pressão do DSC; ao Prof. Martinotto, por sua ajuda na utilização de diversos *softwares*.

Gostaria de agradecer também à minha família, pelos momentos de alegria, e em especial, à minha mãe—a pessoa com o coração mais generoso que eu conheço. Por fim, meu eterno agradecimento à Jalma, por seu amor, sua alegria e sua sabedoria.

# Resumo

O tungstato de zircônio ( $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ ) é um material cerâmico que exibe diversos comportamentos não-usuais, sendo a expansão térmica negativa das fases cristalinas  $\alpha$ -,  $\beta$ - e  $\gamma$ - $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  o mais conhecido. A fase amorfa (a- $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ ), obtida por meio da aplicação de pressão sobre a fase  $\alpha$ - $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ , também apresenta um comportamento anômalo. De fato, resultados de difração de raios X *ex situ* e análise térmica diferencial indicaram que a recristalização do a- $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  é endotérmica ( $\Delta h_{rec} \approx +3$  kJ/mol), contrariamente ao esperado para uma recristalização. No entanto, essa conclusão não obteve suporte em resultados posteriores obtidos por *drop calorimetry*, de acordo com os quais a entalpia de formação da fase  $\alpha$ - $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  a partir da fase amorfa, a temperatura ambiente, é negativa ( $\Delta h_{a \rightarrow \alpha}^{298} = -62,9$  kJ/mol). Considerando a controvérsia acerca da natureza endotérmica da recristalização, além da não-observação da relaxação estrutural da fase amorfa na medida de análise térmica diferencial, os objetivos deste trabalho foram: (a) obter evidências da relaxação estrutural da fase amorfa e identificar claramente o caráter endotérmico da recristalização, por meio de medidas de calorimetria exploratória diferencial obtidas em conjunto com medidas de difração de raios X *ex situ*; e (b) determinar, utilizando medidas de difração de raios X síncrotron em alta temperatura, a fase em que o a- $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  recristaliza. Os resultados mostram que a recristalização do a- $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  se dá na fase  $\beta$ - $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ , a qual, após resfriamento, é convertida na fase  $\alpha$ - $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ . Foi mostrado também que a recristalização é precedida por uma relaxação exotérmica ( $\Delta h_{rel} \approx -15,7$  kJ/mol), a qual foi pela primeira vez observada em medidas de DSC, e seguida de um *annealing* de defeitos exotérmico na fase  $\beta$ - $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  recém recristalizada. A entalpia líquida da recristalização do a- $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  foi estimada em  $\Delta h_{rec} \approx +1,8$  kJ/mol, em razoável concordância com os resultados anteriores de análise térmica diferencial. A controvérsia em relação

à natureza da recristalização de acordo com os resultados de análise térmica diferencial e *drop calorimetry* mostrou-se apenas aparente. No entanto, a diferença entre o valor encontrado pela técnica de *drop calorimetry* ( $-62,9$  kJ/mol) e o valor estimado neste trabalho ( $-16$  kJ/mol) para  $\Delta h_{\alpha \rightarrow \beta}^{298}$ , que pode ser devida à liberação de voláteis ou a condições diferentes de processamento do a-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (incluindo a pressão e a tensão deformativa na amostra durante a amorfização), deve ser explorada futuramente. Uma análise cinética do fenômeno de relaxação sugere que as ligações W-O com o oxigênio terminal são caracterizadas por um espectro contínuo de energias de ligação. A entropia configuracional residual do a-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (não-relaxado) a 0 K foi estimada em  $88 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , ou  $8 \text{ J/K}$  por mol de átomos.

# Abstract

Zirconium tungstate ( $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ ) is a ceramic material that exhibits many unusual behavior, such as the well-known negative thermal expansion of the crystalline phases  $\alpha$ -,  $\beta$ - and  $\gamma$ - $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ . The amorphous phase ( $\text{a-ZrW}_2\text{O}_8$ ), obtained by pressing  $\alpha$ - $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ , also presents anomalous behaviour. In fact, *ex situ* x-ray diffraction and differential thermal analysis measurements have indicated that  $\text{a-ZrW}_2\text{O}_8$  recrystallization is endothermic ( $\Delta h_{rec} \approx +3$  kJ/mol), in a way that is contrary to what is expected for a recrystallization. However, this conclusion was not supported by posterior results obtained by drop calorimetry, according to which the formation enthalpy for  $\alpha$ - $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  from the amorphous phase, at room temperature, is negative ( $\Delta h_{a \rightarrow \alpha}^{298} = -62,9$  kJ/mol). Considering the controversy on the endothermic nature of recrystallization, besides the non-observation of  $\text{a-ZrW}_2\text{O}_8$  structural relaxation in the differential thermal analysis measurement, the objectives of this work were: (a) to obtain evidences of  $\text{a-ZrW}_2\text{O}_8$  structural relaxation and clearly identify the endothermic nature of  $\text{a-ZrW}_2\text{O}_8$  recrystallization, by means of differential scanning calorimetry and *ex situ* x-ray diffraction measurements; and (b) to determine, by means of high temperature synchrotron x-ray diffraction measurements, the phase into which  $\text{a-ZrW}_2\text{O}_8$  recrystallizes. The results show that  $\text{a-ZrW}_2\text{O}_8$  recrystallization yields  $\beta$ - $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ , which, after cooling, converts to  $\alpha$ - $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ . It was also shown that the recrystallization is preceded by an exothermic relaxation ( $\Delta h_{rel} \approx -15,7$  kJ/mol), which was for the first time assessed by DSC measurements, and is followed by an exothermic annealing of defects in the newly recrystallized  $\beta$ - $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  phase. The net enthalpy of recrystallization of  $\text{a-ZrW}_2\text{O}_8$  was estimated as  $\Delta h_{rec} \approx +1,8$  kJ/mol, in reasonable agreement with previous results from differential thermal analysis. The controversy on the nature of recrystallization according to differential thermal analysis

and drop calorimetry results was shown to be only apparent. However, the difference between the value found by drop calorimetry technique ( $-62,9$  kJ/mol) and that estimated in this work ( $-16$  kJ/mol) for  $\Delta h_{a \rightarrow \alpha}^{298}$ , which may be due to the release of volatile products or different processing conditions of a-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (including pressure and deviatoric stress on the sample in the high pressure chamber) should be further explored. A kinetic analysis of the structural relaxation phenomenon suggests that W-O bonds are characterized by a continuous spectrum of bond energies. The residual configurational entropy of non-relaxed a-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> at 0 K was estimated as  $88$  J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>, or  $8$  J gat<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>.

# Sumário

<b>Lista de Figuras</b>	<b>xi</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>xii</b>
<b>Lista de Siglas</b>	<b>xiii</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Revisão bibliográfica</b>	<b>5</b>
2.1 A descoberta do tungstato de zircônio . . . . .	5
2.2 Expansão térmica negativa . . . . .	6
2.3 Amorfização induzida por altas pressões . . . . .	15
2.4 Recristalização . . . . .	19
<b>3 Materiais e métodos</b>	<b>24</b>
3.1 Obtenção das amostras . . . . .	24
3.2 Difração de raios X . . . . .	25
3.2.1 Aspectos gerais . . . . .	25
3.2.2 Tamanho de domínio coerente e deformação médios . . . . .	30
3.2.3 Condições experimentais detalhadas . . . . .	33
3.3 Calorimetria exploratória diferencial . . . . .	34

---

3.3.1	Aspectos gerais . . . . .	34
3.3.2	Cinética de uma reação . . . . .	38
3.3.3	Condições experimentais detalhadas . . . . .	40
3.4	Análise térmica simultânea . . . . .	41
3.4.1	Aspectos gerais . . . . .	41
3.4.2	Condições experimentais detalhadas . . . . .	41
3.5	Expressões analíticas para o calor específico . . . . .	42
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussões</b>	<b>43</b>
4.1	Estudo <i>in situ</i> da recristalização do $\alpha$ -ZrW <sub>2</sub> O <sub>8</sub> . . . . .	43
4.2	Estudo da relaxação estrutural do $\alpha$ -ZrW <sub>2</sub> O <sub>8</sub> . . . . .	44
4.3	Estudo <i>ex situ</i> da recristalização do $\alpha$ -ZrW <sub>2</sub> O <sub>8</sub> . . . . .	49
4.4	Comparação com medidas de <i>drop calorimetry</i> . . . . .	59
4.5	Entropia molar residual do $\alpha$ -ZrW <sub>2</sub> O <sub>8</sub> a 0 K . . . . .	63
<b>5</b>	<b>Conclusões</b>	<b>65</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>67</b>

# Lista de Figuras

1.1	Número de publicações, até julho de 2011, que tratam do tungstato de zircônio ao longo dos últimos anos. Os dados foram retirados da <i>web of science</i> , procurando pelos termos “zirconium tungstate” ou “ $ZrW_2O_8$ ” no título, no resumo ou nas palavras-chave das publicações. . . . .	2
2.1	Parâmetro de rede em função da temperatura para o tungstato de zircônio, calculado a partir de medidas de difração de nêutrons. Adaptado da referência 11. . . . .	7
2.2	Representação esquemática da estrutura cristalina da fase $\alpha$ - $ZrW_2O_8$ . Os octaedros de $ZrO_6$ (claros) ocupam os sítios de uma estrutura cúbica de face centrada; um deles está omitido para facilitar a visualização. Cada um dos tetraedros de $WO_4$ (escuros) possui um oxigênio não-ligado, denominado oxigênio terminal. Os dois tetraedros cristalograficamente distintos têm o seu oxigênio terminal marcado como O3 e O4. Adaptado da referência 8. . . . .	9
2.3	Energia potencial de um íon em um material iônico, em função da distância a um íon com carga oposta. Adaptado da referência 25. . . . .	10
2.4	Parâmetro de rede do tungstato de zircônio em função da temperatura. A curva sólida é um ajuste feito por Ernst <i>et al.</i> . Adaptado da referência 29. . . . .	12

- 2.5  $c_p/T$  para o tungstato de zircônio, juntamente com a curva para o  $\text{WO}_3$ , para comparação—a multiplicação por 3 é feita para que a comparação seja significativa, uma vez que o  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  tem três átomos metálicos. Adaptado da referência 8. . . . . 13
- 2.6  $c_p$  do tungstato de zircônio medido por diversos autores. As medidas são relativas a: Ramirez e Kowach (8) (quadrados), Mittal e Chaplot (30, 31) (linha pontilhada), Yamamura *et al.* (32) (linha tracejada), Yamamura *et al.* (33) (linha sólida), Stevens *et al.* (34) (círculos). Adaptado da referência 34. . . . . 14
- 2.7 Excesso em  $c_p$  do  $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ :  $c_{p,\text{ZrW}_2\text{O}_8} - c_{p,\text{ZrO}_2} - 2c_{p,\text{WO}_3}$ . Adaptado da referência 34. . . . . 14
- 2.8 Padrões de difração de raios X, em condições ambiente, (A) de uma amostra de  $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ , em que se observa o caráter cristalino da amostra; e (B) de uma amostra idêntica, após ser submetida a 7,5 GPa de pressão, em que se observa a natureza amorfa da amostra, indicando a amorfização induzida por pressão. Adaptado da referência 7. . . . . 17
- 2.9 Mecanismos propostos para a AIP. Adaptado da referência 21. . . . . 18
- 2.10 Resultado de DTA mostrando o pico da recristalização endotérmica do  $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$  acima de 900 K. Os pontos A e B representam as temperaturas máximas dos tratamentos térmicos após os quais foram obtidas medidas de difração de raios X a temperatura ambiente, apresentadas na Fig. 2.11. Adaptado da referência 10. . . . . 20
- 2.11 Padrões de DRX obtidos a temperatura ambiente para uma amostra de  $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$  e depois de aquecida até 895 (ponto A na Fig. 2.10) e até 925 K (ponto B na Fig. 2.10). Adaptado da referência 10. . . . . 21
- 2.12 Dimensão linear relativa, a temperatura ambiente, em função da temperatura máxima de tratamento térmico de uma amostra de tungstato de zircônio inicialmente amorfa. Adaptado da referência 6. . . . . 23

- 
- 3.1 Representação esquemática de um tubo de raios X similar ao utilizado no difratômetro XRD 6000, da Shimadzu. Adaptado da referência 42. . . . . 26
- 3.2 Representação esquemática das radiações contínua e característica para um alvo de Cu. A curva suave constitui a radiação contínua, enquanto os picos relativamente estreitos formam a radiação característica. Adaptado da referência 42. . . . . 26
- 3.3 Representação esquemática da ejeção de um elétron de caroço de um átomo do alvo pela colisão de um elétron vindo do filamento de tungstênio do tubo de raios X. Após a ejeção, um elétron de um nível mais energético preenche a lacuna. A diferença de energia dos estados eletrônicos é liberada na forma de radiação eletromagnética. . . . . 27
- 3.4 Condição de máximo de difração. Retirado da referência 43. . . . . 28
- 3.5 Representação esquemática do difratômetro com geometria tipo Bragg-Brentano. A radiação gerada no tubo T incide sobre a amostra com um ângulo de incidência  $\theta$ , é espalhada por esta com um ângulo de espalhamento  $2\theta$  (medido a partir da radiação incidente) e então detectada em D. Adaptado da referência 42. . . . . 29
- 3.6 Difratogramas típicos para um sólido cristalino e para um sólido amorfo. Adaptado da referência 42. . . . . 29
- 3.7 Perfil de difração para um material cristalino (a) livre de tensões; (b) com tensão uniforme; (c) com tensão não-uniforme, ou microtensão. Adaptado da referência 42. . . . . 31
- 3.8 Representação esquemática da convolução descrita pela Eq. 3.6. O perfil  $f(y)$  representa a contribuição da amostra e é o perfil que seria medido caso a contribuição instrumental fosse nula. O perfil  $g(z)$  representa a contribuição instrumental. O perfil  $h(x)$  é o perfil medido, e contém as contribuições instrumentais e da amostra. Retirado da referência 43. . . . . 32

---

3.9	Representação esquemática da cela do DSC Q2000. Adaptado da referência 47. . . . .	35
3.10	Circuito elétrico equivalente do DSC. Adaptado da referência 47. . . . .	36
3.11	Temperatura em função do tempo para uma medida de DSC convencional (linha sólida) e para uma medida de MDSC (linha traço-ponto). Adaptado da referência 48. . . . .	37
3.12	Fluxo de calor e derivada da temperatura para uma medida de MDSC com uma amostra de PET. Adaptado da referência 48. . . . .	38
3.13	Medida de MDSC com uma amostra de PET. Decomposição do fluxo de calor médio (linha sólida) nas componentes reversível (linha traço-ponto) e não-reversível (linha tracejada). $T_g$ : temperatura de transição vítrea. Adaptado da referência 48. . . . .	39
4.1	Medidas de DRX síncrotron <i>in situ</i> de uma amostra de $ZrW_2O_8$ , inicialmente amorfa, em diferentes temperaturas. O padrão de difração a 350 K foi obtido após o resfriamento da amostra recém recristalizada. Os asteriscos marcam alguns picos de Bragg do $WO_3$ . . . . .	45
4.2	Medida de DSC com uma amostra de $\alpha$ - $ZrW_2O_8$ ( $\beta = 10$ K/min, $m = 24,69$ mg). . . . .	46

- 4.3 Medidas de DSC e MDSC com o  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Na medida de DSC ( $\beta = 10$  K/min,  $m = 20,58$  mg), a curva apresentada foi obtida subtraindo, do sinal original, a linha de base obtida a partir do ajuste de um polinômio de grau 11 à parte inicial dos segmentos de aquecimento mais a linha de base depois da recristalização. A área em cinza, cujo limite superior foi obtido a partir do ajuste de um polinômio de grau 15 ao sinal de relaxação, representa a entalpia de relaxação do  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Os *spikes* no fim de cada estágio de aquecimento são sinais transientes devido à estabilização térmica do equipamento. Na medida de MDSC ( $\beta = 3$  K/min,  $m = 29,98$  mg), o sinal não-reversível da segunda varredura foi subtraído da primeira, que foi então multiplicado por 10/3 para dar conta das diferentes taxas de aquecimento nos experimentos de DSC e MDSC. . . . . 48
- 4.4 Análise cinética da relaxação do  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Os dados experimentais foram calculados para  $n = 0,89$ , o valor que foi encontrado a partir de regressão linear múltipla. Caso o modelo de Borchardt e Daniels fosse adequado, os dados experimentais resultariam em uma reta. O insucesso do ajuste sugere que as ligações W-O são caracterizadas por um espectro contínuo de energias de ligação. . . . . 50
- 4.5 Padrões de DRX, a temperatura ambiente, do  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, e após tratamentos térmicos a 870 K (ponto a na medida de DSC apresentada no detalhe), 902 K (ponto b), 909 K (ponto c) e 928 K (ponto d). . . . . 51
- 4.6 Medida de STA com o  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. . . . . 52
- 4.7 Ajuste do padrão de difração, obtido a temperatura ambiente, com uma amostra de  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. A medida foi utilizada para a determinação da contribuição instrumental,  $g(z)$ , para o alargamento dos picos de Bragg. 54
- 4.8 Ajuste do padrão de difração, obtido a temperatura ambiente, após a amostra ser aquecida até 902 K (ponto b na Fig. 4.3). . . . . 55

- 
- 4.9 Ajuste do padrão de difração, obtido a temperatura ambiente, após a amostra ser aquecida até 909 K (ponto c na Fig. 4.3). . . . . 56
- 4.10 Ajuste do padrão de difração, obtido a temperatura ambiente, após a amostra ser aquecida até 928 K (ponto d na Fig. 4.3). . . . . 57
- 4.11 Deformação média e tamanho médio de cristalito ponderado pelo volume, a temperatura ambiente, em função da temperatura de tratamento térmico, relacionados aos pontos b, c e d na Fig. 4.3. As curvas tracejadas servem apenas de guia para os olhos. . . . . 58
- 4.12  $c_p$  do a-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> e do  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, obtidos a partir do sinal reversível das medidas de calorimetria exploratória diferencial modulada. A média foi calculada a partir dos resultados de cinco medições. A incerteza expandida ( $\Delta c_p$ ) representada no gráfico corresponde ao desvio padrão da média, multiplicado por um fator de abrangência correspondente ao fator  $t$  de *Student* com um nível de confiança de 90%. O pico na medida da fase  $\alpha$  corresponde à transição  $\alpha \rightarrow \beta$ . . . . . 60
- 4.13 Estimativa do excesso em  $c_p$  do  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> em relação ao a-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, por meio do ajuste aos dados calculados por Stevens *et al.* (34). O ajuste foi obtido por meio de uma soma de funções de Debye e de Einstein. . . 61

# Lista de Tabelas

2.1	Fases do tungstato de zircônio. . . . .	7
2.2	Classificação usual dos materiais cerâmicos quanto à expansão térmica. (11) . . . . .	8

# Lista de Siglas

AIP	Amorfização induzida por altas pressões
DRX	Difração de raios X
DS	Fenda de divergência <i>Divergence slit</i>
DSC	Calorimetria exploratória diferencial <i>Differential scanning calorimetry</i>
DSC	Calorímetro exploratório diferencial <i>Differential scanning calorimeter</i>
DTA	Análise térmica diferencial <i>Differential thermal analysis</i>
ETN	Expansão térmica negativa
EXAFS	<i>Extended x-ray absorption fine structure</i>
LAPMA	Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados
LDRX	Laboratório de Difração de Raios X
LMCER	Laboratório de Materiais Cerâmicos
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
MDSC	Calorimetria exploratória diferencial modulada <i>Modulated differential scanning calorimetry</i>
MDSC	Calorímetro exploratório diferencial modulado <i>Modulated differential scanning calorimeter</i>
MUR	Modo de unidade rígida
RS	Fenda de recepção <i>Receiving slit</i>
SS	Fenda de espalhamento

*Scattering slit*

STA Análise térmica simultânea

*Simultaneous thermal analysis*

TG Termogravimetria

UCS Universidade de Caxias do Sul

UFRGS Universidade Federal do Rio Grande do Sul

XAFS *X-ray absorption fine structure*

XANES *X-ray absorption near edge structure*

XPS Espectroscopia de fotoelétrons por raios X

*X-ray photoelectron spectroscopy*

# Capítulo 1

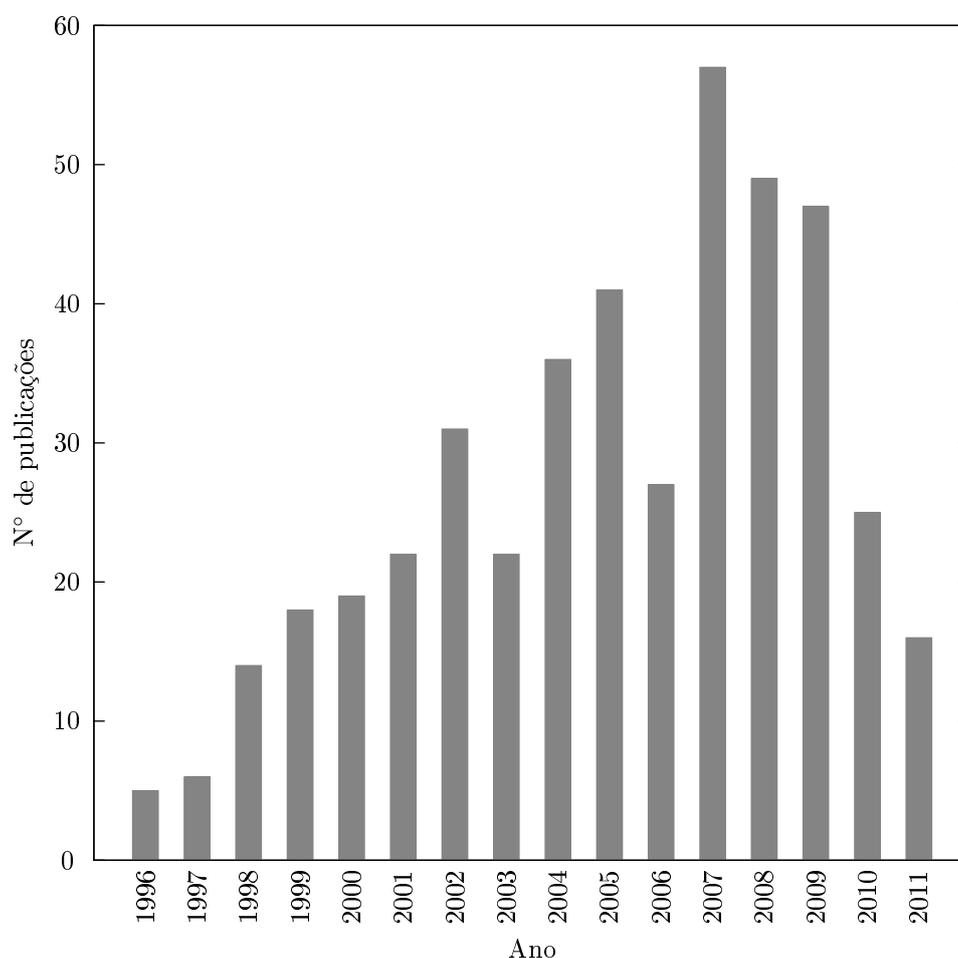
## Introdução

O relato mais antigo do tungstato de zircônio ( $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ ) encontrado na literatura data do ano de 1959 e se deve a Graham *et al.* (1), que descobriram o composto acidentalmente. Menos de uma década depois, Martinek e Hummel (2) descobriram que o tungstato de zircônio possui expansão térmica negativa, ou seja, o material contrai ao ser aquecido, o que representa um comportamento oposto ao apresentado pela imensa maioria dos materiais. Foi somente há cerca de quinze anos, entretanto, que descobriu-se que, além de negativa, a expansão térmica do tungstato de zircônio é isotrópica, intensa e se estende sobre um amplo intervalo de temperatura (3). Desde então, o  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  tem atraído grande interesse da comunidade científica, tanto em relação aos aspectos básicos da ciência, quanto sob o ponto de vista de aplicações tecnológicas.

Embora a aplicação do  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  na síntese de compósitos com expansão térmica sintonizável seja dificultada pela transição de fase e amorfização que o material sofre com o aumento de pressão (conforme discutido a seguir), existem estudos acadêmicos e patentes que tratam da aplicação desse composto (4–6). As aplicações incluem a utilização do tungstato de zircônio em cabeçotes de gravação de discos rígidos de computadores, com a finalidade de reduzir a protusão térmica que usualmente ocorre com o aquecimento (4), e o uso como um dos constituintes do cilindro interno do atuador da pinça de freio de automóveis, observando-se um aumento na vida do componente como decorrência de sua expansão térmica negativa (5). Talvez o compósito mais interessante com o tungstato de zircônio seja aquele formado pelas suas fases cristalina e

amorfa (que possui expansão térmica positiva), permitindo uma sintonia do coeficiente de expansão térmica por meio do controle da recristalização parcial da fase amorfa (6).

O interesse no tungstato de zircônio torna-se evidente ao observar-se que, embora o número de publicações a respeito do material seja relativamente restrito (Fig. 1.1), seis dos artigos foram publicados nas revistas *Science* ou *Nature*, que são de interesse geral.



**Figura 1.1:** Número de publicações, até julho de 2011, que tratam do tungstato de zircônio ao longo dos últimos anos. Os dados foram retirados da *web of science*, procurando pelos termos “zirconium tungstate” ou “ $ZrW_2O_8$ ” no título, no resumo ou nas palavras-chave das publicações.

Além da expansão térmica negativa, o tungstato de zircônio apresenta outros fenômenos interessantes, tais como: amorfização induzida por pressão (7), elevado calor específico em baixas temperaturas (8), relaxação estrutural da fase amorfa (6, 9) e recristalização endotérmica da fase amorfa com o aquecimento acima de 900 K (10).

Vários dos fenômenos listados acima ainda são controversos. Embora exista um consenso de que a expansão térmica negativa (ETN) no tungstato de zircônio seja causada por modos de vibração de baixa energia, que implicam no elevado calor específico em baixas temperaturas (8), há controvérsias acerca do mecanismo particular. Enquanto alguns autores acreditam que a ETN é causada por modos libracionais em que os poliedros de primeira coordenação permanecem rígidos (3, 11, 12), outros sustentam que esse fenômeno se deve ao movimento correlacionado de um tetraedro de  $\text{WO}_4$  e os três octaedros de  $\text{ZrO}_6$  mais próximos (13, 14). O mesmo ocorre com a amorfização induzida por altas pressões (AIP), para a qual existem três modelos distintos. O modelo original sustenta que a AIP se deve ao “congelamento” dos poliedros de primeira coordenação em um estado orientacionalmente desordenado (7). O segundo modelo trata a AIP como uma transição de fase cineticamente impedida (15), enquanto o terceiro modelo trata o fenômeno como uma decomposição cineticamente impedida (9, 16).

Com relação à recristalização do  $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ , o caráter endotérmico foi observado por meio de medidas de análise térmica diferencial e difração de raios X *ex situ* ( $\Delta h_{rec} \approx +3$  kJ/mol) (10), que, no entanto, não tornaram evidente o fenômeno de relaxação estrutural do  $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ , que consiste no aumento irreversível das dimensões de uma amostra com o aquecimento. Além disso, a natureza endotérmica da recristalização do tungstato de zircônio, inédita entre os materiais cerâmicos, foi contestada em um artigo recente, publicado por Varga *et al.* (17). Os resultados de Varga *et al.* (17) mostram que, a 298 K, a entalpia molar da fase cristalina é significativamente inferior à da fase amorfa ( $\Delta h_{\alpha \rightarrow a}^{298} = -62,9$  kJ/mol) e, portanto, sugerem que a recristalização do tungstato do  $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$  se daria com liberação de calor, em oposição aos resultados anteriores (10).

Considerando as limitações inerentes das medidas de análise térmica diferencial publicadas anteriormente (10) e a contradição acerca do caráter endotérmico ou exotérmico da recristalização, este trabalho tem por objetivo observar a relaxação estrutural da fase amorfa e identificar claramente o caráter endotérmico da recristalização, por meio de medidas de calorimetria exploratória diferencial obtidas em conjunto com medidas de difração de raios X *ex situ*. Será mostrado que, quando considerados em conjunto, os resultados deste trabalho são compatíveis com os resultados anteriores

(10, 17).

Além disso, apesar de o  $\alpha$ - $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  já ter sido objeto de vários estudos, nunca se realizou um estudo *in situ* da recristalização que tivesse por objetivo determinar em que fase o  $\alpha$ - $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  recristaliza. Será mostrado, por meio de análises de difração de raios X síncrotron *in situ* realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, em Campinas-SP, que a fase amorfa recristaliza na fase  $\beta$ - $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ , o que está de acordo com resultados de espectroscopia Raman *in situ* obtidos recentemente por Catafesta (18).

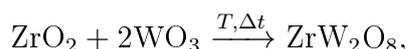
No próximo capítulo serão expostos os resultados de algumas publicações a respeito do tungstato de zircônio, relacionadas a esta dissertação. No capítulo seguinte serão descritas as técnicas utilizadas neste trabalho. No capítulo 4 serão apresentados os resultados do presente trabalho, juntamente com a sua discussão. As conclusões serão apresentadas no capítulo 5.

# Capítulo 2

## Revisão bibliográfica

### 2.1 A descoberta do tungstato de zircônio

O tungstato de zircônio ( $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ ) foi descoberto acidentalmente por Graham *et al.* (1), no ano de 1959. A descoberta ocorreu durante uma tentativa de estabilização da estrutura cristalina da zircônia ( $\text{ZrO}_2$ ) pela adição de trióxido de tungstênio ( $\text{WO}_3$ ), por meio de uma reação de estado sólido em alta temperatura, representada pela equação química abaixo:



em que  $\Delta t$  é o tempo necessário, a temperatura  $T$ , para que a reação se complete<sup>1</sup>. Do ponto de vista termodinâmico, o tungstato de zircônio só é estável entre 1380 e 1530 K (19). Portanto, se resfriado lentamente, o  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  se decompõe nos óxidos formadores,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{WO}_3$ , que são as fases estáveis a temperatura ambiente. No entanto, como observado por Graham *et al.* (1), o novo composto pode ser retido metaestavelmente a temperatura ambiente por meio de um resfriamento rápido. Uma vez formado, entretanto, a barreira cinética para a decomposição do tungstato de zircônio é elevada, ocorrendo somente em aproximadamente 1050 K (3). Além da descoberta do composto, Graham *et al.* determinaram, por meio de medidas de difração de raios X, que o tungstato de zircônio pertence à classe de simetria cúbica. Algumas

---

<sup>1</sup>Para as pequenas quantidades de  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{WO}_3$  envolvidas nos experimentos de Graham *et al.* (1), a reação de estado sólido conduzida a pressão ambiente está completa após 15 min a 1200 °C (1473 K).

das propriedades—muitas delas não-usuais—exibidas por esse material cerâmico serão descritas a seguir.

## 2.2 Expansão térmica negativa

Martinek e Hummel (2) publicaram, no ano de 1968, a descoberta da primeira propriedade anômala do tungstato de zircônio. Os pesquisadores realizaram medidas dilatométricas para determinar o coeficiente linear de expansão térmica, definido como

$$\alpha = \frac{1}{l} \left( \frac{\partial l}{\partial T} \right)_p, \quad (2.1)$$

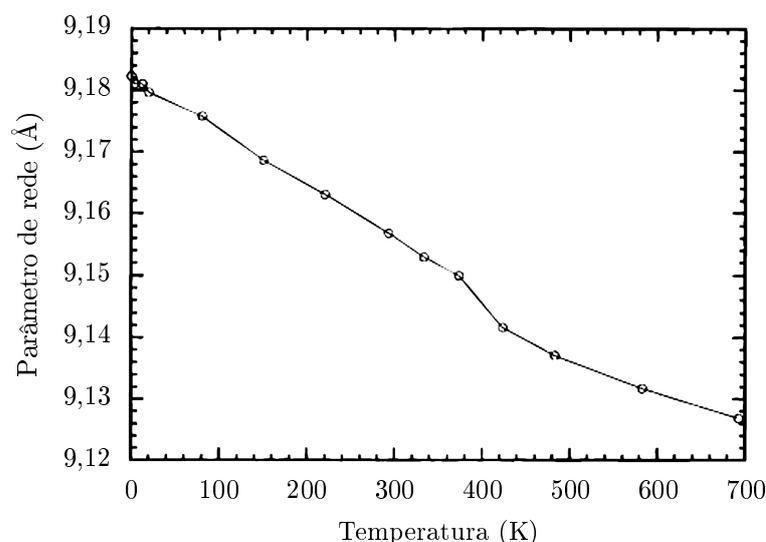
onde  $T$  é a temperatura,  $l$  é o comprimento de um corpo-de-prova e o índice  $p$  indica pressão constante. Os resultados mostram que  $\alpha$  é negativo para o tungstato de zircônio<sup>2</sup>, ou seja, o material contrai ao ser aquecido, o que representa um comportamento não-usual. Além disso, por se tratar de um composto cúbico, a expansão térmica negativa (ETN) do  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  é isotrópica. Por meio de medidas auxiliares de difração de raios X (DRX), uma mudança no comportamento da medida dilatométrica observada em torno de 200 °C (473 K) foi atribuída a uma transição de fase<sup>3</sup>.

Foi somente no ano de 1996 que Mary *et al.* (3) mostraram que a expansão térmica negativa no tungstato de zircônio tem elevada magnitude e se estende desde 0,3 a 1050 K, abrangendo toda a faixa de metaestabilidade do composto (Fig. 2.1). Portanto, além de negativa, a expansão térmica do tungstato de zircônio é isotrópica, elevada e se estende sobre um amplo intervalo de temperatura (3). Desde então, o  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  passou a despertar grande interesse da comunidade científica, tanto em relação aos aspectos básicos da ciência, quanto sob o ponto de vista de aplicações tecnológicas, tal como na síntese de compósitos com expansão térmica essencialmente nula (4, 6, 21).

---

<sup>2</sup>Em 1996, Mary *et al.* publicaram medidas mais precisas do coeficiente linear de expansão térmica do tungstato de zircônio. Esses resultados mostram, ao contrário do que sugerem as medidas de Martinek e Hummel, que o coeficiente de expansão térmica é negativo mesmo em temperaturas inferiores à ambiente.

<sup>3</sup>Em 1997, devido à descoberta, então recente, de uma terceira fase do composto ( $\gamma\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ ), a fase existente a temperatura ambiente passou a ser denominada  $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ , enquanto a fase de alta temperatura passou a chamar-se  $\beta\text{-ZrW}_2\text{O}_8$  (20).



**Figura 2.1:** Parâmetro de rede em função da temperatura para o tungstato de zircônio, calculado a partir de medidas de difração de nêutrons. Adaptado da referência 11.

A Tab. 2.1 apresenta a classe de simetria, o grupo espacial, o número de fórmulas por célula unitária ( $Z$ ) e o coeficiente de expansão térmica para as fases  $\alpha$  e  $\beta$ , bem como para as fases  $\gamma$ , hexagonal e amorfa, descritas a seguir. Considerando-se a classificação usual dos materiais cerâmicos quanto à expansão térmica (11), apresentada na Tab. 2.2, observa-se que  $\alpha = -8,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  representa uma elevada magnitude.

**Tabela 2.1:** Fases do tungstato de zircônio.

Fase	Simetria	Grupo Espacial	$Z$	$\alpha / \text{K}^{-1}$	Referência(s)
$\alpha$	cúbica	$P2_13$	4	$-8,7 \times 10^{-6}$ <sup>b</sup>	3, 22, 23
$\beta$	cúbica	$Pa\bar{3}$	4	$-4,9 \times 10^{-6}$ <sup>c</sup>	3, 23
$\gamma$	ortorrômbica	$P2_12_12_1$	12	$-1,0 \times 10^{-6}$ <sup>d</sup>	19, 23
—	hexagonal	$P\bar{6}2m$	1	Não há publicação	15
a	(amorfa)	—	—	$7,5 \times 10^{-6}$	6, 7

<sup>b</sup> Média de 20 a 430 K.

<sup>c</sup> Média de 430 a 950 K.

<sup>d</sup> Média de 20 a 300 K.

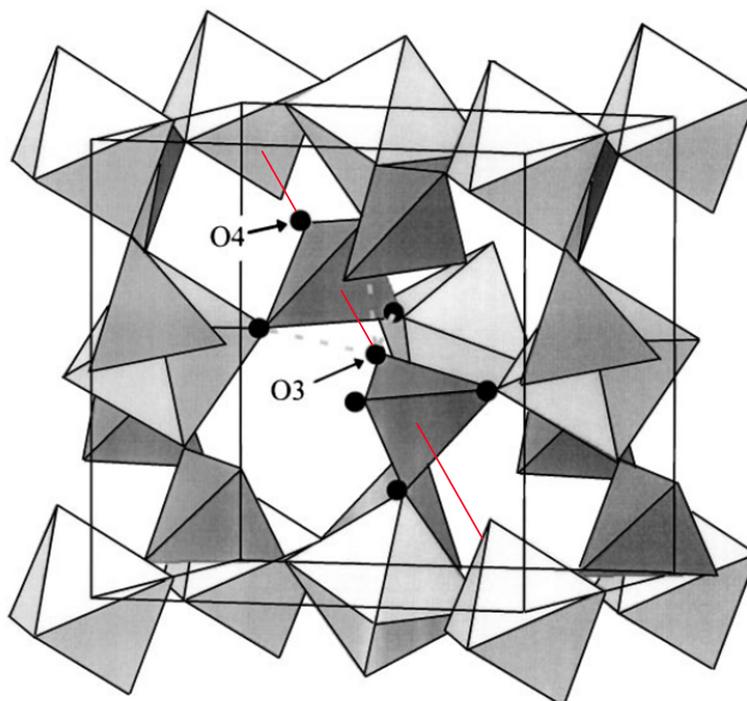
Em vez de apenas assinalar as posições atômicas na cela unitária, a estrutura de um material cristalino é mais frequentemente representada por meio de poliedros de primeira coordenação. Em cada poliedro existe um átomo que ocupa a posição central, enquanto os vértices são ocupados por seus primeiros vizinhos. No tungstato de zircônio, em particular, os átomos de zircônio e tungstênio ocupam as posições centrais,

**Tabela 2.2:** Classificação usual dos materiais cerâmicos quanto à expansão térmica. (11)

Classe	Limite inferior / $K^{-1}$	Limite superior / $K^{-1}$
Expansão térmica muito baixa	0	$2 \times 10^{-6}$
Expansão térmica baixa	$2 \times 10^{-6}$	$8 \times 10^{-6}$
Expansão térmica elevada	$8 \times 10^{-6}$	-

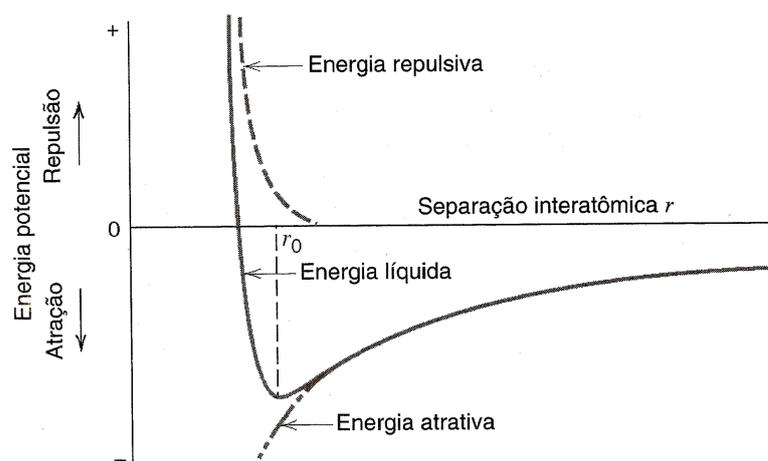
enquanto os átomos de oxigênio ocupam os vértices dos poliedros. Na fase  $\alpha$ - $ZrW_2O_8$ , a estrutura do material consiste em um arranjo tridimensional de octaedros de  $ZrO_6$  e tetraedros de  $WO_4$ , que compartilham os vértices (Fig. 2.2). Todos os vértices dos octaedros de  $ZrO_6$  estão conectados a um tetraedro. Em cada tetraedro de  $WO_4$ , entretanto, apenas três dos quatro vértices estão ligados a octaedros vizinhos. Em cada tetraedro existe, portanto, um oxigênio terminal (marcado como O3 e O4 na Fig. 2.2), assim denominado por estar ligado apenas ao átomo central do tetraedro, e que dá à estrutura do tungstato de zircônio um elevado grau de flexibilidade. Acredita-se também que o oxigênio terminal seja uma das principais causas do reduzido intervalo de temperatura no qual o tungstato de zircônio é termodinamicamente estável (11). Enquanto no  $\alpha$ - $ZrW_2O_8$  o par de tetraedros cristalograficamente distintos, que se encontra sobre a diagonal principal do cubo, aponta sempre na mesma direção (apresentada na Fig. 2.2), no  $\beta$ - $ZrW_2O_8$  1/2 dos pares aponta no sentido contrário. A transição  $\alpha \rightarrow \beta$  é do tipo ordem-desordem.

Com relação à expansão térmica negativa, antes de considerar o tungstato de zircônio é razoável começar pela pergunta: Por que a expansão térmica negativa é anômala, ou seja, por que, em geral, os materiais expandem ao serem aquecidos? Para simplificar o raciocínio, pode-se usar o exemplo de um material iônico, tal como o sal de cozinha ( $NaCl$ ), formado pelos íons  $Na^+$  e  $Cl^-$ . A Fig. 2.3 apresenta a curva de energia potencial para um íon do material—no caso do  $NaCl$ ,  $Na^+$  ou  $Cl^-$ —em função da distância a um íon de carga oposta. A energia potencial atrativa resulta da força eletrostática  $F_a$  e é dada por  $U_a = \int_{\infty}^r F_a dr$ , enquanto a energia potencial de repulsão  $U_r$  decorre da sobreposição de orbitais eletrônicos. A energia potencial líquida do íon é  $U = U_a + U_r$ . Caso a rede cristalina fosse estática, o íon estaria sempre na posição de equilíbrio  $r = r_0$ , onde não está sujeito a força. No entanto, o íon possui energia



**Figura 2.2:** Representação esquemática da estrutura cristalina da fase  $\alpha$ - $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ . Os octaedros de  $\text{ZrO}_6$  (claros) ocupam os sítios de uma estrutura cúbica de face centrada; um deles está omitido para facilitar a visualização. Cada um dos tetraedros de  $\text{WO}_4$  (escuros) possui um oxigênio não-ligado, denominado oxigênio terminal. Os dois tetraedros cristalograficamente distintos têm o seu oxigênio terminal marcado como O3 e O4. Adaptado da referência 8.

térmica (cinética) e, tão logo deixa a posição de equilíbrio, forças restauradoras (cujo sentido é dado pelo sinal de  $-dU/dr$  na Fig. 2.3) atuam e o átomo acaba por executar um movimento de vibração. Considerando a curva assimétrica de energia potencial da Fig. 2.3, percebe-se que a energia aumenta mais rapidamente para o *lado próximo* ( $r < r_0$ ) do que para o *lado distante* ( $r > r_0$ ). Portanto, se o íon tem uma certa energia cinética ao passar por  $r = r_0$ , essa energia será totalmente transformada em energia potencial em uma distância menor da posição de equilíbrio no lado próximo do que no lado distante. Conseqüentemente, a reversão do movimento ocorrerá antes do lado próximo (24). Na média, portanto, a distância entre os dois íons será maior que  $r_0$ . Se a temperatura aumentar, a distância média entre os dois íons aumentará ainda mais. Logo, a assimetria da curva de energia potencial é a razão para a expansão térmica de cristais.



**Figura 2.3:** Energia potencial de um íon em um material iônico, em função da distância a um íon com carga oposta. Adaptado da referência 25.

No entanto, como mencionado anteriormente, nem todos os materiais expandem ao serem aquecidos. Talvez o exemplo mais conhecido do comportamento não-usual seja o da água, que apresenta ETN entre 0 e 4 °C (26). De fato, diversos exemplos de materiais com expansão térmica negativa são encontrados na literatura, principalmente se estiver restrita a um ou dois eixos cristalográficos. A explicação para a ETN varia de acordo com o material, mas é sempre baseada em algum mecanismo de contração térmica cuja intensidade se sobreponha à expansão térmica causada pela assimetria da curva de energia potencial. Abaixo são brevemente descritos alguns dos mecanismos aceitos como causadores da ETN.

Em alguns materiais anisotrópicos, o aumento no comprimento de algumas ligações químicas causa expansão térmica em uma ou duas dimensões, mas dá origem à rotação dos poliedros de um modo tal que o material contrai na outra dimensão (ou nas outras dimensões). Como exemplo, pode-se citar a cordierita ( $\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ) e o  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  (11).

Além do tungstato de zircônio, existem outros materiais com expansão térmica negativa isotrópica. Porém, são relativamente raros e geralmente apresentam ETN sobre um intervalo restrito de temperatura<sup>4</sup>. No  $\text{CO}_2$ , por exemplo, que apresenta ETN em baixas temperaturas, o modo de vibração transversal da molécula tem sido utilizado como explicação para o fenômeno, uma vez que a distância média dos átomos O-O diminui com a intensidade da vibração e, portanto, com a temperatura. Acredita-se que a ETN do  $\text{SiO}_2$  amorfo, que ocorre abaixo de cerca de 173 K e é isotrópica, tenha origem nesse mesmo mecanismo (27). Com relação ao tungstato de zircônio, ainda não se sabe precisamente qual a causa da expansão térmica negativa. Entretanto, existem alguns fatos evidentes, descritos a seguir.

De acordo com a aproximação quasi-harmônica, o coeficiente linear de expansão térmica de um cristal cúbico pode ser escrito como (28)

$$\alpha = \frac{\gamma c_v}{3vB}, \quad (2.2)$$

onde  $c_v$  é o calor específico molar a volume constante,  $v$  é o volume molar,  $B$  é o módulo volumétrico e  $\gamma$  é o parâmetro de Grüneisen, definido como (29)

$$\gamma = \frac{\sum c_{v,i} \gamma_i}{c_v}. \quad (2.3)$$

O somatório é feito sobre todos os modos de vibração do cristal,  $c_{v,i}$  é a contribuição do  $i$ -ésimo modo para  $c_v$  e  $\gamma_i$  é o parâmetro de Grüneisen do modo em questão, dado por (28)

$$\gamma_i = -\frac{\partial(\ln \nu_i)}{\partial(\ln V)} \quad (2.4)$$

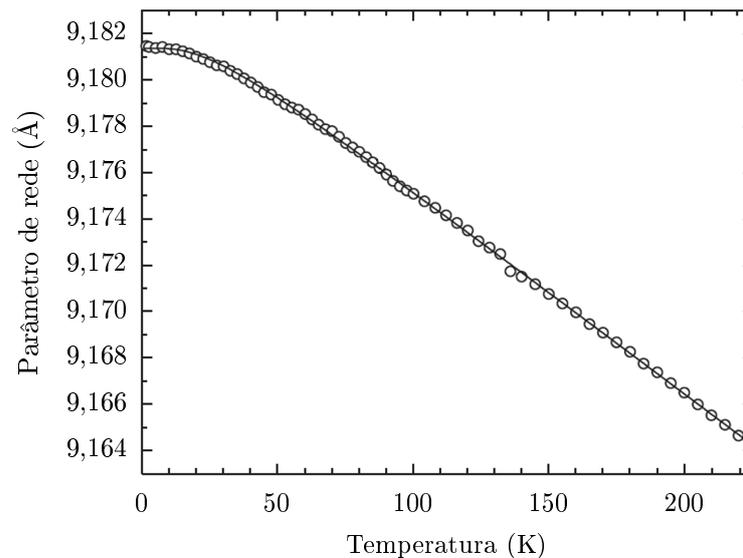
$$\gamma_i = -\frac{B}{\nu_i} \frac{\partial \nu_i}{\partial p}, \quad (2.5)$$

---

<sup>4</sup>O tungstato de háfnio ( $\text{HfW}_2\text{O}_8$ ) é isoestrutural ao  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  e tem comportamento essencialmente idêntico com relação à expansão térmica (3).

onde  $\nu_i$  é a frequência do  $i$ -ésimo modo,  $V$  é o volume e  $p$  é a pressão. Das grandezas que aparecem do lado direito da Eq. 2.2, a única que pode assumir um valor negativo é o parâmetro de Grüneisen. Portanto, para compostos em que  $\alpha < 0$ , como no caso do tungstato de zircônio,  $\gamma < 0$ . Nesse caso, de acordo com a Eq. 2.3, um ou mais modos de vibração apresentam  $\gamma_i < 0$ .

Ernst *et al.* (29) mostraram, a partir de medidas do parâmetro de rede do tungstato de zircônio em função de incrementos reduzidos de temperatura (Fig. 2.4), que o coeficiente de expansão térmica é essencialmente constante acima de 50 K. Isso significa que modos de vibração relevantes para a ETN têm baixa energia (inferior a  $\sim 10$  meV). De fato, existem modos com  $\gamma_i < 0$  acima dessa temperatura (28), porém o efeito de tais modos é compensado por modos com  $\gamma_i > 0$ .

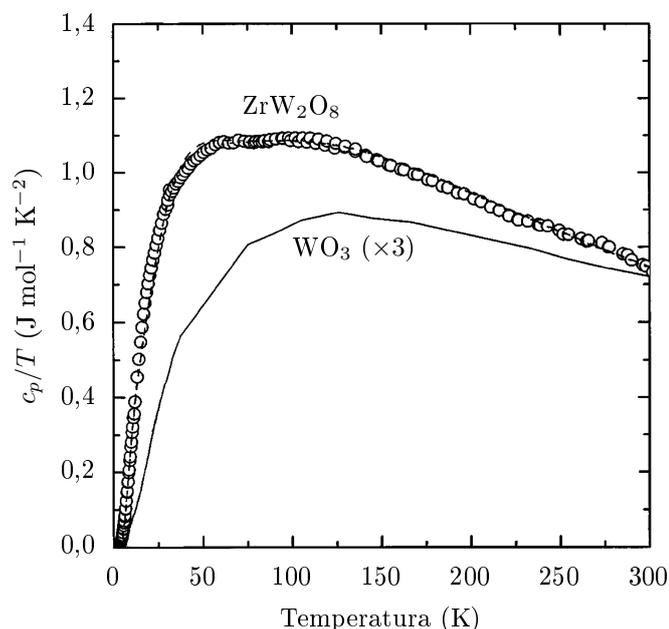


**Figura 2.4:** Parâmetro de rede do tungstato de zircônio em função da temperatura. A curva sólida é um ajuste feito por Ernst *et al.*. Adaptado da referência 29.

Inicialmente, a ETN do tungstato de zircônio foi atribuída (3, 11) aos movimentos de libração dos poliedros, supostamente rígidos, de  $\text{WO}_4$  e  $\text{ZrO}_6$ . Esses modos de vibração em que os poliedros se mantêm rígidos são denominados modos de unidades rígidas (MURs). Ainda no mesmo ano, em 1996, Pryde *et al.* (12) confirmaram a existência de MURs de baixa energia com vetores de onda distribuídos em uma superfície tridimensional complexa no espaço recíproco. Posteriormente, esse modelo foi contestado por Cao *et al.* (13, 14), que, baseando-se em medidas de XAFS (do inglês *x-ray absorption fine structure*), propuseram que a ETN seria causada principalmente

por modos vibracionais que envolvem o movimento correlacionado de um tetraedro de  $\text{WO}_4$  e os três octaedros de  $\text{ZrO}_6$  mais próximos. A natureza exata dos modos de baixa energia causadores da ETN segue um motivo de controvérsia na literatura.

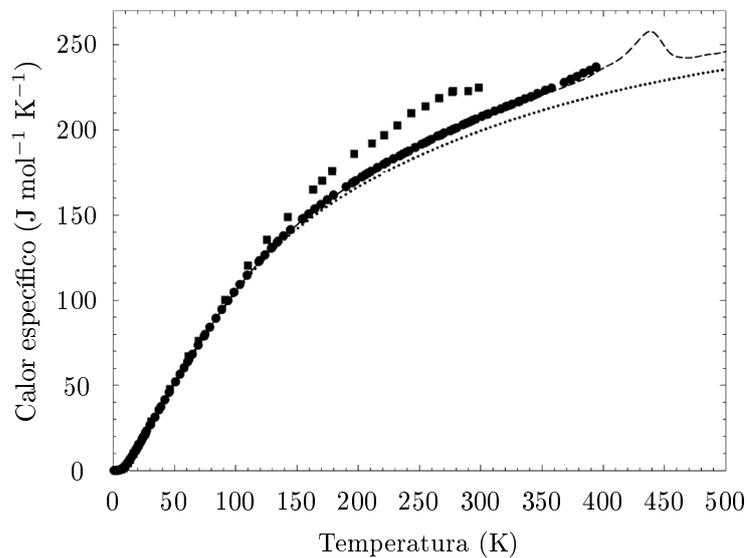
No que diz respeito ao presente trabalho, mais importante do que a natureza exata dos modos de baixa energia são as consequências de tais modos, como no calor específico, por exemplo. Devido a esses modos,  $c_p$  apresenta valores anormalmente elevados a baixa temperatura, tal como mostrado pioneiramente por Ramirez *et al.* (8) em 1998 (Fig. 2.5). Posteriormente, outras medidas de calor específico foram publicadas (30–34) (Fig. 2.6), mas com valores um pouco menores que os obtidos por Ramirez *et al.* (8). Stevens *et al.* (34), em particular, fizeram um interessante cálculo do excesso do calor específico do tungstato de zircônio em relação àquele que seria esperado de acordo com a Lei de Neumann-Kopp<sup>5</sup>, mostrando que o  $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$  possui modos vibracionais ausentes nos óxidos formadores (Fig. 2.7).



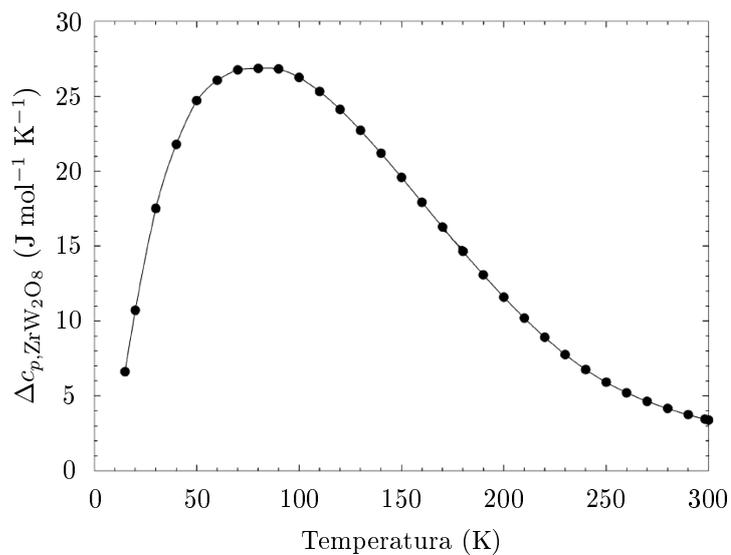
**Figura 2.5:**  $c_p/T$  para o tungstato de zircônio, juntamente com a curva para o  $\text{WO}_3$ , para comparação—a multiplicação por 3 é feita para que a comparação seja significativa, uma vez que o  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  tem três átomos metálicos. Adaptado da referência 8.

O calor específico elevado a baixa temperatura indica que a entropia molar vi-

<sup>5</sup>A Lei de Neumann-Kopp afirma que o calor específico molar de um composto é dado pela soma de  $c_p$  dos elementos que formam o composto. Para o tungstato de zircônio, por exemplo,  $c_{p,\text{ZrW}_2\text{O}_8} = c_{p,\text{ZrO}_2} + 2c_{p,\text{WO}_3}$  (35).



**Figura 2.6:**  $c_p$  do tungstato de zircônio medido por diversos autores. As medidas são relativas a: Ramirez e Kowach (8) (quadrados), Mittal e Chaplot (30, 31) (linha pontilhada), Yamamura *et al.* (32) (linha tracejada), Yamamura *et al.* (33) (linha sólida), Stevens *et al.* (34) (círculos). Adaptado da referência 34.



**Figura 2.7:** Excesso em  $c_p$  do  $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ :  $c_{p,\text{ZrW}_2\text{O}_8} - c_{p,\text{ZrO}_2} - 2c_{p,\text{WO}_3}$ . Adaptado da referência 34.

bracional,

$$s_{vib}(T) = \int_0^T \frac{c_p}{T} dT, \quad (2.6)$$

é excepcionalmente elevada para a fase  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Essa constatação é importante, uma vez que este trabalho trata de uma recristalização endotérmica, a qual, conforme descrito a seguir, só é possível se a fase cristalina possuir elevada entropia vibracional.

## 2.3 Amorfização induzida por altas pressões

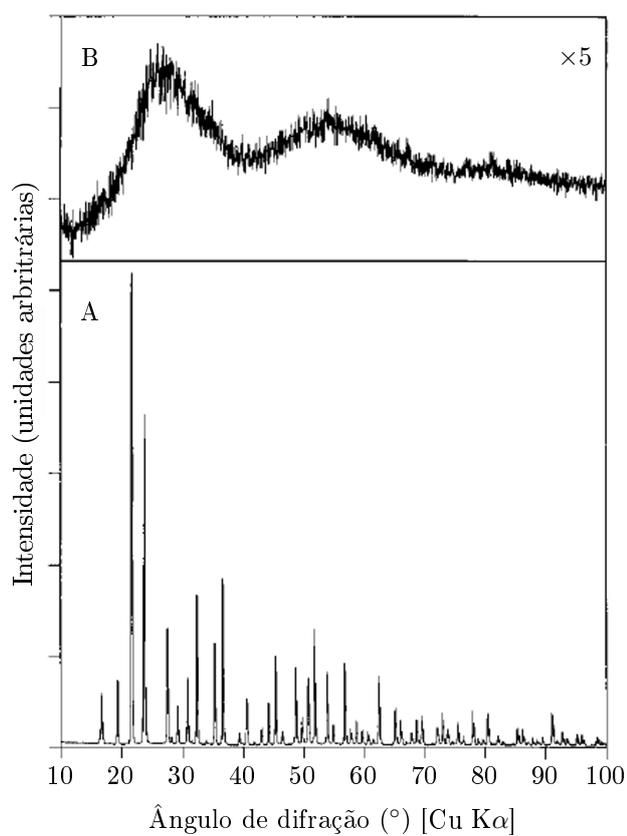
Assim que a estrutura da fase  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> foi determinada, com a não-usual presença do oxigênio terminal, começaram os estudos da sua potencial flexibilidade estrutural, por meio de medições do parâmetro de rede em função da pressão. Ainda em 1997, os experimentos de Evans *et al.* (20) mostraram, entretanto, que a estrutura cúbica se torna instável em pressões relativamente baixas, da ordem de 0,2 GPa. Mais precisamente, quando submetida a pressões entre 0,2 e 0,6 GPa, a temperatura ambiente, a fase  $\alpha$  evolui irreversivelmente para uma fase ortorrômbica, denominada  $\gamma$  (Tab. 2.1). A fase  $\gamma$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> é retida após o alívio de pressão e é convertida novamente para a fase  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> se aquecida acima de 393 K (20). Enquanto na fase  $\alpha$  existem dois átomos de W cristalograficamente distintos, com números de coordenação 4 e 4 + 1, na fase  $\gamma$  há seis, com números de coordenação 4 + 1 (4), 5 + 1 (1) e 4 (1). Além disso, na fase  $\gamma$  o número de coordenação dos oxigênios terminais aumenta de 1 para 1+1, causando uma redução na flexibilidade da estrutura. Com isso, o coeficiente de expansão térmica é negativo somente abaixo de 225 K e reduzido em relação às fases cúbicas (Tab. 2.1) (19). Como na fase  $\gamma$  existem três pares cristalograficamente distintos de WO<sub>4</sub>, o eixo b é aproximadamente três vezes maior do que na fase  $\alpha$ .

Em 1998, Perottoni e Jornada (7) submeteram o tungstato de zircônio a pressões superiores àquelas utilizadas nos experimentos de Evans *et al.* (20) e descobriram, por meio de medidas de difração de raios X (Fig. 2.8) e espectroscopia Raman, que após a transição  $\alpha \rightarrow \gamma$ , mais especificamente em torno de 1,5–2,0 GPa, o ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> sofre amorfização induzida por altas pressões (AIP), que é mantida após o alívio da pressão (7, 36). A fase amorfa recristaliza na estrutura cúbica original se aquecida acima de 923 K (7). Com a observação de que a presença dos modos transversais faz com que os

poliedros atravessem periodicamente um ponto de flexão mínima e volume máximo, o primeiro modelo para a AIP foi então proposto: a barreira de energia desses modos de vibração cresce com a pressão, levando ao “congelamento” dos poliedros em orientações particulares. Devido ao grande número de estados vibracionais de baixa energia que se encontram populados à temperatura ambiente, o “congelamento” dos poliedros leva a um estado orientacionalmente desordenado. A retenção metaestável da fase amorfa (a-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) com o alívio da pressão foi atribuída à *provável* formação de ligações W-O durante a amorfização (7). A expansão térmica positiva do a-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (6), segundo esse modelo, é explicada pela diminuição da flexibilidade da estrutura do composto causada pelas “novas” ligações W-O. Além disso, a relaxação estrutural da fase amorfa, descrita a seguir, é atribuída à quebra das ligações W-O formadas durante a amorfização (6, 37). O modelo ainda explica a redução do coeficiente de expansão térmica do material com a progressão da relaxação estrutural (6), visto que com a quebra dessas ligações o material volta gradualmente a apresentar os modos de vibração presentes na fase cristalina, os quais são responsáveis pela expansão térmica negativa.

Outro modelo para a AIP do ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> foi proposto por Grzechnik *et al.* (15), após a descoberta de uma fase cristalina de altas pressões e altas temperaturas. Após aplicar uma pressão de 2,5 GPa e a amorfização induzida por pressão estar completa, a amostra foi aquecida, mantendo a pressão constante. Em torno de 1000 K um novo polimorfo, com simetria hexagonal, foi identificado, o qual é retido após a redução de pressão e temperatura (Tab. 2.1). Considerando a nova fase descoberta, Grzechnik *et al.* (15) propuseram que a amorfização induzida por pressão somente ocorreria a temperatura ambiente—como nos experimentos de Perottoni e Jornada (7)—devido à energia insuficiente para formar uma nova fase cristalina.

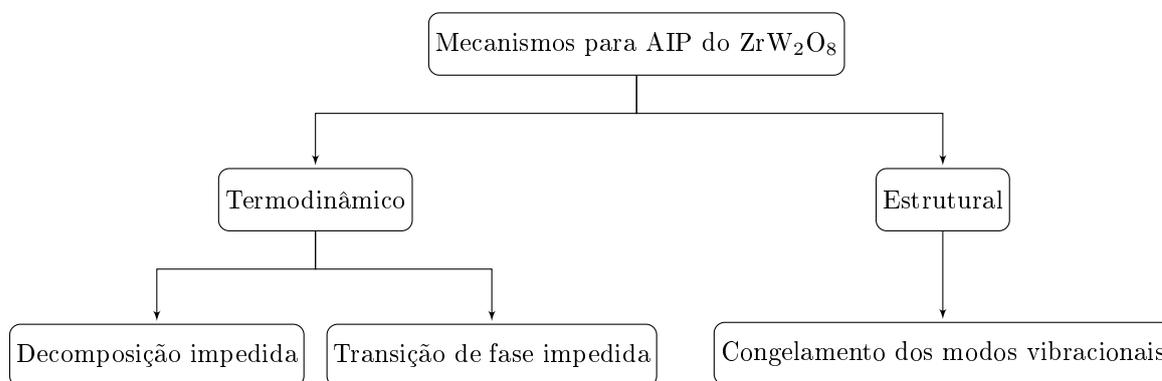
Um terceiro modelo trata a AIP do ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> como uma decomposição cineticamente impedida (9, 16). Para que tal fenômeno possa ocorrer, o volume das fases que se formam na decomposição deve ser menor que o da fase original. Para o ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, a decomposição em ZrO<sub>2</sub> e WO<sub>3</sub> resulta em uma redução de volume de aproximadamente 27% (16), sendo muito semelhante à variação de volume na amorfização, que é



**Figura 2.8:** Padrões de difração de raios X, em condições ambiente, (A) de uma amostra de  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, em que se observa o caráter cristalino da amostra; e (B) de uma amostra idêntica, após ser submetida a 7,5 GPa de pressão, em que se observa a natureza amorfa da amostra, indicando a amorfização induzida por pressão. Adaptado da referência 7.

de aproximadamente 25,7% (9)<sup>6</sup>. De acordo com Ravindran *et al.* (16), os relatos (38) da amorfização do  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  em pressão elevada e temperatura moderada ( $p = 1.0$  GPa e  $T = 600$  K) e de uma decomposição parcial em alta pressão e alta temperatura ( $p = 0.6$  GPa e  $T = 800$  K) dariam suporte a esse modelo, de acordo com o qual, a temperatura ambiente, o início do processo de decomposição em nível atômico ou microscópico resulta na fase amorfa.

Por outro lado, a variação de volume de aproximadamente 42% na transição da fase cúbica para a fase hexagonal, significativamente diferente da observada na amorfização, seria uma evidência, segundo Arora *et al.* (9), de que a hipótese de Grzechnik *et al.* (15) não é verdadeira. Pereira *et al.* (36), por sua vez, questionam a hipótese de decomposição cineticamente impedida, afirmando que, sendo essa hipótese verdadeira, o natural seria observar a decomposição (e não a recristalização) do  $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$  no aquecimento a pressão ambiente. A Fig. 2.9 resume os modelos propostos para a amorfização induzida por pressão do tungstato de zircônio.



**Figura 2.9:** Mecanismos propostos para a AIP. Adaptado da referência 21.

No que diz respeito à estrutura de curto alcance do  $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ , cálculos de primeiros princípios e medidas de espectroscopia de fotoelétrons por raios X (XPS, *x-ray photoelectron spectroscopy*) do O 1s publicados em 2007 (37) indicam a inexistência de oxigênios terminais no  $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$  (possivelmente, devido à formação de novas ligações W-O), o que explica a retenção metaestável da fase amorfa com o alívio de pressão após a AIP. A formação de novas ligações também explica a expansão térmica positiva

<sup>6</sup>Ambos os cálculos foram feitos com algumas simplificações que não consideram a variação de volume com a pressão.

da fase amorfa (6), uma vez que provoca uma diminuição da flexibilidade da estrutura do  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ . Utilizando o método de Monte Carlo Reverso em dados de espalhamento total de nêutrons e raios X, Keen *et al.* (39) observaram um aumento no número de coordenação dos átomos de W, sem mudança de coordenação nos átomos de Zr, o que indica a formação de ligações W-O, e dá suporte ao modelo original para a AIP (7, 36).

Em 2009, porém, Varga *et al.* (40), contestando os resultados anteriores, mostraram que o número de coordenação do zircônio aumenta de 6 para aproximadamente 7 na amorfização, tanto por meio de medidas de XANES (do inglês *x-ray absorption near edge structure*) quanto de EXAFS (do inglês *extended x-ray absorption fine structure*). Varga *et al.* (40) usaram uma amostra amorfizada a 7,5 GPa e sugeriram que a diferença em relação resultados anteriores (39) estaria relacionada a uma mudança estrutural a partir de 4 GPa<sup>7</sup>. Recentemente, Keen *et al.* (41) confirmaram que o seu modelo original continua válido mesmo para pressões superiores a 10 GPa, descartando qualquer mudança estrutural até essa pressão. A estrutura do  $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$  segue, portanto, assim como a origem da ETN e o modelo para a AIP, um motivo de controvérsia na literatura.

## 2.4 Recristalização

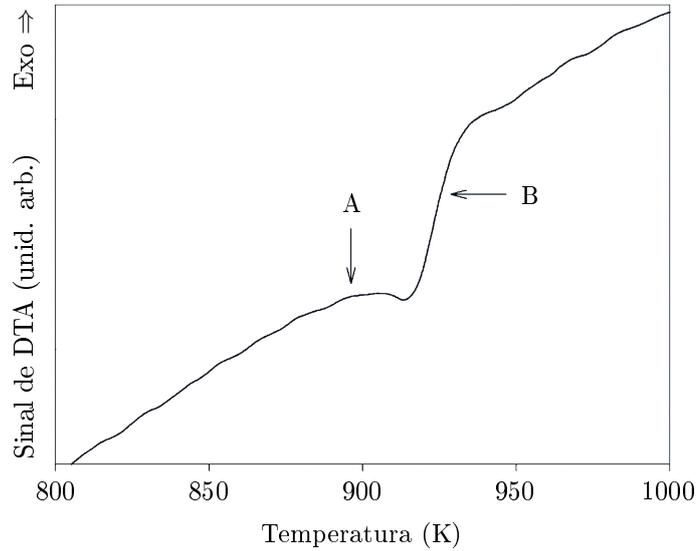
Perottoni e Jornada (7) já haviam mostrado que, com o aquecimento, a fase amorfa recristaliza na fase cúbica original. Mas foi somente em 2005 que foi descoberta a natureza anômala da recristalização. Por meio de medidas de análise térmica diferencial (DTA, do inglês *differential thermal analysis*), e difração de raios X *ex situ*, Perottoni *et al.* (10) mostraram que a recristalização do  $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$  é endotérmica (Figuras 2.10 e 2.11), com um valor de aproximadamente +3 kJ/mol como estimativa para a entalpia de recristalização<sup>8</sup>. Entretanto, embora o difratograma obtido a temperatura ambiente corresponda ao  $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ , resta a dúvida se o  $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$  recristaliza em  $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$  ou  $\beta\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ —no segundo caso, sofreria a transição de fase

---

<sup>7</sup>Os experimentos de Keen *et al.* (39) foram realizados com uma amostra amorfizada a aproximadamente 4 GPa.

<sup>8</sup>Esse valor foi estimado a partir do valor de entropia publicado no artigo.

$\beta \rightarrow \alpha$  sob resfriamento. Com relação ao caráter endotérmico, a absorção de calor na recristalização ( $\Delta h > 0$ ) é um comportamento oposto ao apresentado na imensa maioria das recristalizações já estudadas (10).



**Figura 2.10:** Resultado de DTA mostrando o pico da recristalização endotérmica do  $a\text{-ZrW}_2\text{O}_8$  acima de 900 K. Os pontos A e B representam as temperaturas máximas dos tratamentos térmicos após os quais foram obtidas medidas de difração de raios X a temperatura ambiente, apresentadas na Fig. 2.11. Adaptado da referência 10.

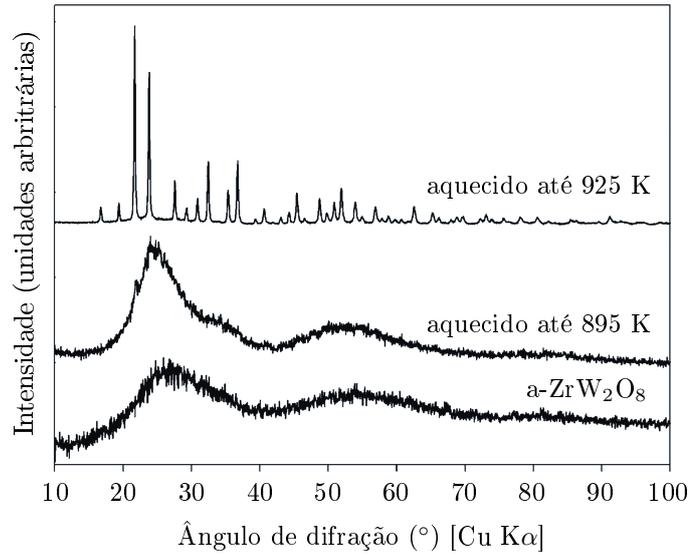
A anomalia da recristalização endotérmica, no entanto, não viola nenhuma lei da Termodinâmica. Em um sistema em que  $p$  e  $T$  são constantes, a variação na energia livre de Gibbs molar,  $g$ , deve ser menor ou igual a zero:

$$\Delta g = \Delta h - T\Delta s \leq 0, \quad (2.7)$$

onde a igualdade vale para um processo reversível e a desigualdade para um processo irreversível. A recristalização, tal como ocorre, é um processo irreversível. Portanto,

$$\Delta s > \frac{\Delta h}{T} \quad (2.8)$$

Como  $\Delta h > 0$ ,  $\Delta s > 0$ , ou seja, na recristalização do  $a\text{-ZrW}_2\text{O}_8$  a entropia aumenta. No entanto, a entropia é uma medida da desordem do sistema (24). Portanto, como pode a entropia aumentar na recristalização, visto que um cristal é sempre mais ordenado que um material amorfo? Para responder a essa questão, deve-se observar que a entropia é constituída pelas parcelas configuracional e vibracional (10), e, portanto, a



**Figura 2.11:** Padrões de DRX obtidos a temperatura ambiente para uma amostra de  $a\text{-ZrW}_2\text{O}_8$  e depois de aquecida até 895 (ponto A na Fig. 2.10) e até 925 K (ponto B na Fig. 2.10). Adaptado da referência 10.

variação em  $s$  pode ser escrita

$$\Delta s = \Delta s_{conf} + \Delta s_{vib} > 0 \quad (2.9)$$

Em uma recristalização,  $\Delta s_{conf} < 0$ . No entanto, de acordo com a Eq. 2.9, a recristalização pode acontecer com aumento de entropia, desde que  $\Delta s_{vib} > 0$  e  $|\Delta s_{vib}| > |\Delta s_{conf}|$ , sem que haja nenhuma violação da leis da Termodinâmica.

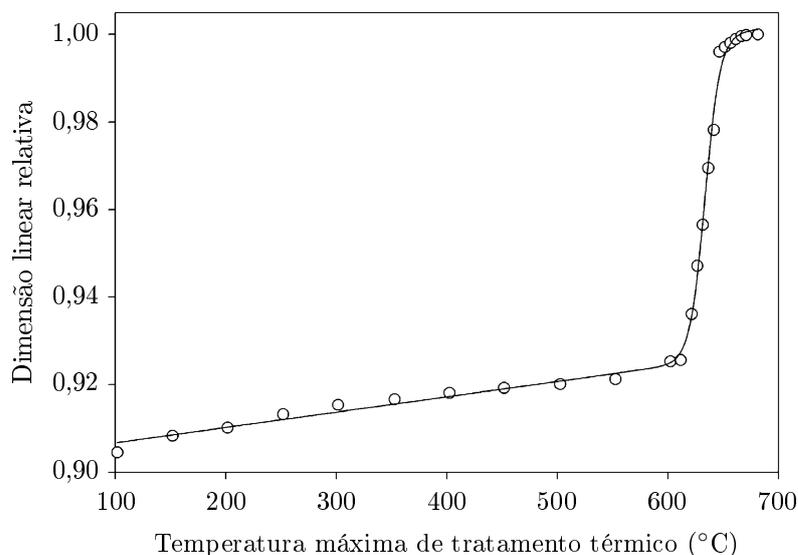
Existem algumas evidências de comportamentos similares ao do  $a\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ , mas que se limitam a observações com hélio líquido, um polímero (poli(4-metil-penteno-1), P4M1) e algumas ligas metálicas (10). No entanto, nenhum dos casos se refere a uma recristalização endotérmica, de modo que a situação descrita nesta dissertação é, sob este aspecto, única. A explicação para a recristalização endotérmica reside nos modos vibracionais de baixa energia, que, além de responsáveis pela ETN e pelo elevado valor de  $c_p$  em baixas temperaturas, dão origem a uma elevada entropia vibracional (Eq. 2.6). Assim, quando a fase amorfa é aquecida até cerca de 900 K, a recristalização se dá com redução da entropia configuracional, mas com um aumento maior da entropia vibracional, e a transição amorfo-cristalino é endotérmica.

A recristalização endotérmica da fase amorfa do tungstato de zircônio foi contestada em um artigo recente, no qual Varga *et al.* (17) realizaram medidas calorimétricas

para a determinação da entalpia de formação do  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> a partir do a-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, em condições ambientes, e obtiveram  $\Delta h_{a \rightarrow \alpha}^{298} = -62,9$  kJ/mol, em significativo contraste com os valores obtidos anteriormente para a entalpia de recristalização (10). De fato, os resultados publicados por Varga *et al.* (17) aparentemente levam à conclusão de que a recristalização do a-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> seria exotérmica. No entanto, deve-se considerar que os resultados foram obtidos por uma técnica experimental (*drop calorimetry*) que não fornece nenhuma informação exceto para os estados inicial e final do sistema, ou seja, para as amostras cúbica e amorfa do tungstato de zircônio em condições ambiente, e não são diretamente comparáveis aos resultados de análise térmica diferencial (10). A evidência experimental de que, a temperatura ambiente, o  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> tem uma entalpia molar menor que o a-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> não implica necessariamente que a recristalização propriamente dita, que ocorre em aproximadamente 900 K, deva ser exotérmica. De fato, a relaxação estrutural da fase amorfa (6, 9), descrita a seguir, que ocorre antes da recristalização, deve ser levada em consideração para esclarecer a natureza da recristalização do a-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.

Em 2004, Arora *et al.* (9) descobriram que o a-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> sofre um interessante fenômeno de relaxação estrutural, contínuo acima da temperatura ambiente. Em 2006, Catafesta *et al.* (6) fizeram um estudo mais detalhado do fenômeno, que é evidenciado por um aumento irreversível do comprimento da amostra após o aquecimento em uma certa temperatura (Fig. 2.12), e sugeriram que o fenômeno de relaxação pode ser entendido em termos da quebra das ligações W-O formadas na amorfização. As ligações W-O exibiriam um extenso espectro de energia de ligação, dando suporte ao fenômeno de relaxação estrutural, que se estende sobre uma ampla faixa de temperatura. Ao aumentar a temperatura, as ligações W-O mais fracas romperiam gradualmente e, finalmente, um efeito dominó daria início à recristalização em torno de 900 K. Catafesta *et al.* (6) observaram uma diminuição do coeficiente de expansão térmica com o progresso da relaxação da fase amorfa, o que também pode ser explicado pela quebra das ligações W-O, uma vez que com isso o material volta gradualmente a apresentar os modos de vibração presentes na fase cristalina, os quais são responsáveis pela expansão térmica negativa.

Neste capítulo foram mostradas, dentre muitos fenômenos interessantes exibidos



**Figura 2.12:** Dimensão linear relativa, a temperatura ambiente, em função da temperatura máxima de tratamento térmico de uma amostra de tungstato de zircônio inicialmente amorfa. Adaptado da referência 6.

pelo  $ZrW_2O_8$ , as evidências da relaxação estrutural e da recristalização endotérmica da fase amorfa. Considerando, entretanto, a relativa baixa qualidade da medida de análise térmica diferencial que evidencia a natureza endotérmica da recristalização e a não-observação da relaxação estrutural nessa medida, além da contradição acerca do caráter endotérmico da recristalização, este trabalho tem por objetivo primordial, utilizando essencialmente as técnicas de calorimetria exploratória diferencial e difração de raios X *ex situ*, observar a relaxação estrutural da fase amorfa e identificar claramente o caráter endotérmico da recristalização. Outro objetivo do trabalho consiste em determinar, utilizando medidas de difração de raios X *in situ*, em que fase o  $\alpha$ - $ZrW_2O_8$  recristaliza, uma vez que nunca se realizou uma análise *in situ* da recristalização que tivesse esse objetivo, apesar de a fase amorfa já ter sido objeto de vários estudos.

No próximo capítulo serão abordados os materiais e a metodologia empregados neste trabalho.

# Capítulo 3

## Materiais e métodos

### 3.1 Obtenção das amostras

A amostra de  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> utilizada neste trabalho foi fornecida por Wah Chang Co. (Albany, OR), sob a forma de pó. As amostras de  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> foram fornecidas pela Dr.<sup>a</sup> Jadna Catafesta e pela estudante de doutorado Camila Figueirêdo, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Foram preparadas através da prensagem, em uma câmara toroidal de alta pressão, de *pellets* de  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados (LAPMA) do Instituto de Física da UFRGS (7). Todas as amostras amorfas foram obtidas por meio da aplicação de 6,4 GPa de pressão por 15 min, exceto a amostra utilizada na medida de difração de raios X síncrotron, que foi amorfizada durante 30 min.<sup>1</sup> Após a amorfização, as amostras foram cominuídas em um almofariz de ágata. A natureza amorfa das amostras foi confirmada por difração de raios X, conforme descrito na seção seguinte.

---

<sup>1</sup>Conforme ficará evidente mais adiante, seria interessante utilizar amostras processadas a 7,5 GPa de pressão, de forma que a comparação com os resultados obtidos por Varga *et al.* (17) fosse mais direta. Entranto, problemas mecânicos com a prensa utilizada na amorfização do tungstato de zircônio impediram a aplicação de pressões superiores a 6,4 GPa.

## 3.2 Difração de raios X

### 3.2.1 Aspectos gerais

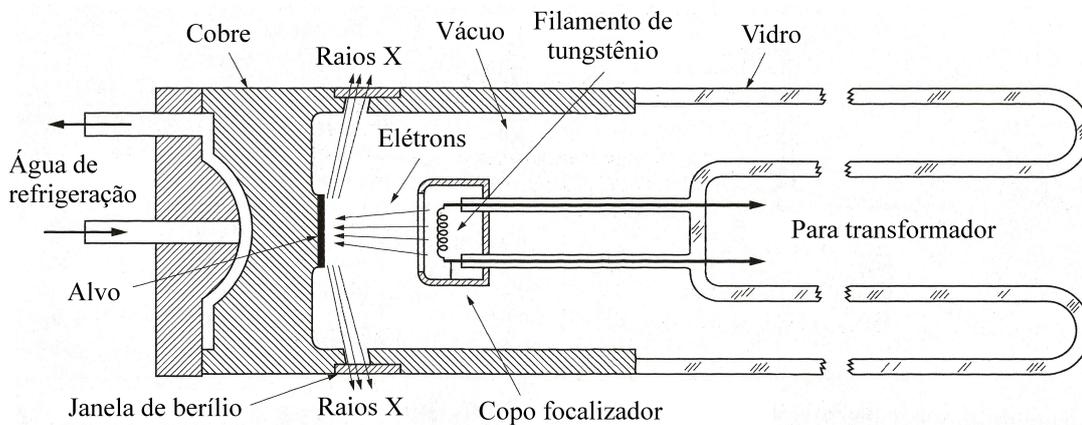
A técnica de difração de raios X (DRX) foi empregada na determinação da estrutura cristalina—ou verificação da natureza amorfa—das amostras utilizadas neste trabalho, bem como para a estimativa simultânea da deformação média e do tamanho médio de domínio coerente<sup>2</sup> de algumas amostras particulares. As medições a temperatura ambiente (*ex situ*) foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios X (LDRX) da Universidade de Caxias do Sul (UCS), enquanto as medições em alta temperatura (*in situ*) foram realizadas na Linha XRD2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas-SP. A seguir será feita uma breve descrição da técnica, considerando primeiramente o fenômeno tal como ocorre no difratômetro do LDRX da UCS. Posteriormente, as diferenças fundamentais relativas ao fenômeno de difração que ocorre no LNLS serão descritas.

A representação esquemática de um tubo de raios X similar ao utilizado no difratômetro Shimadzu XRD 6000, localizado no LDRX da UCS, está apresentada na Fig. 3.1. O tubo de raios X é a fonte de energia eletromagnética do equipamento e possui um alvo de cobre sobre o qual são incididos elétrons provindos de um filamento de tungstênio. A desaceleração dos elétrons durante a colisão com o alvo causa a emissão de radiação eletromagnética, tal como ocorre quando qualquer partícula com carga elétrica é desacelerada (ou acelerada). Uma vez que o processo de desaceleração varia para cada elétron, a radiação emitida não é descrita por uma energia particular, mas por um espectro de energias relativamente extenso (Fig. 3.2), sendo denominada radiação contínua.

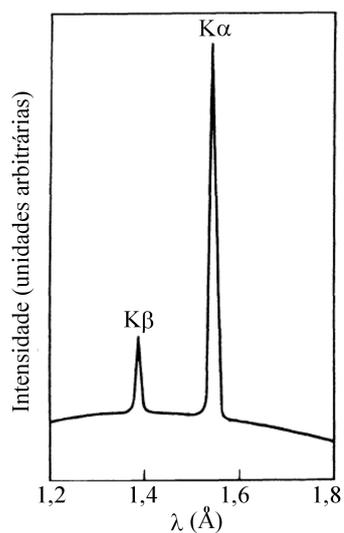
O processo de colisão também pode ejetar um elétron de caroço de um átomo do alvo, levando-o para um estado mais energético e gerando uma lacuna (Fig. 3.3). A lacuna é preenchida por um elétron de um nível de maior energia, e o átomo retorna ao estado fundamental; o excesso de energia é liberado na forma de radiação eletromagnética, na faixa dos raios X. Os raios X utilizados em difração têm comprimento de

---

<sup>2</sup>Domínio coerente é sinônimo de cristalito.

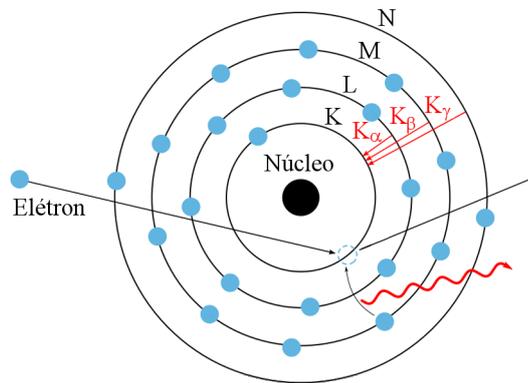


**Figura 3.1:** Representação esquemática de um tubo de raios X similar ao utilizado no difratômetro XRD 6000, da Shimadzu. Adaptado da referência 42.



**Figura 3.2:** Representação esquemática das radiações contínua e característica para um alvo de Cu. A curva suave constitui a radiação contínua, enquanto os picos relativamente estreitos formam a radiação característica. Adaptado da referência 42.

onda entre aproximadamente 0,5 e 2,5 Å (42). Essa radiação é denominada radiação característica e é constituída por fótons cuja energia (ou comprimento de onda) pode assumir somente determinados valores discretos, que dependem do material de que o alvo é constituído. As radiações características são denominadas  $K\alpha$ ,  $K\beta$ , etc., de acordo com as camadas inicial e final do elétron que preenche a lacuna. Uma descrição mais completa, tal como  $K\alpha_1$ , leva em consideração as subcamadas envolvidas no processo descrito.



**Figura 3.3:** Representação esquemática da ejeção de um elétron de carvão de um átomo do alvo pela colisão de um elétron vindo do filamento de tungstênio do tubo de raios X. Após a ejeção, um elétron de um nível mais energético preenche a lacuna. A diferença de energia dos estados eletrônicos é liberada na forma de radiação eletromagnética.

Quando a radiação incide sobre a amostra, interage com esta de forma a acelerar as partículas carregadas eletricamente, com intensidade inversamente proporcional à massa da partícula. A aceleração, portanto, é muito mais intensa para os elétrons do que para os núcleos dos átomos, devido à menor massa daqueles. Uma vez em aceleração, os elétrons emitem radiação eletromagnética em um processo denominado espalhamento. As ondas eletromagnéticas espalhadas sofrem, então, interferência, com interações construtivas e destrutivas, e dão origem à difração da radiação, nome dado ao processo combinado de espalhamento e interferência.

A condição para que a radiação espalhada por uma amostra cristalina exiba um máximo de difração é (43)

$$\frac{\mathbf{s} - \mathbf{s}_0}{\lambda} = \mathbf{H}_{hkl}, \quad (3.1)$$

onde  $\mathbf{s}_0$  é o vetor unitário na direção da radiação incidente,  $\mathbf{s}$  é o vetor unitário na

direção da radiação espalhada,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente e  $\mathbf{H}_{hkl}$  é o vetor da rede recíproca, perpendicular aos planos  $(hkl)$  do cristal e cujo módulo é  $H_{hkl} = 1/d$ , em que  $d$  é a distância interplanar (Fig. 3.4). A Eq. 3.1 é a forma vetorial da conhecida Lei de Bragg.

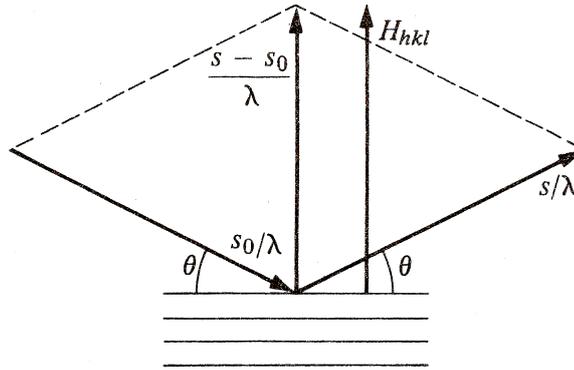


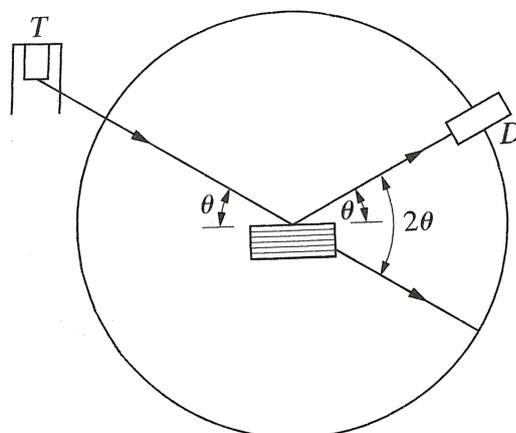
Figura 3.4: Condição de máximo de difração. Retirado da referência 43.

No que diz respeito à configuração experimental, todas as medições realizadas neste trabalho foram conduzidas no modo Bragg-Brentano, em que a radiação espalhada pela amostra é detectada em um ângulo ( $2\theta$ ) igual ao dobro do ângulo de incidência da radiação ( $\theta$ ) e o detector é posicionado conforme a Fig. 3.5. A intensidade da radiação é registrada em função de  $2\theta$ . O difratograma típico de uma amostra cristalina é apresentado na Fig. 3.6, em que os picos estreitos (picos de Bragg) são originados de planos cujo vetor  $\mathbf{H}_{hkl}$  cumpre com a Lei de Bragg. Já os materiais amorfos não apresentam picos bem definidos, mas halos largos, devido à falta de ordem de longo alcance.

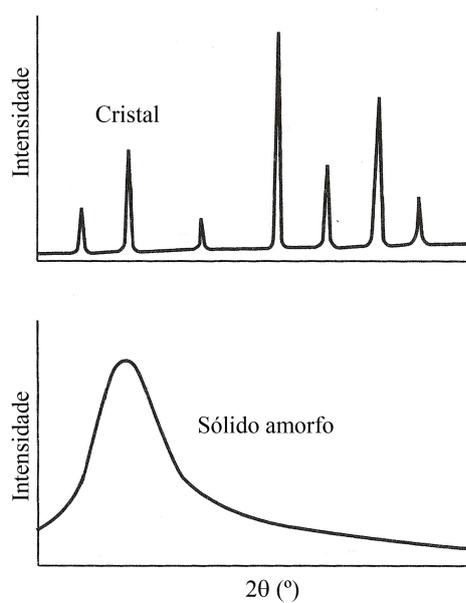
Para um feixe incidente não-polarizado de intensidade  $I_0$ , a intensidade  $I_p$  detectada após o espalhamento por um cristalito em forma de paralelepípedo é dada por (43)

$$I_p = I_e F F^* \frac{\text{sen}^2(\pi/\lambda)(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \cdot N_1 \mathbf{a}_1}{\text{sen}^2(\pi/\lambda)(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \cdot \mathbf{a}_1} \frac{\text{sen}^2(\pi/\lambda)(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \cdot N_2 \mathbf{a}_2}{\text{sen}^2(\pi/\lambda)(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \cdot \mathbf{a}_2} \times \frac{\text{sen}^2(\pi/\lambda)(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \cdot N_3 \mathbf{a}_3}{\text{sen}^2(\pi/\lambda)(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \cdot \mathbf{a}_3}, \quad (3.2)$$

onde  $N_1$ ,  $N_2$  e  $N_3$  são os números de células unitárias nas direções dos vetores  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  e  $\mathbf{a}_3$ , respectivamente, que definem a cela unitária;  $F$  depende da estrutura do material e é denominado fator de estrutura, enquanto  $F^*$  é o seu conjugado;  $I_e$  é um fator que



**Figura 3.5:** Representação esquemática do difratômetro com geometria tipo Bragg-Brentano. A radiação gerada no tubo T incide sobre a amostra com um ângulo de incidência  $\theta$ , é espalhada por esta com um ângulo de espalhamento  $2\theta$  (medido a partir da radiação incidente) e então detectada em D. Adaptado da referência 42.



**Figura 3.6:** Difratogramas típicos para um sólido cristalino e para um sólido amorfo. Adaptado da referência 42.

depende de várias grandezas e é dado por

$$I_e = I_0 \frac{e^4}{m_e^2 c^4 R^2} \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right), \quad (3.3)$$

onde  $e$  e  $m_e$  são a carga e a massa do elétron, respectivamente,  $c$  é a velocidade da luz e  $R$  é a distância entre a amostra e o detector.<sup>3</sup>

Uma das diferenças do difratômetro da Linha XRD2 do LNLS em relação ao XRD 6000 diz respeito à geração da radiação eletromagnética, que é feita a partir da aceleração de um feixe de elétrons. As principais vantagens da técnica de difração de raios X síncrotron são as características da radiação: monocromática, sintonizável e com pequena divergência. Além disso, o presente trabalho utilizará o fato de que as medidas de DRX no LNLS podem ser obtidas em alta temperatura, permitindo, portanto, um estudo *in situ* da recristalização do a-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.

### 3.2.2 Tamanho de domínio coerente e deformação médios

De acordo com a Eq. 3.2, quando um cristalito cúbico possui aresta da ordem de 100 nm, o valor esperado para a largura a meia-altura,  $\Gamma$ , de um pico de Bragg é essencialmente zero (42). No entanto, para cristalitos menores, os valores de  $\Gamma$  preditos por essa equação se tornam mensuráveis. Diz-se, neste caso, que o pico apresenta um alargamento devido ao tamanho reduzido do cristalito. Scherrer mostrou, a partir dessa equação, que a relação entre  $\Gamma$  e o tamanho médio de cristalitos cúbicos é (43)

$$L = \frac{0,94\lambda}{\Gamma \cos \theta}, \quad (3.4)$$

onde  $L = N \times a$  representa o comprimento médio da aresta dos cristalitos, também chamado de tamanho médio de domínio coerente. Na verdade, o fator 0,94 pode assumir valores levemente diferentes, tal como 0,89, dependendo das considerações feitas no desenvolvimento da Eq. 3.4 (43).

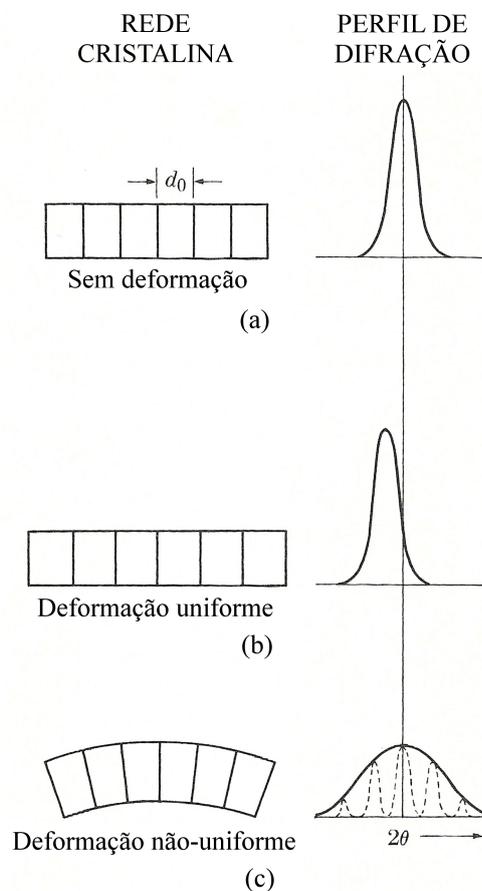
Outro fator que tem influência sobre a largura a meia-altura de um pico de Bragg é a microtensão a que o material está submetido, a qual gera deformações que

---

<sup>3</sup>O termo entre parênteses é denominado fator de polarização e a expressão apresentada na Eq. 3.3 é válida somente para radiação não-polarizada. Para radiação síncrotron, discutida brevemente a seguir, a qual é polarizada, o fator de polarização assume outra forma.

variam desde um valor compressivo máximo,  $\varepsilon_{c,max}$ , até um valor trativo máximo,  $\varepsilon_{t,max}$ , passando por zero. Isto leva a uma distribuição no espaçamento dos planos da amostra,  $d$ , uma vez que para as regiões com deformação compressiva,  $d$  diminui, e para as regiões com deformações trativas,  $d$  aumenta (Fig. 3.7). Considerando a Lei de Bragg, pode-se mostrar que a deformação máxima é (42)

$$\varepsilon_{max} = \frac{\Gamma}{4 \tan \theta}. \quad (3.5)$$



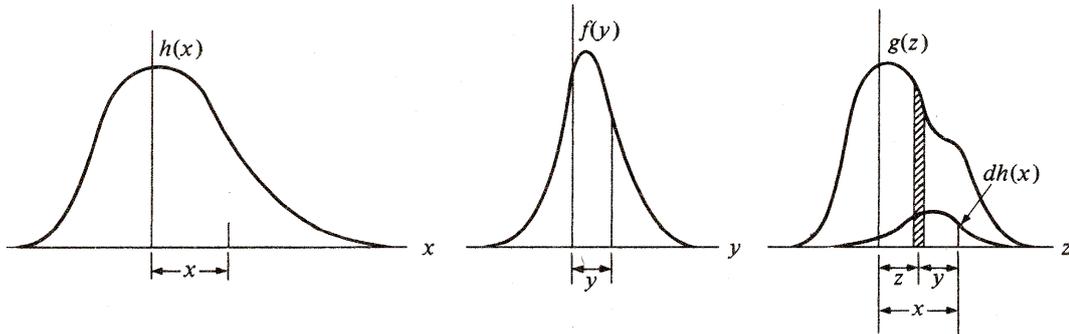
**Figura 3.7:** Perfil de difração para um material cristalino (a) livre de tensões; (b) com tensão uniforme; (c) com tensão não-uniforme, ou microtensão. Adaptado da referência 42.

Neste ponto, é fundamental observar que além dos alargamentos dos picos de Bragg causados pela amostra, sempre há alargamento devido a fatores instrumentais, tais como a largura das fendas, a penetração da radiação na amostra, a não-resolução de picos correspondentes às radiações  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$ . A consequência é que o perfil medido experimentalmente,  $h(x)$ , é uma convolução do perfil que representa a contribuição da

amostra (tamanho reduzido do cristalito e microtensão),  $f(y)$ , e do perfil que representa a contribuição instrumental,  $g(z)$  (Fig. 3.8) (43):

$$h(x) = \frac{1}{A} \int g(z)f(x - z)dz, \quad (3.6)$$

onde  $A$  é a área do perfil  $f(y)$ .



**Figura 3.8:** Representação esquemática da convolução descrita pela Eq. 3.6. O perfil  $f(y)$  representa a contribuição da amostra e é o perfil que seria medido caso a contribuição instrumental fosse nula. O perfil  $g(z)$  representa a contribuição instrumental. O perfil  $h(x)$  é o perfil medido, e contém as contribuições instrumentais e da amostra. Retirado da referência 43.

É importante observar que embora o perfil medido seja  $h(x)$ , o perfil  $f(y)$  é o intrínseco à amostra e, portanto, o que deve ser utilizado para determinar o tamanho médio de domínio coerente e a deformação média da amostra, ou seja, para fazer a análise microestrutural. Observa-se, por meio da Eq. 3.6, que o perfil  $f(y)$  pode ser determinado a partir da deconvolução dos perfis  $h(x)$  e  $g(z)$ ; logo, é necessário conhecer o perfil  $g(z)$ . Esse perfil é prontamente obtido em uma análise por DRX com as mesmas condições empregadas na análise da amostra, utilizando um padrão que não contribua para o alargamento de pico.

Neste trabalho, a análise microestrutural foi feita com o auxílio do *software* FullProf (44), em que supõe-se que ambos os perfis  $g(z)$  e  $h(x)$  são descritos por uma função pseudo-Voigt (soma de uma função Gaussiana e de uma função Lorentziana). Então, com o perfil  $f(y)$ , obtido por meio da deconvolução (Eq. 3.6), o *software* procede à análise microestrutural e, por fim, fornece os valores de deformação média e tamanho médio de cristalito (45). Simultaneamente ao ajuste dos perfil pseudo-Voigt, o FullProf utiliza o método de Le Bail, que utiliza o grupo espacial de simetria do ma-

terial para determinar as posições dos picos, as quais são corrigidas com os seguintes parâmetros:

***Displacement***: correção do erro no posicionamento vertical do porta-amostra; e

***Zero-shift***: o difratômetro utilizado neste trabalho é construído para a geometria Bragg-Brentano e, portanto, o detector é projetado para estar posicionado em um ângulo que seja o dobro do ângulo de incidência. O parâmetro *zero-shift* corrige o erro nesse posicionamento.

### 3.2.3 Condições experimentais detalhadas

- ▷ Difração de raios X *ex situ*: O equipamento utilizado para a caracterização *ex situ* das amostras por DRX na UCS foi o difratômetro Shimadzu XRD 6000. As análises de DRX foram realizadas com fendas de divergência (DS, *divergence slit*) e espalhamento (SS, *scattering slit*) de  $1^\circ$  e fenda de recepção (RS, *receiving slit*) de 0,30 mm, utilizando radiação Cu K $\alpha$  de 8,04 keV ( $\lambda = 1,5404 \text{ \AA}$ ) e monocromador de grafite no feixe secundário. A tensão entre o filamento de tungstênio e o alvo de cobre foi configurado para 40 kV, enquanto a corrente foi mantida em 30 mA. A varredura angular foi conduzida com um passo de  $0,05^\circ$  e tempo de aquisição de 4 s para cada ponto. As amostras, em pó, foram dispostas sobre um porta-amostra de silício monocristalino cortado na direção [511], cuja radiação espalhada apresenta intensidade baixa e essencialmente constante após  $2\theta \approx 15^\circ$ . Para amostras cristalinas, a identificação da(s) fase(s) foi feita utilizando o método de Le Bail com o auxílio do *software* FullProf (44).
- ▷ Difração de raios X *in situ*: As medidas de difração de raios X síncrotron *in situ* em função da temperatura, a pressão ambiente, foram obtidas na linha XRD2 do LNLS. A amostra, em pó, foi colocada sobre um porta-amostra de aço inoxidável, o qual, por sua vez, foi colocado em um forno elétrico com atmosfera de nitrogênio (100 mL/min). O comprimento de onda do feixe primário foi selecionado para  $\lambda = 1,5498 \text{ \AA}$  com o auxílio de um monocromador com dois cristais de Si. A varredura angular foi conduzida com passo de  $0,02$  ou  $0,04^\circ$ .

## 3.3 Calorimetria exploratória diferencial

### 3.3.1 Aspectos gerais

A técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC, do inglês *differential scanning calorimetry*) foi utilizada neste trabalho para a determinação das entalpias associadas à relaxação e à recristalização do  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, bem como na medida do calor específico das fases amorfa e cristalina do ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. De acordo com Höhne (46), a confiabilidade no valor da entalpia de transição determinada em um calorímetro exploratório diferencial (DSC, do inglês *differential scanning calorimeter*) de fluxo de calor varia entre  $\pm 5\%$ . Por outro lado, ainda não há estimativa para a incerteza nas medidas de  $c_p$  por DSC com equipamentos do tipo torre, tal como o utilizado neste trabalho (46). A técnica de DSC mede a derivada temporal do calor—também chamada de fluxo de calor—transferido para a amostra,  $\dot{Q} = dQ/dt$ , em função, geralmente, de sua temperatura; usualmente, faz-se a temperatura variar linearmente com o tempo,

$$T = T_i + \beta t, \quad (3.7)$$

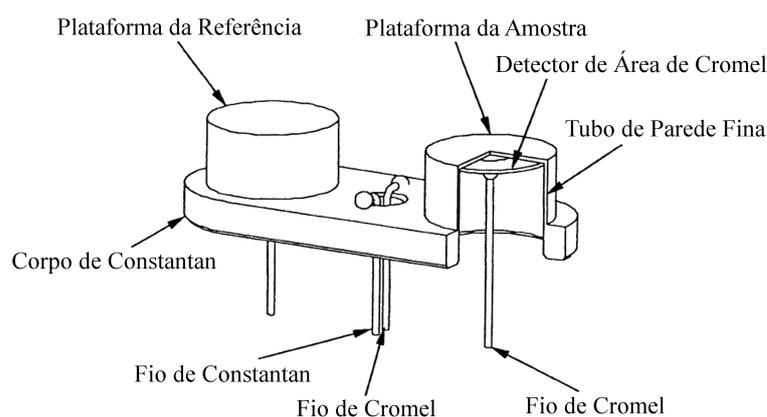
onde  $T_i$  é a temperatura inicial,  $\beta$  é a taxa de aquecimento ou resfriamento e  $t$  é o tempo. Da Primeira Lei da Termodinâmica, sabe-se que o fluxo de calor transferido à amostra é igual a taxa de variação temporal da entalpia,  $dH/dt$ , desde que a pressão a que a amostra está submetida seja constante. Essa condição é satisfeita em todos os experimentos realizados neste trabalho, pois utilizamos panelas seladas não-hermeticamente, de modo que a pressão é constante mesmo que haja uma eventual perda de massa durante o experimento.

Neste trabalho, todas as análises por DSC foram realizadas com o calorímetro exploratório diferencial modulado MDSC Q2000, da TA Instruments, no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LMCER) da Universidade de Caxias do Sul. A cela do equipamento é constituída por um corpo de constantan (liga de Cu e Ni) e duas plataformas do mesmo material (Fig. 3.9). Sobre a plataforma da referência coloca-se uma panela vazia, ao passo que na plataforma da amostra coloca-se uma panela idêntica com a amostra, em pó, a ser analisada<sup>4</sup>. Cada plataforma (sensor) é internamente soldada

---

<sup>4</sup>Existem configurações diferentes das descritas neste trabalho.

a um disco de chromel (liga de Cr e Ni). No centro do corpo de constantan há um termopar chromel-constantan. A temperatura em cada plataforma é determinada por meio da medida da diferença de potencial elétrico entre o fio de chromel correspondente e o fio de constantan central; utiliza-se os dois fios centrais para medir a temperatura do corpo.

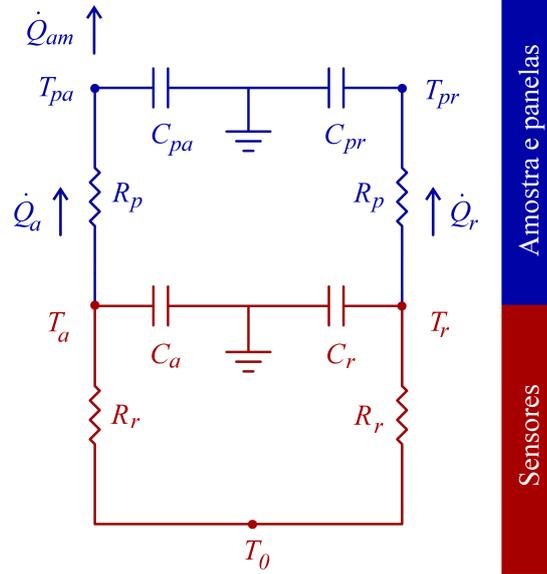


**Figura 3.9:** Representação esquemática da cela do DSC Q2000. Adaptado da referência 47.

O fluxo de calor transferido para a amostra é determinado a partir da solução do problema representado pelo circuito elétrico equivalente (Fig. 3.10). Nesse diagrama,  $T$  é a temperatura;  $am$  se refere à amostra;  $a$  e  $r$ , aos sensores da amostra e da referência; e  $pa$  e  $pr$ , às painéis da amostra e da referência. A parte inferior do circuito corresponde aos sensores, enquanto a parte superior diz respeito às painéis e à amostra. Cada sensor e cada painel contribui com sua resistência térmica  $R$  e sua capacidade térmica  $C$ . A temperatura do corpo é designada por  $T_0$ . A solução do problema de transferência de calor pode ser encontrada na referência 47.

Existe uma variação da técnica de calorimetria exploratória diferencial, denominada calorimetria exploratória diferencial modulada (MDSC, do inglês *modulated differential scanning calorimetry*), cuja finalidade é separar o fluxo de calor total em suas componentes reversível e não-reversível<sup>5</sup>. Para que isso seja possível, a temperatura é modulada, ou seja, sobrepõe-se, à variação linear de temperatura, um sinal

<sup>5</sup>Os significados dos termos reversível e não-reversível serão descritos mais adiante.



**Figura 3.10:** Circuito elétrico equivalente do DSC. Adaptado da referência 47.

modulado, geralmente senoidal (Fig. 3.11),

$$T = T_i + \beta t + \mathcal{T} \text{sen}(\omega t), \quad (3.8)$$

onde  $T_i$  é a temperatura inicial,  $\beta$  é a taxa de aquecimento/resfriamento média,  $\mathcal{T}$  é a amplitude da temperatura modulada e  $\omega$  é a frequência angular da modulação. Dessa equação segue que

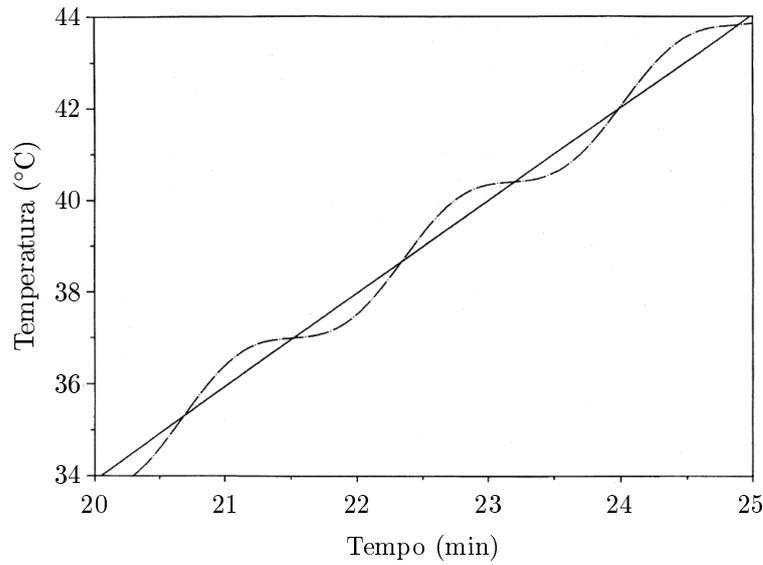
$$\frac{dT}{dt} = \beta + \mathcal{T}\omega \cos(\omega t). \quad (3.9)$$

Em geral, o fluxo de calor transferido para a amostra deve-se à sua capacidade calorífica e ao *excesso* devido a eventos endo/exotérmicos,  $\dot{Q}_{ex}(T, t)$ :

$$\dot{Q}(T, t) \equiv \dot{Q}_{am}(T, t) = C_p \frac{dT}{dt} + \dot{Q}_{ex}(T, t).$$

Usando a Eq. 3.9 e expandindo  $\dot{Q}_{ex}(T, t)$  como uma série de Taylor em torno de  $T_u = T_i + \beta t$ , a temperatura média durante um período, pode-se escrever (46):

$$\begin{aligned} \dot{Q}(T, t) &= C_p \beta + C_p \mathcal{T} \omega \cos(\omega t) + \dot{Q}_{ex}(T_u, t) + \frac{\partial \dot{Q}_{ex}(T_u, t)}{\partial T} (T - T_u) \\ \dot{Q}(T, t) &= C_p \beta + C_p \mathcal{T} \omega \cos(\omega t) + \dot{Q}_{ex}(T_u, t) + \frac{\partial \dot{Q}_{ex}(T_u, t)}{\partial T} \mathcal{T} \text{sen}(\omega t). \end{aligned} \quad (3.10)$$



**Figura 3.11:** Temperatura em função do tempo para uma medida de DSC convencional (linha sólida) e para uma medida de MDSC (linha traço-ponto). Adaptado da referência 48.

Portanto, o fluxo médio é:

$$\overline{\dot{Q}}(T, t) = \underbrace{C_p \beta}_{\text{Fluxo reversível}} + \underbrace{\dot{Q}_{ex}(T_u, t)}_{\text{Fluxo não-reversível}}, \quad (3.11)$$

em que as nomenclaturas reversível e não-reversível servem para distinguir a parcela do fluxo médio que depende da capacidade calorífica da amostra—é importante observar que o termo não-reversível não tem o mesmo significado do termo irreversível utilizado na Termodinâmica. É conveniente reescrever a Eq. 3.10 considerando a modulação do sinal:

$$\dot{Q}(T, t) = \underbrace{C_p \beta + \dot{Q}_{ex}(T_u, t)}_{\text{Fluxo não-modulado}} + \underbrace{C_p \mathcal{T} \omega \cos(\omega t) + \frac{\partial \dot{Q}_{ex}(T_u, t)}{\partial T} \mathcal{T} \sin(\omega t)}_{\text{Fluxo modulado}}. \quad (3.12)$$

O fluxo de calor modulado, por sua vez, pode ser reescrito da seguinte forma (46):

$$\dot{Q}_{mod} = \mathcal{Q} \cos(\omega t + \delta), \quad (3.13)$$

onde:

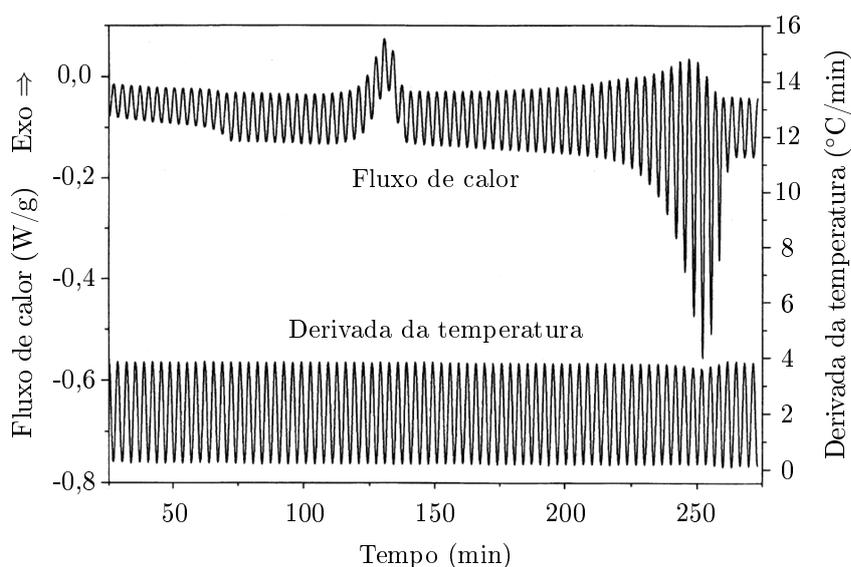
$$\mathcal{Q} = \sqrt{(C_p \mathcal{T} \omega)^2 + \left[ \mathcal{T} \frac{\partial \dot{Q}_{ex}(T_u, t)}{\partial T} \right]^2} \quad e \quad (3.14)$$

$$\delta = \arctan \left( \frac{\partial \dot{Q}_{ex}(T_u, t)}{\partial T} (C_p \omega)^{-1} \right). \quad (3.15)$$

A importância da Eq. 3.14 reside no fato de que a capacidade calorífica da amostra pode ser determinada por meio desta equação. Geralmente despreza-se o termo que contém a derivada e determina-se a amplitude do sinal modulado,  $Q$ , a partir de uma Transformada de Fourier dos dados experimentais, de onde obtém-se

$$C_p = \frac{Q}{T\omega} \quad (3.16)$$

Conhecendo o fluxo médio, que é medido experimentalmente, e o valor de  $C_p$  determinado a partir da Eq. 3.16, determina-se o fluxo de calor não-reversível por meio da Eq. 3.11. As Fig. 3.12 e 3.13 mostram uma medida de DSC com algumas das grandezas definidas acima.

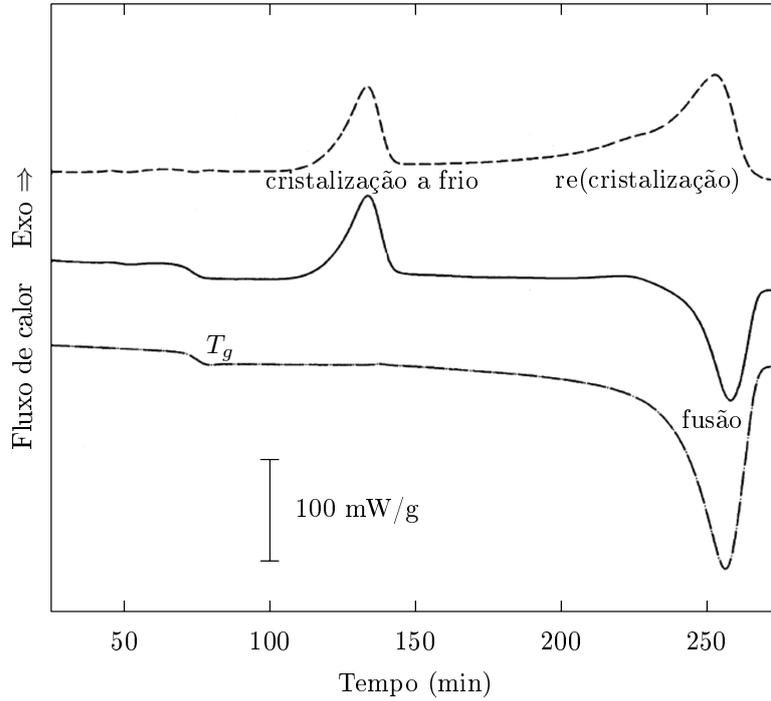


**Figura 3.12:** Fluxo de calor e derivada da temperatura para uma medida de MDSC com uma amostra de PET. Adaptado da referência 48.

### 3.3.2 Cinética de uma reação

Existem diferentes modelos para descrever a cinética de uma reação. O método de Borchardt e Daniels (49) é especialmente adequado porque é aplicado para reações exotérmicas analisadas por DSC, tal como a relaxação estrutural do  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. O método de Borchardt e Daniels utiliza a seguinte equação para relacionar a taxa da reação com a fração reagida:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^n, \quad (3.17)$$



**Figura 3.13:** Medida de MDSC com uma amostra de PET. Decomposição do fluxo de calor médio (linha sólida) nas componentes reversível (linha traço-ponto) e não-reversível (linha tracejada).  $T_g$ : temperatura de transição vítrea. Adaptado da referência 48.

onde  $\alpha$  é a fração reagida,  $k$  é a constante de velocidade da reação, que é função da temperatura,  $t$  é o tempo contado a partir do início da reação e  $n$  é a ordem da reação. O modelo de Borchardt e Daniels assume que a constante de velocidade da reação é descrita pela equação de Arrhenius:

$$k = Ze^{-E_a/RT}, \tag{3.18}$$

onde  $Z$  é o fator pré-exponencial,  $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  é a constante dos gases ideais,  $E_a$  é a energia de ativação da reação e  $T$  é a temperatura absoluta. Usando a Eq. 3.18 na Eq. 3.17 e aplicando o logaritmo natural,

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln Z - \frac{E_a}{RT} + n \ln(1 - \alpha). \tag{3.19}$$

De acordo com o método de Borchardt e Daniels, as grandezas  $\alpha$  e  $d\alpha/dt$  são determinadas por meio de uma única medida de DSC, enquanto os parâmetros  $Z$ ,  $E_a$  e  $n$  são encontrados a partir do ajuste do modelo aos dados experimentais. A conversão é dada por:

$$\alpha = \frac{\Delta H}{\Delta H_r} \tag{3.20}$$

onde  $\Delta H$  é a variação de entalpia até a temperatura  $T$ , e  $\Delta H_r$  é a entalpia da reação. Essas grandezas são calculadas por meio das seguintes expressões:

$$\Delta H = \frac{1}{\beta} \int_{T_{on}}^T \dot{Q} dT \quad \text{e} \quad (3.21)$$

$$\Delta H_r = \frac{1}{\beta} \int_{T_{on}}^{T_f} \dot{Q} dT, \quad (3.22)$$

onde  $T_{on}$  é a temperatura de *onset*, isto é, a temperatura do início da reação, e  $T_f$  é a temperatura do término da reação. Substituindo a Eq. 3.21 na Eq. 3.20<sup>6</sup>, obtém-se

$$\alpha = \frac{1}{\beta \Delta H_r} \int_{T_{on}}^T \dot{Q} dT. \quad (3.23)$$

A derivada da conversão em relação ao tempo é então facilmente calculada:

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha}{dt} &= \frac{d\alpha}{dT} \frac{dT}{dt} \\ \frac{d\alpha}{dt} &= \frac{1}{\Delta H_r} \frac{d}{dT} \int_{T_{on}}^T \dot{Q} dT \\ \frac{d\alpha}{dt} &= \frac{\dot{Q}}{\Delta H_r}. \end{aligned} \quad (3.24)$$

Neste trabalho, as expressões para  $\alpha$  e  $d\alpha/dt$  foram calculadas utilizando o *software* MATLAB (50). O ajuste da expressão 3.19 aos dados experimentais permite a determinação da ordem da reação e da energia de ativação, além do fator pré-exponencial.

### 3.3.3 Condições experimentais detalhadas

O equipamento utilizado para as análises de calorimetria exploratória diferencial foi o calorímetro exploratório diferencial modulado MDSC Q2000, da TA Instruments, instalado na Universidade de Caxias do Sul. As análises de DSC foram realizadas em atmosfera de argônio (5N, da Air Products), com fluxo de 50 mL/min e panelas (e tampas) de alumínio (varreduras até 660 K) ou ouro (varreduras acima de 660 K). Nas varreduras convencionais utilizou-se taxa de aquecimento de 10 K/min; nas análises por calorimetria exploratória diferencial modulada a taxa de aquecimento utilizada

---

<sup>6</sup>É desnecessário substituir a expressão para  $\Delta H_r$ , uma vez que o seu valor, por ser de interesse, é calculado explicitamente.

foi 3 K/min. As calibrações da constante de cela e da temperatura do equipamento foram realizadas com base na temperatura e entalpia de fusão de um padrão de índio (In) e na temperatura e entalpia de uma transição de fase estrutural de um padrão de sulfato de lítio ( $\text{Li}_2\text{SO}_4$ )(46). A calibração para as análises por MDSC, realizada com amplitude e período de modulação de 1 K e 120 s, respectivamente, foi conduzida com um padrão de safira da TA Instruments (47). As amostras foram utilizadas na forma de pó.

## 3.4 Análise térmica simultânea

### 3.4.1 Aspectos gerais

A análise térmica simultânea (STA, do inglês *simultaneous thermal analysis*) consiste em medir simultaneamente o fluxo de calor para a amostra e a perda de massa. Em outras palavras, se aplica simultaneamente as técnicas de calorimetria exploratória diferencial e análise termogravimétrica (TG). Uma breve descrição relativa ao fenômeno de transferência de calor já foi apresentada na seção 3.3; a diferença é que a amostra fica sobre uma balança, de forma que a massa é monitorada durante o experimento.

### 3.4.2 Condições experimentais detalhadas

A medição da perda de massa simultânea à análise de DSC foi realizada pelo Dr. Jürgen Blumm, no Laboratório da Netzsch Gerätebau GmbH (Selb, Alemanha), em um analisador térmico simultâneo da Netzsch, modelo STA 449 F1 Jupiter. A amostra, em pó, foi colocada no interior de uma panela de platina com uma tampa perfurada, enquanto uma panela de referência idêntica foi mantida vazia. Como gás de purga utilizou-se argônio, a 70 mL/min. As taxas de aquecimento e resfriamento utilizadas foram ambas de 10 K/min. A calibração foi realizada com um padrão de safira.

### 3.5 Expressões analíticas para o calor específico

Conforme discutido no capítulo 4, foi necessário ajustar funções analíticas a dados experimentais de calor específico molar a pressão constante. Para isso, foram utilizadas somas de funções de Einstein (Eq. 3.25) e Debye (Eq. 3.26) (51). De fato, embora essas funções forneçam o calor específico a volume constante,  $c_v$ , elas podem ser utilizadas para o calor específico molar a pressão constante,  $c_p$ , visto que ambos são virtualmente idênticos para materiais sólidos:

$$c_{v,E} = pR \frac{\left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 e^{\frac{\theta_E}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta_E}{T}} - 1\right)^2} \quad (3.25)$$

$$c_{v,D} = 3pR \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{e^x x^4}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (3.26)$$

em que  $p$  é 3 vezes o número de átomos por fórmula unitária<sup>7</sup>,  $R$  é a constante dos gases ideais,  $T$  é a temperatura absoluta, e  $\theta_E$  e  $\theta_D$  são, respectivamente, as temperaturas de Einstein e Debye. Os parâmetros de ajuste são  $p$ ,  $\theta_E$  e  $\theta_D$ .

Neste capítulo foram descritas as técnicas a serem empregadas neste trabalho: difração de raios X, calorimetria exploratória diferencial e análise térmica simultânea, bem como os métodos e modelos correlacionados. No próximo capítulo serão descritos os resultados e a discussão dos mesmos, com relação aos objetivos da presente dissertação.

---

<sup>7</sup> $p$  assume valores distintos quando se considera que o calor específico é descrito por contribuições parciais de funções de Einstein e Debye.

# Capítulo 4

## Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos neste trabalho, que têm a finalidade de tornar evidente a relaxação estrutural da fase amorfa e identificar claramente o caráter endotérmico da recristalização, por meio de medidas de calorimetria exploratória diferencial, bem como determinar em que fase o  $\alpha$ - $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  recristaliza quando aquecido acima de 900 K. Além disso, será mostrado que a controvérsia entre resultados anteriores (10, 17) no que diz respeito à natureza da recristalização da fase amorfa é apenas aparente.

### 4.1 Estudo *in situ* da recristalização do $\alpha$ - $\text{ZrW}_2\text{O}_8$

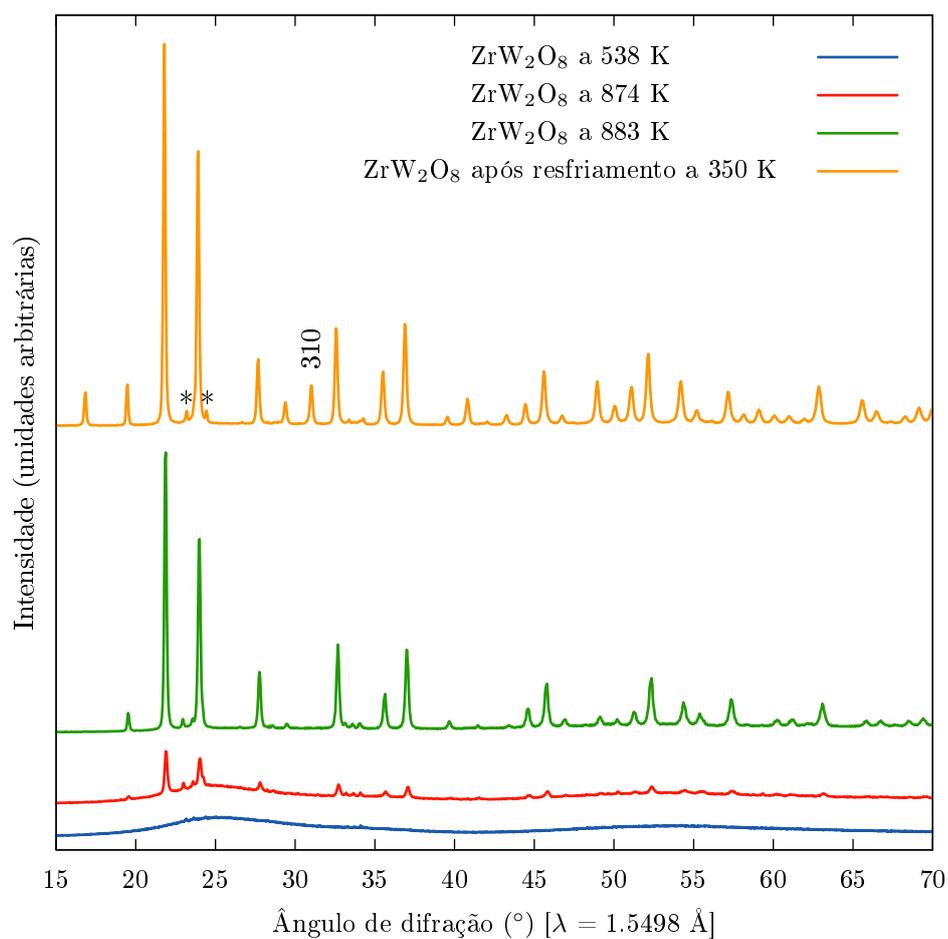
A Fig. 4.1 mostra medidas de DRX síncrotron *in situ* de uma amostra de  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  inicialmente amorfa. O padrão de difração obtido a 538 K mostra que a amostra mantém-se amorfa quando aquecida até essa temperatura, o que está de acordo com o descrito na literatura. No entanto, à medida que a amostra é aquecida a 874 e 883 K, observa-se, respectivamente, a recristalização parcial, e então quase completa, do  $\alpha$ - $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ . A ausência da reflexão 310 nos padrões de DRX obtidos a 874 e 883 K indica que a recristalização do  $\alpha$ - $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  se dá na fase  $\beta$ - $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  (e não na fase  $\alpha$ - $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ ), solucionando uma questão ainda em aberto na literatura. Sob resfriamento, a fase  $\beta$ - $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  sofre a transição para a fase  $\alpha$ - $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ , como revelado, por exemplo, pela presença da reflexão 310 no difratograma obtido a 350 K, após o resfriamento da amostra recém recristalizada. Por meio de uma análise de Rietveld do difratograma

obtido a 350 K, observa-se que para essa amostra em particular aproximadamente 5% em peso foi decomposto em trióxido de tungstênio (alguns picos de Bragg dessa fase estão marcados com um asterisco). Tal decomposição é raramente observada no aquecimento do  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, e parece depender das condições exatas em que a amostra é aquecida. De fato, nenhuma das amostras usadas nas análises de DSC apresentou sinal de decomposição. Essa observação nos leva a concluir que a pequena quantidade de trióxido de tungstênio encontrada na amostra submetida ao aquecimento durante as análises por DRX no LNLS pode ter resultado de um leve superaquecimento no estágio final do experimento. De fato, o sistema de controle de temperatura utilizado nas medidas *in situ* não se mostrou muito preciso. Portanto, considerando a decomposição parcial em WO<sub>3</sub>, conclui-se que as temperaturas sejam levemente superiores às apresentadas nos difratogramas. A recristalização na fase  $\beta$  e a transição  $\beta \rightarrow \alpha$  também foram observadas em medidas de espectroscopia Raman, realizadas por Catafesta (18).

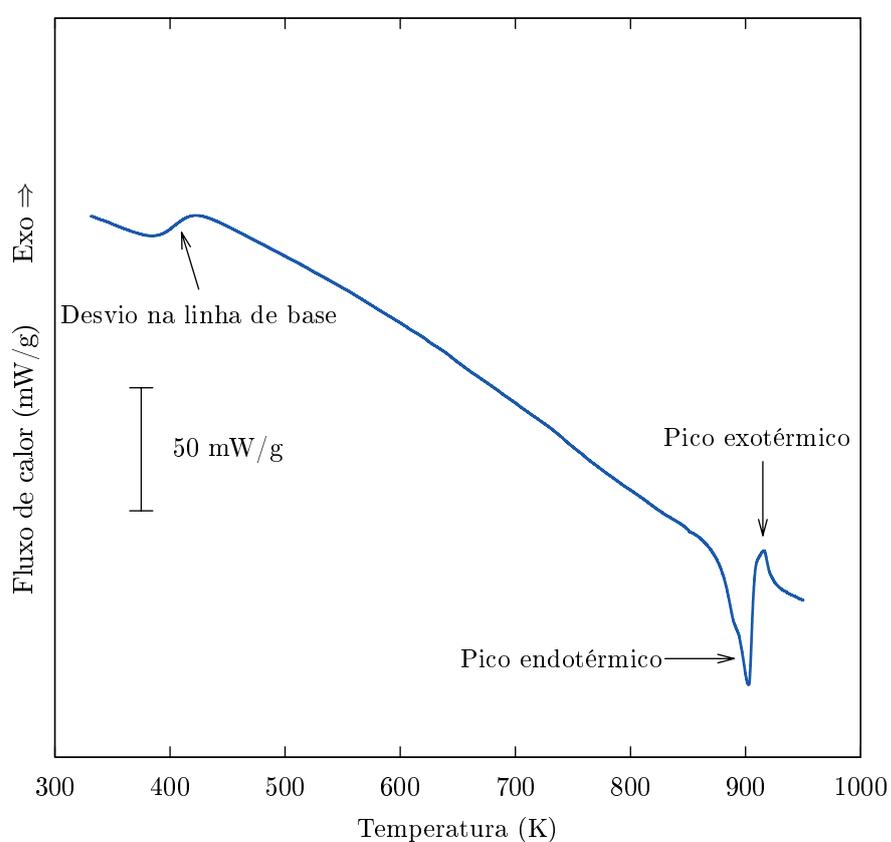
## 4.2 Estudo da relaxação estrutural do $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

Quando uma amostra de  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> idêntica é aquecida no DSC (Fig. 4.2), um pico endotérmico é observado em aproximadamente 900 K, seguido de um pico exotérmico parcialmente sobreposto, sem evidência de nenhum outro evento térmico, exceto uma mudança na linha de base em aproximadamente 400 K. A aparente inexistência do fenômeno de relaxação estrutural, que notoriamente ocorre desde temperaturas levemente superiores à ambiente até o limiar da recristalização (6), deve-se ao fato de que processos dessa natureza, quando distribuídos ao longo de um amplo intervalo de temperatura, são difíceis de se detectar em medidas de DSC devido à dificuldade em se definir a linha de base real.

Para tornar a relaxação evidente nas medidas calorimétricas, nós utilizamos duas estratégias distintas (Fig. 4.3). Na primeira, empregando a técnica de DSC convencional, aplicamos vários *ciclos térmicos*, cada qual formado por um *estágio de aquecimento* de 150 K (exceto no primeiro ciclo, em que o estágio de aquecimento foi de 100 K) e um *estágio de resfriamento* de 50 K, até o limiar da recristalização. Com essa abor-



**Figura 4.1:** Medidas de DRX síncrotron *in situ* de uma amostra de  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ , inicialmente amorfa, em diferentes temperaturas. O padrão de difração a 350 K foi obtido após o resfriamento da amostra recém recristalizada. Os asteriscos marcam alguns picos de Bragg do  $\text{WO}_3$ .



**Figura 4.2:** Medida de DSC com uma amostra de  $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$  ( $\beta = 10$  K/min,  $m = 24,69$  mg).

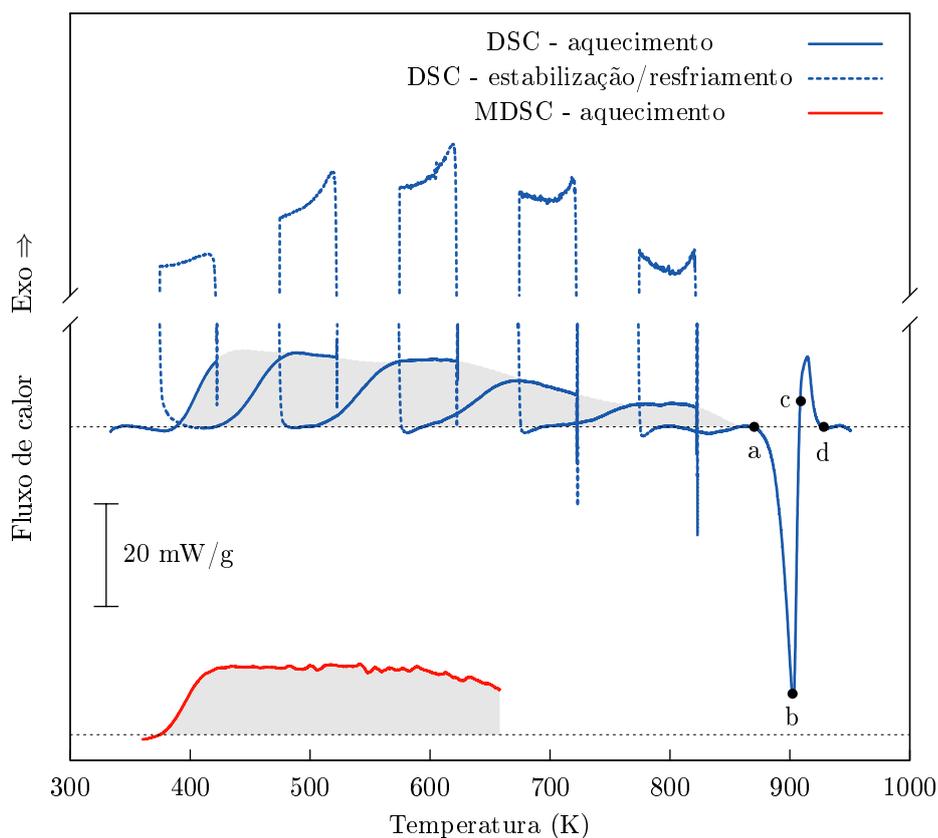
dagem, a linha de base real ao longo do processo de relaxação—que seria medida caso não houvesse relaxação estrutural—é revelada. De fato, na Fig. 4.3, a curva de DSC apresentada já consiste no sinal original de DSC menos a linha de base ajustada. No primeiro estágio de aquecimento, o sinal de DSC sofre um desvio em cerca de 400 K, de maneira semelhante ao observado na medida da Fig. 4.2. Após passar pelo primeiro estágio de resfriamento, a amostra inicia o segundo estágio de aquecimento. O sinal de DSC retorna abaixo do sinal do primeiro estágio, e volta a elevar-se somente quando a temperatura da amostra supera a temperatura máxima do primeiro ciclo. Esse comportamento se repete nos ciclos seguintes, diminuindo de intensidade nas proximidades da temperatura de recristalização, e é assim interpretado: no primeiro estágio de aquecimento, em torno de 400 K inicia-se o fenômeno de relaxação estrutural, que continua até o término do estágio, em torno de 420 K; no segundo estágio de aquecimento, a relaxação da amostra só reinicia quando a temperatura supera 420 K, a temperatura máxima do primeiro estágio de aquecimento. A direção do desvio no sinal de DSC durante a relaxação indica a sua natureza exotérmica.

Considerando a interpretação da medida discutida acima, o ajuste da linha de base foi feito utilizando as porções iniciais de cada estágio de aquecimento, nas quais a amostra não relaxa. Utilizou-se um polinômio de grau 11 e incluiu-se no ajuste o sinal após a recristalização, isto é, após aproximadamente 930 K. Após a subtração da linha de base do sinal original de DSC, obteve-se a curva apresentada na Fig. 4.3. O sinal de relaxação, por sua vez, foi ajustado por meio de um polinômio de grau 15, utilizando as porções finais de cada estágio de aquecimento, nas quais ocorre a relaxação. Portanto, a relaxação do a-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> pode ser representada pela área cinza na Fig. 4.3, com uma entalpia de aproximadamente  $\Delta h_{rel} \approx -15,7$  kJ/mol.

Uma vez que a pressão é constante na análise de DSC, a natureza exotérmica da relaxação equivale a uma diminuição na entalpia do material:

$$\begin{aligned} \Delta h &< 0 \\ \Delta u + p\Delta v &< 0 \\ \Delta u &< 0 \end{aligned} \tag{4.1}$$

onde desprezou-se o termo  $p\Delta v$  devido ao valor relativamente baixo da pressão. A



**Figura 4.3:** Medidas de DSC e MDSC com o a-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Na medida de DSC ( $\beta = 10$  K/min,  $m = 20,58$  mg), a curva apresentada foi obtida subtraindo, do sinal original, a linha de base obtida a partir do ajuste de um polinômio de grau 11 à parte inicial dos segmentos de aquecimento mais a linha de base depois da recristalização. A área em cinza, cujo limite superior foi obtido a partir do ajuste de um polinômio de grau 15 ao sinal de relaxação, representa a entalpia de relaxação do a-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Os *spikes* no fim de cada estágio de aquecimento são sinais transientes devido à estabilização térmica do equipamento. Na medida de MDSC ( $\beta = 3$  K/min,  $m = 29,98$  mg), o sinal não-reversível da segunda varredura foi subtraído da primeira, que foi então multiplicado por 10/3 para dar conta das diferentes taxas de aquecimento nos experimentos de DSC e MDSC.

diminuição da energia interna, por sua vez, deve ter origem na liberação da energia de deformação que ocorre com a quebra das ligações W-O formadas no processo de amorfização (37), uma vez que esse processo permite que os átomos próximos às regiões de quebra das ligações retornem para suas posições de menor energia. É certo que o processo de quebra de uma ligação em si é endotérmico. No entanto, a natureza exotérmica da relaxação mostra que a liberação de energia de deformação supera, em magnitude, a energia absorvida para a quebra da ligação.

A relaxação do  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> também foi observada no sinal não-reversível de MDSC. Foram realizadas duas varreduras, cada uma desde a temperatura ambiente até aproximadamente 650 K.<sup>1</sup> A Fig. 4.3 mostra o resultado da subtração do sinal da segunda varredura, em que não há relaxação, do sinal da primeira varredura, em que a amostra relaxa. A entalpia foi calculada como aproximadamente  $-12,8$  kJ/mol, em boa concordância com a determinada por DSC até a mesma temperatura ( $-11,9$  kJ/mol).

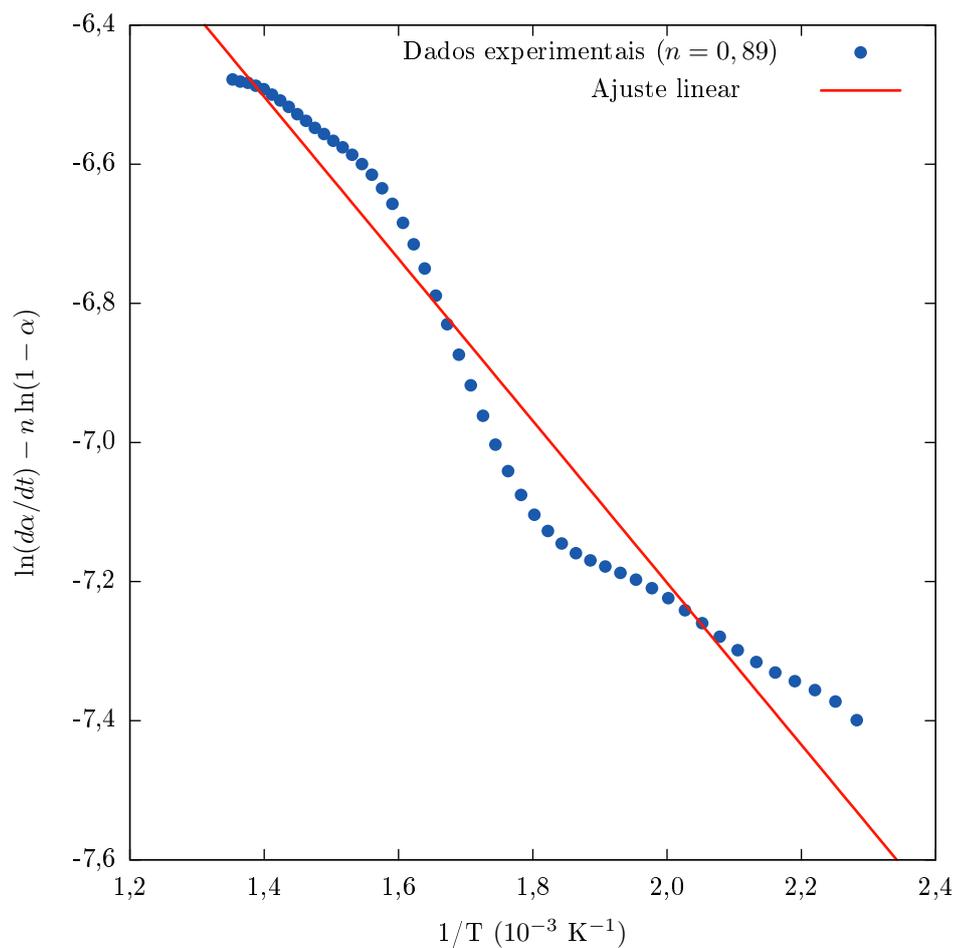
A cinética do fenômeno de relaxação foi estudada a partir da medida de DSC. Os parâmetros do modelo de Borchardt e Daniels (49) determinados através de uma regressão linear múltipla realizada com o *software* MATLAB (50) foram:  $E_a = 10$  kJ/mol,  $n = 0,89$  e  $Z = 8 \times 10^{-3}$ . No entanto, como mostra a Fig. 4.4, o modelo de Borchardt e Daniels (49) não se ajusta aos dados experimentais. De acordo com a Eq. 3.19, em uma curva de  $\ln(d\alpha/dt) - n \ln(1 - \alpha)$  versus  $1/T$ , utilizando o valor ajustado de  $n$ , o resultado deveria ser linear. O insucesso do modelo sugere que as ligações W-O são caracterizadas por um espectro contínuo de energias de ligação.

### 4.3 Estudo *ex situ* da recristalização do $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

Depois da relaxação do  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, o sinal de DSC exibe um pico endotérmico em aproximadamente 900 K, seguido de um pico exotérmico parcialmente sobreposto. Enquanto o primeiro já foi bem documentado, o segundo mal pôde ser observado nos

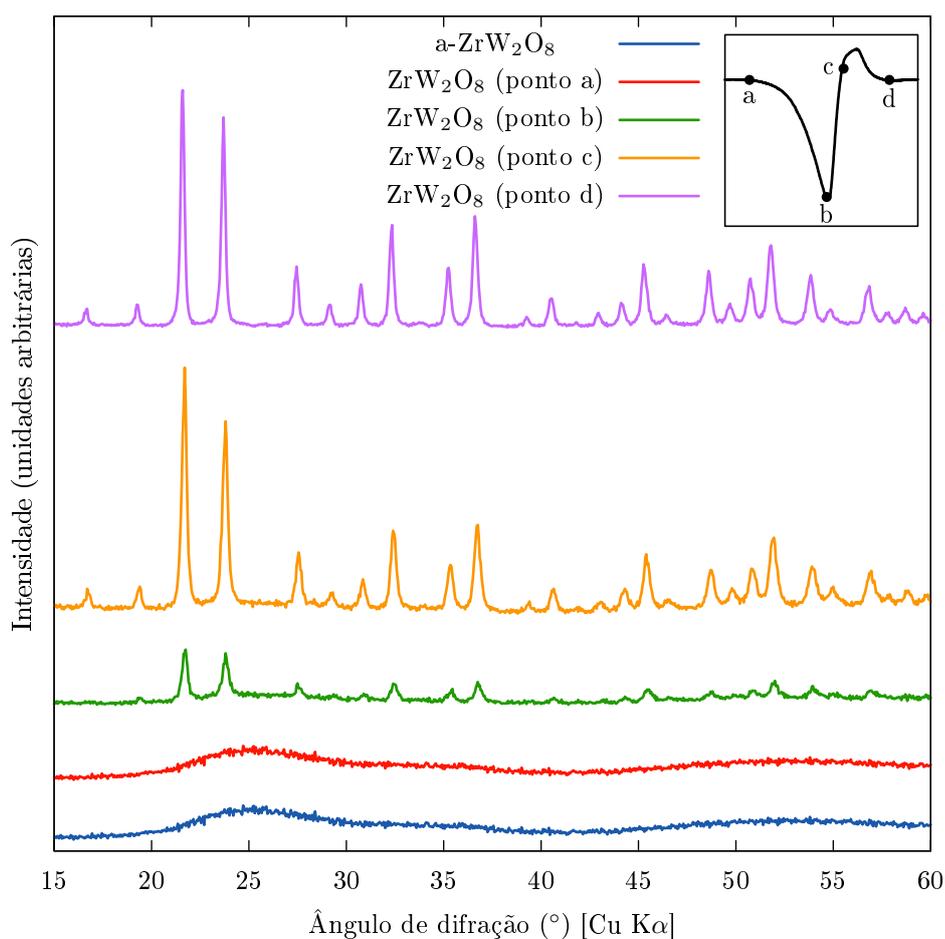
---

<sup>1</sup>O intervalo de temperatura relativamente restrito nas medidas de MDSC se deve ao fato de que as condições ideais para essa técnica incluem a utilização de uma geladeira como sistema de refrigeração (em vez da utilização de ar comprimido, como nas medidas de DSC convencionais), a qual pode ser utilizada somente até cerca de 400 °C.



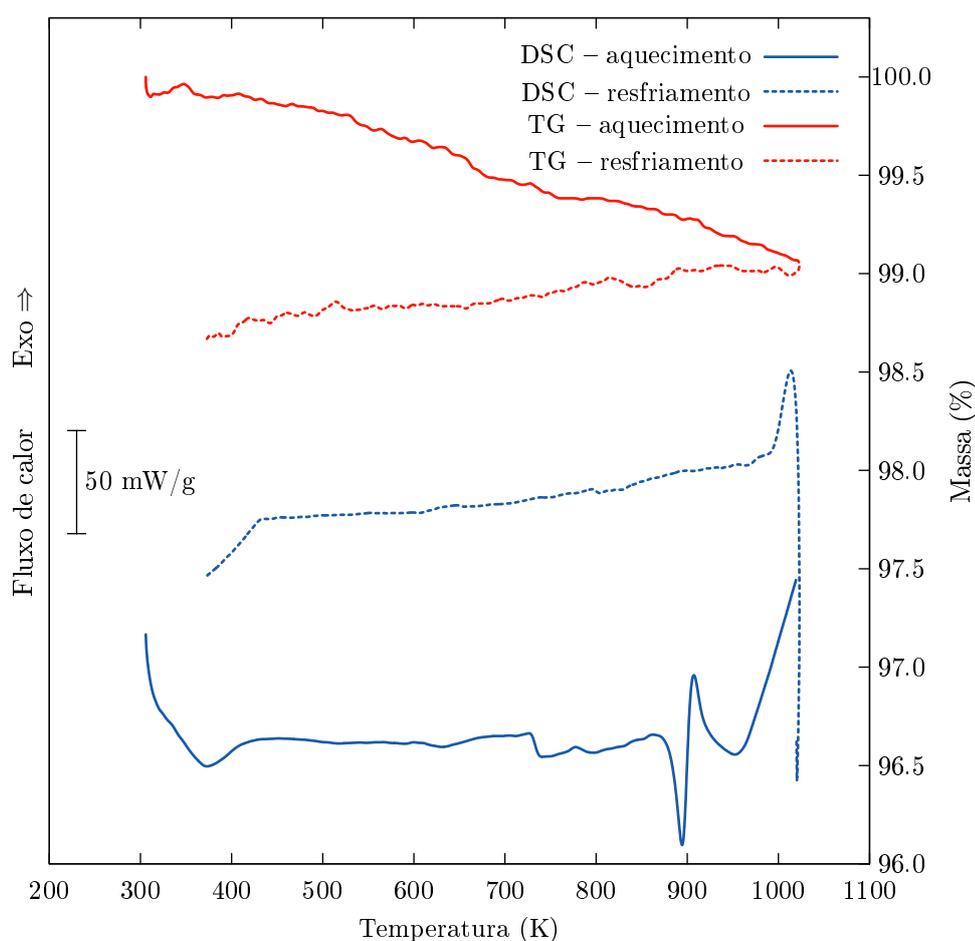
**Figura 4.4:** Análise cinética da relaxação do  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Os dados experimentais foram calculados para  $n = 0,89$ , o valor que foi encontrado a partir de regressão linear múltipla. Caso o modelo de Borchardt e Daniels fosse adequado, os dados experimentais resultariam em uma reta. O insucesso do ajuste sugere que as ligações W-O são caracterizadas por um espectro contínuo de energias de ligação.

resultados prévios de análise térmica diferencial (10). De acordo com os padrões de difração *ex situ* mostrados na Fig. 4.5, a amostra mantém-se amorfa até aproximadamente 870 K (ponto a na Fig. 4.3). Quando a amostra é aquecida até 902 K (ponto b), a curva de DSC exibe o pico endotérmico e o padrão de difração *ex situ* mostra que a amostra sofreu recristalização parcial, indicando, portanto, que a recristalização do  $\alpha$ - $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  é, de fato, endotérmica. É importante mencionar que os aquecimentos sucessivos, cada qual seguido da análise por DRX, que deram origem à Fig. 4.5, foram realizados com outra amostra de  $\alpha$ - $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  idêntica. A amostra foi aquecida no DSC a 10 K/min até 870 K, resfriada e analisada por DRX a temperatura ambiente. Foi, então, aquecida a 10 K/min até 902 K, resfriada e novamente analisada por DRX, e assim por diante.



**Figura 4.5:** Padrões de DRX, a temperatura ambiente, do  $\alpha$ - $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ , e após tratamentos térmicos a 870 K (ponto a na medida de DSC apresentada no detalhe), 902 K (ponto b), 909 K (ponto c) e 928 K (ponto d).

Pode-se argumentar que o pico endotérmico possa ser devido à liberação de água de cristalização ou algum outro produto volátil (tal como  $\text{WO}_3$ ) e, portanto, a recristalização propriamente dita poderia não ser endotérmica. Nós investigamos essa possibilidade por meio de medidas de análise térmica simultânea do  $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ , cujos resultados estão apresentados na Fig. 4.6. Na análise simultânea, o sinal de DSC apresenta um pico endotérmico parcialmente sobreposto a um pico exotérmico em aproximadamente 900 K, em concordância perfeita com os resultados mostrados na Fig. 4.3. Os resultados de TG correspondentes mostram uma leve perda de massa durante o aquecimento, dispersa ao longo de todo o intervalo de temperatura. Não há mudança de massa abrupta simultaneamente à recristalização do  $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$  e, portanto, o pico endotérmico em 900 K não pode ser atribuído à liberação de qualquer volátil da amostra.

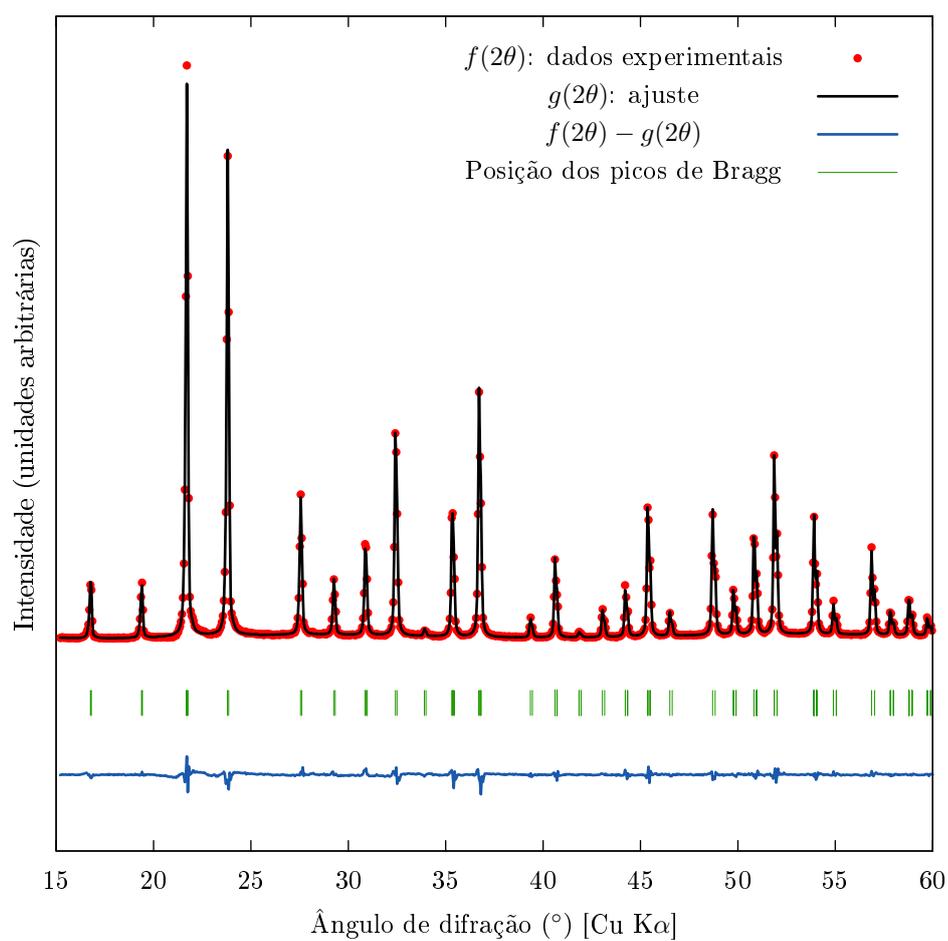


**Figura 4.6:** Medida de STA com o  $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ .

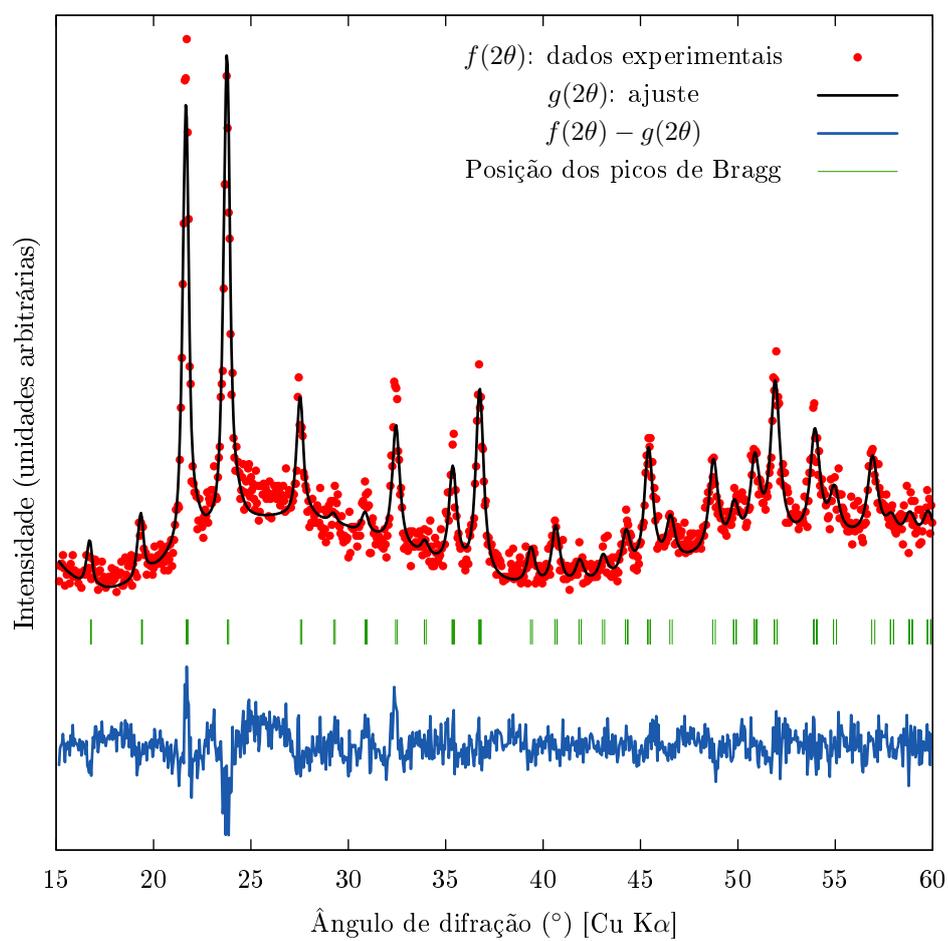
Um posterior aquecimento até 909 K (ponto c na Fig. 4.3) aumentou a fração

mássica da fase cristalina na amostra, como indicado pelo aumento de amplitude dos picos de Bragg no padrão de DRX correspondente (Fig. 4.5). Depois do aquecimento até 928 K (ponto d), um novo aumento na amplitude dos picos de Bragg foi observado e a amostra se tornou completamente cristalina. Ao ir do ponto b para o ponto d na Fig. 4.3, uma diminuição na largura a meia-altura dos picos de Bragg foi observada, a qual, em princípio, como descrito na seção 3.2.2, pode ser atribuída a um relaxamento do campo de tensão ou a um aumento no tamanho de cristalito, ou mesmo a ambos os fenômenos simultaneamente. A Fig 4.7 apresenta o ajuste do difratograma de uma amostra de  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, a partir do qual foi determinada a contribuição instrumental,  $g(z)$ , para o alargamento dos picos de Bragg (Eq. 3.6). As Figs. 4.8, 4.9 e 4.10 apresentam os ajustes dos difratogramas da Fig. 4.5, em que os picos de Bragg observados,  $h(x)$ , foram ajustados com perfis pseudo-Voigt, conforme descrito na seção 3.2.2. A análise microestrutural obtida com o *software* FullProf está apresentada na Fig. 4.11. Como pode-se observar, a diminuição em  $\Gamma$  é devida tanto ao relaxamento da tensão (diminuição na deformação) quanto ao aumento no tamanho de cristalito. Ambos os fenômenos implicam no aumento do grau de cristalinidade da amostra, ou seja, os cristalitos recém formados pela recristalização do a-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> se tornam mais perfeitos à medida que a temperatura de tratamento térmico aumenta. Portanto, o *annealing* de defeitos da fase cristalina explica o pico exotérmico visto na medida de DSC (Fig. 4.3).

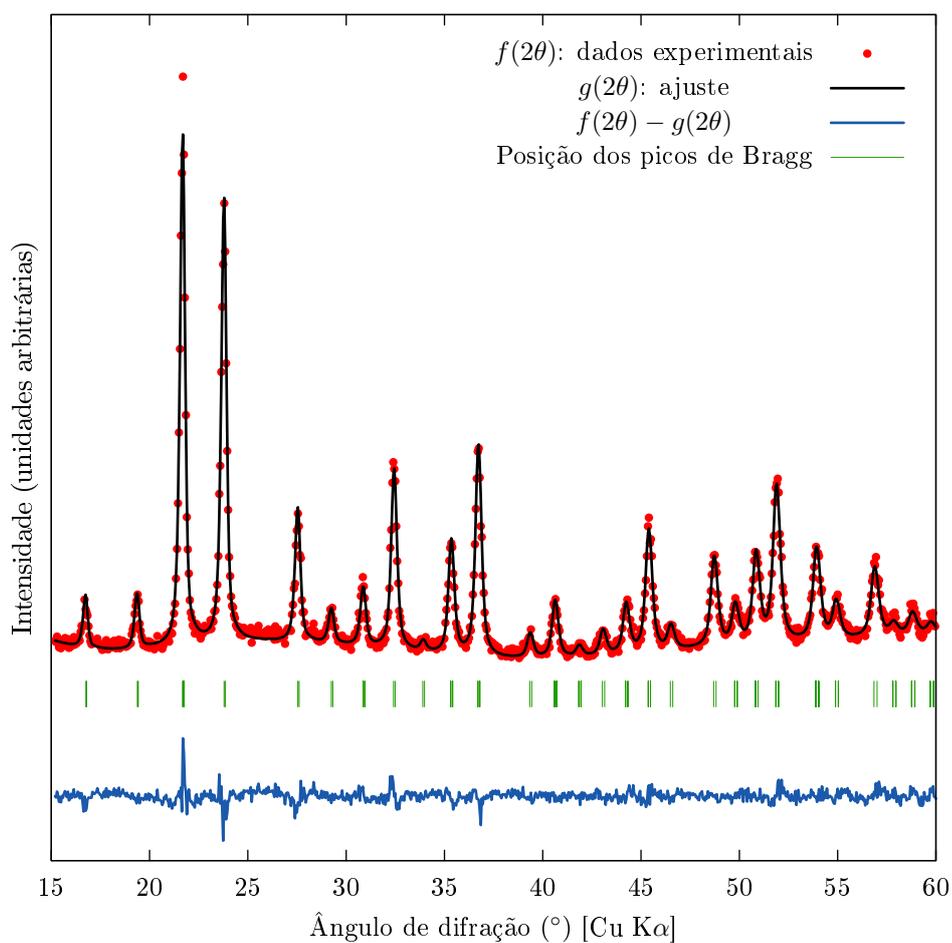
A determinação precisa da entalpia de recristalização do a-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> é dificultada pela sobreposição dos picos endotérmico e exotérmico na medida de DSC. Para as amostras utilizadas neste trabalho, a entalpia de recristalização foi estimada entre +2 e +4 kJ/mol, em boa concordância com a estimativa da medida de DTA publicada anteriormente por Perottoni *et al.* (7). Para evitar a incerteza na entalpia de recristalização devida à deconvolução dos picos endotérmico e exotérmico fortemente sobrepostos, pode-se considerar a entalpia líquida de recristalização, ou seja, a variação de entalpia na recristalização do a-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> mais a variação da entalpia devida ao *annealing* de defeitos. Integrando os picos endotérmico e exotérmico da Fig. 4.3, obtém-se  $\Delta h_{rec} = h_{\beta}^{900} - h_a^{900} \approx +1.8$  kJ/mol.



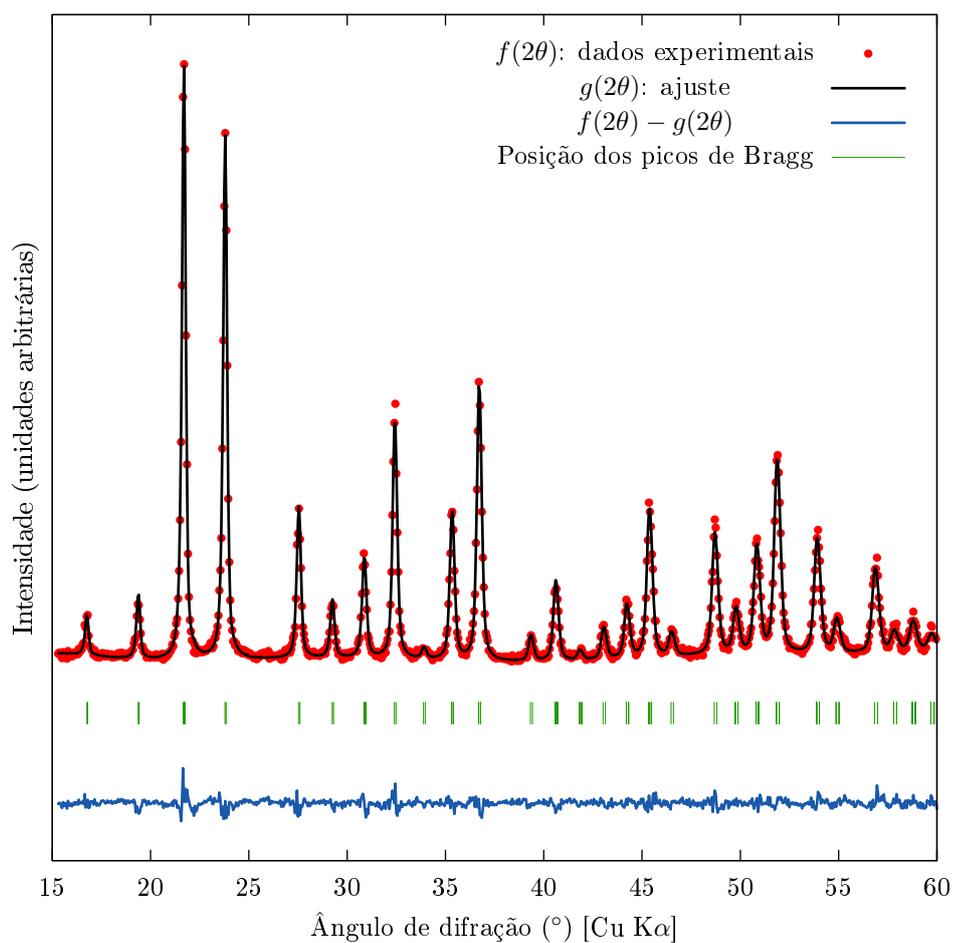
**Figura 4.7:** Ajuste do padrão de difração, obtido a temperatura ambiente, com uma amostra de  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. A medida foi utilizada para a determinação da contribuição instrumental,  $g(z)$ , para o alargamento dos picos de Bragg.



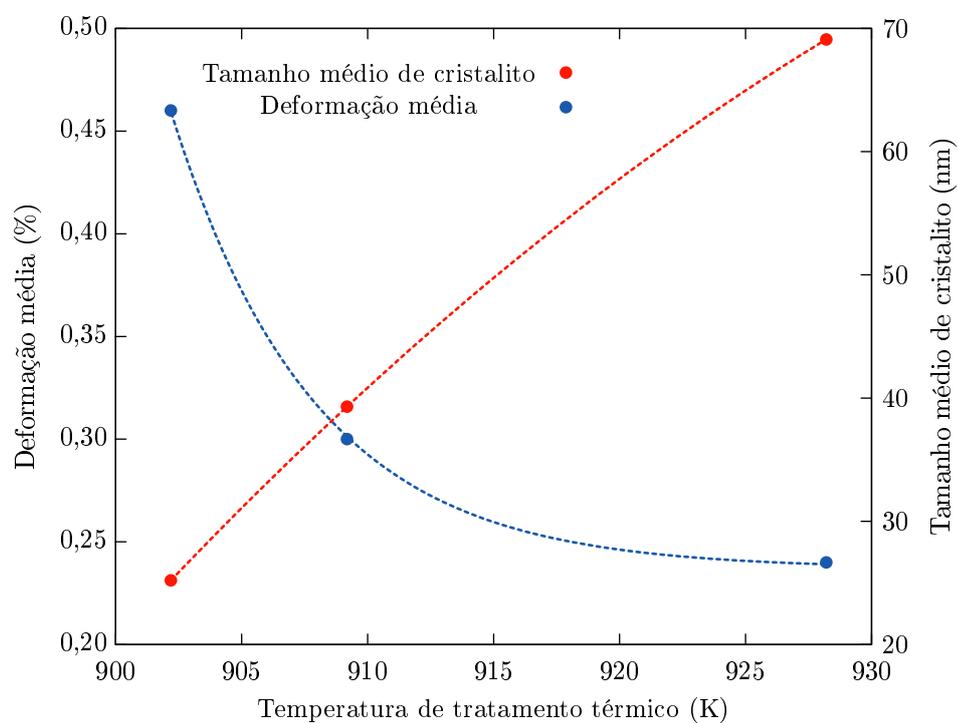
**Figura 4.8:** Ajuste do padrão de difração, obtido a temperatura ambiente, após a amostra ser aquecida até 902 K (ponto b na Fig. 4.3).



**Figura 4.9:** Ajuste do padrão de difração, obtido a temperatura ambiente, após a amostra ser aquecida até 909 K (ponto c na Fig. 4.3).



**Figura 4.10:** Ajuste do padrão de difração, obtido a temperatura ambiente, após a amostra ser aquecida até 928 K (ponto d na Fig. 4.3).



**Figura 4.11:** Deformação média e tamanho médio de cristalito ponderado pelo volume, a temperatura ambiente, em função da temperatura de tratamento térmico, relacionados aos pontos b, c e d na Fig. 4.3. As curvas tracejadas servem apenas de guia para os olhos.

## 4.4 Comparação com medidas de *drop calorimetry*

A diferença na entalpia molar entre as fases amorfa e cristalina a temperatura ambiente,  $\Delta h_{a \rightarrow \alpha}^{298} = h_{\alpha}^{298} - h_a^{298}$ , foi estimada a partir de medidas de *drop calorimetry* em  $-62.9$  kJ/mol (17). Também pode-se fazer uma estimativa para  $\Delta h_{a \rightarrow \alpha}^{298}$  por meio dos resultados de DSC, como

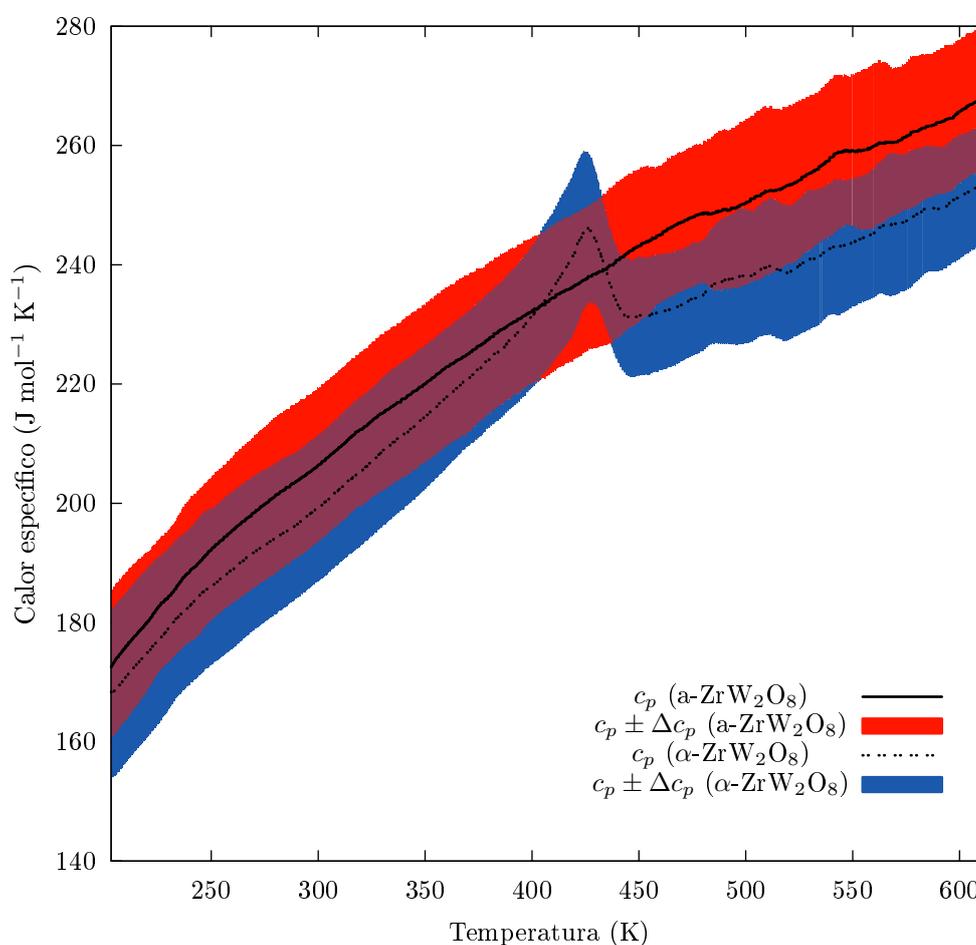
$$\Delta h_{a \rightarrow \alpha}^{298} = \Delta h_{rel} + \Delta h_{rec} - \Delta h_{\alpha \rightarrow \beta} - \int_{298}^{900} (c_{p,c} - c_{p,a}) dT \quad (4.2)$$

onde  $\Delta h_{rel}$  é a entalpia de relaxação do a-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>,  $\Delta h_{\alpha \rightarrow \beta}$  é a mudança na entalpia molar devida à transição  $\alpha \rightarrow \beta$ ,  $c_{p,c}$  e  $c_{p,a}$  são os calores específicos em base molar das fases cristalina e amorfa, respectivamente.<sup>2</sup> Todas essas quantidades podem ser estimadas dos resultados apresentados na Fig. 4.3 ( $\Delta h_{rel} \approx -15.7$  kJ/mol,  $\Delta h_{rec} \approx +1.8$  kJ/mol) ou obtidas da literatura ( $\Delta h_{\alpha \rightarrow \beta} = +1.56$  kJ/mol (52)).

Como não existe na literatura dados para o calor específico do a-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, foram realizadas várias medições de  $c_p$  do a-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>—assim como do  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, para comparação—, utilizando calorimetria exploratória diferencial modulada (Fig. 4.12); o pico nas medidas da fase  $\alpha$  corresponde à transição  $\alpha \rightarrow \beta$ . As medidas foram obtidas até pouco acima de 600 K, em um intervalo de temperatura em que a técnica de MDSC pode ser empregada nas condições ótimas para o equipamento utilizado neste trabalho (com o resfriamento da cela feito com um refrigerador). Como pode-se observar, entretanto, as medidas têm elevada incerteza e se sobrepõem ao longo de todo o intervalo da medida e, portanto, não são adequadas para a avaliação da diferença em  $c_p$  das fases cúbica e amorfa. Para avaliar tal diferença, seria necessário uma técnica de maior precisão. No entanto, uma vez que os modos de baixa energia presentes no  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> provavelmente não existem no a-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, pode-se estimar o calor específico da fase amorfa a partir da soma dos calores específicos dos óxidos constituintes de acordo com a regra de Neumann-Kopp. O excesso no calor específico  $\Delta c_p$  do  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> com relação à soma dos óxidos constituintes até 300 K já foi apresentada por

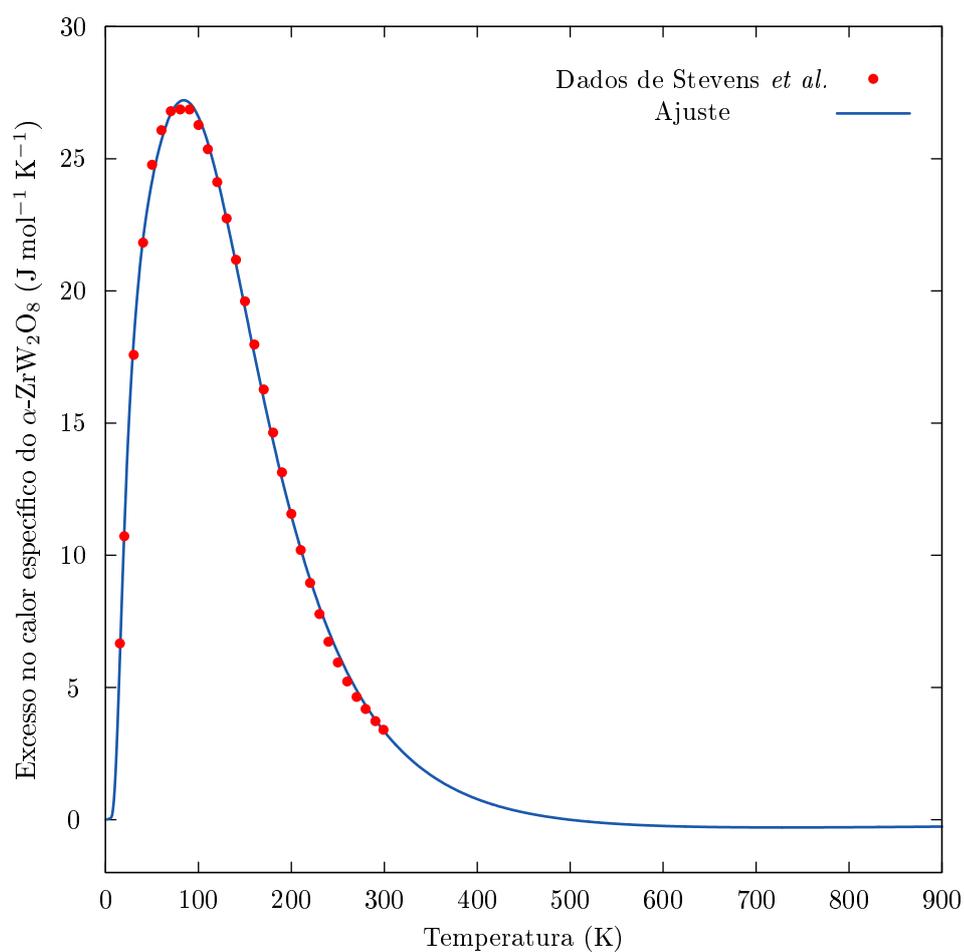
<sup>2</sup>Neste trabalho é assumido que  $c_{p,\beta} \approx c_{p,\alpha}$  (ou seja, a dependência do calor específico com a temperatura para as fases  $\alpha$  e  $\beta$  é considerada a mesma, como pode ser deduzido, por exemplo, das medidas publicadas por Yamamura *et al.* (52) (Fig. 2.6) e das medidas apresentadas mais adiante neste trabalho (Fig. 4.12)) dentro das aproximações envolvidas nessa estimativa de  $\Delta h_{a \rightarrow \alpha}^{298}$ .

Stevens *et al.* (34) (Fig. 2.7). Por meio do ajuste de uma soma de funções de Einstein e Debye a esses dados (Fig. 4.13), foi obtido  $\int_{298}^{900} (c_{p,c} - c_{p,a}) dT \sim +0.1$  kJ/mol. De fato, como se observa tanto pelo resultado da integral quanto pela Fig. 2.7, esse termo na estimativa de  $\Delta h_{a \rightarrow \alpha}^{298}$  poderia ter sido desprezado. No entanto, conforme discutido mais adiante, a estimativa de  $c_{p,a}$  pela Lei de Neumann-Kopp é necessária na estimativa da entropia molar residual da fase amorfa a 0 K e, portanto, torna-se trivial incluir essa integral no cálculo de  $\Delta h_{a \rightarrow \alpha}^{298}$ .



**Figura 4.12:**  $c_p$  do a-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> e do  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, obtidos a partir do sinal reversível das medidas de calorimetria exploratória diferencial modulada. A média foi calculada a partir dos resultados de cinco medições. A incerteza expandida ( $\Delta c_p$ ) representada no gráfico corresponde ao desvio padrão da média, multiplicado por um fator de abrangência correspondente ao fator  $t$  de *Student* com um nível de confiança de 90%. O pico na medida da fase  $\alpha$  corresponde à transição  $\alpha \rightarrow \beta$ .

Colocando esses valores na Eq. 4.2 resulta em  $\Delta h_{a \rightarrow \alpha}^{298} \approx -16$  kJ/mol. Portanto, a mudança global na entalpia ao ir do a-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> para  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> é realmente exotérmica



**Figura 4.13:** Estimativa do excesso em  $c_p$  do  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> em relação ao  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, por meio do ajuste aos dados calculados por Stevens *et al.* (34). O ajuste foi obtido por meio de uma soma de funções de Debye e de Einstein.

a temperatura ambiente. No entanto, a recristalização propriamente dita, ou seja, a conversão do  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> em  $\beta$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> a 900 K é endotérmica (+1.8 kJ/mol), mesmo considerando o *annealing* de defeitos exotérmico da fase  $\beta$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> recém recristalizada.

Consequentemente, a controvérsia entre a natureza endotérmica da recristalização do  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, como publicado por Perottoni *et al.* (7), e da natureza exotérmica de  $\Delta h_{\alpha \rightarrow \beta}^{298}$ , como publicado por Varga *et al.* (17), é apenas aparente. No entanto, a diferença entre a estimativa deste trabalho (-16 kJ/mol) e o resultado publicado por Varga *et al.* (17) (-62.9 kJ/mol) para  $\Delta h_{\alpha \rightarrow \beta}^{298}$  é relativamente elevada, e deve ser mais explorada. Entre as possíveis razões para a diferença nos resultados, deve-se notar que a amostra utilizada neste trabalho foi amorfizada a 6,4 GPa durante 15 min, enquanto a utilizada por Varga *et al.* (17) foi amorfizada a 7,5 GPa durante 2 h. De fato, um estudo recente mostrou que o ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> se torna completamente amorfo somente quando submetido a pressões superiores a 7 GPa (41). Portanto, diferenças nas entalpias de relaxação e recristalização entre amostras amorfizadas a diferentes pressões são esperadas e podem ser a causa para a diferença entre o valor estimado para  $\Delta h_{\alpha \rightarrow \beta}^{298}$  neste trabalho e o publicado por Varga *et al.* (17). Além disso, as entalpias de relaxação e recristalização podem depender da tensão deviatória à qual a amostra foi submetida durante a amorfização. Ademais, a aparente liberação de produtos voláteis observada na medida de TG (Fig. 4.6) também pode ser responsável, ao menos em parte, para as estimativas diferentes para  $\Delta h_{\alpha \rightarrow \beta}^{298}$ . Supondo que a perda de massa de  $\approx 0.8\%$  deva-se à água, e estimando a entalpia associada a esse fenômeno com base na entalpia de vaporização da água pura (2,23 kJ/mol), obtém-se  $\approx 10$  kJ/mol.<sup>3</sup> Considerando o valor estimado,  $\Delta h_{\alpha \rightarrow \beta}^{298}$  muda para  $\approx -26$  kJ/mol. Isto reduz a diferença nas estimativas de  $\Delta h_{\alpha \rightarrow \beta}^{298}$  para  $\approx 37$  kJ/mol, o que sugere que o possível efeito da liberação de produtos voláteis e da pressão de amorfização sobre  $\Delta h_{\alpha \rightarrow \beta}^{298}$  deve ser mais explorado.

---

<sup>3</sup>De fato, uma estimativa mais precisa pode ser feita baseando-se na entalpia de vaporização para a água ligada quimicamente ao ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.

## 4.5 Entropia molar residual do a-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> a 0 K

Pode-se fazer uma estimativa para a entropia molar residual (configuracional) do a-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> a 0 K e pressão ambiente,  $s_{a,conf}^0$ , por meio de dois processos hipotéticos. No primeiro, inicia-se com a fase  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> a 0 K e aplica-se um aquecimento reversível até 900 K, passando pela transição de fase  $\alpha \rightarrow \beta$  em aproximadamente 430 K. No estado final, a entropia molar padrão da fase  $\beta$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> será

$$s_{\beta}^{900} = s_{\alpha,conf}^0 + \int_0^{900} \frac{c_{p,c}}{T} dT + \Delta s_{\alpha \rightarrow \beta} \quad (4.3)$$

onde  $s_{\alpha,conf}^0$  é a entropia molar configuracional do  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> a 0 K e  $\Delta s_{\alpha \rightarrow \beta}$  é a entropia molar da transição  $\alpha \rightarrow \beta$ . No segundo processo hipotético, resfria-se a amostra de a-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> recém amorfizada<sup>4</sup> até 0 K e inicia-se deste ponto, aquecendo a amostra lentamente até o limiar da recristalização—até  $T = 900$  K, digamos. No estado final, a entropia molar padrão do a-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> será

$$s_a^{900} = s_{a,conf}^0 + \int_0^{900} \frac{c_{p,a}}{T} dT + \Delta s_{rel} \quad (4.4)$$

onde  $s_{a,conf}^0$  é a entropia molar configuracional da fase a-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (não-relaxada) a 0 K,  $c_{p,a}$  é o calor específico molar da fase amorfa e  $\Delta s_{rel}$  é a variação de entropia devida à relaxação do a-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.  $s_a^{900}$  é possivelmente maior que o calculado a partir da Eq. 4.4, considerando a natureza irreversível da relaxação da fase amorfa. Assumindo  $s_{\alpha,conf}^0 \approx 0$ , e subtraindo a Eq. 4.3 da Eq. 4.4,

$$s_{a,conf}^0 = \int_0^{900} \frac{c_{p,c} - c_{p,a}}{T} dT + \Delta s_{\alpha \rightarrow \beta} - \Delta s_{rel} - \Delta s_{rec} \quad (4.5)$$

onde  $\Delta s_{rec} = s_{\beta}^{900} - s_a^{900}$  é a entropia de recristalização líquida, isto é, a variação de entropia na recristalização do a-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> mais a variação de entropia devida ao *annealing* de defeitos. Ambos os processos são irreversíveis e, portanto, o acompanhamento da mudança na entropia pode ser somente estimado grosseiramente a partir da mudança na entalpia medida.

A integral na Eq. 4.5 foi estimada em  $\int_0^{900} (c_{p,c} - c_{p,a}) dT/T \approx +56,2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (Fig. 4.13). A mudança esperada na entropia molar configuracional na transição de

<sup>4</sup>A amostra como preparada em alta pressão

fase  $\alpha \rightarrow \beta$  é  $+R \ln 2 \approx +5,8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , embora o valor medido seja levemente inferior,  $+4,09 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , com a diferença sendo atribuída à incerteza na medida do calor específico (52). O primeiro valor foi utilizado no cálculo de  $s_{a,conf}^0$ . A mudança na entropia durante a relaxação do a-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> foi estimada em aproximadamente  $-28,2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Além disso, foi encontrado  $+2,1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  como uma estimativa para a entropia de recristalização líquida por meio da integração dos picos endotérmico e exotérmico em torno de 900 K (Fig. 4.3). Colocando esses valores na Eq. 4.5, resulta em  $s_{a,conf}^0 \approx 88 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , ou 8 J/K por mol de átomos, um valor semelhante ao estimado para silício amorfo,  $7,7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (53), que é monoatômico. Embora a similaridade entre os resultados seja provavelmente uma coincidência, a igualdade na ordem de grandeza de ambos aumenta a confiança nas aproximações feitas nos cálculos. Tanto a entropia residual do a-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> a 0 K quanto o elevado calor específico do  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> em baixa temperatura são determinantes na definição da natureza endotérmica da recristalização do a-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. De fato, se a entropia residual do a-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> fosse somente 2,4% maior, a recristalização do a-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> seria exotérmica. A recristalização anômala do tungstato de zircônio amorfo é, portanto, o resultado de um balanço delicado de vários fatores.

# Capítulo 5

## Conclusões

Neste trabalho foi mostrado, por meio de análises de DRX *in situ*, que o a-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> recristaliza na fase  $\beta$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Resultados de DRX *ex situ* e DSC indicam a natureza endotérmica desse fenômeno, dando suporte aos resultados de análise térmica diferencial publicada anteriormente por Perottoni *et al.* (10).

A relaxação da fase amorfa foi pela primeira vez observada em medidas de calorimetria exploratória diferencial (tanto convencional quanto modulada), por meio das quais determinou-se o seu caráter exotérmico ( $\Delta h_{rel} \approx -15,7$  kJ/mol). Os resultados de DSC mostraram também que a recristalização do a-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> é seguida de um *annealing* de defeitos exotérmico. A entalpia líquida da recristalização (recristalização + *annealing* de defeitos) foi estimada em  $\Delta h_{rec} \approx +1,8$  kJ/mol, em boa concordância com os resultados anteriores de análise térmica diferencial.

Portanto, o presente trabalho dá suporte à recristalização endotérmica do a-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, que resulta de um balanço delicado entre a entropia residual do a-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> e a elevada entropia vibracional da fase  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. O ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> é até o momento o único material a exibir tal comportamento em uma temperatura tão acessível do ponto de vista experimental.

A controvérsia acerca da natureza endotérmica da recristalização segundo os resultados publicados nas referências 10 e 17 mostrou-se apenas aparente. No entanto, a diferença entre o valor estimado neste trabalho,  $-16$  kJ/mol, e o publicado por Varga *et al.* (17),  $-62,9$  kJ/mol, para a entalpia de formação da fase  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> a partir da

fase a-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, a temperatura ambiente, é relativamente elevada. A discrepância pode ser devida à liberação de produtos voláteis ou às diferentes condições de processamento do a-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, que incluem a pressão e a tensão deformativa a que a amostra é submetida durante a amorfização. Trabalhos futuros devem explorar a influência da pressão de amorfização sobre as entalpias de relaxação e recristalização do a-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Com relação à liberação de produtos voláteis, deve-se identificar o material (WO<sub>3</sub>, água, etc.) e estimar a entalpia associada a esse fenômeno.

No presente trabalho, a entropia residual do a-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (não-relaxado) a 0 K foi estimada em  $\approx 88 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , ou 8 J/K por mol de átomos, um valor similar ao estimado para o silício amorfo,  $7,7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (53), que é monoatômico.

O estudo da cinética da relaxação estrutural da fase amorfa sugeriu que a ligação W-O é caracterizada por um espectro de energias. Um estudo mais detalhado da cinética de relaxação da fase a-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, que inclua experimentos de calorimetria exploratória diferencial e dilatométrica, deve ser conduzido de forma a esclarecer essa questão.

# Referências Bibliográficas

- 1 GRAHAM, J.; WADSLEY, A. D.; WEYMOUTH, J. H.; WILLIAMS, L. S. A New Ternary Oxide,  $ZrW_2O_8$ . **Journal of the American Ceramic Society**, v. 42, n. 11, p. 570, 1959.
- 2 MARTINEK, C.; HUMMEL, F. A. Linear Thermal Expansion of Three Tungstates. **Journal of The American Ceramic Society**, v. 51, n. 4, p. 227, 1968.
- 3 MARY, T. A.; EVANS, J. S. O.; VOGT, T.; SLEIGHT, A. W. Negative Thermal Expansion from 0.3 to 1050 Kelvin in  $ZrW_2O_8$ . **Science**, v. 272, p. 90–92, 1996.
- 4 MISSEL, F. P.; JORNADA, J. A. H. D.; PEROTTONI, C. A. *Material para reduzir a protusão térmica dos pólos em gravação magnética*. 2006. BR 0000220605917091.
- 5 D'ALMEIDA, O.; WOYDT, M.; AUDREN, J.-T. *Actuator for brake calipers of e.g. motor vehicle, has outer cylinder and inner sliding cylinder made of zirconium molybdate in cubic structure, zirconium tungsten phosphate, siliceous fawjasite, lutetium tungstate and zirconium tungstate*. 2006. EP1729352-A1; FR2886785-A1; CA2548641-A1; US2007114887-A1; US7298068-B2; EP1729352-B1; DE602006007643-E; ES2329602-T3.
- 6 CATAFESTA, J.; ZORZI, J. E.; PEROTTONI, C. A.; GALLAS, M. R.; JORNADA, J. A. H. D. Tunable Linear Thermal Expansion Coefficient of Amorphous Zirconium Tungstate. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, p. 2341–2344, 2006.
- 7 PEROTTONI, C. A.; JORNADA, J. A. H. D. Pressure-Induced Amorphization and Negative Thermal Expansion in  $ZrW_2O_8$ . **Science**, v. 280, p. 886–889, 1998.

- 8 RAMIREZ, A. P.; KOWACH, G. R. Large Low Temperature Specific Heat in the Negative Thermal Expansion Compound  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ . **Physical Review Letters**, v. 80, n. 22, p. 4903–4906, 1998.
- 9 ARORA, A. K.; SASTRY, V. S.; SAHU, P. C.; MARY, T. A. The pressure-amorphized state in zirconium tungstate: a precursor to decomposition. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 16, n. 7, p. 1025–1031, 2004.
- 10 PEROTTONI, C. A.; ZORZI, J. E.; JORNADA, J. A. H. D. Entropy increase in the amorphous-to-crystalline phase transition in zirconium tungstate. **Solid State Communications**, v. 134, p. 319–322, 2005.
- 11 EVANS, J. S. O.; MARY, T. A.; VOGT, T.; SUBRAMANIAN, M. A.; SLEIGHT, A. W. Negative Thermal Expansion in  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  and  $\text{HfW}_2\text{O}_8$ . **Chemistry of Materials**, v. 8, n. 12, p. 2809–2823, 1996.
- 12 PRYDE, A. K. A.; HAMMONDS, K. D.; DOVE, M. T.; HEINE, V.; GALE, J. D.; WARREN, M. C. Origin of the negative thermal expansion in  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  and  $\text{ZrV}_2\text{O}_7$ . **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 8, p. 10973–10982, 1996.
- 13 CAO, D.; BRIDGES, F.; KOWACH, G.; RAMIREZ, A. P. Frustrated Soft Modes and Negative Thermal Expansion in  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ . **Physical Review Letters**, v. 89, n. 21, p. 215902, 2002.
- 14 CAO, D.; BRIDGES, F.; KOWACH, G. R.; RAMIREZ, A. P. Correlated atomic motions in the negative thermal expansion material  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ : A local structure study. **Physical Review B**, v. 68, p. 014303, 2003.
- 15 GRZECHNIK, A.; CRICHTON, W. A.; SYASSEN, K.; ADLER, P.; MEZOUAR, M. A New Polymorph of  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  Synthesized at High Pressures and High Temperatures. **Chemistry of Materials**, v. 13, p. 4255–4259, 2001.
- 16 RAVINDRAN, T. R.; ARORA, A. K.; MARY, T. A. High-pressure Raman spectroscopic study of zirconium tungstate. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 13, p. 11573–11588, 2001.

- 17 VARGA, T.; LIND, C.; WILKINSON, A. P.; XU, H.; LESHER, C. E.; NAVROTSKY, A. Heats of Formation for Several Crystalline Polymorphs and Pressure-Induced Amorphous Forms of  $\text{AMo}_2\text{O}_8$  ( $A = \text{Zr, Hf}$ ) and  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ . **Chemistry of Materials**, v. 19, p. 468–476, 2007.
- 18 CATAFESTA, J. **Comportamento estrutural sob altas pressões de materiais com expansão térmica anômala**. 114 p. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.
- 19 EVANS, J. S. O.; JORGENSEN, J. D.; SHORT, S.; DAVID, W. I. F.; IBBERTSON, R. M.; SLEIGHT, A. W. Thermal expansion in the orthorhombic  $\gamma$  phase of  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ . **Physical Review B**, v. 60, n. 21, p. 14643–14648, 1999.
- 20 EVANS, J. S. O.; HU, Z.; JORGENSEN, J. D.; ARGYRIOU, D. N.; SHORT, S.; SLEIGHT, A. W. Compressibility, Phase Transitions, and Oxygen Migration in Zirconium Tungstate,  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ . **Science**, v. 275, p. 61–65, 1997.
- 21 CATAFESTA, J. **Expansão térmica sintonizável do  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$** . Dissertação (Mestrado) — Universidade de Caxias do Sul, 2007.
- 22 AURAY, M.; QUARTON, M.; LEBLANC, M. Zirconium Tungstate. **Acta Crystallographica Section C**, v. 51, p. 2210–2213, 1995.
- 23 SLEIGHT, A. W. Isotropic Negative Thermal Expansion. **Annual Review of Materials Science**, v. 28, p. 29–43, 1998.
- 24 JOOS, G.; FREEMAN, I. M. **Theoretical Physics**. 3. ed. New York, N.Y.: Dover Publications, 1987.
- 25 CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- 26 BARRERA, G. D.; BRUNO, J. A. O.; BARRON, T. H. K.; ALLAN, N. L. Negative thermal expansion. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 17, p. R217–R252, 2005.
- 27 SLEIGHT, A. W. Thermal contraction. **Endeavour**, v. 19, p. 64, 1995.

- 28 RAVINDRAN, T. R.; ARORA, A. K.; MARY, T. A. High pressure behavior of  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ : Grüneisen parameter and thermal properties. **Physical Review Letters**, v. 84, n. 17, p. 3879–3882, 2000.
- 29 ERNST, G.; BROHOLM, C.; KOWACH, G. R.; RAMIREZ, A. P. Phonon density of states and negative thermal expansion in  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ . **Nature**, v. 396, p. 147–149, 1998.
- 30 MITTAL, R.; CHAPLOT, S. L. Lattice dynamical calculation of isotropic negative thermal expansion in  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  over 0–1050 K. **Physical Review B**, v. 60, n. 10, p. 7234–7237, 1999.
- 31 MITTAL, R.; CHAPLOT, S. L. Phonon density of states and thermodynamic properties in cubic and orthorhombic phases of  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ . **Solid State Communications**, v. 115, p. 319–322, 2000.
- 32 YAMAMURA, Y.; NAKAJIMA, N.; TSUJI, T. Heat capacity anomaly due to the  $\alpha$ -to- $\beta$  structural phase transition in  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ . **Solid State Communications**, v. 114, p. 453–455, 2000.
- 33 YAMAMURA, Y.; NAKAJIMA, N.; TSUJI, T.; KOYANO, M.; IWASA, Y.; KATAYAMA, S.; SAITO, K.; SORAI, M. Low-temperature heat capacities and Raman spectra of negative thermal expansion compounds  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  and  $\text{HfW}_2\text{O}_8$ . **Physical Review B**, v. 66, p. 014301, 2002.
- 34 STEVENS, R.; LINFORD, J.; WOODFIELD, B. F.; BOERIO-GOATES, J.; LIND, C.; WILKINSON, A. P.; KOWACH, G. R. Heat capacities, third-law entropies and thermodynamic functions of the negative thermal expansion materials, cubic  $\alpha$ - $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  and cubic  $\text{ZrMo}_2\text{O}_8$ , from  $T = (0 \text{ to } 400)$  K. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 35, p. 919–937, 2003.
- 35 GRIMVALL, G. **Thermophysical properties of materials: enlarged and revised edition**. Amsterdam: North-Holland, 1999.

- 36 PEREIRA, A. S.; PEROTTONI, C. A.; JORNADA, J. A. H. D. Raman spectroscopy as a probe for *in situ* studies of pressure-induced amorphization: some illustrative examples. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 34, p. 578–586, 2003.
- 37 FIGUEIRÊDO, C. A.; CATAFESTA, J.; ZORZI, J. E.; SALVADOR, L.; BAUMVOL, I. J. R.; GALLAS, M. R. G.; JORNADA, J. A. H. D.; PEROTTONI, C. A. Compression mechanism and pressure-induced amorphization of  $\gamma$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. **Physical Review B**, v. 76, p. 184201, 2007.
- 38 GALLARDO-AMORES, J. M.; AMADOR, U.; MORÁN, E.; ALARIO-FRANCO, M. A. XRD study of ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> versus temperature and pressure. **International Journal of Inorganic Materials**, v. 2, p. 123–129, 2000.
- 39 KEEN, D. A.; GOODWIN, A. L.; TUCKER, M. G.; DOVE, M. T.; EVANS, J. S. O.; CRICHTON, W. A.; BRUNELLI, M. Structural Description of Pressure-Induced Amorphization in ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. **Physical Review Letters**, v. 98, p. 225501, 2007.
- 40 VARGA, T.; WILKINSON, A. P. Zirconium coordination change upon the pressure-induced amorphization of cubic ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> and ZrMo<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. **Physical Review B**, v. 79, p. 224119, 2009.
- 41 KEEN, D.; GOODWIN, A. L.; TUCKER, M. G.; HRILJAC, J. A.; BENNETT, T. D.; DOVE, M. T.; KLEPPE, A. K.; JEPHCOAT, A. P.; BRUNELLI, M. Diffraction study of pressure-amorphized ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> using *in situ* and recovered samples. **Physical Review B**, v. 83, p. 064109, 2011.
- 42 CULLITY, B. D. **Elements of x-ray diffraction**. 2. ed. Reading, MA: Addison-Wesley, 1978.
- 43 WARREN, B. E. **X-ray diffraction**. New York, N.Y.: Dover Publications, 1990.
- 44 RODRIGUEZ-CARVAJAL, J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. **Physica B: Condensed Matter**, v. 192, p. 55, 1993.

- 45 RODRIGUEZ-CARVAJAL, J.; ROISNEL, T. Line broadening analysis using Full-Prof: determination of microstructural properties. **Materials Science Forum**, v. 443-444, p. 123–126, 2004.
- 46 HÖHNE, G. W. H.; HEMMINGER, W.; FLAMMERSHEIM, H.-J. **Differential scanning calorimetry : an introduction for practitioners**. 2. ed. New York, N.Y.: Springer, 2003.
- 47 DANLEY, R. L. New heat flux DSC measurement technique. **Thermochemical Acta**, v. 395, p. 201–208, 2003.
- 48 VERDONCK, E.; SCHAAP, K.; THOMAS, L. C. A discussion of the principles and applications of Modulated Temperature DSC (MTDSC). **International Journal of Pharmaceutics**, v. 192, p. 3 – 20, 1999.
- 49 BORCHARDT, H. J.; DANIELS, F. The Application of Differential Thermal Analysis to the Study of Reaction Kinetics. **Journal of the American Chemical Society**, v. 79, p. 41–46, 1957.
- 50 MATLAB. Natick, Massachusetts: The MathWorks Inc., 2003.
- 51 ZIMAN, J. M. **Principles of the Theory of Solids**. New York, N.Y.: Cambridge University Press, 1972.
- 52 YAMAMURA, Y.; TSUJI, T.; SAITO, K.; SORAI, M. Heat capacity and order–disorder phase transition in negative thermal expansion compound  $ZrW_2O_8$ . **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 36, p. 525–531, 2004.
- 53 VINK, R. L. C.; BARKEMA, G. T. Configurational Entropy of Network-Forming Materials. **Physical Review Letters**, v. 89, n. 7, p. 076405, 2002.