

**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL**  
**PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**  
**COORDENADORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS**

**EXPANSÃO TÉRMICA SINTONIZÁVEL DO  $ZrW_2O_8$ <sup>1</sup>**

Jadna Catafesta

Dissertação realizada sob orientação da Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Janete Eunice Zorzi e co-orientação do Prof. Dr. Cláudio Antônio Perottoni, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção do grau de Mestre em Materiais.

Caxias do Sul, março de 2007.

---

<sup>1</sup> Trabalho parcialmente financiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

Página de Assinaturas

Dedico esta dissertação aos meus pais, João e Veraci, aos meus irmãos, Jociane e Jackson e ao meu esposo, Cristiano.

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço aos meus orientadores, Cláudio e Janete, sempre dispostos a ouvir minhas dúvidas e me ajudar. Obrigada pela confiança em mim depositada e, também, a grande amizade nesses anos de convivência.

Aos colegas e amigos do Mestrado, do Laboratório de Materiais Cerâmicos e do Laboratório de Física da UCS, em especial à Camila, Raquel, Juliana, Helena, Gustavo, Deives, Vinícius, Israel e o Emiliano. Obrigada pela amizade no decorrer destes dois anos.

À Marga e à Daniela, da Secretaria do Mestrado em Materiais, pela amizade e dedicação.

Ao Prof<sup>o</sup> Dr. Israel Jacob Rabin Baumvol pela dedicação na Coordenação deste curso de Pós-Graduação.

À Prof<sup>a</sup> Dra. Márcia R. Gallas do Instituto de Física da UFRGS pela preparação da amostra de tungstato de zircônio utilizada neste trabalho.

Gostaria de agradecer a CAPES pela concessão da bolsa de estudos e a Universidade de Caxias do Sul pela disponibilização dos Laboratórios.

Agradeço especialmente a minha família e ao meu esposo, Cristiano, pelo apoio e paciência e, também, pelas palavras de incentivo em todos os momentos. Vocês são a minha Vida.

## ARTIGOS PUBLICADOS

**Periódico:** *Journal of the American Ceramic Society*, v. 89, n. 7, p. 2341-2344, 2006.

**Título:** Tunable Linear Thermal Expansion Coefficient of Amorphous Zirconium Tungstate

**Autores:** Jadna Catafesta, Janete E. Zorzi, Márcia R. Gallas, João Alziro H. da Jornada e Cláudio A. Perottoni.

**Periódico:** *Cerâmica*, v. 53, n. 325, p. 29-34, 2007.

**Título:** Colagem de barbotina de aluminas submicrométricas comerciais

**Autores:** Jadna Catafesta, Raquel Andreola, Cláudio A. Perottoni e Janete E. Zorzi.

## TRABALHOS PUBLICADOS

**Congresso:** 50º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Blumenau, SC, 2006.

**Título:** Dependência com a temperatura do coeficiente de expansão térmica linear do tungstato de zircônio

**Autores:** Jadna Catafesta, Janete E. Zorzi e Cláudio A. Perottoni.

**Congresso:** XXIX Congresso Nacional de Física da Matéria Condensada, São Lourenço, 2006.

**Título:** Recristalização Endotérmica e Coeficiente de Expansão Térmica Linear Sintonizável da Fase Amorfa do Tungstato de Zircônio

**Autores:** Cláudio A. Perottoni, Janete E. Zorzi, Jadna Catafesta, Márcia R. Gallas e João Alziro H. da Jornada.

**Workshop:** Latin American Workshop on Applications of Powder Diffraction and Mini-Course on Methods of Powder Diffraction, Campinas, SP, 2007.

**Título:** Tunable Linear Thermal Expansion Coefficient of Amorphous Zirconium Tungstate

**Autores:** Jadna Catafesta, Janete E. Zorzi, Márcia R. Gallas, João Alziro H. da Jornada e Cláudio A. Perottoni.

## RESUMO

O tungstato de zircônio ( $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) exibe expansão térmica negativa e isotrópica em um amplo intervalo de temperatura. Em altas pressões este material se transforma em uma fase amorfa metaestável (a-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>). A fase  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> pode ser totalmente recuperada através de tratamentos térmicos com a fase amorfa a-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> em temperaturas acima de 600°C e pressão ambiente. A fase amorfa, em princípio, deve possuir expansão térmica positiva e, com a progressiva conversão para a fase  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, deve ser possível a obtenção de amostras com expansão térmica sintonizável entre os valores característicos das fases amorfa e cristalina. Foi justamente este o problema científico abordado neste trabalho. Para tanto, amostras de a-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> foram preparadas a 7,7 GPa em uma câmara toroidal no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Estas amostras foram submetidas a sucessivos tratamentos térmicos, em diferentes temperaturas. Medidas de difração de raios X foram realizadas para verificar a ocorrência da transição de fase (amorfa→cristalina). O coeficiente de expansão térmica das amostras de ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> foi determinado com o auxílio de um analisador termomecânico. Os resultados demonstraram a viabilidade da obtenção de compósitos cristalino-amorfo de ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> com coeficiente de expansão térmica sintonizável entre  $7,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  e  $-9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ .

## ABSTRACT

Zirconium tungstate ( $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) exhibits isotropic negative thermal expansion over a wide range of temperature. Under high-pressures this material transforms to a metastable amorphous phase (a-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>).  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> can be fully recovered by annealing the amorphous phase at temperatures slightly above 600°C, at room pressure. The amorphous phase, in principle, should exhibit positive thermal expansion and, with the progressive recrystallization of the amorphous phase, it could be possible to obtain samples with tunable thermal expansion between the characteristic values of the amorphous and crystalline phases. It was exactly this possibility that was studied in this work. Samples of a-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> prepared at 7,7 GPa in a toroidal chamber in the Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados at the Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, were submitted to successive heat treatments at different temperatures. X-ray diffraction measurements were performed in order to verify the occurrence of the phase transition (amorphous→crystalline). The coefficient of thermal expansion of the samples of ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> was determined using a thermomechanical analyzer. The results demonstrated the successful obtainment of crystalline-amorphous composites of ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> with tunable thermal expansion coefficient between  $7.5 \times 10^{-6}\text{C}^{-1}$  and  $-9 \times 10^{-6}\text{C}^{-1}$ .

## ÍNDICE

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>14</b>
<b>2</b>	<b>CONSIDERAÇÕES GERAIS .....</b>	<b>17</b>
2.1	Expansão Térmica .....	17
2.1.1	Materiais com expansão térmica negativa.....	23
2.2	Tungstato de Zircônio ( $ZrW_2O_8$ ).....	29
2.2.1	Aplicações .....	33
2.2.2	Mecanismos da Expansão Térmica Negativa no $ZrW_2O_8$ .....	34
2.2.3	Amorfização do $ZrW_2O_8$ Induzida por Altas Pressões.....	37
2.2.3.1	Congelamento dos modos vibracionais .....	40
2.2.3.2	Decomposição impedida .....	41
2.2.3.3	Transições de fases frustradas .....	42
<b>3</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>44</b>
3.1	Preparação da amostra em altas pressões .....	44
3.2	Análises termomecânicas .....	50
3.3	Análise por difração de raios X.....	54
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>58</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>67</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>68</b>
	<b>APÊNDICE.....</b>	<b>75</b>



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática da energia potencial em função da distância interatômica. ....	17
Figura 2: Representação esquemática da energia potencial em função da distância interatômica para um potencial simétrico.....	18
Figura 3: Coeficiente de expansão térmica da alumina em função da temperatura. ....	20
Figura 4: Fotografia de trilhos de trem distorcidos por causa da expansão térmica em um dia muito quente. ....	22
Figura 5: Expansão térmica de três materiais anisotrópicos. A cordierita e a $\beta$ -eucríptita apresentam expansão térmica positiva nos eixos a e b e contração no eixo c. O NZP [ $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ ] apresenta expansão no eixo c e contração nos eixos a e b.....	24
Figura 6: Representação da estrutura cristalina da cordierita, ilustrando os octaedros de $\text{MgO}_6$ (azul) e os tetraedros de $\text{AlO}_4$ e $\text{SiO}_4$ (rosa). ....	25
Figura 7: Representação da estrutura da $\beta$ -Eucríptita em altas temperaturas.....	26
Figura 8: Estrutura do $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ [NZP], que pode ser considerada como tubos de Na-Zr-O conectadas pelos tetraedros de $\text{PO}_4$ . ....	26
Figura 9: Representação da estrutura do $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ a 300K. Em rosa os octaedros de $\text{ScO}_6$ e em azul os tetraedros de $\text{WO}_4$ . ....	27
Figura 10: Estrutura do $\text{ZrV}_2\text{O}_7$ em altas temperaturas. Em azul os octaedros de $\text{ZrO}_6$ e em vermelho os tetraedros de $\text{VO}_4$ . ....	28
Figura 11: Representação da estrutura cúbica do $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ , ilustrando os octaedros de $\text{ZrO}_6$ (rosa) e os tetraedros de $\text{WO}_4$ (verde). ....	30
Figura 12: Expansão térmica relativa versus temperatura para o $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ . Os círculos vazios são dados de dilatometria e os círculos preenchidos são dados de difração de nêutrons.....	31
Figura 13: Representação da estrutura ortorrômbica do $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ , ilustrando os octaedros de $\text{ZrO}_6$ (verde) e os tetraedros de $\text{WO}_4$ (rosa). ....	31
Figura 14: Difrátogramas de raios X à pressão e temperatura ambiente do tungstato de zircônio como preparado (A) e da fase amorfa (B), obtida após processamento da amostra a 7,5 GPa em câmara toroidal. ....	32
Figura 15: Representação esquemática dos modos de baixa energia presentes no $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ . ....	35
Figura 16:(a) Representação esquemática da parte da estrutura que mostra os três átomos de Zr em um triângulo com os átomos de $\text{W}_1$ ou $\text{W}_2$ no centro, fora do plano, (b) ilustração do modelo da barraca em vista superior e vista lateral.....	36

Figura 17: Difratoformas de raios X de uma amostra de $a\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ em temperatura ambiente como preparada e após o aquecimento a 895 K e 925 K.....	40
Figura 18: Esquema geral dos mecanismos propostos para amorfização induzida por pressão no $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ .....	41
Figura 19: Fotografia da prensa hidráulica do LAPMA/UFRGS onde as amostras deste trabalho foram processadas. ....	46
Figura 20: Representação esquemática e fotografia da câmara toroidal com uma gaxeta cerâmica ao centro. ....	46
Figura 21: Representação esquemática de uma configuração típica utilizada no experimento em alta pressão (dimensões em mm). ....	47
Figura 22: (a) Vista da montagem para a calibração de pressão, (b) Detalhe do isolamento elétrico do calibrante. ....	48
Figura 23: Variação do potencial elétrico no bismuto durante a calibração de pressão.....	49
Figura 24: Fotografia da amostra de $a\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ processada em 7,7 GPa por 30 min.....	49
Figura 25: À esquerda: fotografia do equipamento de análise termomecânica. À direita: vista do porta amostras.....	50
Figura 26: Representação esquemática do porta amostra do equipamento de análise termomecânica.....	51
Figura 27: Representação esquemática de um sensor LVDT típico.....	52
Figura 28: Representação esquemática da configuração utilizada na calibração da temperatura do interior do TMA. ....	53
Figura 29: Curva da calibração de temperatura realizada com alumínio (99,98% de pureza). 53	
Figura 30: Difração de raios X por planos de átomos obedecendo a lei de Bragg.....	55
Figura 31: Comparativo dos padrões de difração de sólidos cristalinos, sólidos amorfos ou líquidos e gases monoatômicos. ....	56
Figura 32: Mudança dimensional da amostra de tungstato de zircônio aquecida até 635°C. ...	58
Figura 33: Mudança dimensional da amostra de $a\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ aquecida em temperaturas crescentes.....	60
Figura 34: Dimensão linear da amostra de $a\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ em temperatura ambiente em função da temperatura máxima de tratamento. ....	61

Figura 35: Coeficiente de expansão térmica linear do tungstato de zircônio amorfo entre 25°C e 680°C, em função da temperatura máxima de tratamento térmico da amostra. ....	64
Figura 36: Difractogramas de raios X do tungstato de zircônio amorfo em temperatura ambiente (a) como preparado em 7,7GPa, e após aquecido a (b) 600°C, (c) 635°C e (d) 645°C. ....	65
Figura 37: Estrutura da fase $\gamma$ -ZrW <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ; as setas em amarelo mostram as possíveis novas ligações induzidas pela aplicação de altas pressões. ....	66

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Coeficiente de expansão térmica médio de alguns materiais. ....	21
Tabela 2: Lista de compostos que apresentam AIP. ....	39

## SIGLAS E ABREVIATURAS

ETN - expansão térmica negativa

$\epsilon_{ij}$  – deformação adimensional

$\Delta T$  - variação de temperatura

$\alpha_{ij}$  - coeficientes de expansão térmica linear

GPa -  $10^9$  pascal ( $10^9$  N/m<sup>2</sup>)

AIP - amorfização induzida por altas pressões

TMA - análise termomecânica

LVDT - *Linear Variable Differential Transformer*

## 1 Introdução

A maioria dos materiais aumentam de volume quando aquecidos. Porém, existem compostos que contraem ao longo de uma ou duas dimensões ou mesmo diminuem de volume quando aquecidos. O tungstato de zircônio ( $ZrW_2O_8$ ) é um material cerâmico de grande interesse que vem ocupando lugar de destaque na literatura científica nos últimos anos. Isto se deve ao fato de que este composto exhibe expansão térmica negativa, isotrópica, sobre um amplo intervalo de temperatura, de 0,3 a 1050 K (-272,7 a 777 °C) [1]. Materiais com expansão térmica negativa (ETN) em uma ou duas direções são bem conhecidos. Porém, o  $ZrW_2O_8$  é um dos poucos materiais que apresentam ETN isotrópica, ou seja, nas três dimensões, diminuindo o volume quando aquecido.

O interesse na busca por materiais com expansão térmica negativa reside não apenas nos aspectos relativos à ciência básica, mas também nas possíveis aplicações tecnológicas destes materiais. O comportamento dos materiais em diferentes temperaturas é crucial em muitas aplicações. Mudanças bruscas de temperatura geram tensões internas que podem provocar fraturas nos materiais. Por esta razão, compostos com baixo coeficiente de expansão térmica são de grande interesse [2].

Um material muito conhecido com coeficiente de expansão térmica próximo de zero é o Invar, que consiste de uma liga metálica de 35% de níquel e 65% de ferro. Seu nome se deve ao fato de que este material é muito utilizado em aplicações nas quais a estabilidade dimensional é requerida [3]. Materiais com ETN são utilizados na preparação de compósitos com expansão térmica essencialmente nula, com importantes aplicações tecnológicas [4-6].

O tungstato de zircônio foi descoberto por Graham e colaboradores em 1959, enquanto procuravam estabilizar a estrutura cristalina da zircônia adicionando  $W^{6+}$ , na forma de  $WO_3$  [7]. Em 1968, Martinek e Hummel [8] reportaram que o  $ZrW_2O_8$  apresenta expansão térmica

negativa e somente em 1996, Mary e colaboradores descobriram que o tungstato de zircônio possui expansão térmica negativa e isotrópica, sobre um amplo intervalo de temperatura, de 0,3K a 1050K (-272,7 a 777 °C) [1]. A característica do  $ZrW_2O_8$  de contrair isotropicamente está ligada a uma propriedade intrínseca do material, relacionada com o alto grau de flexibilidade da estrutura deste composto.

O tungstato de zircônio apresenta diferentes fases dependendo da pressão e temperatura aplicada. Na fase  $\alpha$ , o tungstato de zircônio é um composto cúbico à pressão e temperatura ambiente. A estrutura cristalina da fase  $\alpha$  consiste de octaedros de  $ZrO_6$  ligados através de átomos de oxigênios a tetraedros de  $WO_4$ . Somente três oxigênios, dos quatro do tetraedro de  $WO_4$ , estão ligados aos octaedros adjacentes. A presença de oxigênios não ligados, chamados de oxigênios terminais, confere um alto grau de flexibilidade à estrutura deste composto [9].

Diversos estudos têm mostrado que o mecanismo da ETN no  $ZrW_2O_8$  está relacionado com modos de baixa energia presentes neste composto. Nestes modos, o aumento da amplitude de vibração provoca a diminuição da distância média entre os metais [1, 9]. Porém, detalhes do mecanismo microscópico da ETN ainda são motivo de controvérsias no meio científico [10-12].

Em altas pressões, acima de 2GPa, o tungstato de zircônio apresenta uma transição de fase para uma fase desordenada [13-15]. A fase amorfa ( $a-ZrW_2O_8$ ) é retida após o alívio da pressão. De acordo com estudos anteriores [13], os modos de baixa energia responsáveis pela ETN do  $ZrW_2O_8$  também desempenham um importante papel no mecanismo da amorfização. Estes modos de baixa energia presentes no  $ZrW_2O_8$  ficam “congelados” na fase amorfa e, assim, esta deve possuir expansão térmica linear positiva. O  $ZrW_2O_8$  amorfo recristaliza quando aquecido acima de 600°C [13, 16].

Uma vez que a fase amorfa deve apresentar expansão térmica positiva, sua recristalização deve possibilitar, em princípio, a obtenção de amostras com expansão térmica sintonizável entre os valores da fase amorfa e da fase cristalina. Este é, justamente, o objetivo deste trabalho: acompanhar o processo de recristalização da fase a-  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  e verificar a possibilidade de se obter compósitos amorfo-cristalino com coeficiente de expansão térmica sintonizável mediante um simples tratamento térmico.

Para uma melhor contextualização e compreensão do problema de interesse, no Capítulo 2 serão abordados alguns aspectos referentes à expansão térmica de materiais, com ênfase nos materiais com expansão térmica negativa. Também serão descritas as distintas fases do  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  bem como os mecanismos envolvidos na expansão térmica e na amorfização induzida por altas pressões neste composto.

No Capítulo 3 serão descritos os procedimentos experimentais realizados neste trabalho, detalhando a técnica utilizada para a preparação da amostra de tungstato de zircônio amorfo, bem como os tratamentos térmicos realizados na amostra para obtenção dos compósitos amorfo-cristalino. Ao final deste capítulo será descrita a técnica de análise utilizada para acompanhar o processo de recristalização.

No Capítulo 4 serão apresentados e discutidos os resultados obtidos no decorrer deste trabalho. Esta dissertação se encerra com as principais conclusões obtidas neste trabalho. O artigo relativo a esta Dissertação, que foi publicado no *Journal of the American Ceramic Society*, encontra-se no Apêndice.



## 2 Considerações Gerais

Neste capítulo serão revisados alguns aspectos relacionados à expansão térmica dos materiais, com ênfase nos materiais que apresentam expansão térmica negativa. Serão discutidas as diferentes fases do composto estudado neste trabalho, o  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ . Também serão discutidos os mecanismos envolvidos na expansão térmica negativa e na amorfização induzida por altas pressões deste composto. Por fim, serão descritas algumas aplicações deste material cerâmico.

### 2.1 Expansão Térmica

Expansão térmica é o termo utilizado para descrever a variação dimensional provocada nos materiais pela variação da temperatura [2]. A expansão térmica é uma propriedade física que depende da natureza do potencial interatômico. Uma curva típica de energia potencial em função do espaçamento interatômico se encontra representada na Figura 1.

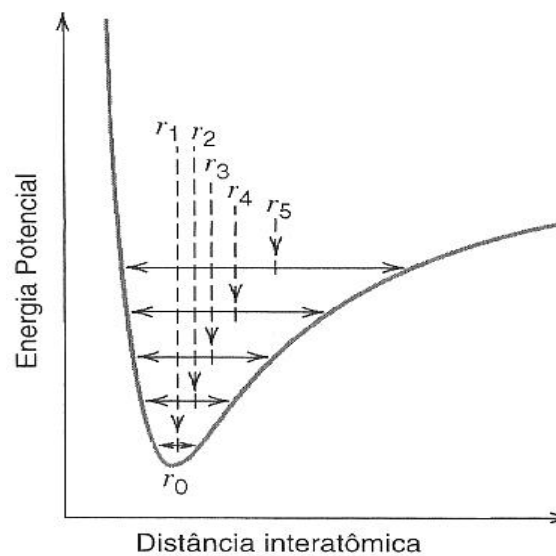


Figura 1: Representação esquemática da energia potencial em função da distância interatômica. Adaptado de [17].

A curva possui a forma de um poço de energia potencial assimétrico e o espaçamento interatômico em condições de equilíbrio a uma temperatura de 0K,  $r_0$ , corresponde à mínima energia no poço de energia potencial (energia de ponto zero). O aquecimento a temperaturas sucessivamente mais elevadas ( $T_1, T_2, T_3, \dots, \text{etc}$ ) aumenta a amplitude vibracional dos átomos e a distância interatômica média aumenta de  $r_0$  para  $r_1$ , para  $r_2$ , e assim por diante.

A expansão térmica de um material decorre, em grande parte, da assimetria do potencial interatômico. Se a curva de energia potencial fosse simétrica (Figura 2) não existiria qualquer variação líquida na separação interatômica e, conseqüentemente, não existiria qualquer expansão térmica. O grau de assimetria depende da intensidade das interações entre os átomos: quanto mais forte a ligação, mais simétrico é o poço de energia potencial [17].

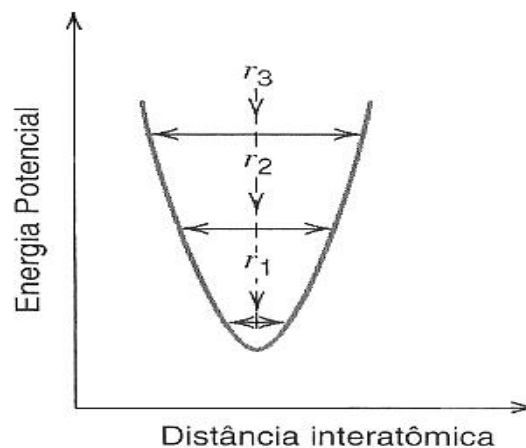


Figura 2: Representação esquemática da energia potencial em função da distância interatômica para um potencial simétrico. Adaptado de [17].

A deformação  $\varepsilon_{ij}$  gerada em um material submetido a uma variação de temperatura  $\Delta T$ , é dada por [18]:

$$\varepsilon_{ij} = \alpha_{ij} \Delta T \quad (1)$$

onde  $\varepsilon_{ij}$  é um tensor de segunda ordem e  $\Delta T$  é um escalar. A propriedade que conecta estas grandezas deve, portanto, ser um tensor de segunda ordem. Este tensor representa uma

propriedade e suas componentes são chamadas de coeficientes de expansão térmica linear ( $\alpha_{ij}$ ).

São necessários nove componentes para descrever um tensor de segunda ordem, embora a simetria possa reduzir o número de componentes para seis. Como o tensor  $\varepsilon_{ij}$  é simétrico, então  $\alpha_{ij}$  também é simétrico. Por meio de uma transformação de coordenadas, o tensor  $\varepsilon_{ij}$  pode sempre ser expresso apenas em termos das componentes principais. Da mesma forma, o tensor  $\alpha_{ij}$  pode ser reduzido a apenas três componentes independentes,  $\alpha_{11}$ ,  $\alpha_{22}$  e  $\alpha_{33}$ .

O tensor de expansão térmica depende da simetria do cristal. Por exemplo, para um monocristal cúbico, a expansão térmica ao longo dos eixos principais  $\langle 100 \rangle$  deve ser idêntica. Para este caso,  $\alpha_{11} = \alpha_{22} = \alpha_{33}$ , e o material expande e contrai uniformemente. Então, cristais cúbicos possuem expansão térmica isotrópica [18].

Cerâmicas policristalinas consistem de uma disposição mais ou menos aleatória de monocristais. Se estes cristais não apresentarem simetria cúbica e forem submetidos a uma variação de temperatura, cada monocristal tenderá a se deformar diferentemente dos seus vizinhos, criando tensões internas no material. Em materiais frágeis, esta tensão residual pode gerar microtrincas no material e o mesmo pode vir a se desintegrar [18]. A expansão térmica está intimamente ligada à resistência ao choque térmico dos materiais. Materiais com alto coeficiente de expansão térmica possuem baixa resistência ao choque térmico. Por outro lado, um material com baixo coeficiente de expansão térmica possui melhor resistência ao choque térmico. Por exemplo, a sílica fundida, que possui baixo coeficiente de expansão térmica, apresenta uma excelente resistência ao choque térmico [2].

Um exemplo de material com expansão térmica anisotrópica é a  $\alpha$ -alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). A  $\alpha$ -alumina possui estrutura cristalina com simetria romboédrica [19] e, como pode ser observado na Figura 3, a cela unitária se expande diferentemente ao longo dos eixos  $a$  e  $c$ .

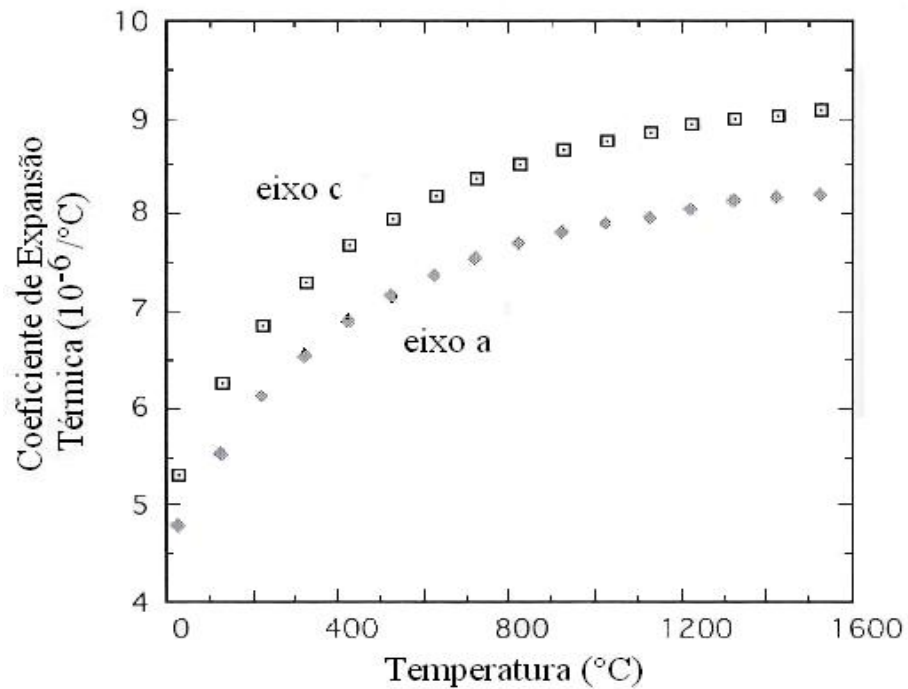


Figura 3: Coeficiente de expansão térmica da alumina em função da temperatura. Adaptado de [18].

Outro exemplo de material que apresenta expansão térmica anisotrópica é o grafite. Este material apresenta uma estrutura em camadas. Em cada camada as ligações são fortes (ligações covalentes C-C) e o coeficiente de expansão térmica é pequeno ( $1 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ ). A ligação entre as camadas é fraca (ligações de van der Waals) e o coeficiente de expansão térmica é, conseqüentemente, bem maior ( $27 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ ) [2].

A expansão térmica de materiais policristalinos isotrópicos é comumente expressa através do coeficiente de expansão térmica médio ( $\alpha$ ) definido como [20]

$$\alpha(T) \equiv \frac{1}{L} \left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_p \quad (2)$$

onde  $L$  é a dimensão linear da amostra ao longo de uma certa direção e  $T$  é a temperatura. A maioria dos materiais apresenta expansão térmica ( $\alpha$ ) positiva, ou seja,  $\alpha > 0$ . No entanto, materiais com  $\alpha < 0$  não violam nenhuma condição de estabilidade termodinâmica. Os

materiais cerâmicos podem ser arbitrariamente divididos em três grupos dependendo do seu coeficiente de expansão térmica [21]:

Expansão alta,  $\alpha > 8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$

Expansão intermediária,  $2 \times 10^{-6} < \alpha < 8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$

Expansão baixa ou negativa,  $\alpha < 2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$

A Tabela 1 lista os valores médios do coeficiente de expansão térmica de alguns materiais metálicos, cerâmicos e poliméricos, à temperatura ambiente.

*Tabela 1: Coeficiente de expansão térmica médio de alguns materiais [17].*

<i>Material</i>	<i><math>\alpha(x 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1})</math></i>
Alumínio	23,6
Cobre	17
Tungstênio	4,5
Invar (64Fe-36Ni)	1,6
Alumina	7,6
Sílica fundida	0,4
Vidro de cal de soda	9
Polipropileno	145-180
Poliestireno	90-150
Nailon 66	144

Muitas aplicações práticas expõem os materiais a variações de temperatura. Um grande gradiente de temperatura ou um comportamento diferente da expansão térmica entre dois materiais adjacentes pode resultar em tensões residuais grandes o suficiente para fraturar ou distorcer o material. Portanto, em muitas aplicações o conhecimento do comportamento da expansão térmica dos materiais é crucial [2].

A expansão térmica dos materiais pode ser um problema, mesmo para pequenas variações de temperatura. Um exemplo são os trilhos de trem, mostrados na Figura 4, distorcidos por causa da expansão térmica em um dia muito quente [22]. Outro caso conhecido é o do avião *Concorde*, que mede 62 m de comprimento quando sua temperatura é de 23°C. Em vôo, a temperatura na superfície exterior atinge 105°C e, com esta variação, a fuselagem do avião expande aproximadamente 10 cm [23].



*Figura 4: Fotografia de trilhos de trem distorcidos por causa da expansão térmica em um dia muito quente [22].*

Uma adequada consideração do coeficiente de expansão térmica é fundamental no *design* racional de compósitos. Um exemplo é o uso de revestimentos de zircônia estabilizada como barreira térmica em superligas (ligas utilizadas em altas temperaturas). O revestimento e a liga são expostos a largas e rápidas flutuações térmicas nas turbinas a gás. As turbinas a gás são utilizadas principalmente em aviões comerciais e em geradores estacionários de plataformas de petróleo e usinas termoelétricas a gás. A utilização destes revestimentos

aumenta a temperatura de operação das turbinas a gás, aumentando a sua eficiência. Neste caso, uma adequada combinação da expansão térmica é necessária para minimizar as tensões térmicas e prevenir que o revestimento cerâmico descame do metal [2].

### **2.1.1 Materiais com expansão térmica negativa**

A maioria dos materiais expande quando são aquecidos. Isto porém, não é uma regra geral e alguns materiais apresentam a característica anômala de contrair quando aquecidos. Materiais com expansão térmica negativa vêm sendo estudados devido ao seu interesse científico, bem como por suas possíveis aplicações tecnológicas. Parte do interesse tecnológico reside na possibilidade destes materiais serem utilizados em compósitos: o uso de materiais com ETN facilita o controle da expansão térmica do compósito. Deste modo, o controle da expansão térmica permitiria evitar o acúmulo de tensões internas no material, que causam a ruptura ou mesmo a separação de dois materiais em uma interface. Portanto, materiais com ETN têm recebido considerável atenção nos últimos anos [21, 24-29].

Materiais anisotrópicos que apresentam expansão térmica negativa em uma ou duas direções são bem conhecidos (Figura 5).

Um exemplo de material que apresenta este tipo de comportamento é a cordierita ( $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ). A estrutura cristalina deste mineral, representada na Figura 6, consiste de anéis hexagonais formados por tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$ , conectados alternadamente por octaedros de  $\text{MgO}_6$  [21]. A expansão térmica das ligações Al-O e Si-O é baixa e pode ser desconsiderada sobre um amplo intervalo de temperatura. Com isso, a ligação Mg-O é responsável pela maior parte da expansão térmica do composto. Devido ao seu arranjo estrutural, a cordierita possui expansão térmica positiva em duas direções, pois os dois eixos contendo as ligações Mg-O expandem. No entanto, outro eixo contrai. Como resultado disto, a expansão térmica volumétrica da cordierita é muito baixa [26].

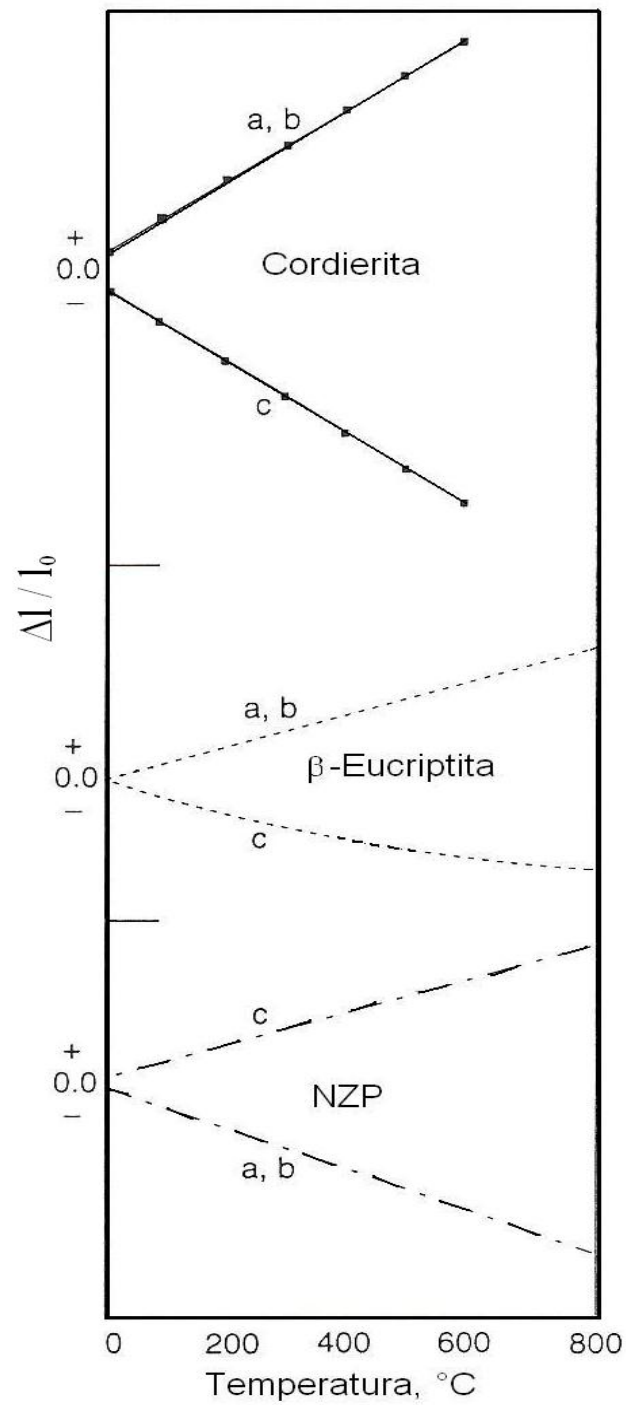
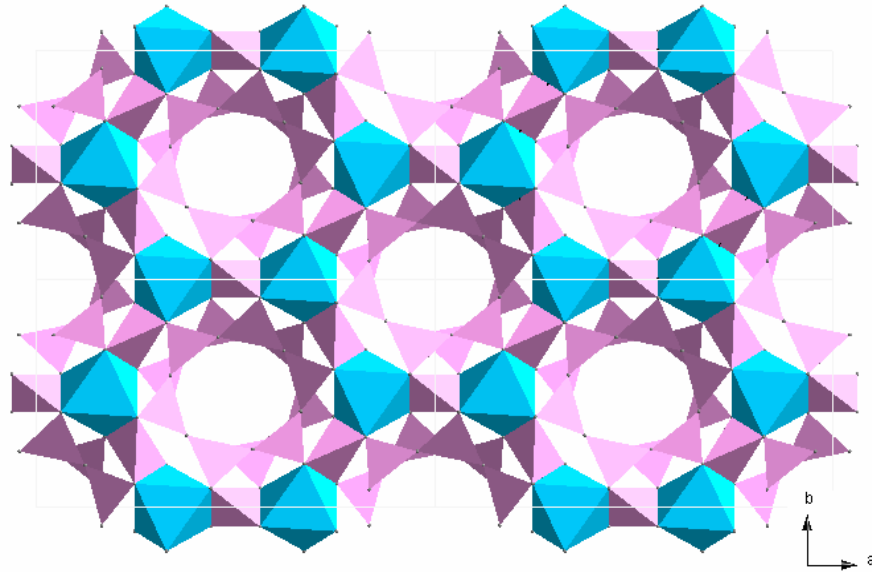


Figura 5: Expansão térmica de três materiais anisotrópicos. A cordierita e a  $\beta$ -eucryptita apresentam expansão térmica positiva nos eixos a e b e contração no eixo c. O NZP  $[\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3]$  apresenta expansão no eixo c e contração nos eixos a e b [26].





*Figura 6: Representação da estrutura cristalina da cordierita, ilustrando os octaedros de  $MgO_6$  (azul) e os tetraedros de  $AlO_4$  e  $SiO_4$  (rosa).*

Outro material que apresenta anisotropia na expansão térmica é a  $\beta$ -eucryptita ( $LiAlSiO_4$ ). O comportamento exibido pela  $\beta$ -eucryptita é consequência direta da sua estrutura cristalina. A expansão térmica volumétrica negativa resulta dos arranjos espirais da estrutura tetraedral, ilustrada na Figura 7. Quando o material é aquecido, as espiras são sujeitas a uma torção devido à grande expansão das ligações Li-O quando comparadas com as ligações Al-O e Si-O. A contração alivia esta torção. Outras explicações para a contração da  $\beta$ -eucryptita ao longo do eixo  $c$  são: (1) expansão positiva das camadas na estrutura que leva à contração na direção perpendicular; (2) uma desordem dinâmica dos  $Li^+$ , que muda os sítios de coordenação tetraedral e octaedral [21, 26].

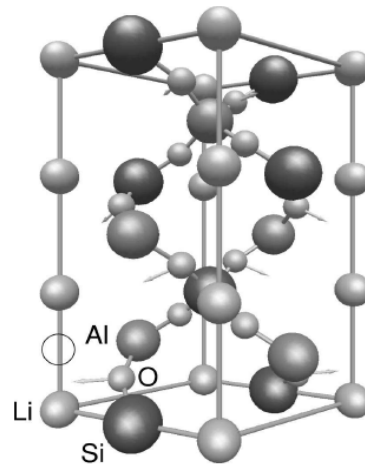


Figura 7: Representação da estrutura da  $\beta$ -Eucryptita em altas temperaturas [30].

O terceiro material apresentado na Figura 5 é da família NZP ( $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ ). A estrutura destes materiais pode ser descrita por meio de octaedros de  $\text{ZrO}_6$  e tetraedros de  $\text{PO}_4$ , que formam uma estrutura com formato tubular (Figura 8). Assume-se que a expansão térmica nesta família de materiais deve-se principalmente às ligações Na-O. Com o aumento da temperatura, os tubos começam a se alongar, mas não existe um aumento significativo no seu diâmetro. Isto leva a uma expansão ao longo do eixo  $c$  e contração ao longo dos eixos  $a$  e  $b$  [21, 26].

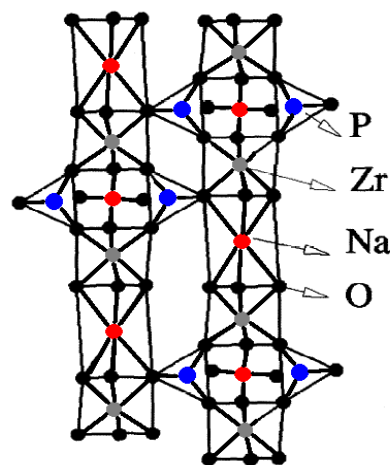
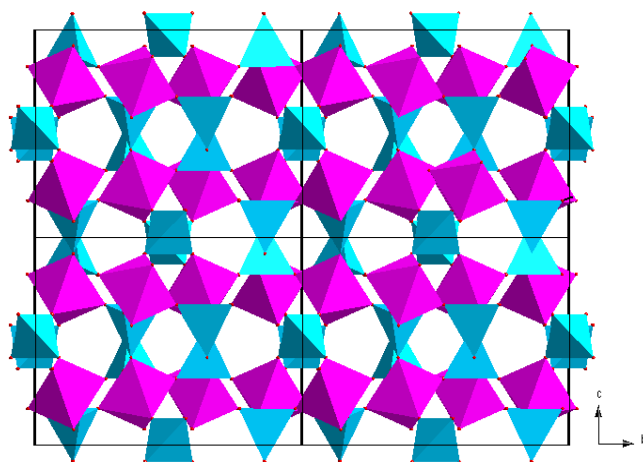


Figura 8: Estrutura do  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  [NZP], que pode ser considerada como tubos de Na-Zr-O conectadas pelos tetraedros de  $\text{PO}_4$  [26].

Outro material, pertencente à família  $A_2M_3O_{12}$ , que apresenta expansão térmica negativa anisotrópica é o  $Sc_2(WO_4)_3$ . A estrutura deste material consiste de octaedros de  $ScO_6$  e tetraedros de  $WO_4$ , como pode ser visto na Figura 9. Cada octaedro de Sc está ligado a seis tetraedros de  $WO_4$  e cada tetraedro está conectado a quatro Sc [29, 31]. Estas ligações resultam em uma estrutura bastante aberta. Quando aquecido o  $Sc_2(WO_4)_3$  contrai nos eixos  $a$  e  $c$  e expande no eixo  $b$ . Esta contração nos eixos  $a$  e  $c$  pode ser entendida como consequência da torção dos poliedros que compõem a sua estrutura, o que leva a uma diminuição no ângulo da ligação Sc-O-W em função da temperatura. Isto, por sua vez, leva a uma diminuição na distância média entre os metais, que causa a expansão térmica negativa no  $Sc_2(WO_4)_3$  [31].



*Figura 9: Representação da estrutura do  $Sc_2(WO_4)_3$  a 300K. Em rosa os octaedros de  $ScO_6$  e em azul os tetraedros de  $WO_4$ .*

Deve ser notado que diferentes métodos de medidas da expansão térmica em materiais com comportamento anisotrópico resultam em diferentes valores de coeficiente de expansão térmica. Medidas feitas por dilatometria resultam em valores mais negativos do que os feitos por difração. Isto sugere que existe uma contribuição intrínscica e uma extrínscica<sup>2</sup> na expansão térmica negativa deste tipo de material [29, 31]. Quando cristais em um corpo cerâmico

---

<sup>2</sup> Intrínscica: relativo a medidas das dimensões da célula unitária. Extrínscica: relativo a mudanças microestruturais (por exemplo, microtrincas) ocorrendo em função da temperatura.

expandem em algumas direções, mas contraem em outras, microtrincas são formadas no resfriamento a partir da temperatura em que o cerâmico foi consolidado. Estas trincas se ampliam no resfriamento e tendem a desaparecer quando o material for novamente aquecido. Isto resulta em uma expansão térmica negativa do tipo extrínseca e representa um obstáculo na aplicação tecnológica deste tipo de material [31].

Para muitas aplicações práticas são requeridos materiais que apresentam expansão térmica negativa isotrópica, pois isso diminui a geração de microtrincas internas no material, aumentando a resistência ao choque térmico. Expansão térmica negativa e isotrópica é um comportamento raro e em geral ocorre somente em pequenas faixas de temperatura.

Compostos da família  $AM_2O_7$  (M=metal, A=cátion) apresentam estrutura cristalina cúbica, e exibem expansão térmica negativa isotrópica.  $ZrV_2O_7$ , por exemplo, apresenta expansão térmica negativa isotrópica entre 100 e 800°C [32]. A estrutura básica do  $ZrV_2O_7$  consiste de octaedros de  $ZrO_6$  e tetraedros de  $VO_4$ ; cada oxigênio do octaedro está ligado a um tetraedro e três oxigênios do tetraedro estão ligados aos octaedros, sendo que o quarto está ligado a outro tetraedro.

O  $ZrV_2O_7$  apresenta uma superestrutura (3 x 3 x 3) a temperatura ambiente, que possui expansão térmica positiva. À medida que o material é aquecido ocorre uma transição de fase, que envolve a rotação dos poliedros. A estrutura em altas temperaturas (Figura 10) apresenta uma forte expansão térmica negativa [25, 32-35].

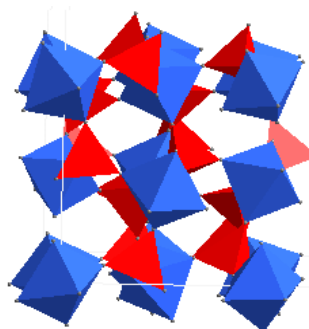


Figura 10: Estrutura do  $ZrV_2O_7$  em altas temperaturas. Em azul os octaedros de  $ZrO_6$  e em vermelho os tetraedros de  $VO_4$ .

Outra família de materiais que possui expansão térmica negativa isotrópica é a família  $AM_2O_8$  ( $A=Zr, Hf$ ;  $M=W, Mo$ )[9, 36]. A estrutura cristalina destes compostos consiste de octaedros de  $AO_6$  e tetraedros de  $MO_4$ , ligados através dos átomos de oxigênio. Estes materiais são de grande interesse devido à ocorrência da expansão negativa isotrópica em uma ampla faixa de temperatura. Neste grupo encontra-se o  $ZrW_2O_8$ , material que será objeto de estudo nesta dissertação e será descrito em detalhes na próxima seção.

## 2.2 Tungstato de Zircônio ( $ZrW_2O_8$ )

O tungstato de zircônio ( $ZrW_2O_8$ ) é um material cerâmico de grande interesse que vem ocupando lugar de destaque na literatura científica nos últimos anos. Isto se deve ao fato de que este composto exibe expansão térmica negativa, isotrópica, sobre um amplo intervalo de temperatura. Este material foi sintetizado pela primeira vez em 1959 por Graham e seus colaboradores [7], enquanto tentavam estabilizar a estrutura cristalina da zircônia ( $ZrO_2$ ) pela adição de cátions de valência maior do que 2. Ao adicionarem o cátion tungstênio ( $W^{6+}$ ), na forma de  $WO_3$ , observaram a formação do novo composto em altas temperaturas. Em 1967, Chang e seus colaboradores também realizaram estudos sobre o sistema  $ZrO_2$ - $WO_2$ - $WO_3$  [37].

A síntese anteriormente citada é baseada na mistura de dois óxidos, o óxido de zircônio ( $ZrO_2$ ) e o óxido de tungstênio ( $WO_3$ ); esta mistura é selada em tubos, devido à alta volatilidade do  $WO_3$  [7] e aquecida até aproximadamente  $1200^\circ C$  por algumas horas. Após o aquecimento, o tubo com a mistura é rapidamente resfriado em água ou ao ar para manter a fase cúbica do  $ZrW_2O_8$  e para que não ocorra a decomposição nos óxidos formadores. Novas rotas de síntese vêm sendo estudadas nos últimos anos [38]. Todas estas rotas de síntese formam a fase cúbica do tungstato de zircônio ( $\alpha$ - $ZrW_2O_8$ ).

Em 1968, Martinek e Hummel [8] reportaram que o  $ZrW_2O_8$  apresenta expansão térmica negativa e em 1996, Mary e colaboradores descobriram que a fase  $\alpha$  do tungstato de zircônio possui expansão térmica negativa e isotrópica, sobre um amplo intervalo de temperatura de 0,3 a 1050 K (-272,7 a 777 °C) [1]. O tungstato de zircônio é estável termodinamicamente entre 1380 K e 1530 K e, uma vez formado, apresenta uma razoável barreira de ativação para decomposição, que só se inicia acima de 1050 K [25, 37]. O  $ZrW_2O_8$  apresenta diferentes fases dependendo da pressão e da temperatura.

A estrutura cristalina da fase  $\alpha$ , à pressão e temperatura ambiente, grupo espacial  $P2_13$  [9, 39], consiste de octaedros de  $ZrO_6$  ligados através de átomos de oxigênios a tetraedros de  $WO_4$  (Figura 11). Somente três oxigênios, dos quatro do tetraedro de  $WO_4$ , estão ligados aos octaedros adjacentes. A presença de oxigênios não ligados, chamados de oxigênios terminais, confere um elevado grau de flexibilidade à estrutura deste composto.

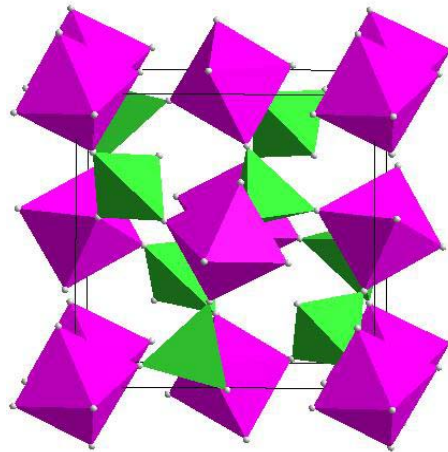


Figura 11: Representação da estrutura cúbica do  $ZrW_2O_8$ , ilustrando os octaedros de  $ZrO_6$  (rosa) e os tetraedros de  $WO_4$  (verde).

O coeficiente de expansão térmica do  $\alpha$ - $ZrW_2O_8$ , à temperatura ambiente,  $\alpha = -8,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [25], é comparável, em magnitude, ao de materiais cerâmicos como a alumina ( $Al_2O_3$ ),  $\alpha = 4,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , a 20°C [19]. Quando aquecido acima de 155°C ocorre uma transição de fase do tipo ordem-desordem, para a fase  $\beta$ , cúbica, grupo espacial Pa-3 [1, 9, 25,

39]. Esta transição de fase reduz o valor absoluto do coeficiente de expansão térmica linear, que é igual a  $-4,9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  na fase  $\beta$  [9]. Esta redução pode ser observada na Figura 12.

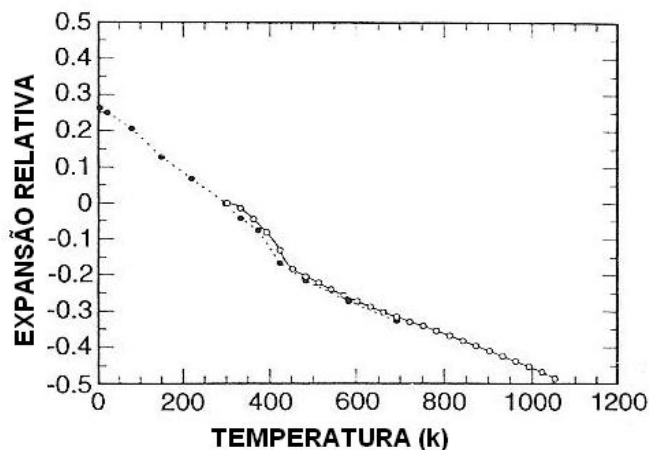


Figura 12: Expansão térmica relativa versus temperatura para o  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ . Os círculos vazios são dados de dilatometria e os círculos preenchidos são dados de difração de nêutrons. Adaptado de [1].

Em pressões acima de 0,2 GPa e temperatura ambiente, o tungstato de zircônio exibe outra transição de fase estrutural, para uma fase ortorrômbica,  $\gamma\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ , grupo espacial  $\text{P2}_1\text{2}_1\text{2}_1$  [39-41] (Figura 13). Esta transição ocorre pela rotação dos tetraedros e implica na triplicação da célula unitária em relação a fase  $\alpha$ . A fase  $\gamma$  também exibe expansão térmica negativa, mas reduzida em uma ordem de magnitude quando comparada com a fase  $\alpha$  [39-41].

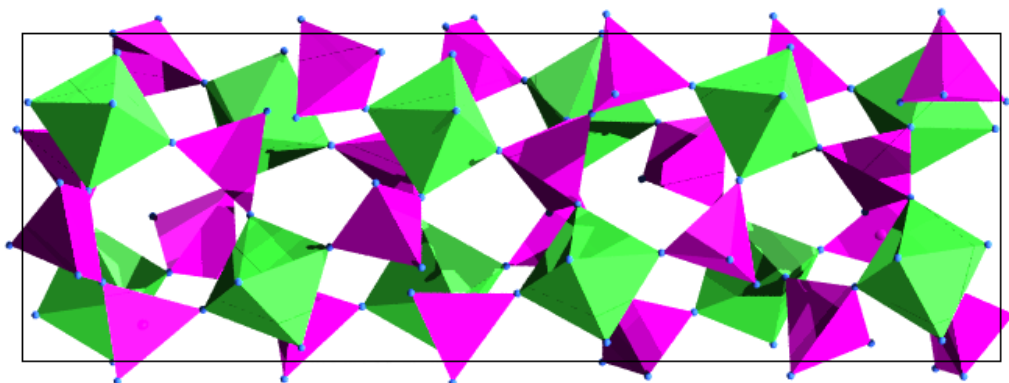


Figura 13: Representação da estrutura ortorrômbica do  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ , ilustrando os octaedros de  $\text{ZrO}_6$  (verde) e os tetraedros de  $\text{WO}_4$  (rosa).

Em 1998, Perottoni e Jornada [13, 14, 42] mostraram que o  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  sofre amorfização induzida por altas pressões (acima de 1,5 GPa). Esta fase amorfa é retida após o alívio da pressão e recristaliza (Figura 14), anomalmente, de forma endotérmica, ou seja, a entropia aumenta com a recristalização em decorrência da grande entropia vibracional da fase  $\alpha$  [16]<sup>3</sup>.

A recristalização ocorre em uma temperatura de aproximadamente 650°C, próximo da temperatura de decomposição do  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  nos óxidos que o formaram [13, 16].

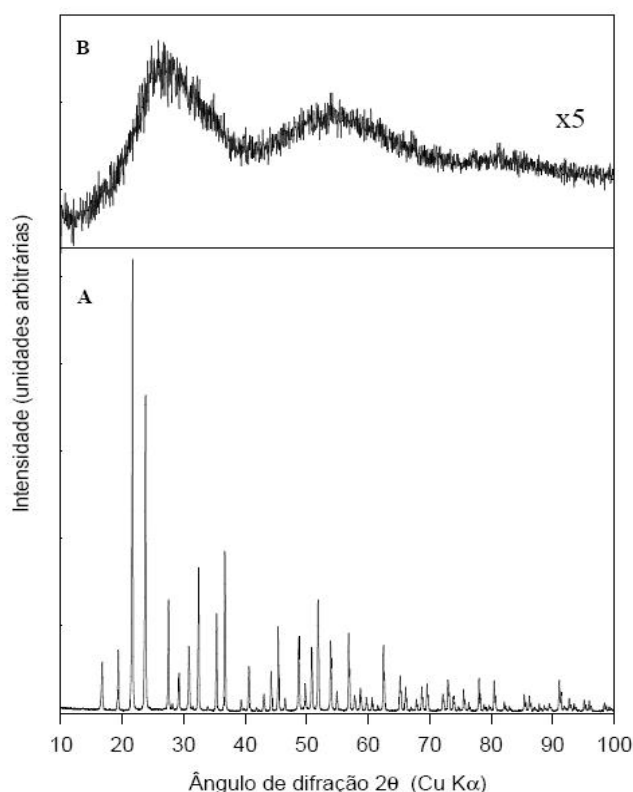


Figura 14: Difratogramas de raios X à pressão e temperatura ambiente do tungstato de zircônio como preparado (A) e da fase amorfa (B), obtida após processamento da amostra a 7,5 GPa em câmara toroidal [13].

Uma nova fase, preparada por meio de sol-gel, com estrutura aparentemente trigonal foi reportada por Wilkinson e colaboradores [44]. Segundo os autores esta fase é mais densa que as fases cúbica e ortorrômbica do  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ . Recentemente, uma fase hexagonal com

<sup>3</sup> Para uma versão alternativa deste resultado veja a Ref. [43].



estrutura similar ao  $\alpha$ - $\text{U}_3\text{O}_8$  (grupo espacial P-62m) foi identificada em amostras de  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  processadas simultaneamente em altas temperaturas e altas pressões [45].

### 2.2.1 Aplicações

Além da curiosidade científica, os materiais com expansão térmica negativa também têm sido investigados devido ao seu potencial tecnológico. O interesse tecnológico em materiais com ETN é primeiramente devido a sua aplicabilidade em compósitos com coeficiente de expansão térmica sintonizável [46, 47]. As características mais importantes para os materiais com ETN serem amplamente utilizados são [48]: (1) expansão térmica linear e isotrópica em uma ampla faixa de temperatura, incluindo a temperatura ambiente, (2) grande faixa de estabilidade (transições de fase em aplicações que envolvem temperatura e pressão são indesejáveis), (3) inércia química (com os outros materiais do compósito), (4) a possibilidades de produção em larga escala. Foi demonstrado que o uso de compósitos contendo um material com expansão térmica positiva (por exemplo:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}$  e  $\text{CaO}$ ) e um material com ETN, como o  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  pode prevenir uma expansão indesejada em fibras ópticas, compensando mudanças dimensionais [46].

O  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  também pode ser utilizado em cabeçotes de gravação de disco rígido de microcomputadores com a finalidade de reduzir a protrusão térmica que ocorre nos pólos deste, quando em gravação magnética, oriunda de sua variação térmica. Para registrar dados no disco rígido de um microcomputador, utiliza-se uma cabeça dupla que consiste em uma cabeça para gravação e outra para leitura, muito próximas entre si. É de pleno conhecimento que no momento da gravação ocorre o aquecimento das partes que constituem o disco rígido. A protrusão térmica dos pólos tem um efeito adverso sobre o funcionamento do sistema, porque o pólo pode fazer contato com a mídia durante a operação, devido a expansão do mesmo com o aquecimento. Camadas finas de  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  reduzem a variação na distância entre

a cabeça de escrever e a de leitura, pois o coeficiente de expansão térmica do tungstato de zircônio é da mesma magnitude do material do substrato com sinal oposto [47].

O uso de materiais com ETN facilita o controle da expansão térmica. Em princípio, o coeficiente de expansão térmica total de um material compósito pode ser precisamente sintonizado em valores específicos dependendo da necessidade. O  $ZrW_2O_8$  vem sendo amplamente utilizado como componente em compósitos com coeficiente de expansão térmica sintonizável ou nulo, obtidos combinando-o com outras substâncias (Cu [49, 50] e  $ZrO_2$  [4-6]). Nestes casos o coeficiente de expansão térmica do produto final depende da composição da mistura das fases. Compósitos de  $Cu/ZrW_2O_8$  podem ter ao mesmo tempo alta condutividade térmica e baixo coeficiente de expansão térmica [49, 50].

### **2.2.2 Mecanismos da Expansão Térmica Negativa no $ZrW_2O_8$**

O tungstato de zircônio, como comentado anteriormente, apresenta expansão térmica negativa e isotrópica sobre um amplo intervalo de temperatura. Este fato foi reportado há uma década, mas o mecanismo microscópico por trás deste fenômeno ainda é motivo de controvérsias no meio científico [1, 9-12, 51, 52].

A grande flexibilidade da estrutura é devido à presença de oxigênios terminais, ou seja, os átomos de oxigênios não-ligados devem ser a chave para o entendimento da expansão térmica negativa no tungstato de zircônio [1]. O primeiro mecanismo proposto para explicar a expansão térmica negativa do  $ZrW_2O_8$  é baseado em vibrações térmicas transversais do oxigênio na ligação Zr-O-W que, com o aumento da amplitude, provoca uma diminuição da distância média entre os metais [1, 25, 27]. Um acréscimo ao primeiro mecanismo proposto, que leva em conta a conexão entre os poliedros de  $WO_4$  e  $ZrO_6$ , está baseado nos modos de unidades rígidas (MURs ou RUMs na língua inglesa), que envolvem a vibração dos poliedros quase rígidos, que com o aumento da amplitude leva a contração com o aquecimento [52].

Estas vibrações do  $ZrW_2O_8$  se propagam pela estrutura sem a distorção dos poliedros de primeira coordenação do tungstênio e do zircônio. Estes poliedros que constituem o material são essencialmente rígidos e podem sofrer rotações sem distorções, nem interferência nos outros poliedros. Como as distâncias entre os primeiros vizinhos se mantêm inalteradas, estas vibrações apresentam baixa energia (Figura 15). Modelos baseados em modos de unidades rígidas têm sido aplicados no estudo de propriedades e transições de fase de diversas estruturas cristalinas [53-56]. No  $\alpha$ - $ZrW_2O_8$  vários estudos foram realizados para provar a importância dos modos de baixa energia no mecanismo da expansão térmica negativa [57-60].

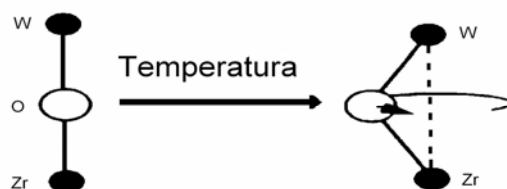


Figura 15: Representação esquemática dos modos de baixa energia presentes no  $ZrW_2O_8$ . Adaptado de [27].

Um mecanismo detalhado para a expansão térmica negativa do tungstato de zircônio foi proposto recentemente por Cao e seus colaboradores [10, 11]. Baseando-se em análises XAFS (*x-ray absorption fine-structure*), o modelo propõe em movimentos correlacionados dos átomos de W e Zr, em função da rigidez da ligação W-O-Zr. Omitindo os oxigênios, o átomo de W é considerado como o topo de uma pequena barraca piramidal com estacas rígidas conectadas aos três átomos de Zr da base. Inicialmente, os átomos de W estão pouco acima do plano dos átomos de Zr. Quando os átomos de W movem-se para cima do plano, devido às três estacas rígidas, a distância Zr-Zr ( $D_{Zr-Zr}$ ) diminui e a área da base deve contrair preservando a forma equilátera. Com o aumento da temperatura, a  $D_{Zr-Zr}$  começa a diminuir devido ao aumento da amplitude de vibração dos  $WO_4$  ao longo da direção  $\langle 111 \rangle$ .

O parâmetro de rede  $a$  do  $ZrW_2O_8$  é diretamente relacionado com  $D_{(Zr-Zr)}$ . Na estrutura da fase  $\alpha$ - $ZrW_2O_8$ , os átomos de Zr ocupam as posições  $(x, x, x)$  e  $(\frac{1}{2} + x; \frac{1}{2} - x; -x)$ .

Portanto,

$$D_{(Zr-Zr)}^2 = a^2 \left[ \left( x - \frac{1}{2} - x \right)^2 + \left( x - \frac{1}{2} + x \right)^2 + (x + x)^2 \right] \quad (3)$$

Como  $x$  é aproximadamente zero, temos:

$$D_{(Zr-Zr)}^2 \cong a^2 \left( \frac{1}{4} + \frac{1}{4} \right) \quad (4)$$

$$D_{(Zr-Zr)}^2 \cong \frac{a^2}{2} \quad (5)$$

Assim,

$$a \cong 2^{\frac{1}{2}} D_{(Zr-Zr)} \quad (6)$$

Assim, uma diminuição na distância  $D_{Zr-Zr}$  afeta diretamente o parâmetro de rede da cela unitária do  $\alpha$ - $ZrW_2O_8$ . Este mecanismo é chamado de modelo da barraca. A Figura 16 ilustra este modelo.

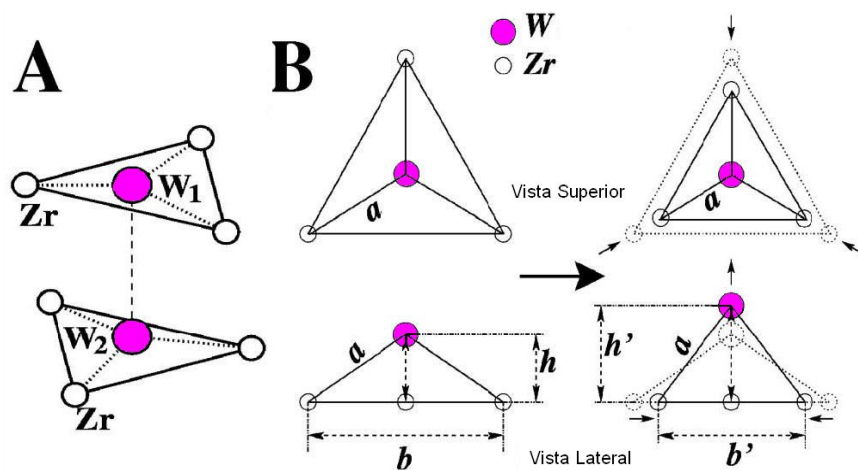


Figura 16:(a) Representação esquemática da parte da estrutura que mostra os três átomos de Zr em um triângulo com os átomos de  $W_1$  ou  $W_2$  no centro, fora do plano, (b) ilustração do modelo da barraca em vista superior e vista lateral. Adaptado de [10].

A posição do pico correspondente ao par Zr...W nos espectros XAFS, tem pouca dependência com a temperatura. Assim, de acordo com o modelo da barraca, a ligação Zr-O-W é tão rígida quanto as ligações W-O nos tetraedros de WO<sub>4</sub> (já o octaedro de ZrO<sub>6</sub> é rígido porém não tanto quanto o tetraedro de WO<sub>4</sub>). Isto sugere que a vibração transversal do átomo de oxigênio no meio da ligação não seria a origem da expansão térmica negativa no tungstato de zircônio [10, 11].

Porém, uma publicação recente contesta os resultados apresentados por Cao e seus colaboradores [12]. Através de análises de espalhamento total de nêutrons, Tucker *et.al.* atestam que se a ligação Zr-O-W fosse rígida, ocorreria um efeito de endurecimento da estrutura que inibiria os movimentos responsáveis pela ETN. De acordo com Tucker e seus colaboradores [12], a ETN do  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> resulta da vibração dos modos de unidades rígidas, através da movimentação transversal do átomo de oxigênio na ligação Zr-O-W.

### **2.2.3 Amorfização do ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> Induzida por Altas Pressões**

A amorfização induzida por altas pressões (AIP) em sólidos cristalinos não é um fenômeno raro, tendo sido observada em diferentes estruturas cristalinas. AIP pode ser definida como a formação de uma fase amorfa pela aplicação de altas pressões. AIP tem sido amplamente estudada em diferentes materiais, com o intuito de ampliar o conhecimento sobre estas transições de fase [15, 61-67].

Fases sem ordem de longo alcance, ou seja, fases amorfas, podem ser produzidas durante a compressão, descompressão e mesmo durante testes de microdureza em diversos materiais [68-73]. Os mecanismos para amorfização induzida por pressão têm sido amplamente estudados. Sharma e Sikka [61, 62] esboçaram algumas regras para a transição de fase cristalino-amorfo: (1) A fase amorfa induzida por pressão é cineticamente preferida, pois ocorre uma frustração na formação de uma fase cristalina de equilíbrio em altas pressões

devido à grande energia térmica requerida para superar a barreira energética. (2) A fase de equilíbrio geralmente possui alto número de coordenação ou está dissociada. (3) A frustração estrutural ocorre, por exemplo, quando ao se obter uma coordenação mais elevada, algumas das distâncias entre átomos não ligados tornam-se cada vez mais curtas e contribuem repulsivamente para a energia livre. Conforme a compressão aumenta ocorre uma perda na ordem de longo alcance.

Os mecanismos propostos na literatura podem ser divididos em duas categorias: os modelos termodinâmicos e os mecanismos estruturais (também chamados de microscópicos) [61]. Termodinamicamente, a fase amorfa produzida em altas pressões é freqüentemente considerada uma fase metaestável intermediária entre duas formas cristalinas e é o resultado de um obstáculo cinético na transição das fases de equilíbrio. Se a barreira energética para conversão de materiais cristalinos de baixa densidade para formas amorfas é menor do que a transformação para fases cristalinas de alta densidade, então uma amorfização induzida pela pressão pode ocorrer [61].

Por causa da grande diversidade de materiais que exibem amorfização induzida por altas pressões, numerosos mecanismos estruturais estão sendo propostos. Entre muitos fatores considerados como possíveis mecanismos da AIP, vínculos espaciais que previnem a formação de fases cristalinas de alta densidade e um empacotamento aleatório dos poliedros resultando em uma estrutura desordenada são amplamente aceitos como modelos estruturais [61]. Os modelos citados muitas vezes são aplicados simultaneamente para explicar o mecanismo da amorfização induzida por pressão.

Devido a combinação de suas estruturas altamente flexíveis, densidade relativamente baixa e a presença de modos vibracionais de baixa energia, materiais com expansão térmica negativa são fortes candidatos a apresentarem um comportamento não usual em altas pressões. Transições de fase com redução do volume e amorfização podem ocorrer em

pressões relativamente baixas nos materiais com ETN. Com isso, muitos estudos estão sendo realizados para verificar a correlação entre a ETN e AIP. Muitos materiais com ETN apresentam amorfização induzida por altas pressões [13, 74-78]. Na Tabela 2 são listados alguns exemplos.

*Tabela 2: Lista de compostos que apresentam AIP. Adaptado de [62].*

<i>Composto</i>	<i>Pressão (GPa)</i>
ZrW <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	1,5
HfW <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	2
ZrV <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	4
ZrMo <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	8
Sc <sub>2</sub> (WO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	4
Lu <sub>2</sub> (WO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	7
Al <sub>2</sub> (WO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	10
Gd <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	6
Sm <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	6
Eu <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	7

O ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, listado na Tabela 3, como já comentado anteriormente, sofre amorfização em pressões relativamente baixas, cerca de 1,5 GPa [13]. Segundo alguns autores [13] a pressão isostática aplicada para amorfizar o tungstato de zircônio é uma das menores já observadas. Prova disto é que o simples processo de cominuição da amostra de ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, em almofariz de ágata, promove a transição cristalino-amorfo. A fase amorfa do tungstato de zircônio pode ser retida metaestavelmente após o alívio da pressão [13, 16].

Quando aquecida acima de 650 °C, a fase amorfa recristaliza na fase cúbica original. Como a temperatura de recristalização é muito elevada, a barreira energética deste processo deve ser quase tão elevada quanto a energia necessária para decomposição do material nos óxidos que o formaram [13, 16]. A Figura 17 demonstra o processo de recristalização de uma amostra de ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> na fase amorfa.

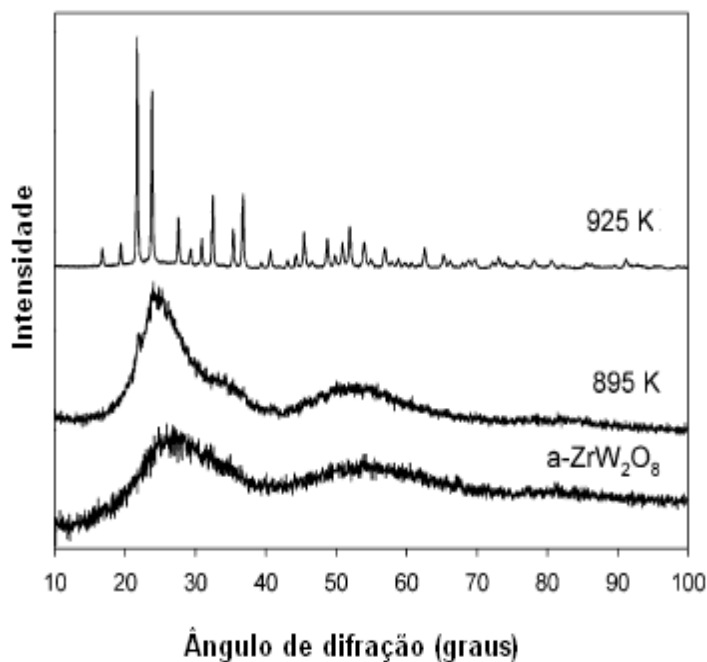


Figura 17: Difratogramas de raios X de uma amostra de  $a\text{-ZrW}_2\text{O}_8$  em temperatura ambiente como preparada e após o aquecimento a 895 K e 925 K. Adaptado de [16].

Os mecanismos propostos para amorfização induzida por altas pressões do  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  são, basicamente, três. Estes mecanismos estão resumidos no fluxograma da Figura 18.

### 2.2.3.1 Congelamento dos modos vibracionais

Quando a frequência de um único modo vibracional tende a zero (modo macio), surge uma instabilidade que favorece uma estrutura cristalina de menor simetria. Por outro lado, quando um grande número de modos de vibração (ou, em outros termos, quando uma porção de um ramo vibracional) amacia simultaneamente, muitas estruturas incomensuráveis competem entre si, dando origem a uma estrutura desordenada [79]. No caso do  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ , um grande número de MURs poderia amaciar em altas pressões, levando à formação de um estado orientacionalmente desordenado [13]. Estes modos de unidades rígidas também podem ser responsáveis pela ETN e, com isso, pode-se relacionar a expansão térmica negativa com o colapso da estrutura cristalina em altas pressões. Com o aumento da pressão ocorre a



formação de novas ligações W-O, resultando em uma mudança no número de coordenação dos átomos de tungstênio e retenção metaestável da fase amorfa à pressão ambiente. Com a formação de novas ligações ocorre uma diminuição da flexibilidade da estrutura do  $ZrW_2O_8$ , de modo que a fase amorfa deveria exibir expansão térmica positiva.

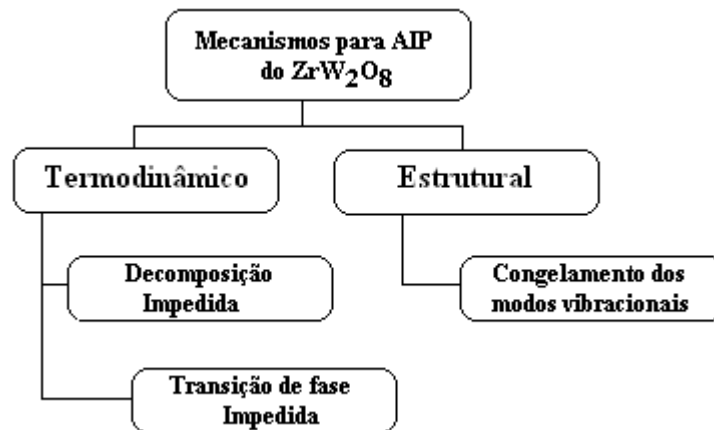


Figura 18: Esquema geral dos mecanismos propostos para amorfização induzida por pressão no  $ZrW_2O_8$ . Adaptado de [48].

### 2.2.3.2 Decomposição impedida

Alguns autores propõem que a amorfização induzida por altas pressões do  $ZrW_2O_8$  resulta de uma decomposição cineticamente impedida nos óxidos constituintes ( $ZrO_2$  e  $WO_3$ ) [48, 80-83]. A condição necessária para que ocorra a decomposição em altas pressões é que o volume total das fases obtidas (neste caso os óxidos) deve ser menor do que o da fase inicial ( $ZrW_2O_8$ ) [81]. Se  $n_0$  moles do composto inicial com volume  $V_0$  por fórmula unitária decompõem-se para formar  $n_j$  moles dos  $j$  compostos obtidos com volume  $V_j$  por fórmula unitária, então o volume total do composto inicial e dos compostos obtidos pode ser escrito como:

$$V_i = n_0 V_0 \quad \text{e,} \quad (7)$$

$$V_c = \sum_j n_j V_j \quad (8)$$

A condição para decomposição torna-se então,  $\Delta V = V_c - V_i < 0$ . Para examinar a condição para decomposição do  $ZrW_2O_8$ , considera-se a decomposição tungstato de zircônio na mistura dos óxidos conforme a reação (1).



Através dos dados dos volumes das células unitárias reportados na literatura para o  $ZrW_2O_8$  e os óxidos, obtêm-se  $V_i = 191,94 \text{ \AA}^3$  e  $V_c = 140,66 \text{ \AA}^3$ , ou seja, com diminuição do volume na decomposição. Com isso, os autores alegam que provavelmente o composto exiba uma decomposição sob condições de altas pressões e altas temperaturas, e que a AIP encontrada à temperatura ambiente origina-se de uma decomposição cineticamente impedida [80, 81]. Porém, a condição imposta para que ocorra a decomposição induzida por altas pressões é muito comum na maioria dos compostos formados a partir de óxidos mais simples. Isto não implica necessariamente que todos estes materiais apresentem amorfização induzida por altas pressões em temperatura ambiente. Este mecanismo também não explica a recristalização da fase amorfa para a fase cúbica inicial. Caso a fase amorfa fosse resultado de uma decomposição cineticamente impedida, quando aquecida a mesma deveria resultar na cristalização dos óxidos  $ZrO_2$  e  $WO_3$  e não na formação de  $\alpha$ - $ZrW_2O_8$ . Deve-se observar que na temperatura de recristalização da fase amorfa a fase  $\alpha$ - $ZrW_2O_8$  não é termodinamicamente estável.

### 2.2.3.3 Transições de fases frustradas

Outro mecanismo proposto para a AIP envolve transições impedidas de uma fase cristalina para outra fase cristalina. Isto ocorreria devido à presença de uma grande barreira energética envolvida nestas transições. Uma nova fase cristalina hexagonal com estrutura similar ao  $\alpha$ - $U_3O_8$  (grupo espacial P-62m), recentemente descoberta, só foi obtida em alta pressão e alta temperatura [45].

Seja qual for o mecanismo da AIP do  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ , é razoável supor que a fase amorfa deva apresentar expansão térmica positiva. Assim, a recristalização da fase amorfa deve possibilitar, em princípio, a obtenção de amostras com expansão térmica sintonizável entre os valores da fase amorfa e da fase cristalina. É precisamente esta possibilidade que será avaliada nesta dissertação.

### 3 Procedimento Experimental

Neste capítulo será descrita a preparação da amostra de  $ZrW_2O_8$  amorfo em altas pressões, bem como o equipamento utilizado na geração de altas pressões. Serão descritos também os tratamentos térmicos realizados na amostra de  $a-ZrW_2O_8$  para a obtenção de compostos cristalino-amorfo. Por último, será descrito sucintamente a técnica de difração de raios X utilizada para acompanhar o processo de recristalização da fase amorfa.

#### 3.1 Preparação da amostra em altas pressões

A pressão é, como a temperatura, uma variável termodinâmica que pode ser utilizada para alterar a energia livre de um material. Até pouco tempo, as variáveis mais utilizadas como ferramentas fundamentais eram a temperatura e a composição química. Porém, a pressão vem sendo amplamente utilizada. Recentemente, ela tem sido usada como ferramenta em estudos sobre o comportamento dos materiais em altas pressões. São consideradas altas pressões as pressões acima de 10 kbar, ou cerca de 10000 atmosferas.

A aplicação de altas pressões sobre um material induz a uma variada gama de fenômenos físicos interessantes. A utilização de altas pressões aliada as altas temperaturas pode ser utilizada para sintetizar novos materiais. Um exemplo, de grande relevância tecnológica, é a produção de diamantes sintéticos a partir de grafite, que teve início na década de 50. Estes diamantes são hoje amplamente utilizados em ferramentas de corte e abrasão. Este é apenas um dos exemplos da aplicação de altas pressões. Outros exemplos podem ser encontrados na referência [84]. Com o aumento do intervalo de pressão e temperatura acessíveis em laboratórios, a utilização de altas pressões em estudos na área de Ciências dos Materiais tem se tornado progressivamente mais importante nos últimos anos [85, 86].

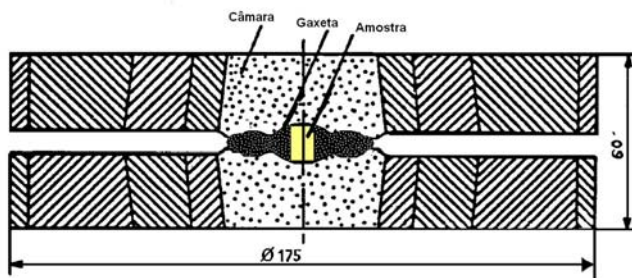
A amostra de tungstato de zircônio utilizada neste trabalho foi fornecida pela empresa Wah Chang (Albany, OR, Estados Unidos). O tungstato de zircônio amorfo ( $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) foi preparado através da prensagem de *pellets* de  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados (LAPMA) do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) pela Prof.<sup>a</sup> Márcia R. Gallas. A pressão aplicada na amostra foi de 7,7 GPa, por 30 minutos em temperatura ambiente em uma câmara de alta pressão toroidal.

O sistema de alta pressão utilizado na preparação da amostra é constituído de uma prensa hidráulica e uma câmara toroidal. A Figura 19 mostra uma fotografia da prensa do LAPMA onde foram processadas as amostras usadas neste trabalho. A câmara toroidal é composta por um par de pistões (bigornas) que possuem um perfil definido por um recesso central na forma de calota esférica, um sulco periférico (toróide) e outra extremidade plana (Figura 20) [87, 88]. Entre as bigornas é encaixado um componente cerâmico, chamado de gaxeta, que tem um furo central onde é colocada a amostra. As bigornas, construídas em carboneto de tungstênio sinterizado com cobalto, são frágeis e necessitam de um suporte lateral. Este suporte lateral é fornecido por anéis de aço, que submetem as bigornas a uma tensão radial compressiva, permitindo assim estender o valor da pressão máxima sobre a amostra.



*Figura 19: Fotografia da prensa hidráulica do LAPMA/UFRGS onde as amostras deste trabalho foram processadas.*

As gaxetas utilizadas nas câmaras toroidais foram desenvolvidas no LAPMA/UFRGS com uma composição contendo  $\text{CaCO}_3$ , alumina e um ligante orgânico, conformadas através de prensagem dos pós [89]. Estas gaxetas são componentes descartáveis, e a seleção dos materiais constituintes e o processo de fabricação são fundamentais para um bom desempenho.



*Figura 20: Representação esquemática (Adaptado da Ref. [89]) e fotografia da câmara toroidal com uma gaxeta cerâmica ao centro.*

Além da câmara de alta pressão e das gaxetas, para o processamento em altas pressões é necessário que a amostra seja encapsulada. Em muitos experimentos, a amostra é encapsulada numa configuração constituída por um tubo de grafite, dois discos de grafite, de pirofilita e de nitreto de boro hexagonal (hBN) conforme a Figura 21. Neste experimento foi utilizada uma configuração diferenciada, onde foram retirados os discos de pirofilita, para se obter uma amostra maior.

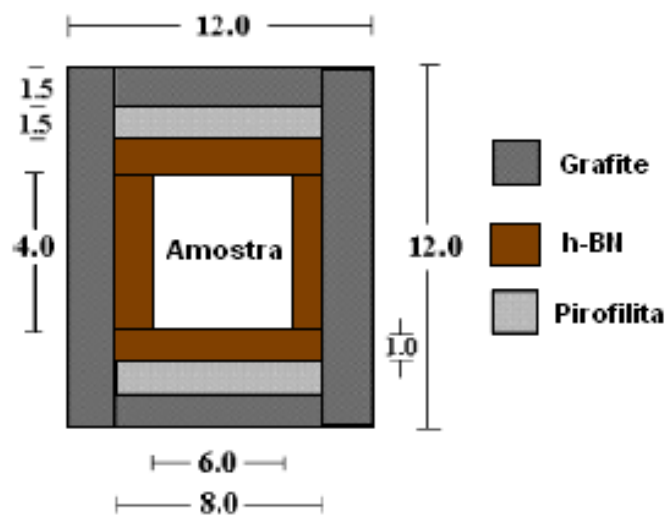


Figura 21: Representação esquemática de uma configuração típica utilizada no experimento em alta pressão (dimensões em mm).

A medida da pressão a que a amostra está submetida não pode ser simplesmente obtida a partir de uma razão simples entre a força e a área em que é aplicada. A calibração de pressão é feita com materiais apropriados, que formarão parte da configuração para o processamento [89, 90]. O material empregado como calibrante deve ter a característica de apresentar mudanças bruscas na resistividade elétrica pelo efeito da pressão, como consequência de uma transição de fase (técnica de pontos fixos). A pressão gerada na prensa hidráulica pode ser calibrada usando dois metais de referência, Bi e Yb, que apresentam transições de fases em 2,5GPa e 7,7GPa (Bi) e 4,0GPa (Yb). Neste experimento foi utilizado o bismuto, como material calibrante. Para realizar a calibração é necessária a montagem de um sistema que

contenha a amostra, o material calibrante e os materiais transmissores de pressão. Esta configuração pode ser observada na Figura 22. A idéia da calibração é estabelecer uma correlação entre a força aplicada pela prensa hidráulica e a pressão gerada no interior da câmara [89, 90].

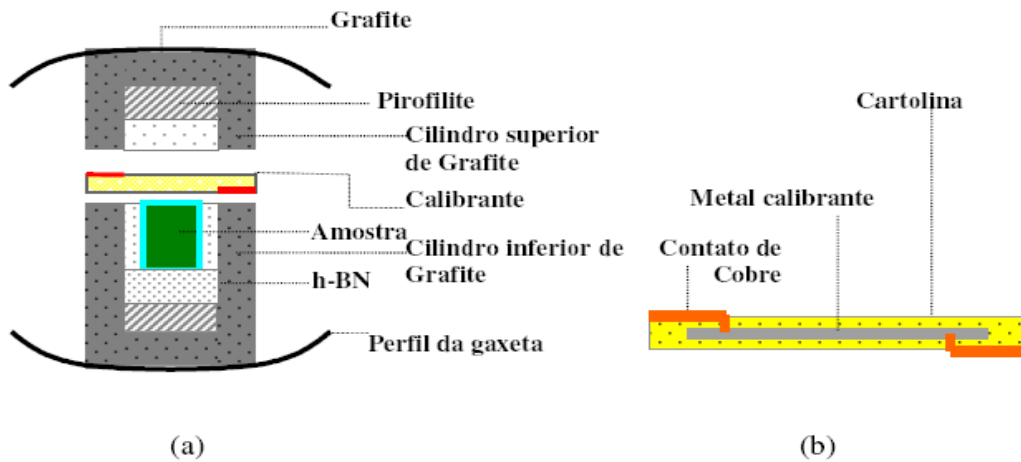


Figura 22: (a) Vista da montagem para a calibração de pressão, (b) Detalhe do isolamento elétrico do calibrante [89].

A mudança na resistência é um indicador das transições de fase que ocorrem em pressões características. Na Figura 23, pode se observar picos referentes às variações na resistividade do bismuto devido as transições de fase que dependem da força aplicada no material.

Neste trabalho todos os experimentos foram realizados à temperatura ambiente, mantendo as amostras de  $ZrW_2O_8$  a 7,7 GPa por 30 minutos, seguida por uma descompressão até a pressão ambiente. Para isto utilizou-se uma configuração diferenciada de encapsulamento da amostra e, neste caso, foi colocado juntamente com a amostra, o meio calibrante. As amostras assim obtidas tinham um aspecto cilíndrico compacto e duro com aproximadamente 6,3 mm de altura e 5 mm de diâmetro (Figura 24). As superfícies do topo e da base da amostra foram polidas, com a ajuda de um sistema pistão-cilindro, para manter o paralelismo entre as faces.



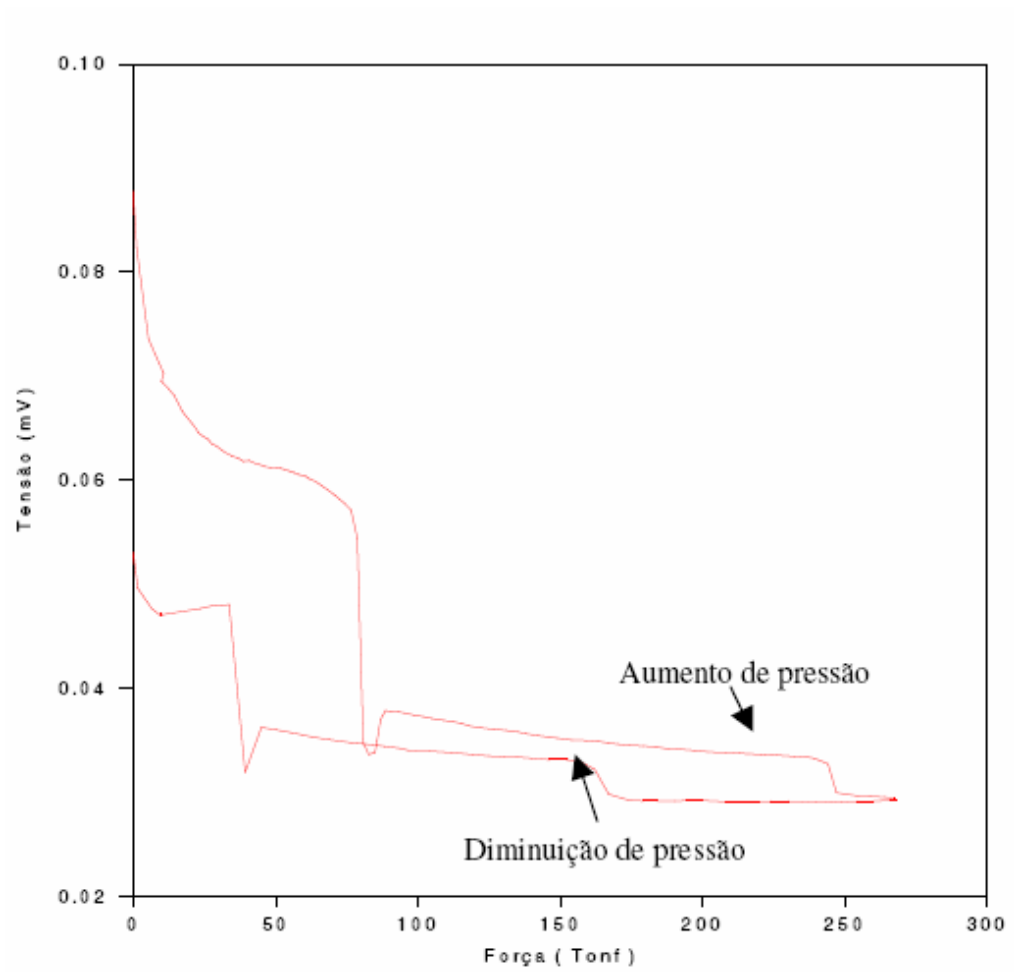


Figura 23: Variação do potencial elétrico no bismuto durante a calibração de pressão. Adaptado de [89].



Figura 24: Fotografia da amostra de  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> processada em 7,7 GPa por 30 min.

### 3.2 Análises termomecânicas

Uma amostra cilíndrica de  $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$  foi tratada termicamente em diversas temperaturas (100-680°C) até a completa recristalização em  $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ . Estes tratamentos térmicos foram realizados em um equipamento de análise termomecânica (Shimadzu, TMA-60) instalado no Laboratório de Polímeros da Universidade de Caxias do Sul (Figura 25). Após cada tratamento térmico mediu-se a altura da amostra, em temperatura ambiente, com o auxílio de um micrômetro.



*Figura 25: À esquerda: fotografia do equipamento de análise termomecânica. À direita: vista do porta amostras.*

A análise termomecânica baseia-se na determinação das deformações ocorridas em um corpo-de-prova quando submetido à carga constante em função do tempo e da temperatura. O aparelho é composto basicamente de um porta amostra, construído em sílica fundida (com baixo coeficiente de expansão térmica) e um pequeno forno, que envolve o porta amostra. A temperatura no interior do forno é medida com um termopar. A taxa de aquecimento é definida por meio de um controlador de temperatura. Os componentes do porta amostra podem ser observados na Figura 26.

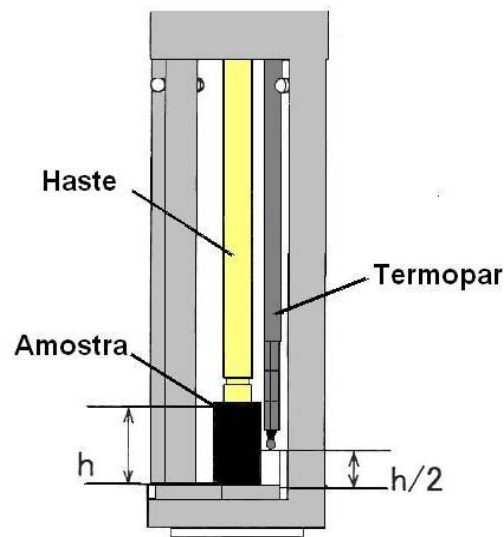


Figura 26: Representação esquemática do porta amostra do equipamento de análise termomecânica.

O compartimento da amostra é conectado a um sensor LVDT (*Linear Variable Differential Transformer*) através de uma haste de sílica fundida. O LVDT é um dispositivo eletromecânico que consiste de três enrolamentos simetricamente espaçados enrolados em uma bobina isolada. Um núcleo magnético move-se através da bobina [91]. A Figura 27 mostra os componentes de um LVDT típico. O princípio de medição de um sensor LVDT está relacionado com a indutância mútua entre os enrolamentos de acordo com a posição do núcleo móvel. Quando uma corrente é aplicada no enrolamento primário, tensões são induzidas nos dois enrolamentos secundários. O sinal de saída elétrico do LVDT é a tensão induzida nos enrolamentos secundários, que varia dependendo da posição do núcleo magnético no interior da bobina. Este sinal de saída é convertido por circuitos eletrônicos apropriados.

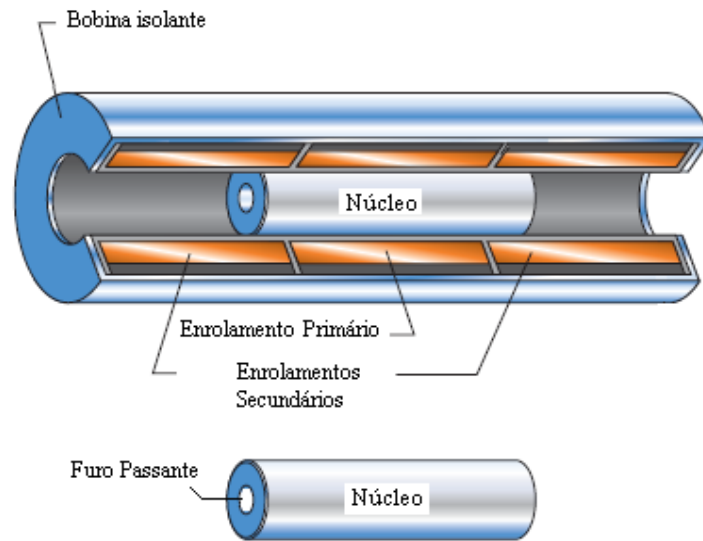


Figura 27: Representação esquemática de um sensor LVDT típico. Adaptado de [92].

A frequência da corrente aplicada no enrolamento primário pode variar de 50 a 25000 Hz. As maiores sensibilidades são alcançadas com frequências de excitação entre 1 e 5 KHz. A sensibilidade de diferentes LVDTs pode variar entre 0,02 a 0,2 V/mm [93]. O equipamento utilizado neste trabalho possui uma sensibilidade de 0,25  $\mu\text{m}$  [93].

Para a medida da dilatação térmica da amostra de  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  foi aplicada uma carga de 5g sobre a amostra. A taxa de aquecimento foi fixada em  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  e todos os tratamentos térmicos foram feitos com fluxo de 50ml/min de nitrogênio ultra puro.

A temperatura no forno do TMA foi calibrada através dos pontos de fusão ( $T_f$ ) de alguns materiais de referência: alumínio (Merck, 99,98% de pureza,  $T_f=660,473^\circ\text{C}$ ), zinco (Merck, 99,9% de pureza,  $T_f=419,677^\circ\text{C}$ ) e estanho (99,93% de pureza,  $T_f=232,078^\circ\text{C}$ ) [94]. Para calibração da temperatura foi montado um conjunto, que pode ser observado na Figura 28, onde uma amostra de metal puro foi colocada entre dois cilindros de alumina. Quando a temperatura do forno é aumentada, o material funde e ocorre uma queda brusca na altura total do conjunto. Esta queda pode ser observada na Figura 29.

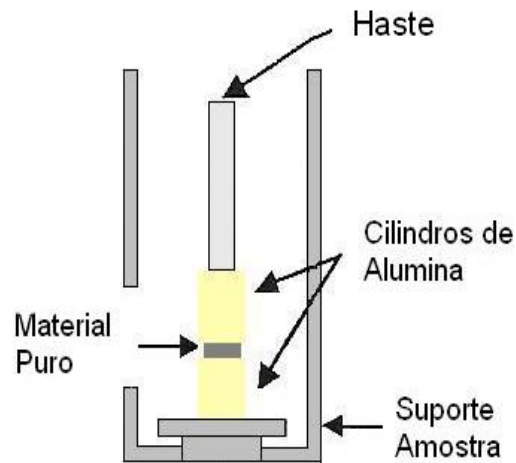


Figura 28: Representação esquemática da configuração utilizada na calibração da temperatura do interior do TMA.

A calibração do sensor de deslocamento foi aferida com blocos padrões de aço (Mitutoyo, Classe 0, 0,5 – 100 mm) do Laboratório de Metrologia da Universidade de Caxias do Sul.

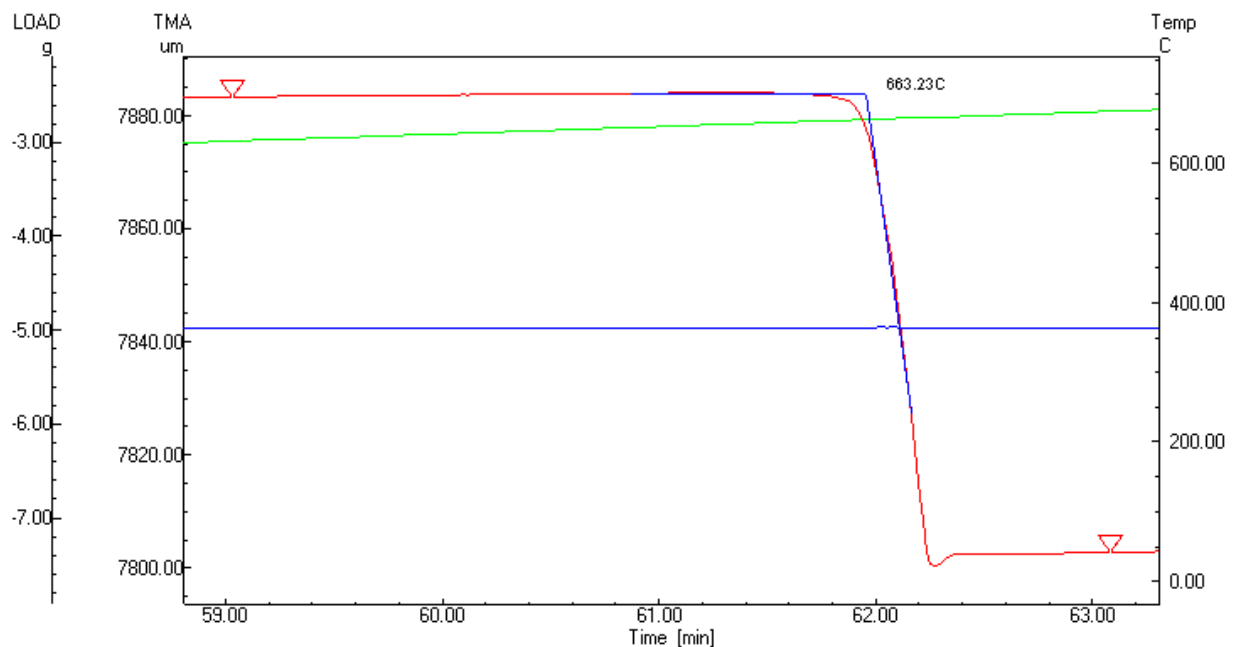


Figura 29: Curva da calibração de temperatura realizada com alumínio (99,98% de pureza).

### 3.3 Análise por difração de raios X

Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a técnica de difração de raios X é a mais indicada para a determinação das fases cristalinas presentes em materiais cerâmicos. Isto é possível porque nos sólidos cristalinos os átomos se ordenam em planos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X [95].

Ao incidir um feixe de raios X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes (mais especificamente com os elétrons), originando o fenômeno de difração. Os máximos no padrão de difração de raios X ocorrem quando se cumpre a lei de Bragg (9), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina), quando um feixe de radiação de comprimento de onda  $\lambda$  incide sobre um cristal,

$$\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \quad (9)$$

onde  $d_{hkl}$  é distância interplanar de uma dada família de planos cristalinos ( $hkl$ ), orientada convenientemente no espaço de maneira a que  $\theta$  seja o ângulo de incidência do feixe em relação aos planos dessa família (Figura 30). Os valores de  $d_{hkl}$  dependem da estrutura do cristal, e, conseqüentemente, o padrão de difração será característico do cristal que o produziu.

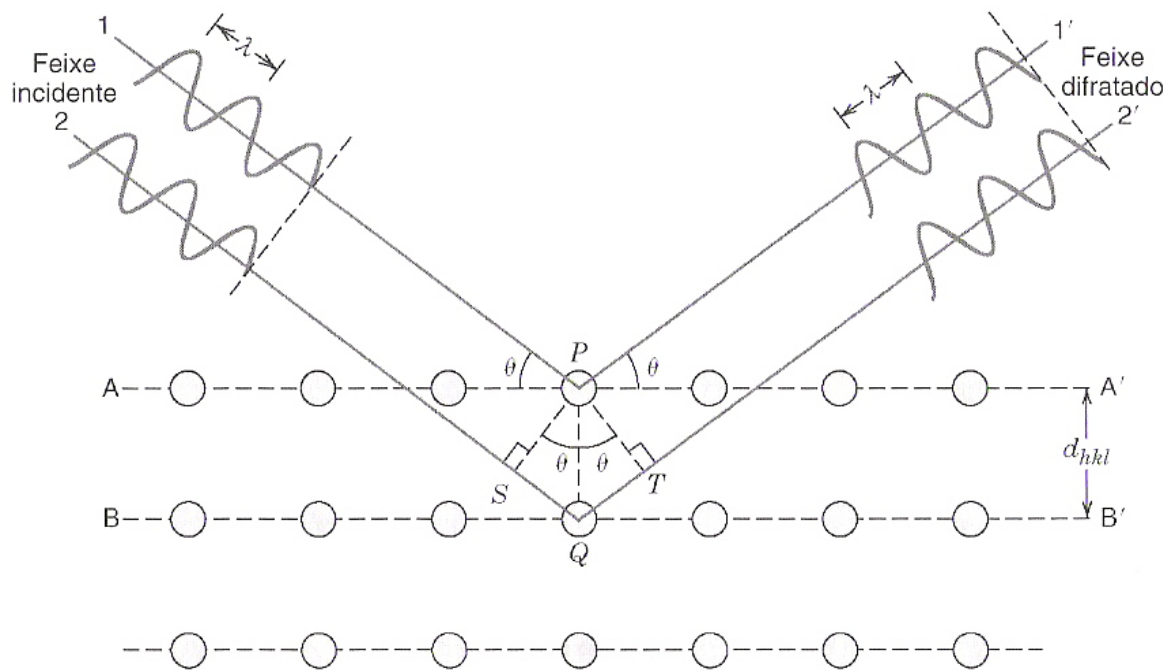
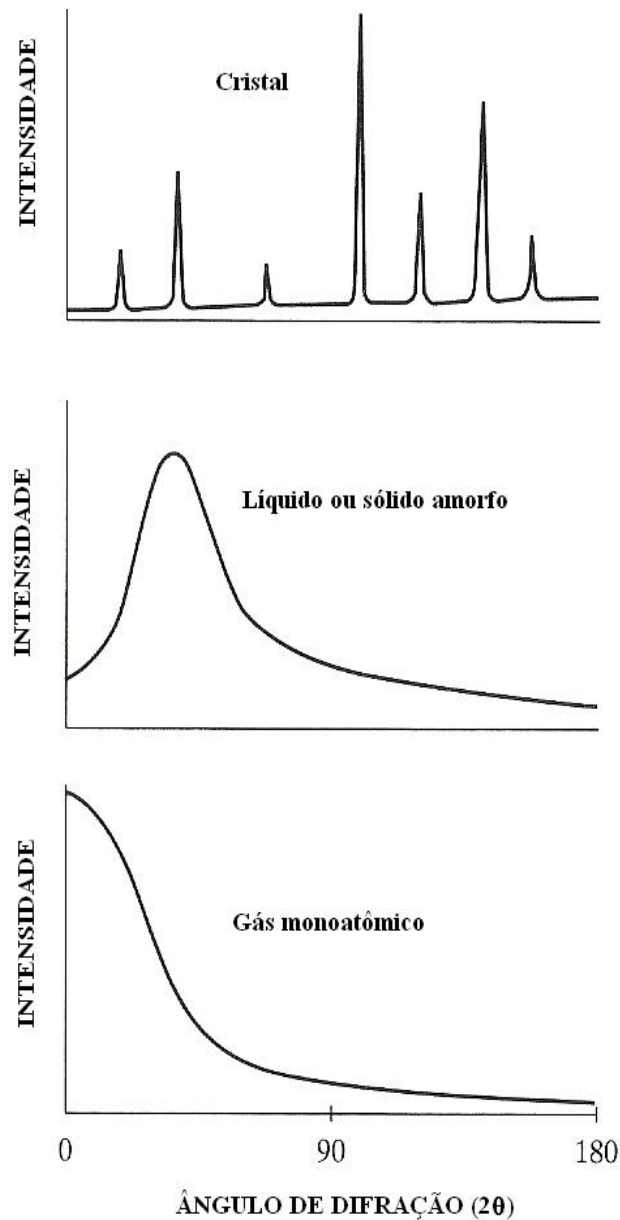


Figura 30: Difração de raios X por planos de átomos obedecendo a lei de Bragg. Adaptado de[96].

A curva de intensidade em função do ângulo de espalhamento ( $2\theta$ ) para um sólido cristalino é quase zero, exceto nos ângulos onde se cumpre a lei de Bragg. Ambos líquidos e sólidos amorfos possuem estruturas caracterizadas pela falta de periodicidade e os átomos tendem a se agrupar sem uma ordem de longo alcance. Como resultado, obtém-se um padrão de difração com picos muito largos. Nos gases monoatômicos, que também não possuem uma estrutura de longo alcance, os átomos são arranjados aleatoriamente e suas posições relativas mudam constantemente com o tempo. Portanto, a curva de difração não apresenta máximos de intensidade, apenas um decaimento regular da intensidade com o aumento do ângulo (veja Figura 31).



*Figura 31: Comparativo dos padrões de difração de sólidos cristalinos, sólidos amorfos ou líquidos e gases monoatômicos. Adaptado de [95].*

Uma técnica usual de difração emprega uma amostra pulverizada ou policristalina que consiste em muitas partículas finas e aleatoriamente orientadas, expostas a uma radiação X monocromática. Cada partícula de pó (ou grão) é um ou vários cristais, e a existência de um grande número destes, com orientações aleatórias, assegura que pelo menos algumas partículas estejam orientadas da forma apropriada, de tal modo que todos os possíveis



conjuntos de planos cristalográficos estarão disponíveis para difração. O difratômetro é um equipamento utilizado para determinar os ângulos nos quais ocorre a difração em amostras na forma de pó [96].

Análises por difração de raios X para a amostra tratada termicamente e para a fase amorfa do  $ZrW_2O_8$  foram realizadas em condições ambientes com um difratômetro Siemens D500 do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Os dados foram obtidos usando radiação  $Cu K\alpha$ , no intervalo de  $10^\circ$  até  $100^\circ$  ( $2\theta^\circ$ ), com um passo de varredura de  $0,05^\circ$  e um tempo de aquisição de 2 segundos/passos. Os difratogramas foram obtidos com a amostra de  $a-ZrW_2O_8$  como processada e após aquecimento até  $600^\circ C$ ,  $635^\circ C$  e  $645^\circ C$ , sob fluxo de argônio de alta pureza ( $50 ml/min$ ) e taxa de aquecimento de  $20^\circ C/min$ . Nestes tratamentos térmicos a amostra foi mantida na temperatura máxima por cinco minutos e, após, resfriada até a temperatura ambiente.

## 4 Resultados e Discussões

Diversas análises termomecânicas foram realizadas consecutivamente, em temperaturas crescentes, com a amostra de tungstato de zircônio amorfo obtida em alta pressão (7,7 GPa). Algumas características típicas dos resultados podem ser observadas na Figura 32. Nesta curva, a altura da amostra é representada *versus* a temperatura, para uma amostra tratada previamente até 630°C. Em (a) podemos observar um pequeno pico (ampliado no detalhe do gráfico da Figura 32), em temperaturas acima de 100°C, que constitui um sinal da transição  $\alpha \rightarrow \beta$  na porção da amostra de tungstato de zircônio recristalizada nos ensaios anteriores. Em (b) podemos observar uma contração na amostra relativa à parte da amostra que já apresenta a fase cúbica. Já em (c) ocorre um aumento irreversível na altura da amostra, que será discutido adiante.

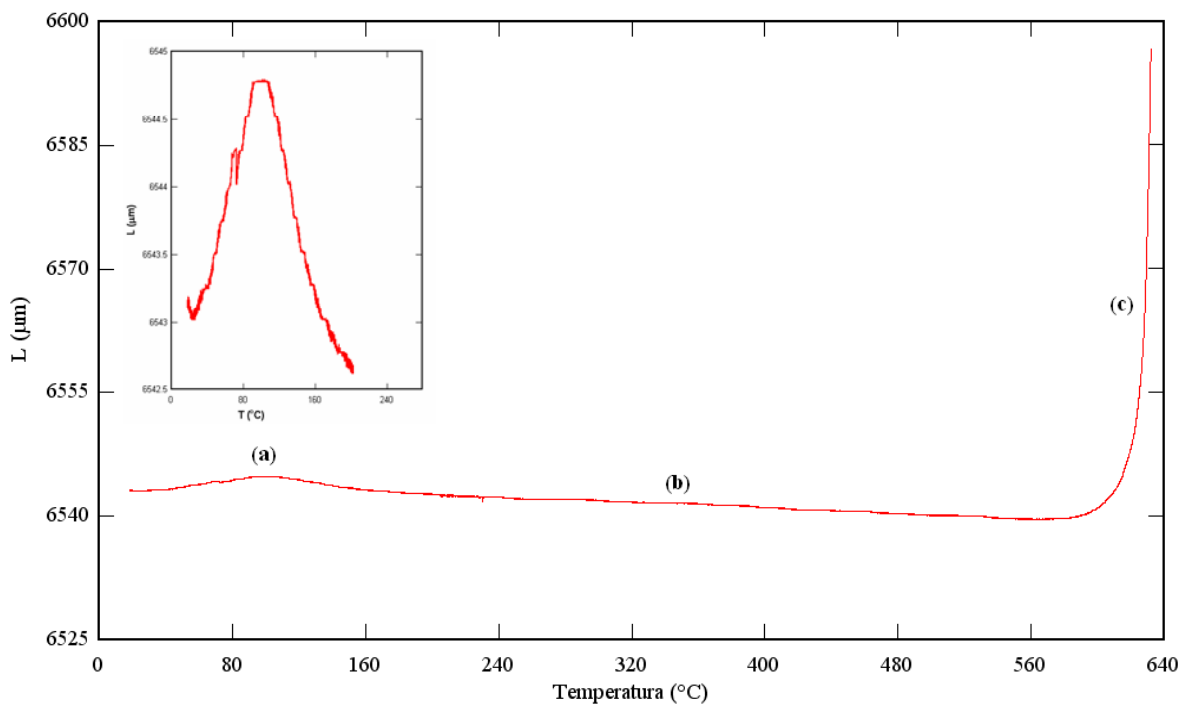


Figura 32: Mudança dimensional da amostra de tungstato de zircônio aquecida até 635°C.

A amostra de tungstato de zircônio amorfo foi inicialmente tratada termicamente da temperatura ambiente até 100°C, após foi resfriada até a temperatura ambiente e novamente aquecida até 200°C, e assim sucessivamente até a completa recristalização da amostra, em 680°C. Alguns resultados relativos a mudanças dimensionais na amostra de tungstato de zircônio durante o aquecimento em temperaturas crescentes são mostrados na Figura 33. Neste gráfico, a mudança relativa na altura da amostra, obtida através de sucessivas análises termomecânicas na mesma amostra, é representada *versus* a temperatura, para diferentes tratamentos em temperaturas crescentes.

Já no primeiro tratamento térmico podemos obter o coeficiente de expansão térmico da amostra na fase amorfa. Portanto, a amostra de tungstato de zircônio amorfo obtida em 7,7GPa exibe expansão térmica positiva de aproximadamente  $7,4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ <sup>4</sup>. Isto não é de maneira alguma inesperado, já que os modos de baixa energia responsáveis pela ETN são “congelados” na fase amorfa [13, 16]. Conforme a temperatura máxima de tratamento é aumentada, a derivada das curvas mostradas na Figura 33 diminui. Um pequeno pico observado em temperaturas acima de 100°C na curva de  $\Delta L/L_0$  para as amostras aquecidas acima de 625°C, constitui um sinal da transição  $\alpha \rightarrow \beta$  na porção da amostra de tungstato de zircônio já recristalizada.

---

<sup>4</sup>  $\alpha_L = (L_T - L_0) / [L_0(T - T_0)]$ , onde L é a altura da amostra e T-T<sub>0</sub> é a faixa de temperatura.

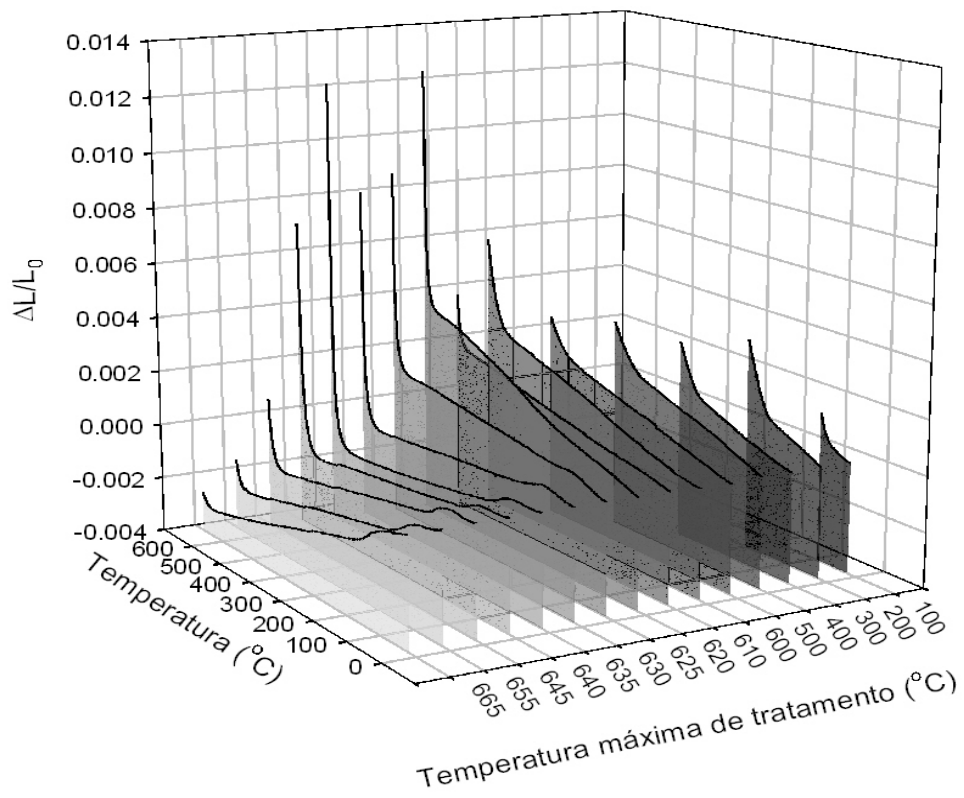


Figura 33: Mudança dimensional da amostra de  $\alpha$ - $ZrW_2O_8$  aquecida em temperaturas crescentes.

As curvas mostradas na Figura 33 também apresentam um efeito de relaxação estrutural do tungstato de zircônio amorfo, que se manifesta como um aumento irreversível da altura da amostra em cada curva. Isto é ilustrado na Figura 34, onde a dimensão linear relativa da amostra (relativa à altura final da amostra), medida na temperatura ambiente é representada em função da temperatura máxima na qual a amostra foi tratada anteriormente. A mudança irreversível na altura da amostra é observada somente acima da máxima temperatura do processamento anterior.

Este efeito de relaxação ocorre em temperaturas acima das temperaturas em que a amostra foi tratada anteriormente. Tratamentos térmicos intermediários foram realizados, ou seja, a amostra foi aquecida em temperaturas abaixo da última temperatura de tratamento e a

mesma não apresentou o efeito de relaxação estrutural. Portanto, a cinética envolvida neste efeito é rápida.

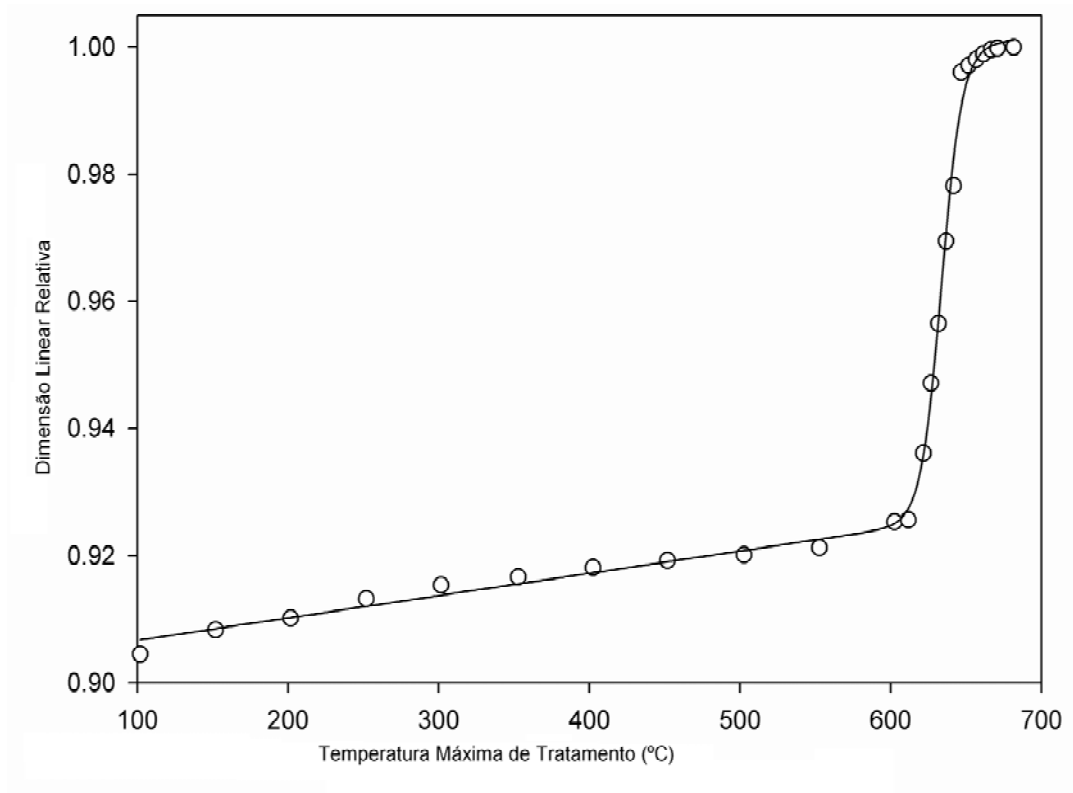


Figura 34: Dimensão linear da amostra de  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> em temperatura ambiente em função da temperatura máxima de tratamento.

Apesar de a taxa de aquecimento ser baixa (2°C/min), a amostra cilíndrica de ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> se rompeu próximo do final do processo de recristalização (em 640°C), devido à tensão interna provocada pela grande mudança dimensional na transição amorfo-cristalino. Devido à ruptura na amostra a completa recristalização foi observada com um pedaço com aproximadamente 80% da altura da amostra original. Os dados da Figura 34, acima de 640°C, foram corrigidos supondo-se que a mudança dimensional irreversível é proporcional à altura da amostra. Este procedimento levou a uma mudança irreversível na altura da amostra de ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> após o tratamento térmico muito similar aos resultados apresentados por Arora e seus colaboradores [82].

Considerando que a mudança dimensional linear na fase amorfa é isotrópica, pode-se calcular a densidade da fase amorfa a partir da mudança volumétrica que acompanha a recristalização. Primeiramente, calculou-se a densidade da fase amorfa (após aquecimento até aproximadamente 600°C), na temperatura ambiente. Dimensionalmente,

$$V = a^3 \quad (10)$$

onde  $V$  é o volume da amostra e  $a$  é a dimensão linear da amostra. Assim, a diferença de volume entre as fases amorfa e cristalina pode ser expressa como:

$$\Delta V = 3a_a^2 \Delta a \quad (11)$$

$$\frac{\Delta V}{V_a} = 3a_a^2 \frac{\Delta a}{a_a^3} \quad (12)$$

$$\frac{\Delta V}{V_a} = 3 \frac{\Delta a}{a_a} \quad (13)$$

$$\frac{(V_c - V_a)}{V_a} = 3 \frac{(a_c - a_a)}{a_a} \quad (14)$$

onde  $V_c$  e  $a_c$  são o volume e a altura, respectivamente, da amostra após a recristalização da fase  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, e  $V_a$  e  $a_a$  são o volume e a altura, respectivamente, da amostra na fase amorfa após aquecimento a aproximadamente 600°C. As medidas das alturas foram realizadas a temperatura ambiente (20°C) e são,

$$a_a = 6,411 \text{ mm e}$$

$$a_c = 6,926 \text{ mm.}$$

Portanto,

$$\frac{V_c}{V_a} = 1,24 \quad (15)$$

Como a massa da amostra não muda, a densidade da amostra pode ser calculada, segundo a relação

$$m_a = m_c \quad (16)$$

$$\rho_a V_a = \rho_c V_c \quad (17)$$

$$\rho_a = \frac{\rho_c V_c}{V_a} \quad (18)$$

onde  $\rho_a$  é a densidade da fase amorfa e  $\rho_c$  é a densidade da fase  $\alpha$ . Como a densidade teórica da fase cristalina  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> é 5,09 g/cm<sup>3</sup>, a densidade da fase amorfa, tratada termicamente até aproximadamente 600°C, à temperatura ambiente é de 6,32 g/cm<sup>3</sup>. Devido ao processo de relaxação da estrutura já mencionado, a densidade da fase amorfa diminui à medida que a amostra é aquecida. Para calcular a densidade da fase amorfa como preparada a 7,7GPa em temperatura ambiente, utilizou-se expressões similares a (14) e (18). Como a altura da amostra antes de ser aquecida era de 6,325mm, a densidade da fase amorfa é de aproximadamente 6,58g/cm<sup>3</sup>, em condições ambiente. Este valor está de acordo com o valor experimental de 6,54±0,04g/cm<sup>3</sup>, obtido usando um picnômetro e uma amostra de a- ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> preparada a 7,7GPa e temperatura ambiente<sup>5</sup>. Esta análise atesta a coerência dos resultados da análise termomecânica da amostra de ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Com exceção da rachadura que provocou a quebra da amostra, a mesma permaneceu dura e compacta durante os últimos tratamentos térmicos.

A análise da Figura 33 sugere que o coeficiente de expansão térmica do tungstato de zircônio amorfo depende da temperatura máxima de tratamento a que a amostra foi previamente submetida. Os resultados obtidos para o coeficiente de expansão térmica médio, na faixa de temperatura de 20°C até 40°C, para cada tratamento térmico realizado na amostra de a-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, são mostrados na Figura 35 como função da temperatura máxima do tratamento anterior.

---

<sup>5</sup> Cláudio A. Perottoni, Comunicação Privada.

O tungstato de zircônio amorfo começa a recrystalizar em  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> acima de 600°C [33]. Isto está ilustrado na Figura 36, onde os padrões de difração de raios X da amostra de  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> aquecida em temperaturas crescentes começa a exibir pequenos picos de Bragg característicos da fase  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> para a amostra aquecida a 600°C. Porém, como pode ser visto na Figura 35, mesmo antes da recrystalização, o coeficiente de expansão térmica da fase amorfa é reduzido de  $7,4 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$  (para a amostra como preparada em alta pressão) para aproximadamente  $4,0 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$  (para amostra tratada termicamente até 600°C). Esta observação indica que alguma relaxação estrutural está ocorrendo no tungstato de zircônio amorfo quando o mesmo é aquecido acima da temperatura ambiente. Esta relaxação também é evidente na Figura 34 com um aumento irreversível da altura da amostra.

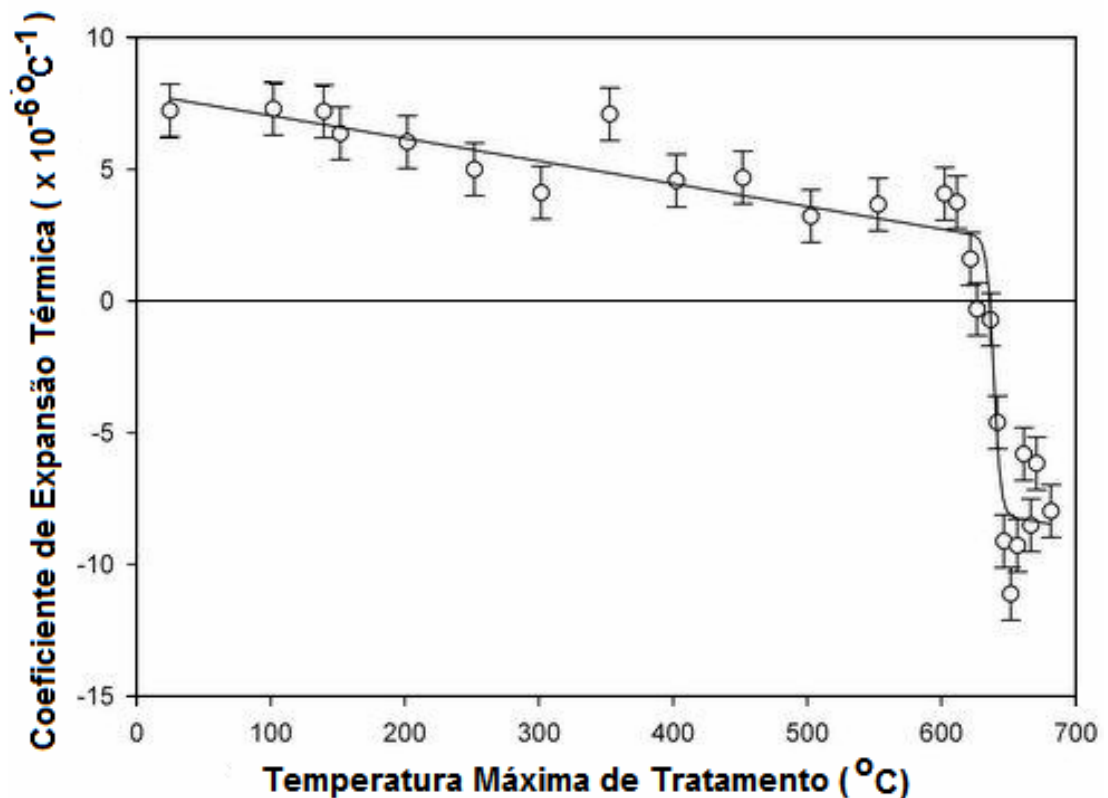


Figura 35: Coeficiente de expansão térmica linear do tungstato de zircônio amorfo entre 25°C e 680°C, em função da temperatura máxima de tratamento térmico da amostra.



A maior variação no coeficiente de expansão térmica linear ocorre em temperaturas acima de 600°C. Acima desta temperatura, a recristalização do tungstato de zircônio amorfo é acompanhada por uma rápida diminuição no coeficiente de expansão térmica linear, que muda de  $4 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$  para  $-9 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$  num intervalo de temperatura de 50°C. Neste intervalo de temperatura, a taxa de aquecimento deve ser muito pequena (menor do que 2°C/min) para evitar que tensões internas levem à propagação de trincas no material. Acima de 600°C, o tungstato de zircônio amorfo transforma-se verdadeiramente em um composto cristalino-amorfo, cujo coeficiente de expansão térmica depende da quantidade relativa das fases cristalina e amorfa. No estágio final da recristalização, o coeficiente de expansão térmica se aproxima do valor esperado para o  $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$  [9].

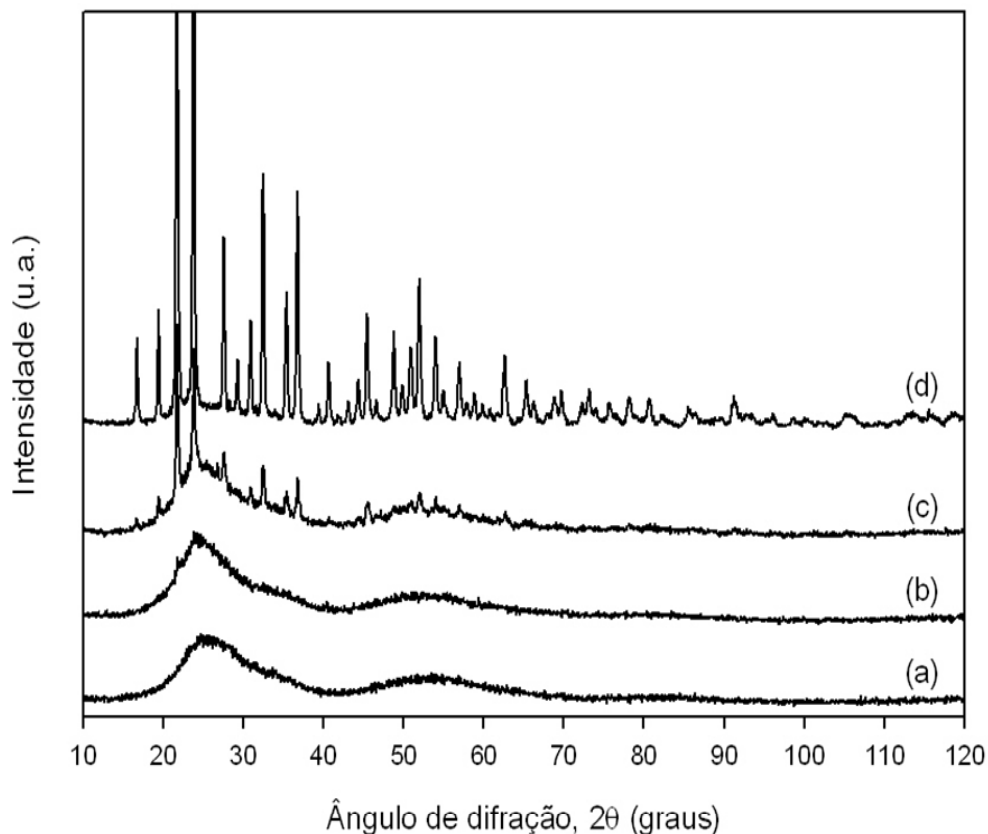
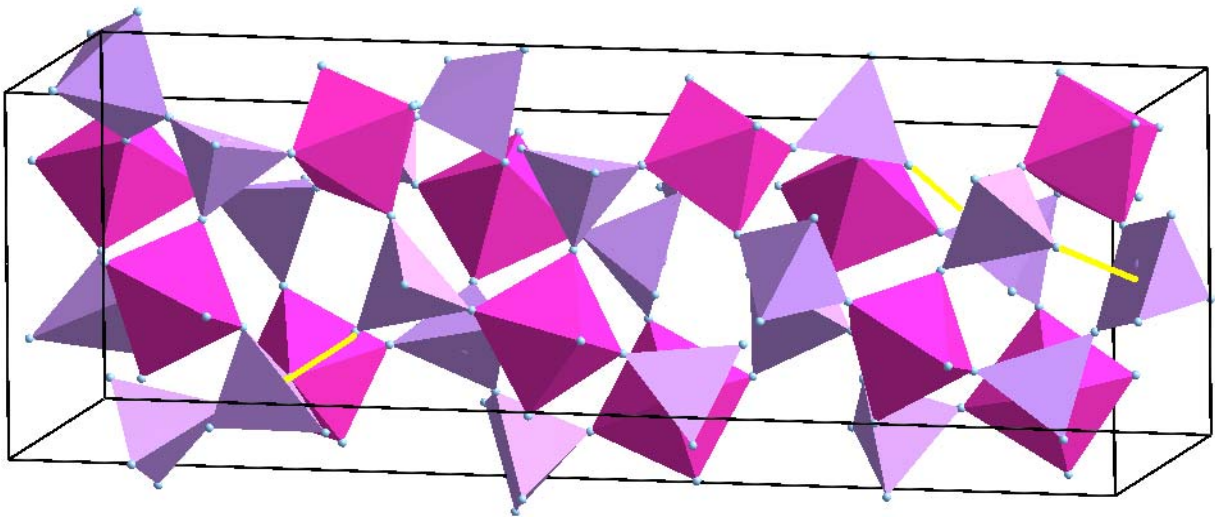


Figura 36: Difratogramas de raios X do tungstato de zircônio amorfo em temperatura ambiente (a) como preparado em 7,7GPa, e após aquecido a (b) 600°C, (c) 635°C e (d) 645°C.

A relaxação da fase amorfa, que leva a um aumento irreversível da altura da amostra mesmo antes da recristalização acontecer, pode ser entendida de acordo com o modelo microscópico para amorfização induzida por altas pressões do  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  [13, 16]. De acordo com este modelo, o aumento da pressão leva à formação de novas ligações W-O entre os oxigênios terminais (no  $\gamma$ - $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ ) e o tungstênio mais próximo, como representado pelas setas na Figura 37.



*Figura 37: Estrutura da fase  $\gamma$ - $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ ; as setas em amarelo mostram as possíveis novas ligações induzidas pela aplicação de altas pressões.*

De acordo com a hipótese desse modelo, as novas ligações formadas entre átomos de tungstênio e os oxigênios terminais exibem uma ampla distribuição de distâncias W-O. Assim, estas ligações W-O devem exibir energias distintas e algumas delas podem se romper ainda em temperaturas moderadas, levando ao efeito de relaxação observado nas Figuras 33 e 34. Com o aumento da temperatura, uma espécie de “efeito dominó” finalmente leva à recristalização em  $\alpha$ - $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ .

## 5 Conclusões

O objetivo principal deste trabalho foi acompanhar o processo de recristalização do tungstato de zircônio amorfo e verificar a possibilidade de se obter compósitos cristalino-amorfo com expansão térmica sintonizável. Para tanto, a amostra de  $ZrW_2O_8$  fornecida pela empresa Wah Chang foi submetida a altas pressões, para se obter a fase amorfa deste material. Após, foram realizadas sucessivas análises termomecânicas com a amostra de  $a-ZrW_2O_8$ , em diferentes temperaturas. Medidas de difração de raios X foram realizadas para verificar a ocorrência da transição de fase (amorfa→cristalina).

A transição de fase amorfo-cristalino acima de  $600^\circ C$  e a relaxação da estrutura amorfa precursora da recristalização tornam possível a obtenção de amostras de tungstato de zircônio com coeficiente de expansão térmica controlável. Os resultados aqui apresentados são consistentes com o modelo de amorfização induzida por pressão do tungstato de zircônio, no qual a retenção metaestável da fase amorfa resulta da ligação dos oxigênios terminais presentes no  $\gamma-ZrW_2O_8$  ao tungstênio do poliedro de primeira coordenação mais próximo.

Ao contrário de outros processos de controle do coeficiente de expansão térmica mediante adição de outras fases, nas quais a expansão térmica do compósito é definida desde o início em função da sua composição, este trabalho demonstrou a possibilidade da sintonia do coeficiente de expansão térmica mediante um cuidadoso tratamento térmico.

Finalmente, a possibilidade de sintonizar o coeficiente de expansão térmico do tungstato de zircônio amorfo abre novas oportunidades de aplicações tecnológicas para este material cerâmico.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MARY, T.A., EVANS, J.S.O., VOGT, T., SLEIGHT, A.W. Negative expansion from 0.3 to 1050 kelvin in  $ZrW_2O_8$ . *Science*, v. 272(5258), p. 90-92, 1996.
- [2] RICHERSON, D.W. **Thermal properties.** in *Modern ceramic engineering: properties, processing and use in design.* 3 ed. Boca Raton: Taylor & Francis. p. 135-158, 2006.
- [3] MOHN, P. A century of zero expansion. *Nature*, v. 400, p. 18-19, 1999.
- [4] NIWA, E., WAKAMIKO, S., ICHIKAWA, T., WANG, S., HASHIMOTO, T., TAKAHASHI, K., MORITO, Y. Preparation of dense  $ZrO_2/ZrW_2O_8$  co-sintered ceramics with controlled thermal expansion coefficients. *J. Ceram. Soc. Jap.*, v. 112(5), p. 271-275, 2004.
- [5] DE BUYSSER, K., LOMMENS, P., DE MEYER, C., BRUNEEL, E., HOSTE, S., VAN DRIESSCHE, I.  $ZrO_2/ZrW_2O_8$  composites with tailor-made thermal expansion. *Ceramics-Silikáty*, v. 48(4), p. 139-144, 2004.
- [6] LOMMENS, P., DE MEYER, C., BRUNEEL, E., DE BUYSSER, K., VAN DRIESSCHE, I., HOSTE, S. Synthesis and thermal expansion of  $ZrO_2/ZrW_2O_8$  composites. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 25 p. 3605-3610 2005.
- [7] GRAHAM, J., WADSLEY, A.D., WEYMUTH, J.H., WILLIAMS, L.S. A new ternary oxide,  $ZrW_2O_8$ . *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 42(11), p. 570, 1959.
- [8] MARTINEK, C., HUMMEL, F.A. Linear thermal expansion of three tungstates. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 51(4), p. 227-228, 1968.
- [9] EVANS, J.S.O., MARY, T.A., VOGT, T., SUBRAMANIAN, M.A., SLEIGHT, A.W. Negative thermal expansion in  $ZrW_2O_8$  and  $HfW_2O_8$ . *Chem. Mater.*, v. 8, p. 2809-2823, 1996.
- [10] CAO, D., BRIDGES, F., KOWACH, G.R., RAMIREZ, A.P. Frustrated soft modes and negative thermal expansion in  $ZrW_2O_8$ . *Phys. Rev. Lett.*, v. 89(21), p. 215902, 2002.
- [11] CAO, D., BRIDGES, F., KOWACH, G.R., RAMIREZ, A.P. Correlated atomic in the negative thermal expansion material  $ZrW_2O_8$ : A local structure study. *Phys. Rev. B*, v. 68, p. 014303, 2003.
- [12] TUCKER, M.G., GOODWIN, A.L., DOVE, M.T., KEEN, D.A., WELLS, S.A., EVANS, J.S.O. Negative thermal expansion in  $ZrW_2O_8$ : mechanisms, rigid unit modes, and neutron total scattering. *Phys. Rev. Lett.*, v. 95, p. 255501, 2005.
- [13] PEROTTONI, C.A., JORNADA, J.A.H. Pressure-induced amorphization and negative thermal expansion in  $ZrW_2O_8$ . *Science*, v. 280, p. 886-889, 1998.

- [14] PEROTTONI, C.A. **Transições de fase em compostos de estrutura aberta sob altas pressões**. 2000. 186 f. Tese (Doutor em Ciências) - Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000.
- [15] PEREIRA, A.S., PEROTTONI, C.A., JORNADA, J.A.H. Raman spectroscopy as a probe for in situ studies of pressure-induced amorphization: some illustrative examples. *J. Raman Spectrosc.*, v. 34, p. 578-586, 2003.
- [16] PEROTTONI, C.A., ZORZI, J.E., JORNADA, J.A.H. Entropy increase in the amorphous-to-crystalline phase transition in zirconium tungstate. *Solid State Commun.*, v. 134, p. 319-322, 2005.
- [17] CALLISTER, W.D. **Propriedades Térmicas**. in *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. 5 ed. Rio de Janeiro: LTC. p. 451-453, 2002.
- [18] GREEN, D.J. **Elastic behavior**. in *An introduction the mechanical properties of ceramics*. Cambridge: Cambridge University. p. 13-65, 1998.
- [19] MUNRO, R.G. Evaluated material properties for a sintered  $\alpha$ -alumina. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 80(8), p. 1919-1928, 1997.
- [20] CALLEN, H.B. **Thermodynamics**: an introduction to the physical theories of equilibrium thermostatics and irreversible thermodynamics. New York: John Wiley & Sons. 1960.
- [21] ROY, R., AGRAWAL, D.K., MCKINSTY, H.A. Very low thermal expansion coefficient materials. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, v. 19, p. 59-81, 1989.
- [22] HALLYDAY, D., RESNICK, R., WALKER, J. **Fundamentos de Física**. 6 ed., Rio de Janeiro: LTC. 2002.
- [23] FERRAZ, A., *Expansão térmica de sólidos e líquidos*. Disponível em: <courses.tagus.ist.utl.pt/df/fiii0/web/doc/Aula02.pdf>. Acesso em: 15 dez. 2006.
- [24] CHU, C.N., SAKA, N., SUH, N.P. Negative thermal expansion ceramics: a review. *Mat. Sci. and Eng.*, v. 95, p. 303-308, 1987.
- [25] SLEIGHT, A.W. Isotropic negative thermal expansion. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, v. 28, p. 29-43, 1998.
- [26] SLEIGHT, A.W. Thermal contraction. *Endeavour*, v. 19, p. 64-68, 1995.
- [27] EVANS, J.S.O., MARY, T.A., SLEIGHT, A.W. Negative thermal expansion materials. *Phys. Rev. B*, v. 241/243 p. 311-316, 1998.
- [28] BARRERA, G.D., BRUNO, J.A.O., BARRON, T.H.K., ALLAN, N.L. Negative thermal expansion. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 17, p. R217-R252, 2005.
- [29] EVANS, J.S.O., MARY, T.A., SLEIGHT, A.W. Negative thermal expansion in a large molybdate and tungstate family. *J. Solid State Chem.*, v. 133, p. 580-583, 1997.

- [30] LICHTENSTEIN, A.I., JONES, R.O., XU, H., HEANEY, P.J. Anisotropic thermal expansion in the silicate  $\beta$ -eucryptite: a neutron diffraction and density functional study. *Phys. Rev. B*, v. 58(10), p. 6219-6223, 1998.
- [31] EVANS, J.S.O., MARY, T.A., SLEIGHT, A.W. Negative thermal expansion in  $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ . *J. Solid State Chem.*, v. 137, p. 148-160, 1998.
- [32] KORTHUIS, V., KHOSROVANI, N., SLEIGHT, A.W., ROBERTS, N., DUPREE, R., WARREN Jr., W.W. Negative thermal expansion and phase transitions in the  $\text{ZrV}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_7$  series. *Chem. Mater.*, v. 7, p. 412-417, 1995.
- [33] EVANS, J.S.O., HANSON, J.C., SLEIGHT, A.W. Room-temperature superstructure of  $\text{ZrV}_2\text{O}_7$ . *Acta Cryst. B*, v. 54, p. 705-713, 1998.
- [34] KHOSROVANI, N., SLEIGHT, A.W. Structure of  $\text{ZrV}_2\text{O}_7$  from -263 to 470°C. *J. Solid State Chem.*, v. 132, p. 355-360, 1997.
- [35] WITHERS, R.L., EVANS, J.S.O., HANSON, J., SLEIGHT, A.W. An in situ temperature-dependent electron and X-ray diffraction study of structural phase transitions in  $\text{ZrV}_2\text{O}_7$ . *J. Solid State Chem.*, v. 137, p. 161-167, 1998.
- [36] MITTAL, R., CHAPLOT, S.L., SCHOBER, H., KOLESNIKOV, A.I., LOONG, C.K., LIND, C., WILKINSON, P. Negative thermal expansion in cubic  $\text{ZrMo}_2\text{O}_8$ : inelastic neutron scattering and lattice dynamical studies. *Phys. Rev. B*, v. 70, p. 214303, 2004.
- [37] CHANG, L.L.Y., SCROGER, M.G., PHILLIPS, B. Condensed phase relations in systems  $\text{ZrO}_2$ - $\text{WO}_2$ - $\text{WO}_3$  and  $\text{HfO}_2$ - $\text{WO}_2$ - $\text{WO}_3$ . *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 50(4), p. 211-215, 1967.
- [38] KAMESWARI, U., SLEIGHT, A.W., EVANS, J.S.O. Rapid synthesis of  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  and related phases, and structure refinement  $\text{ZrW}_2\text{MoO}_8$ . *Inter. J. Inor. Mater.*, v. 2, p. 333-337, 2000.
- [39] 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(5296), p. 61-65, 1997.
- [40] JORGENSEN, D., HU, Z., TESLIC, S., ARGYRIOU, D.N., SHORT, S., EVANS, J.S.O., SLEIGHT, A.W. Pressure-induced cubic-to-orthorhombic phase transition in  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ . *Phys. Rev. B*, v. 59(1), p. 215-225, 1999.
- [41] EVANS, J.S.O., JORGENSEN, J.D., SHORT, S., DAVID, W.I.F., IBBERSON, R.M., SLEIGHT, A.W. Thermal expansion in the orthorhombic  $\gamma$  phase of  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ . *Phys. Rev. B*, v. 60(21), p. 14643-14648, 1999.
- [42] PEROTTONI, C.A., JORNADA, J.A.H. Amorfização do  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  induzida por altas pressões. *Cerâmica*, v. 51 p. 398-406, 2005.

- [43] VARGA, T., LIND, C., WILKINSON, A.P., XU, H., LESHERARLES, E., NAVROTSKY, A. Heats of formation for several crystalline polymorphs and pressure-induced amorphous forms of  $\text{AMo}_2\text{O}_8$  (A = Zr, Hf) and  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ . *Chem. Mater.*, v. 19, p. 468-479, 2007.
- [44] WILKINSON, A.P., LIND, C., PATTANAIK, S. A new polymorph of  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  prepared using sol-gel chemistry. *Chem. Mater.*, v. 11, p. 101-108, 1999.
- [45] GRZECHNIK, A., CRISCHTON, 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. *Chem. Mater.*, v. 13, p. 4255-4259, 2001.
- [46] FLEMING, D.B., JOHNSON, D.W., LEMAIRE, P.J., Article comprising a temperature compensated optical fiber refractive index, **US Patent 5694503**, 02 dez 1997.
- [47] MISSEL, F.P., JORNADA, J.A.H., PEROTTONI, C.A., Material para reduzir a protusão térmica dos pólos em gravação magnética, **BR 0000220605917091**, 19 out. 2006.
- [48] VARGA, T. **Synthesis and characterization of some low and negative thermal expansion materials**. 2005. 405 f. Tese (PhD em Química) - Georgia Institute of Technology, Georgia, 2005.
- [49] HOLZER, H., DUNAND, D. Phase transformation and thermal expansion of Cu/ $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  metal matrix composites. *J. Mater. Res.*, v. 14(3), p. 780-789, 1999.
- [50] YILMAZ, S. Phase transformations in thermally cycled Cu/ $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  composites investigated by synchrotron x-ray diffraction. *J. Phys.: Condens. Matter.*, v. 14, p. 365-375, 2002.
- [51] HANCOCK, J.N., TURPEN, C., SCHLESINGER, Z., KOWACH, G.R., RAMIREZ, A.P. Unusual low-energy phonon dynamics in the negative thermal expansion compound  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ . *Phys. Rev. Lett.*, v. 93, p. 225501, 2004.
- [52] 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  $\text{ZrV}_2\text{O}_7$ . *J. Phys.: Condens. Matter.*, v. 8, p. 10973-10982, 1996.
- [53] DOVE, M.T., HEINE, V., HAMMONDS, K.D. Rigid unit modes in framework silicates. *Mineral. Mag.*, v. 59(397), p. 629-639, 1995.
- [54] HAMMONDS, K.D., DOVE, M.T., GIDDY, A.P., HEINE, V., WINKLER, B. Rigid-unit phonon modes and structural phase transitions in framework silicates. *Am. Mineral.*, v. 81, p. 1057-1079, 1996.
- [55] PRYDE, A.K.A., HAMMONDS, K.D., DOVE, M.T., HEINE, V., GALE, J.D., WARREN, M.C. Rigid unit modes and negative thermal expansion in  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ . *Phase Transitions*, v. 61, p. 141-153, 1997.

- [56] GOODWIN, A.L., WELLS, S.A., DOVE, M.T. Cation substitution and strain screening in framework structures: the role of the rigid unit modes. *Chem. Geol.*, v. 225, p. 213-221, 2006.
- [57] ERNEST, G., BROHOLM, C., KOWACH, G.R., RAMIREZ, A.P. Phonon density of states and negative thermal expansion in  $ZrW_2O_8$ . *Nature*, v. 396, p. 147-149, 1998.
- [58] RAMIREZ, A.P., KOWACH, G.R. Large low temperature specific heat in the negative thermal expansion compound  $ZrW_2O_8$ . *Phys. Rev. Lett.*, v. 80(22), p. 4903-4906, 1998.
- [59] DAVID, W.I.F., EVANS, J.S.O., SLEIGHT, A.W. Direct evidence for a low-frequency phonon mode mechanism in the negative thermal expansion compound  $ZrW_2O_8$ . *Europhys. Lett.*, v. 46(5), p. 661-666, 1999.
- [60] TAO, J.Z., SLEIGHT, A.W. The role of rigid unit modes in negative thermal expansion. *J. Solid State Chem.*, v. 173, p. 442-448, 2003.
- [61] SHARMA, S.M., SIKKA, S.K. Pressure induced amorphization of materials. *Prog. Mater. Sci.*, v. 40, p. 1-77, 1996.
- [62] SIKKA, S.K. Negative thermal expansion and its relation to high pressures. *J. Phys.: Condens. Matter.*, v. 16, p. S1033-S1039, 2004.
- [63] SPEEDY, R.J. Models for the amorphization of compressed crystal. *J. Phys.: Condens. Matter.*, v. 8, p. 10907-10918, 1996.
- [64] TSE, J.S., KLUG, D.D., RIPMEESTER, J.A., DESGRENIERS, S., LAGAREC, K. The role of non-deformable units in pressure-induced reversible amorphization of clathrasils. *Nature*, v. 369, p. 724-727, 1994.
- [65] LYAPIN, A.G., BRAZHUKIN, V.V. Pressure-induced lattice instability and solid-state amorphization. *Phys. Rev. B*, v. 54(17), p. 12036, 1996.
- [66] NGUYEN, J.H., KRUGER, M.B., JEANLOZ, R. Evidence for "partial" (sublattice) amorphization in  $Co(OH)_2$ . *Phys. Rev. Lett.*, v. 78(10), p. 1936-1939, 1997.
- [67] BUSTINGORRY, S., JAGLA, E.A. Mechanical versus thermodynamical melting in pressure-induced amorphization: the role of defects. *Phys. Rev. B*, v. 69, p. 064110-1, 2004.
- [68] GOGOTSI, Y.G., KAILER, A., NICKEL, K.G. Phase transformations in materials studied by micro-Raman spectroscopy of indentations. *Mat. Res. Innovat.*, v. 1, p. 3-9, 1997.
- [69] GOGOTSI, Y.G., KAILER, A., NICKEL, K.G. Transformation of diamond to graphite. *Nature*, v. 401, p. 663-664, 1999.
- [70] GOGOTSI, Y., MILEICH, T., GARDNER, M., ROSENBERG, M. Microindentation device for in situ study of pressure-induced phase transformations. *Rev. Sci. Instrum.*, v. 70(12), p. 4612, 1999.



- [71] MEADE, C., HEMLEY, R.J., MAO, H.K. High-pressure x-ray diffraction of SiO<sub>2</sub> glass. *Phys. Rev. Lett.*, v. 69(9), p. 1387-1390, 1992.
- [72] GILLET, P., BADRO, J., VARREL, B., MCMILLAN, P.F. High-pressure behavior in  $\alpha$ -AlPO<sub>4</sub>: amorphization and the memory-glass effect. *Phys. Rev. B*, v. 51(17), p. 11262, 1995.
- [73] SERGHIOU, G.C., WINTERS, R.R., HAMMACK, W.S. Pressure-induced amorphization and reduction of T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. *Phys. Rev. Lett.*, v. 68(22), p. 3311-3314, 1992.
- [74] SECCO, R.A., LIU, H., IMANAKA, N., ADACHI, G. Pressure-induced amorphization in negative thermal expansion Sc<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. *J. Mater. Sci. Lett.*, v. 20, p. 1339-1340, 2001.
- [75] CARLSON, S., ANDERSEN, A.M.K. High-pressure properties of TiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, ZrP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and ZrV<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. *J. Appl. Cryst.*, v. 34, p. 7-12, 2001.
- [76] HEMAMALA, U.L.C., EL-GHUSSEIN, F., GOEDKEN, A.M., CHEN, B., LEROUX, C.H., KRUGER, M.B. High-pressure x-ray diffraction and Raman spectroscopy of HfV<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. *Phys. Rev. B*, v. 70, p. 214114, 2004.
- [77] KARMAKAR, S., DEB, S.K., TYAGI, A.K., SHARMA, S.M. Pressure-induced amorphization in Y<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>: in situ X-ray diffraction and Raman studies. *J. Solid State Chem.*, v. 177, p. 4087-4092, 2004.
- [78] MUKHERJEE, G.D., VIJAYKUMAR, V., KARANDIKAR, A.S., GODWAL, B.K., ACHARY, S.N., TYAGI, A.K., LAUSI, A., Busetto, E. Compressibility anomaly and amorphization in the anisotropic negative thermal expansion material NbOPO<sub>4</sub> under pressure. *J. Solid State Chem.*, v. 178, p. 8-14, 2005.
- [79] UMEMOTO, K., WENTZCOVITCH, R.M., BARONI, S., GIRONCOLI, S. Anomalous Pressure-Induced Transition(s) in Ice XI. *Phys. Rev. Lett.*, v. 92(10), p. 105502-1, 2004.
- [80] RAVINDRAN, T.R., ARORA, A.K., MARY, T.A. High pressure behavior of ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>: Grüneisen parameter and thermal properties. *Phys. Rev. Lett.*, v. 84(17), p. 3879-3882, 2000.
- [81] RAVINDRAN, T.R., ARORA, A.K., MARY, T.A. High-pressure Raman spectroscopy study of zirconium tungstate. *J. Phys.: Condens. Matter.*, v. 13, p. 11573-11588, 2001.
- [82] ARORA, A.K., SATRY, V.S., SAHU, P.C., MARY, T.A. The pressure-amorphized state in zirconium tungstate: a precursor to decomposition. *J. Phys.: Condens. Matter.*, v. 16, p. 1025-1031, 2004.
- [83] VARGA, T., WILKINSON, A.P., JUPE, A.C., LIND, C., BASSETT, W.A., ZHA, C. Pressure-induced amorphization of cubic ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> studied in situ and ex situ by synchrotron x-ray diffraction and absorption. *Phys. Rev. B*, v. 72, p. 024117, 2005.

- [84] SCHILLING, J.S. The use of high pressure in basic and materials science. *J. Phys. Chem. Solids*, v. 59, p. 553-568, 1998.
- [85] MCMILLAN, P.F. New materials from high pressure experiments: challenges and opportunities. *High Pres. Res.*, v. 23(1-2), p. 7-22, 2003.
- [86] BOEHLER, R. Diamond cells and news materials. *Materials Today*, v. 8(11), p. 34-42, 2005.
- [87] SHERMAN, W.F., STADTMULLER, A.A. **Experimental techniques in high-pressure research**. London: John Wiley & Sons Ltd. 1987.
- [88] KHVOSTANTSEV, L.G. A verkh-niz (up-down) toroid device for generation of high pressure. *High Temp.-High Pressures*, v. 16, p. 165-169, 1984.
- [89] VILLANUEVA, A.E.L. **Produção de novos materiais carbonáceos por altas pressões**. 2003. 84 f. Dissertação (Mestre em Física) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.
- [90] SANTOS, S.I. **Adesão de filme auto-sustentado de diamante CVD em metal-duro**. 2004. 112 f. Tese (Doutor em Ciências dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.
- [91] DALLY, J.W., RILEY, W.F., McCONNELL, K.G. **Linear Variable Differential Transformer**. in *Instrumentation for engineering measurements*. 2 ed. Canada: John Wiley & Sons. p. 126-129, 1993.
- [92] MACROSENSORS *LVDT Basics*. Technical Bulletin 0103. Pennsauken. 2003.
- [93] SHIMADZU *Thermomechanical analyser TMA- 60/60H*. Service Manual. Kyoto.
- [94] HÖHNE, G.W.H., HEMMINGER, W.F., FLAMMERSHEIN, H.J. **Differential scanning calorimetry**. 2 ed., New York: Springer. 2003.
- [95] CULLITY, B.D., STOCK, S.R. **Elements of X-Ray diffraction**. 3 ed., New Jersey: Prentice Hall. 2001.
- [96] CALLISTER, W.D. **A estrutura de sólidos cristalinos**. in *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. 5 ed. Rio de Janeiro: LTC. p. 37, 2002.

**APÊNDICE**