

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL

PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, INOVAÇÃO E
DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO
COORDENADORIA DE PESQUISA E
PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU*

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS

Montagem de um dispositivo para espectroscopia de ressonância
de ultrassom e aplicação na análise da relaxação estrutural da fase
amorfa do tungstato de zircônio

Renan Fidel de Lucena Lorenzi

Caxias do Sul

2012

"Montagem de um dispositivo para Espectroscopia de Ressonância de Ultrassom e aplicação na análise da relaxação estrutural da fase amorfa do tungstato de zircônio"

Renan Fidel de Lucena Lorenzi

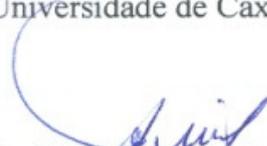
Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Área de Concentração: Processamento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

Caxias do Sul, 11 de abril de 2012.

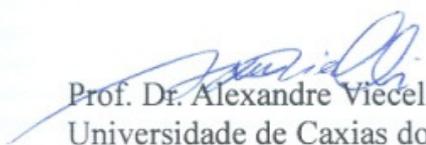
Banca Examinadora:



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



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



Prof. Dr. Alexandre Viecelli
Universidade de Caxias do Sul



Prof. Dr. Otávio Bianchi
Universidade de Caxias do Sul

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

L869m Lorenzi, Renan Fidel de Lucena

Montagem de um dispositivo para espectroscopia de ressonância de ultrassom e aplicação na análise da relaxação estrutural da fase amorfa do tungstato de zircônio / Renan Fidel de Lucena Lorenzi. - 2012.

86 f. : il. ; 30 cm.

Apresenta bibliografia.

Dissertação (Mestrado) ó Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Materiais, 2012.

õOrientação: Prof. Dr. Cláudio Antônio Perottoni.ö

1. Tungstato de zircônio ó Compostos. 2. Materiais cerâmicos.
3. Espectroscopia. 4. Ultrassom. I. Título.

CDU 2.ed.: 661.883.1

Índice para o catálogo sistemático:

1. Tungstato de zircônio - Compostos	661.883.1
2. Materiais cerâmicos	66.067.124
3. Espectroscopia	543.392
4. Ultrassom	544.57

Catalogação na fonte elaborada pelo bibliotecária
Ana Guimarães Pereira ó CRB 10/1460

Renan Fidel de Lucena Lorenzi

Montagem de um dispositivo para espectroscopia de ressonância de ultrassom e aplicação na análise da relaxação estrutural da fase amorfa do tungstato de zircônio

Dissertação realizada sob orientação do Prof. 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 Engenharia e Ciência dos Materiais.

Caxias do Sul

2012

Agradecimentos

Agradeço ao meu orientador Professor Cláudio, não apenas pela orientação, mas também por sua infinita paciência e confiança em meu trabalho.

À Camila, pelas ajuda na preparação da amostra de tungstato de zircônio amorfo.

Ao Gustavo, por toda ajuda e disponibilidade durante a realização deste trabalho.

À Professora Janete, pelos anos de orientação, que me ajudaram e me conduziram até este momento.

Aos colegas e amigos do grupo de Materiais Cerâmicos (IMC), Arthur, Pedro, Sérgio, Kátia, Fernanda, Jadna, Andre, Robinson, em especial a Maira que realizou os tratamentos térmicos no IMC – Bom Princípio.

A toda a minha família, em especial aos meus pais e a minha irmã, pelo apoio, compreensão e carinho.

À Odiléia, por seu amor, carinho, alegria e sabedoria.

Obrigado!

Resumo

O tungstato de zircônio (ZrW_2O_8) é um material cerâmico, com simetria cúbica, preparado pela primeira vez há cerca de 50 anos por Graham *et al.* e apresenta uma série de propriedades não usuais, mais notadamente a contração isotrópica quando aquecido. O ZrW_2O_8 também sofre o fenômeno de amorfização induzida por altas pressões (entre 1,5 GPa e 2,0 GPa). A fase amorfa é retida mesmo após o alívio de pressão, o que é atribuído à formação de novas ligações W-O. A fase amorfa recristaliza de forma anômala, endotermicamente, quando aquecida a temperaturas superiores a 600 °C. Sofre ainda um interessante fenômeno de relaxação estrutural, exotérmico e contínuo acima da temperatura ambiente, que é evidenciado também por um aumento irreversível das dimensões da amostra quando aquecida. O fenômeno de relaxação pode ser entendido como resultado da quebra das novas ligações W-O formadas na amorfização. Neste trabalho foi montado um dispositivo de espectroscopia de ressonância de ultrassom, utilizado para acompanhar o efeito da relaxação estrutural da fase amorfa do tungstato zircônio sobre as constantes elásticas deste material. A fase amorfa do ZrW_2O_8 foi produzida a 7,7 GPa por 2 horas, à temperatura ambiente. A técnica de espectroscopia de ressonância de ultrassom (RUS, do inglês) foi usada por permitir, em um único ensaio, a determinação de todos os componentes do tensor de elasticidade. Para tanto foi montado um dispositivo automatizado de RUS, que possibilita a análise de pequenas amostras na forma de paralelepípedos, cilindros ou esferas. A evolução irreversível das constantes elásticas c_{11} e c_{12} durante a relaxação estrutural da fase amorfa do tungstato de zircônio foi feita mediante a obtenção de espectros RUS de amostras submetidas a tratamentos térmicos consecutivos até 640 °C. Os resultados obtidos demonstram uma dependência comum com a temperatura de tratamento térmico nos efeitos da relaxação estrutural sobre as constantes elásticas do tungstato de zircônio.

Abstract

Zirconium tungstate (ZrW_2O_8) is a ceramic material, which exhibits cubic symmetry, first prepared some 50 years ago by Graham et al. and presents a series of unusual properties, most notably the isotropic contraction when heated. ZrW_2O_8 also undergoes amorphization induced by high pressures (between 1.5 GPa and 2.0 GPa). The amorphous phase is retained after pressure release, which is attributed to the formation of new W-O bonds. The amorphous phase recrystallizes abnormally, endothermically, when heated to temperatures above 600 °C. Before that, amorphous ZrW_2O_8 undergoes an interesting structural relaxation phenomenon, exothermic and continuous above ambient temperature, which is also evidenced by an irreversible increase of the sample dimensions after heated. The phenomenon of relaxation can be understood as a result of breaking up the new W-O bonds formed in the amorphization process. In this work, a device for ultrasonic resonance spectroscopy, was assembled and used to monitor the effect of the structural relaxation of amorphous zirconium tungstate on the elastic constants of this material. The amorphous phase of ZrW_2O_8 was produced at 7.7 GPa for 2 hours, at room temperature. The technique of resonant ultrasound spectroscopy (RUS) was used to allow, in a single experiment, the determination of all components of the elasticity tensor. For this purpose, a RUS device was automated, enabling the analysis of small samples in the form of parallelepipeds, cylinders or spheres. The irreversible evolution of the elastic constants c_{11} and c_{12} during structural relaxation of amorphous zirconium tungstate was followed by obtaining RUS spectra of samples subjected to successive heat treatments up to 640 °C. The results demonstrate a common dependence on the temperature of heat treatment in the structural relaxation effect on the elastic constants of amorphous zirconium tungstate.

Sumário

Capítulo 1 – Introdução.....	20
Capítulo 2 – Revisão bibliográfica.....	21
2.1. Comportamento Elástico.....	21
2.2. Tungstato de Zircônio (ZrW_2O_8).....	23
2.2.1. Expansão térmica negativa.....	24
2.2.2. Amorfização induzida por altas pressões (AIP).....	30
2.2.3. Modelos de AIP.....	31
2.2.4. Recristalização.....	33
2.2.4. Relaxação Estrutural.....	36
2.3. Espectroscopia de Ressonância por ultrassom - RUS.....	38
2.3.1 Histórico.....	38
2.3.2 Técnica RUS.....	39
2.3.2 Funcionamento e montagem do sistema de RUS.....	43
Capítulo 3 – Materiais e Métodos.....	47
3.1. Montagem do sistema de Espectroscopia de Ressonância de Ultrassom.....	47
3.1.1 Posicionamento da amostra.....	47
3.1.2 Amplificador <i>lock-in</i> SR844.....	49
3.1.3 Gerador de sinal DS345.....	49
3.2. Obtenção das amostras.....	50
3.2.1 Amostra de alumina (Al_2O_3).....	50
3.2.2 Amostra de níquel (Ni).....	50
3.2.3 Amostra de tungstato de zircônio (ZrW_2O_8).....	50
3.3. Preparação das amostras.....	53
3.4. Programas de controle, aquisição e análise de dados.....	54
3.4.1 Arquivo de entrada.....	59
3.4.2 Arquivo de saída.....	60
Capítulo 4 – Resultados e Discussões.....	62
4.1. Teste RUS.....	62
4.1.1 Teste com alumina.....	62
4.1.2 Teste com níquel.....	65
4.2. Tungstato de Zircônio.....	66

Capítulo 5 – Conclusões	76
Capítulo 6 – Referências.....	77
ANEXO A – Relação entre as constantes elásticas.....	83
ANEXO B – Espectros de RUS.....	84

Sumário de Figuras

- Figura 1:** Representação esquemática de um ensaio de tração e determinação do Módulo de Young. Na figura, σ representa a tensão de tração aplicada no corpo de prova, E o módulo de elasticidade, σ a tensão aplicada em MPa, ϵ a deformação resultante, A_0 e L_0 as dimensões iniciais do corpo de prova. $\sigma = N/A_0$, $\epsilon = \Delta L/L_0$ e E é o módulo de Young.21
- Figura 2:** Representação da estrutura cristalina do grafite [13].22
- Figura 3:** Componentes do tensor de tensão atuantes sobre um pequeno elemento de volume [11].23
- Figura 4:** Variação do parâmetro de rede do tungstato de zircônio com a temperatura até 700 K. Por volta de 430 K (157 °C) observa-se a transição de fase $\alpha \rightarrow \beta$. Adaptado de [15].26
- Figura 5:** Representação esquemática da estrutura cristalina da fase α -ZrW₂O₈. Os octaedros de ZrO₆ (claros) ocupam os sítios de uma estrutura aproximadamente cúbica de face centrada; um deles está omitido para facilitar a visualização. Cada um dos tetraedros de WO₄ (escuros) possui um oxigênio não-ligado, denominado oxigênio terminal. Os dois tetraedros cristalograficamente distintos têm o seu oxigênio terminal marcado como O3 e O4. Adaptado da referência [5].27
- Figura 6:** Parâmetro de rede do tungstato de zircônio em função da temperatura. A curva sólida é um ajuste feito por Ernst *et al.*. Adaptado da referência [25].29
- Figura 7:** cp/T para o tungstato de zircônio, juntamente com a curva para o WO₃, para comparação a multiplicação por 3 é feita para que a comparação seja significativa, uma vez que o ZrW₂O₈ tem três átomos metálicos. Adaptado da referência [5].30
- Figura 8:** DRX *ex situ* (A) α -ZrW₂O₈ e (B) ZrW₂O₈ amorfizado a 7,5 GPa. Os máximos obtidos na figura (B) estão relacionados a estruturas de curto alcance. Adaptado de [4].31
- Figura 9:** Mecanismos propostos para AIP. Adaptado da referência [31].33
- Figura 10:** Medidas de DRX síncrotron *in situ* de uma amostra de ZrW₂O₈, inicialmente amorfa, em diferentes temperaturas. O padrão de difração a 350 K (77 °C) foi obtido após o resfriamento da amostra recém recristalizada. Os asteriscos marcam alguns picos de Bragg do WO₃ [31].34
- Figura 11:** Resultado de DTA mostrando o pico da recristalização endotérmica do α -ZrW₂O₈ acima de 900 K. Os pontos A e B representam as temperaturas máximas dos tratamentos térmicos após os quais foram obtidas medidas de difração de raios X à temperatura ambiente, apresentadas na **Figura 12**. Adaptado da referência [8].35
- Figura 12:** Padrões de DRX obtidos à temperatura ambiente para uma amostra de α -ZrW₂O₈ e depois de aquecida até 895 K (ponto A na **Figura 11**) e até 925 K (ponto B na **Figura 11**). Adaptado da referência [8].35

Figura 13: Dimensão linear relativa, a temperatura ambiente, em função da temperatura máxima de tratamento térmico de uma amostra de tungstato de zircônio inicialmente amorfa. Adaptado da referência [6].	37
Figura 14: Coeficiente de expansão térmica linear do tungstato de zircônio, em função da temperatura máxima de tratamento térmico de uma amostra de tungstato de zircônio inicialmente amorfa. Adaptado da referência [38].	37
Figura 15: Modos normais de vibração de um paralelepípedo. As frequências correspondentes a cada um destes modos de vibração dependem das dimensões físicas da amostra da massa e do tensor de elasticidade do material que compõe o paralelepípedo [45].	43
Figura 16: Representação esquemática de um dispositivo para espectroscopia de RUS. Adaptado de [46].	43
Figura 17: Representação esquemática de um transdutor piezoelétrico. Observe que ao aplicar uma força (F) sobre o transdutor piezoelétrico ele se deforma e gera uma pequena diferença de potencial que é medida no voltímetro ($I_0 > I_1 > I_2$ e $V_0 < V_1 < V_2$) [51].	44
Figura 18: Fotografia de uma amostra em contato com os piezoelétricos. Adaptado de [52].	45
Figura 19: Exemplo de um espectro de RUS exibindo as frequências de ressonância de uma amostra [52].	45
Figura 20: Esquema de montagem do sistema de espectroscopia de ressonância por ultrassom montado no Laboratório de Física.	47
Figura 21: Transdutor piezoelétrico (PZT) utilizado na montagem do sistema de RUS.	48
Figura 22: Esquema da montagem do transdutor piezoelétrico sobre o conector BCN. A parte interna do cabo coaxial é colada com cola prata na parte inferior do transdutor piezoelétrico, enquanto a malha do cabo coaxial é colocada em contato elétrico com a carcaça do conector BCN que fica em contato elétrico com a parte superior do transdutor através da cola prata.	48
Figura 23: Em a , b e c várias vistas do sistema montado para fixar o transdutor piezoelétrico.	49
Figura 24: Sistema de espectroscopia de ressonância por ultrassom montado no Laboratório de Física.	49
Figura 25: Em a , fotografia da prensa de 1000 tonf, em b , câmara toroidal e gaxeta cerâmica com contêiner de chumbo antes do processamento; em c , imagem do sistema durante o processamento (7,7 GPa por 2 horas) e em d , câmara toroidal com a gaxeta já deformada, após o processamento em altas pressões.	51
Figura 26: Amostra de ZrW_2O_8 processada a 7,7 GPa por 2 horas após ser retirada de dentro do container de chumbo.	51

Figura 27: Em a , montagem para calibração de pressão dentro da gaxeta e em b , esquema ampliado da montagem do circuito elétrico utilizado para a calibração da pressão.	52
Figura 28: Gráfico a da queda de potencial no material calibrante versus força aplicada na prensa, e b pressão na amostra versus força aplicada pela prensa.....	53
Figura 29: Esquema do dispositivo para polimento de amostras, com uma base e lâminas de vidro coladas a base com cola térmica <i>Crystalbond</i> [®] . Adaptado da referência [60].	53
Figura 30: Em a , a amostra após o corte, com algumas imperfeições. Em b , a amostra após o polimento, com todas as faces planas e paralelas.....	54
Figura 31: Painel de blocos RUS - LabView.	55
Figura 32: Adequação no software LabView. Alteração no endereço da placa GPIB (BUS).	56
Figura 33: Painel frontal RUS - LabView.....	57
Figura 34: Espectro de ressonância de um aço AISI 5120 [42].....	58
Figura 35: Determinação da frequência de ressonância da amostra através do software XRDA. No exemplo o valor encontrado foi de 1379,48 (4) kHz.....	58
Figura 36: Espectro de ressonâncias para a amostra de alumina policristalina.....	62
Figura 37: C_{11} em função da porosidade para a alumina policristalina. A linha representa a Equação (29) e os símbolos (+) os dados da literatura [63].	64
Figura 38: C_{12} em função da porosidade para a alumina policristalina. A linha representa a Equação (30) e os símbolos (+) os dados da literatura [63].	65
Figura 39: Espectro de ressonâncias para a amostra de níquel policristalino.	66
Figura 40: Roteiro experimental a que a amostra de tungstato de zircônio foi submetido.	66
Figura 41: Difratograma da amostra de tungstato de zircônio após a amorfização em 7,7 GPa.....	67
Figura 42: Densidade do ZrW_2O_8 amorfizado a 7,7 GPa (a temperatura ambiente), em função da máxima temperatura do tratamento térmico anterior à medida. O valor para a fase α - ZrW_2O_8 foi calculado a temperatura ambiente com base no parâmetro de rede (9,15549 Å) da referência [66]. O valor encontrado (5,183 g/cm ³) é 2% superior ao valor teórico (5,080 g/cm ³). A diferença pode ser causada possivelmente devido a uma pequena fração residual da fase amorfa na amostra.	71
Figura 43: c_{11} do ZrW_2O_8 amorfizado a 7,7 GPa (a temperatura ambiente) em função da máxima temperatura do tratamento térmico anterior à medida. O valor para a fase α - ZrW_2O_8 foi obtido da referência [67].	71

- Figura 44:** c_{12} do ZrW_2O_8 amorfizado a 7,7 GPa (a temperatura ambiente) em função da máxima temperatura do tratamento térmico anterior à medida. O valor para a fase α - ZrW_2O_8 foi obtido da referência [67].72
- Figura 45:** Módulo volumétrico do ZrW_2O_8 amorfizado a 7,7 GPa em função da máxima temperatura do tratamento térmico. O valor para a fase α - ZrW_2O_8 foi obtido da referência [67].72
- Figura 46:** Difratogramas a temperatura ambiente do ZrW_2O_8 . Em preto o difratograma da amostra original, após o processamento (amorfização); em vermelho, após o tratamento térmico a 600 °C e, em verde, após o tratamento térmico a 610 °C. O aparecimento de picos de Bragg confirma o início da recristalização acima de 600 °C.....73
- Figura 47:** Progresso da relaxação estrutural da fase α - ZrW_2O_8 em função da máxima temperatura de tratamento térmico.....74
- Figura 48:** 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 [6].75
- Figura 49:** Espectros de RUS medidos a temperatura ambiente. Em **a**, após o corte e polimento e após o tratamento térmico, em **b** a 100 °C, em **c** a 200 °C, em **d** 300 °C, em **e** a 400 °C, em **f** a 500 °C, em **g** a 600 °C, em **h** a 610 °C, em **i** a 620 °C, em **J** a 630 °C e em **h** a 640 °C.....85
- Figura 50:** Espectros de RUS medidos a temperatura ambiente. Em **a**, após o corte e polimento e após o tratamento térmico, em **b** a 50 °C, em **c** a 150 °C, em **d** a 250 °C, em **e** a 350 °C, em **f** a 450 °C, em **g** a 550 °C e em **h** a 600 °C.....86

Sumário de Equações

Equação (1)	22
Equação (2)	22
Equação (3)	22
Equação (4)	23
Equação (5)	24
Equação (6)	28
Equação (7)	28
Equação (8)	28
Equação (9)	28
Equação (10).....	36
Equação (11).....	40
Equação (12).....	40
Equação (13).....	40
Equação (14).....	40
Equação (15).....	41
Equação (16).....	41
Equação (17).....	41
Equação (18).....	41
Equação (19).....	41
Equação (20).....	41
Equação (21).....	42
Equação (22).....	42
Equação (23).....	42

Equação (24)	42
Equação (25)	42
Equação (26)	42
Equação (27)	63
Equação (28)	64
Equação (29)	64
Equação (30)	64
Equação (31)	73

Sumário de Tabelas

Tabela 1: Fases do tungstato de zircônio.....	25
Tabela 2: Classificação dos materiais cerâmicos quanto à expansão térmica [20].....	25
Tabela 3: Valores de pressão em que ocorrem as transformações de fase dos materiais de referência utilizados para a calibração da pressão a temperatura ambiente [51].....	52
Tabela 4: Resultados da literatura para as constantes elásticas c_{11} e c_{12} de amostras policristalinas de alumina em função da porosidade [39].	64
Tabela 5: Comparação dos valores das constantes elásticas obtidas através da relação do módulo elástico e do módulo de cisalhamento em função da porosidade (que para a amostra utilizada é 0,02).	65
Tabela 6: Resultados da análise de RUS para a amostra policristalino de níquel.	66
Tabela 7: Resultado das análises de RUS com ZrW_2O_8	69

Lista de Siglas

RUS	Espectroscopia de Ressonância de Ultrassom <i>Resonant Ultrasound Spectroscopy</i>
ZrW ₂ O ₈	Tungstato de Zircônio
WO ₃	Trióxido de Tungstênio
ZrO ₂	Óxido de Zircônio
DRX	Difração de raios X
ETN	Expansão térmica negativa
AIP	Amorfização Induzida por Altas Pressões
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
DTA	Análise Térmica Diferencial <i>Differential Thermal Analysis</i>
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons Introduzidos por Raios X <i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>
XANES	X-ray Absorption Near Edge Structure
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
RST	Técnica de Ressonância da Esfera <i>Resonant Sphere Technique</i>
RPR	Ressonância do Paralelepípedo retangular <i>Rectangular Parallelepiped Resonance</i>
KE	Energia Cinética
PE	Energia Potencial

PZT	Piezoelétrico de titano-zirconato de chumbo
DS345	Gerador de sinal
SR844	Amplificador lock-in
LabVIEW	<i>Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench</i>
IV	Instrumento Virtual
LMCer	Laboratório de Materiais Cerâmicos

Lista de Variáveis

σ	Tensão de tração
ε	Deformação
A_0	Área inicial
L	Comprimento inicial
E	Módulo de Elasticidade
σ_{ij}	Tensor de tração
ε_{kl}	Tensor de deformação
c_{ijkl}	Tensor de elasticidade
α	Coefficiente linear de expansão térmica
l	Dimensão linear
T	Temperatura
p	Pressão constante
γ	Parâmetro Grüneisen
c_v	Calor específico molar a volume constante
v	Volume molar
B	Módulo volumétrico
$c_{v,i}$	Contribuição do i-ésimo modo para c_v e γ_i
ν_i	Frequência do i-ésimo modo
V	Volume

ΔS	Entropia
ΔS_{conf}	Parcela configuracional da Entropia
ΔS_{vib}	Parcela vibracional da Entropia
KE	Energia Cinética
PE	Energia Potencial
ρ	Massa específica (densidade)
ω	Frequência angular
B	Módulo volumétrico
μ	Módulo de cisalhamento
B_0	Módulo volumétrico a porosidade nula
M_0	Módulo de cisalhamento a porosidade nula
P	Porosidade
ρ_e	Massa específica (densidade) experimental
P_t	Massa específica (densidade) calculada
T	Temperatura atual
T_0	Temperatura inicial
T_f	Temperatura final

Capítulo 1 – Introdução

Neste trabalho serão abordados dois temas. O primeiro se refere à montagem e operacionalização de um dispositivo para medição das constantes elásticas de materiais a partir das ressonâncias exibidas por amostras de geometria definida (espectroscopia de ressonância de ultrassom). O segundo tema se refere à utilização deste dispositivo no acompanhamento da evolução dos módulos elásticos da fase amorfa do tungstato de zircônio (α -ZrW₂O₈) durante a relaxação estrutural precursora da recristalização.

De modo geral, um dispositivo para realizar medidas de espectroscopia de ressonância de ultrassom (RUS), utiliza um transdutor piezoelétrico para excitar ressonâncias mecânicas em uma amostra e outro para detectá-las. A instrumentação consiste basicamente, de um gerador de sinal (cuja frequência possa ser varrida de maneira controlada) e um amplificador/detector *lock-in*. A amostra geralmente possui o formato de um paralelepípedo e dimensões que variam de 100 μm até alguns poucos centímetros.

As frequências de ressonância de um sólido podem ser determinadas a partir das suas dimensões, massa e seu tensor de elasticidade. No entanto, no caso da técnica de RUS tem-se o problema inverso: as frequências de ressonância são medidas experimentalmente, junto com as dimensões físicas e a massa da amostra e, a partir destas informações, o tensor elasticidade é obtido por meio de um processo iterativo computacionalmente intensivo.

O ZrW₂O₈ é um material cerâmico, que foi descoberto acidentalmente em 1959 por Graham *et al.* [1]. Menos de uma década depois, a primeira propriedade anômala do ZrW₂O₈ foi descoberta por Martinel e Hummel [2]. Através de medidas dilatométricas, estes autores determinaram que o coeficiente linear de expansão térmica do ZrW₂O₈ é negativo, ou seja, ele contrai quando aquecido. No entanto, somente em 1996 descobriu-se que, além de ser negativa e isotrópica, a expansão térmica do ZrW₂O₈ se estende sobre um amplo intervalo de temperatura [3].

Além da expansão térmica negativa, o tungstato de zircônio apresenta outros comportamentos interessantes, tais como amorfização induzida por altas pressões [4], elevado calor específico em baixas temperaturas [5], relaxação estrutural da fase amorfa [6, 7] e recristalização endotérmica da fase amorfa com o aquecimento acima de 600 °C [8].

Neste trabalho, o dispositivo de espectroscopia de ressonância de ultrassom será utilizado no acompanhamento da evolução dos módulos elásticos independentes (c_{11} e c_{12}) durante a relaxação estrutural da fase amorfa do tungstato de zircônio.

Capítulo 2 – Revisão bibliográfica

2.1. Comportamento Elástico

As propriedades elásticas de um sólido dependem de características fundamentais do material que o compõe como, por exemplo, o potencial interatômico. Elas são também relacionadas termodinamicamente ao calor específico, expansão térmica, temperatura de Debye, ponto de fusão e parâmetro Grüneisen¹ [9].

Um material isotrópico pode ser caracterizado através dos seus módulos elásticos. Na **Figura 1** pode-se visualizar o esquema de um ensaio de tração, no qual uma força de tração (N) é aplicada nas extremidades de um corpo-de-prova e a deformação resultante é medida. A partir daí, é então traçado um gráfico, tensão (σ) x deformação (ϵ) cuja declividade da parte elástica da curva representa o módulo de Young, que é o módulo elástico de engenharia mais conhecido. Além do módulo de Young, o material também pode ser caracterizado elasticamente através do módulo volumétrico (que é o inverso da compressibilidade), o módulo de cisalhamento (que é uma medida da resistência que o material impõe a uma tensão cisalhante) e a razão de Poisson (que é a razão entre a deformação transversal e a deformação longitudinal na direção de esforço da tração).

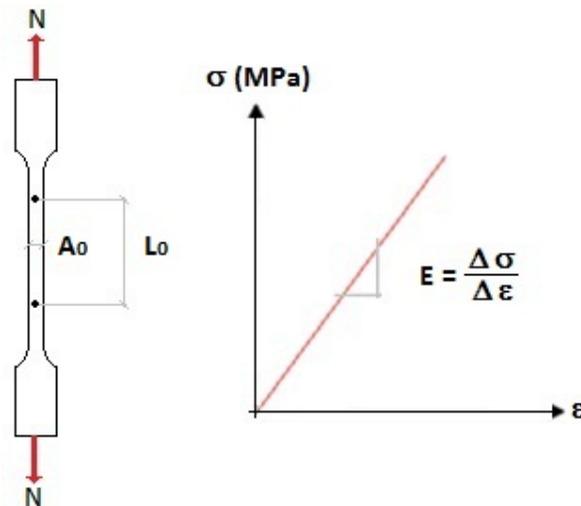


Figura 1: Representação esquemática de um ensaio de tração e determinação do Módulo de Young. Na figura, σ representa a tensão de tração aplicada no corpo de prova, E o módulo de elasticidade, σ a tensão aplicada em MPa, ϵ a deformação resultante, A_0 e L_0 as dimensões iniciais do corpo de prova. $\sigma = N/A_0$, $\epsilon = \Delta L/L_0$ e E é o módulo de Young.

¹ O parâmetro Grüneisen, γ , tem esse nome em homenagem a Eduard Grüneisen, e descreve o efeito que a mudança do volume de uma rede cristalina tem em suas propriedades vibracionais e, como consequência, o efeito da temperatura sobre o parâmetro de rede [10].

No regime linear elástico de um material isotrópico, a tensão correspondente a uma dada deformação longitudinal é expressa pela Lei de Hooke

$$\sigma = E \varepsilon \quad (1)$$

onde σ é a tensão, E é o módulo de Young e ε é a deformação longitudinal resultante [11].

No entanto, em um material anisotrópico (como no caso de um monocristal de grafite, **Figura 2**), no qual as propriedades dependem da direção em que a força é aplicada, mais informações são necessárias para descrever o comportamento elástico do material, de acordo com a lei de Hooke generalizada [11, 12],

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (2)$$

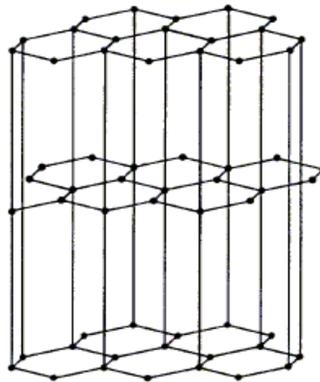


Figura 2: Representação da estrutura cristalina do grafite [13].

onde σ é o tensor de tensão, c é o tensor de elasticidade e ε é o tensor de deformação. Os índices ij e kl podem ser 1, 2 ou 3. Tanto a tensão aplicada quanto à deformação resultante são grandezas tensoriais de segunda ordem; consequentemente, o tensor de elasticidade é um tensor de quarta ordem. Portanto, em princípio, são necessários 81 componentes para descrever completamente o comportamento linear elástico de um material [11]. No entanto, relações de simetria ($\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ para $i \neq j$) permitem reduzir o número de constantes elásticas para 36. As componentes com $i = j$ são denominadas **tensões normais** ou **tensão de tração** (com uma tensão de compressão considerada uma tensão de tração negativa). No caso das tensões normais, as forças agem na direção perpendicular (normal) à área sobre a qual são aplicadas. As componentes com $i \neq j$ são chamadas **tensões de cisalhamento** e nestas as forças atuam em uma direção paralela à área sobre a qual são aplicadas [11, 12]. Essas 36 constantes elásticas podem ser agrupadas em uma matriz 6 x 6 [11]. Usando a notação de Voigt (veja **Figura 3**), a Equação (2) pode ser reescrita como

$$\sigma_i = c_{ij} \varepsilon_j \quad (3)$$

onde os índices ij e kl são alterados de acordo com a convenção

11 \rightarrow 1
23 (ou 32) \rightarrow 4

22 \rightarrow 2
13 (ou 31) \rightarrow 5

33 \rightarrow 3
12 (ou 21) \rightarrow 6

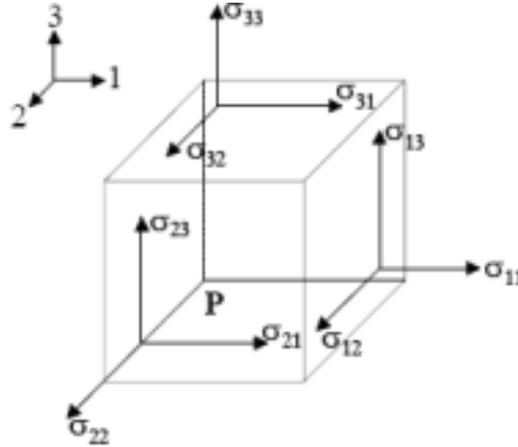


Figura 3: Componentes do tensor de tensão atuantes sobre um pequeno elemento de volume [11].

Escrevendo a Equação (3) matricialmente tem-se [12]

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & c_{34} & c_{35} & c_{36} \\ c_{41} & c_{42} & c_{43} & c_{44} & c_{45} & c_{46} \\ c_{51} & c_{52} & c_{53} & c_{54} & c_{55} & c_{56} \\ c_{61} & c_{62} & c_{63} & c_{64} & c_{65} & c_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} \quad (4)$$

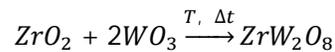
O número das constantes elásticas da matriz c_{ij} pode ser ainda mais reduzido levando em consideração a simetria do cristal. Por exemplo, o número de constantes elásticas independentes é igual a 21 no caso de cristais de simetria triclinica, 3 para cristais de simetria cúbica e 2 para materiais isotrópicos [11]. As relações entre as constantes elásticas independentes e os módulos de engenharia são dadas no **ANEXO A** para os casos de cristais com estruturas cúbicas e materiais isotrópicos.

2.2. Tungstato de Zircônio (ZrW₂O₈)

O óxido de zircônio, ou zircônia (ZrO₂) é um material cerâmico que apresenta elevada resistência química e refratariedade e pode apresentar também excelentes propriedades mecânicas e condutividade iônica. Em decorrência de suas propriedades, este material encontra aplicações nas indústrias química, petroquímica, metalúrgica e mecânica. A zircônia apresenta

três fases (a P_{amb}): monoclinica, estável até cerca de 1170 °C; tetragonal de 1170 °C até 2370 °C; e cúbica de 2370 °C até a temperatura de fusão (2680 °C). No resfriamento, a fase tetragonal transforma-se na fase monoclinica por meio de uma transformação martensítica² acompanhada por um grande aumento de volume (3 a 5%), que é suficiente para fraturar um corpo sinterizado. Assim, corpos sinterizados de zircônia são produzidos com aditivos (óxidos) que estabilizam as fases de alta temperatura (tetragonal e cúbica) [14].

O tungstato de zircônio foi descoberto acidentalmente em 1959 por Graham *et al.* [1] na tentativa de estabilizar a estrutura cristalina da zircônia através da adição de trióxido de tungstênio (WO_3). A reação em estado sólido é feita em altas temperaturas e é representada pela equação química



onde T representa a temperatura e Δt o tempo necessários para que esta reação se complete [1]. Do ponto de vista da termodinâmica, o tungstato de zircônio é estável somente na faixa de temperatura que se estende de 1107 °C até 1257 °C [15]. Se for resfriado lentamente, irá, portanto se decompor nos seus óxidos formadores, ZrO_2 e WO_3 , que são as fases estáveis à temperatura ambiente. No entanto, Graham *et al.* [1] observaram que o tungstato de zircônio pode ser retido metaestavelmente se submetido a um rápido resfriamento. Depois de formado, a barreira cinética para a sua decomposição é elevada, ocorrendo em aproximadamente 777 °C [3]. Através de medidas de difração de raios X (DRX) Graham *et al.* [1] determinaram que o tungstato de zircônio pertence à classe de simetria cúbica. Este material apresenta uma série de propriedades anômalas que serão discutidas a seguir.

2.2.1. Expansão térmica negativa

A primeira publicação relatando uma propriedade anômala do tungstato de zircônio se deu em 1968, por Martinek e Hummel [2]. Neste trabalho, através de medidas dilatométricas, eles determinaram o coeficiente linear de expansão térmica (α), definido como

$$\alpha = \frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_p \quad (5)$$

² Transição martensítica pode ser definida como uma transição sem difusão, gerada deslocamento atômico ao longo de distâncias menores do que as distâncias interatômicas em fases com certa semelhança. Os rearranjos de cooperação da estrutura do cristal geralmente tem lugar progressivamente pelo movimento de uma interface bi-dimensional através do sólido. Por exemplo, a transição de fase em aços, que passam de face centrada para cúbica de corpo centrado, e também, a transição de zircônia tetragonal para zircônia monoclinica [16].

onde l representa a dimensão linear do corpo-de-prova, T é a temperatura e p indica que a derivada é feita à pressão constante. Os resultados mostraram que o tungstato de zircônio exibe expansão térmica negativa ($\alpha < 0$) (**Tabela 1**), ou seja, ao ser aquecido ele sofre contração, diferentemente da maioria dos materiais. Por se tratar de um material com simetria cúbica a expansão térmica negativa (ETN) é isotrópica, ou seja, é igual em todas as direções. Através de medidas complementares de difração de raios X, a mudança de comportamento observada nas medidas dilatométricas por volta de 157 °C (430 K) foi atribuída a uma mudança de fase (**Figura 4**).

Tabela 1: Fases do tungstato de zircônio.

Fase	Simetria	Grupo Espacial	Z ^a	α / K^{-1}	Referência	Condições
α	cúbica	P2 ₁ 3	4	$- 8.7 \times 10^{-6b}$	[3 – 17 – 18]	Pressão e temperatura ambiente
β	cúbica	Pa $\bar{3}$	4	$- 4.9 \times 10^{-6c}$	[3 – 18]	Alta temperatura (157 °C)
γ	ortorrômbica	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	12	$- 1.0 \times 10^{-6d}$	[15 – 18]	Alta pressão (0,2 a 0,6 GPa)
-	hexagonal	P $\bar{6}$ 2m	1	-	[19]	Alta pressão e temperatura (2,5 GPa – 727 °C)
a	(amorfa)	-	-	7.5×10^{-6d}	[4 – 6]	Alta pressão

^a Z corresponde ao número de unidades de ZrW₂O₈ por cela unitária.

^b Média de 20 a 430 K.

^c Média de 430 a 950 K.

^d Média de 20 a 300 K.

Em 1996, Mary *et al.* [3] mostraram que a expansão térmica negativa do tungstato de zircônio tem módulo de elevada magnitude (**Tabela 2**) e abrange toda a faixa de metaestabilidade deste composto (- 273°C a 777 °C).

Tabela 2: Classificação dos materiais cerâmicos quanto à expansão térmica [20].

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

Em vez de apenas assinalar as posições atômicas na cela unitária, a estrutura de materiais cristalinos costuma ser representada através de poliedros de primeira coordenação. Em cada poliedro existe um átomo próximo da posição central, enquanto os vértices são ocupados por

seus primeiros vizinhos. No tungstato de zircônio, os átomos de zircônio e tungstênio ocupam posições próximas ao centro, enquanto os átomos de oxigênio ocupam os vértices dos poliedros. Na fase α - ZrW_2O_8 , a estrutura do material consiste em um arranjo tridimensional de octaedros de ZrO_6 e tetraedros de WO_4 , que compartilham os vértices (**Figura 5**).

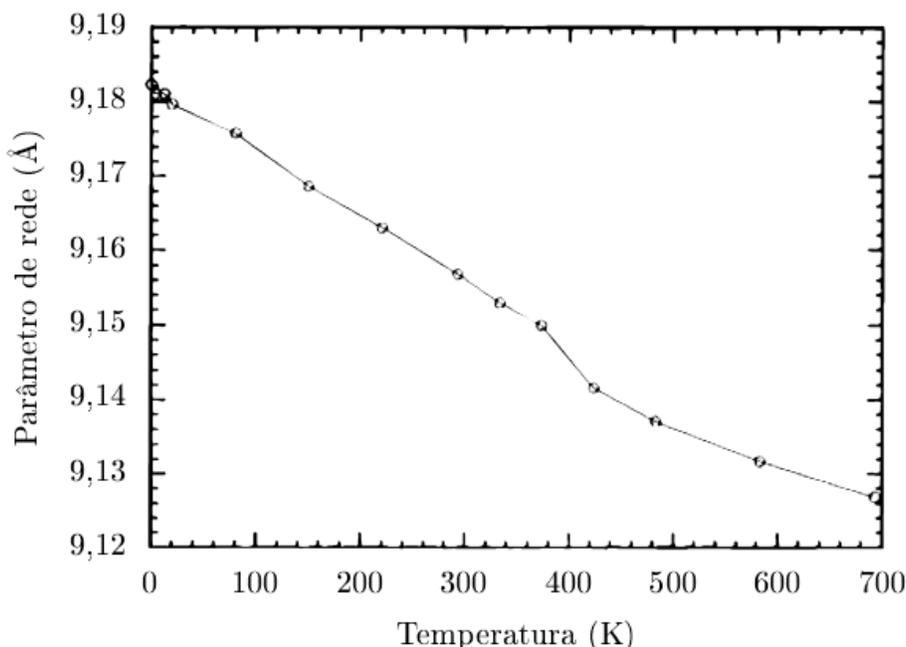


Figura 4: Variação do parâmetro de rede do tungstato de zircônio em função da temperatura até 700 K. Por volta de 430 K (157 °C) observa-se a transição de fase $\alpha \rightarrow \beta$. Adaptado de [15].

Todos os vértices dos octaedros de ZrO_6 são compartilhados com um tetraedro. Em cada tetraedro de WO_4 , entretanto, apenas três dos quatro vértices estão ligados a octaedros vizinhos. Em cada tetraedro existe, portanto, um oxigênio terminal (marcado como O3 e O4 na **Figura 5**), assim denominado por estar ligado apenas ao átomo do tungstênio, e que dá à estrutura do tungstato de zircônio um elevado grau de flexibilidade. Acredita-se também que o oxigênio terminal seja uma das principais causas do reduzido intervalo de temperatura no qual o tungstato de zircônio é termodinamicamente estável [20]. Enquanto no α - ZrW_2O_8 o par de tetraedros cristalograficamente distintos (que se encontra sobre a diagonal principal da célula unitária cúbica) aponta sempre na mesma direção (apresentada na **Figura 5**), no β - ZrW_2O_8 metade dos pares aponta no sentido contrário. A transição $\alpha \rightarrow \beta$ é do tipo ordem-desordem³.

³ É uma transição em que o grau de ordem do sistema muda. Três principais tipos de transições de desordenamento podem ser distinguidos: desordenamento posicional de um sólido, desordenamento orientacional, que pode ser estático ou dinâmico e desordenamento associado com estados eletrônicos e nucleares de spin [22].

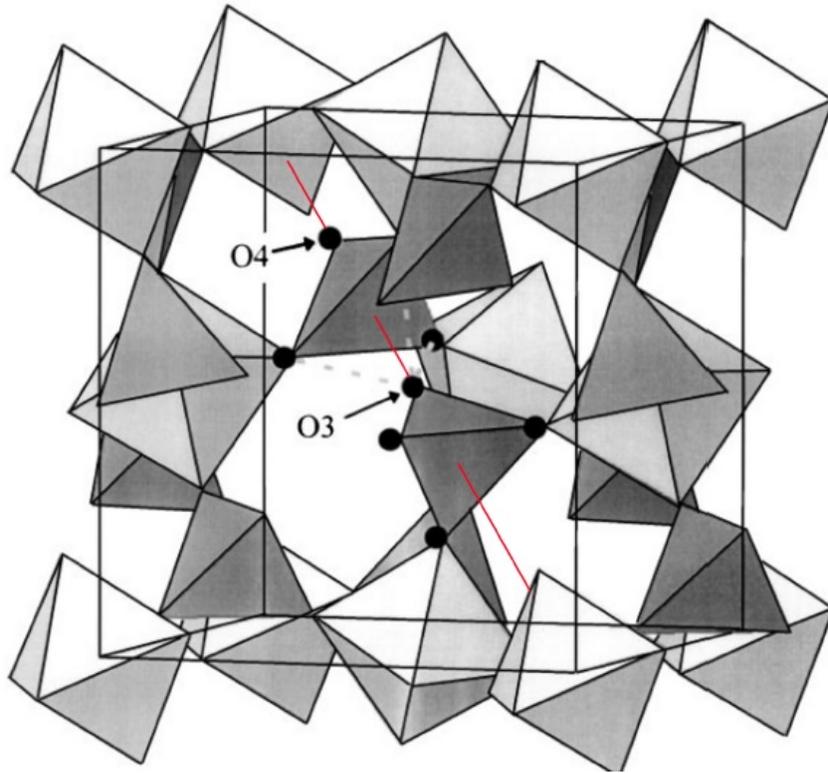


Figura 5: Representação esquemática da estrutura cristalina da fase α - ZrW_2O_8 . Os octaedros de ZrO_6 (claros) ocupam os sítios de uma estrutura aproximadamente cúbica de face centrada; um deles está omitido para facilitar a visualização. Cada um dos tetraedros de WO_4 (escuros) possui um oxigênio não-ligado, denominado oxigênio terminal. Os dois tetraedros cristalograficamente distintos têm o seu oxigênio terminal marcado como O3 e O4. Adaptado da referência [5].

Com relação à expansão térmica negativa, antes de considerar o tungstato de zircônio é razoável começar pela pergunta: Por que a expansão térmica negativa é anômala, ou seja, por que, em geral, os materiais expandem ao serem aquecidos?

Na verdade, nem todos os materiais expandem ao serem aquecidos. Talvez o exemplo mais conhecido do comportamento não usual seja o da água, que apresenta ETN entre 0 e 4 °C [22]. De fato, diversos exemplos de materiais com expansão térmica negativa são encontrados na literatura, principalmente se estiver restrita a um ou dois eixos cristalográficos. A explicação para a ETN varia de acordo com o material, mas é sempre baseada em algum mecanismo de contração térmica cuja intensidade se sobreponha à expansão térmica causada pela assimetria da curva de energia potencial. Abaixo são brevemente descritos alguns dos mecanismos aceitos como causadores da ETN.

Em alguns materiais anisotrópicos, o aumento no comprimento de algumas ligações químicas causa expansão térmica em uma ou duas dimensões, mas dá origem à rotação dos poliedros de um modo tal que o material contrai na outra dimensão (ou nas outras dimensões). Como exemplo, pode-se citar a cordierita ($Mg_2Al_2Si_5O_{18}$) e o $NaZr_2(PO_4)_3$ [20].

Além do tungstato de zircônio, existem outros materiais com expansão térmica negativa isotrópica. Porém, são relativamente raros e geralmente apresentam ETN sobre um intervalo restrito de temperatura. No CO₂, por exemplo, que apresenta ETN em baixas temperaturas, o modo de vibração transversal da molécula tem sido utilizado como explicação para o fenômeno, uma vez que a distância média dos átomos O-O diminui com a intensidade da vibração e, portanto, com a temperatura⁴. Acredita-se que a ETN do SiO₂ amorfo, que ocorre abaixo de cerca de (- 100 °C) 173 K e é isotrópica, tenha origem nesse mesmo mecanismo [23]. Com relação ao tungstato de zircônio, ainda não se sabe precisamente qual a causa da expansão térmica negativa. Entretanto, existem alguns fatos evidentes, descritos a seguir.

De acordo com a aproximação quasi-harmônica, o coeficiente linear de expansão térmica de um cristal cúbico pode ser escrito como [24].

$$\alpha = \frac{\gamma c_v}{3\nu B} \quad (6)$$

onde c_v é o calor específico molar a volume constante, ν é o volume molar, B é o módulo volumétrico e γ é o parâmetro de Grüneisen, definido como [25]

$$\gamma = \frac{\sum c_{v,i} \gamma_i}{c_v} \quad (7)$$

O somatório é feito sobre todos os modos de vibração do cristal, $c_{v,i}$ é a contribuição do i -ésimo modo para c_v e γ_i é o parâmetro de Grüneisen do modo em questão, dado por [24]

$$\gamma_i = \frac{\partial(\ln \nu_i)}{\partial(\ln V)} \quad (8)$$

$$\gamma_i = -\frac{B}{\nu_i} \frac{\partial \nu_i}{\partial p} \quad (9)$$

onde ν_i é a frequência do i -ésimo modo, V é o volume e p é a pressão. Das grandezas que aparecem do lado direito da Equação (6), a única que pode assumir um valor negativo é o parâmetro de Grüneisen. Portanto, para compostos em que $\alpha < 0$, como no caso do tungstato de zircônio, $\gamma < 0$. Nesse caso, de acordo com a Equação (7), um ou mais modos de vibração devem apresentar $\gamma_i < 0$.

⁴ O tungstato de háfnio (HfW₂O₈) é isoestrutural ao ZrW₂O₈ e tem comportamento essencialmente idêntico com relação à expansão térmica [3].

Ernst *et al.* [25] mostraram, a partir de medidas do parâmetro de rede do tungstato de zircônio em função de incrementos reduzidos de temperatura (**Figura 6**), que o coeficiente de expansão térmica é essencialmente constante acima de 50 K. Isso significa que modos de vibração relevantes para a ETN (com $\vartheta_i < 0$) têm baixa energia (inferior a ~ 10 meV). De fato, existem modos com $\gamma_i < 0$ acima dessa temperatura [24], porém o efeito de tais modos é compensado por modos com $\gamma_i > 0$.

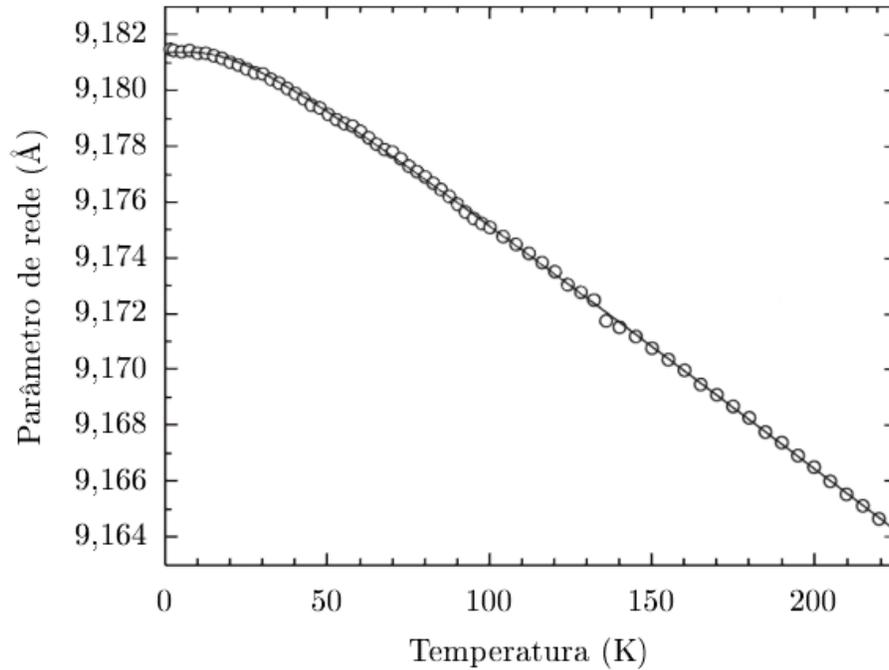


Figura 6: Parâmetro de rede do tungstato de zircônio em função da temperatura. A curva sólida é um ajuste feito por Ernst *et al.*. Adaptado da referência [25].

Inicialmente, a ETN do tungstato de zircônio foi atribuída [3, 20] aos movimentos de vibração dos poliedros, supostamente rígidos, de WO_4 e ZrO_6 . Esses modos de vibração em que os poliedros se mantêm rígidos são denominados modos de unidades rígidas (MURs). Ainda no mesmo ano, em 1996, Pryde *et al.* [26] confirmaram a existência de MURs de baixa energia com vetores de onda distribuídos em uma superfície tridimensional complexa no espaço recíproco. Posteriormente, esse modelo foi contestado por Cao *et al.* [27, 28], que baseando-se em medidas de XAFS (do inglês *x-ray absorption fine structure*), propuseram que a ETN seria causada principalmente por modos vibracionais que envolvem o movimento correlacionado de um tetraedro de WO_4 e os três octaedros de ZrO_6 mais próximos. A natureza exata dos modos de baixa energia causadores da ETN segue um motivo de controvérsia na literatura.

Devido a esses modos de baixa energia c_p apresenta valores anormalmente elevados a baixa temperatura, tal como mostrado pioneiramente por Ramirez *et al.* [5] em 1998, como pode ser visto na **Figura 7**.

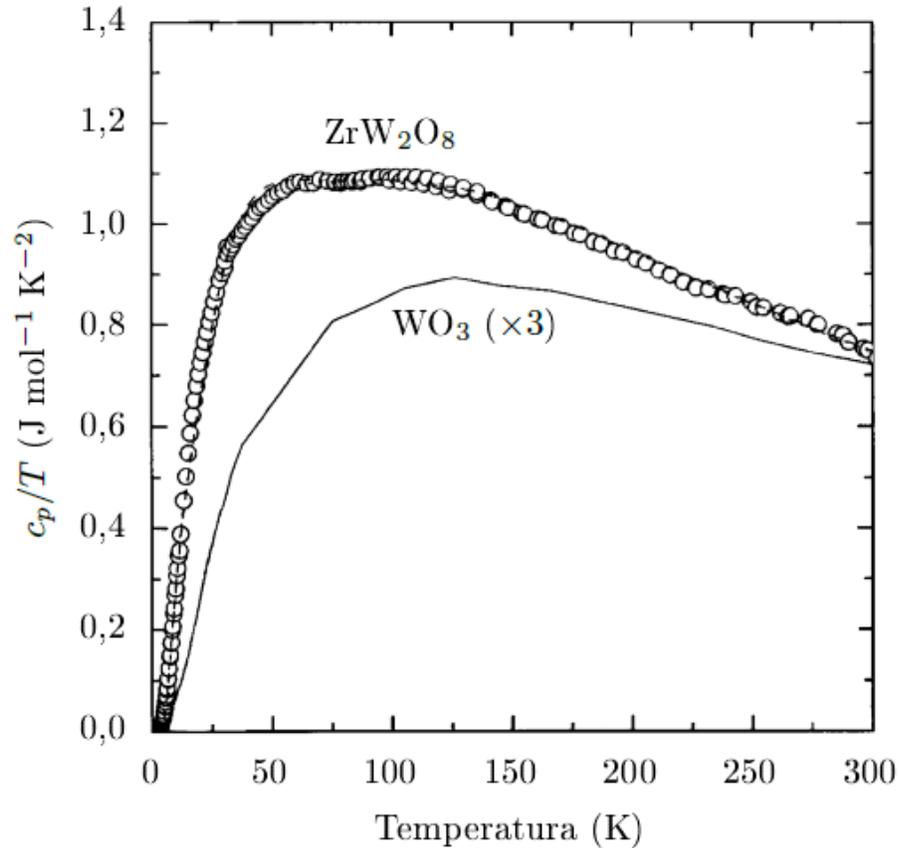


Figura 7: c_p/T para o tungstato de zircônio, juntamente com a curva para o WO_3 , para comparação a multiplicação por 3 é feita para que a comparação seja significativa, uma vez que o ZrW_2O_8 tem três átomos metálicos. Adaptado da referência [5].

2.2.2. Amorfização induzida por altas pressões (AIP)

Quando submetido a altas pressões, alguns materiais cristalinos se tornam amorfos, ou seja, sofrem transição para uma fase sem ordem de longo alcance. Alguns destes materiais sofrem amorfização reversível e recristalizam quando a pressão é reduzida, enquanto em outros casos a amorfização é irreversível [29].

No caso da fase $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$, logo que a presença incomum do oxigênio terminal foi observada iniciaram estudos sobre a sua potencial flexibilidade estrutural, através de medidas do parâmetro de rede em função da pressão. Em 1997, Evans *et al.* [15] mostraram que em pressões relativamente baixas, em torno de 0,2 GPa, a estrutura cúbica se torna instável. De fato, ao ser submetida a pressões na faixa de 0,2 a 0,6 GPa, à temperatura ambiente, a fase α evolui

irreversivelmente para uma fase ortorrômbica, denominada γ , que é retida mesmo após o alívio de pressão. Esta fase retorna à fase α -ZrW₂O₈ se aquecida a temperaturas superiores a 120 °C.

Na fase γ , o coeficiente de expansão térmica é negativo apenas para temperaturas abaixo de 225 K, pois o número de coordenação dos oxigênios terminais aumenta de 1 na fase α para 1+1 na fase γ , o que causa uma redução na flexibilidade da estrutura [15].

Em 1998, Perotoni e Jornada [4] descobriram, através de medidas de difração de raios X (Figura 8) e espectroscopia Raman, que após a transição $\alpha \rightarrow \gamma$, entre 1,5 GPa e 2,0 GPa, o tungstato de zircônio sofre amorfização induzida por altas pressões (AIP). Além disso, foi observado que a fase amorfa é retida após o alívio de pressão [4, 30].

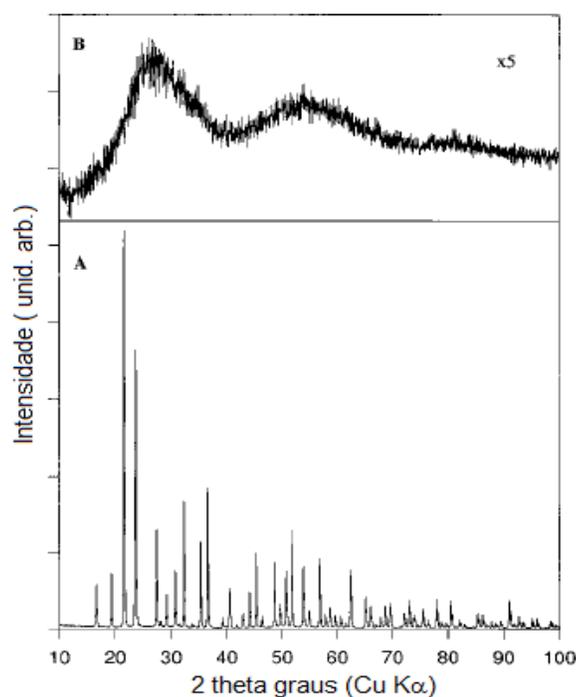


Figura 8: DRX *ex situ* (A) α -ZrW₂O₈ e (B) ZrW₂O₈ amorfizado a 7,5 GPa. Os máximos obtidos na figura (B) estão relacionados a estruturas de curto alcance. Adaptado de [4].

2.2.3. Modelos de AIP

Perotoni e Jornada [4] observaram que a presença dos modos transversais faz com que os poliedros atravessem periodicamente um ponto de flexão mínima e volume máximo. O primeiro modelo para a AIP do tungstato de zircônio foi então proposto: a barreira de energia desses modos de vibração cresce com a pressão, levando ao “congelamento” dos poliedros em orientações particulares. Devido ao grande número de estados vibracionais de baixa energia que se encontram populados à temperatura ambiente, o “congelamento” dos poliedros leva a um estado orientacionalmente desordenado. E a retenção metaestável da fase amorfa (α -ZrW₂O₈) com o alívio da pressão foi atribuída à “provável” formação de ligações W-O durante a

amorfização [4]. A expansão térmica positiva do α -ZrW₂O₈ [6], segundo esse modelo, é explicada pela diminuição da flexibilidade da estrutura do composto causada pelas novas ligações W-O. Além disso, a relaxação estrutural da fase amorfa é atribuída à quebra das ligações W-O formadas durante a amorfização [6, 34]. O modelo ainda explica a redução do coeficiente de expansão térmica do material com a progressão da relaxação estrutural [4], visto que com a quebra dessas ligações o material volta gradualmente a apresentar os modos de vibração presentes na fase cristalina, os quais são responsáveis pela expansão térmica negativa.

Outro modelo para a AIP do ZrW₂O₈ foi proposto por Grzechnik *et al.* [19], após a descoberta de uma fase cristalina de altas pressões e altas temperaturas. Após aplicar uma pressão de 2,5 GPa e a amorfização induzida por pressão estar completa, a amostra foi aquecida, mantendo a pressão constante. Em torno de 727 °C um novo polimorfo foi identificado, com simetria hexagonal o qual é retido após a redução de pressão e temperatura. Considerando a nova fase descoberta, Grzechnik *et al.* [19] propuseram que a amorfização induzida por pressão somente ocorreria à temperatura ambiente, como nos experimentos de Perotoni e Jornada [4] devido à energia insuficiente para formar a nova fase cristalina.

Um terceiro modelo trata a AIP do ZrW₂O₈ como uma decomposição cineticamente impedida [7, 35]. Para que tal fenômeno possa ocorrer, o volume das fases que se formam na decomposição deve ser menor que o da fase original. Para o ZrW₂O₈, a decomposição em ZrO₂ e WO₃ resulta em uma redução de volume de aproximadamente 27% [35], sendo muito semelhante à variação de volume na amorfização, que é de aproximadamente 25,7% [7]. De acordo com Ravindran *et al.* [35], os relatos [36] da amorfização do ZrW₂O₈ em pressão elevada e temperatura moderada ($p = 1,0$ GPa e $T = 327$ °C) e de uma decomposição parcial em alta pressão e alta temperatura ($p = 0,6$ GPa e $T = 527$ °C) dariam suporte a esse modelo, de acordo com o qual, à temperatura ambiente, o início do processo de decomposição resulta na fase amorfa.

A variação de volume de aproximadamente 42% na transição da fase cúbica para a fase hexagonal, significativamente diferente da observada na amorfização, seria uma evidência, segundo Arora *et al.* [7], de que a hipótese de Grzechnik *et al.* [19] não é verdadeira. Pereira *et al.* [23], por sua vez, questionam a hipótese de decomposição cineticamente impedida, afirmando que, sendo essa hipótese verdadeira, o natural seria observar a decomposição (e não a recristalização) do α -ZrW₂O₈ no aquecimento a pressão ambiente. Soleilhavoup *et al.* [37] através da análise de espectros de RMN (Ressonância Magnética Nuclear) excluíram a possibilidade de o tungstato de zircônio amorfo ser uma mistura de ZrO₂ e WO₃ amorfos. A **Figura 9** resume os modelos propostos para a amorfização induzida por pressão do tungstato de zircônio.

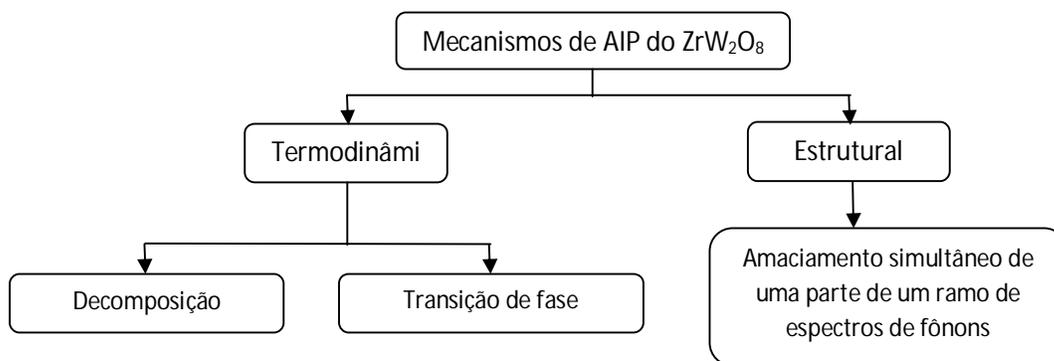


Figura 9: Mecanismos propostos para AIP. Adaptado da referência [31].

No que diz respeito à estrutura de curto alcance do α -ZrW₂O₈, cálculos de primeiros princípios e medidas de espectroscopia de fotoelétrons gerados por absorção de raios X (XPS, do inglês *x-ray photoelectron spectroscopy*) do O 1s publicados em 2007 [34] indicam a inexistência de oxigênios terminais no α -ZrW₂O₈ (devido à formação de novas ligações W-O, de acordo com o modelo proposto por Perottoni e Jornada [4]), o que explica a retenção metaestável da fase amorfa com o alívio de pressão após a AIP. A formação de novas ligações também explica a expansão térmica positiva da fase amorfa [6], uma vez que provoca uma diminuição da flexibilidade da estrutura do ZrW₂O₈. Utilizando o método de Monte Carlo Reverso em dados de espalhamento total de nêutrons e raios X, Keen *et al.* [39] observaram um aumento no número de coordenação dos átomos de W, sem mudança de coordenação nos átomos de Zr, o que indica a formação de ligações W-O, e dá suporte ao modelo original para a AIP [4, 30].

Em 2009, porém, Varga *et al.* [33], contestando os resultados anteriores, mostraram que o número de coordenação do zircônio aumenta de 6 para aproximadamente 7 na amorfização, tanto por meio de medidas de XANES (do inglês *x-ray absorption near edge structure*) quanto de EXAFS (do inglês *extended x-ray absorption fine structure*). Varga *et al.* [33] usaram uma amostra amorfizada a 7,5 GPa e sugeriram que a diferença em relação à resultados anteriores [39] estaria relacionada a uma mudança estrutural a partir de 4 GPa. Recentemente, Keen *et al.* [40] confirmaram que o seu modelo original continua válido mesmo para pressões superiores a 10 GPa, não encontrando evidências da mudança de coordenação do Zr. A estrutura do α -ZrW₂O₈ segue, portanto, um motivo de controvérsia na literatura, assim como a origem da ETN e o modelo para a AIP.

2.2.4. Recristalização

Perottoni e Jornada [4] mostraram em 1998 que a fase amorfa recristaliza com aquecimento a temperaturas superiores a 650 °C.

Mais recentemente, Ramos [31] demonstrou em sua dissertação de mestrado que a fase amorfa do tungstato de zircônio recristaliza na fase β , através de medidas de difração de raios X síncrotron em *in situ*, feitas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), como pode ser visto na **Figura 10**. A reflexão 310 não é permitida na fase beta (β) do tungstato de zircônio. Como no difratograma obtido a 874 K (601 °C) e 883 K (610 °C) essa reflexão não aparece, conclui-se que a recristalização se dá na fase beta. Após o resfriamento, em 350 K (77 °C), o difratograma corresponde à fase alfa, uma vez que o material já sofreu a transição $\beta \rightarrow \alpha$, que ocorre em cerca de 430 K (157°C).

Em 2005 Perottoni *et al.* [8] descobriram a natureza anômala da recristalização. Por meio de medidas de análise térmica diferencial (DTA, do inglês *differential thermal analysis*), e difração de raios X *ex situ*, eles mostraram que a recristalização do α - ZrW_2O_8 é endotérmica (**Figura 11** e **Figura 12**), com um valor de aproximadamente +3 kJ/mol como estimativa para a entalpia de recristalização [31].

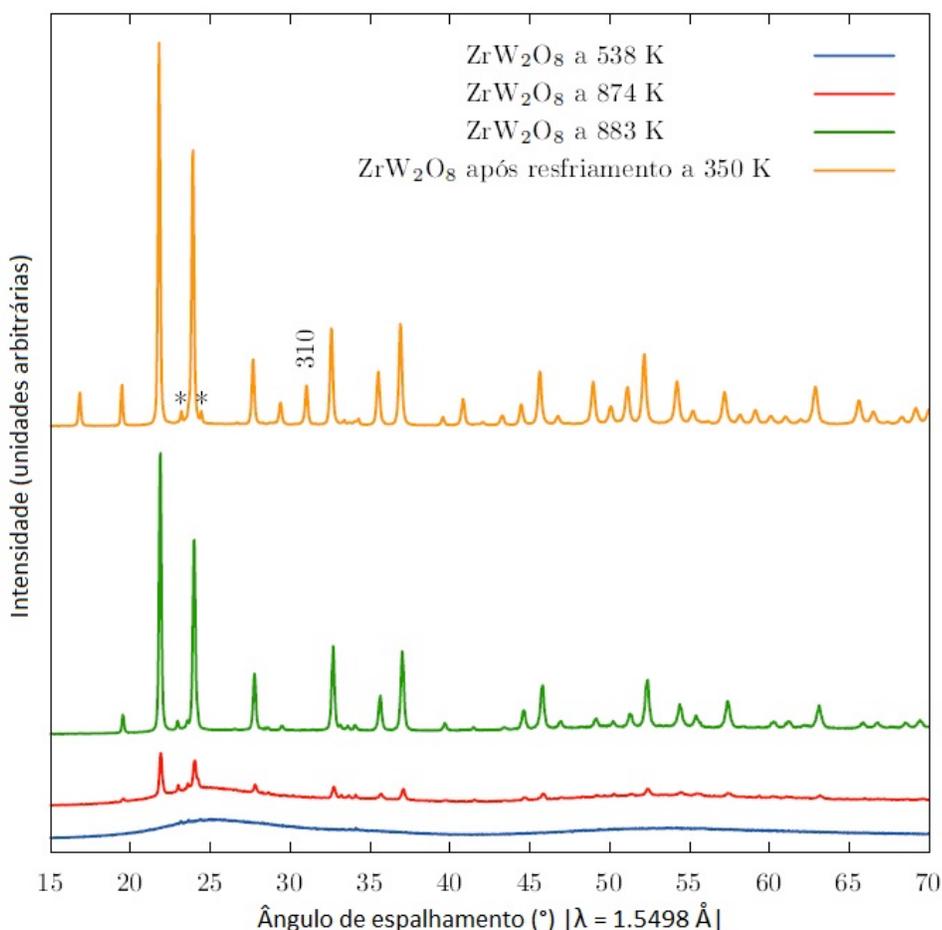


Figura 10: Medidas de DRX síncrotron *in situ* de uma amostra de ZrW_2O_8 , inicialmente amorfa, em diferentes temperaturas. O padrão de difração a 350 K (77 °C) foi obtido após o resfriamento da amostra recém recristalizada. Os asteriscos marcam alguns picos de Bragg do WO_3 [31].

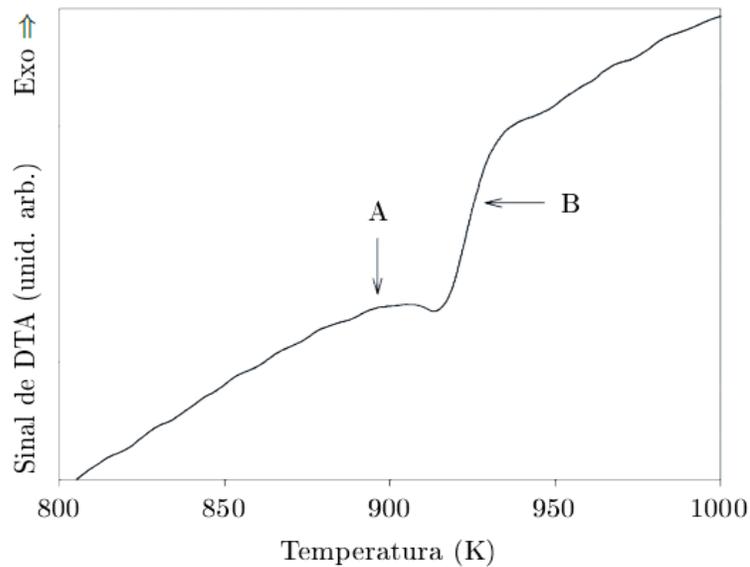


Figura 11: Resultado de DTA mostrando o pico da recristalização endotérmica do α - ZrW_2O_8 acima de 900 K (627 °C). Os pontos A e B representam as temperaturas máximas dos tratamentos térmicos após os quais foram obtidas medidas de difração de raios X à temperatura ambiente, apresentadas na **Figura 12**. Adaptado da referência [8].

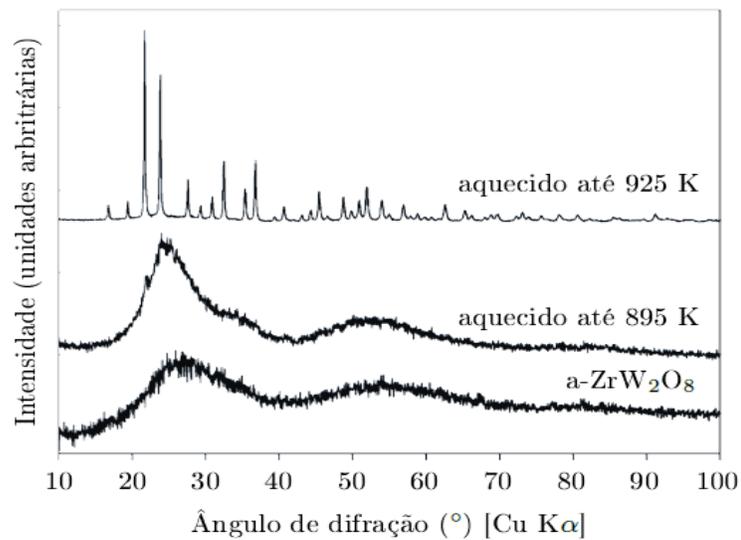


Figura 12: Padrões de DRX obtidos à temperatura ambiente para uma amostra de α - ZrW_2O_8 e depois de aquecida até 895 K (622°C) (ponto A na **Figura 11**) e até 925 K (652 °C) (ponto B na **Figura 11**). Adaptado da referência [8].

Com relação ao caráter endotérmico, a absorção de calor na recristalização ($\Delta h > 0$) é um comportamento contrário ao apresentado pelos materiais na recristalização [8]. No entanto, essa anomalia não viola nenhuma lei da Termodinâmica.

Na recristalização da fase amorfa do tungstato de zircônio a entropia aumenta. A entropia é uma medida da desordem do sistema [32] e, então, como pode a entropia aumentar na recristalização, se um cristal é sempre mais ordenado que um material amorfo? Para responder a

essa questão, deve-se observar que a entropia do tungstato de zircônio é constituída pelas parcelas configuracional e vibracional [8] e, portanto, a variação Δs pode ser escrita como

$$\Delta s = \Delta s_{conf} + \Delta s_{vib} > 0 \quad (10)$$

Em uma recristalização $\Delta s_{conf} < 0$. No entanto, de acordo com a Equação (10), a recristalização pode acontecer com aumento de entropia desde que $\Delta s_{vib} > 0$ e $|\Delta s_{vib}| > |\Delta s_{conf}|$, sem que haja assim nenhuma violação das leis da Termodinâmica [31].

Existem algumas evidências de comportamentos similares ao do a-ZrW₂O₈, mas que se limitam a observações com hélio líquido em um polímero (poli (4-metil-penteno-1), P4M1) e algumas ligas metálicas [8]. No entanto, nenhum dos casos se refere a uma recristalização endotérmica, de modo que a situação descrita na referência [8] é, sob este aspecto, única. A explicação para a recristalização endotérmica reside nos modos vibracionais de baixa energia, que, além de serem responsáveis pela ETN e pelo elevado valor de c_p em baixas temperaturas, dão origem a uma elevada entropia vibracional. Assim, quando a fase amorfa é aquecida até cerca de 627 °C, a recristalização se dá com redução da entropia configuracional, mas com um aumento maior da entropia vibracional e a transição amorfo-cristalino é endotérmica [31].

A recristalização endotérmica da fase amorfa foi contestada por Varga *et al.* [33]. Em seus estudos foram realizadas medidas calorimétricas para determinar a entalpia de formação do α -ZrW₂O₈ a partir do a-ZrW₂O₈ em condições ambientes, $\Delta h_{\alpha \rightarrow \alpha}^{298} = -62,9 \text{ kJ/mol}$. No entanto a técnica experimental utilizada por Varga *et al.* [33], (*drop calorimetry*) não fornece nenhuma informação exceto para os estados inicial e final do sistema, ou seja, para as amostras cúbicas e amorfa do tungstato de zircônio em condições ambiente, e não são diretamente comparáveis aos resultados de análise térmica diferencial [8]. A evidência experimental de que, a temperatura ambiente, o α -ZrW₂O₈ tem uma entalpia molar menor que o a-ZrW₂O₈ não implica necessariamente que a recristalização propriamente dita, que ocorre em 900 K (627 °C) aproximadamente, deva ser exotérmica. De fato, a relaxação estrutural da fase amorfa [6, 7], descrita a seguir, que ocorre antes da recristalização, deve ser levada em consideração para esclarecer a natureza da recristalização do a-ZrW₂O₈.

2.2.4. Relaxação Estrutural

Em 2004, Arora *et al.* [7] descobriram que o a-ZrW₂O₈ sofre um interessante fenômeno de relaxação estrutural, contínuo acima da temperatura ambiente. Em 2006, Catafesta *et al.* [6] fizeram um estudo mais detalhado do fenômeno, que é evidenciado por um aumento irreversível das dimensões da amostra após o aquecimento a uma certa temperatura (Figura 13), e sugeriram que o fenômeno de relaxação pode ser entendido como resultado da quebra das novas ligações W-O formadas pelos oxigênio terminais na amorfização.

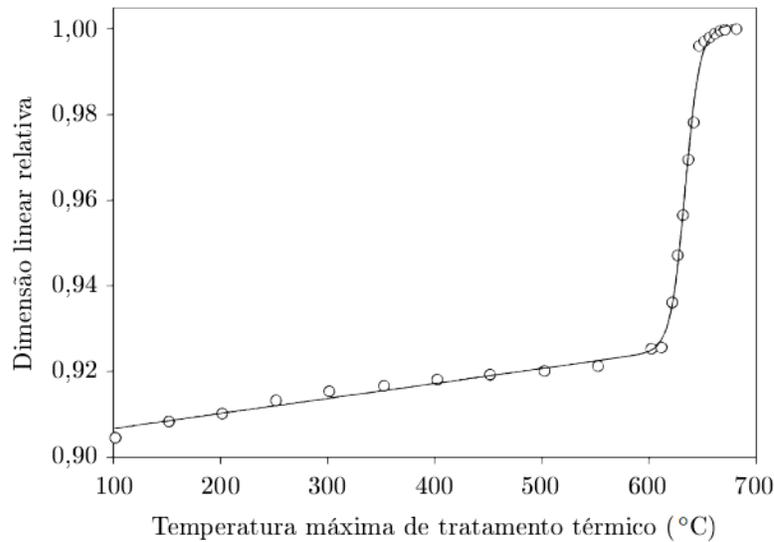


Figura 13: Dimensão linear relativa, a temperatura ambiente, em função da temperatura máxima de tratamento térmico de uma amostra de tungstato de zircônio inicialmente amorfa. Adaptado da referência [6].

As ligações W-O formadas durante a amorfização do tungstato de zircônio devem exibir um espectro contínuo de energia de ligação, o que leva ao fenômeno de relaxação estrutural, que se estende sobre uma ampla faixa de temperatura. Ao aumentar a temperatura, as ligações W-O mais fracas romperiam gradualmente e, finalmente, um efeito dominó daria início à recristalização em torno de 600 °C. Catafesta *et al.* [6] observaram uma diminuição do coeficiente de expansão térmica com o progresso da relaxação da fase amorfa, o que também pode ser explicado pela quebra das ligações W-O, uma vez que com isso o material volta gradualmente a apresentar os modos de baixa energia presentes na fase cristalina, que são responsáveis pela expansão térmica negativa.

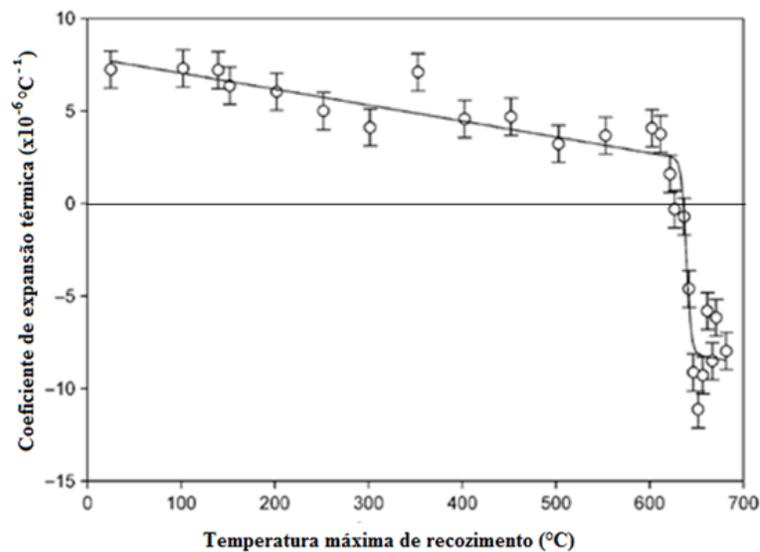


Figura 14: Coeficiente de expansão térmica linear do tungstato de zircônio, em função da temperatura máxima de tratamento térmico de uma amostra de tungstato de zircônio inicialmente amorfa. Adaptado da referência [38].

2.3. Espectroscopia de Ressonância por ultrassom - RUS

2.3.1 Histórico⁵

O termo “*resonant ultrasound spectroscopy*” (RUS) foi utilizado pela primeira vez em 1987 e reflete a riqueza de informações reveladas pelos modos (ou ressonâncias) de vibração dos sólidos. No entanto, o interesse nas propriedades elásticas é muito mais antigo do que isso e remonta aos estudos de flexão de vigas por Galileu e outros filósofos do século 17.

Com a introdução dos conceitos básicos por Hooke em 1660, o desenvolvimento da teoria da elasticidade foi seguida pelo desenvolvimento da matemática necessária e contou com as contribuições de Leonhard Euler, Joseph Lagrange, Siméon-Denis Poisson, George Green e outros. A teoria resultante foi resumida na dissertação de Augustus Love em 1927.

Medidas de frequências naturais foram usadas em 1935, mas os métodos primitivos podiam encontrar apenas soluções aproximadas para o problema inverso. Por volta de 1880, Gabriel Lamé e Horace Lamb encontraram a solução analítica para alguns corpos especiais (cubos e esferas) de materiais isotrópicos e não cristalinos. Em 1964 D. B. Frasier e R. C. LeCraw usaram a solução em esferas de materiais isotrópicos, invertido graficamente, no que pode ter sido a primeira medida de RUS. O problema para os materiais cristalinos foi considerado mais difícil. Embora alguns métodos tenham sido criados para esses materiais, eles não foram utilizados até 1956 quando os computadores tiveram um grande aumento possibilitaram a solução deste problema.

Grande parte do ímpeto para resolver o problema inverso veio da comunidade geofísica, pois soluções eram necessárias para utilizar dados sísmicos (particularmente modos de oscilações livres) para determinar a estrutura do interior da Terra e medir com precisão os módulos elásticos dos materiais que a constituem. O estudo dos módulos elásticos levou posteriormente ao desenvolvimento de RUS, em particular pelos geofísicos Orson Anderson, Naohiro Soga e Edward Schreiber, com colaboradores da Universidade de Columbia, que melhoraram o método de Frasier e LeCraw e introduziram o termo “*resonant sphere technique*” (RST). Anderson e Schreiber geraram excitação quando usaram RST para medir uma amostra de esfera lunar em 1970. Em seu artigo eles citaram Erasmus⁶ – “Com este brinquedo agradavelmente alegre, ele ... fez seus amigos acreditarem que a lua era feita de queijo verde” – e eles compararam a baixa velocidade do som na rocha lunar com a velocidade do som em vários tipos de queijos. Embora a velocidade fosse comparável a densidade era muito menor. No entanto, Anderson percebeu que a diferença

⁵ Esta seção baseia-se nas referências [41, 42].

⁶ Desiderius Erasmus Roterodamus era um humanista e teólogo holandês, filho ilegítimo de um padre, nasceu provavelmente em 28 de outubro de 1466 em Rotterdam, morreu em 12 de julho de 1536 na cidade de Basileia na Suíça [43].

“pode prontamente ser levada em conta quando se considera o quanto mais envelhecido é o material lunar”!

Encorajado pela excitante medida da rocha lunar, Anderson deu ao estudante da Universidade de Columbia Harold Demarest o desafio de estender este método para amostras cúbicas. Demarest achou que esse problema poderia ser resolvido numericamente para paralelepípedos retangulares, materiais cristalinos e também para esferas de materiais isotrópicos. O método de Demarest foi publicado em 1971 e foi referido como “*Rectangular Parallelepiped Resonance*” (RPR).

O pós-doutorando Mineo Kumazawa da Universidade de Columbia aprendeu o método Demarest e, após o ingresso na Universidade Nagoya, desenvolveu a técnica com o estudante de graduação Ichiro Ohno. Em 1976 Ohno publicou um artigo com algumas extensões na técnica de Demarest. Juntos, os artigos de Ohno e Demarest cobriram todos os aspectos importantes da técnica de RUS. Pesquisas em geofísica vêm usando RUS extensivamente desde 1976.

Em 1988 Albert Migliori e Julian Maynard tentaram medir a velocidade do som em cristais muito pequenos de materiais supercondutores de alta T_c então disponíveis, usando pequenos piezoelétricos. Quando o problema de o que fazer com as frequências de ressonância medidas teve de ser enfrentado, Magliori rastreou as referências sobre RPR na literatura de geofísica (confirmando sua observação irônica de que “seis meses no laboratório pode salvá-lo um dia na biblioteca”), e a técnica RPR foi introduzida na comunidade de física em geral. Migliori imediatamente estendeu os limites da técnica em relação à carga (as mudanças na frequência natural de uma amostra resulta da fixação dos transdutores) e baixo nível de medidas eletrônicas, e com William Visscher trouxe os algoritmos computacionais ao nível atual.

2.3.2 Técnica RUS

Uma solução analítica completa para o cálculo das vibrações livres de sólidos não existe, de modo que deve-se recorrer a métodos aproximados. Destes, os artifícios computacionais mais frequentemente invocados têm sido o método de elementos finitos e a técnica de minimização de energia. O método de elementos finitos é uma análise matemática que consiste na discretização de um meio contínuo em pequenos elementos, mantendo as mesmas propriedades do meio original. Depende do equilíbrio de forças em um elemento de volume diferencial e o cálculo da sua resposta. [42, 44].

O método de minimização de energia, por outro lado, determina a energia mínima e, portanto, a configuração de equilíbrio para o objeto. Ele é, portanto, independente de soluções específicas e busca apenas a energia mínima para um tipo particular de vibração.

Das técnicas de minimização de energia, a de minimização de Lagrange é a mais utilizada, devido ao seu menor tempo (custo) computacional. Para se ter uma idéia, usando um computador pessoal moderno, por exemplo, as constantes elásticas podem ser determinadas em alguns segundos, enquanto soluções equivalentes pelo método de elementos finitos exigiriam pelo menos alguns minutos [42, 44].

2.3.2.1 Minimização de Lagrange⁷

Da mecânica clássica, a forma geral da Lagrangeana é

$$L = \int_V (KE - PE) dV \quad (11)$$

onde KE é a energia cinética e PE é a energia potencial. Para uma forma arbitrária de um sólido elástico com volume V e superfície livre S , com tensor elástico c_{ijkl} e massa específica ρ , a energia cinética é dada por

$$KE = \frac{1}{2} \sum_i \rho \omega^2 u_i^2 \quad (12)$$

onde a soma sobre i vai de 1 até 3, correspondendo às direções x , y e z (salvo indicação contrária, todos os somatórios desta seção vão de 1 até 3) e ω corresponde a uma frequência de vibração. A energia potencial é, por sua vez, escrita como

$$PE = \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} c_{ijkl} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \frac{\partial u_k}{\partial x_l} \quad (13)$$

Aqui u_i é o i -ésimo componente do vetor deslocamento, assumindo dependência temporal harmônica (ex. $U(t) = u_0 e^{i\omega t}$, onde ω é a frequência angular e t é o tempo).

Para minimizar a Lagrangeana (e, conseqüentemente, encontrar o estado de equilíbrio do sistema), é necessário deixar u variar arbitrariamente em V e em S (ou seja, $u_i \rightarrow u_i + \delta u_i$) e calcular a variação em L (δL). O resultado é

$$L + \delta L = \int_V \left[\frac{1}{2} \sum_i \rho \omega^2 (u_i + \delta u_i)^2 - \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} c_{ijkl} \frac{\partial (u_i + \delta u_i)}{\partial x_j} \frac{\partial u_k}{\partial x_l} \right] dV \quad (14)$$

Mantendo os termos de primeira ordem em δu_i ,

⁷ Esta seção baseia-se na referencia [42].

$$\delta L = \int_V \left[\sum_i \rho \omega^2 u_i \delta u_i - \sum_{i,j,k,l} c_{ijkl} \frac{\partial(\delta u_i)}{\partial x_j} \frac{\partial u_k}{\partial x_l} \right] dV \quad (15)$$

que, após a integração por partes, torna-se

$$\delta L = \int_V \left(\sum_i \left[\rho \omega^2 u_i + \sum_{j,k,l} c_{ijkl} \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_j \partial x_l} \right] \delta u_i \right) dV - \int_S \left(\sum_i \left[\sum_{j,k,l} \vec{n}_j c_{ijkl} \frac{\partial u_k}{\partial x_l} \right] \delta u_i \right) dS \quad (16)$$

Como δu_i é arbitrário em V e S , $\delta L = 0$ e, conseqüentemente, a Lagrangeana é minimizada quando os termos em colchetes na Equação (16) são iguais a zero. O primeiro colchete na Equação (16) consiste na equação de ondas elásticas

$$\rho \omega^2 u_i + \sum_{j,k,l} c_{ijkl} \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_j \partial x_l} = 0 \quad (17)$$

O termo do segundo colchete expressa as condições de fronteira da superfície livre,

$$\sum_{j,k,l} \vec{n}_j c_{ijkl} \frac{\partial u_k}{\partial x_l} = \sum_j \vec{n}_j \sigma_{ij} = 0 \quad (18)$$

onde σ_{ij} são as componentes ij do tensor de tensão.

Os conjuntos de $\{u_i\}$ que satisfazem estas condições são justamente aqueles que correspondem a deslocamentos com frequência ω de um conjunto de frequências discretas (frequências de vibrações livres do sistema). Este resultado sugere o seguinte procedimento para calcular as vibrações livres de um objeto.

Usando o método de Rayleigh-Ritz, pode-se expandir o vetor deslocamento em um conjunto completo de funções $\{\phi_\lambda\}$:

$$u_i = \sum_\lambda a_{i\lambda} \phi_\lambda \quad (19)$$

A escolha de ϕ_λ é arbitrária. Demarest e Ohno utilizaram polinômios de Legendre, com a vantagem de que os elementos de matriz são mais simples de calcular, porém também mais limitada quanto às formas a que os cálculos poderiam ser aplicados. Migliori e Sarrao, tomaram como função base

$$\phi_\lambda = x^l y^m z^n \quad (20)$$

onde $\lambda = (l, m, n)$ é o rótulo da função, um conjunto de três inteiros não-negativos. Após substituição em (12), (13) e (11)

$$L = \int_V \frac{1}{2} \sum_{i,i',\lambda,\lambda'} \delta_{ii'} \rho \omega^2 a_{i\lambda} a_{i'\lambda'} \phi_\lambda \phi_{\lambda'} - \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j,k,l, \\ \lambda,\lambda'}} c_{ijkl} a_{i\lambda} a_{j\lambda'} \frac{\partial \phi_\lambda}{\partial x_j} \frac{\partial \phi_{\lambda'}}{\partial x_l} dV \quad (21)$$

onde os somatório de λ e λ' são de 1 até N (veja Equação (25)), e $\delta_{ii'} = 1$ para $i = i'$ e 0 para $i \neq i'$. A Equação (21) pode ser escrita em forma matricial como

$$L = \frac{1}{2} \omega^2 \vec{a}^T \vec{E} \vec{a} - \frac{1}{2} \vec{a}^T \vec{\Gamma} \vec{a} \quad (22)$$

onde \vec{a} é um vetor com elementos a_i cujo vetor transposto é \vec{a}^T e \vec{E} e $\vec{\Gamma}$ são matrizes de ordem R (número de colunas ou linhas),

$$E_{\lambda i \lambda' i'} = \delta_{ii'} \int_V \phi_\lambda \rho \phi_{\lambda'} dV \quad (23)$$

$$\Gamma_{\lambda i \lambda' i'} = \sum_{j,j'} c_{ijij'} \int_V \frac{\partial \phi_\lambda}{\partial x_j} \frac{\partial \phi_{\lambda'}}{\partial x_{j'}} dV \quad (24)$$

Por sua vez $R=3(N+1)(N+2)(N+3)/6$, onde

$$l + m + n < N \quad (25)$$

Para $N \rightarrow \infty$, a Equação (21) fornece a solução exata para o problema. O N representa o grau do polinômio ajustado aos no software de análise, e deve ser restringido de forma que harmonize a precisão computacional e o tempo/memória de computação necessário. O truncamento da série resultará em autovalores que são maiores que os valores reais. No entanto, os erros resultantes diminuem monotonicamente com o aumento de N . Uma escolha razoável é $N = 10$, dado os erros típicos de preparação de amostra.

A Lagrangeana é estacionária se os deslocamentos u_i são soluções do problema da vibração livre. Estas soluções podem ser obtidas igualando a zero as derivadas da Equação (21) com respeito a cada uma das R amplitudes a_λ . Este procedimento leva à seguinte equação de autovalores,

$$\omega^2 \vec{E} \vec{a} = \vec{\Gamma} \vec{a} \quad (26)$$

A matrix \vec{E} é simétrica e definida positiva e $\vec{\Gamma}$ é simétrica. Técnicas numéricas podem ser utilizadas para resolver a Equação (26). A solução para essa equação consiste nas frequências de vibração livre do sólido e nos modos de vibração (autovetores) correspondentes. Na Figura 15 pode-se observar um exemplo dos modos normais de vibração de um paralelepípedo.

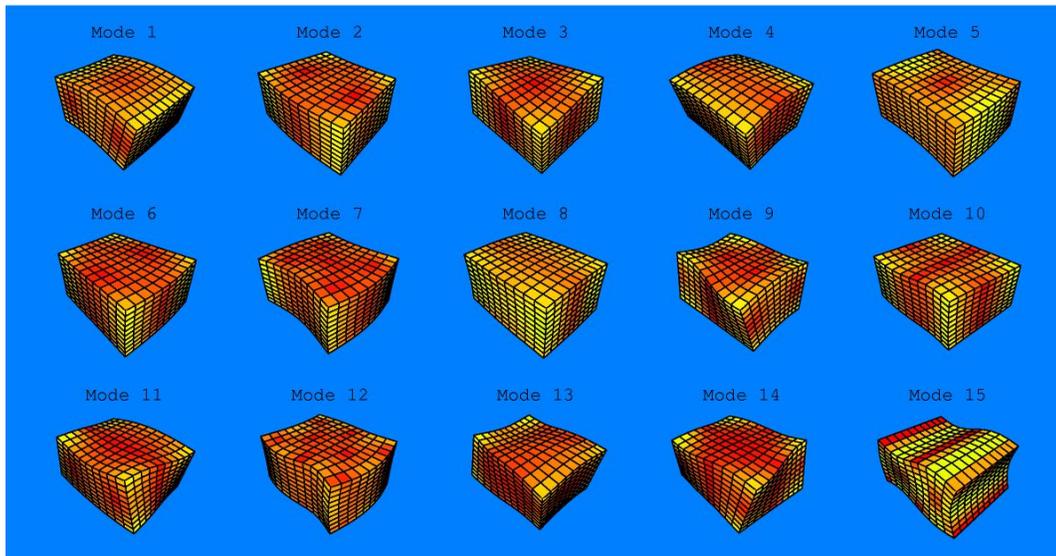


Figura 15: Modos normais de vibração de um paralelepípedo. As frequências correspondentes a cada um destes modos de vibração dependem das dimensões físicas da amostra da massa e do tensor de elasticidade do material que compõe o paralelepípedo [45].

2.3.2 Funcionamento e montagem do sistema de RUS

A montagem do sistema de RUS é relativamente simples. Utilizam-se dois transdutores piezoelétricos, um para excitar ressonâncias mecânicas na amostra e outro para detectá-las (**Figura 16**). A instrumentação eletrônica consiste, basicamente, de um gerador de sinal (cuja frequência possa ser variada de maneira controlada) e um amplificador/detector *lock-in*.

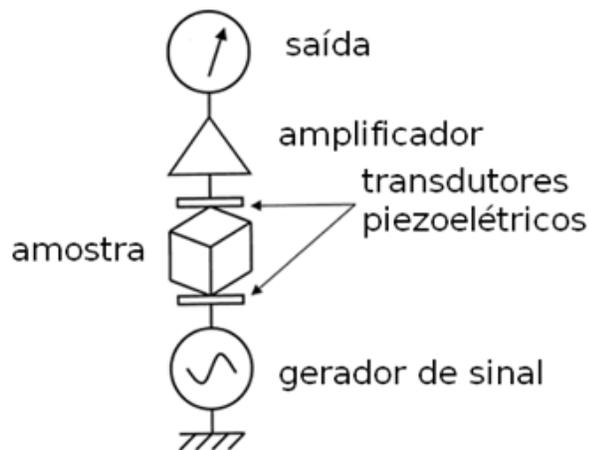


Figura 16: Representação esquemática de um dispositivo para espectroscopia de RUS. Adaptado de [46].

- **Transdutores Piezoelétricos:**

O elemento ativo da maioria dos dispositivos e transdutores ultrassônicos é piezoelétrico e pode pertencer a um dos grupos: cristais de quartzo, cristais hidrossolúveis, monocristais, semicondutores piezoelétricos, cerâmicas piezoelétricas, polímeros e compósitos piezoelétricos [40]. As cerâmicas piezoelétricas são as que apresentam a maior flexibilidade de formato e de

propriedades, sendo largamente utilizados na construção de equipamentos industriais, que vão de sistemas de limpeza até soldagem por ultrassom, passando por ensaios não destrutivos e monitoramento de vibrações.

A palavra piezoelectricidade vem do grego *piezo* (pressão) e significa "eletricidade por pressão" (**Figura 17**). Este nome foi proposto por Hankel em 1881 para nomear o fenômeno descoberto um ano antes pelos irmãos Pierre e Jacques Curie. Foi utilizado na prática pela primeira vez por P. Langevin em sonares durante a primeira guerra mundial. Langevin utilizou quartzo acoplado a massas metálicas para gerar ultrassom na faixa de alguns quilo Hertz. Após a primeira guerra mundial, devido à dificuldade de se excitar transdutores construídos com quartzo por causa da demanda por alta tensão, iniciou-se o desenvolvimento de materiais piezoelétricos sintéticos. Estes esforços levaram à descoberta nas décadas de 40 e 50 das cerâmicas piezoelétricas de Titanato de Bário pela antiga URSS e Japão, e das cerâmicas piezoelétricas de titano-zirconato de chumbo (PZT's) pelos EUA [48 - 50].

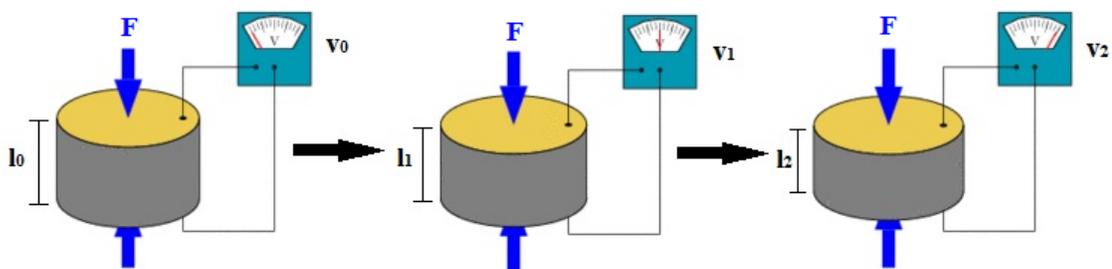


Figura 17: Representação esquemática de um transdutor piezoelétrico. Observe que ao aplicar uma força (F) sobre o transdutor piezoelétrico ele se deforma e gera uma pequena diferença de potencial que é medida no voltímetro ($l_0 > l_1 > l_2$ e $v_0 < v_1 < v_2$) [51].

O desenvolvimento das cerâmicas piezoelétricas foi revolucionário. Além de apresentarem melhores propriedades que os cristais depois de polarizadas, também oferecem geometrias e dimensões flexíveis por serem fabricadas por meio da sinterização de pós-cerâmicos conformados via prensagem ou extrusão. Atualmente, as cerâmicas piezoelétricas tipo PZT são os materiais piezoelétricos predominantes no mercado. Variações como, por exemplo, o PT (PbTiO_3) e o PMN ($\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$) são utilizadas em dispositivos que exigem propriedades especiais e muito específicas, como transdutores para alta temperatura [48 - 50].

A amostra usada em medidas de RUS pode ter dimensões variando desde 100 μm até uns poucos milímetros e geralmente consiste de um paralelepípedo cujos vértices opostos da diagonal principal são postos em contato com os transdutores piezoelétricos (**Figura 18**), pois assim, favorece alguns modos normais de vibração. No entanto, podem ser utilizadas outras geometrias, como o cilindro e a esfera.

Conforme já descrito nesta dissertação, as frequências de ressonância de um sólido podem ser determinadas conhecendo suas dimensões e seu tensor de elasticidade. No caso da técnica de RUS tem-se o problema inverso: as frequências de ressonância são medidas experimentalmente, junto com a massa e as dimensões físicas da amostra e, a partir destas informações, o tensor de elasticidade é obtido por meio de um processo iterativo computacionalmente intensivo.

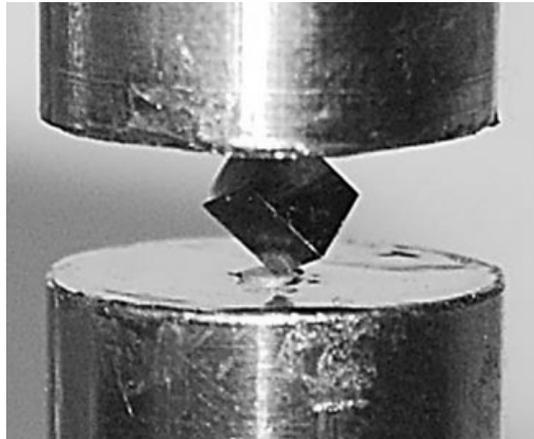


Figura 18: Fotografia de uma amostra em contato com os piezoelétricos. Adaptado de [52].

Quando a amostra entra em ressonância com o primeiro transdutor piezoelétrico, o sinal no segundo transdutor (receptor) apresenta um máximo (**Figura 19**). Para amostras com dimensões típicas, uma varredura de frequência de 0,4 a 3 MHz é suficiente para detectar as frequências de ressonâncias necessárias para extrair todo o tensor de elasticidade do material que compõe a amostra [53].

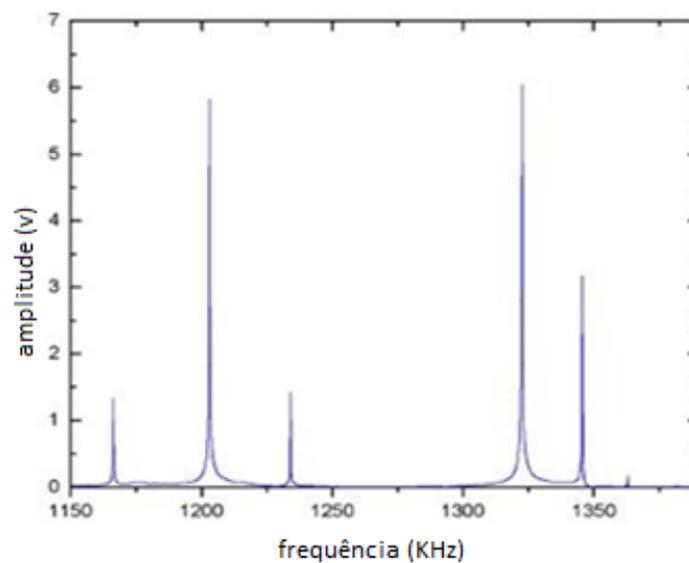


Figura 19: Exemplo de um espectro de RUS exibindo as frequências de ressonância de uma amostra [52].

Estudos recentes apontaram a superioridade da técnica de RUS (comparada, por exemplo, com o tradicional ensaio de flexão de quatro pontos) na determinação das propriedades elásticas de materiais policristalinos [54]. A simplicidade da técnica, no entanto, tem como contraponto a complexidade do processo de extração do tensor de elasticidade a partir do espectro RUS. A solução para este problema, no entanto, tem sido implementada em programas de computador que permitem a análise de cristais de simetria cúbica a ortorrômbica, além de policristais isotrópicos [53].

Capítulo 3 – Materiais e Métodos

3.1. Montagem do sistema de Espectroscopia de Ressonância de Ultrassom

O equipamento para a realização de medidas de espectroscopia de ressonância de ultrassom foi montado no Laboratório de Física da Universidade de Caxias do Sul. Para tanto foram utilizados:

- um computador com o software LabView (programa utilizado para automatizar o processo de medição);
- duas placas GPIB-USB-HS, que são as responsáveis pela comunicação do software com os equipamentos;
- um gerador de sinal DS345 (*Stanford Research*);
- um amplificador *lock-in* SR844 (*Stanford Research*);
- dispositivo para posicionar a amostra a ser ensaiada.

Na **Figura 20** pode-se visualizar um esquema da montagem do sistema de RUS.

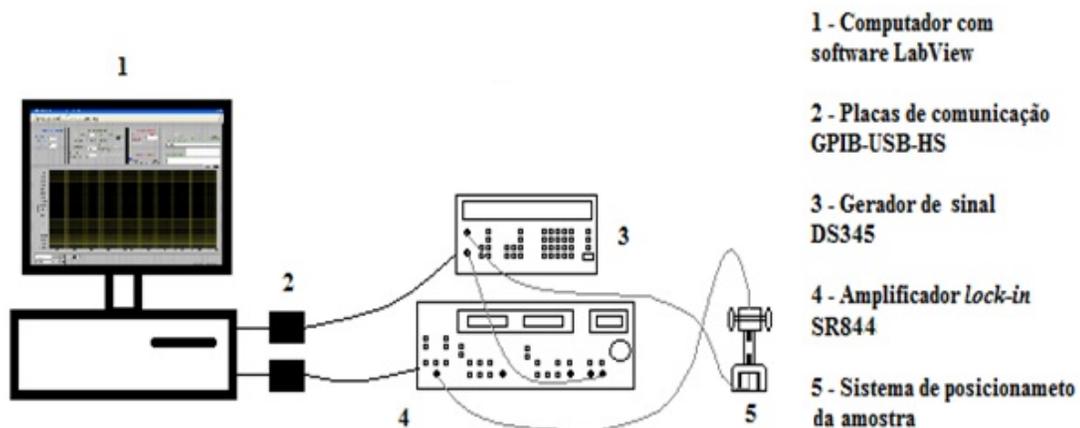


Figura 20: Esquema de montagem do sistema de espectroscopia de ressonância por ultrassom montado no Laboratório de Física.

3.1.1 Posicionamento da amostra

A amostra deve ser apoiada nos transdutores piezoelétricos através dos vértices opostos da diagonal principal, como na **Figura 18**. Para tal, foi necessário a montagem de um dispositivo, e como ponto de partida, utilizou-se a base de um microscópio óptico. Como a amostra deve ser apenas apoiada nos transdutores piezoelétricos, é necessário controlar o deslocamento e a força aplicada no eixo z (vertical). No microscópio já existe um sistema semelhante, que tem como finalidade focalizar a amostra. Foi também confeccionado um dispositivo para controlar o deslocamento de um dos transdutores no eixo x e no eixo y.

Utilizou-se um transdutor piezoelétrico convencional de PZT no formato de um disco com 30 mm de diâmetro e 2 mm de espessura, que foi cortado (na oficina de vidros da UCS) em pedaços menores, de 8 mm de diâmetro, com uma serra copo diamantada, como pode ser visto na **Figura 21**. Foram utilizados dois pedaços do transdutor piezoelétricos para montagem do sistema.



Figura 21: Transdutor piezoelétrico (PZT) utilizado na montagem do sistema de RUS.

Após o corte, uma fina camada de cola epóxi foi passada na lateral do transdutor piezoelétrico com a finalidade de isolar eletricamente a camada de cima da camada de baixo. Cola prata foi utilizada para fazer os contatos elétricos. Uma nova camada de cola epóxi foi passada para colar o transdutor piezoelétrico na parede de um conector BCN. Na **Figura 22** um esquema da montagem do transdutor elétrico sobre o conector BCN.

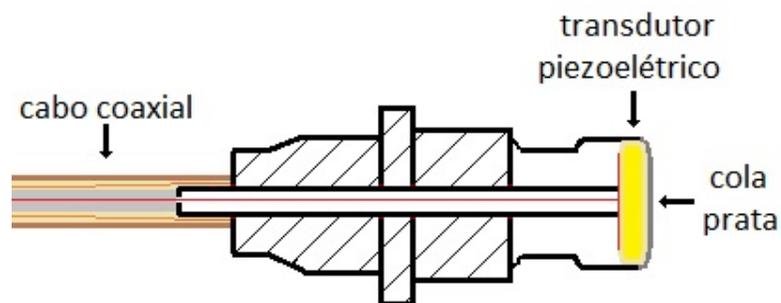


Figura 22: Esquema da montagem do transdutor piezoelétrico sobre o conector BCN. A parte interna do cabo coaxial é colada com cola prata na parte inferior do transdutor piezoelétrico, enquanto a malha do cabo coaxial é colocada em contato elétrico com a carcaça do conector BCN que fica em contato elétrico com a parte superior do transdutor através da cola prata.

A **Figura 23** apresenta uma imagem do transdutor piezoelétrico montado. Para a montagem do sistema de RUS foi necessária à montagem de dois desses dispositivos.

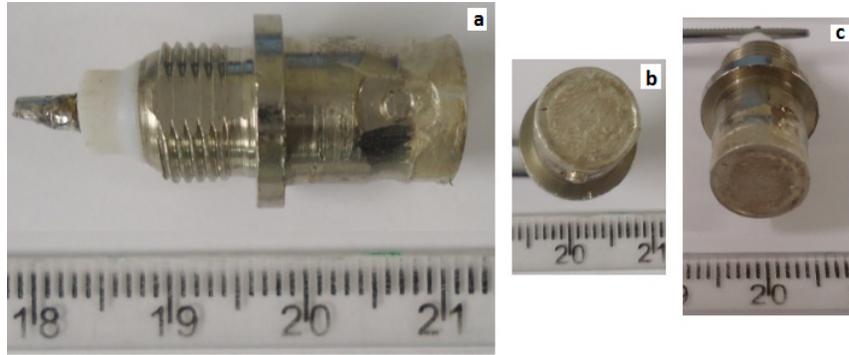


Figura 23: Em **a**, **b** e **c** várias vistas do sistema montado para fixar o transdutor piezoelétrico.

3.1.2 Amplificador *lock-in* SR844

O amplificador *lock-in* SR844 é produzido pela empresa norte americana *Stanford Research Systems*. Este equipamento possui uma ampla faixa de frequência de trabalho, iniciando em 25 kHz podendo chegar a até 200 MHz e possui também uma grande faixa de constante de tempo, de 100 μ s até 30 ks. O amplificador possui interfaces GPIB e RS-232, de modo que o processo de medida pode ser automatizado [55].

3.1.3 Gerador de sinal DS345

O gerador de sinal DS345 também é fabricado pela *Stanford Research Systems*. A faixa da frequência de trabalho vai de 1 μ Hz a 30,2 MHz, com resolução de 1 μ Hz, amplitude do sinal de 0,1 a 10 Vpp. O gerador de sinal conta também com interface GPIB e RS-232 [56].

Na **Figura 24** pode-se visualizar a montagem final do equipamento de espectroscopia de ressonância de ultrassom.

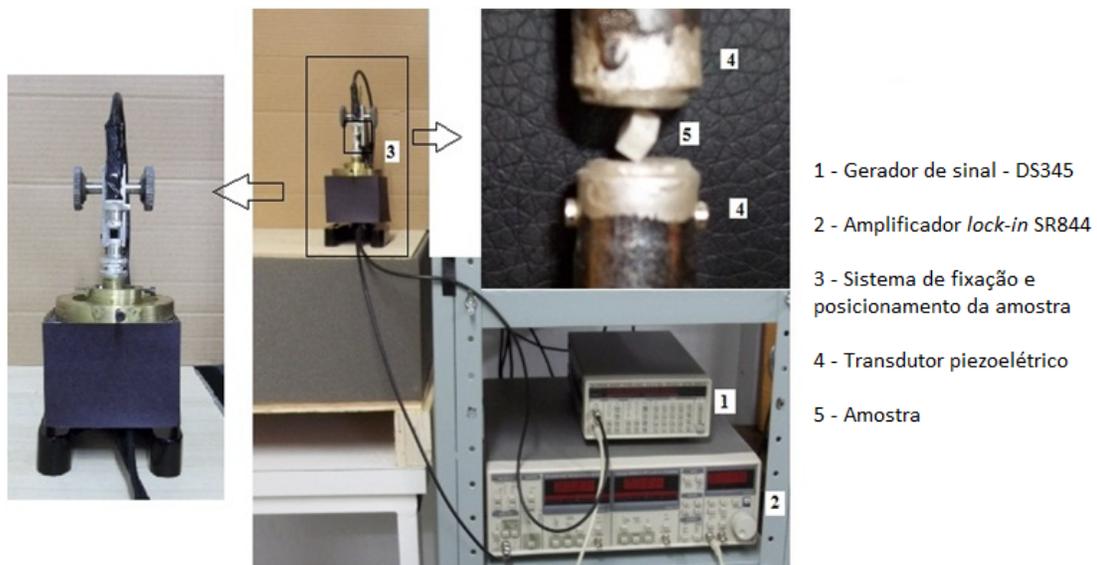


Figura 24: Sistema de espectroscopia de ressonância por ultrassom montado no Laboratório de Física.

3.2. Obtenção das amostras

3.2.1 Amostra de alumina (Al_2O_3)

A primeira amostra utilizada neste trabalho para testar o sistema de RUS foi preparada com alumina fornecida pela Alcoa (A-1000SG) e foi confeccionada através da técnica de colagem de barbotina [57].

Após a conformação, a amostra foi submetida a um tratamento térmico a 1000 °C conhecido como pré-sinterização (são necessárias 6 horas para chegar a essa temperatura e, então, a amostra permanece nesta temperatura por mais 2 horas). Nesta etapa ocorre a formação de pescoço entre as partículas, que garante uma pequena resistência mecânica e possibilita o manuseio da amostra e algum acabamento superficial. Após, a amostra passou por um novo tratamento térmico, conhecido como sinterização, a 1600 °C. A amostra foi colocada sobre uma superfície refratária coberta com uma fina camada de pó de alumina A-1 (Alcoa) e a rampa de aquecimento utilizada foi de 1 °C/min, permanecendo em 1600 °C por 2 horas.

3.2.2 Amostra de níquel (Ni)

O sistema de espectroscopia de ressonância por ultrassom foi testado também com uma amostra de níquel. A amostra possui formato cilíndrico e alta pureza (99,995%). A amostra foi utilizada como recebida do fornecedor (Kurt J. Lesker Company, Estados Unidos).

3.2.3 Amostra de tungstato de zircônio (ZrW_2O_8)

A amostra de tungstato de zircônio foi processada em altas pressões usando câmaras do tipo toroidal de grande volume, em uma prensa de 1000 tonf, no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados (LAPMA) da UFRGS⁸. A matéria prima (em forma de pó) de tungstato de zircônio utilizado neste trabalho foi fornecida pela empresa Wah Chang (Albany, Estados Unidos).

O processamento da amostra de ZrW_2O_8 foi feito a pressão de 7,7 GPa por 2 horas e o processamento foi realizado a temperatura ambiente. Na **Figura 25.a** pode-se visualizar uma foto da prensa hidráulica utilizada no processamento da amostra de tungstato de zircônio e, ao lado, na **Figura 25.b**, a câmara toroidal e a gaxeta cerâmica, que contém em seu centro um contêiner de chumbo, dentro do qual está o pó de ZrW_2O_8 .

⁸ No processamento da amostra em alta pressão, contamos com o auxílio de Camila Araújo de Figueirêdo, aluna de doutorado do PGCIMAT/UFRGS.



Figura 25: Em **a**, fotografia da prensa de 1000 tonf, em **b**, câmara toroidal e gaxeta cerâmica com contêiner de chumbo antes do processamento; em **c**, imagem do sistema durante o processamento (7,7 GPa por 2 horas) e em **d**, câmara toroidal com a gaxeta já deformada, após o processamento em altas pressões.

Na **Figura 26** pode-se observar a amostra após o processamento em altas pressões.



Figura 26: Amostra de ZrW_2O_8 processada a 7,7 GPa por 2 horas após ser retirada de dentro do container de chumbo.

Conhecer com precisão a pressão em que a amostra foi preparada é fundamental. Contudo o formato das câmaras do tipo toroidal é relativamente complexo. Então, para obter a pressão a que a amostra está sendo submetida são realizadas calibrações de pressão. Nestas calibrações são utilizados materiais que sofrem transições de fases em altas pressões, alterando bruscamente o valor da sua resistividade elétrica. Os materiais de referência utilizados na

calibração da pressão foram o bismuto (Bi) e o itérbio (Yt). Os valores das pressões de transformação de fase sólido-sólido do Bi e do Yt a temperatura ambiente são mostrados na **Tabela 3**. Os materiais de referência da calibração de pressão são conhecidos usualmente como calibrantes.

Tabela 3: Valores de pressão em que ocorrem as transformações de fase dos materiais de referência utilizados para a calibração da pressão a temperatura ambiente [58].

Composto	Pressão (GPa)
Bismuto I – II	2,50
Bismuto II – III	2,67
Itérbio	4,0
Bismuto V – VII	7,7

No processo de calibração da pressão, uma corrente elétrica constante passa pelos calibrantes e a diferença de potencial no material calibrante (a qual varia proporcionalmente com a resistência do sistema) é medida. Os calibrantes são posicionados de maneira que toda a corrente elétrica passe apenas por eles. Um circuito em série é montado com finas e estreitas lâminas de calibrante e cobre sobre papel cartolina, que tem como objetivo fazer o isolamento elétrico. Um esquema da montagem pode ser observado na **Figura 27**.

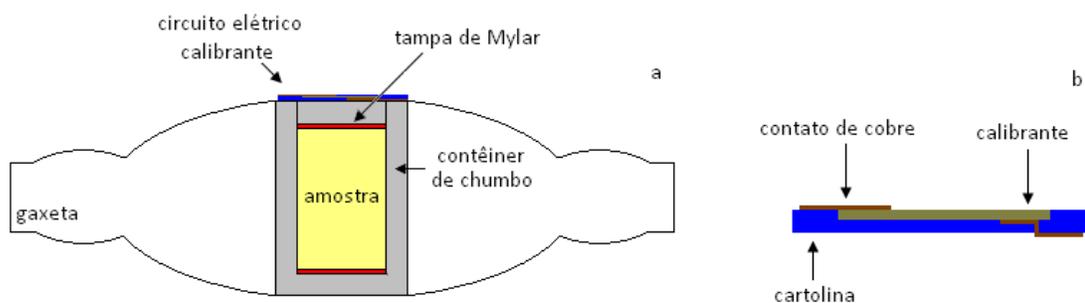


Figura 27: Em **a**, montagem para calibração de pressão dentro da gaxeta e em **b**, esquema ampliado da montagem do circuito elétrico utilizado para a calibração da pressão.

Os sinais correspondentes à diferença de potencial e à força aplicada pela prensa são enviados para um computador, que expressa estas informações através de um gráfico, como mostrado na **Figura 28.a**. Após a determinação das forças onde ocorrem as variações bruscas na diferença de potencial dos calibrantes (valor medido de cada transição), é possível traçar uma curva que relaciona a pressão sobre a amostra com a força aplicada na prensa, tal como mostrado na **Figura 28.b**. A calibração de pressão é extremamente dependente da configuração utilizada no experimento e é reprodutível com uma incerteza de $\pm 0,5$ GPa para pressões próximas a 6,0 GPa se as condições de processamento forem mantidas [58, 59].

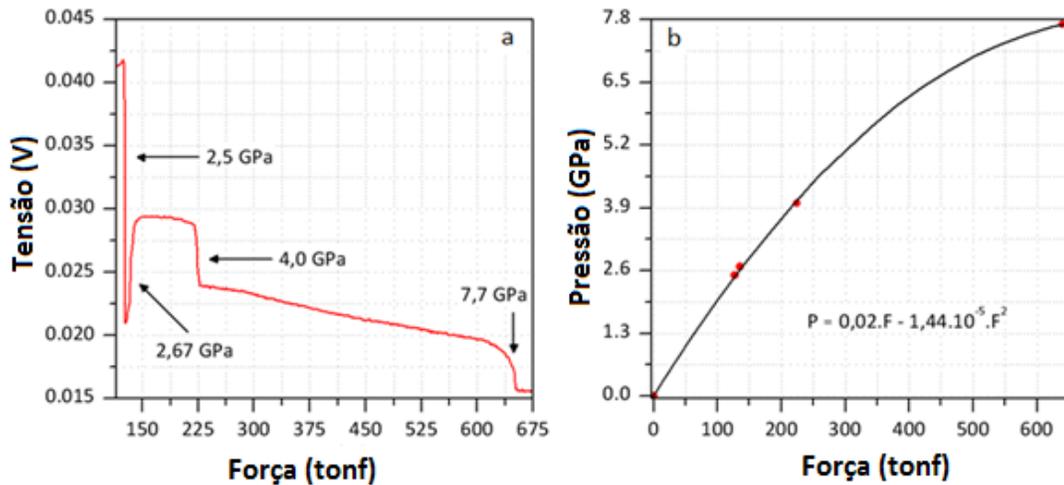


Figura 28: Gráfico **a** da queda de potencial no material calibrante versus força aplicada na prensa, e **b** pressão na amostra versus força aplicada pela prensa.

3.3. Preparação das amostras

Para realizar as medidas de espectroscopia de ressonância por ultrassom (RUS), o formato escolhido para a amostra foi o de um paralelepípedo, com exceção da amostra cilíndrica de níquel. Portanto, foi necessário cortar e polir as amostras. O corte foi realizado em uma cortadeira de precisão IsoMet 1000 (Buehler, Estados Unidos) e foi feito com um disco diamantado. Para o polimento foi confeccionado um dispositivo para prender a amostra e garantir assim o paralelismo entre as faces opostas. Placas de vidro foram fixadas a uma base com uma cola ativada termicamente (*Crystalbond*[®]). Um esquema do sistema montado pode ser visto na **Figura 29**.



Figura 29: Esquema do dispositivo para polimento de amostras, com uma base e lâminas de vidro coladas a base com cola térmica *Crystalbond*[®]. Adaptado da referência [60].

A **Figura 30.a** exhibe a amostra após o corte com a serra diamantada e a **Figura 30.b** a amostra após o polimento.

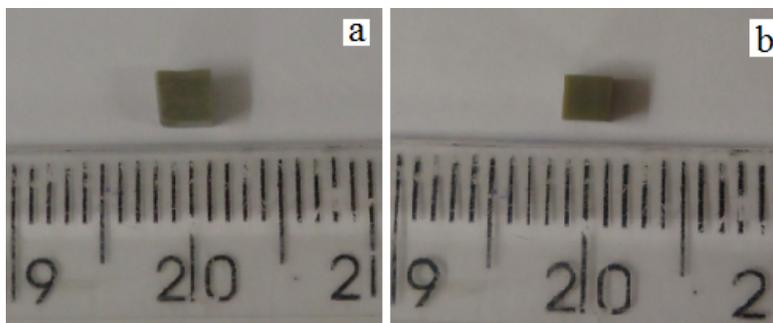


Figura 30: Em **a**, a amostra após o corte, com algumas imperfeições. Em **b**, a amostra após o polimento, com todas as faces planas e paralelas.

3.4. Programas de controle, aquisição e análise de dados

A chave para o uso da técnica de RUS é a habilidade dos computadores modernos em fazer cálculos rapidamente. Por exemplo, uma análise de RUS necessitava de aproximadamente 2 horas de iteração no primeiro computador da IBM, 10 segundos no primeiro Cray e 0,8 segundos em um notebook com processador de 2 GHz [60].

O programa utilizado para automatizar as medidas de RUS foi desenvolvido em LabView⁹ por Jon Bettes¹⁰ (*University of Malta*). Os programas em LabVIEW são chamados de instrumentos virtuais, IVs. São compostos pelo painel frontal, que nada mais é do que a interface software - usuário, e pelo diagrama de blocos, que contem o código gráfico do programa [61, 62].

O LabView é um software de programação gráfica. Na **Figura 31** pode-se visualizar uma parte da programação. Essa janela de programação é conhecida como diagrama de blocos.

Foram necessárias algumas alterações no programa para adequá-lo ao sistema desenvolvido neste trabalho. A principal alteração feita se refere à comunicação entre as placas GPIB-USB-HS e o software LabView. Durante a execução do programa, o software conseguia apenas se comunicar individualmente com os equipamentos, ou seja, um equipamento por vez. A hipótese levantada para responder essa questão é que, provavelmente Jon Bettes programou tendo apenas um *hub* GPIB e dessa forma teria apenas um endereço para as placas GPIB no programa em LabView, diferenciando apenas os endereços para os equipamentos. Já no sistema utilizado neste trabalho existem duas placas GPIB distintas, portanto, são necessários dois endereços diferentes, um para cada placa GPIB e mais os endereços para cada equipamento. Na **Figura 32** pode-se visualizar o local em que o endereço precisou ser alterado.

⁹ LabVIEW (*Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench*) é uma linguagem de programação gráfica originária da National Instruments, usado para desenvolver sistemas de medição e controle usando ícones gráficos ligados como em um fluxograma [61, 62].

¹⁰ Disponibilizado através de contato pessoal.

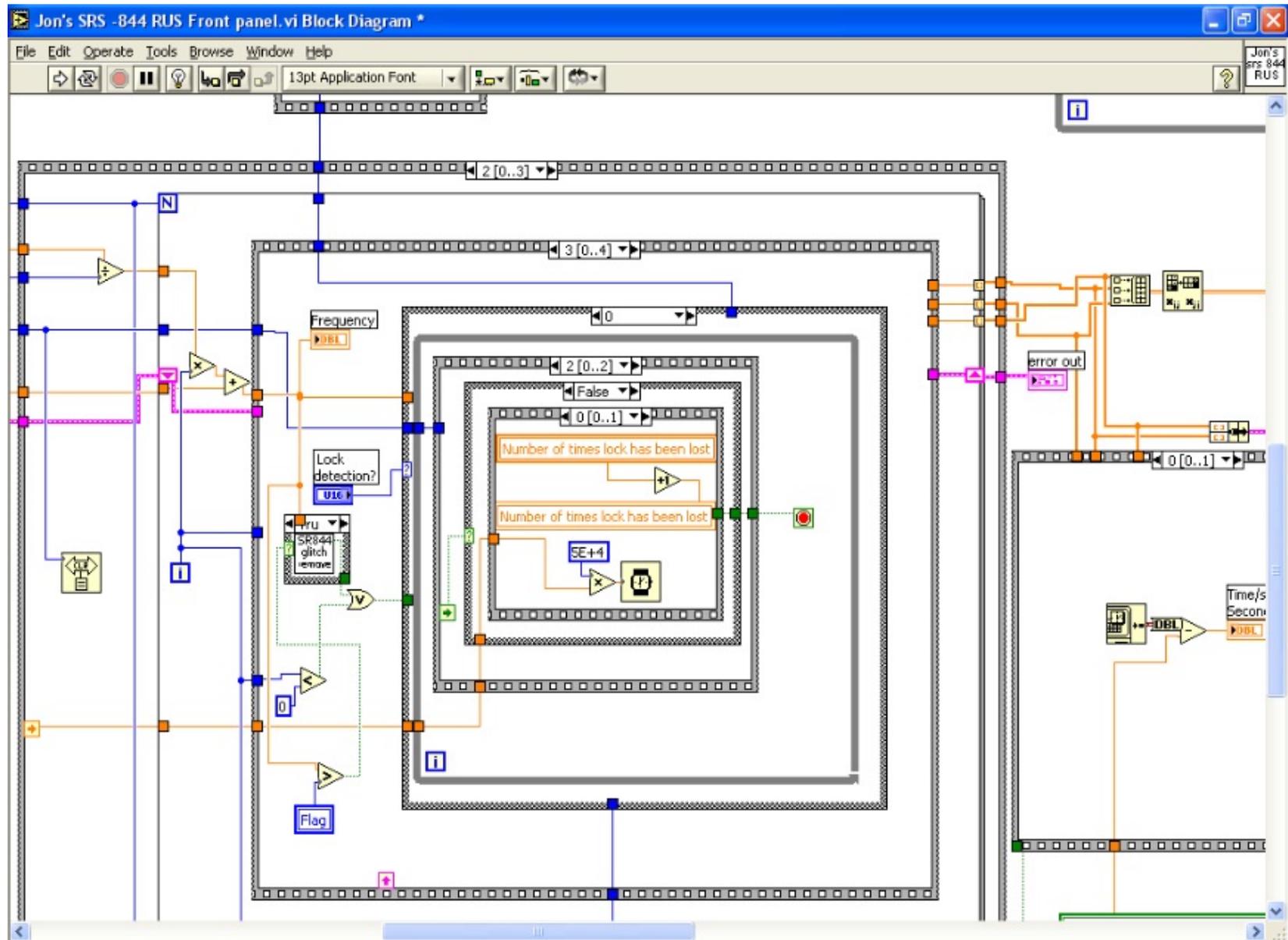


Figura 31: Painel de blocos RUS - LabView.

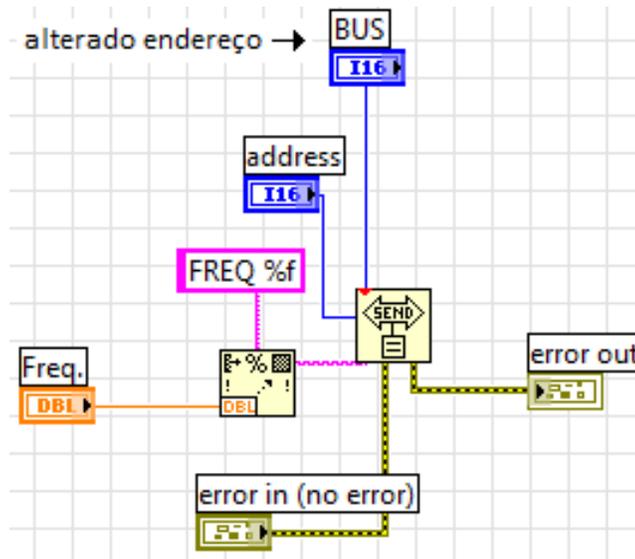


Figura 32: Adequação no software LabView. Alteração no endereço da placa GPIB (BUS).

Na **Figura 33** encontra-se a interface (painel frontal) através da qual é possível:

- Ajustar o endereço dos equipamentos (SR844 e DS345);
- Configurar o intervalo de frequência que se deseja varrer;
- O número de pontos no intervalo de frequência escolhido;
- A amplitude do sinal enviado pelo DS345;
- A constante de tempo do amplificador *lock-in* SR844;
- Alguns indicadores de processo como o tempo decorrido mostrado após o término do ensaio e a temperatura ambiente no momento do ensaio (indicada pelo usuário);
- Conta ainda com uma opção de salvar ou não o arquivo de saída. Caso se deseje salvar o arquivo, é possível também acrescentar algum comentário.

O programa de controle e aquisição de dados gera um arquivo de saída com a frequência e a amplitude do sinal medida no amplificador *lock-in*. A partir destes resultados é construído um gráfico como no exemplo da **Figura 34**.

Para determinar as frequências de ressonância da amostra foi utilizado o software XRDA, como na **Figura 35**, através do ajuste de um perfil Lorentziano.

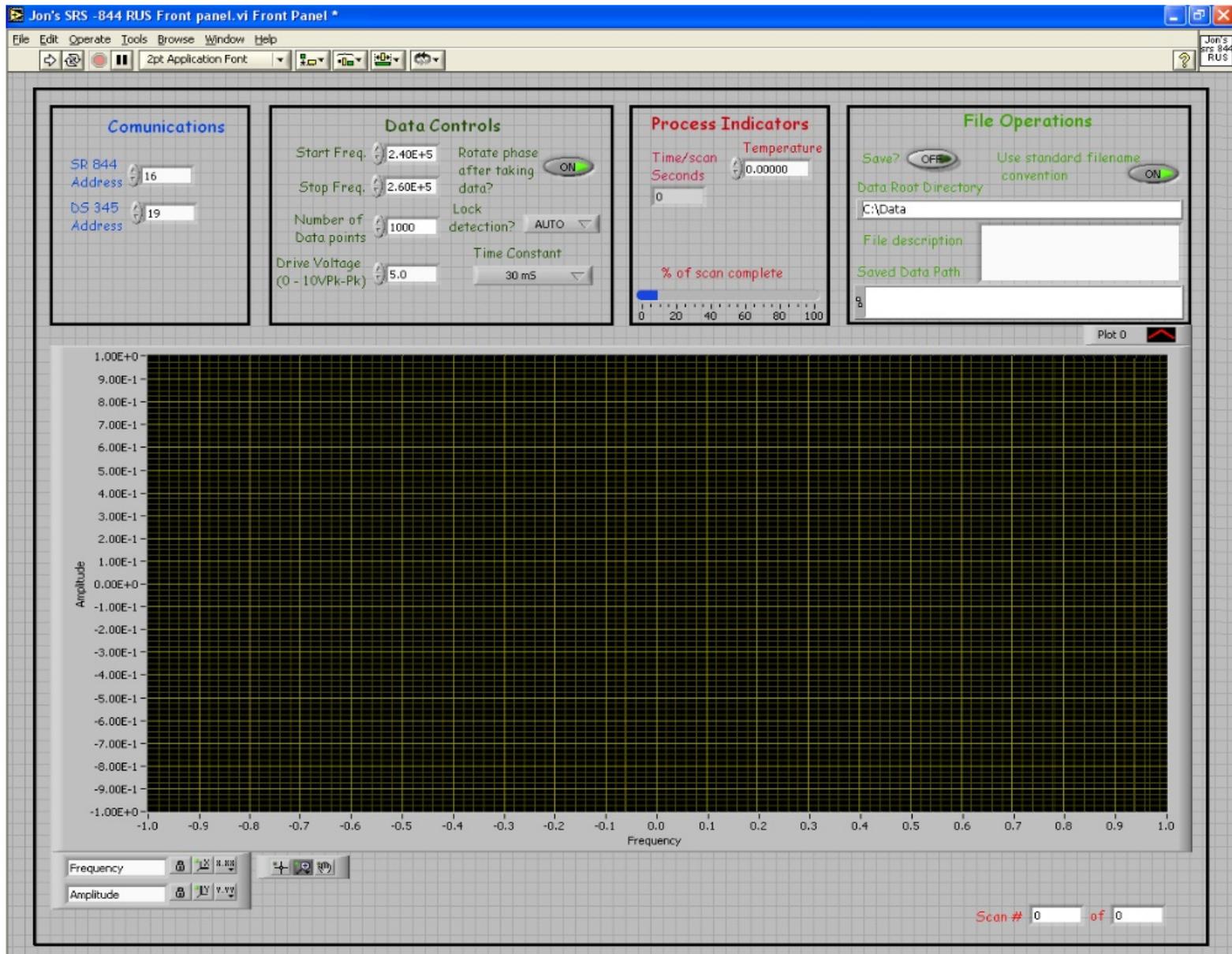


Figura 33: Painel frontal RUS - LabView.

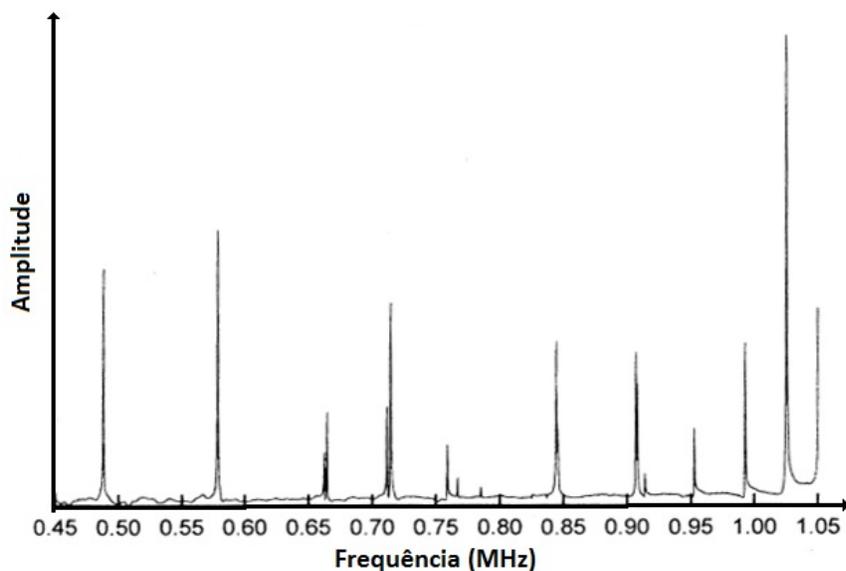


Figura 34: Espectro de ressonância de um aço AISI 5120 [42].

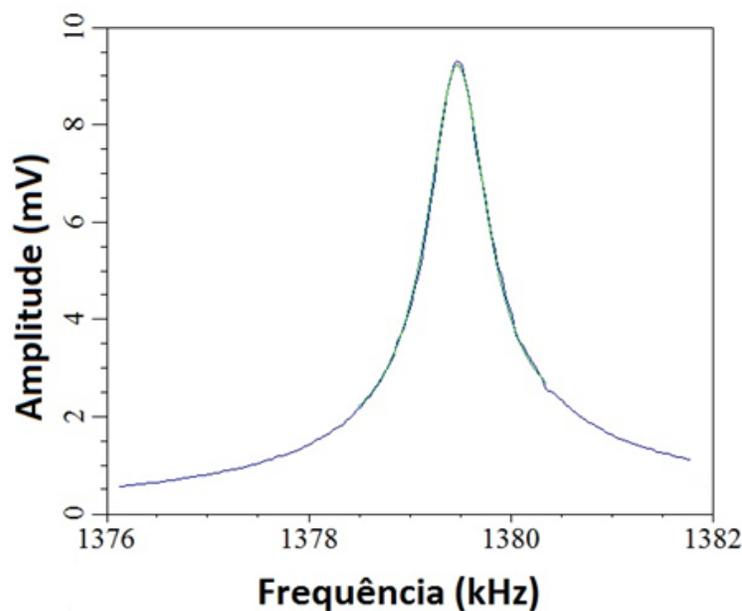


Figura 35: Determinação da frequência de ressonância da amostra através do software XRDA. No exemplo o valor encontrado foi de 1379,48 (4) kHz.

O programa para análise dos dados obtidos através da técnica de RUS de Albert Migliori (National High Magnetic Field Laboratory - Florida State University - Los Alamos National Laboratory - University of Florida) encontra-se disponível no site da *Magnet Lab*¹¹. Existem, no entanto algumas limitações, como por exemplo, a classe de simetria deve ser: isotrópica, cúbica, hexagonal, tetragonal ou ortorrômbica.

¹¹ <http://www.magnet.fsu.edu/inhousereseach/rus/index.html>

Tendo os valores das frequências de ressonância da amostra obtidos através do software XRDA (como na **Figura 35**), o passo seguinte é a análise através do programa disponibilizado por Albert Migliori. Este programa conta com um arquivo executável, um arquivo de entrada e outro de saída.

O exemplo a seguir foi retirado da referência [42].

3.4.1 Arquivo de entrada

Esse é o arquivo de entrada com os dados de um aço AISI 5120.

5120 Steel							
2	3	10	0	0.16720	1.00	1	(a) (b) (c) (d) (e) (f) (g)
2.74346	0.82139						(h)
0.3045	0.2665	0.2645					(i)
0.488260	0.	1.0					(j) (k) (l)
0.578550	0.	1.0					
0.662500	0.	1.0					
0.664360	0.	1.0					
0.711500	0.	1.0					
0.714380	0.	1.0					
0.758640	0.	1.0					
0.766650	0.	1.0					
0.785160	0.	1.0					
0.825220	0.	1.0					
0.836490	0.	1.0					
0.844280	0.	1.0					
0.845020	0.	1.0					
0.862400	0.	1.0					
0.906710	0.	1.0					
0.908130	0.	1.0					
0.913660	0.	1.0					
0.952560	0.	1.0					

(a) – Número de constantes elásticas independentes – (2, 3, 5, 6 ou 9);

(b) – Ajuste das dimensões da amostra (0: não, 1,2 ou 3: ajuste de 1, 2 ou 3 dimensões da amostra);

(c) – Grau do polinômio usado nas funções base para expansão do vetor deslocamento (veja seção **2.3.2.1 Minimização de Lagrange**);

(d) – É um número de controle. Se for 0, o programa é executado e, através de um método iterativo, ajusta os valores das constantes elásticas que levam a frequências que se ajustem àquelas encontradas experimentalmente. Se for qualquer número inteiro N positivo, ele simplesmente calcula as primeiras ressonâncias N, com base nas dimensões, massa e na estimativa inicial para as constantes elásticas;

(e) – A massa da amostra em gramas;

(f) – um parâmetro de convergência ajustável, normalmente 1.00;

- (g) – Um parâmetro de controle que oculta à saída dos dados;
- (h) – Estimativas iniciais para as constantes elásticas em 10^{12} dyn/cm²;
- Para 2 módulos elásticos (isotrópico): c_{11} e c_{44} ;
 - Para 3 módulos elásticos (cúbica): c_{11} , c_{12} e c_{44} ;
 - Para 5 módulos elásticos (hexagonal): c_{33} , c_{23} , c_{12} , c_{44} e c_{66} ;
 - Para 6 módulos elásticos (tetragonal): c_{11} , c_{33} , c_{23} , c_{12} , c_{44} e c_{66} ;
 - Para 9 módulos elásticos (ortorrômbica): c_{11} , c_{22} , c_{33} , c_{23} , c_{13} , c_{12} , c_{44} , c_{55} e c_{66} .
- (i) – Dimensões da amostra em centímetros;
- (j) – Frequências de ressonância medidas (MHZ);
- (k) – Frequências que serão calculadas, para comparação com as medidas experimentalmente;
- (l) – Peso no ajuste.

3.4.2 Arquivo de saída

Ao término da execução um arquivo de saída é gerado, como o exemplo abaixo.

```

5120 Stell
free moduli are c11, c44
free dimensions are d1, d2, d3
using 10 order polynomials mass= 0.1672 gm rho= 7.790 gm/cc
n      fex      fr      %err wt      k      l      df/d (moduli)
1  0.488260  0.486713  -0.32  0.      4      1      0.00  1.00
2  0.578550  0.576759  -0.31  0.      4      2      0.00  1.00
3  0.662500  0.662615   0.02  1.      6      1      0.09  0.91
4  0.664360  0.664738   0.06  1.      7      1      0.09  0.91
5  0.711500  0.711005  -0.07  1.      3      1      0.01  0.99
6  0.714380  0.713709  -0.09  1.      2      2      0.01  0.99
7  0.758640  0.757720  -0.12  1.      8      2      0.01  0.99
8  0.766650  0.767130   0.06  1.      1      1      0.04  0.96
9  0.785160  0.785781   0.08  1.      5      1      0.02  0.98
10 0.825220  0.825620   0.05  1.      5      2      0.01  0.99
11 0.836490  0.836681   0.02  1.      6      2      0.31  0.69
12 0.844280  0.844449   0.02  1.      7      2      0.30  0.70
13 0.845020  0.844597  -0.05  1.      8      3      0.16  0.84
14 0.862499  0.863477   0.12  1.      5      3      0.00  1.00
15 0.906710  0.906592  -0.01  1.      1      2      0.34  0.66
16 0.908130  0.907877  -0.03  1.      2      3      0.16  0.84
17 0.913660  0.913469  -0.02  1.      3      2      0.16  0.84
18 0.952560  0.952217  -0.04  1.      8      4      0.01  0.99

      c11      c22      c33      c23      c13      c12      c44      c55      c66
2.7610  2.7610  2.7610  1.1208  1.1208  1.1208  0.8201  0.8201  0.8201
      d1      d2      d3
0.30401  0.26670  0.26473
loop# 7 rms error= 0.0643 %, changed by 0.000001

```

Para a estimativa da incerteza nas medidas de RUS foram utilizadas 5 medidas, realizadas na amostra de alumina. A partir do gráfico construído com o arquivo de saída do software LabView as frequências de ressonância foram determinadas através do software XRDA¹², como na **Figura 35**. Para cada frequência de ressonância, portanto, foram encontrados 5 valores distintos, e a partir deles a média e o desvio padrão foram calculados. O passo seguinte foi gerar aleatoriamente (utilizando um gerador de números aleatórios com distribuição Gaussiana, com média e desvio padrão iguais aos obtidos experimentalmente) dez valores de frequência de ressonância, que foram utilizados para determinar c_{11} e c_{12} através do software de análise (desenvolvido por Albert Migliori). Com os 10 valores de c_{11} e c_{12} foram então calculados a média e o desvio padrão, sendo este considerado como a incerteza na determinação das constantes elásticas.

¹² XRDA é um software de análise, e é a sigla para X-ray diffraction analysis.

Capítulo 4 – Resultados e Discussões

4.1. Teste RUS

Para testar o equipamento de RUS foram utilizadas duas amostras policristalinas, uma de alumina e outra de níquel. Esses materiais foram escolhidos pela sua disponibilidade e por possuírem constantes elásticas bem conhecidas [62 - 65].

4.1.1 Teste com alumina

Após o corte e o polimento a amostra de alumina apresentou o formato de um paralelepípedo com dimensões de 0,2456 x 0,2412 x 0,2079 centímetros. A amostra foi então ensaiada e o espectro de ressonância obtido se encontra representado na **Figura 36**.

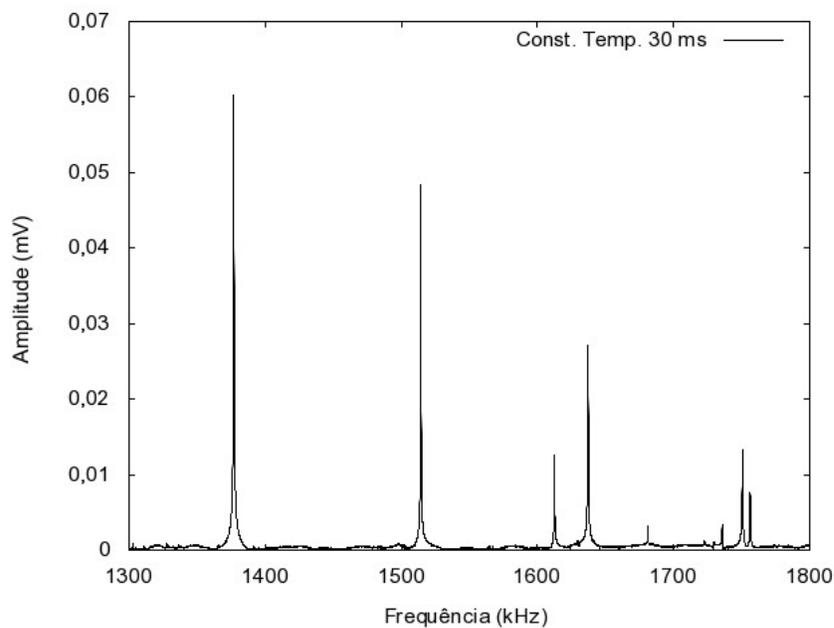


Figura 36: Espectro de ressonâncias para a amostra de alumina policristalina.

A partir do gráfico (**Figura 36**) as frequências de ressonância foram determinadas (através do software XRDA) e, juntamente com as dimensões e a massa da amostra, as constantes elásticas da alumina policristalina foram determinadas a partir do programa de Albert Migliori, conforme os arquivos de entrada e saída representados a seguir.

ARQUIVO DE ENTRADA:

```
Alumina Isotropic
2 0 14 0 0.04809 1.00 1
4.6 1.6
0.2456 0.2412 0.2079
0. 0. 0.
1.37864 0. 1.00
1.51484 0. 1.00
1.61311 0. 1.00
```

```

1.63494 0. 1.00
1.68206 0. 1.00
1.73620 0. 1.00
1.75216 0. 1.00
1.75670 0. 1.00

```

ARQUIVO DE SAÍDA

```

Alumina Isotropic
free moduli are c11, c44
using 14 order polynomials  mass= 0.0481 gm rho= 3.905 gm/cc

```

```

n   fex      fr   %err wt  k  i  df/d (moduli)
1  0.000000  1.119795  0.00  0.00  4  1  0.00  1.00
2  1.378640  1.373166 -0.40  1.00  4  2  0.00  1.00
3  1.514840  1.520011  0.34  1.00  6  2  0.07  0.93
4  1.613110  1.615238  0.13  1.00  3  2  0.02  0.98
5  1.634940  1.637362  0.15  1.00  7  2  0.16  0.84
6  1.682060  1.676962 -0.30  1.00  1  2  0.14  0.86
7  1.736200  1.740315  0.24  1.00  2  2  0.02  0.98
8  1.752160  1.751897 -0.02  1.00  6  3  0.51  0.49
9  1.756700  1.754098 -0.15  1.00  8  2  0.01  0.99

```

Bulk Modulus= 2.4463

```

c11  c22  c33  c23  c13  c12  c44  c55  c66
4.52366 4.52366 4.52366 1.40758 1.40758 1.40758 1.55804 1.55804 1.55804
d1   d2   d3
0.24560 0.24120 0.20790
loop# 3 rms error= 0.2459 %, changed by -.0001729 %

```

Os resultados obtidos foram $c_{11} = 452,4$ (5) GPa e $c_{12} = 140,8$ (5) GPa. Para uma melhor comparação com os resultados da literatura é necessário levar em conta o efeito da porosidade sobre as constantes elásticas. Em alguns casos, como cerâmicas utilizadas como isoladores térmicos, filtros, ou suportes de catalisador, um elevado grau de porosidade é essencial para a função que exercem. É razoável esperar que as propriedades mecânicas, como módulos elásticos, resistência e tenacidade diminuam com o aumento da porosidade. Esse efeito é normalmente discutido em termos da relação entre a fração volumétrica de poros P e o módulo elástico correspondente. Existem várias relações entre a porosidade e os módulos elásticos [12]. Em particular, Mackenzie derivou as seguintes expressões para o módulo volumétrico e o módulo de cisalhamento em termos da porosidade, sendo B_0 e μ_0 os valores para porosidade nula¹³ [12].

$$\frac{1}{B} = \frac{1}{B_0(1-P)} + \frac{3P}{4\mu_0} + O(P^3) \quad (27)$$

¹³ $B_0 = 256(6)$ GPa e $\mu_0 = 158(6)$ GPa [63].

$$\mu = \mu_0 \left[1 - \frac{5(3B_0 + 4\mu_0)}{9B_0 + 8\mu_0} P \right] + O(P^2) \quad (28)$$

Os valores de c_{11} e c_{12} em função da porosidade, para uma amostra de alumina policristalina [63], encontram-se na **Tabela 4**.

Os valores das constantes elásticas c_{11} e c_{12} em função da porosidade foram calculados de

$$c_{11} = B + \frac{4}{3}\mu \quad (29)$$

$$c_{12} = B - \frac{2}{3}\mu \quad (30)$$

Tabela 4: Resultados da literatura para as constantes elásticas c_{11} e c_{12} de amostras policristalinas de alumina em função da porosidade [63].

ρ (g/cm ³)	Porosidade ¹⁴	c_{11} (GPa)	c_{12} (GPa)
3,94	0,011	478,6	162,9
3,90	0,020	447,7	138,3
3,82	0,041	426,8	139,2
3,71	0,068	378,6	114,4

As **Figura 37** e **Figura 38** apresentam curvas teóricas que relacionam as constantes elásticas c_{11} e c_{12} com a porosidade obtida através das Equações (29) e (30), juntamente com os pontos experimentais encontrados na literatura [63].

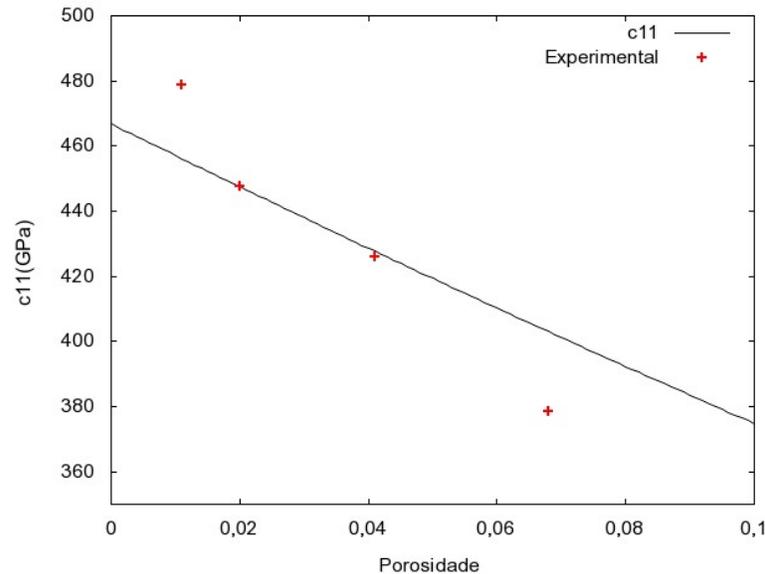


Figura 37: c_{11} em função da porosidade para a alumina policristalina. A linha representa a Equação (29) e os símbolos (+) os dados da literatura [63].

¹⁴ A porosidade é definida por: $P = 1 - \frac{\rho_e}{\rho_t}$, onde ρ_e representa a densidade experimental e ρ_t a densidade teórica (3,9862 g/cm³ calculada a partir do JCPDS-ICDD 43-1484 para a safira).

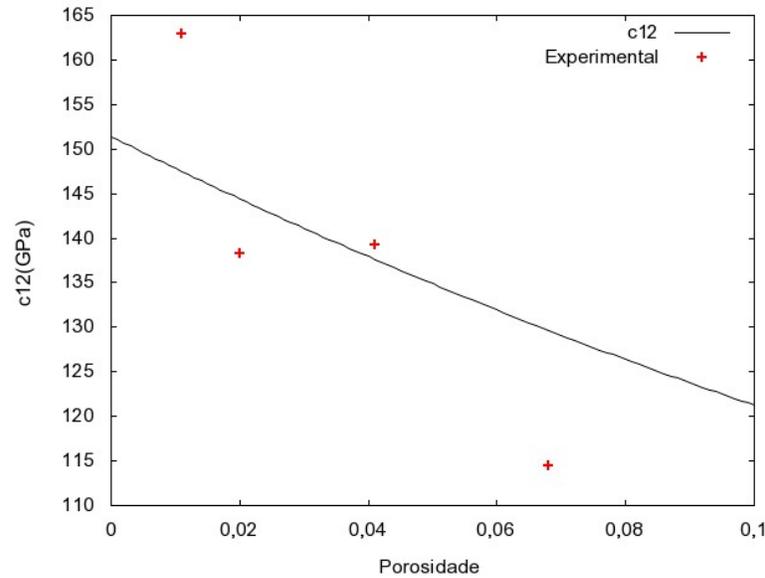


Figura 38: C_{12} em função da porosidade para a alumina policristalina. A linha representa a Equação (30) e os símbolos (+) os dados da literatura [63].

Na **Tabela 5**, o resultado para a análise da amostra de alumina leva em consideração a porosidade da amostra (0,02).

Tabela 5: Comparação entre os valores obtidos neste trabalho e os valores esperados para as constantes elásticas da amostra de alumina policristalina.

Constante Elástica	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa) ¹⁵
Esperado ¹⁶	447(6)	144(6)	151(6)
Medido	452,4 (5)	140,8 (5)	155,8 (5)
Diferença (%)	1,1	- 2,1	2,6

4.1.2 Teste com níquel

Um novo teste foi realizado com uma amostra policristalina de níquel no formato de cilindro, com diâmetro de 0,3167 cm e altura de 0,2500 cm. O procedimento experimental adotado foi o mesmo e, na **Figura 39**, podemos visualizar o espectro de RUS resultante.

Os valores das constantes elásticas para o níquel policristalino foram obtidos através da aproximação de Hashin e Strikman (**ANEXO A**), partindo das constantes elásticas de um monocristal de níquel ($c_{11} = 261,0$ GPa, $c_{12} = 151,0$ GPa, $c_{44} = 132,0$ GPa) [64, 65]. Os resultados se encontram na **Tabela 6**.

¹⁵ Isotrópico, então: $C_{44} = \frac{c_{11} - c_{12}}{2}$

¹⁶ Valores calculados, a partir da relação de Mackenzie, com intervalo de confiança de 1σ para a estimativa da incerteza de c_{11} e c_{12} .

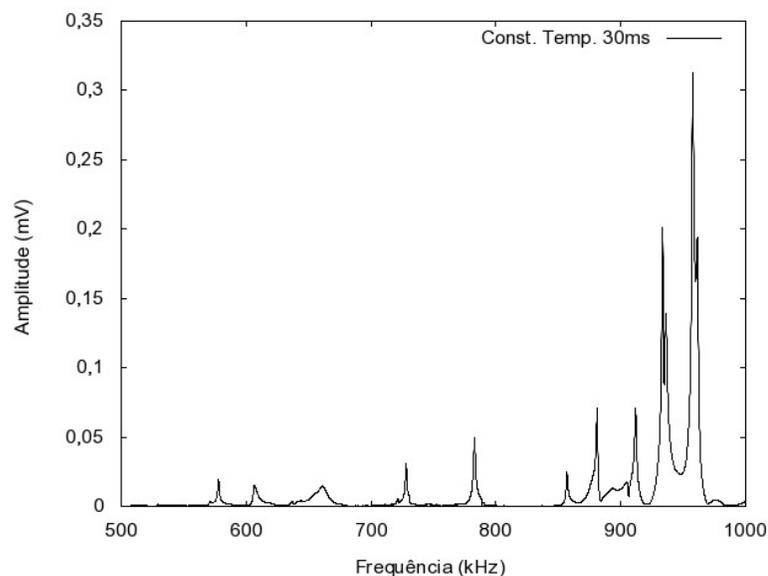


Figura 39: Espectro de ressonâncias para a amostra de níquel policristalino.

Tabela 6: Resultados da análise de RUS para a amostra policristalino de níquel.

Níquel	c_{11} (GPa)	c_{12} (GPa)	c_{44} (GPa)
Esperado	312,1	125,7	93,2
Medido	312,6 (5)	126,8 (5)	92,9 (5)
Diferença (%)	0,15	0,91	- 0,32

4.2. Tungstato de Zircônio

Como exemplo de aplicação a um problema de interesse, a técnica de espectroscopia de ressonância de ultrassom foi utilizada para acompanhar a evolução das propriedades elásticas do ZrW_2O_8 durante a relaxação estrutural precursora da recristalização [6, 7].

A amostra de tungstato de zircônio foi amorfizada em altas pressões (7,7 GPa) por duas horas e o processamento foi realizado à temperatura ambiente. No fluxograma da **Figura 40** pode-se visualizar as etapas a que a amostra de ZrW_2O_8 foi submetida.

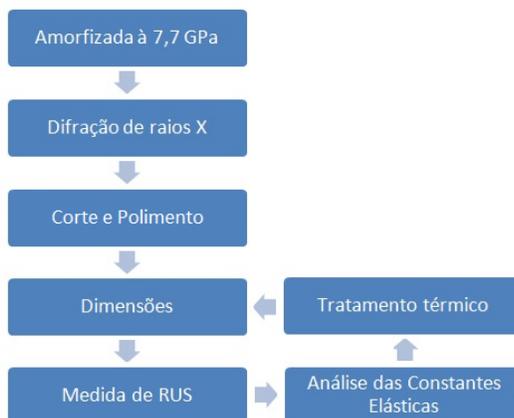


Figura 40: Roteiro experimental a que a amostra de tungstato de zircônio foi submetida.

Após o processamento, a amostra de tungstato de zircônio (**Figura 26**) foi caracterizada através de difração de raios X. O difratograma resultante, que pode ser visto na **Figura 41**, demonstra que a amostra sofreu completa amorfização a 7,7 GPa.

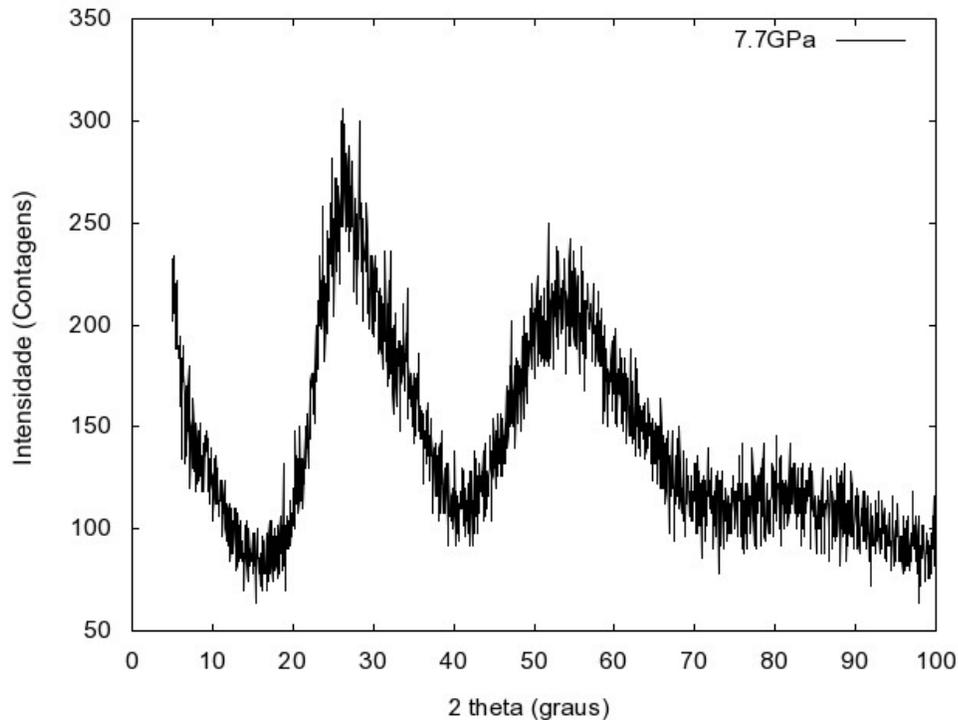


Figura 41: Difratograma da amostra de tungstato de zircônio após a amorfização em 7,7 GPa.

A amostra de tungstato de zircônio foi cortada e polida, exatamente da mesma maneira que a amostra de alumina. Foram cortados dois paralelepípedos da amostra de tungstato de zircônio. Após o polimento, suas dimensões foram medidas.

Amostra 1: Após o polimento a amostra ficou com as seguintes dimensões: 0,2026 x 0,2148 x 0,2149 centímetros. A primeira amostra foi medida à temperatura ambiente, e após análise das constantes elásticas, o primeiro tratamento térmico foi realizado. Os tratamentos térmicos foram realizados em um DSC Q2000 da *TA Instruments*, no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LMCER) da UCS. Para temperaturas de tratamento térmico superiores a 450 °C foi utilizado um analisador térmico simultâneo STA 449F3 da *Netzsch*, no Instituto de Materiais Cerâmicos – UCS em Bom Princípio.

As condições do tratamento térmico utilizados foram as seguintes:

- Rampa de aquecimento: 2 °C/min;
- Foi utilizado cadinho de alumínio;
- Atmosfera inerte, nitrogênio ultra-puro (99,999%) com fluxo de 50 ml/min;

- Isoterma de 5 minutos na temperatura máxima de cada tratamento térmico.

→ Temperaturas de tratamento térmico da Amostra 1: 25 (temperatura ambiente), 100, 200, 300, 400, 500, 600, 610, 620, 630 e 640 °C.

Amostra 2: Após o polimento a amostra ficou com as seguintes dimensões: 0,2321 x 0,2521 x 0,2149 centímetros. O procedimento para a Amostra 2 foi o mesmo realizado com a Amostra 1, mudando apenas as temperaturas dos tratamentos térmicos. Também foi realizada uma medida a temperatura ambiente.

→ Temperaturas de tratamento térmico da Amostra 2: 25 (temperatura ambiente), 50, 150, 250, 350, 450, 550 e 600 °C.

Após os tratamentos térmicos, as amostras foram submetidas ao ensaio de espectroscopia de ressonância por ultrassom, à temperatura ambiente. Os parâmetros utilizados foram mantidos constantes para todos os ensaios.

- Faixa de frequência: 0,4 a 1,2 MHz;
- Quantidade de pontos: 15000;
- Constante de tempo: 30 ms;
- V_{pp}^{17} : 10 volts.

Os resultados das análises após os diversos tratamentos térmicos são reportados na **Tabela 7**. Os espectros de ressonância obtidos após cada tratamento térmico se encontram representados no **ANEXO B**.

¹⁷ Tensão de pico a pico do sinal senoidal enviado pelo gerador de função (DS 345).

Tabela 7: Resultado das análises de RUS com ZrW_2O_8 .

Amostra	Temperatura ¹⁸ (°C)	Dimensões (cm)	Massa (g)	Densidade (g/cm ³)	c_{11} (GPa)	c_{12} (GPa)	Erro (RMS ¹⁹) %
Amostra 1	25	0,2026 (1) 0,2148 (1) 0,2149 (1)	0,06116 (1)	6,540 (5)	107,1 (5)	39,1 (5)	0,19
	100	0,2028 (1) 0,2149 (1) 0,2150 (1)	0,06116 (1)	6,527 (5)	107,9 (5)	39,9 (5)	0,21
	200	0,2163 (1) 0,2164 (1) 0,2029 (1)	0,06116 (1)	6,438 (5)	111,2 (5)	42,5 (5)	0,28
	300	0,2175 (1) 0,2173 (1) 0,2051 (1)	0,06116 (1)	6,309 (5)	114,0 (5)	45,8 (5)	0,14
	400	0,2187 (1) 0,2180 (1) 0,2057 (1)	0,06116 (1)	6,236 (5)	114,7 (5)	46,9 (5)	0,12
	500	0,2192 (1) 0,2187 (1) 0,2062 (1)	0,06115 (1)	6,187 (5)	115,0 (5)	47,0 (5)	0,16
	600	0,2213 (1) 0,2205 (1) 0,2079 (1)	0,06115 (1)	6,029 (5)	116,3 (8)	48,3 (5)	0,17
	610	0,2307 (1) 0,2305 (1) 0,2169 (1)	0,06115 (1)	5,302 (5)	116,5 (8)	48,5 (5)	0,13
	620	0,2314 (1) 0,2313 (1) 0,2177 (1)	0,06097 (1)	5,233 (5)	119,5 (8)	51,5 (5)	0,15
	630	0,2318 (1) 0,2319 (1) 0,2184 (1)	0,06093 (1)	5,190 (5)	119,7 (8)	51,7 (5)	0,14
	640	0,2319 (1) 0,2320 (1) 0,2185 (1)	0,06093 (1)	5,183 (5)	119,7 (8)	51,7 (5)	0,12

¹⁸ Máxima temperatura de tratamento térmico anterior à medida de RUS.

¹⁹ Erro RMS: é a diferença entre o valor medido e o valor calculado pelo programa. Para as amostras que atendem aos padrões desejados (faces da amostra perfeitamente paralelas entre si, e a densidade calculada (massa/volume) igual a calculada através de DRX, com uma diferença permitida de no máximo 2%) um bom ajuste deve ter um erros RMS de 0,1-0,2% . Mas, de forma geral, um bom ajuste pode ter um erro RMS de até 1% [42].

Amostra 2	25	0,2321 (1) 0,2521 (1) 0,2216 (1)	0,08493 (1)	6,549 (5)	107,1 (5)	39,1 (5)	0,12
	50	0,2322 (1) 0,2522 (1) 0,2218 (1)	0,08493 (1)	6,538 (5)	107,5 (5)	39,6 (5)	0,18
	150	0,2329 (1) 0,2531 (1) 0,2226 (1)	0,08493 (1)	6,472 (5)	109,5 (5)	41,6 (5)	0,12
	250	0,2334 (1) 0,2547 (1) 0,2237 (1)	0,08493 (1)	6,396 (5)	112,1 (5)	44,1 (5)	0,10
	350	0,2351 (1) 0,2559 (1) 0,2246 (1)	0,08493 (1)	6,285 (5)	114,1 (5)	46,1 (5)	0,14
	450	0,2359 (1) 0,2567 (1) 0,2253 (1)	0,08492 (1)	6,224 (5)	114,8 (5)	46,8 (5)	0,11
	550	0,2369 (1) 0,2578 (1) 0,2261 (1)	0,08492 (1)	6,149 (5)	116,0 (5)	48,1 (5)	0,21
	600	0,2386 (1) 0,2601 (1) 0,2280 (1)	0,08490 (1)	6,010 (5)	116,1 (8)	48,2 (5)	0,10

Nos gráficos abaixo pode-se acompanhar a evolução da densidade e das constantes elásticas independentes c_{11} e c_{12} , na medida em que as amostras foram submetidas a sucessivos tratamentos térmicos em temperaturas crescentes.

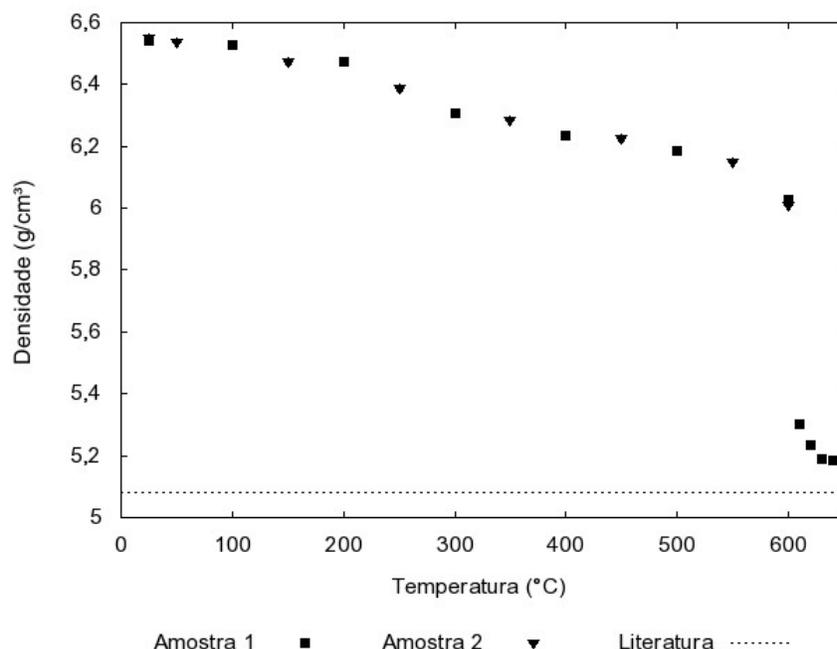


Figura 42: Densidade do ZrW_2O_8 amorfizado a 7,7 GPa (a temperatura ambiente), em função da máxima temperatura do tratamento térmico anterior à medida. O valor para a fase α - ZrW_2O_8 foi calculado a temperatura ambiente com base no parâmetro de rede (9,15549 Å) da referência [66]. O valor encontrado (5,183 g/cm³) é 2% superior ao valor teórico (5,080 g/cm³). A diferença pode ser causada possivelmente devido a uma pequena fração residual da fase amorfa na amostra.

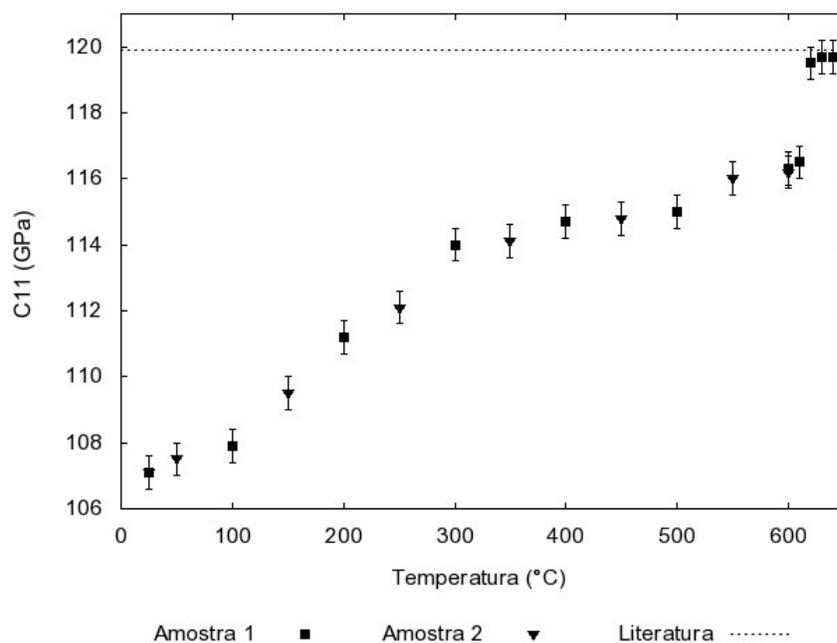


Figura 43: c_{11} do ZrW_2O_8 amorfizado a 7,7 GPa (a temperatura ambiente) em função da máxima temperatura do tratamento térmico anterior à medida. O valor para a fase α - ZrW_2O_8 foi obtido da referência [67].

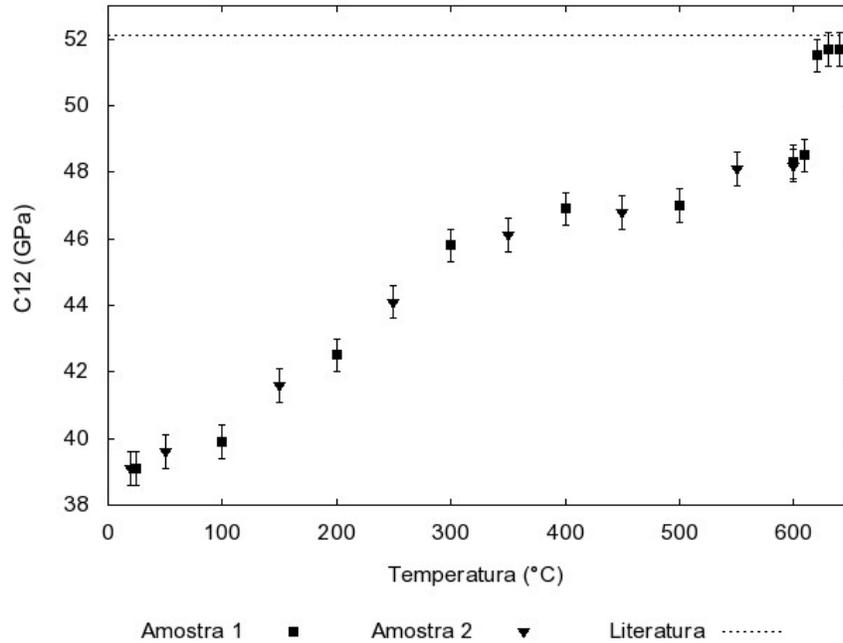


Figura 44: c_{12} do ZrW_2O_8 amorfizado a 7,7 GPa (a temperatura ambiente) em função da máxima temperatura do tratamento térmico anterior à medida. O valor para a fase α - ZrW_2O_8 foi obtido da referência [67].

A partir das relações mostradas no **ANEXO A** e de posse dos valores encontrados para c_{11} e c_{12} , é possível calcular facilmente qualquer módulo elástico de engenharia, como por exemplo, o módulo volumétrico, que se encontra representado na **Figura 45**.

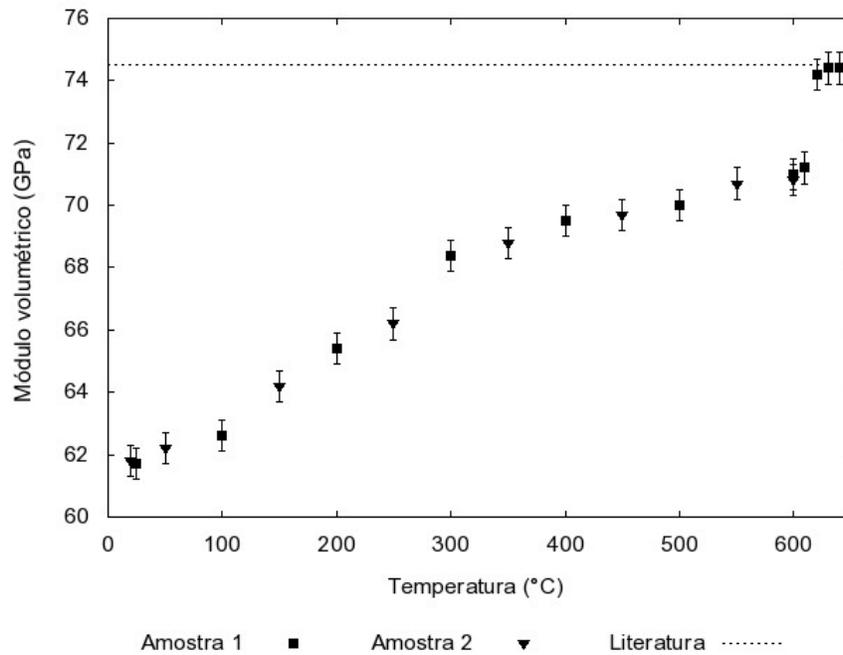


Figura 45: Módulo volumétrico do ZrW_2O_8 amorfizado a 7,7 GPa em função da máxima temperatura do tratamento térmico. O valor para a fase α - ZrW_2O_8 foi obtido da referência [67].

Analisando as **Figura 42**, **Figura 43**, **Figura 44** e **Figura 45**, pode-se notar que todas as propriedades sofrem uma grande alteração no comportamento acima de 600 °C. Isso se deve ao início da recristalização, que pode ser acompanhado nos difratogramas da **Figura 46**.

De acordo com o modelo de AIP proposto por Perottoni e Jornada [4] a quebra das ligações W-O formadas durante a amorfização induzida por altas pressões seria responsável pela mudança nas propriedades elásticas da fase α -ZrW₂O₈ na medida em que aumenta a temperatura de tratamento térmico. Ao aumentar a temperatura, as ligações W-O mais fracas romperiam gradualmente e, finalmente, um efeito dominó daria início à recristalização em torno de 600 °C.

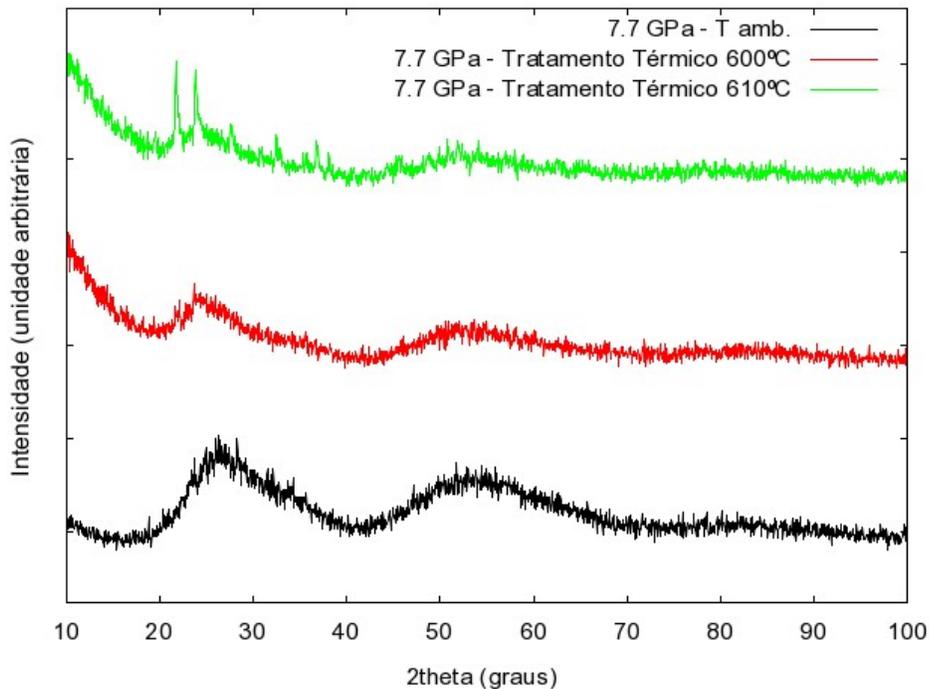


Figura 46: Difratogramas a temperatura ambiente do ZrW₂O₈. Em preto o difratograma da amostra original, após o processamento (amorfização); em vermelho, após o tratamento térmico a 600 °C e, em verde, após o tratamento térmico a 610 °C. O aparecimento de picos de Bragg confirma o início da recristalização acima de 600 °C.

Observando os gráficos da densidade, c_{11} e c_{12} em função da temperatura, pode-se notar que todos apresentam um comportamento semelhante. Isso fica mais claro se observarmos a **Figura 47**, que mostra o progresso da relaxação $P(T)$ da fase α -ZrW₂O₈, calculado através da Equação (31), a partir da variação das propriedades elásticas (c_{11} , c_{12}), em função da máxima temperatura de tratamento térmico.

$$P(T) = \frac{\text{Propriedade } T - \text{Propriedade } T_0}{\text{Propriedade } T_f - \text{Propriedade } T_0} \quad (31)$$

onde T representa a temperatura do tratamento térmico atual, T_0 a temperatura inicial e T_f é a temperatura final (antes de iniciar a recristalização).

Na **Figura 47** podemos observar que a evolução dos módulos elásticos c_{11} e c_{12} apresentam quatro comportamentos distintos; da temperatura ambiente (25 °C) até 100 °C há uma pequena variação no progresso da relaxação. A partir daí, até 300 °C, o aumento de c_{11} e c_{12} acontece de forma acelerada e a uma taxa constante. No entanto quando passamos de 300 °C a taxa de variação é novamente reduzida até 500 °C, e finalmente uma última alteração pode ser observado, até 600 °C, quando há novamente um grande crescimento de c_{11} e c_{12} , devido provavelmente à existência de energia suficiente para romper as ligações W - O mais fortes, até que finalmente em temperaturas superiores a 600 °C a recristalização se inicia.

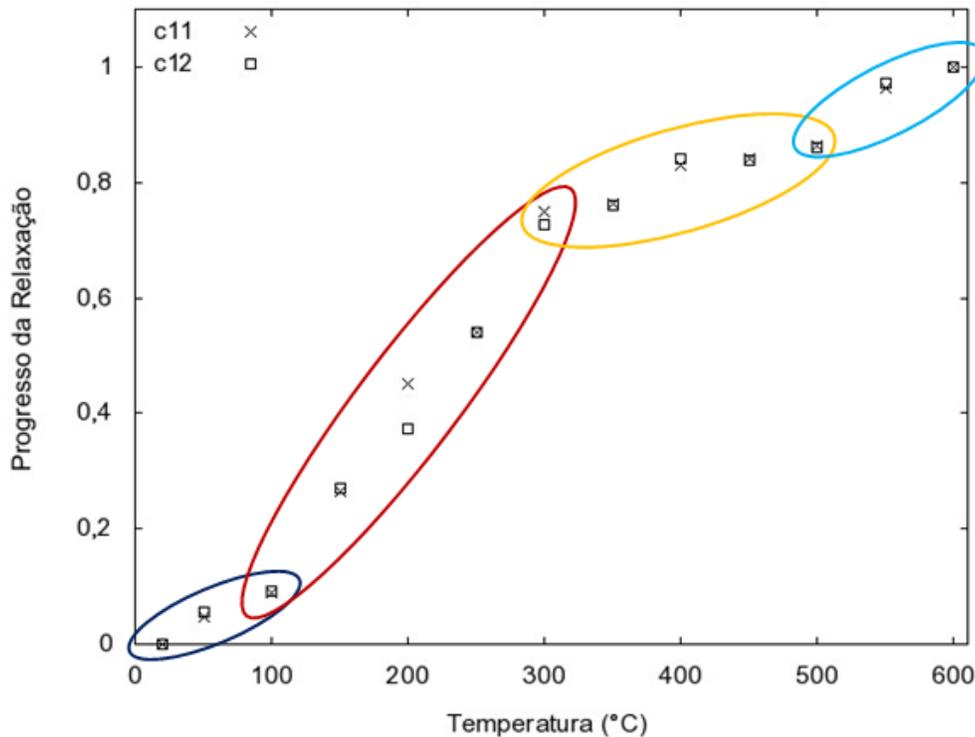


Figura 47: Progresso da relaxação estrutural da fase α -ZrW₂O₈ em função da máxima temperatura de tratamento térmico.

Um comportamento semelhante a este pode ser observado em medidas feitas por Catafesta *et al.* [6] durante o acompanhamento da evolução do coeficiente de expansão térmica linear de uma amostra inicialmente amorfa, em função da temperatura de tratamento térmico (as medidas foram feitas a temperatura ambiente), que pode ser visto na **Figura 48**. As medidas feitas por Catafesta *et al.* também sugerem, a existência de regiões com diferentes variações do coeficiente de expansão térmica da amostra. Isto, no entanto, deve ser confirmado por meio de novos resultados experimentais.

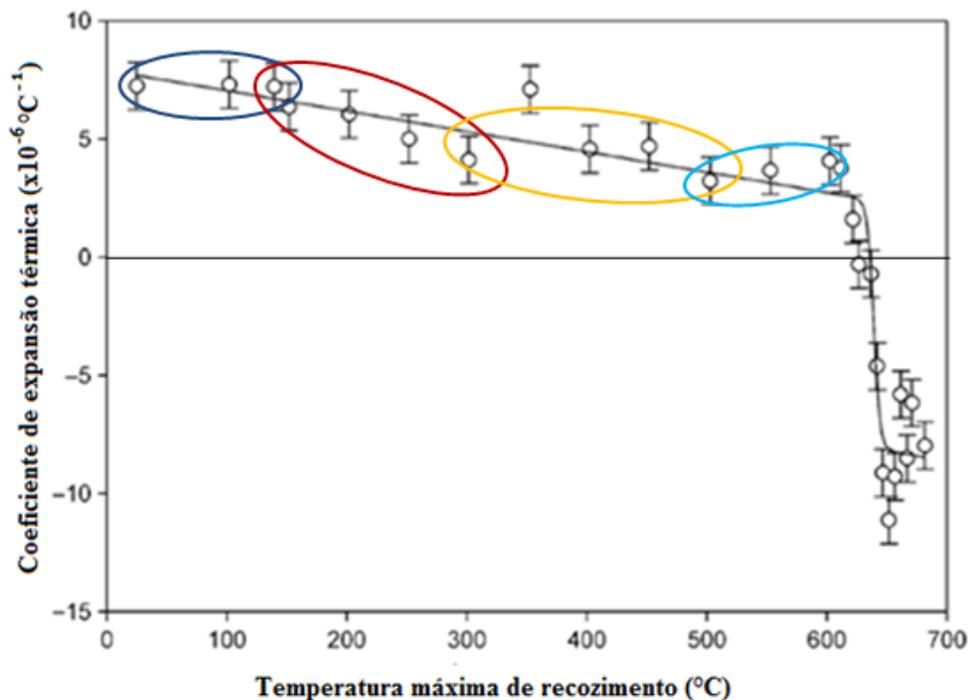


Figura 48: Coeficiente de expansão térmica linear do tungstato de zircônio amorfo entre 25 °C e 680 °C, em função da temperatura máxima de tratamento térmico da amostra [6].

Essa mudança na taxa de variação vista na **Figura 47** e na **Figura 48** sugere a possibilidade da existência de polimorfismo no tungstato de zircônio. No entanto, uma interpretação mais precisa desse fenômeno depende de experimentos que avaliem a estrutura local, como a técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) do ¹⁷O. Só então será possível confirmar a existência ou não de polimorfismo na amostra, ou se simplesmente há uma alteração na taxa de variação, devido, ao espectro de energia de ativação para o rompimento das ligações W-O formadas durante a amorfização.

Capítulo 5 – Conclusões

Neste trabalho foi desenvolvido um dispositivo para realizar medidas utilizando a técnica de espectroscopia de ressonância de ultrassom. A montagem foi concluída com sucesso e os testes com amostras policristalinas de alumina e níquel apresentaram resultados em concordância com os valores da literatura. O dispositivo experimental foi utilizado no acompanhamento da evolução dos módulos elásticos da fase amorfa do tungstato de zircônio durante a relaxação estrutural precursora da recristalização em alta temperatura.

Os resultados encontrados neste trabalho mostram uma concordância entre todas as propriedades medidas (densidade, c_{11} e c_{12}) em função da máxima temperatura de tratamento térmico. A análise das curvas mostrou quatro comportamentos distintos, da temperatura ambiente (25 °C) até 100 °C, a partir daí até 300 °C, quando há um grande aumento na taxa de variação, uma nova diminuição na taxa de variação até 500 °C e, finalmente, um aumento na taxa é vista até 600 °C, quando então a recristalização inicia. As mudanças na taxa de variação são comparáveis a resultados encontrados em medidas do coeficiente de expansão térmico linear, obtidos em trabalhos anteriores [6].

As constantes elásticas dependem da curvatura da superfície de energia potencial interatômica de um material e podem estar sujeitas a variações mensuráveis mesmo quando a estrutura do material não se altera significativamente. Os resultados obtidos neste trabalho sugerem a possibilidade de poliamorfismo no tungstato de zircônio. No entanto, uma interpretação mais precisa desse fenômeno depende de experimentos que avaliem a estrutura local, particularmente no entorno dos átomos de oxigênio como, por exemplo, ressonância magnética nuclear (RMN) do isótopo ^{17}O . Estes experimentos devem ser realizados como parte da continuidade deste trabalho.

Capítulo 6 – Referências

- [1] GRAHAM, J.; WADSLEY, A. D.; WEYMOUTH, J. H.; WILLIAMS, L. S. *A New Ternary Oxide, ZrW₂O₈*. Journal of the American Ceramic Society, v. 42, n. 11, p. 570, 1959.
- [2] MARTINEK, C.; HUMMEL, F. A. *Linear Thermal Expansion of Three Tungstates*. Journal of The American Ceramic Society, v. 51, n. 4, p. 227, 1968.
- [3] MARY, T. A.; EVANS, J. S. O.; VOGT, T.; SLEIGHT, A. W. *Negative Thermal Expansion from 0.3 to 1050 Kelvin in ZrW₂O₈*. Science, v. 272, p. 90_92, 1996.
- [4] PEROTTONI, C. A.; JORNADA, J. A. H. D. *Pressure-Induced Amorphization and Negative Thermal Expansion in ZrW₂O₈*. Science, v. 280, p. 886_889, 1998.
- [5] RAMIREZ, A. P.; KOWACH, G. R. *Large Low Temperature Specific Heat in the Negative Thermal Expansion Compound ZrW₂O₈*. Physical Review Letters, v. 80, n. 22, p. 4903_4906, jun. 1998.
- [6] CATAFESTA, J.; ZORZI, J. E.; PEROTTONI, C. A.; GALLAS, M. R.; JORNADA, J. A. H. D. *Tunable Linear Thermal Expansion Coefficient of Amorphous Zirconium Tungstate*. Journal of the American Ceramic Society, v. 89, p. 2341_2344, 2006.
- [7] ARORA, A. K.; SASTRY, V. S.; SAHU, P. C.; MARY, T. A. *The pressure amorphized state in zirconium tungstate: a precursor to decomposition*. Journal of Physics: Condensed Matter, v. 16, n. 7, p. 1025_1031, 2004.
- [8] PEROTTONI, C. A.; ZORZI, J. E.; JORNADA, J. A. H. D. *Entropy increase in the amorphous-to-crystalline phase transition in zirconium tungstate*. Solid State Communications, v. 134, p. 319_322, 2005.
- [9] RAVINDRAN, P., FAST, L., KORZHAVYI, P. A., JOHANSSON, B., WILLS, J., ERIKSSON, O., *Density functional theory for calculation of elastic properties of orthorhombic crystals: application to TiSi₂*. J. Appl. Phys., v.84, n.9, p. 4891-4904, 1998.
- [10] GRÜNEISEN, E. *The state of a body*. Handb. Phys., 10, 1-52. NASA translation RE2-18-59W.
- [11] GREEN, D. J. *An Introduction to the Mechanical Properties of Ceramics*. Cambridge,

Cambridge University Press, 1998.

- [12] WACHTAMAN, J. B.; CANNON, W. R.; MATTHEWSON. *Mechanical Properties of Ceramics*. Wiley, segunda edição, 2009.
- [13] Disponível em <http://www.cce.ufes.br/jair/web/fes/grafite.htm>, acessado em 20 de março de 2012 às 10h15 min.
- [14] YOSHIMURA, H. N.; MOLISANI, A. L.; NARITA, N. E.; GONÇALVES, M. P.; CAMPOS, M. F.; *Zircônia parcialmente estabilizada de baixo custo produzida por meio de mistura de pós com aditivos do sistema MgO-Y₂O₃-CaO*. Cerâmica, v. 53, p. 116_132, 2007.
- [15] EVANS, J. S. O.; JORGENSEN, J. D.; SHORT, S.; DAVID, W. I. F.; IBBERSON, R. M.; SLEIGHT, A. W. *Thermal expansion in the orthorhombic phase of ZrW₂O₈*. Physical Review B, v. 60, n. 21, p. 14643_14648, 1999.
- [16] IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology*. 66, 585. 2 ed. 1997.
- [17] AURAY, M.; QUARTON, M.; LEBLANC, M. *Zirconium Tungstate*. Acta Crystallographica Section C, v. 51, p. 2210_2213, 1995.
- [18] SLEIGHT, A. W. *Isotropic Negative Thermal Expansion*. Annual Review of Materials Science, v. 28, p. 29_43, 1998.
- [19] GRZECHNIK, A.; CRICHTON, W. A.; SYASSEN, K.; ADLER, P.; MEZOUAR, M. *A New Polymorph of ZrW₂O₈ Synthesized at High Pressures and High Temperatures*. Chemistry of Materials, v. 13, p. 4255_4259, 2001.
- [20] EVANS, J. S. O.; MARY, T. A.; VOGT, T.; SUBRAMANIAN, M. A.; SLEIGHT, A. W. *Negative Thermal Expansion in ZrW₂O₈ and HfW₂O₈*. Chemistry of Materials, v. 8, n. 12, p. 2809_2823, jan. 1996.
- [21] IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology*. 66, 587. 2 ed. 1997.
- [22] BARRERA, G. D.; BRUNO, J. A. O.; BARRON, T. H. K.; ALLAN, N. L. *Negative thermal expansion*. Journal of Physics: Condensed Matter, v. 17, p. R217R252, 2005.
- [23] SLEIGHT, A. W. *Thermal contraction*. Endeavour, v. 19, p. 64, 1995.
- [24] RAVINDRAN, T. R.; ARORA, A. K.; MARY, T. A. *High pressure behavior of ZrW₂O₈*:

- Grüneisen parameter and thermal properties*. Physical Review Letters, v. 84, n. 17, p. 38793882, 2000.
- [25] ERNST, 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. 147149, 1998.
- [26] 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 ZrW_2O_8 and ZrV_2O_7* . Journal of Physics: Condensed Matter, v. 8, p. 1097310982, 1996.
- [27] CAO, D.; BRIDGES, F.; KOWACH, G.; RAMIREZ, A. P. *Frustrated Soft Modes and Negative Thermal Expansion in ZrW_2O_8* . Physical Review Letters, v. 89, n. 21, p. 215902, nov. 2002.
- [28] CAO, D.; BRIDGES, F.; KOWACH, G. R.; RAMIREZ, A. P. *Correlated atomic motions in the negative thermal expansion material ZrW_2O_8 : A local structure study*. Physical Review B, v. 68, p. 014303, jul. 2003.
- [29] FIGUEIRÊDO, C. A. Cálculo ab initio da estrutura e propriedades das fases α e γ - ZrW_2O_8 . 2007. 75f. Dissertação (Mestrado em Materiais) - Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2007.
- [30] PEREIRA, A. S.; PEROTTONI, C. A.; JORNADA, J. A. H. D. *Raman spectroscopy as a probe for in situ studies of pressure-induced amorphization: some illustrative examples*. Journal of Raman Spectroscopy, v. 34, p. 578_586, jul. 2003.
- [31] RAMOS, G. R. Relaxação exotérmica e recristalização endotérmica do tungstato de zircônio amorfo. Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, 2011.
- [32] JOOS, G.; FREEMAN, I. M. *Theoretical Physics*. 3. ed. New York, N.Y.: Dover Publications, 1987.
- [33] VARGA, T.; LIND, C.; WILKINSON, A. P.; XU, H.; LESHER, C. E.; AVROTSKY, A. *Heats of Formation for Several Crystalline Polymorphs and Pressure-Induced Amorphous Forms of AMo_2O_8 (A = Zr, Hf) and ZrW_2O_8* . Chemistry of Materials, v. 19, p. 468_476, 2007.
- [34] FIGUEIRÊDO, C. A.; CATAFESTA, J.; ZORZI, J. E.; SALVADOR, L.; BAUMVOL, I. J. R.; GALLAS, M. R. G.; JORNADA, J. A. H. D.; PEROTTONI, C. A. *Compression mechanism and pressure-induced amorphization of γ - ZrW_2O_8* . Physical Review B, v. 76, p. 184201, nov. 2007.

- [35] RAVINDRAN, T. R.; ARORA, A. K.; MARY, T. A. *High-pressure Raman spectroscopic study of zirconium tungstate*. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 13, p. 11573_11588, 2001.
- [36] GALLARDO-AMORES, J. M.; AMADOR, U.; MORÁN, E.; ALARIO-FRANCO, M. A. *XRD study of ZrW_2O_8 versus temperature and pressure*. *International Journal of Inorganic Materials*, v. 2, p. 123_129, 2000.
- [37] SOLEILHAVOUP, A.; HAMPSON, M. R.; CLARK, S. J.; EVANS, J. S. O.; HODGKIMSON, P. *Use of ^{17}O solid-state NMR and first principles calculation to characterize structure and dynamics in inorganic framework materials*. *Magnetic Resonance in Chemistry*, v. 45, S144-S155, 2007.
- [38] CATAFESTA, J. *Expansão térmica sintonizável do ZrW_2O_8* . Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, 2007.
- [39] KEEN, D. A.; GOODWIN, A. L.; TUCKER, M. G.; DOVE, M. T.; EVANS, J. S. O.; CRICHTON, W. A.; BRUNELLI, M. *Structural Description of Pressure-Induced Amorphization in ZrW_2O_8* . *Physical Review Letters*, v. 98, p. 225501, 2007.
- [40] KEEN, D.; GOODWIN, A. L.; TUCKER, M. G.; HRILJAC, J. A.; BENNETT, T. D.; DOVE, M. T.; KLEPPE, A. K.; JEPHCOAT, A. P.; BRUNELLI, M. *Diffraction study of pressure-amorphized ZrW_2O_8 using in situ and recovered samples*. *Physical Review B*, v. 83, p. 064109, 2011.
- [41] MAYNARD, J. *Resonant Ultrasound Spectroscopy*. *Physics Today*, p. 26-31, 1996.
- [42] MIGLIORI, A.; SARRAO, J. L. *Resonant Ultrasound Spectroscopy: Applications to Physics, Materials Measurements and Nondestructive Evaluation*. John Wiley & Sons, 1997.
- [43] Disponível em <http://www.tlogical.net/bioerasmus.htm>, acessado em 08 de fevereiro de 2012 às 10h20min.
- [44] LEVY, M.; BASS, H. E.; STERN, R.; *Modern Acoustical Techniques for the Measurement of Mechanical Properties*, v. 39. Academic Press, 2001.
- [45] GLADDEN, J. *Thin film resonant ultrasound spectroscopy*. Disponível <http://www.phy.olemiss.edu/%7Ejgladden/rus/index.html>. Acesso em 25 fev. 2007.
- [46] SCHWARZ, R. B.; VUORINEN, J. F. *Resonant ultrasound spectroscopy: applications, current*

- status and limitations*. J. Alloys Comp. 310, 243 (2000).
- [47] GALLEGO, J.; *Piezoelectric ceramics and ultrasonic transducers*. J. Phys. E: Sci. Instrum., 22 804-816 1989.
- [48] SUSLICK, K.S.; *The Chemical Effects of Ultrasound*. Scientific American February 1989.
- [49] CADY, W. G.; *Piezoelectricity: An Introduction to the Theory and Applications of Electromechanical Phenomena in Crystals*. Dover Press, 1964.
- [50] ARNAU, A. *Piezoelectric Transducers and Applications*. Springer, second edition, 2008.
- [51] Disponível em <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/c/c4/SchemaPiezo.gif>, acessado em 08 de fevereiro de 2012 às 10h30 min.
- [52] What is RUS? Disponível em <http://www.olemiss.edu/depts/ncpa/rus/RUS.htm>. Acessado em 15 janeiro de 2007 às 16h15 min..
- [53] MIGLIORI, A., SARRAO, J. L., VISSCHER, W. M., BELL, T. M., LEI, M., FISK, Z., LEISURE, R. G. *Resonant ultrasound spectroscopic techniques for measurement of the elastic moduli of solids*. Physica B 183, 1 (1993).
- [54] RADOVIC, M., LARA-CURZIO, E., RIESTER, L. *Comparison of different experimental techniques for determination of elastic properties of solids*. Mater. Sci. Eng. A 368, 56 (2004).
- [55] Disponível em <http://www.thinksrs.com/downloads/PDFs/Catalog/SR844c.pdf>. Acessado em 17 de janeiro de 2012 às 16h20min.
- [56] Disponível em <http://www.thinksrs.com/downloads/PDFs/Catalog/DS345c.pdf>. Acessado em 17 de janeiro de 2012 às 16h 30min.
- [57] CATAFESTA, J.; ANDREOLA, R.; PEROTTONI, C. A.; ZORZI, J. E. Colagem de barbotina de aluminas submicrométricas comerciais. Cerâmica, v. 53, p. 29-34. 2007.
- [58] SHERMAN, W. F., STADTMÜLLER, A. A., *Experimental Techniques in High Pressure Research*, Wiley, 1987.
- [59] KHVOSTANTSEV, L. G., *High Temp.High Press. A verkh-niz (up-down) toroidal device for generation of high pressure*. 1984, 16, 165.

- [60] MIGLIORI, A., MAYNARD, J. D. *Implementation of a modern resonant ultrasound spectroscopy system for the measurement of the elastic moduli of small solid specimens*. Rev. Sci. Instrum. 76, 121301 (2005).
- [61] WIKIPÉDIA, **LabVIEW**. Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/LabVIEW>. Acesso em 05 de maio de 2010 às 9h35 min..
- [62] INSTRUMENTS, N. **What is LabVIEW**, Disponível em: <http://www.ni.com/labview/whatis/>. Acesso em 05 de maio de 2010 às 13h 20 min..
- [63] NIST, Disponível em <http://www.ceramics.nist.gov/srd/summary/Al2O3.htm>. Acessado em 04 de novembro de 2011 às 15h 15min.
- [64] SIMONS, G., WANG, H., *Single Crystal Elastic Constants and Calculated Aggregate Properties* (MIT Press, Cambridge, MA, 1977).
- [65] NEIGHBOURS, J. R., BRATTEN, F. W., SMITH, C. S. *The elastic constants of Nickel*. Journal of Applied Physics, v. 23, p. 389_393, (1952).
- [66] EVANS, J. S. O.; DAVID, W. I. F.; SLEIGHT, A. W. *Structural Investigation of the Negative Thermal Expansion Material ZrW_2O_8* (Supplementary Data).
- [67] LIU, W.; LI, B.; *Elasticity of amorphous zirconium tungstate at high pressure*. Applied Physics Letters, v. 93, 191904-191907, 2008.
- [68] RAMOS, G. R.; CATAFESTA, J.; ZORZI, J. E. DA JORNADA, J. A. H.; PEROTTONI, C. A. *Exothermic relaxation and endothermic recrystallization of amorphous zirconium tungstate*. Physical Review B, v. 84, 2011.

ANEXO A – Relação entre as constantes elásticas²⁰

- Matriz isotrópica, apenas duas constantes independentes.

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{pmatrix}$$

Obs: $c_{44} = \frac{c_{11} - c_{12}}{2}$

- Relações entre as constantes elásticas de engenharia:

$$E = \frac{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})}{c_{11} + c_{12}} = 3B(1 - \nu) = 2\mu(1 + \nu) = \frac{9\mu B}{3B + \mu}$$

$$\nu = \frac{c_{12}}{c_{11} + c_{12}} = \frac{3B - E}{6B} = \frac{E - 2\mu}{2\mu} = \frac{3B - 2\mu}{2(3B + \mu)}$$

$$B = \frac{(c_{11} + 2c_{12})}{3} = \frac{\mu E}{3(3\mu - E)} = \frac{2\mu(1 + \nu)}{3(1 - 2\nu)} = \frac{E}{3(1 - 2\nu)}$$

$$\mu = c_{44} = \frac{c_{11} - c_{12}}{2} = \frac{3EB}{9B - E} = \frac{E}{2(1 + \nu)} = \frac{3B(1 - 2\nu)}{2(1 + \nu)}$$

- Aproximação de Hashin e Shtrikman:

Bulk modulus:

$$B = \frac{(c_{11} + 2c_{12})}{3}$$

Módulo de cisalhamento:

$$\mu_a = \mu_1 + 3 \left(\frac{5}{\mu_0 + \mu_1} - 4\beta_1 \right)^{-1} \quad e \quad \mu_b = \mu_0 + 2 \left(\frac{5}{\mu_1 + \mu_0} - 6\beta_2 \right)^{-1}$$

$$\mu = \frac{\mu_a + \mu_b}{2}$$

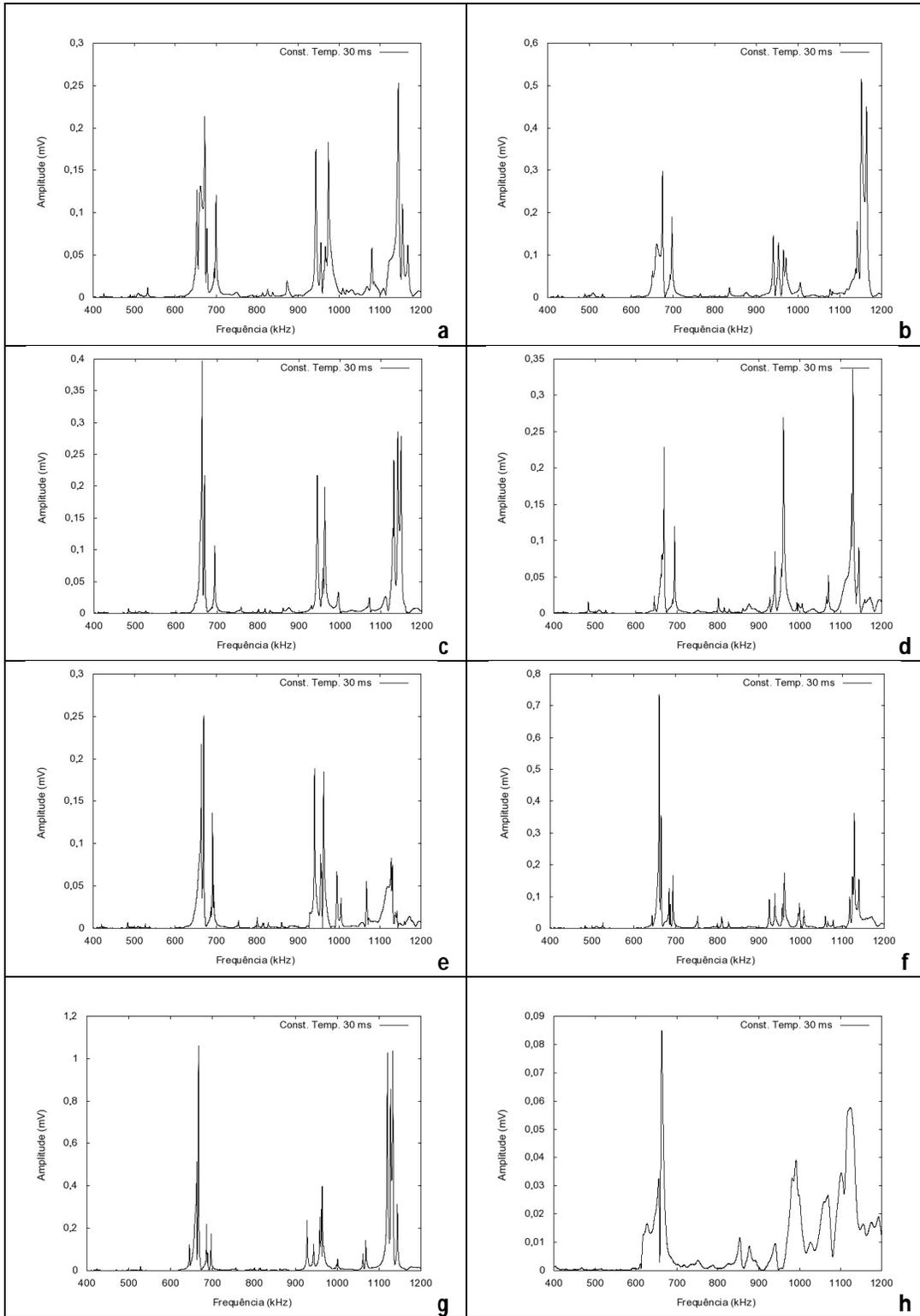
onde $\mu_0 = c_{44}$, $\mu_1 = (c_{11} - c_{12})/2$ e

$$\beta_1 = \frac{-3(B + 2\mu_1)}{5\mu_1(3B + 4\mu_1)}; \beta_2 = \frac{-3(B + 2\mu_0)}{5\mu_0(3B + 4\mu_0)}$$

²⁰ Este anexo foi feito com base na referência [11].

ANEXO B – Espectros de RUS

Amostra 1



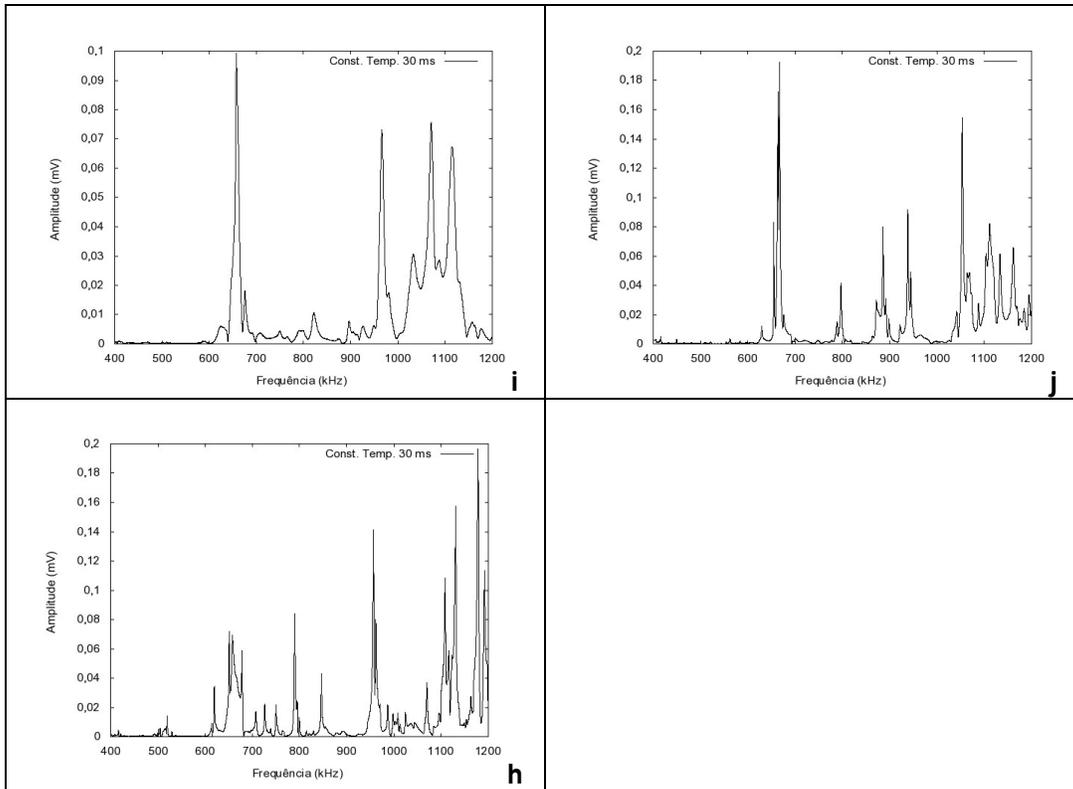
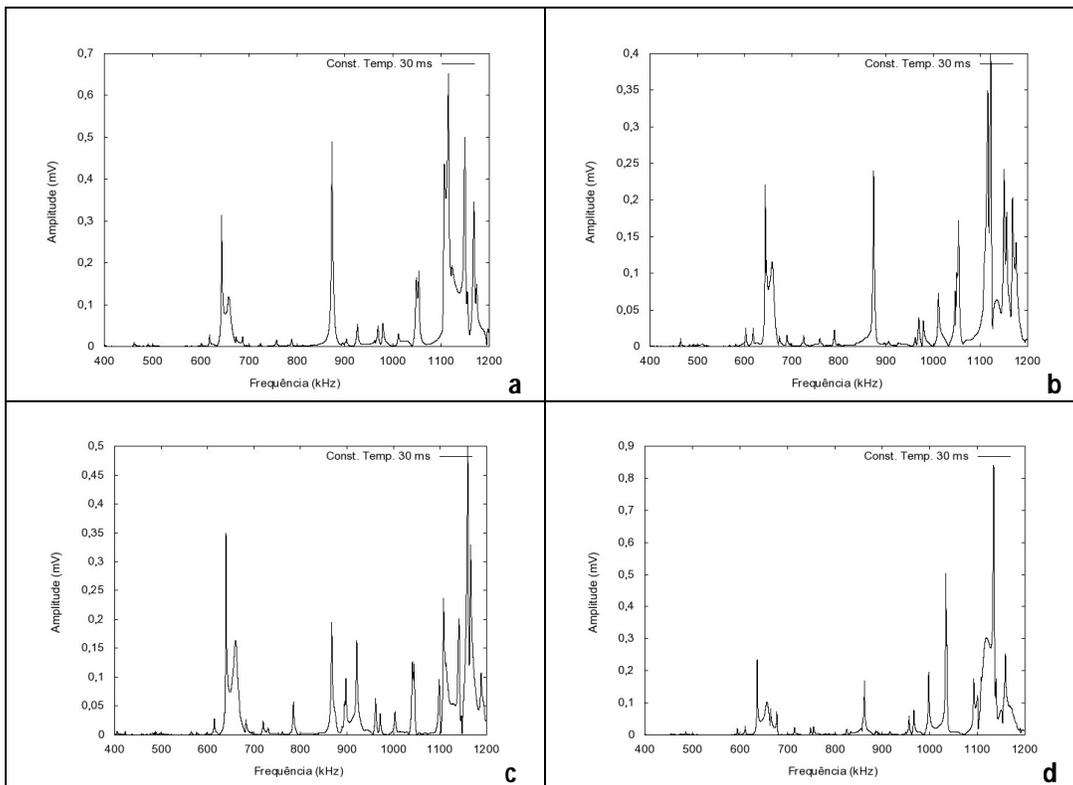


Figura 49: Espectros de RUS medidos a temperatura ambiente. Em **a**, após o corte e polimento e após o tratamento térmico, em **b** a 100 °C, em **c** a 200 °C, em **d** 300 °C, em **e** a 400 °C, em **f** a 500 °C, em **g** a 600 °C, em **h** a 610 °C, em **i** a 620 °C, em **J** a 630 °C e em **h** a 640 °C.

Amostra 2



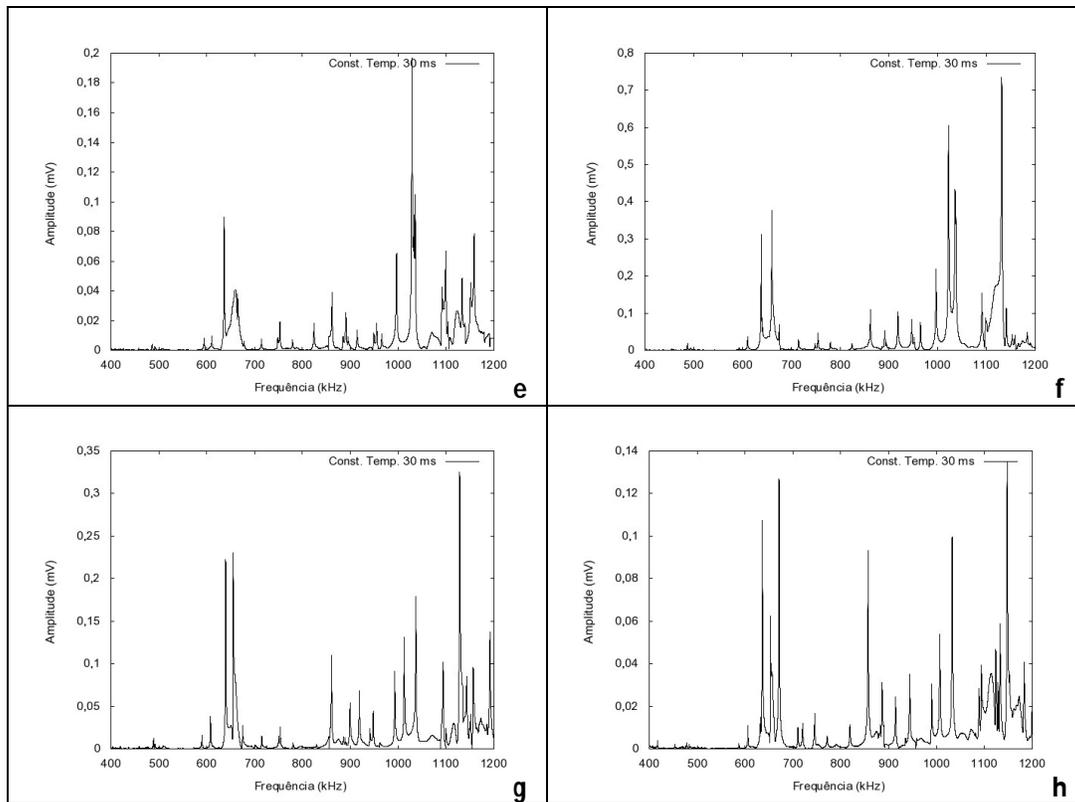


Figura 50: Espectros de RUS medidos a temperatura ambiente. Em **a**, após o corte e polimento e após o tratamento térmico, em **b** a 50 °C, em **c** a 150 °C, em **d** a 250 °C, em **e** a 350 °C, em **f** a 450 °C, em **g** a 550 °C e em **h** a 600 °C.