





UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Tese de Mestrado de Instrumentação em Engenharia Física

---

# **Materiais cerâmicos modificados por detonação: estudos por XRF, XRD, SEM-EDS e Fotoluminescência**

---

Bruno Rafael da Rocha Costa Pais

Orientadores:

Prof. Dra. Manuela Ramos Silva  
Engenheiro João Calado

*Tese submetida para obtenção de grau de Mestrado em Engenharia Física desenvolvida através de um protocolo entre o Departamento de Física da Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra e a Innovnano.*



FACTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS  
E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Coimbra, Fevereiro de 2017



*“To see a World in a Grain of Sand  
And a Heaven in a Wild Flower,  
Hold Infinity in the palm of your hand  
And Eternity in an hour.”*

***William Blake***





## ***Resumo***

As pressões dinâmicas na síntese de novos materiais é um método usado cada vez mais nos dias de hoje. Através deste é possível obter num curto período de tempo pressões e temperaturas suficientemente altas para se alterar a morfologia de um tipo de partículas ou mesmo induzir a transição de fase em certas substâncias. Existe um conjunto de fatores que contribui para as alterações no material, sobretudo parâmetros que dizem respeito às condições iniciais da substância pré choque. Há parâmetros morfológicos como o tamanho da partícula, a forma e porosidade ou mesmo parâmetros característicos do material, como a orientação da rede cristalina (em relação à direção da onda de choque), a densidade, defeitos na rede, impedância, entre outros. Ainda que de grande importância na síntese de materiais por compressão de choque, os estudos que se debruçam diretamente sobre o impacto destes parâmetros sobre o material final são muito escassos. Em muitos estudos paralelos fala-se da necessidade de investigações mais focadas dentro deste âmbito.

Através de uma gama de estudos já existentes e através da caracterização de um conjunto de amostras desenvolvidas pela Innovnano a partir de nanopartículas de zircónia monoclinica sujeitas as diferentes ondas de choque por detonação, este trabalho explora e procura a influência dos parâmetros iniciais do material *input* com o *output* resultante do processo de pressão dinâmica, numa tentativa de escalar e definir aspetos fulcrais a analisar aquando da necessidade da otimização do processo.

**Palavras-chave:** Onda de choque, Transição de Fase, Óxido de Zircónio, XRD, XRF, SEM, TG, análise de luminescência.



## *Abstract*

The use of dynamic pressures on the synthesis of new materials is a method in fast growing application. Through this it is possible to obtain, in a short term, pressures and temperatures high enough to change the morphology of one type of particles or even induce phase transition of some substances. There is a wide range of factors which will contribute to the material modification, especially parameters related with the pre shock material features. On these mainly morphologic parameters we have the particle size, shape and porosity, or even characteristic parameters like lattice orientation (in respect to the shock wave direction), density, matrices defects, impedance and others. Though of great importance on the synthesizes of shock compressed materials, studies about the particular impact of these parameters are really scarce, whereby we find a lot of shock wave synthesis materials studies mentioning the necessity of further studies directly focused over these topic.

Through a wide range of existing studies plus a characterization of samples developed by Innovnano from monoclinic zirconia nanoparticles subjected to different detonation induced shock waves, this work explores and tries to give an insight on the influence of the input material parameters in the resulting dynamic pressure induced output material, in the attempt of escalating and define key aspects to analyze when process optimization is required.

**Keywords:** Shock wave, Phase Transition, Zirconia oxide, XRD, XRF, SEM, TG, Luminescence Analysis



## *Agradecimentos*

Queria aproveitar e deixar uma palavra amiga a todos os que contribuíram para o meu sucesso académico e pessoal durante esta minha jornada. A todos eles a quem dedico este projeto, o meu sincero agradecimento.

À minha orientadora, Senhora Professora Dr<sup>a</sup> Manuela Ramos Silva por todo o apoio e motivação dada ao longo deste trabalho. Ao Eng. João Calado, pela excelente oportunidade que me deu em realizar este projeto e em me entregar a responsabilidade para o concretizar. Ao Senhor Professor Dr. Pedro Sidónio pela excelente orientação técnica e assistência em todas as análises desenvolvidas ao longo deste trabalho. Ao Senhor Professor Dr. Francisco Gil pela sua total disponibilidade na orientação em algumas instrumentações utilizadas e pelo fascínio contagiante que deposita em todas as suas respostas. Agradeço ao Professor Dr. António Paixão pelo acesso ao laboratório TAIL-UC. Ao Professor Dr. Sérgio Seixas pelo acesso à instrumentação do Grupo de Fotoquímica da UC. Ao LEDAP por ter disponibilizado as suas instalações e equipamentos. E ainda ao Dr. Vladimir Khomchenko, à Dra. Mariza Rodrigues, ao Professor Dr. Vítor Hugo e à estudante de doutoramento Ana Luísa Costa pela simpática disponibilidade que demonstraram e prontidão em esclarecer qualquer dúvida referente à execução do presente trabalho.

Queria deixar um agradecimento especial à Andreia Fernandes, ao Diniz Sá, ao Diogo Bastos, ao Felipe Trenk que mais do que amigos, foram família. “No fundo somos todos socialmente inadaptados, tivemos foi a sorte de nos conhecermos um dia e tirar o melhor de cada um de nós”. Gostaria também de deixar um forte abraço amigo ao Manuel Sarmiento, ao Ricardo Pereira, ao Rui Afonso e ao Zé Pedro. Agradeço também à Veronika Nouzová, ainda que a sua presença fosse breve no meu percurso académico, não deixou de ser uma fonte de enriquecimento pessoal e um motivo para expandir os meus horizontes.

Por fim e mais importante, a quem não chegam as palavras para descrever o quanto fizeram por mim, a quem acreditou e lutou para eu chegar onde cheguei: à Mãe, à Manita, ao avô Artur e à avó Celeste, é a vocês que vos devo.

Um obrigado a todos aqueles que me lembram o que sou hoje, e o que posso ser amanhã.



# Conteúdo

Resumo.....	i
Abstract .....	iii
Agradecimentos .....	xv
Lista de Figuras.....	ix
Lista de Tabelas .....	xv
Acrónimos .....	xvii
Introdução.....	1
1.1    Motivação e Enquadramento .....	2
1.2    Organização do Documento .....	2
Fundamentos e Interações de Onda de Choque.....	3
2.1    Conceito de Onda de Choque.....	3
2.2    Eventos por Compressão de Choque .....	3
2.3    Descrição da Onda de Choque. ....	4
2.4    Comprimentos e Escalas de Tempo.....	5
2.4.1    Escala de Comprimento.....	5
2.4.2    Escala de Tempo.....	5
2.5    Leis de Conservação para um Choque Simples .....	6
2.5.1    Conservação da Massa .....	6
2.5.2    Conservação do Momento .....	7
2.5.3    Conservação de Energia .....	7
2.6    Coordenadas de Choque Fixas .....	7
2.7    Equação de Hugoniot .....	8
2.7.1    Equações de Rankine-Hugoniot para detonações, um caso particular..	9
2.8    Equações de Rayleigh .....	10
2.9    Detonação Chapman-Jouget .....	12
2.10    Velocidade da Partícula em Relação à Onda de Choque.....	14
2.11    Efeitos do Choque na Termodinâmica do Material.....	15
2.12    Estimação da Pressão de Detonação.....	16
2.13    Respostas Características dos Sólidos .....	17
2.13.1    Fluxo Elástico-Plástico .....	18
2.13.2    Transições de Fase Induzidas por Choque.....	19
2.13.3    Transformação Martensítica ou Transformação Sem Difusão (diffusionless transformation).....	21
2.13.4    Transmissão da Onda de Tensão através de um Limite.....	21
2.13.5    Interação de uma Superfície Livre.....	24
Fundamentos e Princípios da Instrumentação .....	25
3.1    Raios-X.....	25
3.1.1    Produção de Raios-X.....	25
3.1.2    Planos da Rede e Lei de Bragg.....	28
3.1.3    Identificação de Picos no Espectro para a Análise XRF .....	29
3.2    Instrumentação .....	30
3.2.1    MEV/SEM - Microscopia Eletrônica de Varrimento .....	30
3.2.2    XRD - Difratómetro de Raios-X .....	33
3.2.3    XRF - Espectrómetro de Fluorescência.....	38

3.2.4	TG - Termo Gravimetria.....	40
3.2.5.1	Espectrofotômetro .....	42
3.2.5.2	Fluorímetro.....	46
Posicionamento dos Parâmetros Relevantes em Investigações de Estado da Arte .....		49
4.1	Pequena abordagem à Detonação .....	50
4.2	Compressão de Choque e o Efeito Catalítico dos Metais.....	51
4.3	Deterioramento das Partículas.....	53
4.4	Diâmetro da Partícula.....	53
4.5	Atmosfera de Preparação.....	54
4.6	Propriedades dos Materiais .....	55
4.7	Impedância.....	55
4.8	Orientação Inicial da Rede.....	56
4.9	Limite das Partículas (Grain Bondary).....	59
4.10	Estrutura Original e Condições Iniciais .....	60
4.11	Desmistificação o Choque Inerte.....	61
Análise de Dados .....		63
5.1	As Amostras .....	63
5.2	XRD .....	64
5.3	XRF .....	70
5.4	SEM.....	74
5.5	Luminescência .....	81
5.6	Termo Gravimetria .....	86
Conclusões e Trabalho Futuro.....		89
Referências Bibliográficas .....		91
Anexo A - Espectros em XRF, composição e respetiva análise de massa das amostras CD44, CD45, CD44TT, CD45TT e ZrO <sub>2</sub> .....		95
Anexo B - Espectros em SEM-EDS, das amostras CD44, CD45, CD44TT, CD45TT e ZrO <sub>2</sub> 107.....		107
Anexo C - Percentagens em massa em função da temperatura, fluxo de calor e respetiva derivada das amostras CD44 e CD45 .....		111

# Lista de Figuras

1.1	Hidrogénio em transição. R. Dias e I. F. Silveira .....	1
2.1	Visualização da onda de choque como uma descontinuidade entre neve que ainda não foi mexida e neve compactada [3] .....	3
2.2	Cone de vapor formado pelo “sonic boom” de uma aeronave [Miramar air show] .....	4
2.3	Efeito da onda de choque no índice de refração do ar na superfície da frente de onda [BBC, Invisible Worlds] .....	4
2.4	Pela análise do volume é possível ver a espessura $dX$ da onda de choque [R.A. Granger in Fluid Mechanics] .....	5
2.5	Indução de uma onda de choque por movimento de impulsão de um pistão [1] .....	6
2.6	Relação P-V da curva de Hugoniot com a linha de Rayleigh, demonstração gráfica do aumento da energia cinética e interna. Adaptado de [3] .....	10
2.7	Distinção entre detonação e deflagração através do diagrama de Rankine-Hugoniot. Adaptado de [5] .....	11
2.8	Diagrama de linhas de Rayleigh e a curva de Hugoniot para os produtos da reação. Adaptado de [2] .....	12
2.9	Transição entre detonação e choque no plano PV [2] .....	13
2.10	Típica resposta do volume-stress-distância à compressão de choque [3] .....	17
2.11	A curva de Hugoniot para um sólido com o limite elástico (HEL). Adaptado de [6] .....	19
2.12	Perfil de velocidade da onda em grafite pirolítico altamente ordenado na região de transição de fase para diamante. Adaptado de [6] .....	20
2.13	Esquemas de rearranjos de redes cristalinas em resultado de compressões dinâmicas [6] .....	20
2.14	Relação entre a onda transmitida ou a refletida e a onda incidente como função de impedância $\mu$ . Adaptado de [2] .....	23
2.15	Interação da onda de choque na passagem para um meio de menor impedância. Adaptado de [3] .....	23
3.1	Esquema de um tubo de raios-X [Roentgen-Roehre: Hmilch derivative work: Coolth, Wikipedia] .....	25
3.2	Produção de raios-X por conversão de energia. [J. Anthony Seibert em <i>X-Ray Imaging Physics for Nuclear Medicine Technologists. Part 1: Basic Principles of X-Ray Production</i> ] .....	27
3.3	Espectro de raios-X emitidos por um tubo de raios-X com um alvo de rádio, operado a 60 kV [LinguisticDemographer em English Wikipedia] .....	27

3.4	Interação do fóton com o electrão .....	28
3.5	Ilustração do conjunto dos planos da rede e lei de Bragg [Aboalabiss para a Wikipedia] .....	29
3.6	Variação da taxa de deposição ao longo do volume de interação [Claudionico~commons wiki in Wikipedia].....	31
3.7	Primeira análise feita com o <i>X-ray powder diffraction beam</i> na NSLS-II ( <i>National Synchrotron Light Source</i> ) [NSLS Powder Diffraction Beamline Group, BNL].....	33
3.8	Padrão XRD de 3 formas alotrópicas do carbono: diamante, diamante sp <sup>2</sup> e grafite [C. He, L. Sun, C. Zhanga, J. Zhong em <i>Two viable three-dimensional carbon semiconductors with an entirely sp<sup>2</sup> configuration</i> ] .....	34
3.9	Interação do feixe de raio-X com o material. [Materials research Laboratory at UCSB: an NSF MRSEC]. .....	35
3.10	Esquema de montagem do XRD com geometria $\theta:2\theta$ [J. K. Cockcroft in <i>Intrument X-Ray Optics</i> ] .....	36
3.11	<i>Monochrome progressive-scan frame-transfer image CCD sensor</i> , para aplicações de raios-X em tempo real [Teledyne Dalsa Imaging] .....	37
3.12	Esquema de um detetor Si(Li) [LinguisticDemographer at English Wikipedia] .....	39
3.13	Esquema de um sistema EDXRF com recurso a um ótica multi-capilar de focagem. [XOS in <i>Energy Dispersive X-ray Fluorescence (EDXRF)</i> ] .....	40
3.14	Forno de baixo porte [TA Instruments, TKE] .....	41
3.15	Fontes de luz visível e UV, e a sua respetiva amplitude. Representação da região de <i>crossover</i> [58] .....	43
3.16	Resposta espectral de detetores de díodos de silício [57] .....	44
3.17	Diagrama de Jablonski de absorção e emissão de luz numa molécula [58] .....	47
4.1	Simulação em mesoescala da interação de um choque numa matriz empacotada de partículas de alumínio. Adaptado de [28].....	49
4.2	Representação de uma detonação homogénea uma dimensão. Adaptado de [28] .....	50
4.3	Temperatura da compressão do choque para vários metais. Adaptado de [29] .....	52
4.4	Esquema de uma detonação ZND sobreposto a uma matriz de partículas na medida de ilustrar o comprimento de escalas relativas. O 0 corresponde ao estado inicial [28] ....	54
4.5	Compressão da rede cristalina ao longo da direção [100]. Resultados de [33] .....	56
4.6	Amostras das compressões após 60ps (com a exceção para o primeiro ao longo de [100] o qual é uma imagem após 40ps). A configuração representada em cada gráfico mostra uma diferente orientação exercida ao longo de diferentes planos. Adaptado de [33] .....	57
4.7	Estrutura final do diamante cúbico após a compressão de grafite hexagonal com diferentes distâncias entre camadas [35] .....	58
4.8	Transformação de grafite hexagonal com 0.240 nm de distância entre camadas em diamante cúbico [35] .....	59

4.9	Mecanismo de transformação de polimorfo de nitreto de boro de baixa densidade num polimorfo de maior densidade [72].....	60
5.1	ZrO <sub>2</sub> na fase monoclinica antes da detonação. Coincide com a referência retirada do COD .....	64
5.2	Melhor refinamento de Rietveld alcançado para o CD44, partindo de uma mistura teórica de fases monoclinica e cúbica .....	65
5.3	Melhor refinamento de Rietveld alcançado para o CD44, partindo de uma mistura teórica de fases monoclinica e ortorrômbica .....	65
5.4	Estrutura da célula unitária resultante do refinamento da fase monoclinica da ZrO <sub>2</sub> ...	66
5.5	Perfil da estrutura da célula unitária resultante do refinamento da fase monoclinica do ZrO <sub>2</sub> .....	66
5.6	Perfil da estrutura da célula unitária da referência do ZrO <sub>2</sub> . Parâmetros cristalográficos retirados de [65] .....	66
5.7	Estrutura da célula unitária resultante do refinamento da fase cúbica do ZrO <sub>2</sub> .....	67
5.8	Estrutura da célula unitária de referência resultante da fase cúbica do ZrO <sub>2</sub> . Parâmetros cristalográficos retirados de [66] .....	68
5.9	Estrutura da célula unitária resultante do refinamento da fase ortorrômbica do ZrO <sub>2</sub> ..	68
5.10	Perfil da estrutura da célula unitária resultante do refinamento da fase ortorrômbica do ZrO <sub>2</sub> .....	69
5.11	Perfil da estrutura da célula unitária de referência de uma fase ortorrômbica do ZrO <sub>2</sub> parcialmente estabilizada. Parâmetros retirados de [67] .....	69
5.12	Fotografias do CD45 e CD45TT através da câmara do XRF .....	70
5.13	Espectro de XRF para o CD44, ajustado para a identificação de elementos leves .....	71
5.14	Espectro de XRF para o CD44, ajustado para a identificação de elementos pesados ....	72
5.15	Imagem SE da amostra de ZrO <sub>2</sub> monoclinica, com ampliação de 1000x, 10000x e de 50000x .....	74
5.16	Imagem SE da amostra de CD45, com uma ampliação de: 1000x, 10kx, 20kx e 50kx respetivamente .....	75
5.17	Imagem SE da amostra de CD45TT, com uma ampliação de: 1000x, 10kx, 20kx e 50kx respetivamente .....	76
5.18	Imagem SE da amostra de CD44, com uma ampliação de: 1000x, 10kx, 20kx e 50kx respetivamente .....	77
5.19	Imagem SE da amostra de CD44TT, com uma ampliação de: 1000x, 10kx, 20kx e 50kx respetivamente .....	78
5.20	Espectro de CD44 (em modo <i>spot</i> ) .....	79
5.21	Espectro de CD44TT (em modo <i>spot</i> ) .....	79
5.22	Espectro de absorção do ZrO <sub>2</sub> , CD44, CD45 e 3YSZ, para uma gama de 200 até 1000 nm .....	81

5.23	Espectro de absorção do ZrO <sub>2</sub> , CD44, CD45 e 3YSZ, para uma gama de 1000 até 2500 nm .....	81
5.24	Espectro de fluorescência do ZrO <sub>2</sub> , CD44, CD45 e 3YSZ, para um comprimento de onda de 300 nm e uma <i>slit</i> de 1 mm .....	82
5.25	Espectro de fluorescência do ZrO <sub>2</sub> , CD44, CD45 e 3YSZ, para um comprimento de onda de 300 nm e uma <i>slit</i> de 2 mm .....	82
5.26	Espectro de fluorescência do ZrO <sub>2</sub> , CD44, CD45 e 3YSZ, para um comprimento de onda de 320 nm e uma <i>slit</i> de 1 mm .....	83
5.27	Espectro de fluorescência do ZrO <sub>2</sub> , CD44, CD45 e 3YSZ, para um comprimento de onda de 320 nm e uma <i>slit</i> de 2 mm .....	83
5.28	Diagrama dos níveis de energia das afinidades eletrônicas para os vários efeitos da zircônia monoclinica.....	85
5.29	Porcentagem em massa em função da temperatura para o CD44 .....	86
5.30	Fluxo de Calor em função da temperatura para o CD44 .....	86
5.31	Fluxo de calor e a respetiva derivada para o CD44 .....	87
5.32	Fluxo de calor e a respetiva derivada para o CD45 .....	87
5.33	Fotografia das amostras: CD44 pós TG, CD44 e CD44TT700 .....	88
A1	Espectro de XRF para o ZrO <sub>2</sub> monoclinico, ajustado para a identificação de elementos leves .....	96
A2	Espectro de XRF para o ZrO <sub>2</sub> monoclinico, ajustado para a identificação de elementos pesados .....	96
A3	Espectro de XRF para o CD44, ajustado para a identificação de elementos leves .....	97
A4	Espectro de XRF para o CD44, ajustado para a identificação de elementos pesados ....	97
A5	Espectro de XRF para o CD44TT700, ajustado para a identificação de elementos leves .....	98
A6	Espectro de XRF para o CD44TT700, ajustado para a identificação de elementos pesados .....	98
A7	Espectro de XRF para o CD45, ajustado para a identificação de elementos leves .....	99
A8	Espectro de XRF para o CD45, ajustado para a identificação de elementos pesados ....	99
A9	Espectro de XRF para o CD45TT700, ajustado para a identificação de elementos leves .....	100
A10	Espectro de XRF para o CD45TT700, ajustado para a identificação de elementos pesados .....	100
B1	Espectro SEM-EDS da amostra CD44 com a respetiva composição .....	108
B2	Espectro SEM-EDS da amostra CD44TT com a respetiva composição .....	108
B3	Espectro SEM-EDS da amostra CD45 com a respetiva composição .....	109
B4	Espectro SEM-EDS da amostra CD45TT com a respetiva composição .....	109

B5	Espectro SEM-EDS da amostra $ZrO_2$ com a respetiva composição .....	110
C1	Percentagem de massa em função da temperatura para o CD44 .....	112
C2	Fluxo de calor em função da temperatura para o CD44 .....	112
C3	Fluxo de calor e a respetiva derivada para o CD44 .....	112
C4	Percentagem de massa em função da temperatura para o CD45 .....	113
C5	Fluxo de calor em função da temperatura para o CD45 .....	113
C6	Fluxo de calor e a respetiva derivada para o CD45 .....	113



## Lista de Tabelas

2.1	Exemplos de fenómenos do estado sólido que causam detalhes em perfis de onda de choque. Adaptado de [3].....	18
4.1	Temperaturas de mudança de fase para vários materiais, comumente usados em experiências de explosão. [29] .....	52
5.1	Fatores de qualidade obtidos para os refinamentos de Rietveld .....	65
5.2	Comparação dos parâmetros cristalográficos resultantes do refinamento de Rietveld com os valores de referência [65].....	67
5.3	Condições da análise XRF para elementos pesados e leves, respetivamente .....	70
5.4	Três condições automáticas geradas aquando a <i>bulk analysis</i> das amostras .....	70
5.5	Elementos encontrados na amostra de CD44, ajustado para a identificação de elementos leves .....	71
5.6	Elementos encontrados na amostra de CD44, ajustado para a identificação de elementos pesados .....	72
5.7	Percentagens em massa obtidas para o CD44 e a respetiva intensidade em contagens por segundo.....	72
5.8	Energia de bandas proibidas e simetria de transição da banda de condução para a banda de valência, obtida a partir de cálculos relativísticos e não relativísticos para a fase cúbica e monoclinica do ZrO <sub>2</sub> Adaptado de [62].....	84
A1	Elementos encontrados na amostra de ZrO <sub>2</sub> monoclinico, ajustado para a identificação de elementos leves .....	101
A2	Elementos encontrados na amostra de ZrO <sub>2</sub> monoclinico, ajustado para a identificação de elementos pesados .....	101
A3	Elementos encontrados na amostra de CD44, ajustado para a identificação de elementos leves .....	101
A4	Elementos encontrados na amostra de CD44, ajustado para a identificação de elementos pesados .....	102
A5	Elementos encontrados para o CD44TT700, ajustado para a identificação de elementos leves .....	102
A6	Elementos encontrados para o CD44TT700, ajustado para a identificação de elementos pesados .....	102
A7	Elementos encontrados para o CD45, ajustado para a identificação de elementos leves .....	103
A8	Elementos encontrados para o CD45, ajustado para a identificação de elementos pesados .....	103

A9	Elementos encontrados para o CD45TT700, ajustado para a identificação de elementos leves .....	103
A10	Elementos encontrados para o CD45TT700, ajustado para a identificação de elementos pesados .....	104
A11	Partes por milhão (ppm) obtidas para o ZrO <sub>2</sub> e a respetiva intensidade em contagens por segundo (cps) .....	104
A12	Percentagens em massa (%m/m) obtidas para o CD44 e a respetiva intensidade em contagens por segundo (cps) .....	104
A13	Percentagens em massa (%m/m) obtidas para o CD44TT700 e a respetiva intensidade em contagens por segundo (cps) .....	105
A14	Percentagens em massa (%m/m) obtidas para o CD45 e a respetiva intensidade em contagens por segundo (cps) .....	105
A15	Percentagens em massa (%m/m) obtidas para o CD45TT700 e a respetiva intensidade em contagens por segundo (cps) .....	105

# Acrónimos

ATGB	<i>Asymmetric Twin Grain Boundary</i>
BSE	<i>Backscattered Electrons</i>
BN	<i>Boron Nitride</i>
CdTe	<i>Cadmium telluride</i>
CJ	<i>Chapman Jouguet</i>
COD	<i>Crystallography Open Database</i>
EDS	<i>Energy-dispersive Spectroscopy</i>
EDS	<i>Emulsion Detonation Synthesis</i>
EOS	<i>Equations of State</i>
FCC	<i>Face Centered Cubic</i>
GB	<i>Grain Boundary</i>
GCM	<i>Graphitized Carbon Materials</i>
HEL	<i>Hugoniot Elastic Limit</i>
NP	<i>Negative-Positive</i>
PL	<i>Photo Luminescence</i>
PN	<i>Positive-Negative</i>
PXRD	<i>Powder X-Ray Diffraction</i>
RDX	<i>Research Department X</i>
ROI	<i>Region of Interest</i>
SDD	<i>Silicon Drift Detector</i>
SEM	<i>Scanning Electron Microscope</i>
Si-PIN	<i>Silicon p-i-n</i>
TAIL	<i>Trace Analysis Imaging Laboratory</i>
TG	<i>Thermogravimetry</i>
TT	<i>Tratamento Térmico</i>
UV	<i>Ultravioleta</i>
XRD	<i>X-Ray Diffraction</i>
XRF	<i>X-Ray Fluorescence</i>







## Capítulo 1.

# Introdução

Através de ondas de compressão dinâmica, também referidas como ondas de choque, é possível gerar altas pressões e temperaturas num curto período de tempo. Aplicadas a um dado material, as ondas de choque podem aumentar a densidade e a temperatura do próprio material, alterando também as suas propriedades físicas. Hoje em dia, em matéria condensada, é possível atingir pressões na ordem dos 50 a 500 GPa e temperaturas que partem de 1 K e vão até aos 11600 K [6]. Na detonação de CL-20, por exemplo, também conhecido como o mais potente explosivo de produção em massa, é possível gerar pressões que vão até aos 48.2 GPa [68]. Numa abordagem diferente, através de experiências de ondas de choque por indução de laser, foram registadas pressões que chegam a atingir 1 TPa [69]. Nestas condições extremas as ligações, estruturas, propriedades físicas e a química da matéria condensada são substancialmente alteradas em relação ao que apresentam em condições ambiente. Isto abre as portas para uma nova gama de oportunidades na física da matéria condensada, química e mesmo na investigação astronómica de condições extremas. Se as fases de alta pressão puderem ser mantidas em condições ambiente, um novo leque de oportunidades na ciência dos materiais, assim como em aplicações tecnológicas irá surgir.

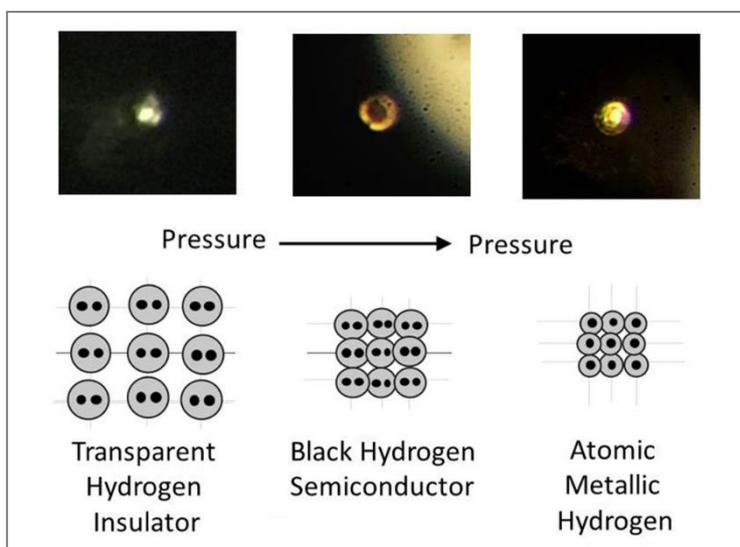


Figura 1.1 Hidrogénio em transição. R. Dias e I. F. Silveira.

No início de 2017, Investigadores da Universidade de Harvard nos Estados Unidos [70], anunciaram ter criado, com sucesso, a primeira amostra de hidrogénio metálico na Terra. Submetendo uma minúscula quantidade de hidrogénio a 495 GPa de compressão estática em condições de baixa temperatura. Este é visto como o “Santo Graal” da física de alta pressão e a sua aplicação pode revolucionar o sistema de propulsão na engenharia aeroespacial.

Ainda que em muitos casos a compressão estática seja a única opção viável disponível, a compressão dinâmica não é, de todo, um método a descartar. É possível evidenciar que diariamente surgem novos progressos que indicam que as ondas de choque são cada vez mais um meio promissor e mais acessível, assim como um substituto prático da compressão estática.

## **1.1 Motivação e Enquadramento**

O desafio inicial proposto pela Innovnano incidia num estudo, maioritariamente teórico, que fosse capaz de descrever o processo inerente à transformação de fase de uma dada substância cristalina, nomeadamente a zircónia monoclinica, aquando submetida a uma onda de compressão dinâmica. Em paralelo com um conjunto de pesquisas verificou-se que para tal iria ser necessária uma equipa multidisciplinar que abordasse o tópico sobre diversos ângulos da Física da Matéria Condensada assim como da Química, pelo que o problema postulado manifestou-se demasiado complexo para o desenvolvimento de um projeto de tese de mestrado. Após várias propostas de estudo verificou-se que a forma mais viável e exequível de abordar o tema, seria através da caracterização de um material que fosse submetido a diferentes ondas de choque. Desta forma seria possível evidenciar qual o efeito das ondas de choque sobre o material cristalino e, no melhor cenário, traçar uma tendência no comportamento do mesmo. Ainda que este estudo não fosse o objetivo primordial da empresa, poderá ser visto como propulsor a investigações futuras, de maior complexidade e de carácter mais específico.

## **1.2 Organização do Documento**

As abordagens adotadas para atingir os objetivos inicialmente propostos foram adaptativas. Desta forma, esta tese foi dividida em 3 partes. A primeira parte, coincidente com o capítulo 2 – Fundamentos e Interações de Onda de Choque, irá abordar o tema das ondas de pressão dinâmica e irá fazer uma descrição das respetivas interações com materiais sólidos, de acordo com a teoria e os fundamentos clássicos existentes. Na segunda parte, coincidente com o capítulo 4 – Posicionamento dos parâmetros relevantes em investigações do estado da arte, é referida uma coleção das últimas pesquisas de estado de arte onde serão encontradas pistas que fundamentem os parâmetros intrínsecos aos materiais que se tornam relevantes durante a passagem da onda e que, por consequência, se tornam relevantes para o material de *output*. Por fim, na terceira parte, coincidente com o capítulo 3 – Fundamentos e Princípios da Instrumentação, onde são discutidos os princípios físicos e o respetivo funcionamento da instrumentação de análise usada na caracterização dos materiais. E com o capítulo 5 – Análise de Dados, onde foi realizado um caso de estudo em 5 amostras desenvolvidas e facultadas pela empresa Innovnano.

## Capítulo 2.

# Fundamentos e Interações de Onda de Choque

### 2.1 Conceito de Onda de Choque

As ondas de choque resultam de matéria que se move a velocidades mais rápidas que a velocidade que o material adjacente consegue reagir. Este conceito pode ser visualizado pelo fluxo de neve à frente de um limpa-neves em movimento. Quando um limpa-neves inicia o seu movimento contra neve macia, uma camada de neve compactada forma-se à frente da lâmina. A interface entre a neve macia e a compactada move-se à frente da lâmina a uma velocidade superior que o limpa neves [3].

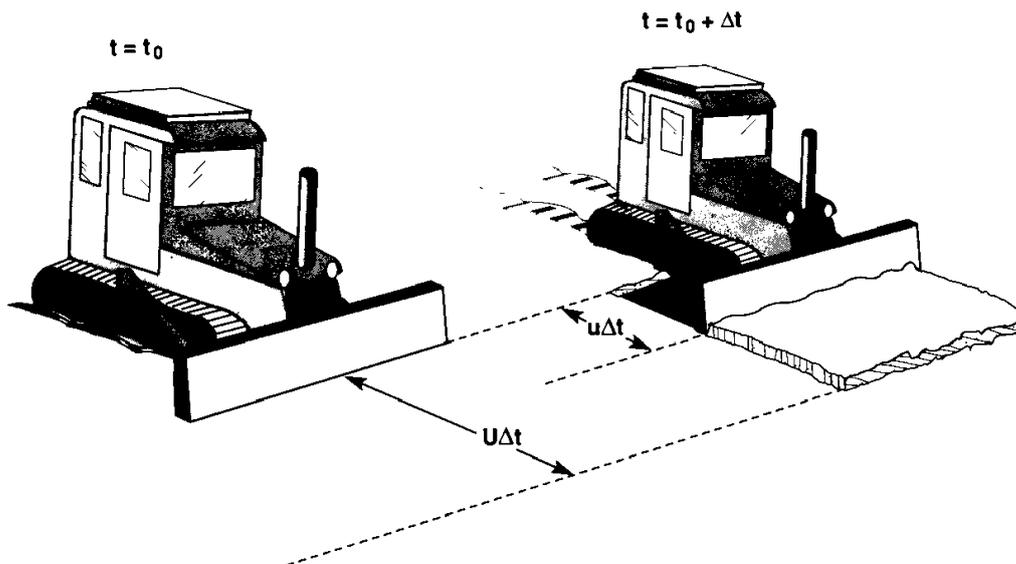


Figura 2.1 É possível ver pela figura que a onda de choque se mostra como uma descontinuidade entre neve que ainda não foi mexida e neve compactada. Ao tempo  $t=t_0$ , o limpa neves inicia o movimento com velocidade  $u$ . E a  $t=t_0+\Delta t$ , o limpa neves já se moveu uma distância de  $u\Delta t$ , mas a descontinuidade entre a neve solta e compactada já se moveu uma distância  $U\Delta t$ , onde  $U$  é a velocidade da frente da neve compactada [3].

### 2.2 Eventos por Compressão de Choque

Processos de compressão por onda de choque são encontrados quando uma dada amostra de material é submetida a um rápido impulso, no qual o tempo de aplicação é pequeno comparado com o tempo que o material da amostra tem para reagir inercialmente. As respostas inerciais são pulsos de tensões que se propagam pelo material para comunicar a presença de uma “pancada”. No dia-a-dia verifica-se este efeito de “pancada” ou ondas de choque como

resultado de, por exemplo, um impacto ou de uma explosão. Tais eventos podem suscitar a ideia de caos e confusão, no entanto o que é experienciado pelos sentidos humanos são somente os efeitos em corpos rígidos, pelo que a resolução do tempo e pressão não são suficientes para sentir o efeito da onda [3].

Dentro de alguns fenômenos de onda de choque mais familiares destacam-se a ondulação causada à superfície da água pela queda de uma pedra ou o conhecido “sonic boom” das aeronaves ao ultrapassarem a barreira do som.



Figura 2.2 O cone de vapor formado pelo “sonic boom” de uma aeronave é o resultado do efeito da onda de choque sobre a água em estado gasoso presente no ar [Miramar air show].

Os sentidos humanos oferecem uma ideia demasiado pequena da transição destes eventos para fenômenos de alta pressão. Esta transição vem com o desenvolvimento da ciência da onda de choque, que nos dias de hoje é baseada em métodos experimentais, modelos teóricos e simulações numéricas.

Figura 2.3 Uma explosão de dinamite mostra claramente o efeito da onda de choque no índice de refração do ar na superfície da frente de onda. Veja-se a aberração causada nos montes atrás da explosão. [BBC, Invisible Worlds].



O desafio aqui é perceber como é que as leis da mecânica, física e química permitem explicar e controlar o comportamento deste tipo de processo.

### 2.3 Descrição da Onda de Choque

Existe um conjunto de equações de maior incidência que permitem descrever a propagação de ondas de choque através da matéria. Estas são chamadas de equações de Rankine Hugoniot (R-H) e são derivadas de leis de conservação de massa, momento e energia. Estas incluem termos contendo as velocidades do material dos dois lados da onda de choque, antes e depois desta, e se se proceder à eliminação destes termos ficando somente as variáveis termodinâmicas, obtém-se a equação de Hugoniot [1]. Este será um tópico analisado em maior profundidade mais adiante.

## 2.4 Comprimentos e Escalas de Tempo

### 2.4.1 Escala de Comprimento

Uma escala de comprimento que se encontra sempre presente em ondas de choque é a espessura da onda, comumente pronunciada como comprimento da onda de choque. Esta possui um tamanho extremamente reduzido, causado por compactação dos átomos ou moléculas no material durante o processo de compressão deste. Mais facilmente visualizado em fluidos, quando ocorre uma perturbação ou um movimento de um objeto que se desloca mais rápido do que a velocidade de propagação da informação do material circundante (como um líquido ou um gás), o fluido não tem tempo de reagir antes da chegada da perturbação [1].

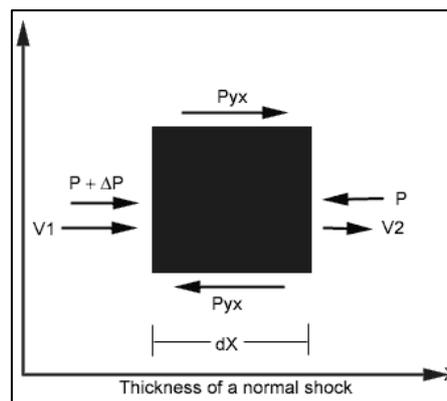


Figura 2.4 Pela análise do volume é possível calcular a espessura  $dX$  da onda de choque [R.A. Granger in Fluid Mechanics].

Ondas de choque em fluidos induzem uma mudança quase instantânea nas propriedades dos fluidos (densidade, pressão, temperatura, entre outros), e é esse “quase” que se define como espessura de choque. Estudos desenvolvidos à pressão atmosférica, mostram valores em torno dos 200 nm, os quais representam ordens de magnitude equivalentes ao percurso livre médio das moléculas num gás. Convém notar que os processos moleculares dentro do choque não se encontram em equilíbrio. Existe uma tendência para a onda de choque ser maior em gases poliatômicos, uma vez que a vibração e rotação moleculares requerem mais colisões para atingir o equilíbrio. Além disso, esta espessura pode ser estendida através de reações químicas, por dissociação e ionização.

De uma forma geral, a velocidade e os gradientes térmicos dentro da onda de choque condicionam a importância das propriedades de transporte do material, principalmente a viscosidade e a condução de calor [1].

### 2.4.2 Escala de Tempo

No que diz respeito à escala de tempo, é comum considerar somente dois eventos. No primeiro caso considera-se uma escala temporal quando a onda de choque se torna instável e se divide em duas ondas que se movem na mesma direção. A primeira onda refere-se à onda que comprime o material até ao ponto de deformação da segunda onda que é uma onda plástica compressiva. No segundo caso considera-se uma escala temporal quando uma onda de choque

induz uma mudança de fase no material. Na grande maioria dos casos o tempo necessário para atingir o equilíbrio é muitas ordens de grandeza acima do tempo necessário para a onda atravessar o material em si e neste caso, não haverá mudança de fase. Um exemplo para a mudança de fase do material é nas ondas de choque causadas quando os aviões a jato atingem velocidades superiores à do som. Devido à intensa pressão causada pelo movimento da aeronave partículas de água vão reagir condensando por momentos, formando o que parece ser uma camada nebulosa de forma cônica em torno da aeronave [1].

## 2.5 Leis de Conservação para um Choque Simples

Considerando um material num contentor cilíndrico de área de base  $A$ , o lado direito do cilindro é aberto e no lado esquerdo está um pistão em contacto com o material. Supondo que em  $t=0$  o pistão adquire uma velocidade finita,  $U_p$ , da esquerda para a direita, então instantaneamente o material será movido com a mesma velocidade. Isto é conseguido através de uma onda de choque  $s$  que instantaneamente aparece à superfície do pistão e propaga-se através do material também com velocidade finita,  $U_s$ , mas superior à velocidade do material. O material à esquerda da onda de choque move-se com velocidade  $U_p$ , mas o material à direita permanece em repouso. Partindo desta ideia, é possível derivar as leis de conservação da massa, momento e energia, assumindo que condições como eletromagnetismo, gravidade e transferências de calor não são consideradas.

### 2.5.1 Conservação da Massa

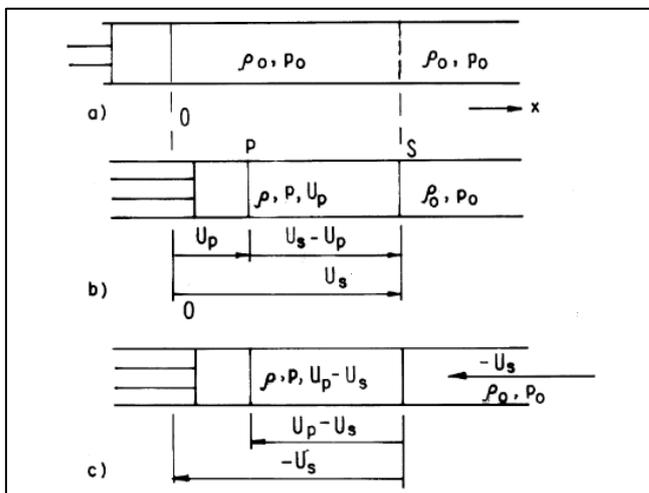


Figura 2.5 Indução de uma onda de choque por movimento de impulsão de um pistão. Em a) o estado inicial em repouso, em b) após o pistão adquirir uma velocidade  $U_p$ , e em c) o movimento em coordenadas fixas do choque [1].

Dado que o pistão se move com velocidade  $U_p$  e o choque com velocidade  $U_s$ , após uma unidade de tempo estes vão ter percorrido uma distância  $U_p$  e  $U_s$  respetivamente. Durante este tempo o choque comprime a massa de material desde o seu volume inicial  $AU_s$  para  $A(U_s - U_p)$ . O que significa que a densidade vai aumentar de  $d_0$  para  $d$ , e que pela conservação de massa obtém-se:

$$d_0 U_s = d(U_s - U_p) = m \quad [\text{Eq.1}]$$

Sendo  $m$  o fluxo de material que passa através da onda de choque. Deve ser notado que  $U_s$  é estritamente maior que  $U_p$ , pois uma vez que tenhamos  $U_s=U_p$  a densidade resultante seria infinita, o que é fisicamente impossível [1].

### 2.5.2 Conservação do Momento

Considerando que inicialmente dentro do cilindro existe uma pressão estática  $P_0$  e uma densidade do material nele contido de  $d_0$ , como o pistão aplica uma força motriz de  $A(P_1-P_0)$  no material, este adquire um momento que por unidade de tempo (e pela mesma ordem de ideias), será  $(d_0U_sA)U_p = mA U_p = p$ , assim pela conservação do momento:

$$P_1 - P_0 = d_0 U_s U_p \quad [\text{Eq.2}]$$

### 2.5.3 Conservação de Energia

O trabalho de compressão que o pistão realiza no material, por unidade de tempo, é  $APU_p$ . Desta forma a energia transferida para o material por unidade de tempo é a combinação da energia cinética e interna, o que significa que pela conservação da energia [1]:

$$E_c = \frac{1}{2}(d_0U_sA)U_p^2 \quad [\text{Eq.3}]$$

$$E_i = (d_0U_sA)(E_1 - E_0) \quad [\text{Eq.4}]$$

$$P_1U_p = E_c + E_i = d_0U_s\left(\frac{1}{2}U_p^2 + E_1 - E_0\right) \quad [\text{Eq.5}]$$

Combinando a equação 5 e 2 e assumindo a condição  $P_1 \gg P_0$  e portanto ignorando  $P_0$ :

$$E_1 - E_0 \approx \frac{1}{2}U_p^2 \quad [\text{Eq.6}]$$

Isto significa que o aumento de energia interna é equivalente ao aumento de energia cinética numa onda de choque de alta amplitude. No exemplo do pistão, isto traduz a introdução de trabalho no sistema, em partes iguais, da energia cinética e energia interna. Esta é portanto uma maneira simples de encontrar o aumento da energia interna quando se sabe a velocidade da detonação [2].

## 2.6 Coordenadas de Choque Fixas

Por conveniência, é comum transformar as leis de conservação num sistema de coordenadas que se encontra em repouso em relação ao choque. Isto é facilmente conseguido subtraindo a velocidade do choque  $U_s$  da velocidade da partícula que se encontra à frente deste  $u_0 = -U_s$  e também da velocidade da partícula atrás deste  $u = U_p - U_s$ :

$$U_p = u - u_0 \quad [\text{Eq.7}]$$

Assim, usando e substituindo estas relações da velocidade da partícula, nas equações das condições de Rankine-Hugoniot (Eq. 1, 2 e 4), e realizando alguns cálculos, obtêm-se as leis

de conservação, em coordenadas de choque fixas, também chamadas equações de Rankine-Hugoniot [1]:

$$du = d_0 u_0 \quad [\text{Eq.8}]$$

$$p + du^2 = p_0 + d_0 u_0^2 \quad [\text{Eq.9}]$$

$$\frac{p}{d} + E_1 + \frac{1}{2}u^2 = \frac{p_0}{d_0} + E_0 + \frac{1}{2}u_0^2 \quad [\text{Eq.10}]$$

## 2.7 Equação de Hugoniot

Se da conservação de massa (Eq.1), da conservação de momento (Eq.2) e da conservação da energia (Eq.4) se eliminarem as velocidades, obtém-se a denominada equação de Hugoniot:

$$E_1 - E_0 = \frac{1}{2}(P_1 + P_0)(v_0 - v_1) \quad [\text{Eq.11}]$$

Esta é a equação fundamental para a teoria das ondas de choque, onde  $v_1$  e  $v_0$  são os volumes específicos comprimidos e não comprimidos, por unidade de massa, respetivamente. Esta representa o salto de energia interna em termos de pressão e volume específico. Na medida de desenhar a curva de Hugoniot sobre gráfico da pressão em função do volume é necessário saber os estados iniciais  $v_0$  e  $p_0$  do material, assim como as suas equações de estado (EOS), ou equivalente.

Convém notar que para ondas de choque em sólidos, a pressão aplicada  $P_1$  é tipicamente muito maior que a pressão inicial  $P_0$ . Dado que normalmente esta se encontra associada a condições de pressões atmosféricas, é comum ser ignorada. Relativamente à energia inicial  $E_0$ , esta também pode assumir valor 0 uma vez que a energia interna é uma função de estado termodinâmico e pode ser referenciada a qualquer estado inicial. Removendo estes dois parâmetros, as condições de Rankine-Hugoniot para sólidos podem também ser vistas como através das seguintes equações:

$$\frac{d_0}{d_1} = 1 - \frac{U_p}{U_s} \quad [\text{Eq.12}]$$

$$P_1 = d_0 U_s U_p \quad [\text{Eq.13}]$$

$$E_1 = \frac{P_1}{2}(v_0 - v_1) \quad [\text{Eq.14}]$$

Estas condições, tanto para sólidos como líquidos ou gasosos, têm de ser resolvidas com uma onda de compressão estável, mas não podem ser usadas por si só para prever o comportamento de um dado material sobre uma onda de choque. Para isso é necessária outra equação que relacione a pressão e a densidade. Esta equação é em função das propriedades do material, o que significa que cada material possui a sua, e é conhecida como a equação de estado do material (EOS, *equation of state*) [3]. Para além disso existe uma expressão mais generalizada onde se podem incluir parâmetros temporais e comportamento de não equilíbrio, chamada de equação constitutiva, mas que não será desenvolvida nesta tese.

### 2.7.1 Equações de Rankine-Hugoniot para Detonações, um Caso Particular

Nas situações em que a única fonte de energia provém, por exemplo, do movimento do pistão a mover-se com velocidade  $U_p$  no sentido de  $P_1$ , obtém-se ondas de choque puras. No entanto, em situações em que a onda de choque é gerada numa detonação, é assumido que a decomposição química ocorre perto da frente de choque, a qual se considera a frente de onda de choque e que se move com velocidade  $U_p$ , (de forma equivalente à do pistão). Em ondas de detonação as equações de conservação funcionam com a mesma validade que as ondas de choque puras. No entanto, convém lembrar que neste caso, a reação química durante a detonação altera o material, num processo onde este passa de um material explosivo para um produto da reação. Por esta razão, em muitas situações os produtos da reação possuem um diferente número de moles em relação aos reagentes. Isto significa que a energia interna inicial dos reagentes e a energia interna final dos produtos não é comparável, exceto quando o explosivo e os produtos da reação são gases politrópicos. Para uma onda de choque ou numa onda de detonação num gás politrópico, isto é, um gás ideal com uma constante de calor específico em que a pressão e o volume estão relacionados com uma constante pela expressão  $PV^\gamma$ , e que têm um dado calor de refração  $Q$ , as equações de conservação só podem ser escritas da seguinte forma.

$$\text{Detonação:} \quad p_1 u + \rho_0 D Q = \rho_0 D \left[ c_v (T_1 - T_0) + \frac{u^2}{2} \right] \quad [\text{Eq. 15}]$$

$$\text{Choque:} \quad p_1 u = \rho_0 D \left[ c_v (T_1 - T_0) + \frac{u^2}{2} \right] \quad [\text{Eq. 16}]$$

Para explosivos de matéria condensada, a energia interna específica  $E_1 - E_0$  não vai ser apenas uma função da temperatura como também será uma função da pressão e do volume específico. Esta informação adicional é conseguida através da equação de estado do material explosivo e dos materiais resultantes na medida de conseguirmos obter a relação exata entre a energia interna e a velocidade de choque da partícula. Desta forma não é possível expressar a energia interna exata para a detonação num material condensado usando somente as equações anteriores. Pode-se ignorar a componente  $P_0$  e por, analogia, reescrever a equação 6 da seguinte forma:

$$\text{Para a detonação:} \quad E_1 - E_0 \approx Q + \frac{u^2}{2} \quad [\text{Eq.17}]$$

$$\text{Para o choque:} \quad E_1 - E_0 \approx \frac{u^2}{2} \quad [\text{Eq.18}]$$

O calor da reação  $Q$  é equivalente ao calor libertado quando os produtos da reação são formados a partir dos explosivos.  $Q$  é definida como:

$$Q = - \left[ \sum n_i (\Delta H_f^0)_i - \sum n_j (\Delta H_f^0)_j \right] \quad [\text{Eq.19}]$$

Onde  $n_i$  se refere ao número de moles da espécie  $i$  dos produtos da reação onde a entalpia de formação a 298.15 K é  $\Delta H$ . De forma semelhante,  $n_j$  refere-se ao número de moles das  $j$  espécies dos reagentes onde a entalpia de formação a 298.15 K é  $\Delta H_f$  [4].

## 2.8 Equações de Rayleigh

Eliminando  $u_0$  ou  $u$  das equações 8 e 9, obtém-se as equações de Rayleigh:

$$d_0^2 U_s^2 = d_0^2 u_0^2 = d^2 u^2 = \frac{-\Delta P}{\Delta v} \quad [\text{Eq.20}]$$

Onde  $\Delta P = P_1 - P_0$  e  $\Delta v = v_1 - v_0$ . Estas podem ser combinadas através de uma relação linear que se traduz na linha de Rayleigh, a qual é um critério fundamental para identificar regimes dentro da curva de Hugoniot onde a deflagração e detonação são possíveis.

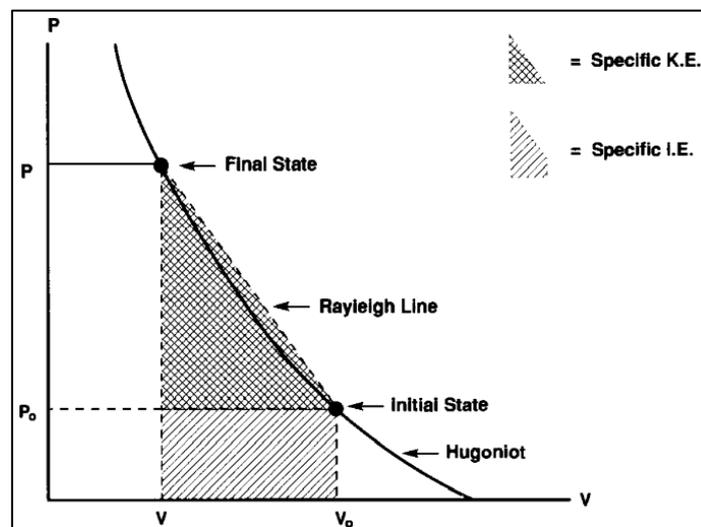


Figura 2.6 Relação P-V da curva de Hugoniot com a linha de Rayleigh, demonstração gráfica do aumento da energia cinética e interna. Adaptado de [3].

Considerando uma curva de Hugoniot num gráfico Pressão-Volume o significado físico da linha de Rayleigh torna-se óbvio: esta relaciona o estado inicial com o final para um choque de uma dada pressão. Para um material que apresenta ao longo da curva de Hugoniot uma concavidade direcionada para cima, é fácil ver que a velocidade do choque é uma função ascendente da pressão do mesmo. As variações na tensão e temperatura ao longo do choque são tão rápidas que mecanismos de dissipação, tal como viscosidade e transporte de calor, não entram em ação ao longo da linha. Estes processos de dissipação dão origem a outro componente de tensão para além da componente relativa à EOS do material. Por esta razão a linha de Rayleigh tem de permanecer por cima da curva de Hugoniot a qual identifica o estado da onda de choque.

Poderão existir situações que as linhas de Hugoniot apresentem descontinuidades, representadas por dobras ou declives, que se devem a transições entre comportamento elástico e plástico ou mesmo a transformações de fase do material. Nestes casos a linearidade de Rayleigh não se mostrará suficiente uma vez que esta não conseguirá ligar o estado inicial com

o final. Quando existem situações dessas é comum o uso de duas ou mais linhas de Rayleigh, cada uma com um declive, no plano P-V, proporcional ao quadrado da velocidade da onda de choque correspondente.

Voltando às equações iniciais de conservação de massa e de momento, combinando e resolvendo estas em relação à velocidade das partículas, é possível ver que a energia cinética específica do material atrás da onda é igual a:

$$\frac{1}{2} U_p^2 = \frac{(P_1 - P_0)(v_0 - v_1)}{2} \quad [\text{Eq.21}]$$

Pode-se ver pela figura anterior que esse refere-se ao valor da área do triângulo formado pela linha de Rayleigh  $v_1$  e  $P_0$ . Isto significa que a velocidade do choque é proporcional à raiz quadrada do declive da linha de Rayleigh. O ganho específico da energia interna é então dado pela equação de Rankine-Hugoniot e é igual à área do trapezóide formado pela linha de Rayleigh e o eixo do volume. Em situações isoladas a condição inicial  $P_0=0$  (a qual normalmente é uma boa aproximação, visto que as pressões formadas pelas ondas de choque são várias ordens de grandeza superiores às pressões atmosféricas), a energia cinética e a energia interna gerada pela onda de choque são equivalentes [3].

Para além disso a linha de Rayleigh é um critério útil para caracterizar regimes dentro da curva de Hugoniot relativos à reação química que está na origem da onda de choque. Regimes esses onde a deflagração e detonação são possíveis.

- Região I, regime de forte detonação.
- Região II, regime de fraca detonação.
- Região III, regime de fraca deflagração.
- Região IV, regime de forte deflagração.
- Região V, é possível ver que  $v_0 - v < 0$  e  $P_0 - P_1 > 0$ . A linha de Rayleigh implica então valores imaginários para  $v_0$ , o que significa que é impossível existir regimes de deflagração ou detonação nesta zona.

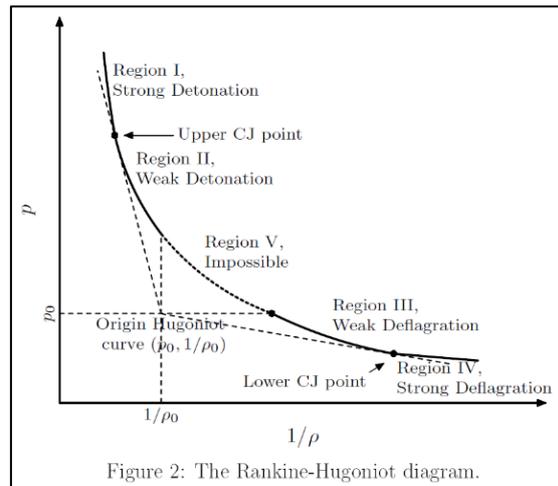


Figure 2: The Rankine-Hugoniot diagram. *Figura 2.7 Distinção entre detonação e deflagração através do diagrama de Rankine-Hugoniot. Adaptado de [5].*

Relativamente à deflagração e detonação pode-se destacar algumas principais características que as distinguem. Nas deflagrações as ondas de expansão propagam-se a velocidades subsónicas, isto é, possuem um número de Mach entre 0 e 1. O gás atrás da onda expande e acelera afastando-se desta, no referencial da onda. Nas detonações as ondas de compressão propagam-se a velocidades supersónicas, isto é, possuem um número de Mach superior a 1. A onda retarda a propagação do gás, este é comprimido atrás da frente de onda [5].

## 2.9 Detonação Chapman-Jouget

Resolvendo a equação de Hugoniot em relação a  $E_1$ , para um  $E_0$  fixo, obtém-se a energia final em função da pressão e do volume. Esta função é a responsável pela curva de Hugoniot no diagrama P-V dos produtos da reação. Esta curva representa todos os estados que podem ser alcançados a partir de choques individuais seguidos de reações químicas exotérmicas. As equações de conservação necessitam que o ponto associado à reação completa no diagrama P-V permaneça na curva de Hugoniot e na linha de Rayleigh. Esta condição não é suficiente para determinar a velocidade de detonação da onda  $U_s$ , dado que existem várias interseções possíveis entre a linha de Rayleigh e a de Hugoniot para os produtos de reação. É possível ver pela figura seguinte (2.8) que a menor velocidade de detonação possível é no ponto tangencial A entre a curva de Hugoniot e a curva de Rayleigh de declive  $(d_0)^2(D_{CJ})^2$ . Este é o ponto Chapman-Jouguet ou CJ. Não existem soluções para a equação de Hugoniot para velocidades inferiores à velocidade no ponto CJ, desta forma a detonação Chapman Jouguet tem a velocidade de detonação mais pequena, suficientemente estável para ser permitida pelas equações de conservação [2].

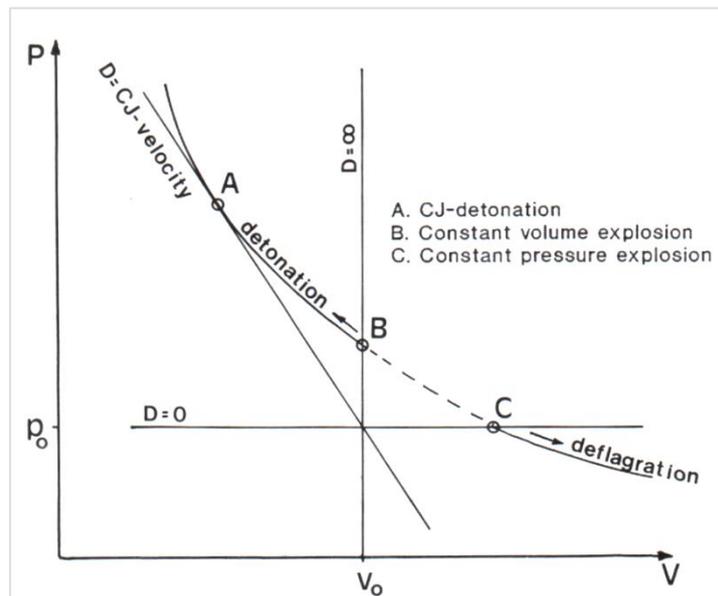


Figura 2.8 Diagrama de linhas de Rayleigh e a curva de Hugoniot para os produtos da reação. Adaptado de [2].

É possível verificar que para altas velocidades de detonação o declive da curva de Rayleigh irá obrigar esta a interseção com a curva de Hugoniot em dois pontos: um a uma alta pressão onde pode ser visto que o fluxo é subsónico relativamente à frente de detonação, e o outro ponto a baixa pressão onde o fluxo é supersónico. Este último é um estado de sobre-detonação ou *overdriven detonation* que pode ser visto como uma detonação levada a cabo atrás de um pistão com uma velocidade maior que a velocidade da partícula no ponto CJ. Esta fraca detonação (a baixa pressão) de alta velocidade pode resultar se de alguma forma a reação explosiva for originada a uma velocidade superior a  $D_{CJ}$ . Não existem soluções físicas relevantes para a equação de Hugoniot na região entre os pontos B e C. Pontos para lá de C representam deflagração, na qual o material reagente expande para volumes maiores, (dependendo da pressão ambiente).

Usando como referência a figura 2.9, seja a curva 1 a curva de Hugoniot para o explosivo que não reagiu. A reta OA indica a linha de Rayleigh para um choque de transição para o estado A, originado pelo pistão no choque adiabático 1. Onde o material não reagiu permitiu que este se expandisse sem alteração química desde o estado A, segue-se o choque isotrópico 2, o qual é menos íngreme que o choque adiabático [2].

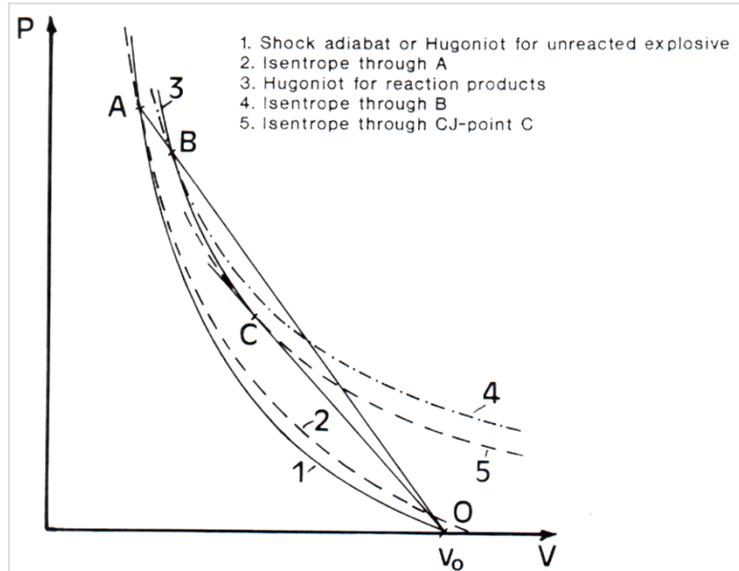


Figura 2.9 Transição entre detonação e choque no plano PV [2].

Se o material fosse reagir quimicamente, libertando energia, os estados finais a diferentes velocidades do pistão estariam no choque adiabático dos produtos de detonação ou na curva de Hugoniot 3, acima do choque adiabático. Quando é possível a expansão do material do estado 3 segue-se a isentrópica 4, a qual é também menos íngreme que a adiabática 3. Com o aumento da velocidade do pistão, o estado de sobre-detonação, isto é, a interseção superior da linha de Rayleigh com a curva de Hugoniot, estará a uma pressão cada vez menor até chegar ao ponto C, ponto CJ. Neste ponto, a linha de Rayleigh é tangente à isentrópica 5 através de C e também tangente à curva de Hugoniot 3. Com isto surge uma consequência interessante: em qualquer ponto a velocidade sônica  $c$ , é dada pelo declive da isentrópica ao passar por esse ponto, e é definida pela igualdade termodinâmica.

$$\rho^2 c^2 = - \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_s \quad [\text{Eq.23}]$$

Mais especificamente, no ponto Chapman-Jouguet, C, tem-se:

$$\rho_1^2 c_1^2 = - \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_{s_1} \quad [\text{Eq.24}]$$

Além disso a linha de Rayleigh é uma tangente:

$$\rho_0^2 D^2 = - \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_{s_1} \quad [\text{Eq.25}]$$

Segue-se que:

$$\rho_1 c_1 = \rho_0 D_{CJ} \quad [\text{Eq.26}]$$

A qual combinada com a equação de conservação da massa dá origem à condição de Chapman-Jouguet:

$$c_1 = D_{CJ} - U_p \quad [\text{Eq.27}]$$

Esta equação afirma que a velocidade sónica  $c_1$  é igual à diferença entre a velocidade da frente  $D_{CJ}$  e a velocidade da partícula  $U_p$ . Isto explica a estabilidade única da velocidade de detonação já estudada por diferentes investigadores. A detonação de Chapman Jouguet propaga-se a uma velocidade que abandona os estados de reação (a pressões maiores que a pressão CJ) essencialmente não perturbada pelas ondas de rarefação vindas de trás. Estas conseguem atingir mas não ultrapassar o ponto sónico que, numa detonação CJ ideal, coincide com o ponto CJ [2].

## 2.10 Velocidade da Partícula em Relação à Onda de Choque

A relação linear entre a velocidade de choque e a velocidade de uma partícula é comumente tratada como a resposta típica de um material. Inicialmente foi proposto que esta relação obedece a um princípio universal das equações de estado EOS, no entanto esta linearidade surge como resultado das curvas  $U_s-U_p$  e são na verdade insensíveis às propriedades do material, pelo que não seguem uma EOS tão à risca. Os efeitos das pressões e propriedades dos materiais nas respostas dos choques são facilmente observados pela curva  $U_F=U_s-U_p$  (como uma função de  $U_p$ ) [2].

A relação linear entre a velocidade de choque e a velocidade da partícula é frequentemente usada na representação de dados experimentais referentes a ondas de choque. Esta foi introduzida inicialmente em 1958 num artigo de Rice, McQueen e Walsh [2] na medida de recolher dados de 23 metais e, na ausência de situações de transições de fase, é comum ser representada da seguinte forma:

$$U_s = C_0 + S U_p \quad [\text{Eq.28}]$$

Onde o parâmetro  $S$  é função da pressão derivada do módulo volumétrico isentrópico e está diretamente relacionado com o tipo de substância, andando tipicamente na gama de 1.0 a 1.6, e o  $C_0$  é a velocidade do som, neste caso à pressão ambiente. A velocidade do som é dada pela equação de Newton-Laplace, que depende do módulo volumétrico isentrópico,  $K_s$  e a densidade  $d$ :

$$C = \sqrt{\frac{K_s}{d}} \quad [\text{Eq.29}]$$

Hoje em dia, esta relação não é tão linear como se pensava. Aquilo que se pensava ser uma “lei” na física das ondas de choque, encontra, com grande frequência, quebras na linearidade presumivelmente devido a transições de fase do material, porosidade, efeitos de tensão ou ligações moleculares. Ainda assim, é utilizada para explicar esses efeitos ou, pelo menos, para representar parte de uma gama de valores presumivelmente perto da realidade.

Como discutido anteriormente, é bem explícito que a existência de uma onda de choque implica que  $U_s > U_p$ . Pela equação de linearidade isto significa que  $S \geq 1$ ; e caso  $S < 1$ , obtém-se a condição “impossível”  $U_s < U_p$ .

Como já foi analisado, a velocidade de um único choque é proporcional à raiz quadrada do declive da linha de Rayleigh. Se ocorrer um impacto simétrico no qual, por exemplo, um pistão de um dado material é acelerado até uma velocidade  $U_l$  e colide com um alvo do mesmo tipo de material, a velocidade da partícula será (por simetria) metade da velocidade do pistão, isto é [2]:

$$U_p = \frac{U_l}{2} \quad [\text{Eq.30}]$$

## 2.11 Efeitos do Choque na Termodinâmica do Material

Num fluido ideal, as tensões são isotrópicas, dado que o material não oferece resistência não vão existir tensões de cisalhamento. Tensões normais e de cisalhamento são equivalentes e são idênticas à pressão. Por outro lado, num sólido, já existem tensões de cisalhamento. No entanto, quando se aplica uma tensão maior que o limite de elasticidade do material, o seu comportamento pode ser aproximado ao de um fluido dado que os desvios fracionais das tensões isotrópicas são pequenos. Isto significa que nestas condições podemos assumir que o sólido apresenta um comportamento hidrodinâmico. Na ausência de um comportamento que dependa do tempo, a equação de estado de um fluido isotrópico ou de um sólido hidrodinâmico pode ser expressa em termos de energia interna específica como função de pressão e volume, isto é  $E(P, V)$ . Para materiais em estado sólido de estrutura cristalina, é comum utilizar-se a equação de estado de Mie-Gruneisen que relaciona a pressão e o volume de um sólido a uma dada temperatura. De uma forma simples, esta pode ser representada da seguinte forma:

$$E(P, V) = E_k(V) + \frac{V(P - P_k(V))}{\Gamma(V)} \quad [\text{Eq.32}]$$

Onde  $E_k(V)$  é a função de energia interna,  $P_k(V)$  a dependência da pressão na curva de referência, e  $\Gamma(V)$  é o parâmetro adimensional de Gruneisen que, de uma forma geral, representa a pressão térmica de um conjunto de átomos em vibração. A relação de Mie-Gruneisen é uma forma especial do modelo de Gruneisen que descreve o impacto que as mudanças de volume de uma rede cristalina possuem nas propriedades vibracionais da mesma.

É importante destacar que a curva de Hugoniot no gráfico  $P$ - $V$  não é um percurso que é seguido durante a compressão ou outro percurso termodinâmico, mas sim um formato final de todos os estados finais possíveis que podem ser atingidos atrás da onda de choque enquanto esta transforma um material com um dado estado inicial. A curva de Rankine-Hugoniot por vezes usa a terminologia de “choque adiabático”, traduzindo que o processo de choque ocorre de forma tão rápida que não existe tempo suficiente para o calor se propagar entre o sistema e a vizinhança. É no entanto uma expressão de certa forma enganadora, pois é comum o termo “adiabático” referir-se a um percurso reversível no espaço termodinâmico. Numa mudança adiabática reversível no estado termodinâmico do material não existe aumento de entropia, é uma mudança “isentrópica”, e mudanças adiabáticas não costumam ser isentrópicas.

Note-se que é comum chamar-se à curva de equação de estado Rankine-Hugoniot. Mais uma vez, este é um termo impróprio uma vez que a equação de estado de um material é uma área no espaço termodinâmico, isto é, é constituída por duas variáveis independentes, enquanto que a curva de Hugoniot é uma linha e portanto constituída apenas por uma variável independente [3].

## 2.12 Estimação da Pressão de Detonação

Obter uma estimativa da pressão de detonação é um fator fundamental para o estudo das ondas de choque. Esta será derivada da condição de Chapman-Jouguet. Partindo de  $\gamma$  para definir o declive negativo da curva isentrópica no espaço  $\log P$  em função de  $\log v$ :

$$\gamma = - \left( \frac{\partial \ln P}{\partial \ln v} \right) = - \frac{v}{P} \left( \frac{\partial P}{\partial v} \right) \quad [\text{Eq.33}]$$

Sabe-se que no ponto CJ, a linha de Rayleigh é tangente à curva de Hugoniot e à curva isotrópica. Isto significa que teremos um declive para a linha de Rayleigh:

$$\left( \frac{\partial P}{\partial v} \right) = \frac{P_1 - P_0}{v_1 - v_0} \quad [\text{Eq.34}]$$

Combinando as duas equações atrás,  $\gamma$  ficará:

$$\gamma = \frac{v_1}{P_1} \frac{P_1 - P_0}{v_0 - v_1} \quad [\text{Eq.35}]$$

É comum, em explosivos, que a pressão antes da explosão seja extremamente pequena comparada com a pressão que a explosão vai originar, isto é  $P_0 \ll P_1$ , por esta razão despreza-se o parâmetro  $P_0$ :

$$\gamma = \frac{v_1}{v_0 - v_1} \quad [\text{Eq.36}]$$

Combinando a equação da conservação da massa [Eq. 1] e a equação da conservação de momento [Eq. 2], resolvendo em relação a  $U_p$ , obtém-se outra forma de descrição da curva de Rayleigh no diagrama de P-V:

$$-d_0^2 U_s^2 = \frac{P_1 - P_0}{v_1 - v_0} \quad [\text{Eq.37}]$$

O declive desta linha é negativo e igual a  $-d_0^2 U_s^2$ . Considerando a mesma condição acima  $P_0 \ll P_1$ :

$$d_0^2 U_s^2 = \frac{P_1}{v_0 - v_1} \quad [\text{Eq.38}]$$

É possível obter a seguinte equação que relaciona a pressão de detonação no ponto CJ, fazendo uma estimativa da pressão no mesmo ponto, (onde a pressão será maior), partindo da velocidade e da densidade do explosivo:

$$P_{CJ} = \frac{d_0 U_s^2}{\gamma_{CJ} + 1} \quad [\text{Eq.40}]$$

Para uma grande gama de explosivos  $\gamma_{CJ}$  é aproximadamente 3. Por essa razão obtém-se a conhecida expressão:

$$P_{CJ} = \frac{d_0 U_s^2}{4} \quad [\text{Eq.41}]$$

No entanto, devido ao fator  $\gamma_{CJ}$  esta expressão nem sempre é linear. Diminuindo a densidade do explosivo  $\gamma_{CJ}$  também diminui, e com densidades abaixo de 1 os valores do  $\gamma_{CJ}$  rondam os 1.25 e 1.4 [4].

### 2.13 Respostas Características dos Sólidos

A análise da relação entre as relações volume-tensão e a estrutura da onda permite caracterizar as respostas dos sólidos à compressão dinâmica. Na figura 2.10 encontra-se ilustrada uma relação típica entre tensão e volume para um sólido que permanece na mesma fase, juntamente com uma representação de perfis de onda ideais para um sólido submetido a um choque com diferentes picos de pressão [3].

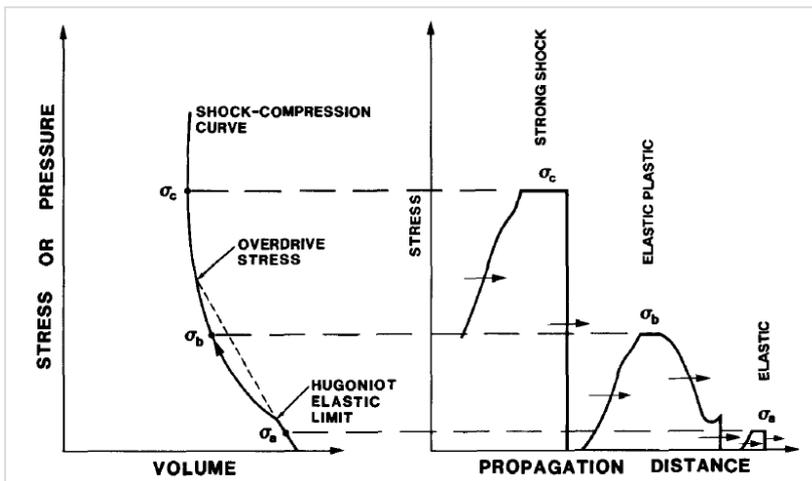


Figura 2.10 Típica resposta do volume-stress-distância à compressão de choque [3].

Propriedades inerciais determinam a resposta da amostra; contrariamente a pressões estáticas, não existe controlo independente das tensões dentro da amostra.

O comportamento característico dos sólidos inclui a limitação do valor de deformação elástica na qual a deformação plástica é iniciada, este ponto é chamado de limite elástico de Hugoniot ou HEL (do inglês *Hugoniot Elastic Limit*). Enquanto a deformação for visco-plástica, HEL não tem na verdade um valor fixo para um dado material numa dada situação, pelo que o processo requer uma observação com condições experimentais específicas em diversas circunstâncias. Na situação idealizada, situações abaixo do HEL resultam num simples e rápido pulso para uma tensão constante, seguido de uma onda com um dado tempo de libertação através das constantes elásticas do sólido.

A maiores pressões, a deformação plástica causa a deformação que leva a uma aproximação semelhante a uma pressão elástica sólida e isotrópica com um aumento do módulo

do volume, de tal forma que a velocidade da onda excede a da onda elástica, e um único pico aumenta até uma pressão constante. Neste caso, a onda libertada tem uma estrutura controlada por uma “produção inversa” (*reverse yielding*) a partir da condição de alta pressão.

Em pressões entre o HEL e o limiar de choques fortes, é observada uma estrutura com duas ondas através de um precursor elástico seguido de uma onda visco-plástica. A região entre as duas ondas é a transição entre os estados elásticos e visco-plástico. O tempo de subida da onda é muito dependente da amplitude da tensão resultante do choque.

A complexidade da resposta da deformação de um sólido pode ser agravado pela presença de uma ou mais transformações de fases polimórficas e uma série de outros fenómenos típicos nos sólidos. Segue-se uma tabela com alguns desses fenómenos [3]:

Viscoelasticidade	Orientação da rede
Fratura dinâmica “spall”	Condições metalúrgicas
Elasticidade	Gradientes de composição
Relaxamento de onda	Porosidade
Limites granulares	Visco plasticidade
Magnetostricção	Piezoelasticidade
Eletrostricção	Termoquímica
Reatividade Química	Heterogeneidade

Tabela 2.1 Exemplos de fenómenos do estado sólido que causam detalhes em perfis de onda de choque. Adaptado de [3].

### 2.13.1 Fluxo Elástico-Plástico

A maioria dos materiais exhibe um comportamento de deformação plástico aquando submetidos a fortes choques. O ponto na linha de Hugoniot para o qual os materiais passam de um comportamento plástico para um comportamento elástico-plástico, como já foi referido, é chamado de limite de Hugoniot plástico ou HEL e as pressões para as quais esta transição ocorre é denotada por  $P_{HEL}$ . Acima deste limite o material perde a maioria da sua tensão de cisalhamento e passa a comportar-se como um fluido. Uma vez que as velocidades das ondas elásticas são maiores que as plásticas, as elásticas propagam-se como precursor à frente das ondas plásticas. O ponto HEL é tipicamente um fator de 2 acima da tensão de rutura. Este pode ser dado pela seguinte equação, e possui valores na gama dos 0.2 a 20 GPa:

$$P_{HEL} = \frac{C_L^2}{2C_T^2} Y_0 \quad [\text{Eq.42}]$$

Onde  $C_L$  e  $C_T$  se referem às velocidades transversais e longitudinais do som,  $Y_0$  refere-se à tensão de cisalhamento ou tensão de rutura. Esta última é constante e independente da pressão para materiais perfeitamente plásticos. Um material sólido aguenta, até certo ponto, tensões de cisalhamento. Como resultado, para materiais densos o HEL mantém-se por cima do ponto hidrostático do material no espaço P-V, medições da tensão são representações mais fidedignas que a pressão, para além disso a tensão é anisotrópica, isto é, dependente da direção. Nas experiências de Hugoniot, estas tensões são medidas na direção da propagação do choque.

As tensões principais num sólido são dadas por:

$$\sigma_i = -P + s_i, \quad i = 1, 2, 3 \quad [\text{Eq.43}]$$

Onde  $P$  é a pressão hidrostática dada por:

$$-P = \frac{1}{3}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) \quad [\text{Eq.44}]$$

E  $s_i$  corresponde às tensões de desvio das principais direções  $i$  e  $\sum s_i = 0$ . A tensão de cisalhamento deve ser de tal forma que:

$$s_1^2 + s_2^2 + s_3^2 \leq Y_0^2 \quad [\text{Eq.45}]$$

À medida que a pressão do choque aumenta, a quantidade de trabalho plástico e temperatura de choque associada,  $Y$ , aumenta até um ponto máximo e a partir daí desce até 0 onde se dá a fusão e as tensões de desvio individuais são 0 no estado fluido [6].

### 2.13.2 Transições de Fase Induzidas por Choque

É possível induzir uma mudança de fase num material através do uso de altas pressões dinâmicas e altas temperaturas. Se durante a transição de fase houver mudança de volume do material, então a pressão e velocidade do material mudam também. Desta forma, se medirmos o histórico da pressão ou a da velocidade do material em relação ao tempo, pode-se detetar mudanças de fase. Um dos exemplos mais simples é o resultante da alotropia do carbono com a transição grafite-diamante. Na figura 2.11 está representada uma curva P-V que é bastante aproximada para este tipo de transformação. Na exceção de que  $P_A$  é a pressão de transformação de fase em vez do limite elástico de Hugoniot.

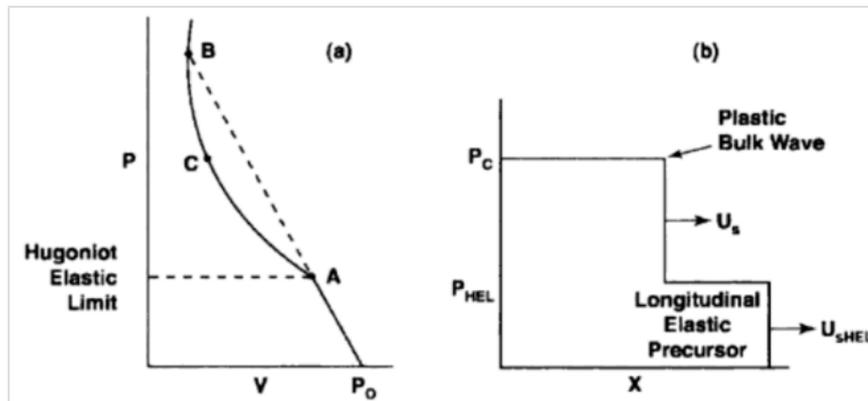
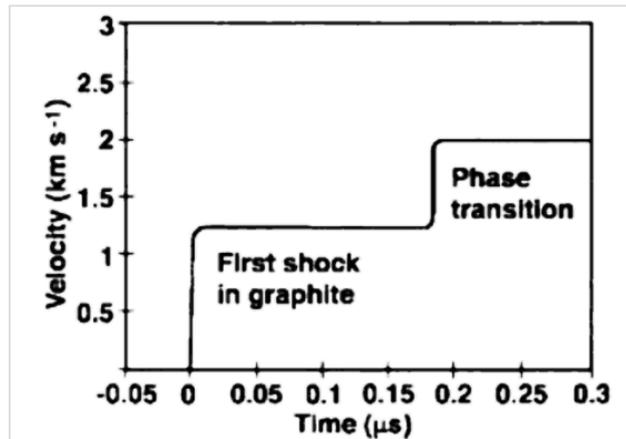


Figura 2.11 A curva de Hugoniot para um sólido com o limite elástico (HEL) definido em  $P_A = P_{HEL}$ .  $P_B$  é a pressão mínima que o choque tem de ter para passar a uma única onda plástica (overdrive HEL). Em b), a uma pressão intermédia  $P_C$ , está representado uma onda de choque com duas estruturas. Existe um precursor elástico  $P_{HEL}$  a viajar longitudinalmente à velocidade do som, seguido de um choque elástico de velocidade  $u_s$ . Adaptado de [6].

Na figura 2.12 está uma representação do perfil de velocidade da onda de choque quando esta incide na região de interface da grafite e uma janela de fluoreto de lítio. O primeiro salto na velocidade refere-se à compressão elástica da grafite pela onda de choque, até 21 GPa. O segundo salto é causado pela transformação da grafite em diamante acima de 21 GPa. Este ocorre extremamente rápido, 10 ns, na amostra de grafite pirolítico altamente ordenado, orientado com o eixo c da estrutura cristalina da grafite hexagonal paralelamente à direção do choque [6].

Figura 2.12 Perfil de velocidade da onda em grafite pirolítico altamente ordenado na região de transição de fase para diamante. O primeiro salto é causado pela compressão elástica da grafite a 21 GPa, e o segundo salto é causado pela transição de fase para diamante. Estes foram dados medidos com VISAR (Velocity Interferometer for a Surface of Any Reflector). Adaptado de [6].



A natureza rápida desta transformação de fase é a assinatura de uma transformação martensítica, isto é, um processo de transformação sem difusão. Como será discutido mais à frente, a cinética associada a este tipo de transformação é verdadeiramente sensível ao grau de ordem cristalina e orientação relativa da rede da amostra relativamente à direção da onda de choque [6].

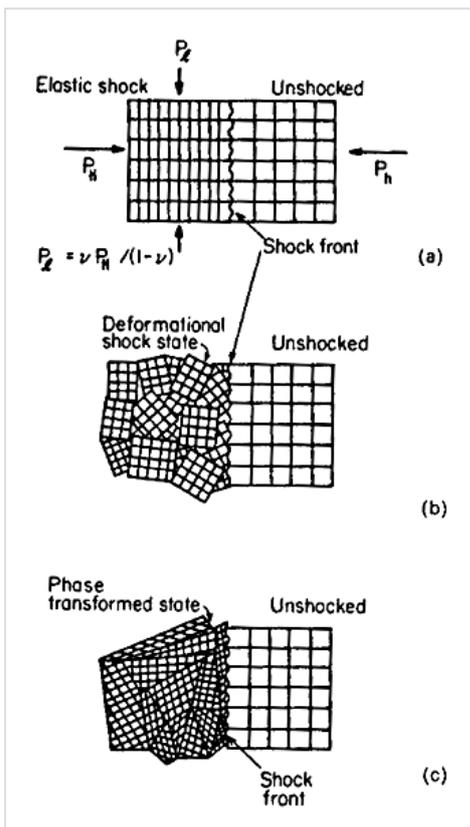


Figura 2.13 Esquemas de rearranjos de matrizes em resultado de compressões dinâmicas, que dão origem a a) um choque elástico, b) choque de deformação c) choque de indução de transformação de fase. No caso de um choque elástico num meio isotrópico, a tensão lateral é um fator  $\nu/(1-\nu)$  menor que a tensão na direção de propagação do choque. Aqui  $\nu$  é a constante de Poisson. Nos casos b) e c) as tensões assumem-se iguais em todas as direções se a amplitude do choque for muito maior que a resistência do material. Adaptado de [6].

### 2.13.3 Transformação Martensítica ou Transformação Sem Difusão (*diffusionless transformation*)

Uma transformação sem difusão é um tipo de mudança de fase que não ocorre através de uma difusão de longo alcance de átomos e sim através de um movimento homogêneo e cooperativo de muitos átomos que resulta numa mudança da estrutura do cristal. Estes movimentos são pequenos, tipicamente menores que distâncias atômicas. O movimento extremamente ordenado de uma grande quantidade de átomos chega mesmo a ser referido como transformações militares em contraste com mudanças de fases por difusão comumente chamadas de transformações civis. A cinética deste tipo de transformações é extremamente sensível ao grau de ordem cristalina e à orientação cristalográfica relativa do material inicial em relação à direção de propagação da onda de choque. De uma forma geral, todos os metais e ligas podem sofrer transformações sem difusão desde que a taxa de arrefecimento ou aquecimento à qual estão submetidos seja rápida o suficiente para prevenir transformações por um mecanismo alternativo envolvendo o movimento de difusão dos átomos. No caso da martensite em aço, a taxa de arrefecimento é tal que a maioria dos átomos de carbono da solução na disposição fcc,  $\gamma$ -Fe, mantêm-se em solução na fase  $\gamma$ -Fe. Aço de martensite é assim, simplesmente uma solução sólida de carbono supersaturada na forma  $\alpha$ -Fe.

Ainda que transformações martensíticas seja um termo utilizado maioritariamente em metalurgia para descrever qualquer produto resultante de transformação sem difusão, também se pode utilizar o termo para descrever transformações de não-metais, cristais e outros compostos. A forma como estas transformações ocorrem é extremamente complexa e ainda hoje este mecanismo de transformação não é verdadeiramente compreendido [7].

### 2.13.4 Transmissão da Onda de Tensão através de um Limite

Ao ser transmitido através de um meio, tanto a amplitude como a energia da onda diminuem à medida que esta se afasta do ponto onde os reagentes da detonação lhe deram origem. Para choques de altas pressões, a deformação do material ao longo da compressão a uma dimensão é plástica. Mas à medida que o choque se propaga radialmente do ponto de origem a amplitude diminui muito rapidamente e atinge cedo o limite plástico de deformação ou HEL. A partir daí a deformação é puramente elástica. Este tipo de ondas de compressão elástica, são chamadas de ondas de tensão ou *stress waves*, e propagam-se à velocidade do som. Quando estas ondas viajam através de um novo meio com uma diferente impedância, uma fração da energia é refletida e outra é transmitida [2].

A impedância do meio é dada pelo produto da densidade  $\rho$  e a velocidade de onda  $c$ . Considerando um meio plástico infinito no qual uma onda plana atravessa, a tensão induzida é o produto da densidade  $\rho$ , da velocidade do som  $c$ , e da velocidade da partícula  $u$ :

$$\sigma = \rho cu \quad \text{[Eq.46]}$$

De uma forma geral, se uma onda de compressão plana atinge um limite que não é paralelo à frente de onda, são geradas 4 tipos de ondas. Duas destas são refletidas, movendo-se novamente para dentro do meio original, e duas são transmitidas para o novo meio, uma onda de cisalhamento e uma onda de compressão ou de expansão. Este caso geral de interação entre limites foi analisado por Kolsky em 1953 e Rinehart em 1975 [2].

Quando a onda de choque tem uma incidência normal com o limite entre o meio A e o meio B. Uma onda com um nível de tensão  $\sigma_R$  e uma velocidade de partícula de  $u_R$  é refletida novamente para o meio  $a$ . Outra onda é transmitida para o meio B, o qual vamos considerar ter uma densidade  $\rho_b$ . Esta tem uma tensão de  $\sigma_T$ , velocidade de partícula  $u_T$  e velocidade de choque de  $c_b$ .

De acordo com a equação anterior temos:

$$\begin{aligned} u_a &= \frac{\sigma_a}{\rho_a c_a} \\ u_R &= \frac{-\sigma_R}{\rho_a c_a} \\ u_T &= \frac{\sigma_T}{\rho_b c_b} \end{aligned} \quad [\text{Eq.47}]$$

As seguintes condições têm de ser preenchidas enquanto se assume que dois materiais estão em contacto durante a passagem da onda de choque:

$$\begin{aligned} \sigma_a + \sigma_R &= \sigma_T \\ u_b + u_R &= u_T \end{aligned} \quad [\text{Eq.48}]$$

Combinando o conjunto de equações anteriores, são obtidas as seguintes expressões para os níveis de tensão das ondas transmitidas e refletidas:

$$\frac{\sigma_R}{\sigma_a} = \frac{1-\mu}{1+\mu} \quad [\text{Eq.49}]$$

$$\frac{\sigma_T}{\sigma_a} = \frac{2}{1+\mu} \quad [\text{Eq.50}]$$

Onde  $\mu$  é igual à razão entre as impedâncias:

$$\mu = \frac{\rho_a c_a}{\rho_b c_b} \quad [\text{Eq.51}]$$

Das equações 48 e 49 é possível ver o que acontece quando a razão  $\mu$  entre as impedâncias varia. Se a onda de *stress* viaja através de um meio com a mesma impedância ( $\mu=1$ ), não se verifica qualquer reflexão ( $\sigma_R/\sigma_a=0$ ). Quando uma onda passa de um meio muito denso para o ar, por exemplo, ( $\rho_a \rho_a \gg \rho_b c_b$ ), isto é, quando  $\mu$  é muito elevado, quase nenhuma energia é transmitida. Se  $\rho_a \rho_a > \rho_b c_b$ , isto é, se  $\mu > 1$ , então a onda de compressão refletida irá aparecer como uma onda *tênsil* (*tensile wave*), que pode resultar em fragmentação do material. Finalmente, se  $\mu < 1$  então a onda refletida é uma onda de compressão [2].

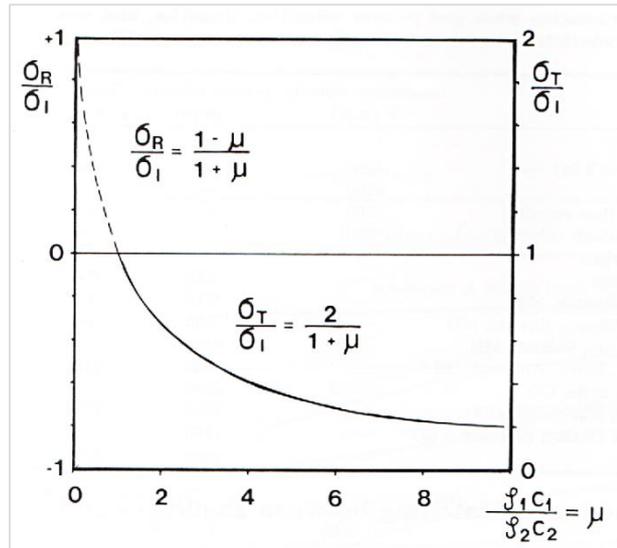


Figura 2.14 Relação entre a onda transmitida ou a refletida e a onda incidente como função de impedância  $\mu$ . Adaptado de [2].

Considere-se a transmissão da onda para um meio de menor impedância. Após a interação na interface do material, um choque de menor amplitude é transmitido para o meio de menor impedância e uma onda refletida (de rarefação) propaga-se no sentido oposto para o material inicial. A pressão  $P_2$  e a velocidade da partícula  $u_2$  associada tanto à onda de choque transmitida para o material B como a propagação da onda de rarefação são determinadas no plano pressão-velocidade da partícula desde a interseção da descompressão isentrópica do material A, centrado em 1, e o Hugoniot do material B, centrado em 0.

No caso da transmissão de onda para um meio de maior impedância, o choque é transmitido para B' como estado 3 e refletido como um choque de alta pressão para dentro do material inicial A. A pressão e a velocidade das partículas alcançadas no estado de choque 3 são determinadas através da interseção das reflexões de Hugoniot do material A, centrado em 1, e o principal Hugoniot do material B', centrado em 0 [3].

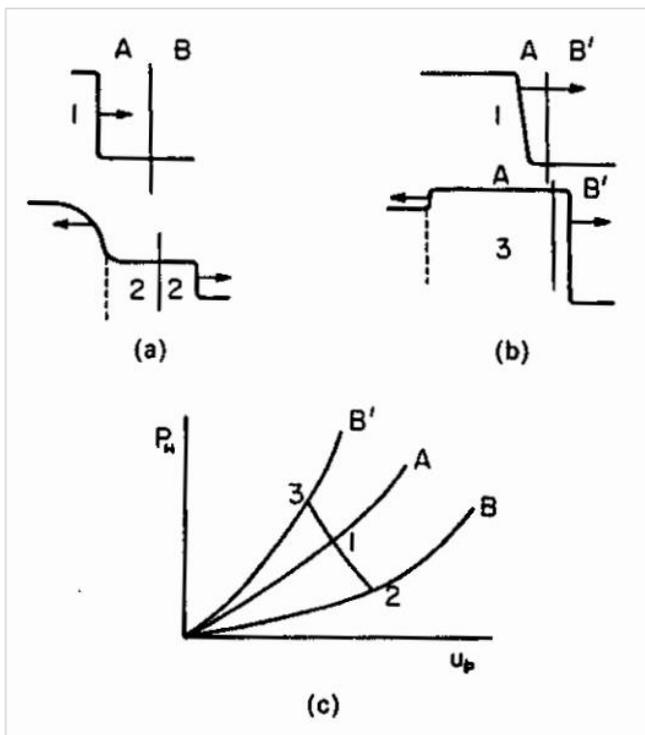


Figura 2.15 a) Após a reflexão da onda de choque levando o material A ao estado 1 contra uma interface de um material com menor impedância B, a onda refletida ou de rarefação propaga-se dentro do material A, levando-o ao estado 2, e um choque transmitido leva o material B a um estado 2. b) Após a reflexão de um choque leva o material A a um estado 1 numa interface de um material de maior impedância B', o choque refletido propaga-se dentro do material A, levando-o ao estado 3, e um choque transmitido leva o material B' ao estado 3. Em c) temos a representação relativa dos Hugoniots de A, B, B' e estados de choque refletidos (3) e estados de descompressão isentrópica (2). Adaptado de [3].

### 2.13.5 Interação de uma Superfície Livre.

Quando uma onda atinge uma superfície livre é gerada uma onda de rarefação no sentido inverso. Se o material se mantiver na mesma fase e o processo de choque for praticamente reversível, isto é, não estando num meio poroso que se possa comprimir à passagem da onda de choque inicial, a velocidade resultante da superfície livre é:

$$U_{fs} = 2u_1 \quad \text{Eq. [52]}$$

Esta equação seria a mesma se quando o relaxamento toda a energia interna induzida pelo choque no material fosse convertida para energia cinética.

Geralmente, quando um sólido retorna à sua fase inicial após a descompressão, ou quando a temperatura após o choque é suficientemente baixa para que a vaporização não ocorra,  $U_{fs}$  excede  $2u_1$  apenas por uma mera percentagem. Ainda assim, é comum o uso desta equivalência para o cálculo da velocidade numa superfície livre [3].

## Capítulo 3.

# Fundamentos e Princípios da Instrumentação

### 3.1 Raios-X

Os raios-X são um tipo de radiação de natureza eletromagnética com uma energia entre os 100 eV e os 120 keV, em termos de comprimento de onda esta traduz-se numa gama entre os 0.01 e 10 nm. Para aplicações de difração de raios-X são somente usados pequenos comprimentos de onda (*hard x-ray*), isto é, raios-X de alta energia (1 keV – 120 keV). Dado que o comprimento de onda destes é comparável ao tamanho dos átomos, assim como às distâncias interatómicas, os raios-X mostram-se ideais para definir o arranjo estrutural de átomos e moléculas numa vasta gama de materiais [18].

#### 3.1.1 Produção de Raios-X

De uma forma geral os raios-X podem ser produzidos através de duas formas: tubos (ou ampolas) de raios-X ou radiação de sincrotrão. Dado que a instrumentação utilizada ao longo do projeto faz uso de tubos de raios-X será feita referência somente deste tipo de fonte.

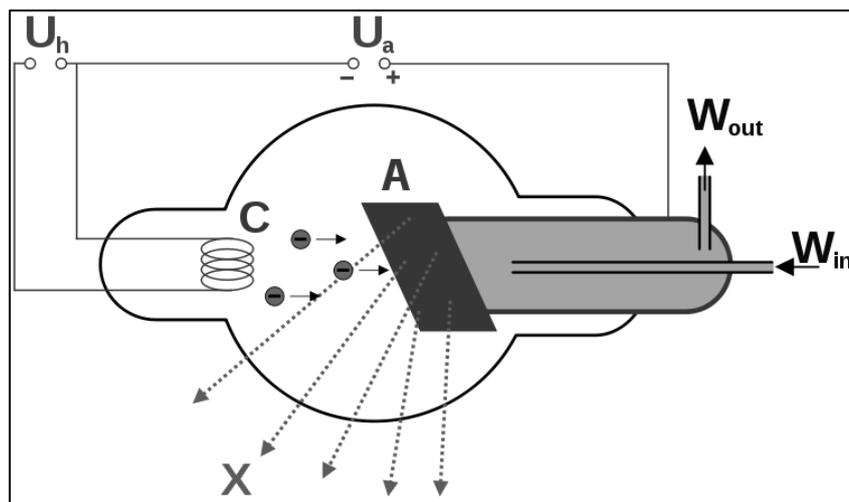


Figura 3.1 Esquema de um tubo de raios-X com os dois circuitos elétricos evidentes  $U_h$ , para efeitos de emissão termiônica e  $U_a$  estabelecimento de um potencial de aceleração. C é o filamento ou cátodo, A é o ânodo ou o alvo,  $W_{out}$  e  $W_{in}$  representam a entrada e saída da água ou óleo para efeitos de arrefecimento [Roentgen-Roehre: Hmilch derivative work: Coolth, Wikipedia].

O tubo de raios-X é um dispositivo composto por um cátodo e por um ânodo dentro de uma câmara de vácuo, que se encontram ligados através de dois circuitos elétricos diferentes. Devido às grandes temperaturas que se originam no cátodo é comum também haver incluído um sistema de refrigeração a óleo ou a água.

Numa primeira fase o cátodo é aquecido até ao ponto de emissão termiônica e são ejetados eletrões. Depois, através do segundo circuito de alta tensão, é gerado um potencial entre o cátodo e o ânodo, que é responsável por acelerar os eletrões a altas velocidades. No fim destes colidirem com o ânodo vão se originar dois tipos de raios-X distintos:

- **Raios-X Característicos:** Se um eletrão tiver energia suficiente, este pode fazer ejetar um eletrão de uma orbital mais interna de um átomo do material que constitui o ânodo, e como resultado um eletrão de um nível de energia maior desexcita para o nível do eletrão em falta e é durante essa transição que é emitido um fóton de raio-X específico. Normalmente as transições são realizadas de camadas superiores para o nível K ou L. O fóton raio-X resultante corresponde a um fóton com uma energia equivalente à diferença entre os níveis de energia para os quais ocorreu a transição. Isto significa que por este processo é produzido um espectro de raios-X com comprimentos de onda discretos, muitas vezes referidos como linhas espectrais. Estas linhas espectrais vão depender diretamente do material do alvo (ânodo), e é por esta razão que se chamam de linhas características, pois dependem dos elementos que constituem o ânodo [10].
- **Bremsstrahlung:** esta é a radiação produzida pela súbita desaceleração de partículas carregadas (neste caso eletrões) aquando a interação com o campo elétrico do núcleo de um átomo. Parte da energia cinética do eletrão inicial é convertida para um fóton de raios-X. A distância de interação do eletrão com o núcleo encontra-se intimamente ligada com a energia do fóton raio-X resultante. Quanto mais próximo passa do núcleo maior é a deflexão e mais brusca é a redução de velocidade pelo que é maior a energia do fóton raio-X originado. Este tipo de relação acaba por ser responsável por originar um espectro de raios-X contínuo e, em contrapartida, limita a deteção de linhas características dos elementos presentes em baixas concentrações [10].

Veja-se as figuras (3.2 e 3.3) na página seguinte para uma melhor ilustração destes processos.

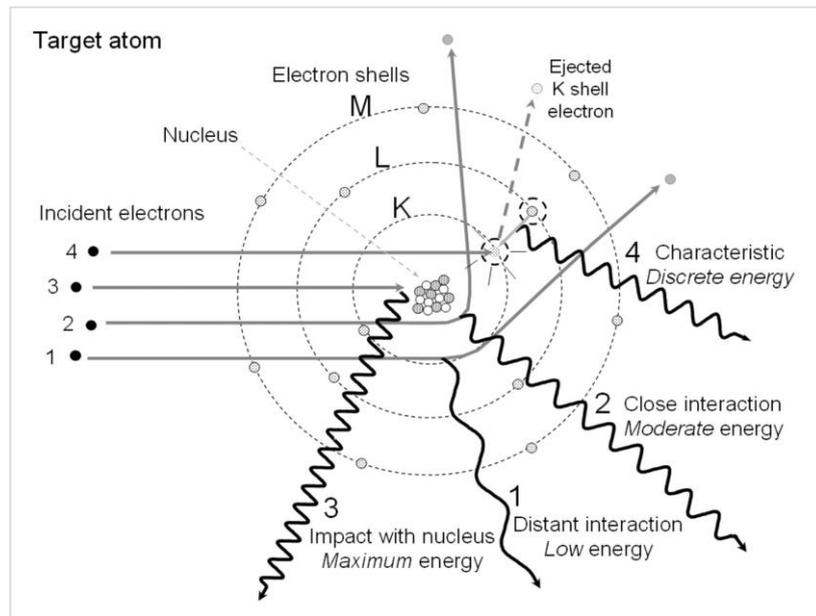


Figura 3.2 Produção de raios-X por conversão de energia. Os eventos 1, 2, e 3 mostram elétrons incidentes a interagir na vizinhança do núcleo dos átomos do alvo, produzindo Bremstrahlung causado pela desaceleração e mudança de momento, com a emissão de um espectro contínuo de raios-X. O evento 4 mostra a radiação característica de raios-X, onde o fóton incidente, com uma energia superior à energia de ligação, ou binding energy, da camada K, colide e ejeta o elétron criando uma vaga instável. Um elétron de uma camada superior transita para a camada inferior e emite um fóton com uma energia igual à diferença das energias de ligação do elétron da camada exterior e da camada K que são “características” do elemento [J. Anthony Seibert, X-Ray Imaging Physics for Nuclear Medicine Technologists. Part 1: Basic Principles of X-Ray Production].

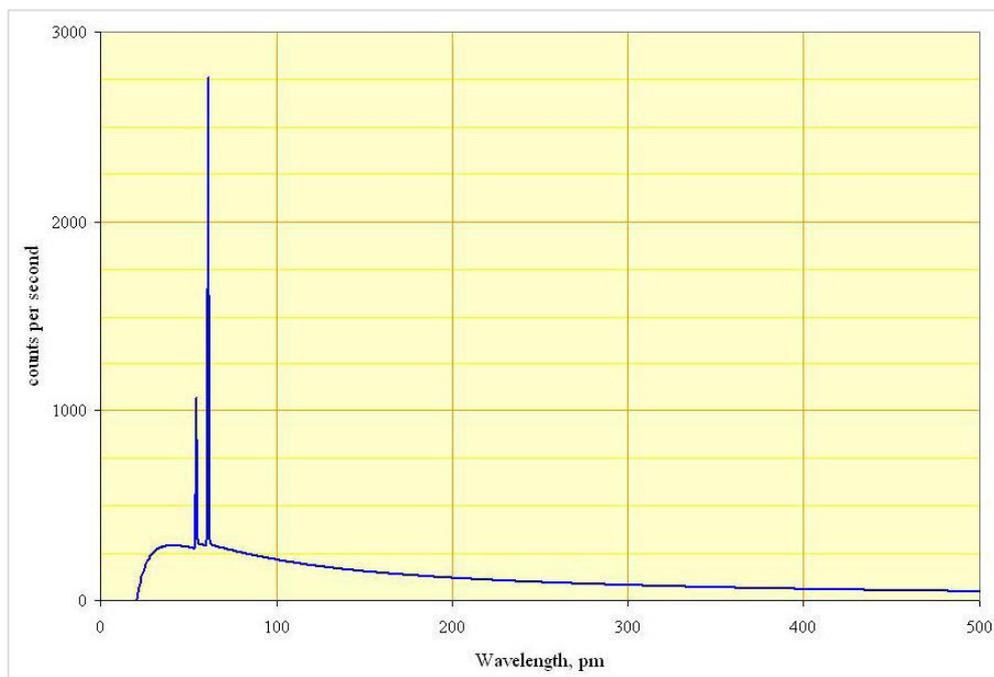


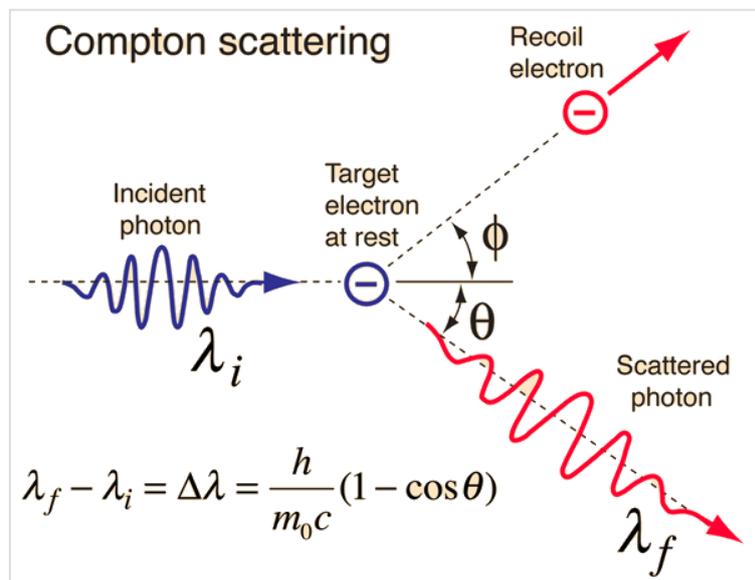
Figura 3.3 Espectro de raios-X emitidos por um tubo de raios-X com um alvo de rádio, operado a 60 kV. A curva contínua e suave é devido ao efeito Bremsstrahlung. Os picos distintos são as energias características para as linhas K para os átomos de rádio. [LinguisticDemographer, English Wikipedia]

### 3.1.2 Planos da Rede e Lei de Bragg

Numa fase inicial os raios-X interagem com os elétrons dos átomos, e tal como duas bolas de bilhar a embaterem entre si e a variarem de direção, os fótons dos raios-X colidem com os elétrons dos átomos pelo que alguns destes fótons vão sofrer uma deflexão do seu trajeto inicial. Se o comprimento de onda destes fótons dispersos (*scattered photon*) não variar, isto é, se os fótons incidentes não perderem qualquer energia, está-se perante um processo de dispersão elástica, ou em inglês *elastic scattering* (ou ainda *Thompson Scattering*). Neste tipo de processo a energia cinética da partícula é conservada no seu centro de massa, já a sua direção de propagação é alterada. Em termos macroscópicos seria algo como uma bola de bilhar que, após colidir com outra, altera o seu trajeto mas mantém a velocidade inicial. São os raios-X resultantes de dispersões elásticas que possuem interesse em experiências de difração, já que estes carregam a informação relativa à distribuição eletrónica nos materiais [10].

Por outro lado, pode também existir outro tipo de evento, a dispersão ou efeito de Compton, em inglês *Compton scattering/effect*. Esta é a situação que se verifica aquando um fóton, ao interagir com uma partícula carregada (neste caso o elétron), sofre dispersão inelástica. Isto significa que parte da energia do fóton é transferida para o elétron, (que normalmente é ejetado do átomo), resultando num aumento do comprimento de onda do fóton disperso.

Figura 3.4 Quando o fóton incidente cede parte da sua energia ao elétron, o fóton disperso passa a ter menor energia e, de acordo com a relação de Planck, menor frequência (maior comprimento de onda). Esta a interação ocorre de tal forma que a variação do comprimento de onda  $\Delta\lambda$ , depende somente do ângulo de dispersão  $\vartheta$ , de acordo com uma constante [R. Rave, [hyperphysics.phy-astr.gsu.edu](http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu)].



Ondas difratadas de diferentes átomos podem interferir entre si e a intensidade resultante pode ser modulada por esta interação. Se os átomos estiverem dispostos num arranjo periódico como em cristais, as ondas difratadas irão consistir em picos de interferência máxima com a mesma simetria da distribuição atômica. E medindo o padrão de difração é possível deduzir a distribuição dos átomos no material em questão [10].

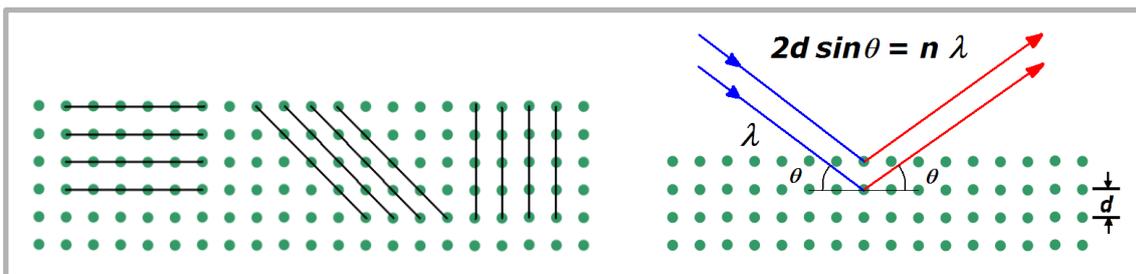


Figura 3.5 À esquerda: ilustração do conjunto dos planos da rede ou lattice planes. À direita: lei de Bragg. Quando os raios-X são dispersados do plano de rede, são observados picos de intensidade dispersa que correspondem a duas condições: o ângulo de incidência é igual ao ângulo de dispersão, e a diferença do comprimento do trajeto é igual a um número inteiro de comprimentos de onda [Aboalabiss, Wikipedia].

Em padrões de difração de raios-X os picos estão diretamente relacionados com as distâncias atômicas. Considere-se um feixe de raio-X a interagir com átomos disposto de forma periódica tal como a figura 3.5 sugere. Os átomos representados como círculos verdes podem ser vistos a formar diferentes conjuntos de planos no cristal (linhas coloridas à esquerda). Para um dado conjunto de planos de rede com uma distância interplanar,  $d$ , a condição para a difração (pico) ocorrer pode ser escrita pela seguinte equação também conhecida como lei de Bragg:

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad [\text{Eq.53}]$$

Onde  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios-X,  $2\theta$  o ângulo de reflexão e  $n$  um número inteiro que representa a ordem do pico de difração. Esta é uma das leis mais importantes na interpretação de dados de difração de raios-X.

Convém notar que, apesar de terem sido utilizados átomos como pontos de reflexão no exemplo anterior, a lei de Bragg aplica-se a quaisquer centros de reflexão que consistam numa distribuição periódica de densidade eletrônica. Por outras palavras, esta lei mantém-se válida se se substituírem os átomos por moléculas ou conjuntos de moléculas, como por exemplo: colóides, polímeros, proteínas em partículas virais [10].

### 3.1.3 Identificação de Picos no Espectro para a Análise XRF

Nos espectros relativos às caracterizações dos materiais podem, por vezes, surgir picos falsos originários de diferentes situações. O seu reconhecimento é crucial na medida de evitar erros de interpretação, nomeadamente a identificação de elementos falsos positivos na amostra [8,9].

- Picos soma: são produzidos quando o detetor não consegue distinguir dois fotões que chegam quase simultaneamente. Em vez de o detetor guardar dois fotões distintos com as mesmas ou diferentes energias, é registado um fotão com uma energia igual à soma das energias dos dois fotões incidentes.
- Picos de escape: são originados quando em vez de toda a energia do fotão ser convertida para um par-eletrão, é gerada uma excitação no cristal de silício do detetor. Isto faz com que a energia de um fotão incidente seja reduzido numa magnitude de 1.74 keV.

- *Shelf*: é um fundo contínuo residual. Este desenvolve-se sobretudo devido a uma recolha incompleta da carga dentro do detetor.
- *Tail*: de natureza semelhante ao *Shelf* este provoca picos assimétricos no caso de não haver correções.
- *Shift*: estes são resultado de pequenos desvios na direção de energias mais baixas, mais frequentemente observados para energias abaixo dos 300 eV que é onde o detetor se torna não linear.
- Dispersão de radiação: eletrões de retrodifusão podem interagir com o interior da câmara de amostras, pelo que existe a possibilidade de aparecerem picos de fluorescência relativos aos materiais constituintes do instrumento, como o ferro e o crómio.

## 3.2 Instrumentação

### 3.2.1 SEM/MEV - Microscopia Eletrónica de Varrimento

Um dos aspetos mais surpreendentes da microscopia eletrónica de varrimento é a aparente facilidade com que as imagens de SEM podem ser interpretadas, mesmo por alguém que não tenha conhecimento prévio do instrumento.

Este tipo de instrumentação usa um feixe de eletrões de alta energia de modo a gerar uma variedade de sinais quando estes colidem com a superfície da amostra. Através destes sinais é possível retirar dados relativos à morfologia externa (ou textura), composição química e estrutura cristalina da amostra.

Na maioria das aplicações, a informação recolhida refere-se a uma dada área selecionada da superfície da amostra, pelo que uma imagem bidimensional é gerada e é possível visualizar variações espaciais dentro destas propriedades. É possível obter ampliações que vão desde os 20x a 30 000x, com uma resolução espacial de 50 a 100 nm. Para além disso o SEM é capaz de realizar análises de pontos na amostra, normalmente associados à técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), que permite uma análise semi-quantitativa dos elementos à superfície da amostra [14].

#### 3.2.1.1 Interação com a Amostra

Inicialmente os eletrões acelerados carregam uma elevada energia cinética, ao interagir com a amostra, estes vão desacelerar pelo que a sua energia vai ser dissipada sob a forma de vários sinais. Estes sinais provêm de eletrões secundários (os quais produzem as imagens SEM), eletrões retrodifundidos (BSE), eletrões retrodifundidos difratados (os quais determinam a estrutura cristalina e orientações de rede), fotões (que sob a forma de raios-X característicos são usados para análises de elementos), luz visível (devido à catodoluminescência) e calor [15].

Os eletrões secundários e os retrodifundidos são maioritariamente usados para a formação de imagens da amostra: os eletrões secundários são de maior importância no que se refere mostrar a morfologia e topografia das amostras, já os eletrões retrodifundidos são úteis

no contraste entre composições químicas de amostras contendo várias fases, isto é, para uma boa discriminação de fases. Os raios-X característicos são gerados por colisões inelásticas dos elétrons incidentes com os elétrons das orbitais dos átomos da amostra.

O efeito combinado da dispersão elástica e inelástica controla a profundidade de penetração do feixe na amostra. A região resultante na qual os elétrons incidentes interagem com a amostra é conhecida como volume de interação. É deste volume que os vários tipos de radiação emergem [15].

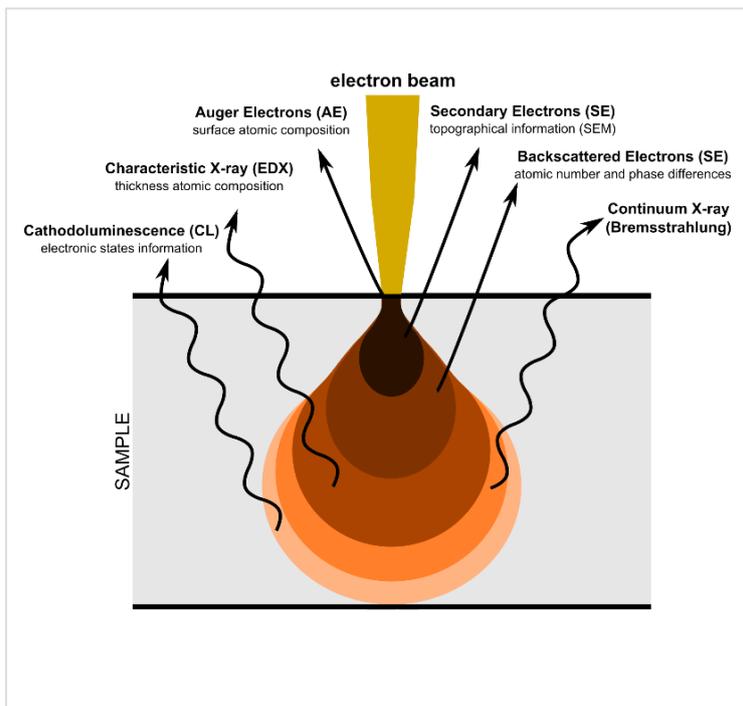


Figura 3.6 A taxa de deposição de energia varia rapidamente ao longo do volume de interação, sendo maior perto do ponto de impacto do feixe. Para elementos de baixo número atômico o volume de interação tem a forma característica de uma pêra, já para números atômicos intermédios e altos toma a forma de um hemisfério [Claudionico~commonswiki, Wikipedia].

O volume de interação aumenta com a energia do feixe incidente e diminui com o aumento do número atômico dos elementos da amostra. Para elétrons secundários a capacidade de penetração na amostra é de cerca de 10 a 100 nm e um diâmetro semelhante ao diâmetro da área dos elétrons emitidos por retrodifusão, do inglês *backscattering* (BSE). É através do tamanho do volume de interação que é possível controlar a resolução do SEM.

A análise de SEM é considerada não destrutiva, dado que os raios-X gerados pelas interações eletrônicas não levam a uma perda de volume da amostra. Ainda que haja situações em que se aumente em demasia a tensão usada no gerador de elétrons existe a possibilidade de destruição de material orgânico no trajeto dos elétrons [14].

### 3.2.1.2 Constituição do Instrumento

Segue-se uma descrição geral dos componentes constituintes de um SEM [15, 17]:

- **Canhão de elétrons** – Inicialmente, por efeito termiônico, são gerados elétrons livres a partir de um filamento de tungstênio. Abaixo deste encontra-se um ânodo em forma de disco que através de um potencial positivo vai atrair os elétrons. Parte dos elétrons vão passar através de um orifício no centro do disco e manter essa direção. Através de uma

diferença de potencial estes são então acelerados em vácuo por um campo magnético até energias na ordem dos 1-30 keV.

- **Lentes condensadoras** – Estas são no fundo um conjunto de eletroímãs que operam em vácuo. Dispõem-se alinhadas numa coluna e a sua principal função é convergir o feixe de eletrões até um diâmetro de secção desejado. Dentro destas lentes é induzido um campo magnético que vai ser responsável pela focagem do feixe.
- **Plataforma de amostras** – As amostras a analisar são geralmente colocadas num suporte, também conhecido por porta amostras. Este consiste num disco metálico com uma cavilha. A amostra é colocada na superfície do disco geralmente colada com uma fita-cola de dupla face à base de carbono. É então colocada no mecanismo da plataforma dentro do SEM que se encontra roboticamente ligado ao *software* onde é possível realizar os ajustes espaciais necessários.
- **Sistema de vácuo** – A fim de evitar estragos na fonte de eletrões ou no canhão de alta tensão, são aconselháveis condições de alto vácuo, que anda na ordem dos de  $10^{-5}$  mBar.
- **Detetor de eletrões** – Quando o feixe de eletrões atinge a amostra, dois tipos de eletrões vão ser irradiados desta: eletrões secundários e os retrodifundidos.
  - **O detetor de eletrões secundários** inicialmente vai funcionar como uma gaiola de Faraday, carregado com um potencial positivo na ordem dos 300 V, este vai atrair os eletrões e direcioná-los para um cintilador, que vai produzir luz quando bombardeado com os eletrões. Os fótons resultantes dessa interação seguem para um fotomultiplicador e são convertidos para um sinal, que no fim de interpretado pelo *software* é traduzido numa imagem 2D.
  - **O detetor de eletrões retrodifundidos** consiste num cintilador localizado imediatamente por cima da amostra, geralmente montado num braço retrátil, com um furo para permitir a passagem do feixe inicial de eletrões. Este, ao contrário do detetor de eletrões secundários usa um potencial negativo pelo que vai repelir os eletrões. Só os eletrões retrodifundidos serão detetados, uma vez que como são mais energéticos, não são tão afetados pelo campo magnético. Em alternativa, para operações de maior eficiência, pode-se usar um detetor semiconductor. Nestes casos, quando o semiconductor é atingido pelos eletrões gera-se um par eletrão-lacuna e, sob a ação de um campo elétrico, estas cargas movem-se, formando-se uma pequena corrente elétrica, que depois de ampliada traduz-se num sinal.
  - **Detetores de energia dispersiva de raios-X** – Ainda que opcional, é comum o SEM estar equipado com um detetor EDS o que permite determinar a composição elementar e localizada das amostras. Este detetor mede com precisão quantidades minúsculas de corrente de ionização produzidas quando um raio-X é absorvido por um sensor de silício.

### 3.2.1.3 Funcionamento Geral

1. Numa fase inicial o canhão de elétrons vai aquecer o filamento de tungstênio iniciando a emissão de elétrons.
2. Estes elétrons são “alinhados” e acelerados pela alta tensão gerada entre o filamento e o ânodo.
3. São então focados na amostra pelas 3 lentes eletromagnéticas.
4. É usado um mecanismo de bobinas de deflexão para orientar o feixe, permitindo fazer um scan contínuo à amostra.
5. Quando o feixe atinge a superfície da amostra são produzidos um conjunto de sinais, que são entretanto colhidos por um detetor apropriado.

### 3.2.1.4 Preparação das Amostras

Para se proceder à caracterização das amostras, estas têm de satisfazer algumas condições fundamentais: no caso de análise EDS as amostras devem apresentar uma boa condutividade elétrica, pelo que para a observação de tecidos orgânicos, por exemplo, é comum a aplicação de um revestimento metálico ultrafino de uma liga de ouro e paládio; as amostras têm de estar preparadas para suportar as baixas pressões dentro da câmara; apresentar estabilidade física e química nas condições de observação ou de interação com o feixe, isto é, não deve haver a potencialidade de partículas soltas nem a hipótese de reagirem com os elétrons [16].

Nas caracterizações realizadas apenas houve a necessidade de garantir que toda a amostra se encontrava colada ao porta amostras. Assegurando a inexistência de partículas soltas que pudessem ser sugadas pelo sistema de vácuo.

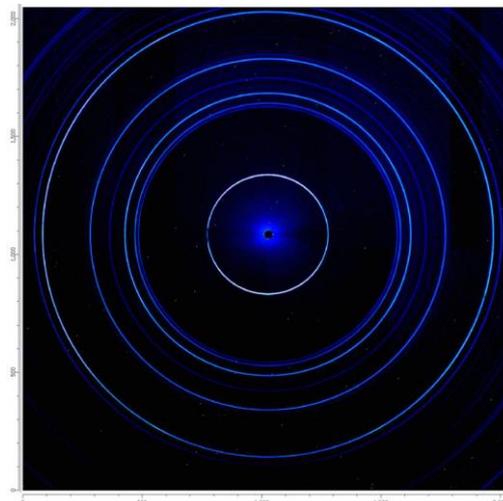
### 3.2.1.5 Equipamento Usado

O SEM usado foi o modelo Veja3 SBH SEM da Tescan®, situado no laboratório TAIL no departamento de Física da Universidade de Coimbra.

## 3.2.2 XRD - Difratómetro de Raios-X

A difração de raios-X de pó cristalino ou *powder x-ray diffraction* (PXRD) é possivelmente a técnica de difração de raios-X mais largamente usada na análise e caracterização de materiais.

Figura 3.7 Primeira análise feita com o X-ray powder diffraction beam na NSLS-II (National Synchrotron Light Source) no laboratório nacional de Brookhaven, amostra de selenídeo de tântalo dopado com enxofre. [NSLS Powder Diffraction Beamline Group, BNL].



Nesta técnica é comum que a amostra se encontre num formato de um pó constituído por finos grãos individuais de material cristalino. Também é comum usar esta técnica no estudo de partículas suspensas em líquidos ou em sólidos policristalinos (tal como grãos de maior espessura ou materiais de película de filme) [18].

Numa fase inicial o difratómetro produz um feixe de fótons a uma frequência pré-estabelecida. Quando estes atingem a amostra, os átomos da amostra comportam-se como uma rede de difração, produzindo pontos de maior intensidade em determinados ângulos. Medindo o ângulo para os quais estes pontos brilhantes se formam é possível, pela lei de Bragg, determinar os espaçamentos interplanares da substância [12].

Neste tipo de difração, o facto de se usar uma amostra em formato de pó cristalino significa que os domínios cristalinos se encontram orientados de forma aleatória. Desta forma, quando o padrão de difração a 2 dimensões é recolhido, é possível ver evidentes anéis concêntricos de picos de dispersão correspondentes aos espaçamentos da rede do cristal. As posições e intensidades destes picos são usados para identificar a estrutura subentendida (ou fase) do material.

Por exemplo, as linhas de difração da grafite são diferentes do diamante, ainda que ambos sejam compostos por átomos de carbono. Veja-se a figura 3.8.

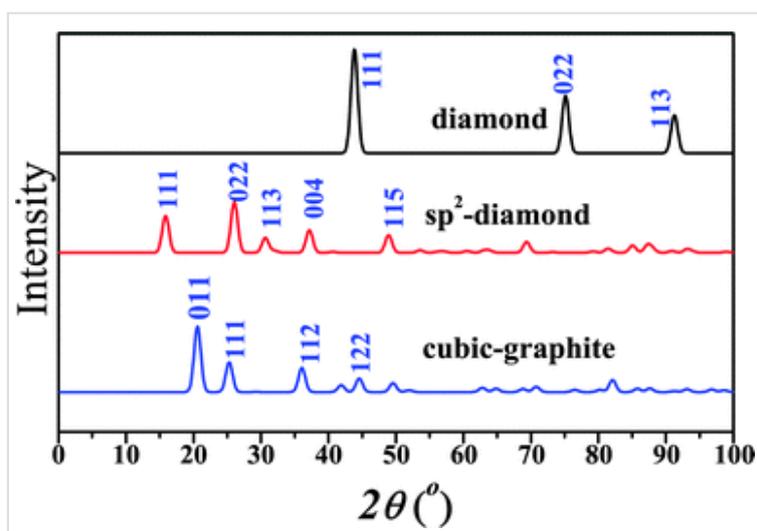


Figura 3.8 Padrão XRD de 3 formas alotrópicas do carbono: diamante, diamante  $sp^2$  e grafite. As amostras são constituídas pelos mesmos elementos no entanto, dado o tipo de arranjo, manifestam-se de forma diferente à análise em questão [C. He, L. Sun, C. Zhanga e J. Zhong, Two viable three-dimensional carbon semiconductors with an entirely  $sp^2$  configuration].

A diferença entre difração de pó cristalino e um monocristal é o grau de textura da amostra. Cristais como amostra integral, têm uma textura máxima e dizem-se anisotrópicos (para o caso em questão significa que diferentes ângulos do feixe irão significar diferentes resultados). Em contraste, na difração de pó cristalino toda a orientação cristalina é representada igualmente na amostra, esta é a situação isotrópica. Como foi referido anteriormente a PXRD opera sobre a ideia de que a amostra se encontra aleatoriamente disposta e portanto, um número significativo de cada plano da estrutura cristalina estará na posição correta para difratar os raios-X. Também por esta razão cada plano será representado no sinal detetado. Em termos práticos isto traduz-se, em certas situações, na necessidade de

rodar a orientação da amostra na medida de eliminar o efeito da textura e alcançar uma verdadeira aleatoriedade [13].

### 3.2.2.1 Interação com a Amostra

Um cristal pode ser descrito como uma rede de Bravais ou em inglês *Bravais lattice*, com uma dada periodicidade no espaço entre os átomos. Devido a esta regularidade pode descrever-se esta estrutura de uma forma diferente usando a rede recíproca ou *reciprocal lattice*, que se relaciona com a estrutura original através de uma transformada de Fourier. Este espaço tridimensional pode ser descrito com os eixos recíprocos  $x^*$ ,  $y^*$ , e  $z^*$ , ou de forma alternativa, sobre coordenadas esféricas  $q$ ,  $\varphi^*$  e  $\chi^*$ . Em PXRD, a intensidade mantém-se homogênea ao longo de  $\varphi^*$  e  $\chi^*$ , e somente  $q$  permanece como uma medida importante. Isto é, verifica-se porque as médias relativas à orientação fazem com que o espaço recíproco tridimensional que é estudado num monocristal seja projetado sobre uma só dimensão [19].

Quando o feixe de raios-X é dispersado e detetado sobre o plano do detetor, a média rotacional origina um conjunto de anéis de difração em torno do eixo do feixe, em vez dos pontos discretos ou pontos de Laue, observados em difrações de monocristais. O ângulo entre o feixe de raios-X e o anel é chamado de ângulo de dispersão e em cristalografia é sempre mencionado como  $2\vartheta$ . De acordo com a lei de Bragg, cada anel corresponde a um dado vetor  $G$  da rede recíproca da amostra. Isto origina a definição de vetor de difração como:

$$|G| = q = 2k \sin \theta = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta) \quad [\text{Eq.54}]$$

Onde  $q$  é o comprimento do vetor da rede recíproca,  $k$  o vetor de transferência de momento,  $\vartheta$  é metade do ângulo de dispersão e  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação. Em PXRD os dados recolhidos são normalmente apresentados em difratogramas, nas quais a intensidade difratada  $I$ , é função ou do ângulo  $2\vartheta$  ou função do comprimento do vetor de dispersão  $q$ .

Como é ilustrado pela figura seguinte, os dados recolhidos na difração de pó cristalino podem ser obtidos usando transmissão ou reflexão. Como as partículas da amostra se encontram orientadas de forma aleatória, estes dois métodos irão produzir uma informação semelhante.



Figura 3.9 Do lado esquerdo: ao interagir com o material o feixe de raios-X é refletido, sendo que o ângulo de incidência do feixe é igual ao ângulo do feixe refletido relativamente ao plano da superfície da amostra. Do lado direito: O feixe incide perpendicularmente à superfície da amostra sendo que este é dispersado com um dado ângulo. Em ambos os métodos os ângulos de dispersão estão relacionados entre si. [Materials research Laboratory at UCSB: an NSF MRSEC].

### 3.2.2.2 Constituição do Instrumento

Segue-se uma descrição geral dos componentes constituintes de um XRD [12, 13, 20, 21]:

- Tubo de Raios-X – Esta é a parte principal deste tipo de instrumentação. Estes podem ser instalados para diferentes níveis de potência, conforme o tipo de análise que se quer realizar, e o seu funcionamento já foi descrito anteriormente.
- Goniómetro – A montagem da instrumentação que compõe o suporte da amostra, o braço do detetor e o equipamento associado é referido como goniómetro, este é responsável pela geometria de reflexão. Nos difratómetros modernos é possível a obtenção de bons picos e resoluções excelentes graças a um processo de focagem do feixe. A geometria da reflexão na qual o feixe divergente e convergente são focados sobre um raio fixo em torno da amostra é comumente referido como geometria de Bragg-Brentano, o princípio de funcionamento é representado pela figura seguinte.

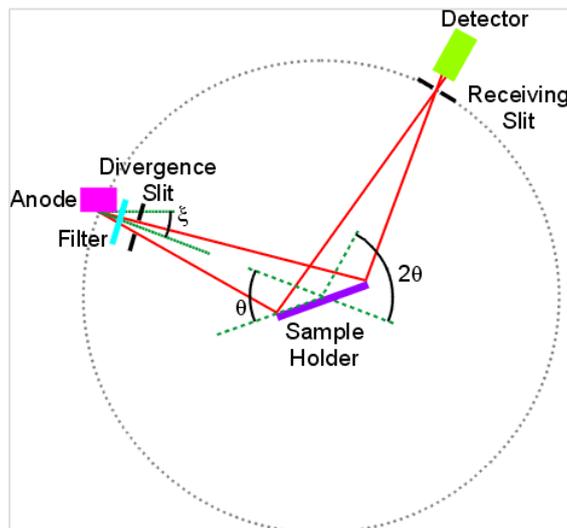


Figura 3.10 Num formato de montagem mais simples, também chamada de  $\vartheta:2\vartheta$ , o ânodo do raio-X pode ser fixado, sendo a amostra e o detetor rodados sobre  $\vartheta$  e  $2\vartheta$  respetivamente. Uma alternativa comum é a montagem  $\vartheta:\vartheta$ , onde se fixa a amostra (normalmente na posição horizontal) e move-se a fonte e o detetor ao longo de  $\vartheta$  e  $-\vartheta$ , respetivamente [J. K. Cockcroft in *Intrument X-Ray Optics*].

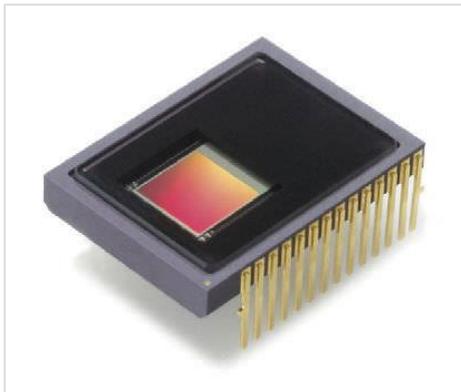
- Sistema de fendas – Em PXRD é comum utilizar-se a linha de focagem ou a linha de fonte do tubo. A linha da fonte emite radiação em todas as direções, mas para aumentarmos a focagem é necessário limitar a divergência na direção ao longo da linha de focagem. Isto é realizado fazendo passar o feixe incidente através de um conjunto de placas de metal paralelas e ligeiramente afastadas, também conhecido como fendas *soller* ou *soller slits*. Estas geram um pico menos assimétrico e mais fino, especialmente em pequenos ângulos de dispersão. São portanto meios para assegurar uma manipulação sobre a resolução nos padrões de difração.
- Difractograma – Como já foi mostrado por algumas figuras exemplares anteriores o típico difractograma consiste num gráfico da intensidade em função do ângulo do detetor  $2\vartheta$  ou  $\vartheta$ , dependendo da configuração do goniómetro. Valores de  $2\vartheta$  relacionados com os picos do gráfico dependem do comprimento de onda do material do ânodo do tubo de raio-X. É portanto hábito comum reduzir a posição do pico para um espaçamento interplanar  $d$  que corresponde aos planos  $h, k, l$  responsáveis pela reflexão. O valor do espaçamento depende somente da forma da célula unitária da

estrutura cristalina. Este é dado em função de  $2\theta$  e do comprimento de onda incidente através da lei de Bragg:

$$d = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad [\text{Eq.55}]$$

Cada reflexão é totalmente caracterizada a partir do momento em que é conhecido o espaçamento  $d$ , a intensidade (ou a área sob o pico) e os índices  $h, k, l$ , a partir dos quais é possível calcular a dimensão da célula unitária. Para além disso, cada composto cristalino apresenta um difratograma característico, permitindo a sua identificação através da comparação com um padrão de referência.

- Detetor – Neste tipo de técnica é possível aplicar diversos detetores de raios-X. No entanto o detetor mais utilizado para capturar as intensidades dos raios difratados é o dispositivo de carga acoplada ou em inglês CCD, *charge-coupled device*. Este é um dispositivo semiconductor formado por um circuito integrado que contém uma matriz 2D de condensadores acoplados. Uma carga é gerada quando fotões atingem o material semiconductor e electrões são libertados. À medida que mais fotões atingem o dispositivo, mais electrões são libertados, criando uma carga proporcional à intensidade



de radiação incidente. Sob o controlo de um circuito externo, cada condensador transfere a sua carga para outro condensador vizinho e chegando à última coluna, é feito um registo da sua posição e a carga é eventualmente enviada para um conversor ADC.

Figura 3.11 Monochrome progressive-scan frame-transfer image CCD sensor, para aplicações de raios-X em tempo real. [Teledyne Dalsa Imaging].

### 3.2.2.3 Funcionamento Geral

1. Os raios-X são gerados por um tubo de raios-X e filtrados para produzir uma radiação monocromática.
2. Passam por um colimador multicapilar de modo a serem concentrados e direcionados para a amostra.
3. A interação dos raios incidentes com a amostra produz uma interferência construtiva e um raio difratado quando as leis de Bragg são satisfeitas, que relacionando o comprimento de onda com um ângulo de difração e o espaçamento de planos numa amostra cristalina.
4. Os raios sofrem então difração, sendo colhidos pelos detetores.
5. O goniómetro percorre a amostra rodando até um ângulo de  $2\theta$  que corresponde ao ângulo entre o feixe incidente na superfície da amostra e o feixe difratado resultante.
6. Ao percorrer a amostra através de ângulos  $2\theta$ , iremos obter todas as direções possíveis de espaçamento de planos devido à orientação aleatória do material a analisar.

#### **3.2.2.4 Preparação das Amostras**

Em XRD é comum fazer a distinção entre um monocristal e um pó multicristalino. Um difractor monocristal e a sua computação associada é usada maioritariamente na elucidação da estrutura molecular de um dado composto, tanto de produtos naturais como de moléculas sintetizadas. A difração de pó cristalino é maioritariamente usada como uma “impressão digital” de vários materiais sólidos.

Em PXRD é importante ter uma amostra com uma superfície plana suave. Se possível, as amostras devem ser preparadas através de um processo de moagem até que as suas partículas atinjam uma espessura entre 0.002 e 0.005 mm. Numa amostra ideal a distribuição dos cristalitos é homogénea e aleatória. A amostra pode ser preparada numa prensa de forma a obter uma superfície perfeitamente lisa. Após este processo resultará uma distribuição aleatória de todos os planos h, k e l. Somente cristalitos com planos refletos paralelos à superfície da amostra irão contribuir para as intensidades refletidas. Com uma amostra verdadeiramente aleatória, cada reflexão possível para um dado conjunto de planos h, k, l terá um igual número de cristalitos a contribuir para o efeito [22].

#### **3.2.2.5 Equipamento Usado**

O XRD usado foi o modelo D8 Advance da Bruker®, situado no laboratório TAIL no departamento de Física da Universidade de Coimbra.

#### **3.2.3 XRF - Espectrómetro de Fluorescência de Raios-X**

O espectrómetro de fluorescência de raios-X ou espectrómetro XRF, é um instrumento usado em procedimentos comuns de análise não intrusiva de vários tipos de materiais. Este tipo de procedimento é apropriado para amostras em formato sólido, líquido e pó cristalino.

Existem dois métodos de XRF: energia dispersiva (EDXRF) e comprimento de onda dispersiva (WDXRF). A gama de elementos detetáveis varia de acordo com a configuração da instrumentação e definições, mas de uma forma geral o EDXRF abrange todos os elementos desde sódio (Na) até urânio (U), embora WDXRF possa ser estendido até berílio (Be). Os limites na deteção dependem do elemento a ser observado e da matriz da amostra, mas como regra geral, elementos mais pesados têm melhores limites de deteção [23]. Será referido mais em detalhe o EDXRF, já que esta foi a instrumentação utilizada nas caracterizações desenvolvidas neste trabalho.

##### **3.2.3.1 Interação com a Amostra**

Quando um feixe de raios-X atinge uma amostra, os fótons deste podem ser absorvidos pelo átomo ou dispersados ao longo do material. O processo no qual os raios-X são absorvidos pelo átomo transferindo toda a sua energia aos eletrões de níveis próximos do núcleo é chamado de efeito fotoelétrico. Neste processo, se os fótons tiverem energia suficiente podem ejetar eletrões do átomo e criar assim um espaço vazio em orbitais inferiores. Como se sabe, estas lacunas nas orbitais representam uma condição instável no átomo e portanto, para o átomo se ajustar a um estado estável, os eletrões de camadas superiores de energia vão ser

transferidos para estes espaços vazios mais próximos do núcleo, durante este processo existe uma emissão característica de energia. Como cada elemento tem um conjunto único de energias, cada elemento produz um conjunto único de raios-X, permitindo caracterizar elementos de uma dada amostra [24].

### 3.2.3.2 Constituição do Instrumento

A maioria dos instrumentos EDXRF usados hoje em dia possuem uma infinidade de configurações, fontes de raios-X, ótica e detetores. Ainda assim são mencionados alguns dos componentes principais [23, 25, 26]:

- Fonte de raios-X – Esta pode também ser instalada com diferentes níveis de potência, desde 0.1 watts a vários kilo watts conforme o tipo de análise que se quer realizar. A sua descrição e o seu funcionamento já foi descrito anteriormente.
- Detetores – Sistemas EDXRF dependem de detetores de semiconductor que capturam todo o espectro da amostra e o arranjam num histograma de número de contagens por energia de fotão. É comum o uso semicondutores Si(Li) e como alternativa menos dispendiosa os *wafer detectors* (são finas fatias de material semiconductor de múltiplas aplicações eletrónicas). A resolução de sistemas EDXRF é muito dependente do detetor utilizado, mas o alcance desta ronda os 150 a 600 eV. Este tipo de sistema apresenta múltiplas vantagens, nomeadamente a sua simplicidade, rapidez de operação, inexistência de partes movíveis e uma grande eficiência da fonte.
  - Detetores de Si(Li) consistem essencialmente num díodo tipo PIN com uma junção de 3 a 5 mm de silício, com uma diferença de potencial entre si por volta dos -1000 V. Quando um fotão de raios-X passa através do núcleo de lítio origina uma tendência à formação de pares eletrão-lacuna e como consequência um pulso de tensão. De forma a garantir uma baixa condutividade, o detetor tem de ser mantido a baixas temperaturas pelo que é comum o uso de azoto líquido como agente de arrefecimento para o efeito. Quanto melhor for o efeito de Peltier no arrefecimento melhor será a resolução obtida.
  - Mais recentemente têm sido usados *silicon wafer* de alta pureza e de baixa condutividade. Também arrefecidos por efeito Peltier, esta é a alternativa mais barata em relação aos detetores Si(Li), ainda que de menor resolução.

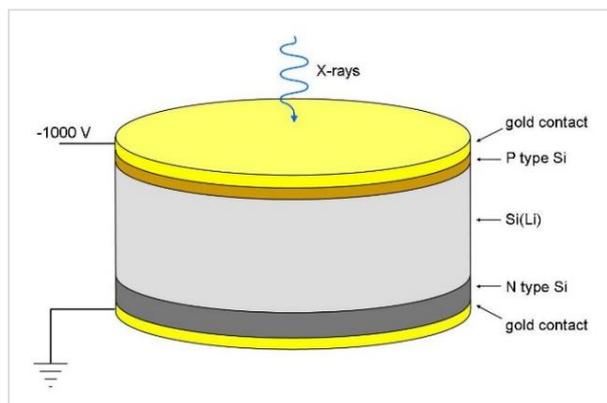


Figura 3.12 Esquema de um detetor Si(Li) [LinguisticDemographer at English Wikipedia].

### 3.2.3.3 Funcionamento Geral

1. Dá-se a produção de um feixe de raios-X dentro do tubo de raios-X.
2. Este feixe vai passar por óticas poli-capilares de modo a ser focado com melhor precisão sobre a amostra.
3. Ao atingir a superfície da amostra os elementos vão ser excitados produzindo radiação de fluorescência característica.
4. Esta radiação vai ser colhida num detetor de energia dispersiva combinado com um analisador multicanal de tal modo a ser possível separar as radiações características de cada elemento da amostra.
5. O detetor vai converter a fluorescência de raios-X em um sinal de tensão.
6. Esta informação é enviada para um processador de pulsos, o qual mede e passa os sinais para um programa de *software* que funcionará como interface para a visualização e análise de dados.

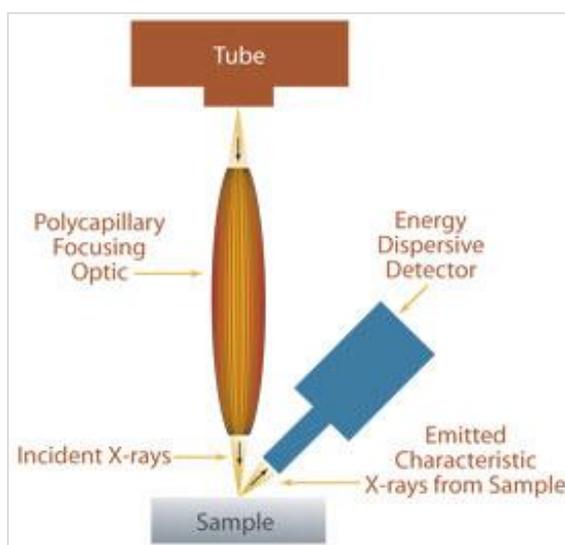


Figura 3.13 Esquema de um sistema EDXRF com recurso a uma ótica multi-capilar de focagem. Após a amostra ser excitada os raios-X característicos vão ser detetados por um detetor semicondutor de energia dispersiva. [XOS in Energy Dispersive X-ray Fluorescence (EDXRF)].

### 3.2.3.4 Preparação das Amostras

As amostras a analisar podem ter diversas formas e tamanhos. O tamanho está limitado pela capacidade de deteção mínima do espectrómetro e pelo tamanho da plataforma onde a amostra é colocada. Para uma análise quantitativa é necessário que a amostra seja homogénea. A amostra pode ser analisada sem qualquer limpeza ou tratamento específico [27].

### 3.2.3.5 Equipamento Usado

O XRF utilizado foi o High Sensitivity Fluorescent X-Ray Analyser (HSFinder) SEA6000VX da Hitachi High-Tech Science Corporation®, situado no laboratório TAIL no departamento de Física da Universidade de Coimbra.

### 3.2.4 TG - Termo Gravimetria

A Termo gravimetria ou análise Termo gravimétrica é uma técnica na qual a massa de uma dada substância é monitorizada em função da temperatura ou do tempo, enquanto a amostra é sujeita a um programa de temperatura numa atmosfera controlada. Nesta técnica, a massa da amostra é medida enquanto esta é aquecida ou arrefecida no forno.

Uma instrumentação deste tipo consiste num cadinho suportado por uma balança de precisão. O cadinho encontra-se dentro da fornalha onde é aquecido ou arrefecido durante a experiência. A massa da amostra é monitorizada durante a experiência. Um sistema de passagem de gás, comumente chamado de purga, controla o ambiente da amostra. O gás usado pode ser um gás inerte ou um gás reativo que flui ao longo da amostra e depois é expelido [53].

#### 3.2.4.1 Preparação da Amostra

Dependendo da natureza da amostra, existem diversas formas de preparação. Mas de uma forma geral existe um conjunto de sugestões a considerar: a amostra deve-se encontrar entre os 2 e os 50 mg; deve-se tentar cobrir o máximo de superfície do cadinho com a amostra; quanto menores as partículas da amostra melhor, pois maior será a superfície exposta à purga; é aconselhado usar aproximadamente sempre a mesma quantidade de amostra em cada medição de forma a assegurar a reprodutibilidade [53].

#### 3.2.4.2 Interação com a Amostra

Um TGA pesa continuamente uma amostra enquanto esta é aquecida até temperaturas de 2000 °C. Enquanto a temperatura aumenta, múltiplos componentes são decompostos, pelo que a percentagem destes na amostra vai variar, resultando uma variação da massa total. Os resultados são traçados na forma de perda de massa em função da temperatura. Para dados mais específicos é comum fazer ajustes das curvas usando algoritmos de suavizações e primeiras derivadas, de forma a determinar pontos de inflexão determinantes [54].

Existe um conjunto de mecanismos cinéticos que permitem a variação do peso. Para a perda de peso os processos são: a decomposição (quebra de ligações químicas); evaporação (perda de compostos voláteis a elevadas temperaturas); redução (interação da amostra com uma atmosfera redutora); dessorção (processo através do qual uma substância é libertada de uma superfície ou através de uma superfície). Para o ganho de massa os processos são: oxidação (interação da amostra com uma atmosfera oxidante); absorção [55].

#### 3.2.4.3 Constituição do Instrumento

- **Forno** – Este deve ser concebido de forma a garantir uma gama de aquecimento linear. Pode ser programável para um aquecimento constante ou para uma temperatura para adquirir uma perda de massa constante com o tempo. Existem dois tipos principais de fornos: o grande porte ou *high mass furnace*, que possui uma larga gama de temperaturas e obtém uma zona quente uniforme mas requer mais tempo para atingir a temperatura desejada; e o de baixo porte ou *low mass furnace* (EGA Furnace) que, comparativamente, aquece mais rapidamente mas é



Figura 3.14 Forno de baixo porte [TA instruments, TKE].

mais difícil de controlar a temperatura e manter a zona quente [54].

- **Balança de precisão** – Esta regista a mudança na massa da amostra/substância. Existem vários tipos de microbalanças, feixe, mola, *cantilever* e de torsão [54].
- **Cadinho** – Este é o suporte onde a amostra é colocada. Encontra-se anexado ao braço da microbalança. Os cadinhos podem ser constituídos de platina, alumina, quartzo, alumina, grafite, aço inoxidável, vidro, etc. Devem conseguir transferir o calor uniformemente à amostra. É comum o uso de diferentes cadinhos para diferentes análises [54].
- **Purga** – Este é uma sistema paralelo à instrumentação que vai garantir o controlo da atmosfera, através de um fluxo contínuo de gás ao logo da fornalha, enquanto as medições vão sendo realizadas. Dependendo do tipo de medição que se quer realizar usa-se um diferente tipo de gás. É comum o uso de um gás inerte de modo a prevenir a oxidação ou outro tipo de reações não desejadas. O azoto é o gás de uso mais comum [54].

#### **3.2.4.4 Equipamento Usado**

O TGA utilizado foi o Perkin Elmer- Simultaneous Thermal Analyser STA 6000, situado no laboratório TAIL no departamento de Física da Universidade de Coimbra.

#### **3.2.5 Análise de Fotoluminescência**

A fotoluminescência é a emissão de fotões de um material, após este ter sido submetido a uma excitação luminosa. A frequência do fotão emitido pela amostra está intimamente relacionado com o material que a compõe, pois este resulta de uma transição eletrónica. A excitação do sistema é um pré-requisito para a emissão de luminescência. Assim, um material excitado apresenta eletrões que ocupam um nível de energia elevado, acima das condições de equilíbrio. Como os eletrões excitados estão numa posição instável ficam sujeitos a uma transição para um nível de energia mais baixo a fim de alcançarem o equilíbrio. Desta forma, toda ou parte da diferença de energia entre os níveis envolvidos é eliminada na forma de radiação eletromagnética. O fenómeno de emissão envolve transições entre estados eletrónicos que são característicos de cada material radiante e é, em primeira análise, independente da excitação.

Nesta análise usaram-se dois tipos de instrumentação: um espectrofotómetro e um fluorímetro. O primeiro, para identificar através da transmitância qual o comprimento de onda a que o material reage mais, e o segundo para verificar que tipo de radiações é que o material emite quando sujeito à radiação com o comprimento de onda identificado.

##### **3.2.5.1 Espectrofotómetro**

###### **3.2.5.1.1 Constituição do Equipamento**

Um espectrofotómetro de absorção é um instrumento que mede a fração da luz incidente transmitida através de um dado material. Por outras palavras é a quantidade de luz que passa através de uma amostra e que, por comparação com a intensidade inicial de luz, é indiretamente medida a quantidade de luz absorvida pela amostra. Como diferentes substâncias

absorvem luz a diferentes comprimentos de onda, o espectrofotómetro pode ser usado para distinguir substâncias por análise do padrão de absorção de uma amostra.

Segue-se uma descrição geral dos componentes constituintes de um espectrofotómetro:

- **Fonte de luz** – Esta deverá emitir um fluxo de luz constante durante o período de medição. A luz ultravioleta é derivada de uma lâmpada de arco de deutério que fornece uma emissão na gama dos 190-380 nm. A luz visível é normalmente obtida por uma lâmpada de tungsténio ou em sistemas mais modernos, por uma lâmpada de halogénio-tungsténio (também descrita como quartzo-iodo), que fornece uma emissão bem acima do limite visível a 900 nm. Existem lâmpadas de xénon, introduzidas recentemente, que cobrem o espectro visível e UV, são mais duradouras ainda que apresentem maior difusão de luz [57].

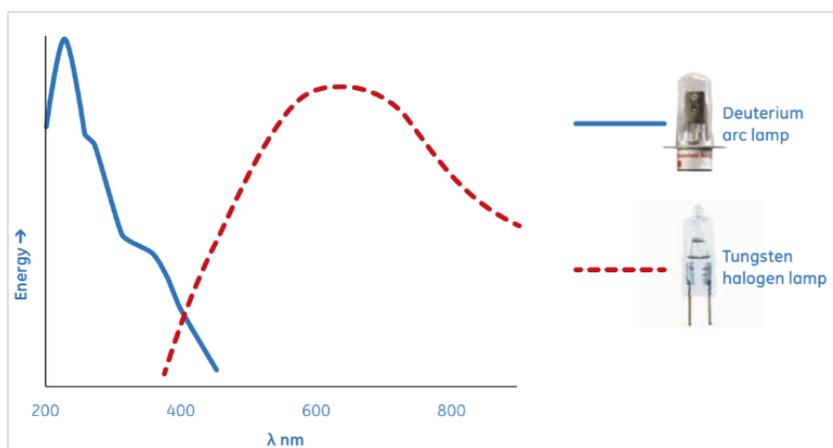


Figura 3.15 Fontes de luz visível e UV, e o seu respetivo espectro de emissão. Representação da região de crossover [58].

- **Monocromador** – A função deste é produzir um feixe monocromático, isto é, selecionar um feixe com um dado comprimento de onda a partir de uma radiação inicial. Existem dois métodos mais básicos para selecionar o comprimento de onda: através de filtros ou a partir de um sistema de dispersão como um prisma ou uma rede de difração [57].
- **Compartimento da amostra** – Na prática a maioria das medições são feitas em amostras suspensas em solução. Sólidos e vapores também podem ser preparados, mas a maioria dos instrumentos estão desenhados com uma célula *standard* (ou *cuvette*) como o normal suporte para a amostra. Dependendo da região de interesse estas devem ser construídas de vidro, plástico (região da luz visível) ou quartzo (região alta dos UV) [57].
- **Detetores** – Existem quatro tipos de detetores encontrados em espectrofotómetros: célula fotocondutiva, fotomultiplicadores, díodos de silício, matriz de díodos.
  - A **célula fotocondutiva** é tão limitada em resposta de comprimento de onda e em sensibilidade que quase não é encontrada neste tipo de instrumentação [57].
  - Os **fotomultiplicadores** são constituídos por um fotocátodo, uma cadeia linear de dínodos e um ânodo. Os fótons vão incidir no fotocátodo e por efeito fotoelétrico este vai ejetar eletrões. Estes eletrões são acelerados por um outro elétrodo na direção dos dínodos (multiplicadores de eletrões), onde os eletrões são multiplicados por processo de emissão secundária, amplificando a corrente.

Este tipo de detetores tem uma grande amplificação interna a qual se traduz numa boa sensibilidade e grande gama espectral [57].

- Os **díodos de silício** possuem um material que origina uma corrente proporcional à intensidade de luz incidente. Duas camadas semicondutoras eletricamente diferentes originam uma barreira de potencial, (normalmente uma junção PN ou NP). Fótons incidentes com uma energia igual ou superior à banda proibida de aproximadamente 1.12 eV criam um par elétron lacuna. Os pares produzidos dentro da zona de difusão da região de depleção serão eventualmente separados pelo campo elétrico, produzindo uma corrente no circuito externo à medida que os portadores se deslocam através da camada de depleção [60]. Quando integrado com um amplificador operacional este tipo de detetor apresenta características na sua performance que se comparam às do fotomultiplicador, no entanto com uma gama de comprimentos de onda maior e com uma menor sensibilidade. São mecanicamente robustos (uma vez que são dispositivos de estado sólido) e apresentam baixo consumo [57].

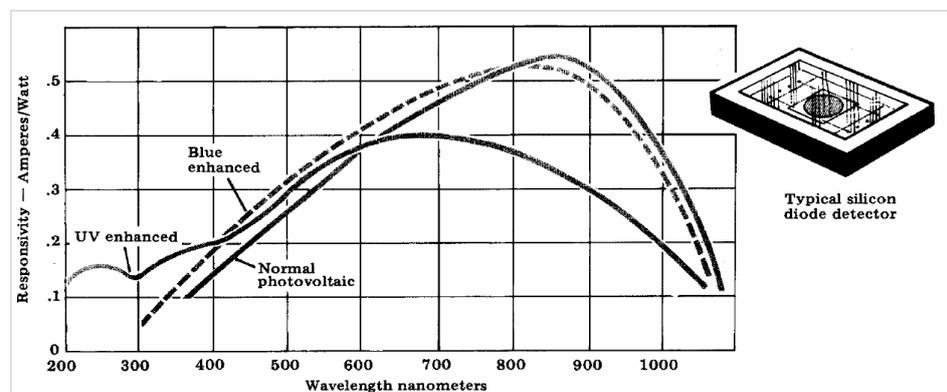


Figura 3.16 resposta espectral de detectores de díodos de silício [57].

- Matriz de díodos** – Esta é uma construção de elementos detetores individuais de forma linear ou em matriz que, num espectrofotómetro, pode ser montada de tal forma que o espectro completo é focado numa matriz de tamanho apropriado. Não é necessário qualquer mecanismo de mudança de comprimento de onda e a apresentação do seu output é praticamente instantânea. A resolução, no entanto, é limitada pelo tamanho dos elementos detetores individuais (tipicamente > 2 nm) e uma gama de comprimento de onda é normalmente limitado até uma oitava (200-400 nm, 300-600 nm, 400-800 nm). Isto verifica-se porque numa matriz de díodos é difícil de introduzir filtros que atenuem os efeitos da dispersão da luz a partir do espectro de segunda ordem [57].

### 3.2.5.1.2 Interação com a Amostra

A espectroscopia de absorção é um método científico que se baseia na absorção de luz por parte de uma dada substância, e tira partido de duas leis de absorção da luz: a lei de Lambert e a lei de Beer.

A lei de Lambert diz que a proporção de luz absorvida por um meio é independente da intensidade da luz incidente. Por exemplo, uma amostra que absorva 75 % da luz tem 25 % de transmitância, o que significa que a absorção é independente da intensidade da fonte [58]. A quantidade de luz transmitida através de um material é chamada de transmitância (T), esta é definida como a razão entre a luz transmitida através da amostra e a intensidade de luz inicial (ou de referência) [56].

$$T = \frac{I}{I_0} \quad [\text{Eq.56}]$$

E a lei de Beer que diz que a absorvância de luz é diretamente proporcional à concentração do meio absorvente e à espessura do meio. Em espectroscopia de absorção a espessura do meio é chamada de coeficiente de extinção ou *pathlength*. A combinação das duas leis define a relação entre a absorvância e a transmitância, e é definida como a lei de Beer-Lambert [56].

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{100}{T} = \epsilon ck \quad [\text{Eq.57}]$$

Onde A é a absorvância (não possui unidades de medida),  $\epsilon$  a absorbtividade molar da substância ( $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), c a concentração molar ( $\text{mol dm}^{-3}$ ) e k o coeficiente de extinção ou *pathlength* (cm) [57].

Através desta análise é possível comparar a radiação absorvida e com a transmitida pela amostra. É então gerado um gráfico da reflectância em função do comprimento de onda, onde será possível distinguir a maior absorvância e por consequência definir o comprimento de onda mais adequado para a análise de fluorimetria.

### 3.2.5.1.3 Funcionamento Geral

1. A fonte de luz passa através de um monocromador, é difratada numa gama de radiação, e dividida em dois feixes. É então varrido um feixe ao longo da amostra e de uma referência.
2. Frações da luz incidente são transmitidas ou refletidas na amostra e na referência.
3. A luz resultante atinge o fotodetector o qual compara a intensidade relativa dos dois feixes.
4. Circuitos eletrônicos convertem então a corrente relativa em percentagens de transmissão linear e/ou valores de absorvância ou de concentração.

### 3.2.5.1.4 Preparação da Amostra

Para este tipo de análise é essencial garantir a máxima limpeza de todo o material e equipamento, especialmente as *cuvettes* onde são colocadas as amostras, na medida de prevenir qualquer tipo de contaminação. As variações de temperatura podem ser uma fonte de erro significativa, pelo que os fabricantes dos instrumentos costumam aconselhar uma temperatura estável da sala no decorrer da experiência.

Deve ser notado que o acabamento da superfície e o paralelismo da janela da *cuvette* têm mais probabilidade de inserir erros que as variações no coeficiente de extinção (*pathlength*) [57].

#### 3.2.5.1.5 Equipamento Usado

Para identificar a absorção foi usado o espectrofotômetro Cary 5000 UV-Vis-NIR da Agilent Technologies. Este instrumento pertence ao grupo de Fotoquímica do Departamento de Química da Universidade de Coimbra.

#### 3.2.5.2 Fluorímetro

##### 3.2.5.2.1 Constituição do Equipamento

Este dispositivo mede a emissão de fluorescência que ocorre quando um fóton é emitido por uma substância fazendo com que esta retorne ao estado fundamental. Por outras palavras, este instrumento vai medir a luminescência de um dado material.

Segue-se uma descrição geral dos componentes constituintes de um fluorímetro:

- **Fonte de luz** – Tal como no espectrofotômetro esta é dependente da amostra a ser analisada. Dentro das fontes mais comuns existe a lâmpada de mercúrio, com uma ampla gama de comprimentos de onda de excitação, no entanto não é uma fonte contínua. Existe também a lâmpada de arco de xénon, que fornece uma fonte contínua de radiação, com um espectro que cobre os UV. Esta é a fonte de excitação da instrumentação utilizada [59].
- **Suporte da amostra** – Este é normalmente um pequeno recetáculo de vidro ou silício, onde a amostra é colocada, e ligeiramente comprimida [59].
- **Monocromador** – Tal como no espectrofotômetro a função deste é a seleção de comprimentos de onda discretos. Nos espectrofluorómetros é possível usar dois monocromadores, mas em alguns casos pode-se ter um filtro e um monocromador [59]. O seu funcionamento já foi descrito anteriormente.
- **Detetor** – Na grande maioria das vezes este é um tubo fotomultiplicador, ainda que os fotodíodos de silício estejam a ser usados cada vez mais [59]. O funcionamento destes também já foi explicado anteriormente.

##### 3.2.5.2.2 Interação com a Amostra

Esta análise faz uso das características luminescentes de certos materiais. A luminescência pode ser dividida em duas categorias: fluorescência e fosforescência. Fluorescência é a luz emitida pela amostra, induzida a quando a excitação da amostra, enquanto fosforescência é a luz que “persiste” na amostra (maior que  $10^{-6}$  s), isto é, continua a haver emissão mesmo após a excitação [59]. Isto ocorre quando um eletrão alterna o seu spin (cruzamento inter sistema), a qual é uma “transição proibida”, e ocorre mais lentamente que as transições “permitidas” (fluorescência) [58]. Veja-se uma ilustração do processo pela figura 3.17, na página seguinte.

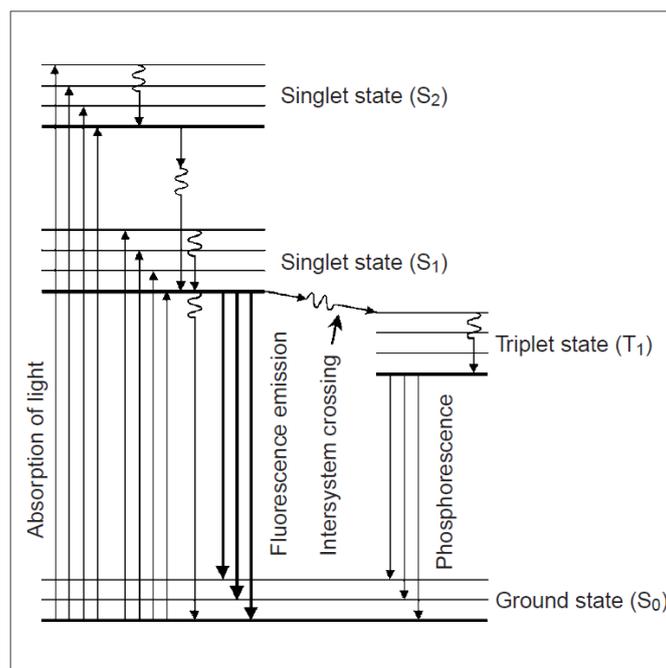


Figura 3.17 Diagrama de Jablonski de absorção e emissão de luz numa molécula [58].

### 3.2.5.2.3 Preparação da Amostra

Durante a preparação convém ter sempre cuidado no manuseamento do suporte onde se coloca a amostra de forma a não haver contaminações. Mesmo impressões digitais no vidro do suporte de amostra, podem facilmente introduzir impurezas que podem ter um comportamento luminescente e que desta forma irão introduzir erros na análise.

### 3.2.5.2.4 Funcionamento Geral

1. Uma fonte emite uma radiação na gama de excitação do componente a ser medido.
2. Essa radiação passa através de um filtro de excitação, o qual transmite comprimentos de onda específicos do espectro de excitação do componente e bloqueia outros comprimentos de onda.
3. A luz atinge e excita a amostra, e a radiação emitida por esta passa através de um filtro de emissão (o que se costuma encontrar a 90° para prevenir a difração da luz inicial).
4. A luz de difusão é filtrada e a radiação resultante é medida pelo detetor.
5. Percorrendo ambos os espectrómetros através de uma gama de comprimentos de onda e gravando as variações de intensidade em função do comprimento de onda, vai ser produzido um espectro [60].

### 3.2.5.2.5 Equipamento Utilizado

Para a obtenção dos espectros de emissão de fluorescência usou-se o fluorímetro Fluorolog®-3 Jobin Yvon-SPEX da Instruments S.A., Inc, modelo FL3-II. Tal como o espectrofotómetro este instrumento pertence ao grupo de Fotoquímica do Departamento de Química da Universidade de Coimbra.



## Capítulo 4.

# Posicionamento dos Parâmetros Relevantes em Investigações de Estado da Arte

Partindo da ideia que a detonação é somente uma “máquina” que produz o choque dinâmico, neste capítulo pretende-se fundamentar, através de alguns exemplos de estudos de estado da arte, que parâmetros intrínsecos aos materiais se tornam relevantes durante a passagem da onda. E portanto, relevantes para o output do material que neste caso, seriam condicionantes para a transformação de fase. Dos vários parâmetros é possível nomear: a densidade das partículas, o diâmetro, a porosidade, a forma, a orientação do arranjo cristalino em relação ao plano de propagação da onda, entre outras. A maioria dos estudos referentes aos parâmetros em questão, fazem muito a distinção entre comportamento de materiais de alto e baixo grau de ductilidade. Por um lado existem casos de estudo onde é feita uma análise da deformação de partículas metálicas aquando a passagem da onda de choque, por outro lado existem casos de estudo de transformações de fase de partículas cristalinas. É, portanto, relevante fazer esta distinção, já que para o caso de partículas metálicas, o seu interesse de aplicação é orientado na medida de controlar o efeito da onda de choque. No decorrer de uma detonação de uma emulsão, estas partículas são muitas vezes usadas como catalisadores que por sua vez podem influenciar o *output* de interesse de outro tipo de partículas cristalinas também presente na emulsão.

Métodos experimentais fornecem informação acerca da resposta global da detonação, no entanto não possuem resolução suficiente para registar o comportamento individual das partículas. Por esta razão a maioria dos estudos existentes são desenvolvidos através de simulações de mesoescala numérica (*mesoscale numerical simulation*), onde é possível observar, numa escala de 0.1  $\mu\text{m}$  a 1 mm, o efeito da geometria, dimensões ou constituição das partículas aquando da interação com o choque, que de outra forma seria muito difícil de estudar [28].

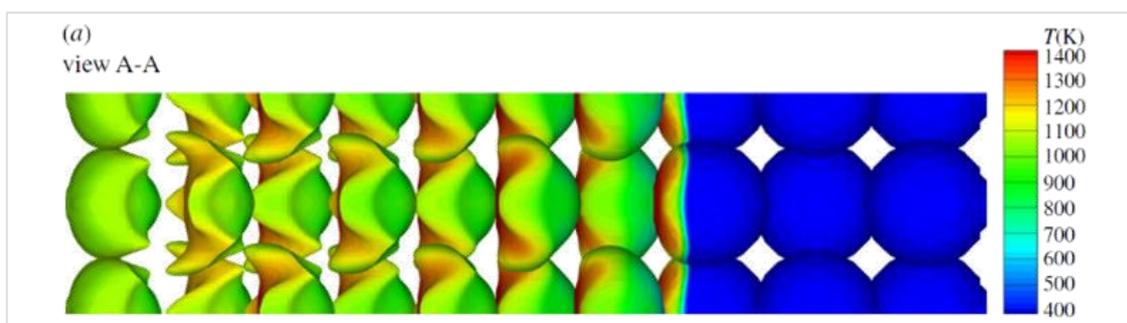


Figura 4.1 Simulação em mesoescala da interação de um choque numa matriz empacotada de partículas de alumínio. Análise da respetiva deformação e temperatura. a) observação sobre o plano [100]. Adaptado de [28].

#### 4.1 Pequena Abordagem à Detonação

Numa detonação gera-se uma onda de choque que é realimentada pelo fluxo de uma reação química. As detonações de explosivos de matéria condensada são caracterizadas por possuírem velocidades de propagação de onda desde 6 a 9 mm por microssegundo ( $\mu\text{s}$ ), e pressões que vão desde 10 a 50 GPa.

O modelo de Zel'dovich-von Neumann – Döring, ou modelo ZND, descreve, a uma dimensão, a forma idealizada do processo de detonação de uma explosão. Este envolve um “curto” choque seguido por uma zona de reação finita, onde o fluxo é estável no referencial do choque: inicialmente, uma “fina” onda de choque comprime o explosivo até um ponto de alta pressão chamado de pico de von Neumann. Neste ponto os explosivos ainda permanecem não reativos. Este pico marca o começo da zona exotérmica da reação química, a qual acaba no estado Chapman-Jouguet ou ponto CJ. Após isso os produtos da detonação expandem no sentido oposto. Como se pode observar na figura 4.2, uma representação desta onda a uma dimensão, ainda que a maioria dos explosivos é caracterizado por estruturas de onda transversais a 3 dimensões [28].

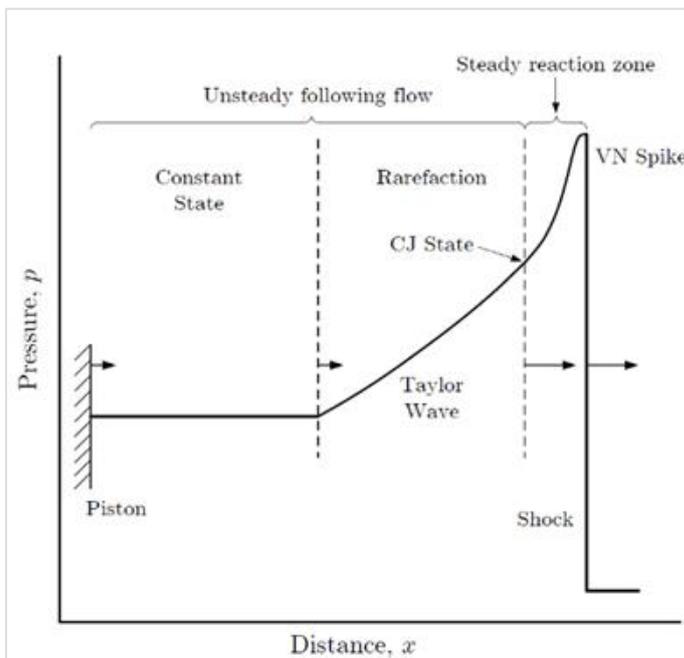


Figura 4.2 Representação de uma detonação homogênea a uma dimensão. A frente de onda de choque é modulada pelo pico de von Neumann, VN. Após a zona de reação existe uma expansão instável chamada onda de Taylor. Adaptado de [28].

Uma detonação ideal envolve uma rápida e completa decomposição ou oxidação das moléculas explosivas que formam a matéria condensada. Isto significa que o uso de explosivos homogêneos se encontra limitado fundamentalmente a líquidos puros ou a monocristais individuais. Desta forma a maioria dos explosivos são na verdade misturas heterogêneas de sólidos ou misturas de sólidos e líquidos.

Por esta razão devido ao empacotamento aleatório dos grãos do material explosivo assim como os aditivos, a propagação da onda é caracterizada por uma estrutura irregular de ondas transversais. Esta propagação vai ser influenciada pela concentração dos gradientes e a densidade das descontinuações na interface do material. Irá existir uma tendência para as ondas criarem uma ressonância com partículas sólidas, em lacunas e espaços vazios, produzindo assim uma característica oscilante na pressão resultante.

## 4.2 Compressão de Choque e o Efeito Catalítico dos Metais

As detonações heterogêneas são caracterizadas por serem fortemente influenciadas por concentrações de energia localizadas, também chamados de *hot spots*. Em explosivos homogêneos os *hot spots* podem ocorrer naturalmente devido a instabilidades na estrutura de onda (ondas transversais).

A adição de heterogeneidades, tal como partículas metálicas, em explosivos, introduz interações entre o choque da detonação e as partículas, que artificialmente produzem *hot spot* devido à reflexão, focagem e transmissão do choque.

O facto de se colocar este tipo de partículas adicionais no explosivo, resulta numa diminuição da velocidade em relação ao explosivo simples, isto porque parte da energia química libertada será direcionada para aquecimento e aceleração destas mesmas partículas. De uma forma geral, neste tipo de situações, o atraso da ignição da partícula e o tempo de reação são maiores do que a escala da reação da explosão. É por esta razão que a libertação de calor por parte das partículas é realizada predominantemente do ponto CJ.

Estudos levados a cabo por Baudin em 1998 [28] sugerem que partículas esféricas de alumínio com raio de cerca 50 nm, não possuem tempo suficiente para reagirem dentro da zona de detonação. Estudos posteriores, por Kato em 2006 [28], mostraram que na verdade as partículas de alumínio contribuem para a detonação em si mas para tamanhos inferiores a 2  $\mu\text{m}$ . E resultados em 2007 por Yoshinaka [28] mostraram que a maioria das partículas de alumínio de 30  $\mu\text{m}$ , ainda que submetidas a um choque de compressão de 13-30 GPa não apresentaram sinais de fusão. Desta forma micro partículas de metal consideram-se praticamente inertes e intactas dentro da zona da reação da detonação, pelo que se demonstram úteis como catalisadores. Para além disso, conclui-se também que a interação entre as partículas e os explosivos são dominadas pela compressão de choque. Após a detonação, é transmitida uma intensa onda de choque que durante a sua passagem submete as partículas a uma grande aceleração e temperatura. Por esta ordem de ideias prevê-se que reflexões internas das ondas e interações externas entre as partículas vizinhas assumam um impacto sobre a velocidade e temperatura da partícula. Isto deve-se à rápida compressão de choque que se verifica antes de se iniciar um movimento viscoso por parte das partículas [28].

A interação do choque e a transferência associada do momento e do calor do explosivo para as partículas dentro da zona de detonação são importantes mecanismos relacionados com a iniciação de detonação, propagação de onda, estabilidade e fenómeno de falha. Por outro lado a detonação transmite um forte choque às partículas sólidas que rapidamente aceleram e aquecem o material aquando a passagem da onda. Reflexões internas da onda e interações com as partículas vizinhas afetam diretamente a velocidade e a temperatura da partícula devido à compressão de choque [28].

Na caracterização de uma curva de Hugoniot de um dado material, é comum submeter este a uma onda de choque resultante de uma explosão. Walsh e Cristian transformaram os dados da compressão do alumínio, zinco e cobre em temperatura de compressão para choques de 15 a 50 GPa, usando as equações de conservação. Ao longo dos anos, a base de dados foi aumentada por Walsh, Marsh, McQueen, entre outros. Dados de Hugoniot realizados ao longo de mais de 5000 experiências conduzidas no laboratório nacional de Los Alamos foram compiladas por Marsh [29].

Fazendo um ajuste das várias temperaturas obtidas através do resultado das técnicas desenvolvidas por Walsh e Christian obtém-se um polinómio de 4ª ordem em relação ao logaritmo do volume específico. Combinando estes dados com a equação de Hugoniot é possível relacionar a pressão do choque com a temperatura atingida pelo material em causa [29].

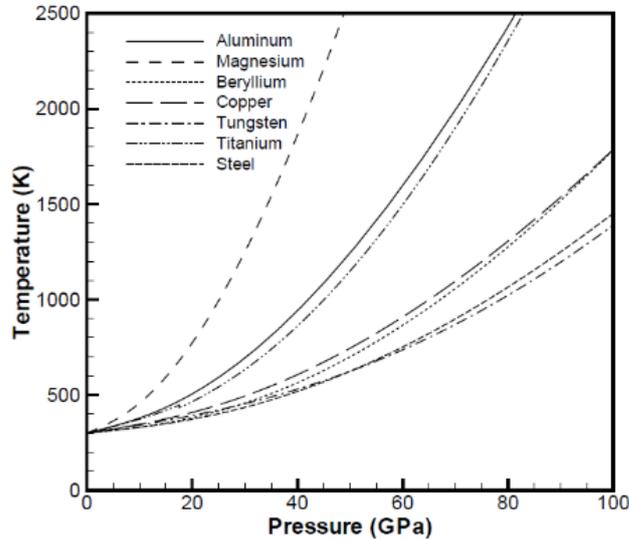


Figura 4.3 Temperatura da compressão do choque para vários metais. Baseados nos ajustes de temperatura de Walsh e Christian e usando os coeficientes de Mader. Adaptado de [29].

#### 4.2.1 Temperatura de Fusão e Mudança de Fase

A temperatura de mudança de fase pode ser comparada à pressão de compressão do choque na temperatura de Hugoniot da figura anterior (4.3) na medida de determinar se realmente ocorre evaporação. As temperaturas de mudança de fase estão sumarizadas na tabela seguinte (4.1), onde  $T_M$  é a temperatura de fusão e  $T_V$  a temperatura de vaporização. O magnésio e o alumínio, por exemplo, têm quase a mesma  $T_M$ , no entanto, pela temperatura de Hugoniot, o magnésio chega à temperatura de fusão de 23 GPa, enquanto o Al atinge a temperatura de fusão aos 40 GPa [29].

Material	Solid Density, $\rho_{s0}$ (g/cc)	Phase Change Temperature	
		$T_M$ (K) [4]	$T_V$ (K)
Inert Metals			
Copper	8.96	1358	2835
Beryllium	1.85	1563	3243
Gold	19.3	1337	3080
Lead	11.34	600	2013
Tin	7.29	505	2543
Tungsten	19.25	3683	5705
Zinc	7.14	693	1180
Reactive Materials			
Aluminum	2.70	933	2740
Magnesium	1.74	923	1380
Phosphorus	1.83	317	550
Titanium	4.54	1941	3536
Zirconium	6.49	2125	4650

Tabela 4.1 Temperaturas de mudança de fase para vários materiais, comumente usados em experiências de explosão [29].

### 4.3 Deterioramento das Partículas

Dependendo da morfologia da partícula, choques de grande impacto e pressão podem alterar significativamente a partícula metálica quando a interação. Foi demonstrado pelas experiências de Yoshinaka *et al.* [29] e em simulações de meso escala de Cooper *et al.* [29] que flocos de alumínio são facilmente despedaçados quando interação de choque. No entanto, no caso de partículas esféricas a situação torna-se bem diferente, permanecendo intactas devido à razão sólida entre o volume e a área de superfície.

Yoshinaka *et al.* [29] investigaram como é que partículas esféricas de alumínio com uma média de 36  $\mu\text{m}$  de diâmetro reagem numa solução saturada de oxigénio líquido inerte quando sujeita a um impacto de 29.3 GPa usando um *flyer plate impact test*. As amostras recolhidas mostraram que o tamanho das partículas não variou significativamente, ainda que estas passassem a mostrar uma forma geodésica, com a evidência de que a parte facetada desta forma foi causada por cisalhamento. Não se verificou uma clara evidência de fusão tanto do revestimento de óxido como no núcleo do alumínio exposto, indicando que a temperatura atingida durante o choque foi menor que 933 K e que para além disso, não foi verificado qualquer tipo de aglomeração.

Richard *et al.* [29] embeberam partículas esféricas, com um diâmetro médio de 37  $\mu\text{m}$ , numa nitroamina explosiva HMX, e colheram os resultados de deformação das partículas após serem sujeitas à onda de detonação que atingiria uma pressão CJ de 24.3 GPa e uma velocidade de 4.8 mm/ $\mu\text{s}$ . As partículas mostraram-se altamente deformadas, mostrando sinais de deformação plástica, para além disso observou-se conglomerados, possivelmente resultantes do impacto entre partículas.

Jenkins *et al.* [29] através de uma experiência de velocimetria de imagem de partículas observou um deterioramento mínimo de partículas de alumínio quando sujeitas a uma aceleração por choque. No entanto estas partículas estariam ligeiramente comprimidas na parte exterior de um explosivo do tipo RDX, em vez de misturadas na matriz do explosivo. Mesmo para recolhas pós detonação de partículas esféricas de vidro mostrou-se que estas se mantiveram intactas, ainda que alguma fratura interna tivesse sido detetada. Pode então assumir-se que partículas esféricas permanecem intactas ainda que possam sofrer alguma deformação durante uma detonação [29].

### 4.4 Diâmetro da Partícula

Verifica-se que o efeito do diâmetro da partícula acaba por ser um parâmetro de nota na maioria dos estudos de compressão dinâmica. Variando o diâmetro de uma dada partícula introduz-se um novo conjunto de escalas de tempo: interação de choque, aceleração, aquecimento e reação, todos estes fatores vão ser influenciados pelo tamanho das partículas. Assumindo que se consegue uma aproximação monodispersa ou de tamanho único, evita-se a influência dos efeitos de colisões de alta densidade e efeitos de fricção dado que as partículas estão sujeitas à mesma interação de onda e ao mesmo processo de aceleração [29].

Dados retirados de análises dimensionais [28] mostram que os parâmetros mais importantes para a aceleração da partícula e a transferência de calor durante o choque por detonação de matéria condensada são: a função da razão entre a densidade do material explosivo e da partícula ( $\rho_{f0}/\rho_{s0}$ ), fração do volume ( $\phi_{s0}$ ) e a razão entre o diâmetro da partícula

e o comprimento da zona de reação ( $\delta$ ), sem contar com o número de Reynolds ( $Re$ ), Prandtl ( $Pr$ ) e Mach ( $M_0$ ). Enquanto a viscosidade e a condução de calor são importantes num ponto mais tardio, estas podem ser negligenciadas quando comparadas com outros parâmetros durante a escala temporal da compressão de choque. Assim, a aceleração e transferência de calor podem ser descritas por um coeficiente de arrastamento efetivo, e a transferência de calor é representada por um número de Nusselt efetivo [28]. Foram realizadas simulações em meso escala de partículas esféricas de alumínio imersas em nitrometano líquido onde se variou  $\phi_{s0}$  e  $\delta$  a um dado  $M_0$  e  $\rho_{f0}/\rho_{s0}$ , os quais se sabiam ser parâmetros importantes. A gama completa de  $\phi_{s0}$  e  $\delta$  foi estudada, onde  $\delta$  foi desde uma partícula pequena, com uma interação de choque inerte, até uma partícula de grandes dimensões, com uma infinitamente fina frente de detonação seguido de um fluxo de expansão dos produtos de detonação. Assim foram definidos 3 regimes de detonação que, para o mesmo  $\delta$ , estão diretamente dependentes do tamanho da partícula [28].

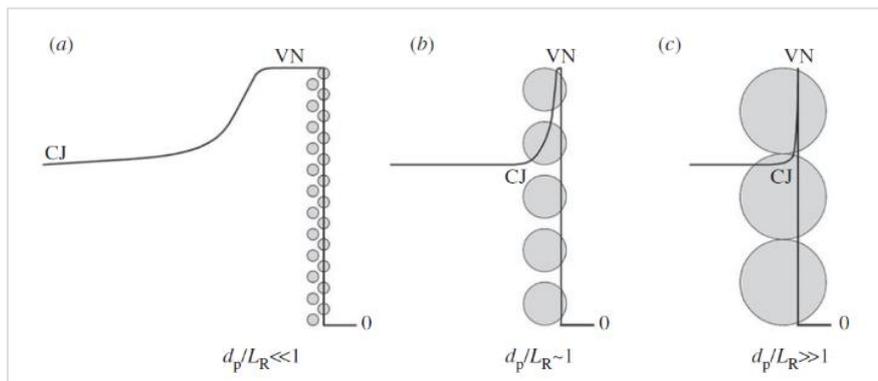


Figura 4.4 Esquema de uma detonação ZND sobreposta a uma matriz de partículas na medida de ilustrar o comprimento de escalas relativas. O 0 corresponde ao estado inicial [28].

#### 4.5 Atmosfera de Preparação

Em 2003 Taniguchi [30] realizou um estudo onde clarificou a importância da atmosfera de preparação de nitreto de boro amorfo (aBN) no seu comportamento aquando a sua transição de fase. Mostrou-se que no processo de preparação, este se tornava reativo durante a moagem, pelo que era facilmente afetado pela humidade existente no ar. Uma vez exposto, o sistema passaria a aBN/H<sub>2</sub>O em vez de aBN. A transformação para nitreto de boro cúbico a partir de um aBN não sujeito a qualquer humidade ocorreu acima de 2200 °C e 7.7 GPa. Nitreto de boro hexagonal (hBN) com um conteúdo de oxigénio inferior a 100 ppm e sem ser submetido a um processo de moagem foi transformado em nitreto de boro cúbico (cBN) a partir de 1500 °C a 7.7 GPa sugerindo que a amorfização inibe a nucleação de cBN sobre altas temperaturas. Uma temperatura alta o suficiente para aumentar a difusão da rede numa matriz amorfa é fundamental para transformação de fase. Esta temperatura corresponde à temperatura necessária para o desenvolvimento dos grãos cristalinos em processos de sinterização de estado sólido de cBN. Por outro lado, aBN afetado pela humidade foi transformado em cBN a 1500 °C e 5.5 GPa.

A água sugere assim um poder catalítico e verificou-se que também funciona em transformações cBN para hBN. Por fim averiguou-se que se pode obter um pó cristalino de cBN através de um processo de moagem por bola, *ball-milled*, de aBN afetado pela humidade [30].

#### 4.6 Propriedades dos Materiais

Em 2013, num estudo desenvolvido por Y. Ling *et al.* [31], foi investigado através de simulações numéricas o problema da interação do choque com partículas deformáveis (SIDP *shock interaction with deformable particles*). A análise dimensional revelou que existem dois parâmetros fundamentais que controlam as características qualitativas do aumento do fluxo do campo no SIDP: a relação entre a impedância do choque e a relação da velocidade do choque. Numa situação em que tanto o meio como a partícula são matéria condensada, as equações de estado ou EOS de Mie-Grüneisen têm de ser usadas. As EOS, que representam as propriedades dos materiais, colocam uma restrição adicional nos dois parâmetros chave. Como resultado, o fluxo para um sistema de matéria condensada é substancialmente diferente de um sistema de gás ideal. Uma análise nas escalas temporais nos SIDP mostram que o processo pode ser dividido em fases viscosas e invíscidas, dependendo do mecanismo dominante. Na fase invíscida, a velocidade da partícula aumenta devido à interação instável e invíscida com a onda de choque e consequentes reflexões e interações internas. A evolução térmica durante esta fase é controlada pelo aquecimento de compressão. Os resultados do DNS mostram que a partícula pode ganhar velocidade e temperatura significativa através da interação invíscida inicial com o choque e que a partícula pode se deformar substancialmente. Foi proposto também um modelo partícula-ponto de modo a capturar os mecanismos físicos essenciais do SIDP, baseado em tentativas de modelações anteriores para interações entre ondas de choque e partículas rígidas. Este modelo tem em conta o efeito da deformação da partícula na força da massa adicional e o efeito da compressão instável no aquecimento da partícula [31].

#### 4.7 Impedância

Usando o método de pseudo comprimento de arco, ou *pseudo arc-length method*, N. JianGuo *et al.* [32], realizaram em 2015, uma simulação numérica da interação de uma onda de choque com uma partícula deformável. Os resultados numéricos mostram que uma partícula pode ganhar uma velocidade significativa e que irão aparecer ondas com estruturas complexas no início da interação com a onda de choque. A onda de choque incidente, a transmissão de uma onda de choque convexa, e a eventual refração irá resultar num movimento e deformação de partículas metálicas. De acordo com as análises, o tipo de onda refletida e a forma das interfaces do material são determinadas pela razão da impedância do choque dos dois meios e pela velocidade do choque, o que significa que a interação entre a onda de choque e a partícula deformável pode ser estudada com base nas propriedades físicas dos meios explosivos.

Após a interação com uma partícula a onda de choque resultante será convexa uma vez que a onda de choque transmitida ao longo do alumínio propaga-se mais rapidamente que o choque inicial incidente numa emulsão, ou explosivo. Para além disso, também devido às impedâncias dos materiais, comprova-se que a pressão pós choque do meio (explosivo) em redor da partícula é menor do que no interior desta [32].

## 4.8 Orientação Inicial da Rede

Em 2013 foram desenvolvidas simulações paralelas em larga escala de NEMD [33], *non-equilibrium molecular dynamic simulation*, de modo a analisar o efeito da rampa de compressão num cristal de ferro com diferentes orientações e diferentes tempos de rampa. As simulações foram desenvolvidas ao longo de três índices direcionais cristalográficos de um único cristal de ferro a diferentes tempos de rampa. Esta é caracterizada por aumentar linearmente a velocidade do pistão até 600 m/s. As amostras foram posicionadas com os seus eixos ao longo de  $([100], [010], [001])$ ,  $([1\bar{1}0], [001], [110])$  e  $([1\bar{1}0], [11\bar{2}], [111])$ , respetivamente. As redes antes e depois da transformação de fase são mostradas na figura 4.5 [33].

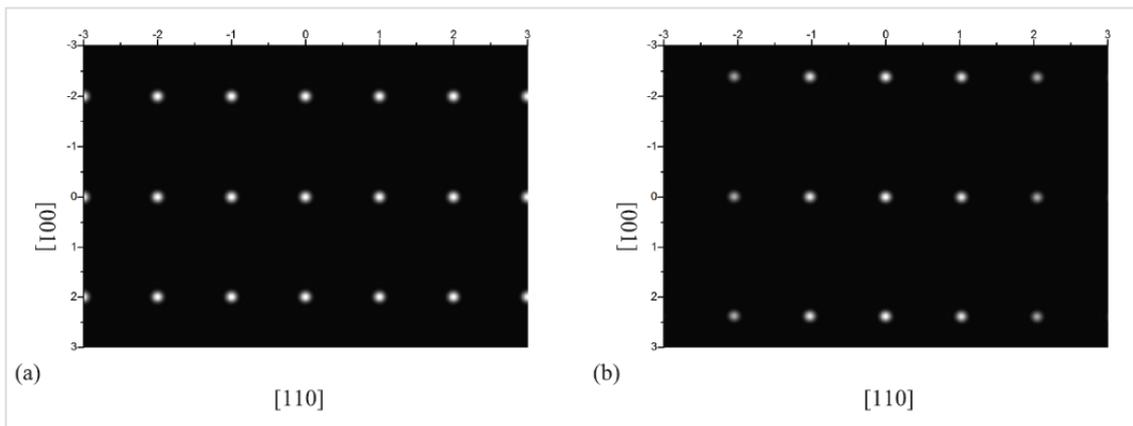


Figura 4.5 Em a) a rede recíproca de ferro  $\alpha$  (fase mãe) e em b) a rede recíproca de ferro  $\epsilon$  (produto de transição de fase). Os resultados mostram a compressão da rede ao longo da direção  $[100]$ , uma vez que a rede recíproca é alongada ao longo de  $[100]$  quando comparada com ela mesma antes da transição de fase. Adaptado de [33].

Os resultados mostraram que uma compressão considerável ocorre ao longo da direção  $[001]$  do ferro  $\alpha$  durante o processo de transição de fase. Os grãos formados após a transição de fase tendem a conter menos defeitos ou a crescer mais do que a compressão de choque. Para além disso, quanto maior for o tempo para atingir a velocidade máxima, menores serão os defeitos ou maiores grãos formados (ver figura 4.6). Justifica-se que este acontecimento esteja relacionado com o facto de que um longo tempo de rampa irá criar uma área quase entrópica em torno da frente do choque, o que permite às tensões locais relaxarem mais eficientemente. Desta forma a quantidade de estruturas de alto *stress* local, tal como deslocações, falhas de empilhamento, etc., são altamente reduzidas.

Apesar de diferentes tempos de rampa não terem efeito óbvio nas tensões de Hugoniot, tiveram grande influência no estado de *stress* quando comparados com o caso da compressão de choque. No entanto, como já foi referido, os grãos formados aparentam menos defeitos ou um maior crescimento com o aumento do tempo de rampa. Foi também identificado um estado elástico caracterizado por um HEL muito maior até à ocorrência da transição de fase [33].

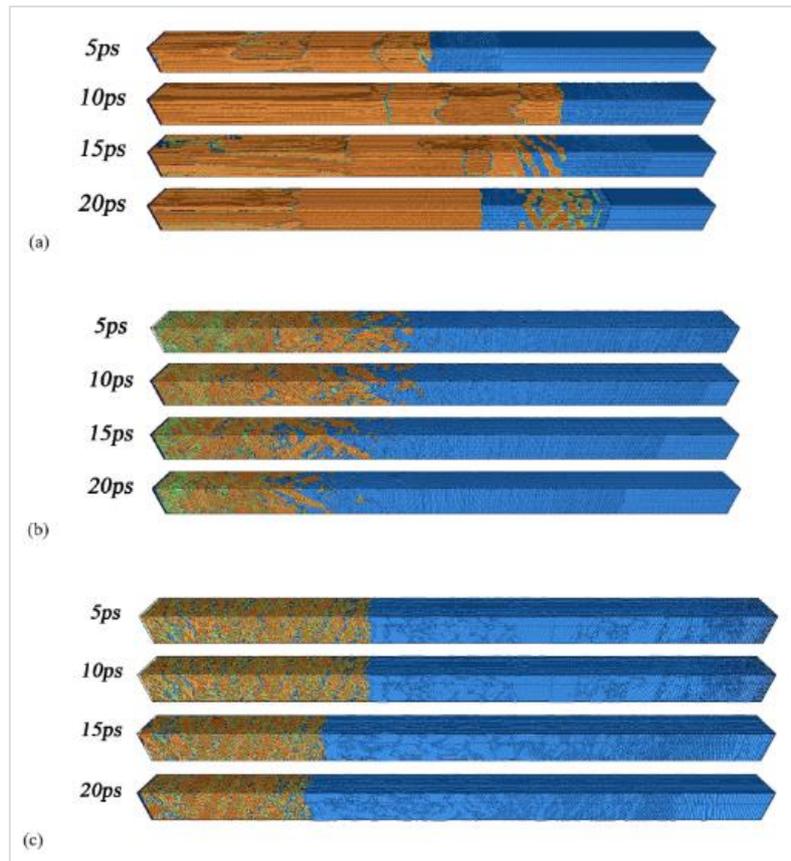


Figura 4.6 Amostras das compressões após 60 ps (com a exceção para o primeiro ao longo de [100] o qual é uma imagem após 40 ps). A configuração representada em cada gráfico mostra uma diferente orientação exercida ao longo de [001] para a), [110] para b) e [111] para c). O tempo de rampa foi designado em frente de cada configuração atômica. As cores programadas para identificar estruturas de fases mostram a vermelho HCP, verde FCC, azul claro BCC e azul-escuro estruturas desconhecidas. Adaptado de [33].

Em 1992, num estudo acerca da transformação martensítica de grafite pirolítica altamente ordenada para a estrutura de diamante, David J. E. e William J. N. [34], destacaram a importância da matriz inicial para o output do material. Transformações martensíticas são somente observadas para grafite inicial com ordem de orientação suficientemente alta. O Hugoniot do estado transformado permaneceu paralelo ao Hugoniot do diamante (referência), ainda que com uma densidade ligeiramente menor. Isto sugere que o novo estado é um tipo de forma desordenada ou distorcida do diamante [34].

De acordo com o modelo “*wave-like buckling and slipping*” proposto por Hongxian *et al.* [35] sobre um mecanismo de transformação de grafite hexagonal para diamante cúbico, foi demonstrado que existe uma relação com a distância entre as camadas interplanares da grafite cúbica inicial e o tamanho dos grãos de diamante cúbico resultantes.

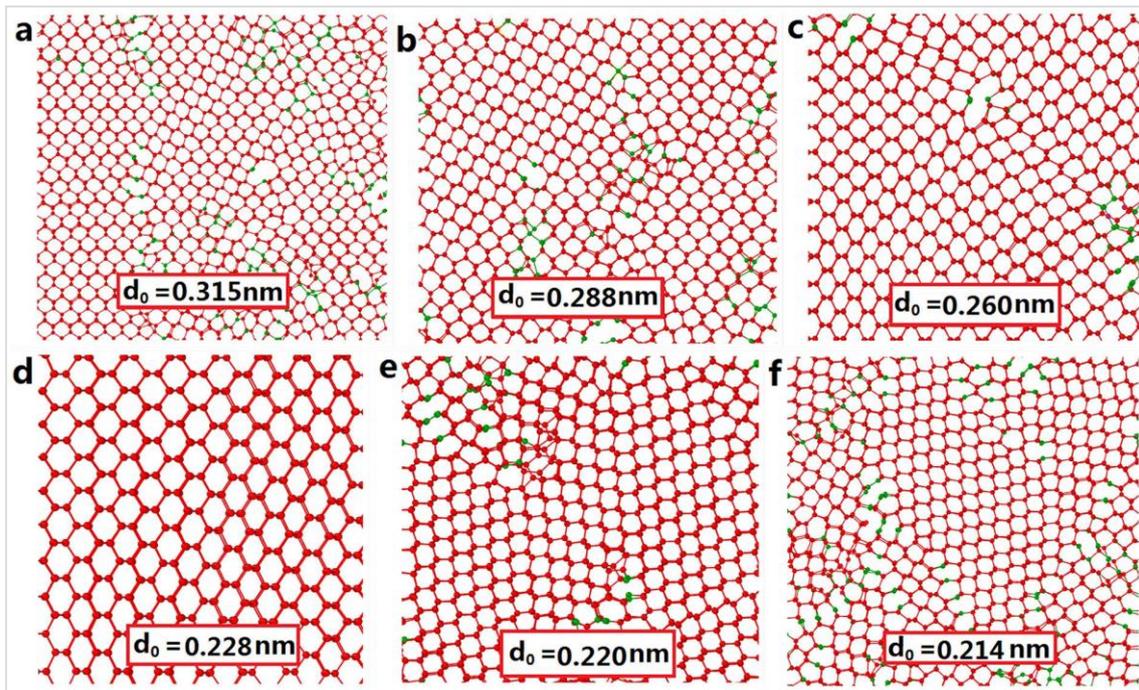


Figura 4.7 Veja-se a estrutura final do diamante cúbico após a compressão de grafite hexagonal com diferentes distâncias entre camadas. Na figura as bolas verdes e as vermelhas representam os átomos que possuem três e quatro átomos vizinhos, respectivamente [35].

Este fenômeno sugere a existência de uma distância  $d_0$  ideal na medida de se obter o menor número de defeitos no cristal final e, por consequência, obter-se cristais maiores. Assumindo isto, é possível supor que outras substâncias com arranjos cristalinos análogos possam fruir de mudanças de fase por um processo semelhante como por exemplo o nitreto de boro, pelo que a existência de uma distância  $d_0$  característica seja um parâmetro a ter em conta em processos de transformação de fase por onda de choque.

Para além disso, este modelo é uma ótima prova visual do impacto da direção de compressão relativamente à disposição da rede de grafite. Na experiência de simulação dinâmica a compressão foi realizada ao longo de  $x[210]$ . Para este modelo funcionar é necessário que a pressão aplicada seja paralela aos planos pelo que desvios desta direção sugerem um impacto destrutivo no material de *output*. Pela figura 4.7, em f), é possível ver de que forma a pressão inicial se distribui pelos diferentes eixos.

Através deste conhecimento foi possível propor um mecanismo de transformação da grafite hexagonal em diamante cúbico ilustrado na figura 4.8.

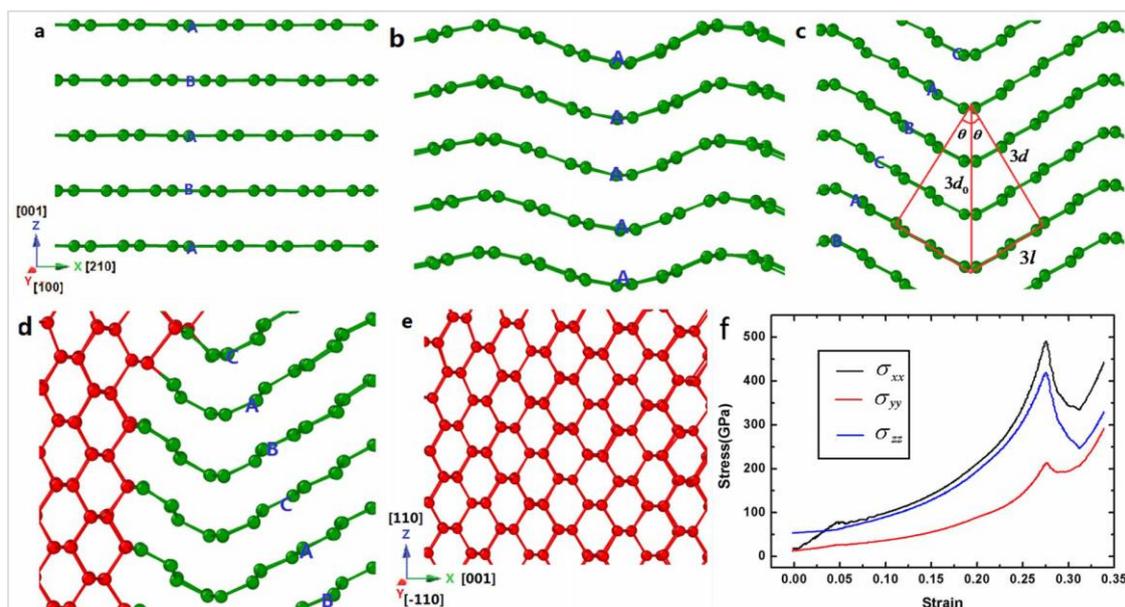


Figura 4.8 Transformação de grafite hexagonal com 0.240 nm de distância entre camadas em diamante cúbico. Em a) o estado inicial da grafite. Em b) o dobramento das camadas da grafite que leva ao empacotamento da grafite de um arranjo ABAB para AAAA. Quando o ângulo de inclinação atinge os  $30^\circ$ , o empacotamento da grafite é rearranjado de AAAA para ABCA (grafite romboédrico), sendo que a distancia intercamadas é reduzida e pode ser calculada como 0.208 nm. Em d) mostra-se partes do grafite convertidas em diamante cubico. Em e) a transformação total para diamante cúbico. Em f) mostra-se as curvas de tensões ao longo dos três eixos [35].

#### 4.9 Limite das Partículas (Grain Boundary)

Germann *et al.* [36] apontaram, através de simulações de transformações martensíticas  $\alpha \rightarrow \omega$  em nano cristais de Fe que os limites dos grãos têm um papel fundamental na determinação dos perfis de ondas de choque e na cinética de transformação de fase. Mostrou-se que a plasticidade precede a transição de fase, significando que uma amostra policristalina, de grão de larga escala e um tempo de subida da onda de choque suficientemente pequeno são necessários para deslocamentos para a nucleação e o crescimento antes da transição de fase poder ocorrer [36].

Foi também mostrado que os limites dos grãos, de acordo com diferentes situações, podem variar o seu acoplamento/ligação entre plasticidade e transformação de fase, resultando em diferentes mecanismos de transformação. Uma vez que o comportamento dos materiais sobre ondas de choque está intimamente ligado às microestruturas iniciais com o tamanho, distribuição de grão, textura e defeitos de rede, a sua influência na competição entre mecanismos de transformação de fase necessita de ser mais estudado [37].

Em 2016, numa parceria entre o laboratório nacional de Los Alamos e a Universidade de Xi'an Jiaotong [38], foram usadas simulações de dinâmica molecular na medida de investigar os mecanismos de deformação em bi-cristais de titânio com três tipos de microestruturas de limite de grão (*grain boundary*). Concluiu-se deste estudo que: existem diferentes respostas ao choque (deformações plásticas e transformações martensíticas) na presença de estruturas com limites de grão (GB). Os choques elásticos podem desencadear facilmente a transformação  $\alpha \rightarrow \omega$  em  $\{10\bar{1}2\}$  nos bicristais de limite duplo coerente, e que a onda elástica induz a migração do limite no grão em bicristais de limites duplos incoerentes. No entanto o limite de grão inclinado assimétrico (ATGB),  $\{10\bar{1}2\}$ , mostra-se praticamente intacto durante a passagem da onda

elástica. O evento de deslocação nos bicristais de titânio com um limite de grão coerente ou incoerente é dominado pelo movimento de deslocações  $\langle \vec{a} \rangle$ . Este tipo de deslocações que deslizam ao longo dos planos basais são geradas numa primeira fase em ambos os limites do grão e na frente de onda incidente, e a sua interação conseqüente leva à operação de deslizamento piramidal (*pyramidal slip*). As transformações de limite duplo coerente  $\alpha \rightarrow \omega$  assistidas são acompanhadas por uma atenuação de onda elástica, que pode ser usada na projeção de novos tipos de materiais de amortecimento de choque. Ainda que as observações e conclusões realizadas foram baseadas no formato hcp-Ti, acredita-se que a união entre a deformação dupla e a transformação de fase deve ser também aplicada a outros metais de transformação hexagonal [38].

#### 4.10 Estrutura Original e Condições Iniciais

De acordo com os resultados dos estudos levados a cabo em [48] existem dois mecanismos para a formação de nitreto de boro de estrutura cúbica  $\text{BN}_c$ , também conhecido como esfalerite (com estrutura semelhante ao diamante): a partir da sua fase do tipo grafeno turbostrático ( $\text{BN}_g$ ), através de um mecanismo de difusão; e a partir da fase hexagonal  $\text{BN}_h$ , também conhecido como wurtzite, formado em resultado da transição de fase do  $\text{BN}_g$  previamente recristalizado, através de um mecanismo de transformação martensítica. A contribuição relativa destes mecanismos na formação de  $\text{BN}_c$  dependem das condições do choque de compressão.

Os dados experimentais apresentados nesta análise indicam que com a seleção apropriada da estrutura original e as condições de compressão de choque é possível obter materiais super densos com composições de diferentes fases e estruturas, e o fator de estrutura determina não só o grau das transformações de fase, mas também a possibilidade da sua ocorrência [47].

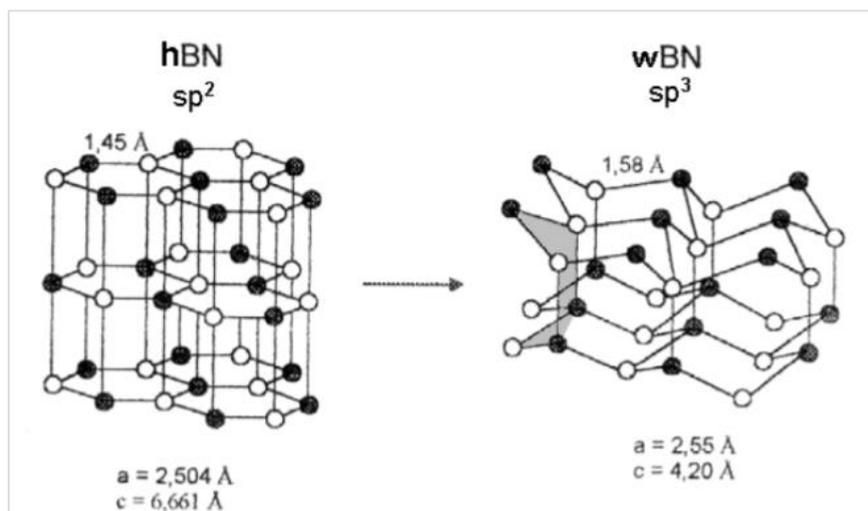


Figura 4.9 Mecanismo de transformação de um polimorfo de nitreto de boro de baixa densidade (hexagonal) num polimorfo de maior densidade (urtzite) [72].

#### **4.11 Desmistificação do Choque Inerte**

Deve-se ter em conta que, quando se submete um dado material a uma onda de choque, este vai estar sujeito a uma transferência do momento resultante da interação com a onda de choque. Desta forma a ideia de um “choque sem transferência de momento” adotada em modelos de detonação pode não ser válida. Os resultados do estudo desenvolvido por F. Zhang *et al.* [23] demonstram que imediatamente atrás da frente da onda de choque, partículas de metal como Al ou Mg podem atingir 60 a 94 % da velocidade do choque resultante do explosivo. Sendo que a velocidade após a interação do choque com a partícula depende fortemente da razão entre a densidade inicial do explosivo e o metal, mas é relativamente insensível a outros parâmetros tais como a impedância acústica da partícula, o impacto do choque e o Hugoniot [23].



## Capítulo 5.

### Análise de Dados

#### 5.1 As Amostras

A caracterização dos materiais foi realizada em 6 amostras facultadas e desenvolvidas em parceria com a empresa Innovnano:

- $ZrO_2$  – Óxido de zircónio em fase monoclinica. Esta irá servir de base de referência para as caracterizações das amostras seguintes.
- CD44 – Óxido de zircónio em fase monoclinica submetido a uma detonação com uma dada velocidade de detonação.
- CD45 – Óxido de zircónio em fase monoclinica submetido a uma detonação com uma velocidade de detonação menor que o CD44.
- CD44TT – Amostra CD44 submetida a um processo de tratamento térmico com o fim de remover os compostos orgânicos existentes na amostra. Este processo foi conduzido até aos 700 °C.
- CD45TT – Amostra CD45 submetida ao mesmo processo de tratamento térmico descrito anteriormente.
- 3YSZ – (*Yttria stabilised zirconia*) Trata-se de zircónia cúbica estabilizada por 3 mol % de ítrio, fabricada a partir da tecnologia EDS patenteada pela Innovnano. Esta irá servir de referência para algumas das caracterizações.

As duas amostras detonadas foram preparadas a partir de uma mistura de zircónia, toda ela presumivelmente em fase monoclinica, com uma emulsão que irá fornecer a respetiva detonação. As misturas foram feitas sempre na mesma proporção: 900 g de emulsão com 100 g de zircónia, ou seja em 10 % em  $ZrO_2$ . Na medida de controlar a velocidade de detonação, variou-se a densidade da mistura final. Para isso variou-se a quantidade de Expancel adicionado à emulsão. Este consiste em microesferas de polímeros que, para além de aumentarem o volume da emulsão, são responsáveis por inserir oxigénio no sistema. Em grandes quantidades espera-se que o Expancel funcione como retardador, conferindo uma velocidade de detonação inferior. Para o CD44 calculou-se uma densidade final de 1.176 kg/dm<sup>3</sup>. Esta foi a amostra à qual se adicionou a menor quantidade de Expancel e portanto, trata-se da amostra com velocidade de detonação maior. O CD45 obteve uma densidade de 1.154 kg/dm<sup>3</sup>. A importância da densidade da substância explosiva na pressão gerada durante a detonação pode ser vista pela Eq. 41. No entanto, como durante a detonação das amostras, não foi possível medir as velocidades de detonação dentro da câmara, não se pode prever a pressão CJ induzida no material.

As detonações foram levadas a cabo no Laboratório de Energética e Detónica, LEDAP, em Condeixa. A nomenclatura dada às detonações refere-se ao nome de código que a empresa possui no seu departamento de investigação interno.

## 5.2 XRD

Inicialmente, nas condições de recolha, usou-se um tempo de 0.55 s para um incremento (ou passo) de 0.01, mas obtiveram-se melhores difractogramas para um tempo de 1 s com um incremento de 0.03, pelo que se mantiveram estes parâmetros para todas as amostras. O ângulo de varrimento na amostra iniciou em 10° e foi até aos 100°. A radiação utilizada é de Cu com 1.5418 Å. Usou-se uma tensão de 40 kV. Em todas as análises usou-se o “nariz”, do inglês *nose*, no XRD, este foi colocado para prevenir o *background* causado pela emissão espontânea do material e dispersão pelo ar. O que se pretende é que somente os raios difratados no material sejam detetados.

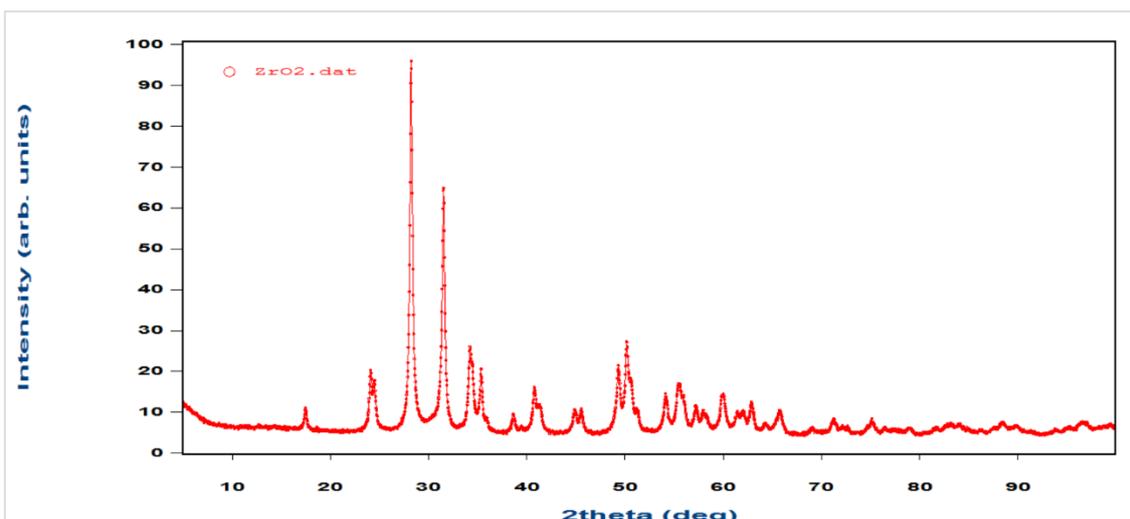


Figura 5.1 ZrO<sub>2</sub> na fase monoclinica antes da detonação. Coincide com a referência retirada do COD.

A partir dos difractogramas obtidos, verificou-se que as amostras resultantes da detonação se encontram maioritariamente na fase monoclinica. Os difractogramas do CD44 e CD45 coincidem com o difractograma de referência da zircónia monoclinica. E não se verificou nenhuma diferença óbvia nas amostras sem tratamento térmico comparativamente com as sujeitas a tratamento térmico.

A principal diferença pós detonação é um pico largo entre os dois maiores picos da fase monoclinica (perto do  $2\theta=31^\circ$ ), comum ao CD44 e CD45. Este sugere o início da passagem para uma nova fase. Para melhor compreender este evento acedeu-se a uma base de dados cristalográficos de acesso livre, COD, e retirou-se informação para a zircónia na fase monoclinica, cúbica e tetragonal.

Através do artigo [51] conseguiu-se também aceder aos parâmetros cristalográficos da zircónia em estado ortorrômbico. Quando comparados foi fácil de perceber que a fase tetragonal não possui nenhum pico perto dos 31°, pelo que esta fase é excluída logo à partida. Depois, com os dados cristalográficos das referências, fez-se uma mistura de fases que pudesse coincidir: monoclinica com cúbica e monoclinica com ortorrômbica.

Quando sobrepostos, os espectros do CD44 e CD45 não mostram qualquer diferença a considerar, sugerindo que a variação da velocidade de detonação entre as amostras não teve qualquer impacto na transição de fase do material e na sua cristalinidade. As amostras sujeitas a tratamento térmico não mostraram qualquer diferença comparativamente às amostras sem o tratamento. Revelando que, qualquer que seja a estrutura cristalina presente na amostra, esta

mantém-se conservada após o tratamento. Dado o conjunto de factos anteriores mostrou-se relevante analisar os difractogramas usando a técnica do refinamento de Rietveld [63, 64] pelo menos para uma das amostras. A CD44 foi a escolhida.

Através de ajustes nos parâmetros cristalográficos das referências e retirando-se o respetivo *background* ao difractograma, tentou-se aproximar ao máximo os dados experimentais com os dados de referência. Quando estas se encontraram relativamente próximas procedeu-se com um refinamento de Rietveld através do *software* FullProf. Aqui, através de múltiplas abordagens, foram refinados vários parâmetros, assegurando-se que estes permaneceriam com sentido em termos físicos. O fator de qualidade usado foi o  $\chi^2$  e o  $R_B$ , (factor-R de Bragg). O objetivo seria que estes se aproximassem ao máximo de 1 e 0, respetivamente.

	Factor-R de Bragg	Chi2 ( $\chi^2$ )
Monoclínica com cúbica	Fase 1 – 15.3 Fase 2 – 4.3	3.78
Monoclínica com ortorrômbica	Fase 1 – 14.9 Fase 2 – 11.1	3.57

Tabela 5.1 Fatores de qualidade obtidos para os refinamentos de Rietveld.

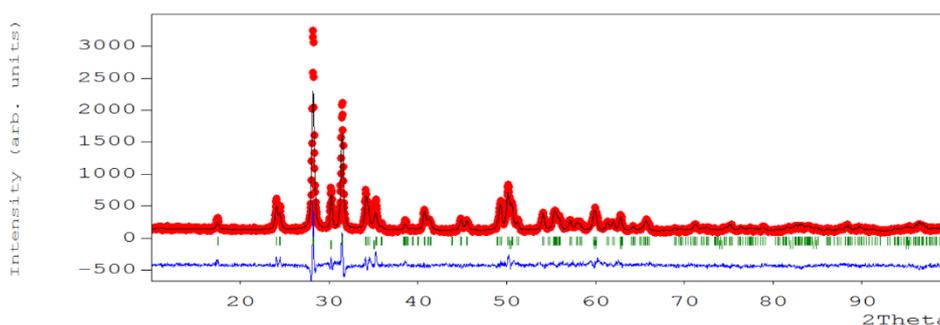


Figura 5.2 Melhor refinamento de Rietveld alcançado para o CD44, partindo de uma mistura teórica de fases monoclínica e cúbica.

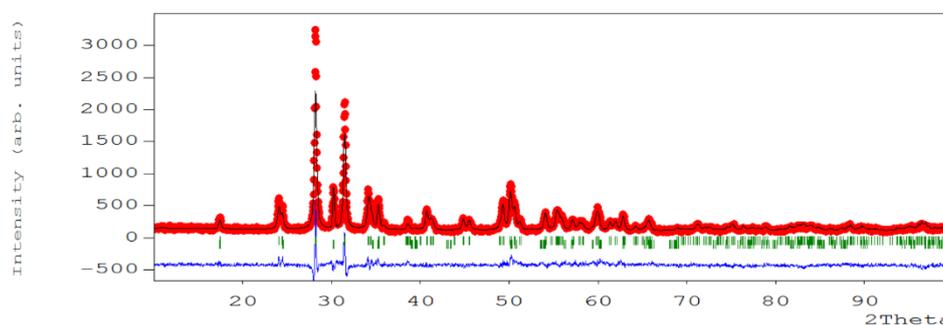


Figura 5.3 Melhor refinamento de Rietveld alcançado para o CD44, partindo de uma mistura teórica de fases monoclínica e ortorrômbica.

Como se pode ver, estes valores encontram-se no limiar do erro do XRD (cerca de 5 %), o que significa que não se pode afirmar que estamos perante uma fase cúbica ou ortorrômbica.

Os valores sugerem um erro menor para a fase ortorrômbica, pelo que esta poderá ser uma forte candidata. No entanto esta tendência poderá estar relacionada com o facto de que o pico principal ( $31^\circ$ ) e comum às duas fases) tenha mais peso numa fase do que noutra.

O pico  $31^\circ$  mostra, portanto, a maior evidência de transição de fase, no entanto os valores de refinamento não são bons o suficiente para se afirmar com certeza que tipo de transição ocorreu. O limiar de erro do XRD sugere que a quantidade do novo material obtido não é suficiente para que se possa deduzir com segurança o tipo de fase. Um pico não é o suficiente para definir uma fase.

Usando os dados resultantes dos refinamentos construíram-se modelos cristalográficos no intuito de averiguar a potencial relevância dos arranjos cristalinos.

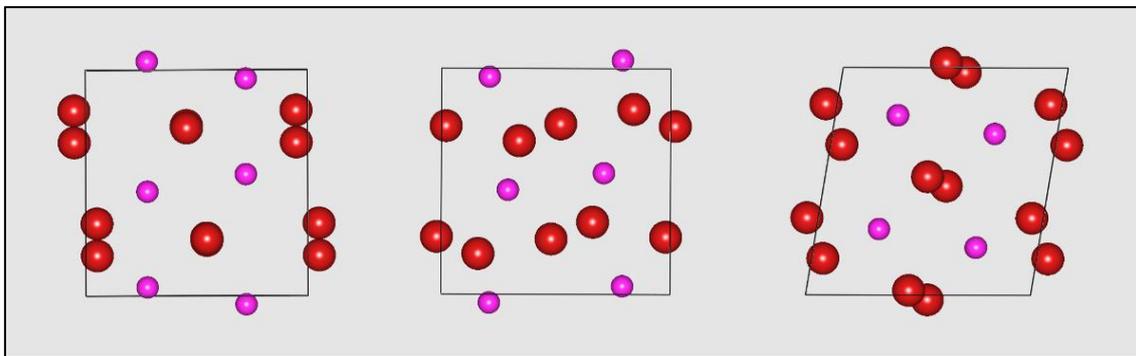


Figura 5.4 Estrutura da célula unitária resultante do refinamento da fase monoclinica da  $ZrO_2$ . Da esquerda para a direita tem-se a estrutura vista de frente, de lado e de cima.

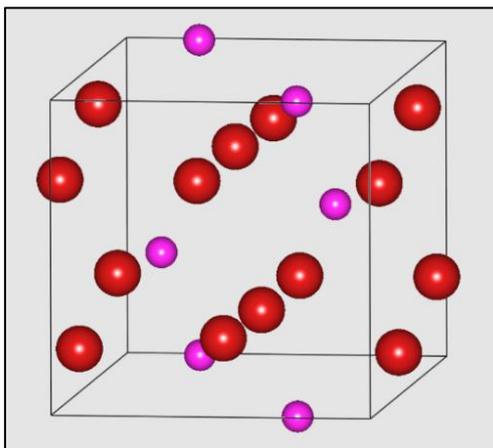


Figura 5.5 Perfil da estrutura da célula unitária resultante do refinamento da fase monoclinica do  $ZrO_2$ .

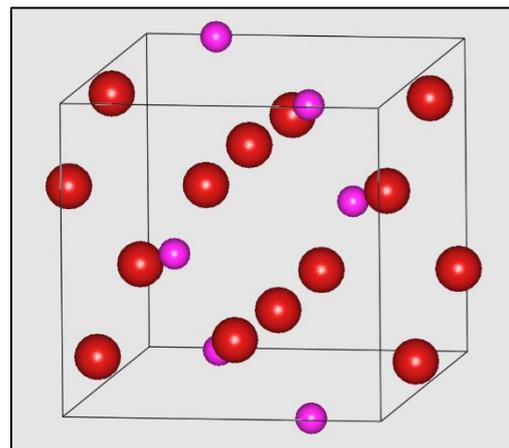


Figura 5.6 Perfil da estrutura da célula unitária da referência do  $ZrO_2$ . Parâmetros cristalográficos retirados de [65].

Parâmetros cristalográficos		Refinamento	Referência [65] Monoclínica
a		5.151	5.169
b		5.209	5.232
c		5.315	5.341
$\alpha$		90.00	90.00
$\beta$		99.22	99.25
$\gamma$		90.00	90.00
Zr	X	0.2778	0.2758
	Y	0.0372	0.0404
	Z	0.2096	0.2089
O <sub>(1)</sub>	X	0.0509	0.0690
	Y	0.3202	0.3420
	Z	0.3390	0.3450
O <sub>(2)</sub>	X	0.4547	0.4510
	Y	0.7547	0.7580
	Z	0.4798	0.4790

Tabela 5.2 Comparação dos parâmetros cristalográficos resultantes do refinamento de Rietveld com os valores de referência [65].

Para a fase monoclínica verificou-se que o refinamento se manteve fiel ao modelo de referência. Pode-se ver pela tabela 5.2 que os valores dos parâmetros de referência utilizados se encontram relativamente próximos dos valores resultantes do refinamento.

O refinamento para a fase cúbica, por outro lado, mostrou alguma incongruência. Este revela uma nova fase com uma célula unitária demasiado densa, no entanto este aspeto pode estar relacionado com algum tipo de função de repetição da simulação, e por isso a estrutura gerada não se mostrar fidedigna.

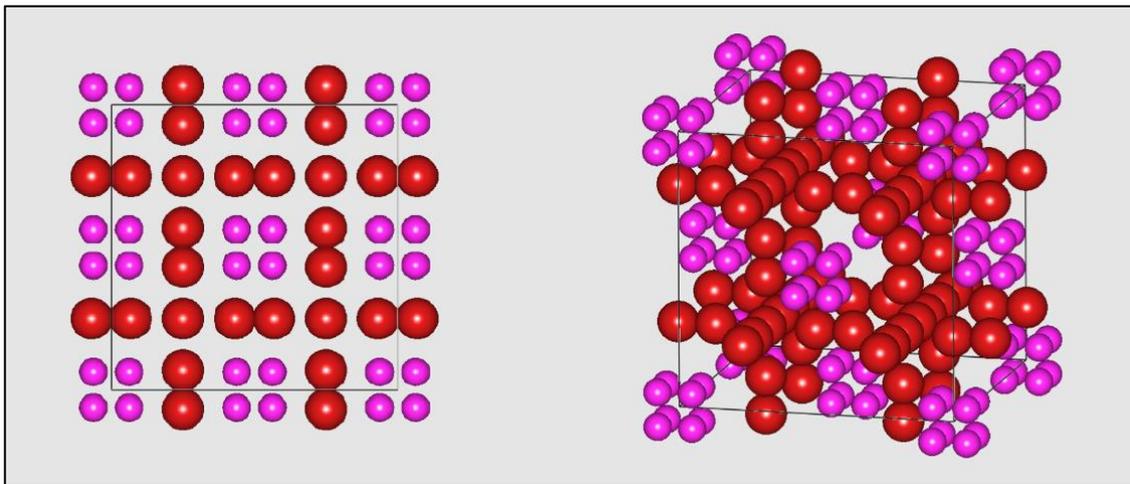


Figura 5.7 Estrutura da célula unitária resultante do refinamento da fase cúbica do ZrO<sub>2</sub>. À esquerda vista de frente e à direita vista de perfil.

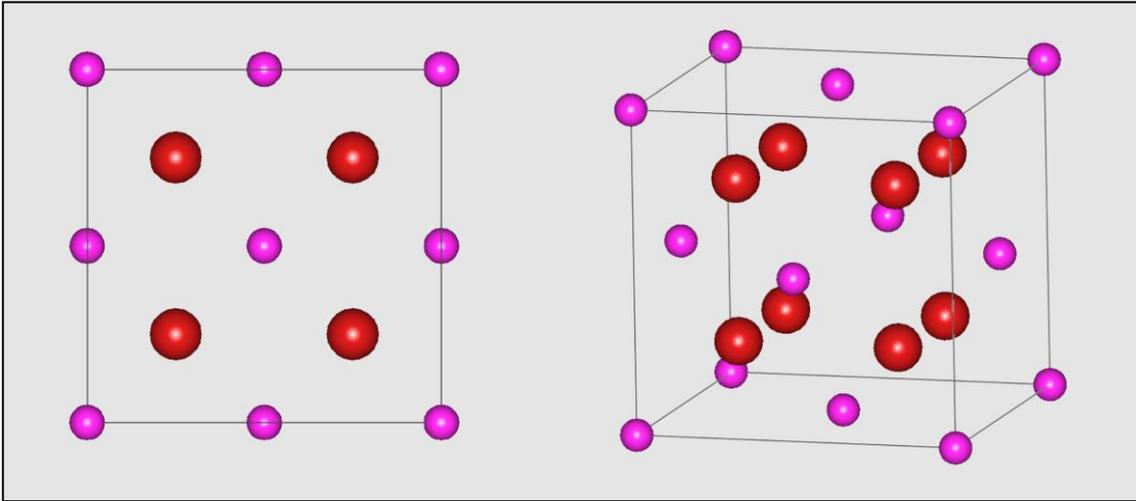


Figura 5.8 Estrutura da célula unitária de referência resultante da fase cúbica do  $ZrO_2$ . À esquerda vista de frente e à direita vista de perfil. Parâmetros cristalográficos retirados de [66].

Ainda que o modelo cristalográfico ortorrômbico resultante não se encontre de acordo com a referência (menos o agente estabilizador), é interessante notar que o modelo desta fase refinada quase que sugere uma compressão lateral da fase monoclinica. Comparando as duas imagens, a fase ortorrômbica parece ser resultado de um “achatamento” do cristal monoclinico inicial. Havendo portanto a sugestão de uma deformação estável da rede original.

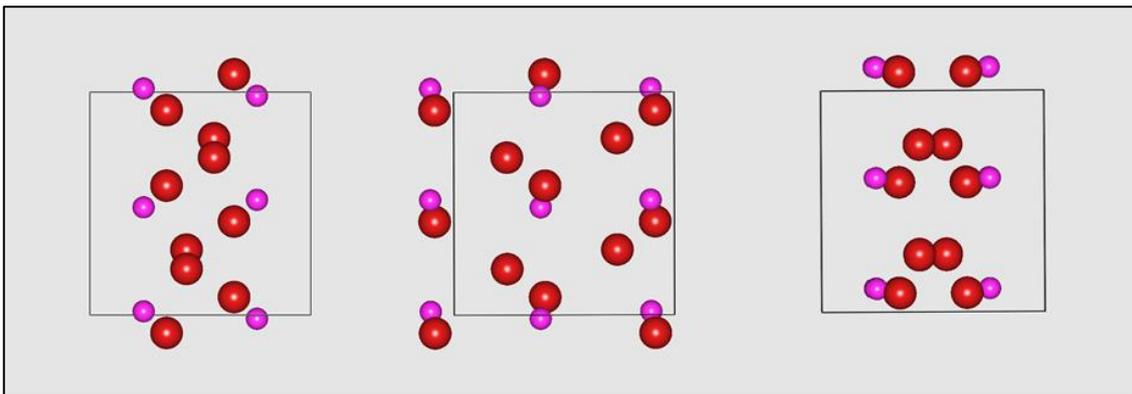


Figura 5.9 Estrutura da célula unitária resultante do refinamento da fase ortorrômbica do  $ZrO_2$ . Da esquerda para a direita tem-se a estrutura vista de frente, de lado e de cima.

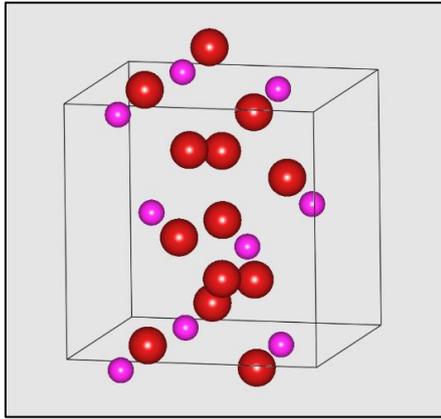


Figura 5.10 Perfil da estrutura da célula unitária resultante do refinamento da fase ortorrômbica do  $ZrO_2$ .

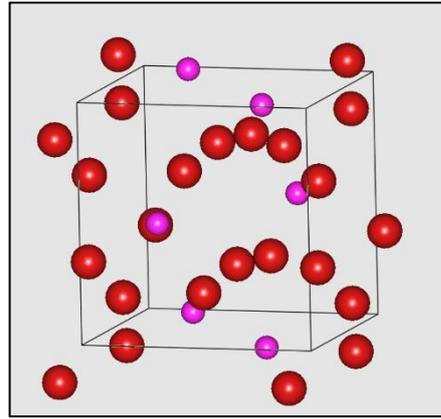


Figura 5.11 Perfil da estrutura da célula unitária de referência de uma fase ortorrômbica parcialmente estabilizada do  $ZrO_2$ . Parâmetros retirados de [67].

Convém notar que as referências encontradas para a fase ortorrômbica estavam sempre dopadas com um estabilizador, como no caso do 3YSZ. A estrutura usada como referência encontra-se parcialmente estabilizada [67].

### 5.3 XRF

Todas as amostras foram analisadas por XRF. Sem grande preparação necessária as amostras foram colocadas no instrumento e analisadas individualmente. Na análise qualitativa, estas foram analisadas em ambiente normal (sem recurso a árgon), usou-se um colimador que cobre uma área de 1.2x1.2 mm<sup>2</sup> e foi usada uma tensão de 15 kV (sem filtro) para elementos leves e 50 kV (com filtro para chumbo) para elementos pesados.

	Elementos Leves	Elementos Pesados
Tempo de medição (s)	30	30
Colimador (mm <sup>2</sup> )	1.2x1.2	1.2x1.2
Tensão no tubo (kV)	15	50
Currente no tubo (uA)	1000	1000
Filtro	OFF	Pb
Focagem	Normal	Normal

Tabela 5.3 Condições da análise qualitativa XRF para elementos leves e pesados, respetivamente.

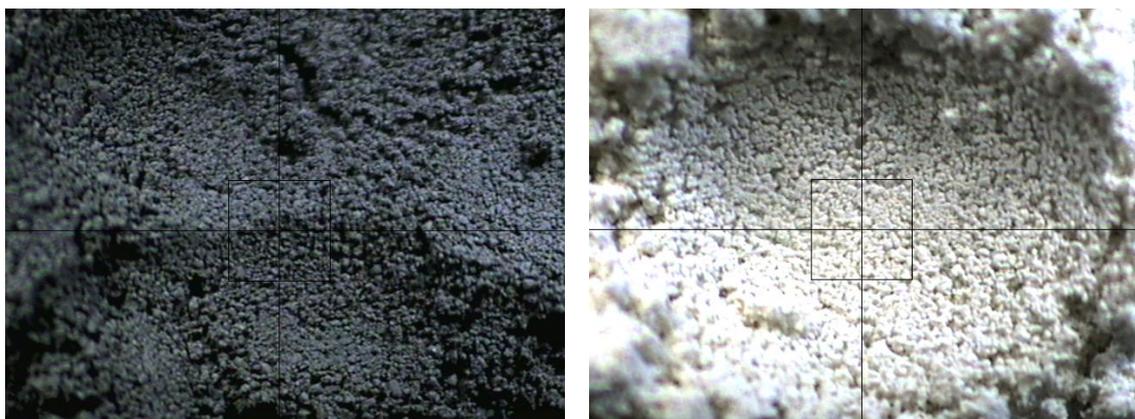


Figura 5.12 CD45 à esquerda e CD45TT à direita, fotografados através da câmara do XRF.

Na análise em massa (*bulk analysis*) as condições foram geradas automaticamente, de acordo com os elementos selecionados na análise anterior. Os resultados foram gerados em percentagem em massa e partes por milhão.

	Condição 1	Condição 2	Condição 3
Tempo de medição (s)	60	60	60
Colimador (mm <sup>2</sup> )	1.2x1.2	1.2x1.2	1.2x1.2
Tensão do tubo (kV)	15	50	50
Corrente do tubo (uA)	1000	1000	1000
Filtro	Cr	Pb	UNI
Focagem	Normal	Normal	Normal

Tabela 5.4 Três condições automáticas geradas aquando a *bulk analysis* das amostras.

Em grande parte dos espectros consegue-se distinguir um pico nos 14.01 keV, que não possui aparente associação a qualquer elemento. Este é o pico de escape do silício que é o de maior intensidade. Este pico de escape, como foi explicado na introdução teórica é o resultado da energia do pico maior menos 1.74 keV. Isto deve-se à emissão do próprio detetor de Si, que faz perder alguns fótons com energia correspondente a 1.74 keV e por essa razão assume-se que estes fótons têm 14.01 KeV em vez de 15.75 keV, que seria a energia dos fótons provenientes do Zr.

Em alguns espectros é possível identificar picos anómalos em zonas de maior energia que correspondem a picos soma do Zr: o pico a 31.4 keV corresponde ao dobro da energia do pico principal de Zr. O pico a 33.4 keV corresponde à soma da energia dos dois picos principais do Zr. E o pico a 35.3 keV corresponde ao dobro da energia do segundo pico do Zr.

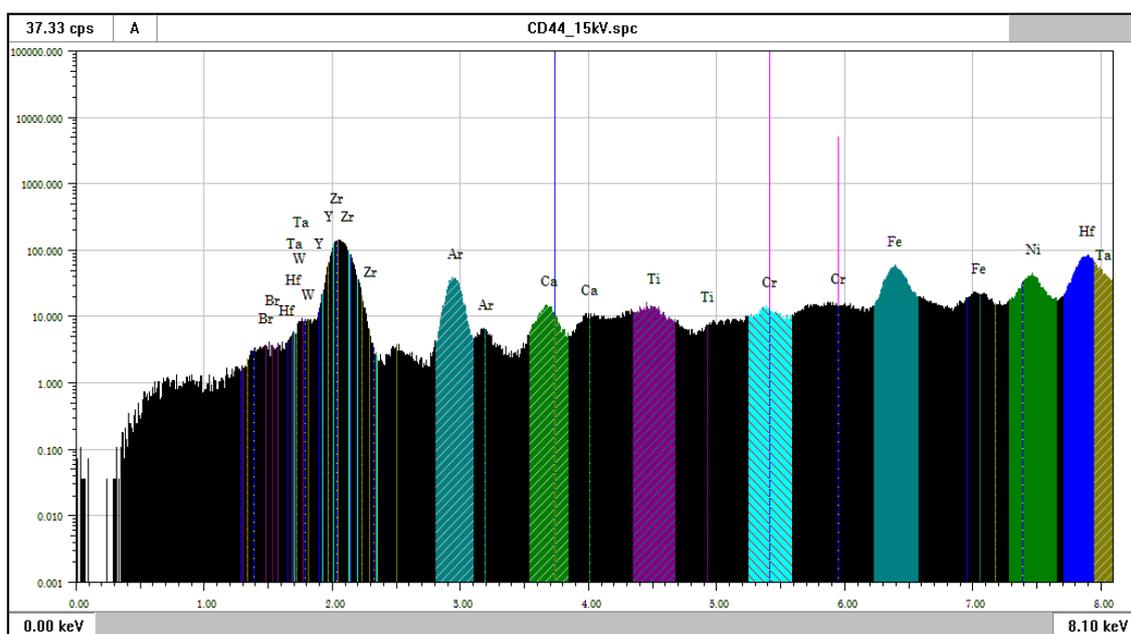


Figura 5.13 Espectro de XRF para o CD44, ajustado para a identificação de elementos leves.

Z	Elemento	Linha espectral	Intensidade (cps)	ROI (keV)
18	Ar	Ka	576.430	2.81- 3.10
20	Ca	Ka	292.176	3.54- 3.84
22	Ti	Ka	383.545	4.35- 4.67
24	Cr	Ka	368.038	5.25- 5.58
26	Fe	Ka	1224.954	6.23- 6.57
28	Ni	Ka	1032.872	7.29- 7.65
35	Br	Ka	327.864	11.70-12.12
39	Y	Ka	8.478	14.71-15.16
40	Zr	Ka	2.412	15.51-15.98
72	Hf	La	2000.595	7.71- 8.08
73	Ta	La	1754.532	7.95- 8.33
74	W	La	2497.692	8.20- 8.58
89	Ac	La	214.025	12.42-12.85

Tabela 5.5 Elementos encontrados na amostra de CD44, ajustado para a identificação de elementos leves.

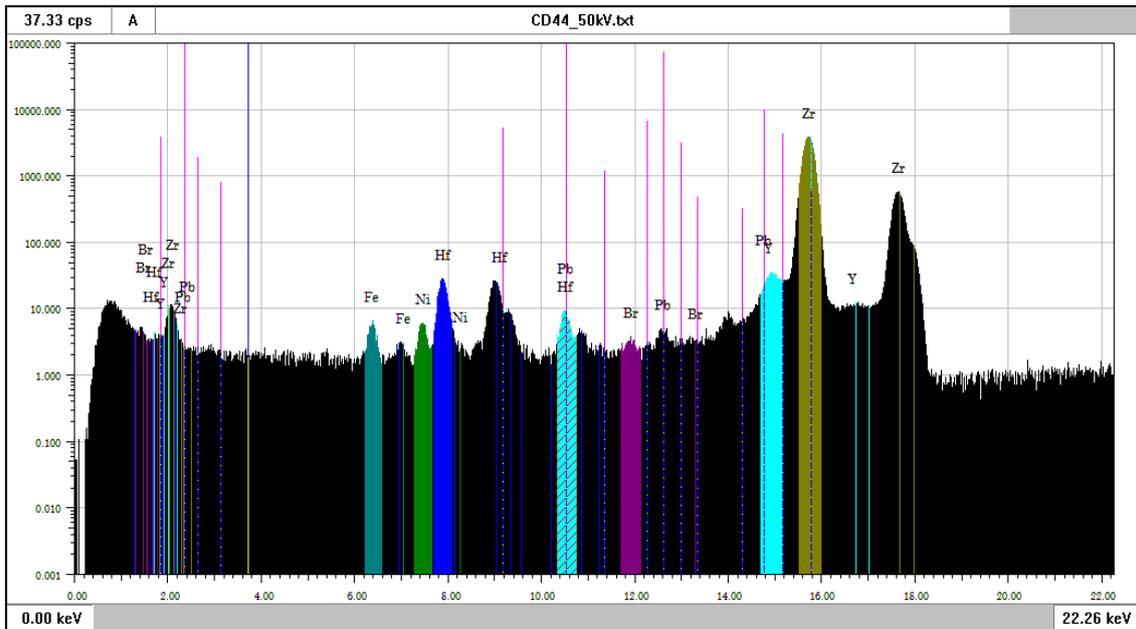


Figura 5.14 Espectro de XRF para o CD44, ajustado para a identificação de elementos pesados.

Z	Elemento	Linha espectral	Intensidade (cps)	ROI (keV)
26	Fe	Ka	126.720	6.23- 6.57
28	Ni	Ka	135.600	7.29- 7.65
39	Y	Ka	1232.223	14.71-15.16
40	Zr	Ka	100271.206	15.51-15.98
35	Br	Ka	110.962	11.70-12.12
72	Hf	La	603.896	7.71- 8.08
82	Pb	La	222.976	10.34-10.74

Tabela 5.6 Elementos encontrados na amostra de CD44, ajustado para a identificação de elementos pesados.

Relativamente à análise quantitativa, apresenta-se os resultados na tabela 5.7.

Elemento	Concentração (%m/m)	Intensidade (cps)
Ca	0.39 ± 3s0.09	3.467 ± 0.850
Ti	0.09 ± 3s0.02	3.517 ± 0.877
Cr	0.06 ± 3s0.01	6.882 ± 1.167
Fe	0.39 ± 3s0.03	72.796 ± 5.493
Ni	0.17 ± 3s0.01	72.822 ± 5.639
Br	0.01 ± 3s0.00	18.650 ± 5.106
Zr	96.62 ± 3s0.25	23437.382 ± 62.984
Hf	1.42 ± 3s0.03	537.617 ± 12.029
Y	0.73 ± 3s0.01	1136.804 ± 17.338
Pb	0.12 ± 3s0.01	149.615 ± 7.341

Tabela 5.7 Percentagens em massa (%m/m) obtidas para o CD44 e a respetiva intensidade em contagens por segundo (cps).

Como seria de esperar, o zircônio é o elemento em maior abundância nas amostras. Ao longo da análise verificou-se que a presença de háfnio (Hf) foi uma constante. O háfnio é um metal de transição e pertence ao mesmo grupo na tabela periódica da zircônia. Devido à sua química semelhante, é comum estes elementos serem extraídos dos mesmos minérios, o que significa também que a separação destes é um processo difícil. Esta relação é muito comum noutros elementos, o ouro e a prata são um bom exemplo. Não é portanto, surpreendente encontrar evidências de háfnio no nosso material de partida ( $ZrO_2$ ).

Ainda que a amostra inicial de  $ZrO_2$  não seja estabilizada com ítrio, este elemento manifesta a sua presença com uma percentagem em massa relativamente constante ao longo das amostras. Ainda que não pertença ao grupo dos lantanídeos, o ítrio tem um raio atômico muito semelhante a estes, e partilha o mesmo estado de oxidação. Por esta razão o ítrio é quase sempre encontrado combinado com lantanídeos em elementos de terras raras. A sua presença pode também refletir o ambiente existente na fábrica. Grande parte do nano material produzido é estabilizado com ítrio (2YSZ, 3YSZ, 4YSZ), pelo que a sua presença em suspensão na atmosfera da fábrica pode criar um potencial de contaminação em todas as amostras lá preparadas.

Elementos como o titânio (Ti), níquel (Ni), ferro (Fe) e chumbo (Pb) mostram-se vestigiais mas de presença frequente para as amostras submetidas a detonações. Estes traduzem os elementos mais comuns usados para aço de alta liga, pelo que se pode tratar do material que compõe a câmara de detonação.

É interessante notar que a presença de cálcio (Ca) é manifestada em todas as amostras. De acordo com os resultados é sugerido que este seja um contaminante anterior à detonação, no entanto sem origem óbvia. Surgiu a ideia de este fazer parte dos constituintes do invólucro da emulsão (esferovite e fita cola), no entanto não foi encontrada qualquer literatura que sustente esta hipótese.

A presença do argon (Ar) resulta do ar dentro do XRF; o tântalo (Ta) e do tungsténio (W) deve-se à instrumentação e portanto, a sua presença na amostra deve ser ignorada. O ambiente dentro da instrumentação não é controlado, pelo que o argon presente no ar é suficiente para também ser detetado no espetro. O tungsténio e o tântalo manifestam-se uma vez que estes se encontram na ampola de raios-X, quando se opera a baixas tensões (15 kV).

Existe a sugestão de outros elementos residuais como o bromo (Br) e o crómio (Cr). No entanto, como os seus picos não são suficientemente definidos e são inconsistentes ao longo das amostras, considera-se que estes não se mostram relevantes para a caracterização em causa.

## 5.4 SEM

Depois de cada amostra ter sido colocada e preparada em cada porta amostras, estas foram colocadas em simultâneo na plataforma de amostras do SEM. Estabeleceu-se um vácuo de cerca de  $10^{-5}$  torr. Ajustou-se o *scan speed* de forma a obter um menor tempo de varrimento, e por consequência uma melhor imagem. Realizou-se a focagem à medida que se aumentava a ampliação.

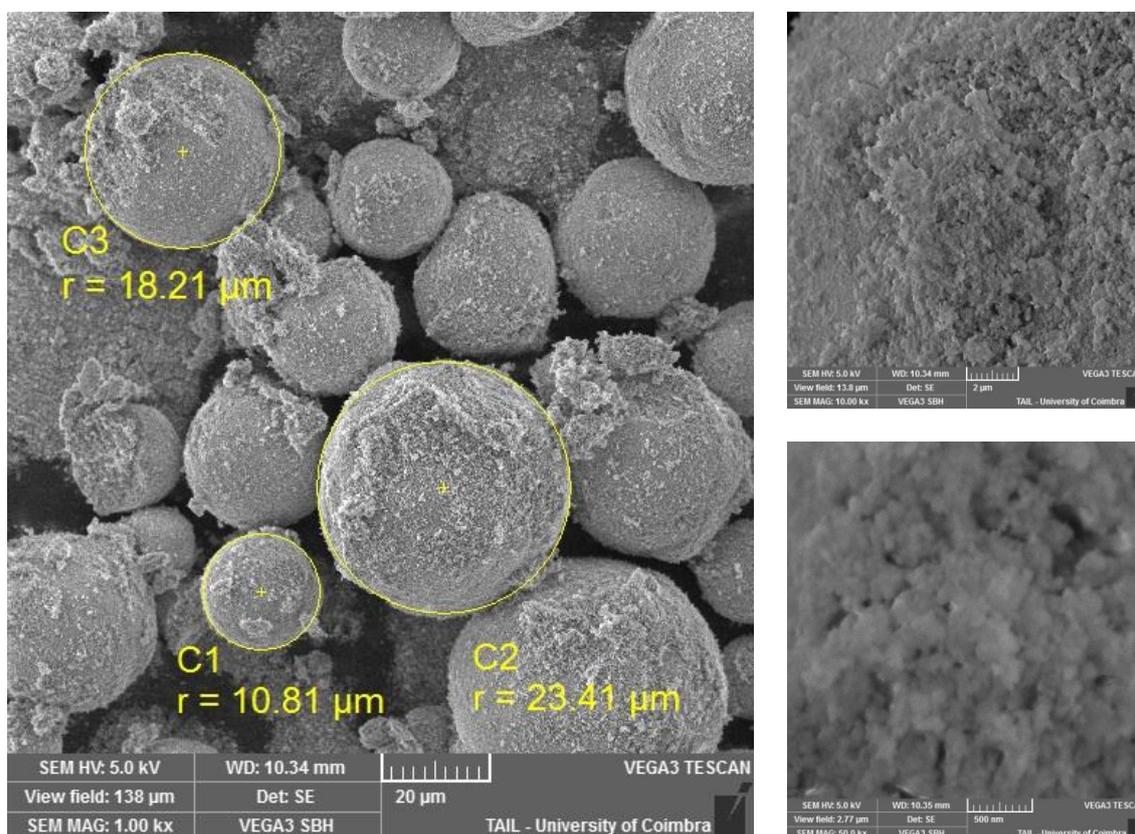


Figura 5.15 Imagem SE da amostra de  $ZrO_2$  monoclinica, (à esquerda) com ampliação 1000x com os diâmetros das partículas evidenciados, (à direita em cima) com ampliação de 10kx e (à direita em baixo) com ampliação de 50kx.

Somente na amostra  $ZrO_2$  foi possível distinguir a morfologia das partículas. Estas apresentam uma forma regular e esférica. Distinguem-se com uma superfície lisa, não porosa e com vestígios regulares de um material mais fino com aparente aspeto de impureza. O seu raio foi observado entre os 10 e os 24  $\mu m$ .

Não foi possível identificar a morfologia das amostras detonadas. Para ampliações de 50kx existe a sugestão de partículas livres com diâmetros que se iniciam nos 50 nm, no entanto devido à limitada ampliação não é possível confirmar este facto. Como o diâmetro poderá estar abaixo deste limite confirma-se que este se encontra dentro dos parâmetros esperados pela empresa. Em termos morfológicos não se evidenciou qualquer diferença antes e depois do tratamento térmico. Existe um aspeto de flocos, comum a antes e depois da detonação, possível resultado de uma aglomeração.

Verificou-se que para uma ampliação de 1000x a forma de como se colocou a amostra no suporte vai influenciar muito o aspeto desta. É possível ver em alguns casos padrões de estrias, resultado da distribuição da compressão realizada quando se depositou o material no porta amostras. Para ampliações de 10kx essa influência já não é tão evidente.

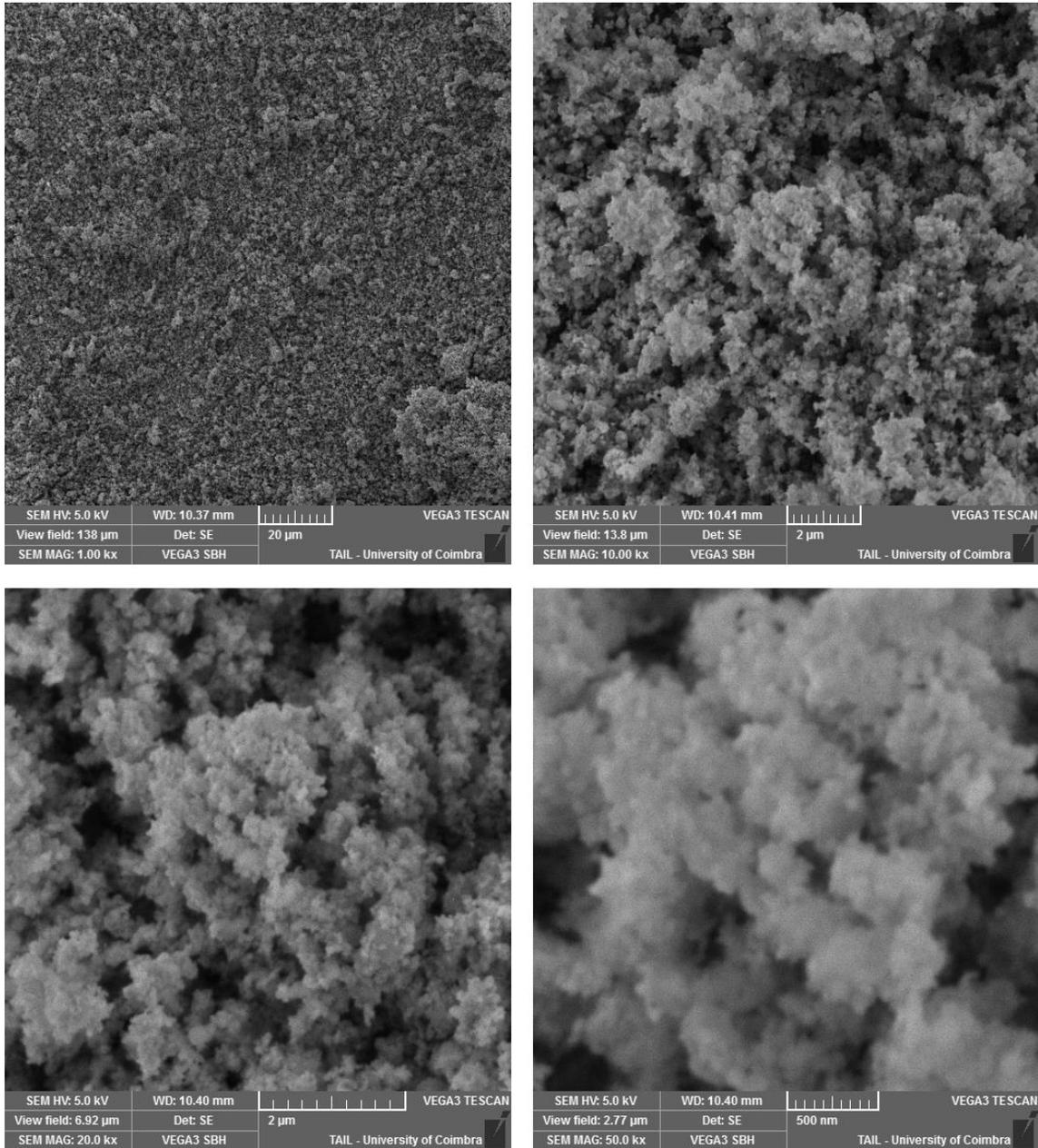


Figura 5.16 Imagem SE da amostra de CD45, com uma ampliação de (da esquerda para a direita e de cima para baixo) 1000x, 10kx, 20kx e 50kx, respetivamente.

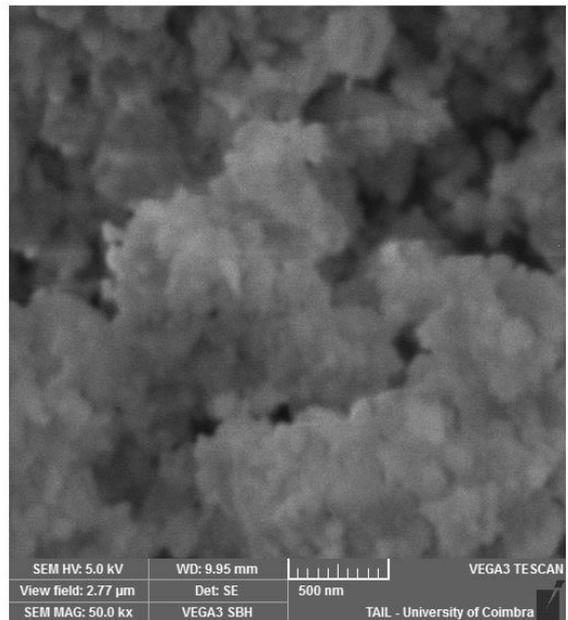
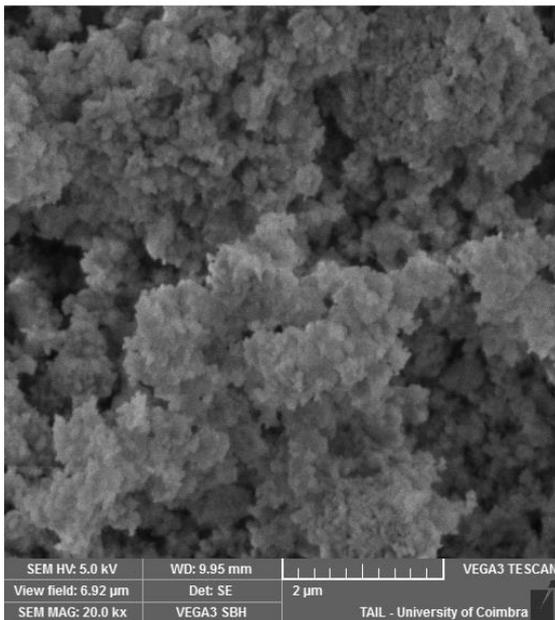
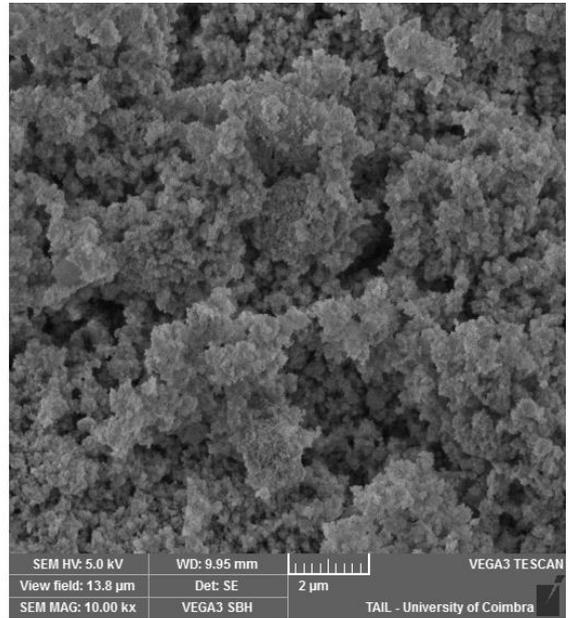
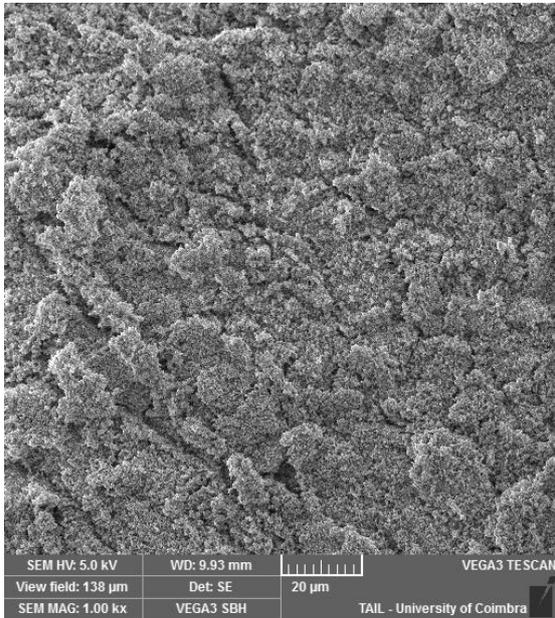


Figura 5.17 Imagem SE da amostra de CD45TT, com uma ampliação de (da esquerda para a direita e de cima para baixo) 1000x, 10kx, 20kx e 50kx, respetivamente.

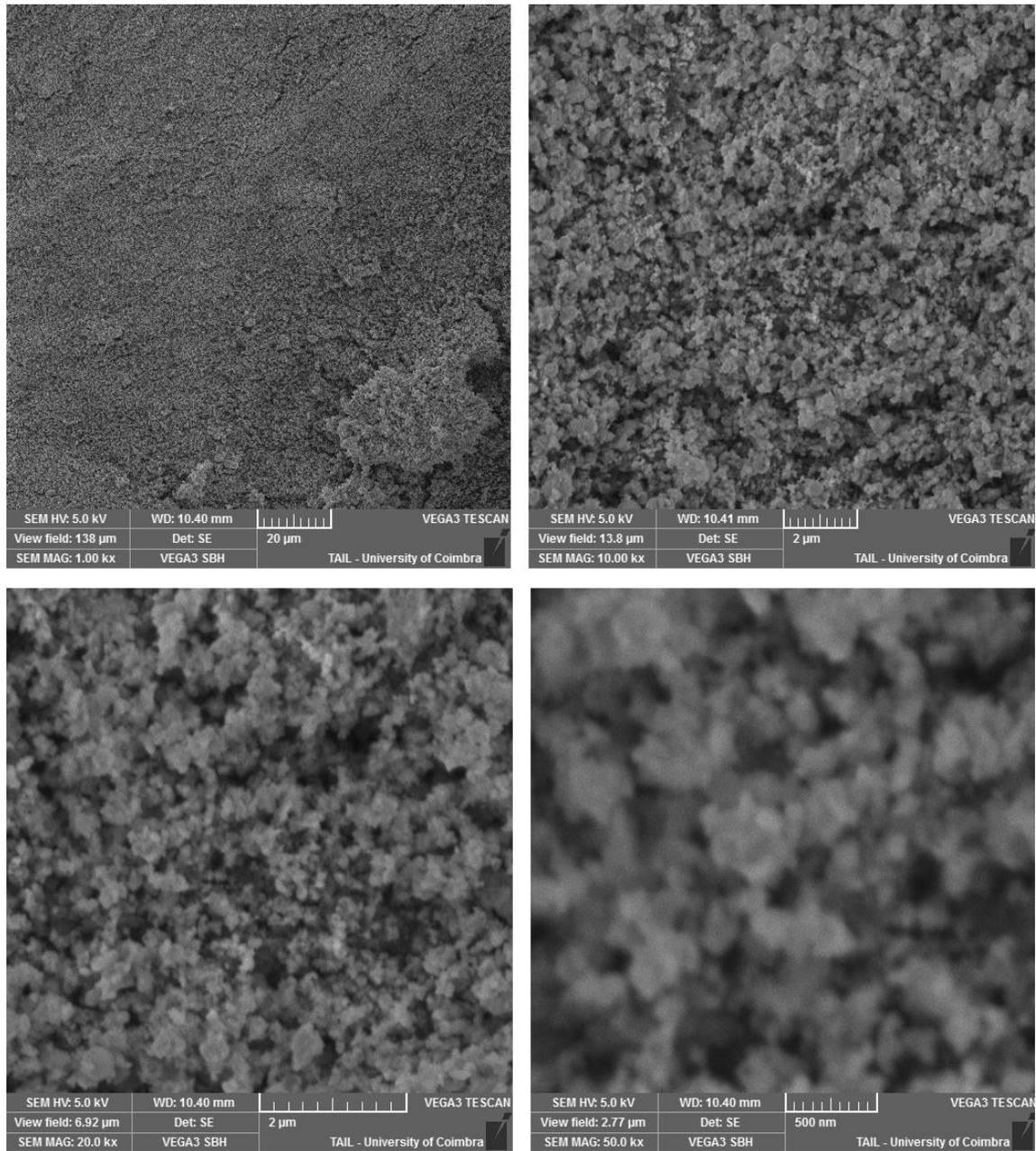


Figura 5.18 Imagem SE da amostra de CD44, com uma ampliação de (da esquerda para a direita e de cima para baixo) 1000x, 10kx, 20kx e 50kx, respetivamente.

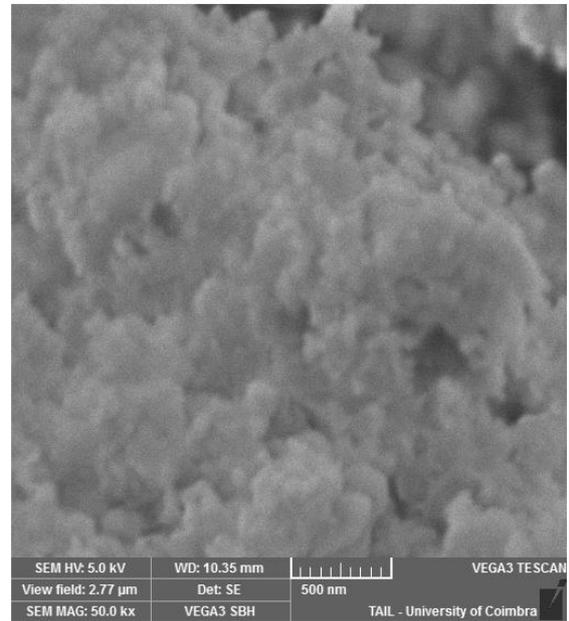
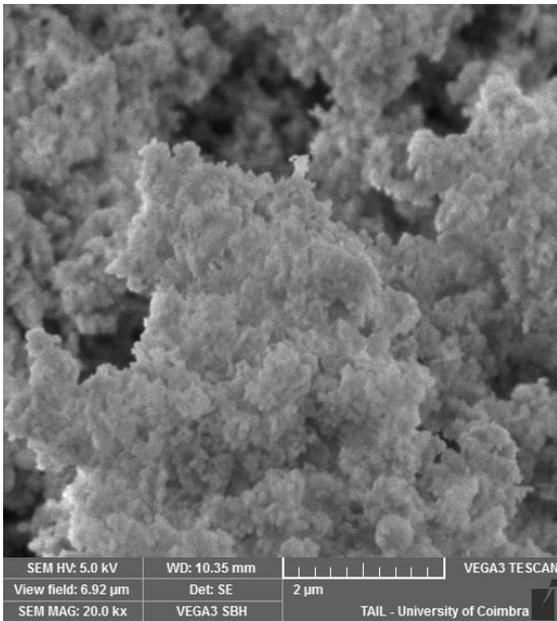
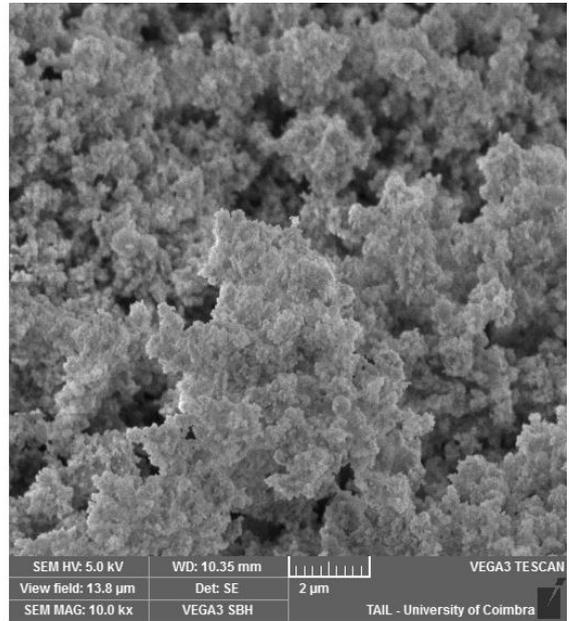
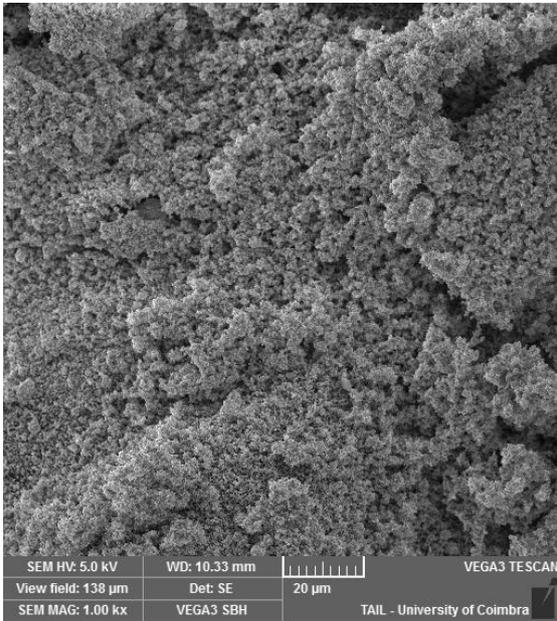


Figura 5.19 Imagem SE da amostra de CD44TT, com uma ampliação de (da esquerda para a direita e de cima para baixo) 1000x, 10kx, 20kx e 50kx, respetivamente.

De acordo com múltiplas literaturas era sugerido que o tratamento térmico fosse influenciar a granulometria da amostra, na medida em que este poderia induzir a aglomeração das partículas em flocos através de um processo de sinterização. Porém, comparando os dados recolhidos do CD44 e CD45 antes e depois do tratamento térmico, não foi possível evidenciar essa ocorrência. Limitações da instrumentação (ampliação de qualidade suficientemente elevada) ou um tratamento térmico a uma temperatura demasiado baixa (o suficiente para não haver sinterização) podem estar na origem da ausência desse evento.

Realizou-se a análise em modo *spot*, isto é, num ponto único da amostra. Ainda que no SEM exista a vantagem de detetar elementos leves, como as medições são pontuais o número de contagens é drasticamente afetado, em comparação com o XRF que gera um feixe com uma área de 1.2x1.2 mm<sup>2</sup> resultando num sinal milhões de vezes superior a este.

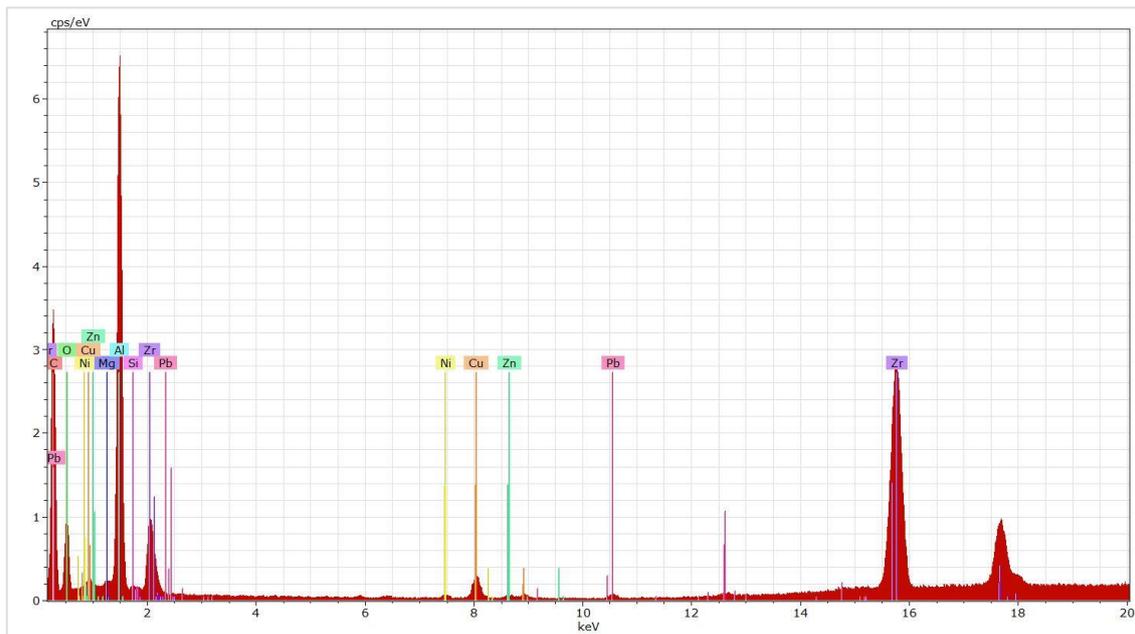


Figura 5.20 Espectro de CD44.

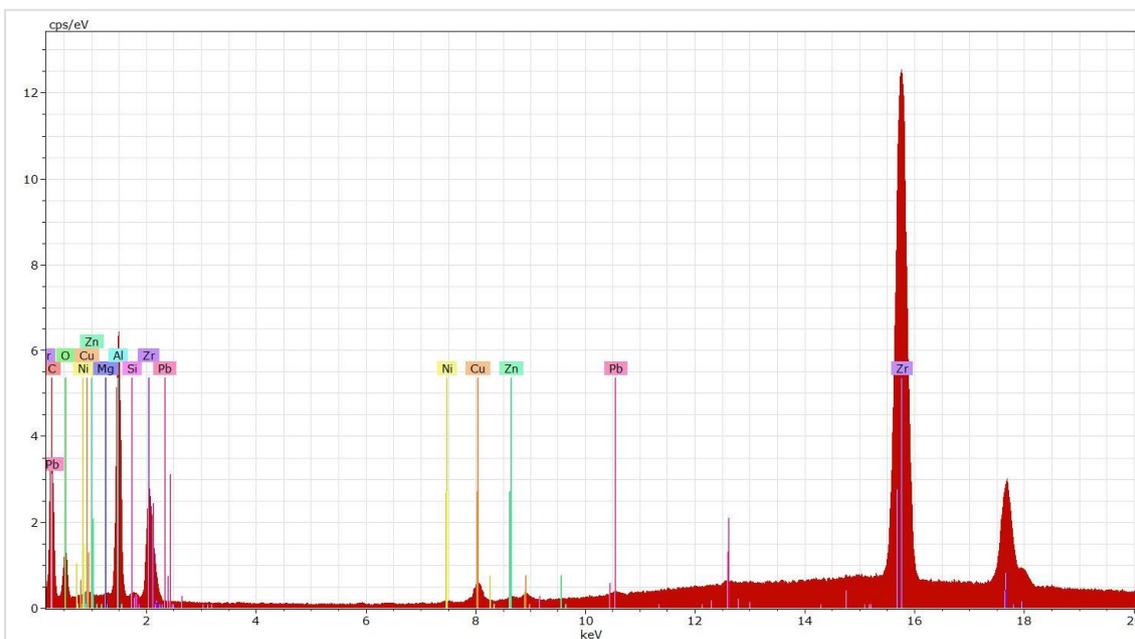


Figura 5.21 Espectro de CD44TT.

Os resultados revelam uma composição semelhante à encontrada no XRF. É interessante notar que, ainda que a tensão de operação se mantivesse nos 30 keV, existe uma variação considerável no número de contagens no material com tratamento em relação ao material sem tratamento. Este comportamento manteve-se para o CD45 e CD45TT.

O pico de alumínio (Al) que aparece nos vários espectros EDS (figuras 5.20, 5.21 e espectros do Anexo B), é atribuído ao material constituinte da câmara de detonação onde as amostras foram preparadas.

O número de contagens manteve-se muito instável. Em certos pontos o número de contagens de cada elemento variava drasticamente, comportamento que seria de esperar já que se trata de uma medição pontual. Esta reflete a natureza probabilística de encontrar maior ou menor quantidade de elementos num dado ponto da amostra.

## 5.5 Luminescência

Todas as amostras foram analisadas à exceção das submetidas a TT. Após aquelas serem individualmente preparadas no espectrofotômetro, fez-se um varrimento entre os 100 e os 2500 nm. Obteve-se o espectro de absorção que, para uma melhor visualização, foi dividido nos dois gráficos seguintes.

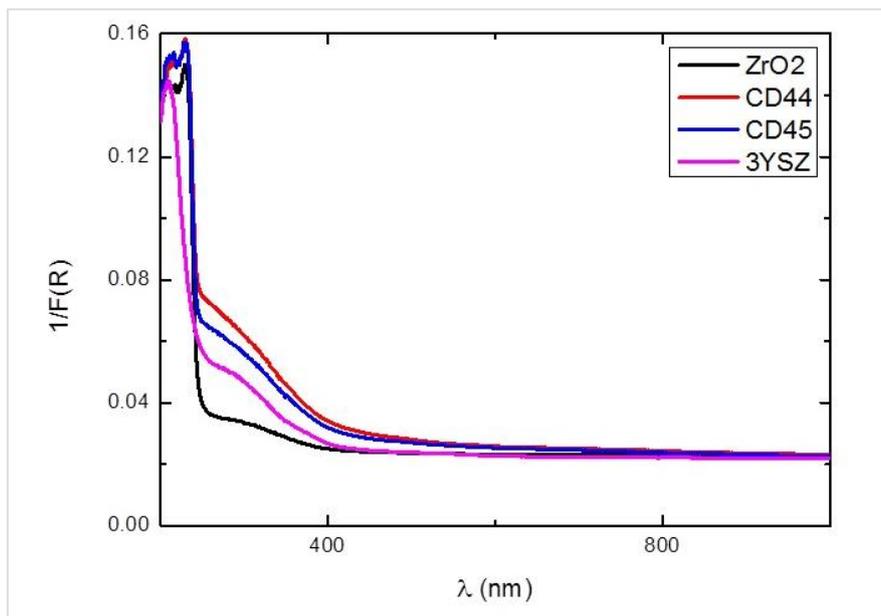


Figura 5.22 Espectro de absorção do ZrO<sub>2</sub>, CD44, CD45 e 3YSZ, para uma gama de 200 até 1000 nm.

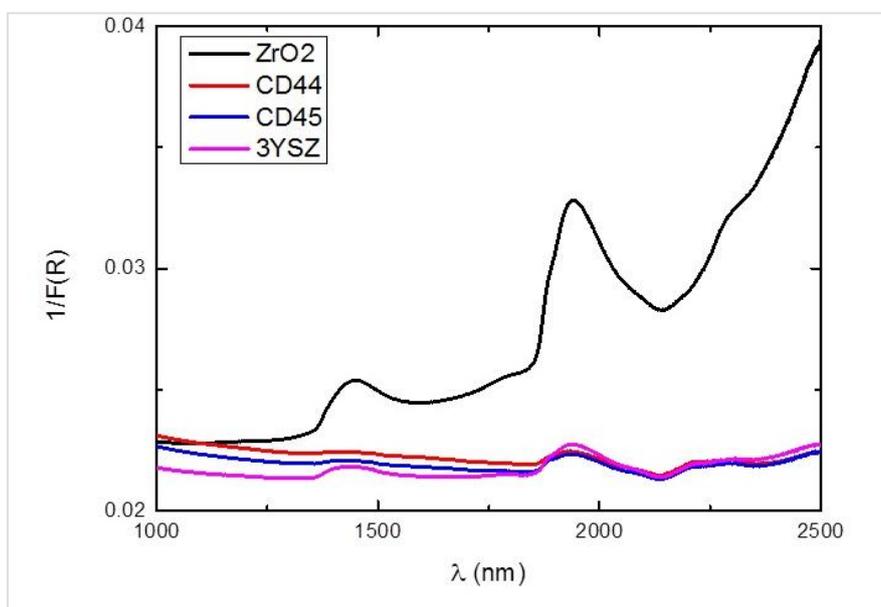


Figura 5.23 Espectro de absorção do ZrO<sub>2</sub>, CD44, CD45 e 3YSZ, para uma gama de 1000 até 2500 nm.

É possível notar que em termos de refletância somente o ZrO<sub>2</sub> puro mostra alguma diferença significativa nos picos para maiores comprimentos de onda. Como se pode ver pelo ajuste na escala, estes picos de refletância máxima são de intensidades muito pequenas quando comparadas com o pico na gama dos 300 nm. Por esta razão a natureza destes picos pode estar

relacionada com o estado vibracional da ligação O – ZR no arranjo cristalográfico. Esta possibilidade justifica a ausência destes mesmos picos para o CD44 e CD45, já que nestas amostras assume-se que o arranjo cristalino se encontra defeituoso e com uma quantidade considerável de substâncias contaminantes. Analisando o gráfico observou-se qual o melhor comprimento de onda de excitação. É comum este valor ser definido no ponto mínimo logo a seguir ao ponto de refletância máxima, como em vez de um “vale” temos um “ombro” assume-se que o melhor comprimento de onda se encontra no ponto médio entre o início do ombro e o fim, portanto aproximadamente 300 nm. A literatura [61] confirma a escolha deste valor.

As amostras foram preparadas no fluorímetro e sujeitas à radiação definida anteriormente. Os fótons resultantes da fluorescência foram detetados e registados nos gráficos seguintes:

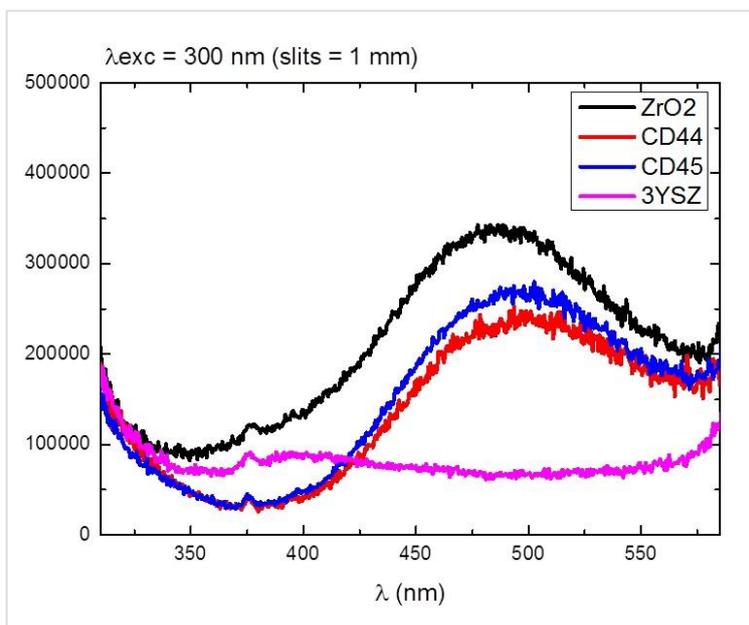


Figura 5.24 Espectro de fluorescência do ZrO<sub>2</sub>, CD44, CD45 e 3YSZ, para um comprimento de onda de 300 nm e uma slit de 1 mm.

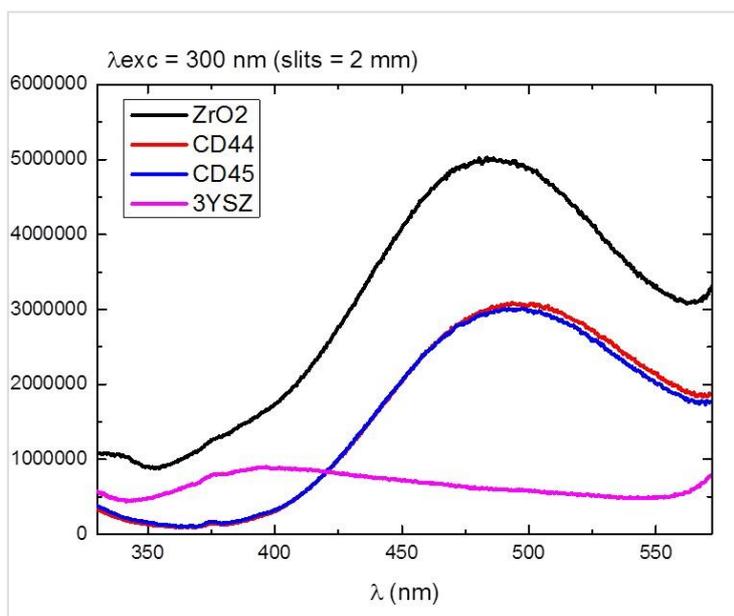


Figura 5.25 Espectro de fluorescência do ZrO<sub>2</sub>, CD44, CD45 e 3YSZ, para um comprimento de onda de 300 nm e uma slit de 2 mm.

Em comparação com a *slit* de 1 mm, a *slit* de 2 mm permite uma maior passagem de luz, uma intensidade cerca de 10x superior, o que se traduz num gráfico mais definido. Uma *slit* maior permite uma maior passagem de luz. A *slit* de 2 mm permite uma intensidade 10x superior à *slit* de 1mm. Este evento traduz-se num gráfico mais definido, o ruído é menor ainda que os picos sejam menos evidentes.

É possível verificar pela literatura [61] que o comprimento de onda de excitação ótimo para a fase cúbica do  $ZrO_2$  é de 320 nm. Experimentou-se realizar um conjunto de espectros com este novo comprimento de onda com o intuito de verificar se se obtém algo de interesse:

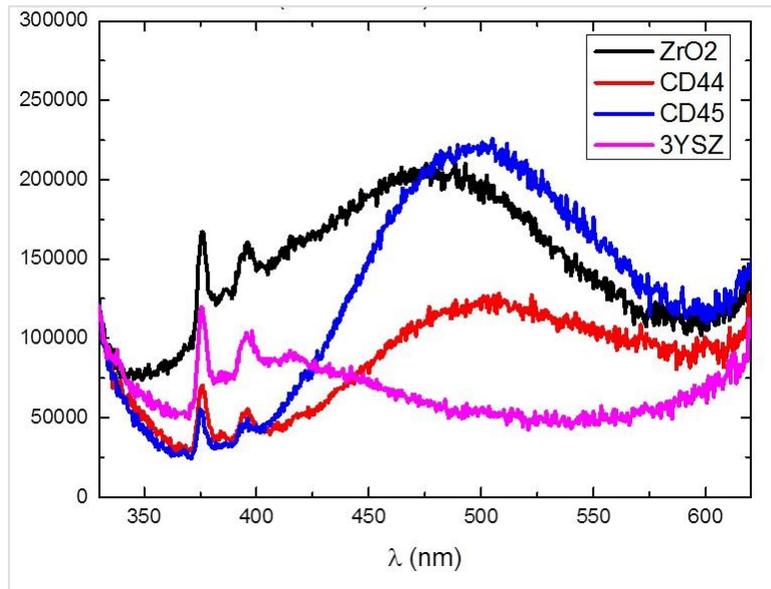


Figura 5.26 Espectro de fluorescência do  $ZrO_2$ , CD44, CD45 e 3YSZ, para um comprimento de onda de 320 nm e uma *slit* de 1 mm.

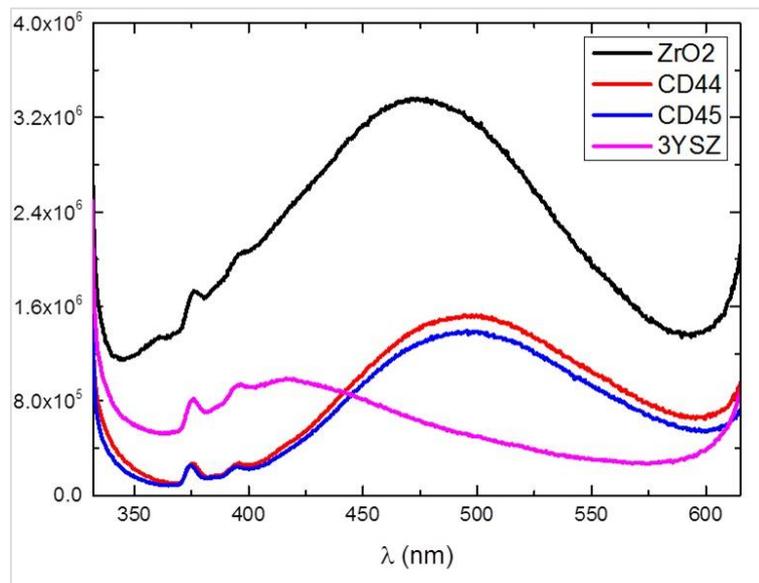


Figura 5.27 Espectro de fluorescência do  $ZrO_2$ , CD44, CD45 e 3YSZ, para um comprimento de onda de 320 nm e uma *slit* de 2 mm.

Em análise preliminar, verifica-se que o material é mais responsivo. Observa-se um pico em 375 nm onde inicialmente se observava um ligeiro alto e o aparecimento de um ligeiro pico aproximadamente nos 395 nm.

Pode-se sugerir que a maior absorção deve corresponder aos fotões que cedem energia a eletrões no topo da banda de valência, promovendo-os para o fundo da banda de condução. É possível que a energia desses fotões corresponda ao intervalo de energias proibidas do semiconductor.

De acordo com a literatura [52] a gama de energias proibidas para o ZrO<sub>2</sub> é dependente da fase em questão bem como do método de preparação. Estima-se que se encontre numa gama entre 5-7 eV. Através da literatura [62] deduziu-se transições de banda de valência para a banda de condução com valores inferiores, e potencialmente próximos do resultado obtido. A partir destes valores é possível explorar os picos do fluorómetro analisando a potencialidade destes estarem relacionados com a banda semicondutora do ZrO<sub>2</sub>.

Fase	Simetria de transição da banda de valência para a banda de condução	$E_g^{nrel}$ (eV)	$E_g^{frel}$ (eV)
Cúbica	$X \rightarrow \Gamma$	3.09	3.30
	$\Gamma \rightarrow \Gamma$	3.61	3.80
	$X \rightarrow X$	3.65	3.72
Monoclínica	$\Gamma \rightarrow X$	3.44	3.58
	$\Gamma \rightarrow \Gamma$	3.82	3.98
	$X \rightarrow X$	3.50	3.64

Tabela 5.8 Energia de bandas proibidas,  $E_g$ , e simetria de transição da banda de condução para a banda de valência, obtida a partir de cálculos relativísticos ( $E_g^{frel}$ ) e não relativísticos ( $E_g^{nrel}$ ) para a fase cúbica e monoclínica do ZrO<sub>2</sub>. Adaptado de [62].

Através da seguinte fórmula podemos relacionar o comprimento de onda com a energia correspondente:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad [\text{Eq.58}]$$

O que significa que os picos discriminados no gráfico correspondem à emissão de fotões com energias de aproximadamente 3.30 eV e 3.13 eV, respetivamente. Considerando que a amostra possui certamente ZrO<sub>2</sub> na fase monoclínica e tendo uma abordagem não relativística, é sugerido que se trata de uma simetria de transição  $\Gamma \rightarrow X$  da fase monoclínica (3.44 eV). Já o valor 3.13 eV sugere uma transição  $X \rightarrow \Gamma$  da fase cúbica.

Este último evento seria esperado para o 3YSZ, já que existe a certeza de uma fase cúbica estabilizada da zircónia, no entanto não se consegue explicar o seu aparecimento nas outras amostras, sobretudo na amostra de ZrO<sub>2</sub> monoclínica, onde se assume a inexistência de outra fase.

É possível ver pelo artigo [71] que a variação da banda proibida encontra-se diretamente relacionada com os defeitos da rede cristalina. Mais especificamente, que átomos de oxigénio intersistenciais e lacunas produzem novos sub-estados eletrónicos na banda proibida, pelo que centros de  $O_3^0$  e  $O_3^-$ , e  $V_4^{2+}$  e  $V_4^+$  podem servir de pontos de captura para eletrões, como se pode ilustrar pela figura 5.27.

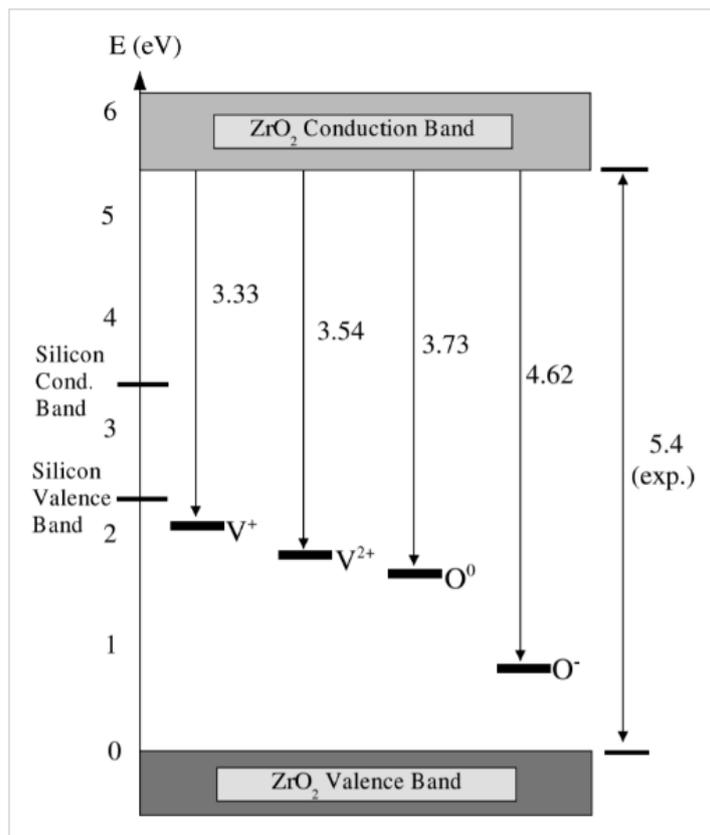


Figura 5.28 Diagrama dos níveis de energia das afinidades eletrônicas para os vários defeitos na zircônia monoclinica. Todas as energias estão em eV [71].

Para visualizar este fenómeno, imagine-se que é fornecida uma quantidade suficiente de energia para induzir uma transição para a banda de condução. Se, por exemplo, o electrão passar para um oxigénio neutro, ocorre uma emissão na gama dos 3.73 eV. Para além disso, o electrão ao passar deste ponto para a banda de valência vai emitir certamente outra luminescência específica (não evidenciada na figura 5.28). Da mesma forma que este processo funciona para um átomo de oxigénio neutro intersticial, também pode ocorrer para as lacunas V<sup>+</sup> e V<sup>2+</sup> e para o O<sup>-</sup>, sem esquecer que o electrão pode transitar diretamente para a banda de valência, manifestando uma luminescência na gama dos 5.4 eV.

Convém referir que o estudo [71] é referente à zircônia monoclinica, no entanto é esperado que as suas outras fases revelem um comportamento semelhante. Explicando assim os diferentes picos de luminescência observados.

Em última análise, foi ponderada a repetição do procedimento com o comprimento de onda de excitação ótimo para a fase ortorrômbica, no entanto não foi encontrada qualquer documentação relevante que evidenciasse esse valor.

## 5.6 Termo Gravimetria

Dada a natureza da análise somente as amostras CD44 e CD45 foram analisadas. Para cada amostra, cerca de 7 mg de material foram preparados individualmente em cada cadinho, os quais foram posteriormente colocados dentro do TG. A análise foi desenvolvida em atmosfera controlada por fluxo de azoto. Partiu-se de uma temperatura inicial de 50 °C que foi progressivamente aumentada em 5 °C a cada 10 minutos até um máximo de 700 °C.

Foi medido o fluxo de calor e o peso:

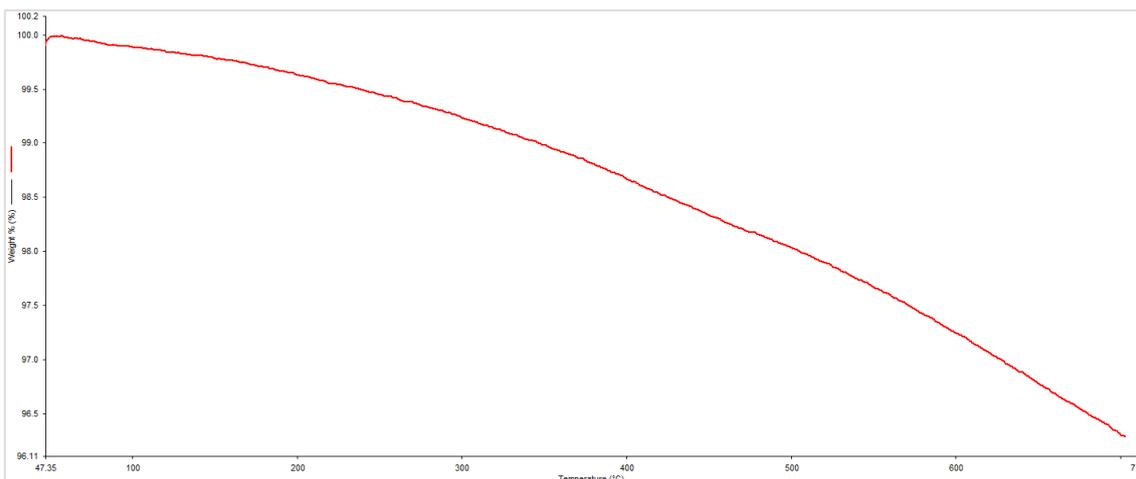


Figura 5.29 Percentagem de massa em função da temperatura para o CD44.

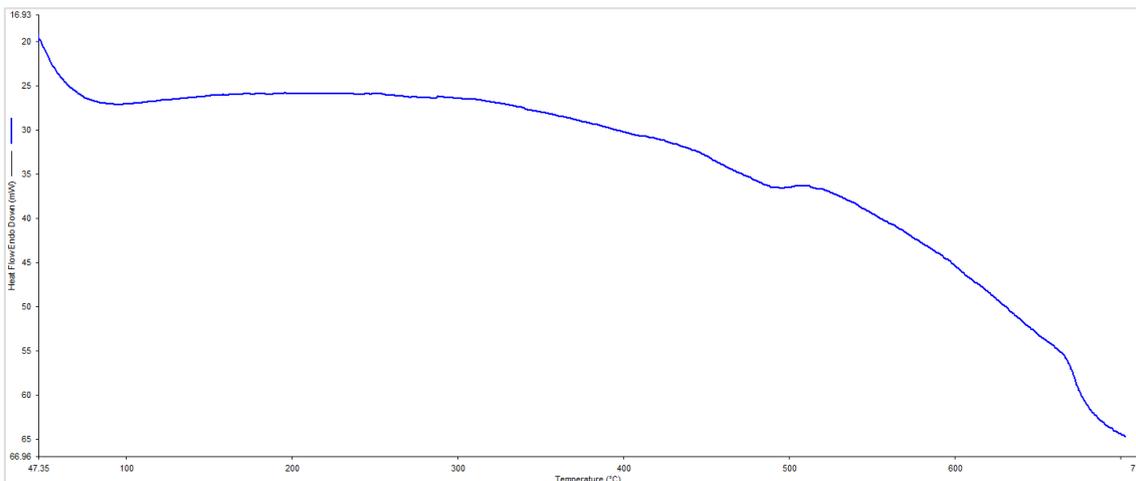


Figura 5.30 Fluxo de calor em função da temperatura para o CD44.

Entre 50 °C e 700 °C as amostras CD44 e CD45 reduzem o seu peso em cerca de 3.8 e 1.8 %, respectivamente. Estes valores podem ser justificados pela quantidade de superfície exposta ao ar do material. A amostra de CD45 tinha um peso ligeiramente superior ao do CD44, o que significa que este tinha menos superfície exposta. Como resultado tem mais dificuldade em libertar os compostos orgânicos presentes na amostra.

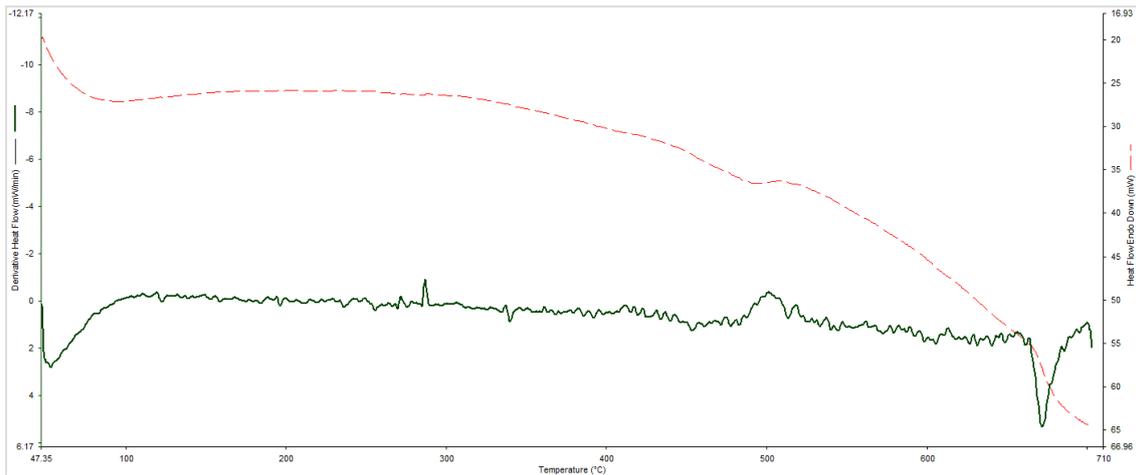


Figura 5.31 Fluxo de calor (a vermelho) e a respetiva derivada para o CD44 (a verde).

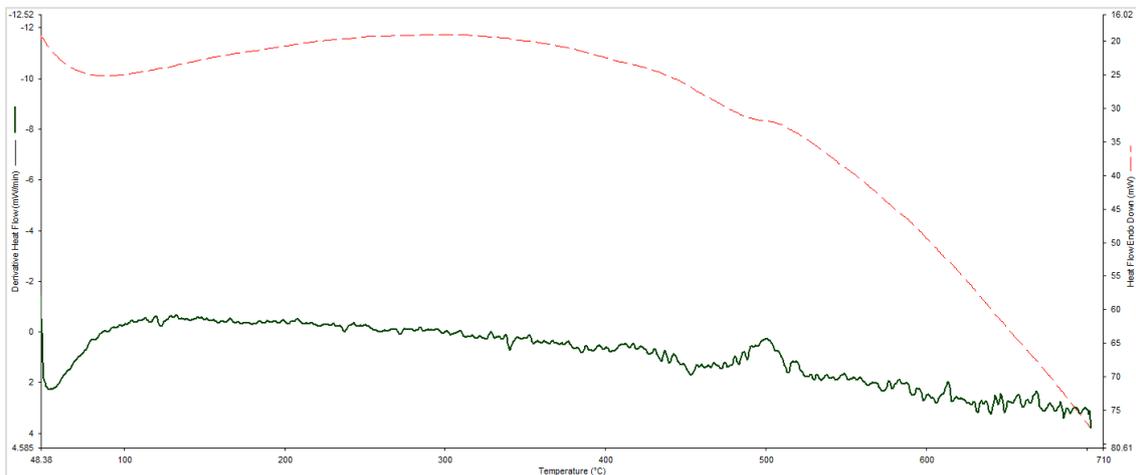


Figura 5.32 Fluxo de calor (a vermelho) e a respetiva derivada para o CD45 (a verde).

Foram realizadas derivadas do fluxo de calor na medida de analisar a entalpia do processo. Verificou-se um pequeno pico nos 500 °C e ligeiras flutuações. De acordo com múltiplas literaturas somente em torno de 1000 °C é possível evidenciar uma mudança na estrutura cristalina tanto da fase cúbica como da ortorrômbica, como se realizaram medições até 700 °C pode-se excluir a possibilidade do pico observado estar associado a uma transição de fase do  $ZrO_2$ . Para além disso esta possibilidade fora inicialmente excluída nas análises XRD, onde o pico adicional resultante da detonação, se mostra inalterado pelo TT.

Como se verificou em análises anteriores, a amostra é rica em múltiplas impurezas. Pelo que será de esperar que algumas destas usem o calor do sistema para alguma reação ou transição de fase, causando assim ligeiras flutuações.

O tratamento térmico realizado na fábrica tem por objetivo a remoção de compostos orgânicos presentes no material pós detonação. Para o CD44TT700 grande parte do carbono foi removido e por essa razão aparenta uma cor branca, característica da  $ZrO_2$ .

Nesta análise termogravimétrica a amostra não foi exposta por um longo período de tempo, pelo que o calor inserido no sistema não foi o suficiente para vaporizar todo o carbono. Seria de esperar que após o TG as amostras ficassem ligeiramente mais claras (ver figura 5.33).



*Figura 5.33 Da esquerda para a direita: CD44 pós TG, CD44 e CD44 TT 700 °C.*

## Capítulo 6.

### Conclusões e Trabalho Futuro

Pode se dizer que os resultados são compatíveis com uma transição de fase da zircónia monoclinica quando esta é sujeita a uma onda de choque. Porém não se exclui a hipótese de que os picos observados no difractograma de raios-X sejam de origem contaminante, sobretudo dado o ambiente industrial no qual as amostras foram desenvolvidas. Não considerando tratar-se de um contaminante, a fase cúbica e ortorrômbica mostram-se como as fases que melhor se ajustam com os resultados em questão. De acordo com os modelos cristalográficos gerados a partir dos refinamentos, a fase ortorrômbica revela ser a candidata mais forte.

É interessante notar que o modelo da fase ortorrômbica sugere uma compressão ao longo de um sentido da fase monoclinica. Comparando as duas imagens, a fase ortorrômbica parece ser resultado de um “achatamento” do cristal monoclinico inicial. Sugerindo que houve uma deformação estável da rede original.

Verifica-se que as amostras detonadas se encontram extremamente contaminadas. O ambiente industrial em que as amostras foram desenvolvidas revela ser a origem para tal. Dos elementos mais predominantes revelou-se: o háfnio que devido à sua semelhança química é comum aparecer com a zircónia; ítrio que reflete o ambiente da fábrica (grande parte dos nanomateriais produzidos pela empresa são estabilizados com itrio); titânio, níquel e ferro, elementos característicos da câmara de detonação.

O SEM revelou uma forma regular e esférica na amostra da zircónia monoclinica. Esta distingue-se com uma superfície lisa, não porosa e com vestígios regulares de um material mais fino com aparente aspeto de impureza. O seu diâmetro foi observado entre os 10 e os 24 µm. Não foi possível identificar a morfologia das amostras detonadas, o tamanho das nanopartículas aqui presentes encontra-se abaixo do limite de ampliação do SEM. Em termos morfológicos não se evidenciou qualquer diferença antes e depois do tratamento térmico. Existe um aspeto de flocos, comum a antes e depois do TT, sugerindo uma aglomeração. A análise SEM-EDS confirma os elementos encontrados na análise XRF.

O tratamento térmico realizado não afeta em qualquer nível a estrutura cristalina na amostra. A análise termogravimétrica não sugere qualquer transição de fase do material principal. Observa-se no entanto uma variação do peso justificada pela decomposição dos compostos orgânicos presentes na amostra.

Não se detetou qualquer efeito na variação da velocidade de detonação nas respetivas amostras finais.

Como se evidenciou, pelas instrumentações utilizadas, as abordagens à continuação do estudo são imensas, no entanto, existem alguns aspectos em particular a referir. Como trabalho futuro é proposto o desenvolvimento e detonação não só de um maior número de amostras mas também com uma maior diferença de densidade entre si. Uma variação extrema na densidade seria o mais recomendado, desta forma seria possível expandir a gama de velocidades

de detonação e explorar, em mais detalhe, o seu eventual efeito na transição de fase do material.

Para além disso, a qualidade e pureza do material inicial seria certamente um parâmetro a merecer alguma atenção. Como constatado, a presença de alguns elementos pode alterar a interação da onda de choque com o material de interesse. Pelo que processos catalíticos, através da adição de certos metais, por exemplo, seria um aspeto a considerar. Poder-se-ia então considerar um estudo que abordasse o impacto catalítico de certos metais, por exemplo, na transformação de fase de estruturas cristalinas.

Em termos de instrumentação verifica-se que a difração de raios-X é uma técnica fundamental neste tipo de estudo. Contudo a análise fluorimétrica mostra-se promissora. Partindo da natureza modular do fluorímetro, seria interessante fazer uma montagem que permitisse aquecer a amostra até altas temperaturas enquanto sujeita a uma excitação. Ao sujeitar o material a diferentes temperaturas seria possível induzir as diferentes fases da zircónia. Supondo que se colocava uma amostra pura de zircónia monoclinica no instrumento e esta era aquecida, à pressão atmosférica, até uma temperatura de 1000 °C, a amostra passaria à sua fase tetragonal. Aquecendo a amostra cada vez mais conseguir-se-ia induzir a sua fase cúbica e seguintes. Ao serem desenvolvidas medições de fluorescência nestas condições seria possível recolher os dados da banda de valência para cada fase, permitindo estabelecer uma referência para o comportamento semicondutor do material nas respetivas fases.

No presente trabalho todos os eventos observados eram esperados pelos atuais estudos do estado da arte já existentes. Contudo, crê-se que este seja uma porta e uma oportunidade a novas investigações futuras. As ondas de choque revelam-se cada vez mais um meio de interesse para a transformação de fase de materiais. Ainda que exista um longo caminho a percorrer, este traduz-se num mundo com imensas aplicações e potencialidades para o futuro, que de todo não deve ser ignorado.

## Referências bibliográficas:

- [1] Ben-Dor Gabi, O. Igra e T. Elperin. "Chapter 2: General laws for propagation of shockwaves through Matter ". *Handbook of Shock Waves*. San Diego, CA: Academic, 2001.
- [2] P. Per-Anders, H. Roger e L. Jaimin. *Rock Blasting and Explosives Engineering*. CRC Press, Boca Raton, 1993.
- [3] R. A. James e S. Mohsen. *High Pressure Shock Compression of Solids*. Springer-Verlag New York, 1993.
- [4] P. R. Pijush. *Rock Blasting: Effects and Operation*. CRC Press, 2005.
- [5] D.L. Chapman. *On the rate of explosion in gases*. Phil. Mag. 1899.
- [6] W. J. Nellis. *Dynamic experiments: An Overview*. Universidade da California, Lawrence Livermore National Laboratory, California, 2001.
- [7] A. P. David, E.E. Kenneth, Y. S. Mohamed. *Phase Transformations in Metals and Alloys*. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2009.
- [8] AMMRF. *MyScope training for advanced research. EDS spectral artifacts*. <http://www.ammrf.org.au/myscope/analysis/eds/spectralartefacts/>. 7/12/2016.
- [9] Bruker Nano GmnH. *Introduction to EDS analysis - Reference Manual*. Bruker Nano GmnH, Berlin, Germany, 2011.
- [10] Notas das aulas de: "Introduction to Ionizing Radiation Application in Research and Industry" lecionadas pelo Prof. Eng. Tomáš Čechák CSc. da ČVUT de Praga.
- [11] Jens Als-Nielsen e McMorrow Des. *Elements of Modern X-ray Physics*. John Wiley & Sons, Ltd. 2011.
- [12] E. W. Bertram. *X-ray Diffraction*. General Publishing Company, 1969.
- [13] B.D. Cullity. *Elements of X-ray Diffraction, 2nd Edition*. Addison-Wesley, 1978.
- [14] S. Susan. *Scanning Electron Microscopy (SEM)*. University of Wyoming. [serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/SEM](http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM). 7/12/2016.
- [15] H. Bob. *Scanning Electron Microscopy Primer*. University of Minnesota. [http://www.charfac.umn.edu/sem\\_primer.pdf](http://www.charfac.umn.edu/sem_primer.pdf). 26/11/2016.
- [16] *SEM/EDS : Scanning Electron Microscopy with X-ray microanalysis*. University at Buffalo. <http://wings.buffalo.edu/faculty/research/scic/sem-eds.html>. 26/11/2016.
- [17] C. Brandon. *Introduction to Scanning Electron Microscopy*. San José State University. [sjsu.edu/people/anastasia.micheals/courses/MatE143/s1/SEM\\_GUIDE.pdf](http://sjsu.edu/people/anastasia.micheals/courses/MatE143/s1/SEM_GUIDE.pdf). 7/12/2016.
- [18] *X-ray Basics*, Materials Research Laboratory at UCSB: an NSF MRSEC. University of California, Santa Barbara. [mrl.ucsb.edu/centralfacilities/x-ray/basics](http://mrl.ucsb.edu/centralfacilities/x-ray/basics). 28/11/2016.

- [19] L. D. Barbara, Louisiana State University e M. C. Christine, Eastern Michigan University. *X-ray Powder Diffraction (XRD)*. [http://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/XRD.html](http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html). 29/11/2016.
- [20] K. C. Jeremy. *Instrument X-ray Optics, I. Reflection Geometry*. Birkbeck College, University of London. <http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/inst1/optics1.html>. 29/11/2016.
- [21] *X-ray diffraction (XRD) products*. Rigaku. [rigaku.com/en/products/xrd](http://rigaku.com/en/products/xrd). 30/11/2016.
- [22] A. S. Scott. *Basics of X-Ray Powder Diffraction, Training to Become an Independent User of the X-Ray SEF at the Center for Materials Science and Engineering at MIT*. Massachusetts Institute of Technology.
- [23] *X-Ray Fluorescence (XRF)*. XOS Technologies. [xos.com/technologies/xrf/](http://xos.com/technologies/xrf/). 30/11/2016.
- [24] *Interaction of X-Rays with Matter*. Horiba Scientific. <http://www.horiba.com/scientific/products/x-ray-fluorescence-analysis/tutorial/interaction-of-x-rays-with-matter/>. 30/11/2016.
- [25] M. G. James. *Overview of X-ray Fluorescence*. Archaeometry Laboratory, University of Missouri Research Reactor. [archaeometry.missouri.edu/xrf\\_overview](http://archaeometry.missouri.edu/xrf_overview). 30/11/2016.
- [26] *X-ray Fluorescence*. Wikipedia. [https://en.wikipedia.org/wiki/X-ray\\_fluorescence#Si.28Li.29\\_detectors](https://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_fluorescence#Si.28Li.29_detectors). 3/12/2016.
- [27] F. M. F. Andreia. Discriminação entre Partículas Características de GSR e Partículas de Pastilhas de Travão de Automóveis: Estudos por SEM, XRF e XRD. Tese de Mestrado em Engenharia Física. Coimbra, 2016.
- [28] Robert C. Ripley, Fan Zhang e Fue-Sang Lien. *Acceleration and Heating of Metal Particles in Condensed Matter Detonation*. 2012.
- [29] Robert C. Ripley. *Acceleration and Heating of Metal Particles in Condensed Matter Detonation*. Tese de doutoramento. University of Waterloo, Ontário Canada, 2010.
- [30] T. Takashi, K. Koji, T. Masataka, H. Shigeo e Y. Shinobu. *Phase Transformation of Amorphous Boron Nitride under High Pressure*. 2003.
- [31] Y. Ling, A. Haselbacher, S. Balachandar, F. M. Najjar e D. S. Stewart. *Shock interaction with a deformable particle: Direct numerical simulation and point-particle modeling*. 2012.
- [32] J. Ning, X. Wang, T. MA e C. Wang. *Numerical simulation of shock wave interaction with a deformable particle based on the pseudo arc-length method*. 2015.
- [33] W. Kun, X. Shifang, L. Meng, D. Huiqiu, Z. Wenjun e H. Wangyu. *Shock waves propagation and Phase Transition in Single Crystal Iron under Ramp Compression: Large Scale Parallel NEMD Simulations*. College of Materials Science and Engineering, Hunan University, China.
- [34] J. E. David e J. N. William. *Shock-induced martensitic transformation of highly orientated graphite to diamond*. 1992.
- [35] X. Hongxian, Y. Fuxing, Y. Tao, W. Jian-Tao e L. Chunyong. *Mechanism for direct graphite-to-diamond phase transition*. 2014.
- [36] N. Gunkelmann, E. M. Bringa, D. R. Tramontina, C. J. Ruestes, M. J. Suggit, A. Higginbotham, J.S. Wark e H.M. Urbassek. *Shock waves in polycrystalline iron: plasticity and phase transitions*. Phys. Rev. B 89 (2014) 140102.

- [37] K. Wang, W. Zhu, S. Xiao, K. Chen, H. Deng e W. Hu. *Coupling between plasticity and phase transition of polycrystalline iron under shock compressions*. Int. J. Plast. 71 (2015) 218e236].
- [38] Z. Hongxiang, D. Xiangdong, L. Turab e S. Jun. *Twin boundary activated  $\alpha \rightarrow \omega$  phase transformation in titanium under shock compression*. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, China e Theoretical Division, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, USA, 2016.
- [39] A. V. Kurdyumov e N. I. Borimchuk. *Transformation mechanism for rhombohedral graphite into diamond*. 1987.
- [40] A. V. Kurdyumov, N. F. Ostrovskaya e A. N. Pilyankevich. *Actual structure of diamond of dynamic synthesis*. 1988.
- [41] A. V. Kurdyumov e I. N. Frantsevich. *Effect of shock compression on the crystal structure of boron nitride*. 1975.
- [42] A. V. Kurdyumov, N. F. Ostrovskaya, A. N. Pilyalzkovich e I. N. Frantsevich. *Electron microscope study of the products of boron nitride shock compression*. 1974.
- [43] A. V. Kurdyumov, N. F. Ostrovskaya, V. A. Pilipenko e A. N. Pilyankevich. *Structure changes in boron nitride with shock compression in the presence of water*. 1978.
- [44] A. V. Kurdyumov, V. B. Zelyavskii, N. F. Ostrovskaya, et al. *Features of the actual structure of graphite-like BN and its transformation into the wurtzite modification with shock compression*. 1994.
- [45] A. V. Kurdyumov e A. N. Pilyankevich. *Phase Transformations in Carbon and Boron Nitride*. [Em russo]. Kiev, 1979.
- [46] V. F. Britun e A. V. Kurdyumov. *Defects of wurtzite BN structure arising with different formation mechanisms*. 1996.
- [47] A. V. Kurdyumov, N. I. Borimchuk, V. F. Britun e V. V. Yarosh. *Physical Principles of Shock-Wave Synthesis of Superhard Phases and their Structure*. 1999.
- [48] N. I. Borimchuk, V. B. Zelyavskii, A. V. Kurdyumov, et al. *Features of the crystal structure of sphalerite boron nitride formed with shock compression*. 1989.
- [49] Z. Fan, A. T. Paul, L. Rick e L. G. Alexander. *Momentum Transfer during shock interactions with metal particles in condensed explosives*. 2002.
- [50] O. A. Hurricane e P. L. Miller. *Shock Transmission and Reflection from a Material Interface and Subsequent Reflection from a Hard Boundary*. 1998.
- [51] Gilles Troliard, Danièle Mercurio e J. Manuel Perez-Mato. *Martensitic phase transition in pure zirconia: a crystal chemistry viewpoint*. 2010.
- [52] P. C. Jane, L. You-Sheng e C. Karen. *Rapid thermal chemical vapor deposition of zirconium oxide for metal-oxide-semiconductor field effect transistor application*. 2001.
- [53] *Thermogravimetric Analysis (TGA), a Beginner's Guide*. Booklet. PerkinElmer.
- [54] J. Inczedy, T. Lengyel, e A. M. Ure. *Compendium of analytical Nomenclature, definitive rules 1997, 3rd edition*. Blackwell Scientific Publications, 1998.
- [55] D. Derrick. *Thermal Gravimetric Analysis, a presentation*. University of Alabama at Birmingham.

- [56] *Using the Spectrophotometer, handbook*. Michigan State University. <https://msu.edu/course/lbs/159h/Spectrophotometry04.pdf>. 3/12/2016.
- [57] *Spectro educational booklet, Basic UV/Visible Spectrophotometry*. Biochrom. [www.biochrom.co.uk/content/1/55/uv-vis-spectrophotometry.html](http://www.biochrom.co.uk/content/1/55/uv-vis-spectrophotometry.html). 4/12/2016.
- [58] *Spectrophotometry Handbook*. GE Healthcare Life Sciences. [http://www.gelifesciences.com/file\\_source/GELS/Service%20and%20Support/Documents%20and%20Downloads/Handbooks/pdfs/Spectrophotometry.pdf](http://www.gelifesciences.com/file_source/GELS/Service%20and%20Support/Documents%20and%20Downloads/Handbooks/pdfs/Spectrophotometry.pdf). 4/12/2016.
- [59] Stephen M. Choen. *Modular Spectrofluorometer The Fluorolog®-3*. Horiba Jy Division Information fluorescence. [horiba.com/uploads/media/RE07-14-066.pdf](http://horiba.com/uploads/media/RE07-14-066.pdf). 5/12/2016.
- [60] *Technical Note: An Introduction to Fluorescence Measurements*. Turner Designs. <https://www.turnerdesigns.com/t2/doc/appnotes/998-0050.pdf>. 5/12/2016.
- [61] N. B. Sulaiman, T. A. Tarek, M. Mohamed e N. Katabathini. *Influence of crystal structure of nanosized ZrO<sub>2</sub> on photocatalytic degradation of methyl Orange*. 2015.
- [62] J. C. Garcia, L. M. R. Scolfaro, A. T. Lino, V. N. Freire, G. A. Farias, C. C. Silva, H. W. Leite, S. C. P. Rodrigues e E. F. da Silva Jr. *Structural, electronic, and optical properties of ZrO<sub>2</sub> from ab initio*. 2006.
- [63] K. M. Ashir. *Crystal Structure Approximation Using Rietveld Refinement Technique*. Apresentação PowerPoint. Materials Science Programme IIT Kanpur.
- [64] Juan Rodriguez-Carvajal. *An introduction to the program FullProf 2000 (Version July 2001)*. Laboratorio de Léon Brillouin (CEA-CNRS), França.
- [65] J. D. McCullough e K. N. Trueblood. *Acta Crystallographica* 12 507 – 511. *The Crystal structure of baddeleyite (monoclinic ZrO<sub>2</sub>)*. 1959.
- [66] U. Martin, H. Boysen e F. Frey. *Acta Crystallographica Section B. Neutron powder investigation of tetragonal and cubic stabilized zirconia, TZP and CSZ, at temperatures up to 1400 K*. 1993.
- [67] E. H. Kisi, C. J. Howard e R. J. Hill. *Crystal structure of orthorhombic zirconia in partially stabilized zirconia*. 1989.
- [68] H. K. Horst. *New Energetic Materials*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2012.
- [69] K. Miyanishi, Y. Tange, N. Ozaki, T. Kimura, T. Sano, Y. Sakawa, T. Tsuchiya e R. Kodama. *Laser-shock compression of magnesium oxide in the warm-dense-matter regime*. 2015.
- [70] Ranga P. Dias e Isaac F. Silvera. *“Observation of the Wigner-Huntington transition to metallic hydrogen”*. *Science*, 2017.
- [71] A. S. Foster, V. B. Sulimov, F. LopezGejo, A. L. Shluger e R. M. Nieminen. *Modelling of point defects in monoclinic zirconia*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2002.
- [72] M. I. Petrescu e Mădălina-Gabriela Balint. *Structure and properties modifications in boron nitride. Part I: direct polymorphic transformations mechanisms*. *UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science*, 2007.

## **Anexo A**

### **Espectros em XRF, composição e respetiva análise de massa das amostras CD44, CD45, CD44TT, CD45TT e ZrO<sub>2</sub>**

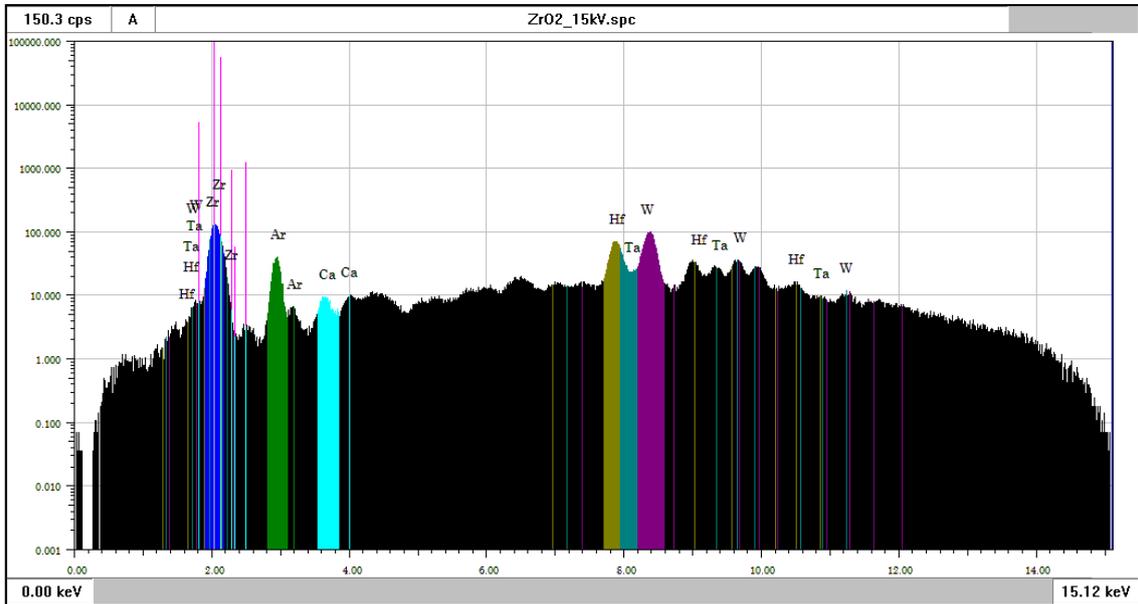


Figura A1 Espectro de XRF para o ZrO2 monoclinico, ajustado para a identificação de elementos leves.

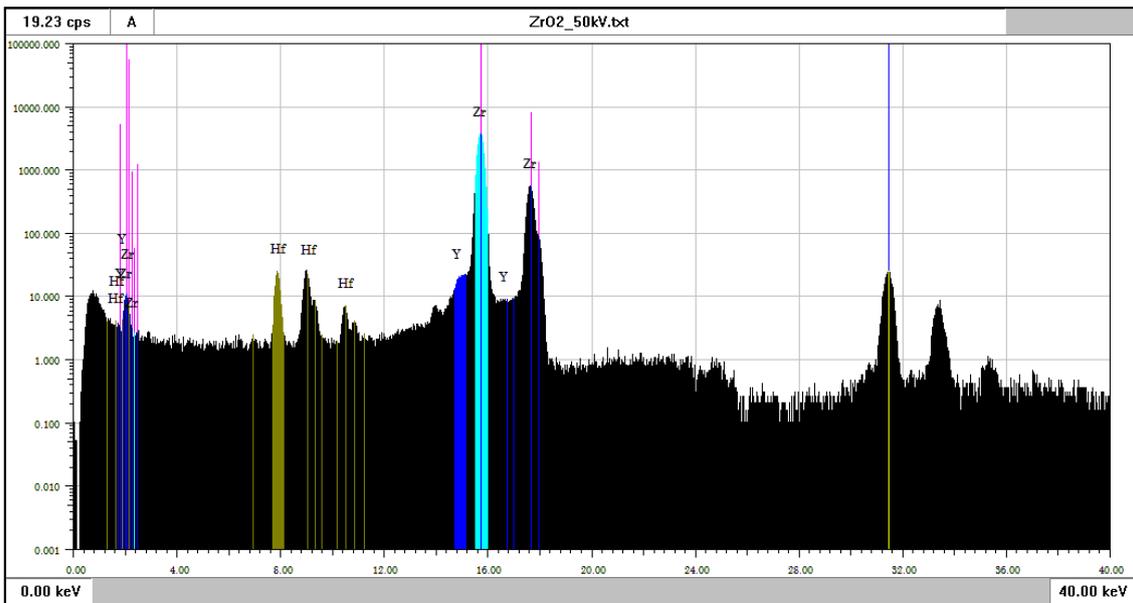


Figura A2 Espectro de XRF para o ZrO2 monoclinico, ajustado para a identificação de elementos pesados.

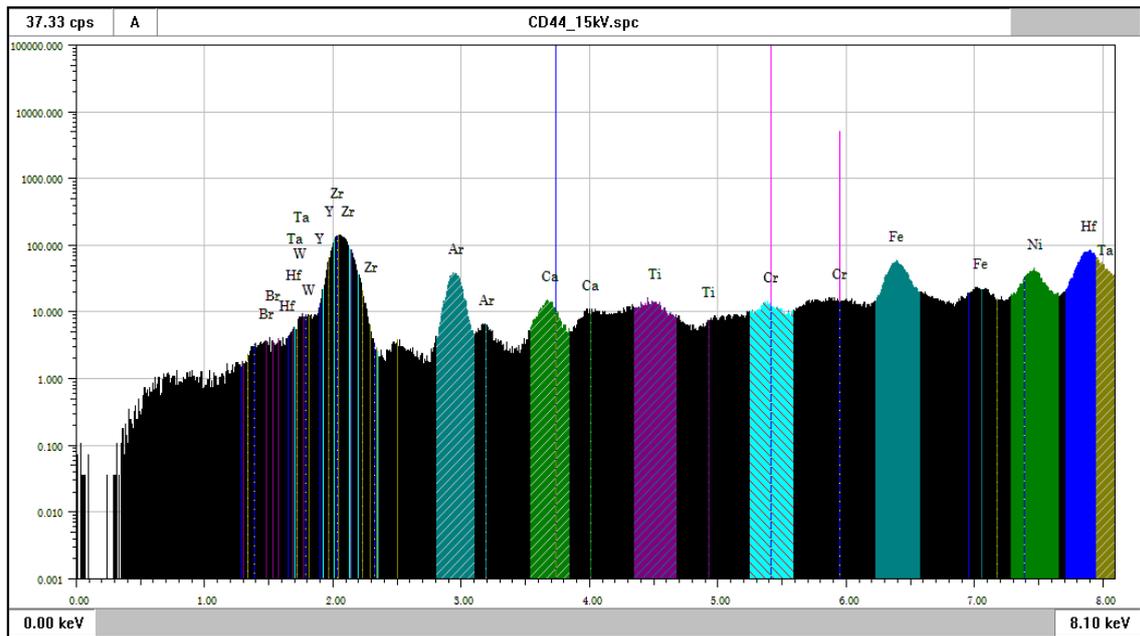


Figura A3 Espectro de XRF para o CD44, ajustado para a identificação de elementos leves.

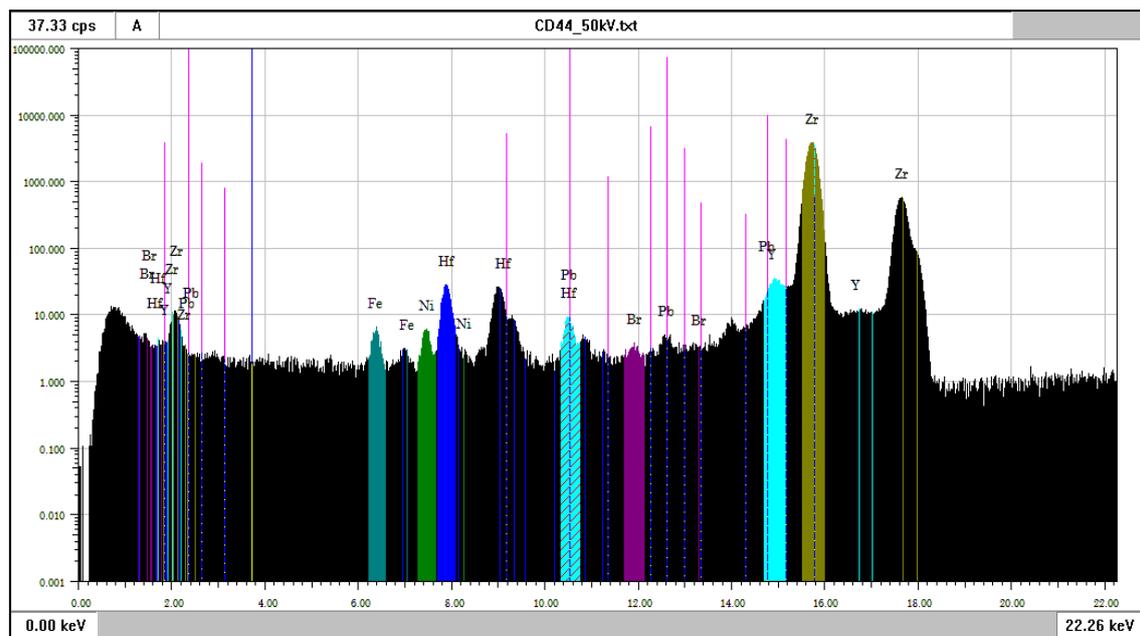


Figura A4 Espectro de XRF para o CD44, ajustado para a identificação de elementos pesados.

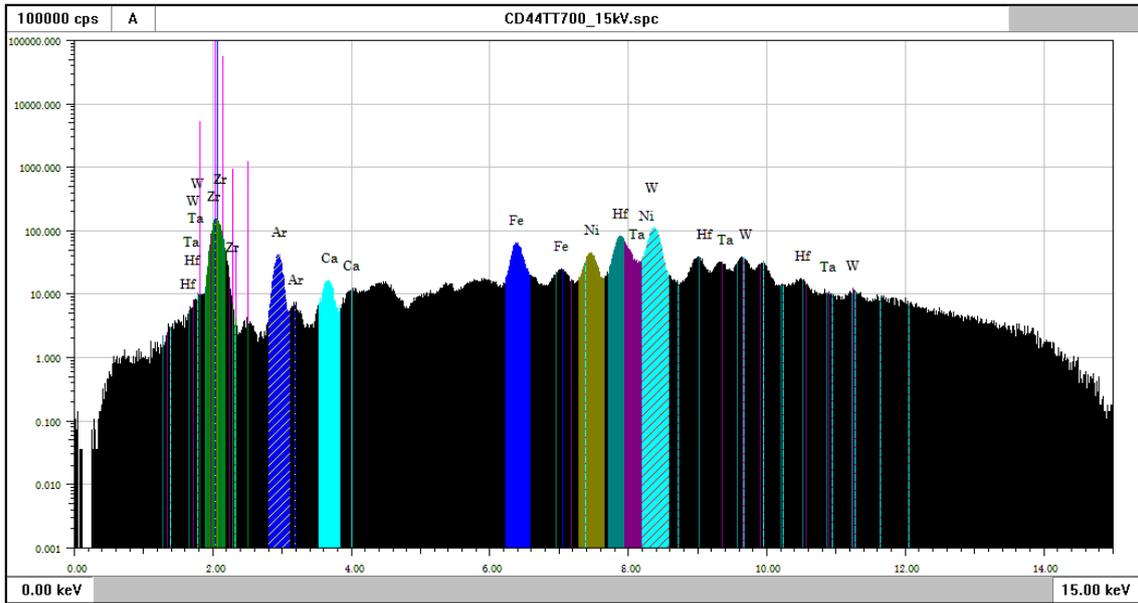


Figura A5 Espectro de XRF para o CD44TT700, ajustado para a identificação de elementos leves.

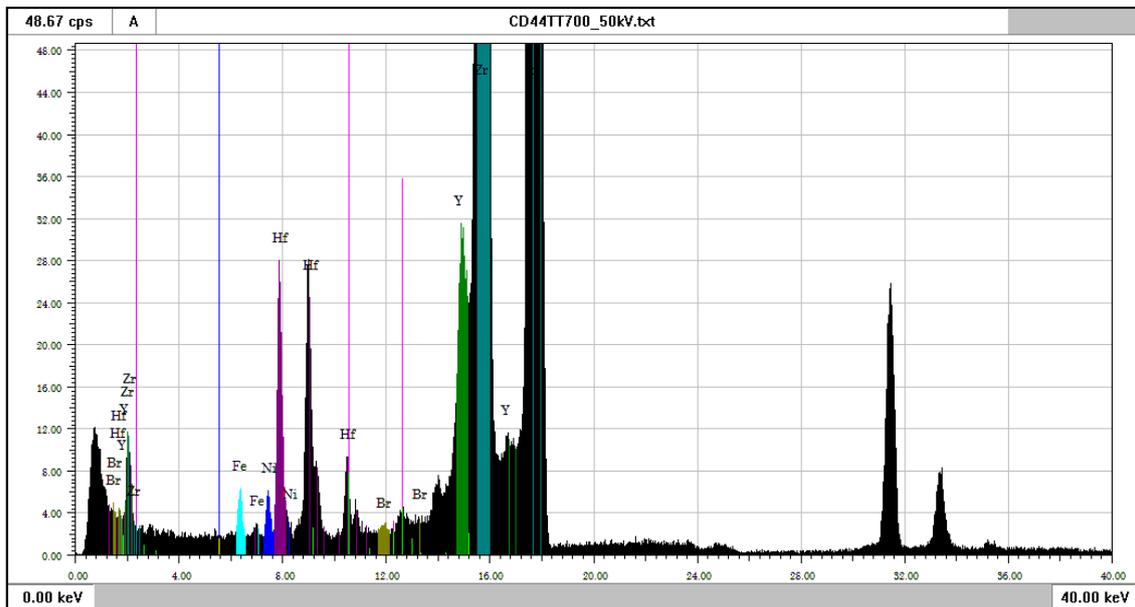


Figura A6 Espectro de XRF para o CD44TT700, ajustado para a identificação de elementos pesados.

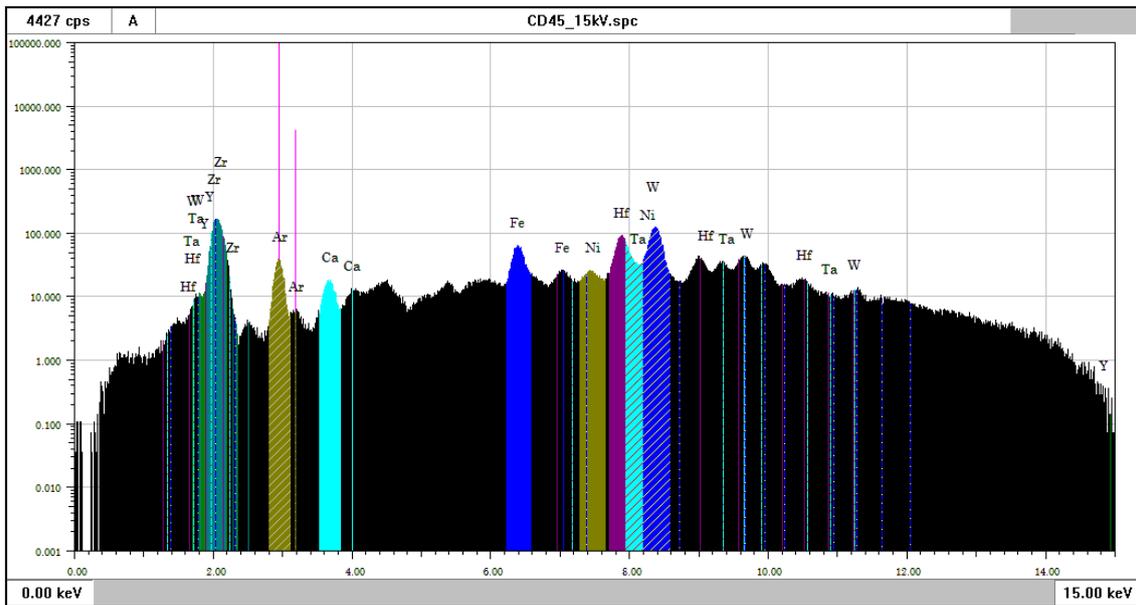


Figura A7 Espectro de XRF para o CD45, ajustado para a identificação de elementos leves.

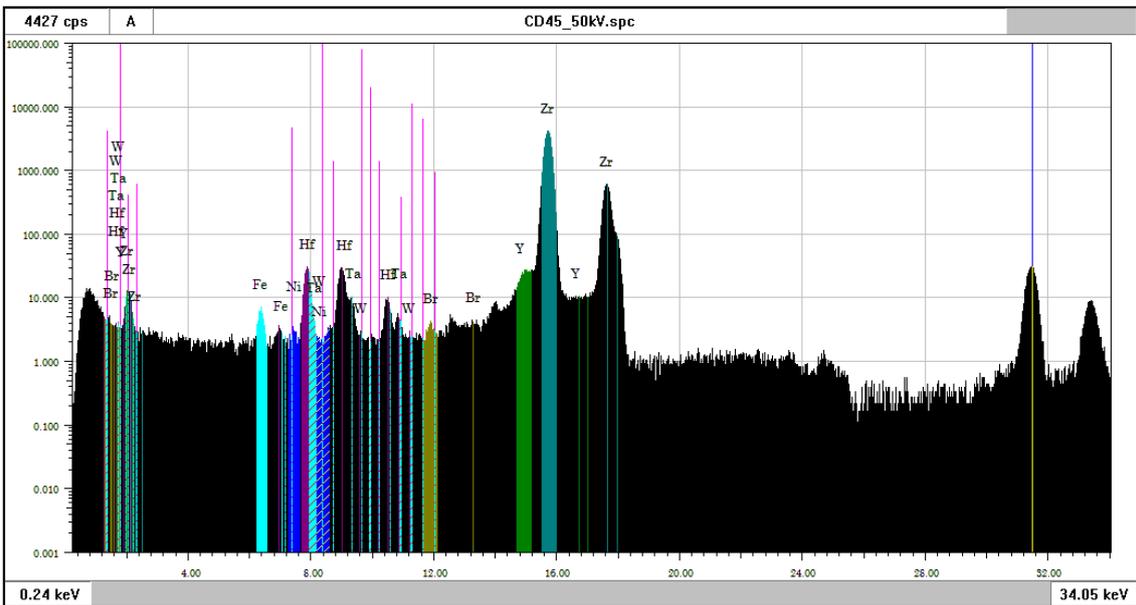


Figura A8 Espectro de XRF para o CD45, ajustado para a identificação de elementos pesados.

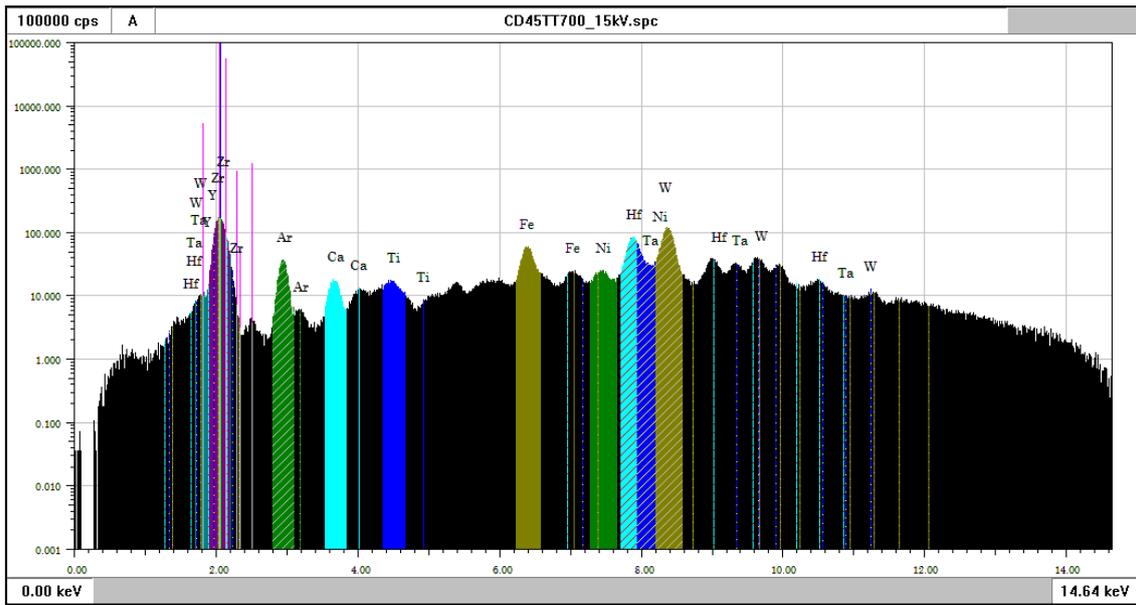


Figura A9 Espectro de XRF para o CD45TT700, ajustado para a identificação de elementos leves.

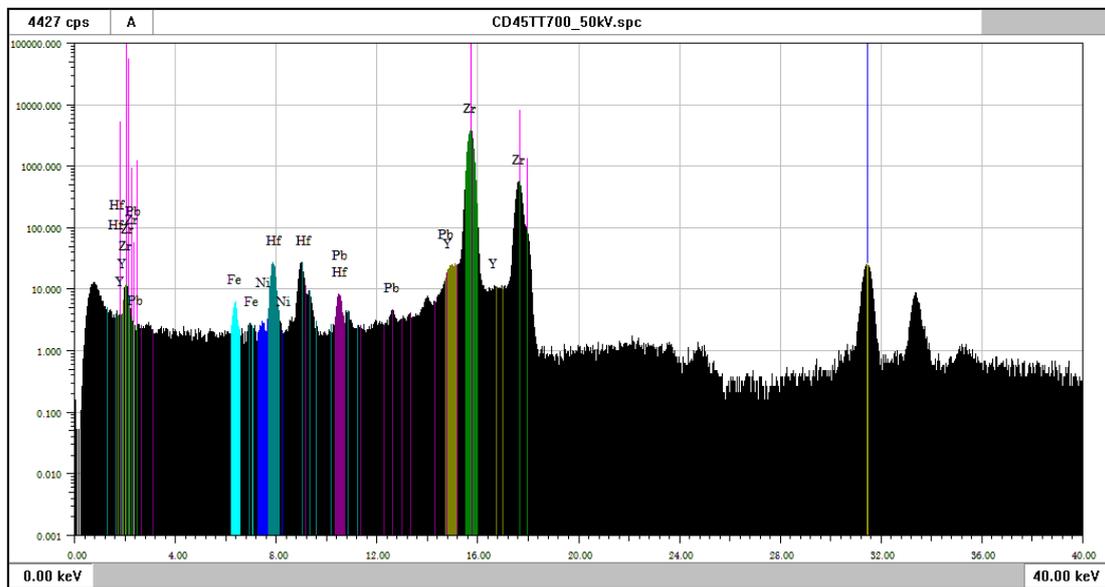


Figura A10 Espectro de XRF para o CD45TT700, ajustado para a identificação de elementos pesados.

Z	Elemento	Linha espectral	Intensidade (cps)	ROI (keV)
18	Ar	Ka	586.312	2.81 - 3.10
20	Ca	Ka	216.420	3.54 - 3.84
40	Zr	La	2234.019	1.90 - 2.18
72	Hf	La	1653.205	7.71 - 8.08
73	Ta	La	1383.958	7.95 - 8.33
74	W	La	2220.950	8.20 - 8.58

Tabela A1 Elementos encontrados na amostra de ZrO<sub>2</sub> monoclinico, ajustado para a identificação de elementos leves.

Z	Elemento	Linha espectral	Intensidade (cps)	ROI (keV)
39	Y	Ka	812.098	14.71 - 15.16
40	Zr	Ka	95600.203	15.51 - 15.98
72	Hf	La	503.412	7.71 - 8.08

Tabela A2 Elementos encontrados na amostra de ZrO<sub>2</sub> monoclinico, ajustado para a identificação de elementos pesados.

Z	Elemento	Linha espectral	Intensidade (cps)	ROI (keV)
18	Ar	Ka	576.430	2.81 - 3.10
20	Ca	Ka	292.176	3.54 - 3.84
22	Ti	Ka	383.545	4.35 - 4.67
24	Cr	Ka	368.038	5.25 - 5.58
26	Fe	Ka	1224.954	6.23 - 6.57
28	Ni	Ka	1032.872	7.29 - 7.65
35	Br	Ka	327.864	11.70 - 12.12
39	Y	Ka	8.478	14.71 - 15.16
40	Zr	Ka	2.412	15.51 - 15.98
72	Hf	La	2000.595	7.71 - 8.08
73	Ta	La	1754.532	7.95 - 8.33
74	W	La	2497.692	8.20 - 8.58
89	Ac	La	214.025	12.42 - 12.85

Tabela A3 Elementos encontrados na amostra de CD44, ajustado para a identificação de elementos leves.

Z	Elemento	Linha espectral	Intensidade (cps)	ROI (keV)
26	Fe	Ka	126.720	6.23 - 6.57
28	Ni	Ka	135.600	7.29 - 7.65
39	Y	Ka	1232.223	14.71 - 15.16
40	Zr	Ka	100271.206	15.51 - 15.98
35	Br	Ka	110.962	11.70 - 12.12
72	Hf	La	603.896	7.71 - 8.08
82	Pb	La	222.976	10.34 - 10.74

*Tabela A4 Elementos encontrados na amostra de CD44, ajustado para a identificação de elementos pesados.*

Z	Elemento	Linha espectral	Intensidade (cps)	ROI (keV)
18	Ar	Ka	622.497	2.81 - 3.10
20	Ca	Ka	323.949	3.54 - 3.84
26	Fe	Ka	1361.297	6.23 - 6.57
28	Ni	Ka	1088.815	7.29 - 7.65
40	Zr	La	2641.915	1.90 - 2.18
72	Hf	La	2016.794	7.71 - 8.08
73	Ta	La	1792.117	7.95 - 8.33
74	W	La	2535.342	8.20 - 8.58

*Tabela A5 Elementos encontrados para o CD44TT700, ajustado para a identificação de elementos leves.*

Z	Elemento	Linha espectral	Intensidade (cps)	ROI (keV)
26	Fe	Ka	128.288	6.23 - 6.57
28	Ni	Ka	127.645	7.29 - 7.65
35	Br	Ka	96.129	11.70 - 12.12
39	Y	Ka	1111.857	14.71 - 15.16
40	Zr	Ka	96859.789	15.51 - 15.98
72	Hf	La	583.584	7.71 - 8.08

*Tabela A6 Elementos encontrados para o CD44TT700, ajustado para a identificação de elementos pesados.*

Z	Elemento	Linha espectral	Intensidade (cps)	ROI (keV)
18	Ar	Ka	567.087	2.81 - 3.10
20	Ca	Ka	361.289	3.54 - 3.84
26	Fe	Ka	1377.383	6.23 - 6.57
28	Ni	Ka	766.829	7.29 - 7.65
39	Y	Ka	8.658	14.71 - 15.16
40	Zr	Ka	3.112	15.51 - 15.98
72	Hf	La	2136.726	7.71 - 8.08
73	Ta	La	1824.062	7.95 - 8.33
74	W	La	2807.680	8.20 - 8.58

Tabela A7 Elementos encontrados para o CD45, ajustado para a identificação de elementos leves.

Z	Elemento	Linha espectral	Intensidade (cps)	ROI (keV)
26	Fe	Ka	139.400	6.23 - 6.57
28	Ni	Ka	79.430	7.29 - 7.65
35	Br	Ka	115.703	11.70 - 12.12
39	Y	Ka	976.822	14.71 - 15.16
40	Zr	Ka	106001.022	15.51 - 15.98
72	Hf	La	630.983	7.71 - 8.08
73	Ta	La	260.395	7.95 - 8.33
74	W	La	79.529	8.20 - 8.58

Tabela A8 Elementos encontrados para o CD45, ajustado para a identificação de elementos pesados.

Z	Elemento	Linha espectral	Intensidade (cps)	ROI (keV)
18	Ar	Ka	563.058	2.81 - 3.10
20	Ca	Ka	355.425	3.54 - 3.84
22	Ti	Ka	463.844	4.35 - 4.67
26	Fe	Ka	1310.698	6.23 - 6.57
28	Ni	Ka	742.054	7.29 - 7.65
39	Y	La	1531.869	1.79 - 2.06
40	Zr	La	2947.581	1.90 - 2.18
72	Hf	La	2001.481	7.71 - 8.08
73	Ta	La	1707.903	7.95 - 8.33
74	W	La	2653.835	8.20 - 8.58

Tabela A9 Elementos encontrados para o CD45TT700, ajustado para a identificação de elementos leves.

Z	Elemento	Linha espectral	Intensidade (cps)	ROI (keV)
26	Fe	Ka	123.363	6.23 - 6.57
28	Ni	Ka	72.879	7.29 - 7.65
39	Y	Ka	935.952	14.71 -15.16
40	Zr	Ka	97766.639	15.51 - 15.98
72	Hf	La	577.634	7.71 - 8.08
82	Pb	La	207.682	10.34 -10.74

Tabela A10 Elementos encontrados para o CD45TT700, ajustado para a identificação de elementos pesados.

Elemento	Concentração (ppm)	Intensidade (cps)
Ca	691.21 ± 3s472.52	0.554 ± 0.386
Zr	981718.33 ± 3s2047.76	22125.464 ± 47.191
Hf	12649.96 ± 3s223.24	450.058 ± 8.441
Y	4940.50 ± 3s72.11	713.395 ± 10.665

Tabela A11 Partes por milhão (ppm) obtidas para o ZrO<sub>2</sub> e a respectiva intensidade em contagens por segundo (cps).

Elemento	Concentração (%m/m)	Intensidade (cps)
Ca	0.39 ± 3s0.09	3.467 ± 0.850
Ti	0.09 ± 3s0.02	3.517 ± 0.877
Cr	0.06 ± 3s0.01	6.882 ± 1.167
Fe	0.39 ± 3s0.03	72.796 ± 5.493
Ni	0.17 ± 3s0.01	72.822 ± 5.639
Br	0.01 ± 3s0.00	18.650 ± 5.106
Zr	96.62 ± 3s0.25	23437.382 ± 62.984
Hf	1.42 ± 3s0.03	537.617 ± 12.029
Y	0.73 ± 3s0.01	1136.804 ± 17.338
Pb	0.12 ± 3s0.01	149.615 ± 7.341

Tabela A12 Percentagens em massa (%m/m) obtidas para o CD44 e a respectiva intensidade em contagens por segundo (cps).

Elemento	Concentração (%m/m)	Intensidade (cps)
Ca	0.42 ± 3s0.10	3.466 ± 0.869
Ti	0.11 ± 3s0.03	4.041 ± 0.932
Fe	0.46 ± 3s0.03	79.541 ± 5.500
Ni	0.20 ± 3s0.01	80.466 ± 5.546
Br	0.01 ± 3s0.00	12.895 ± 4.800
Zr	96.62 ± 3s0.26	22100.493 ± 60.953
Hf	1.48 ± 3s0.03	529.321 ± 11.759
Y	0.70 ± 3s0.01	1013.487 ± 16.234

Tabela A13 Percentagens em massa (%m/m) obtidas para o CD44TT700 e a respetiva intensidade em contagens por segundo (cps).

Elemento	Concentração (%m/m)	Intensidade (cps)
Ca	0.52 ± 3s0.10	4.760 ± 0.976
Ti	0.11 ± 3s0.03	4.569 ± 0.973
Fe	0.42 ± 3s0.03	80.962 ± 5.810
Ni	0.04 ± 3s0.01	17.954 ± 4.392
Br	0.01 ± 3s0.00	27.738 ± 5.421
Zr	96.92 ± 3s0.25	24802.230 ± 64.949
Hf	1.44 ± 3s0.03	577.001 ± 12.603
Y	0.53 ± 3s0.01	872.702 ± 15.602

Tabela A14 Percentagens em massa (%m/m) obtidas para o CD45 e a respetiva intensidade em contagens por segundo (cps).

Elemento	Concentração (%m/m)	Intensidade (cps)
Ca	0.38 ± 3s0.11	3.112 ± 0.882
Ti	0.12 ± 3s0.03	4.407 ± 0.984
Fe	0.40 ± 3s0.03	68.211 ± 5.308
Ni	0.05 ± 3s0.01	18.165 ± 4.204
Br	0.01 ± 3s0.00	19.386 ± 4.868
Zr	96.98 ± 3s0.26	21840.117 ± 60.548
Hf	1.47 ± 3s0.03	517.080 ± 11.693
Y	0.58 ± 3s0.01	838.342 ± 14.892

Tabela A15 Percentagens em massa (%m/m) obtidas para o CD45TT700 e a respetiva intensidade em contagens por segundo (cps).



## **Anexo B**

### **Espectros em SEM-EDS, das amostras CD44, CD45, CD44TT, CD45TT e ZrO<sub>2</sub>**

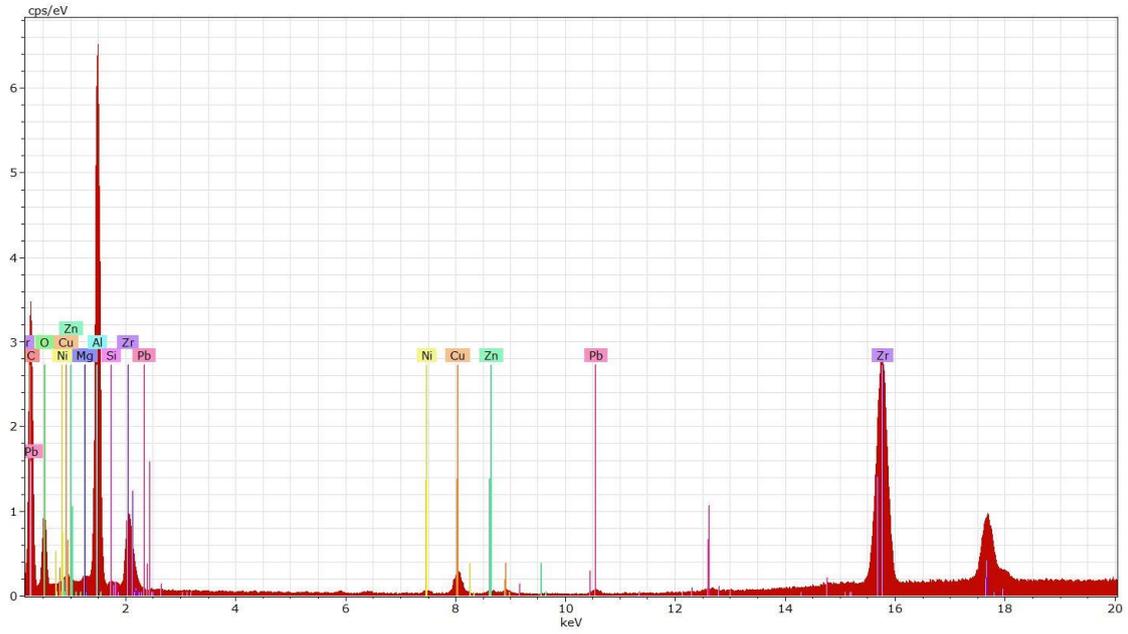


Figura B1 Espectro SEM-EDS da amostra CD44 com a respetiva composição.

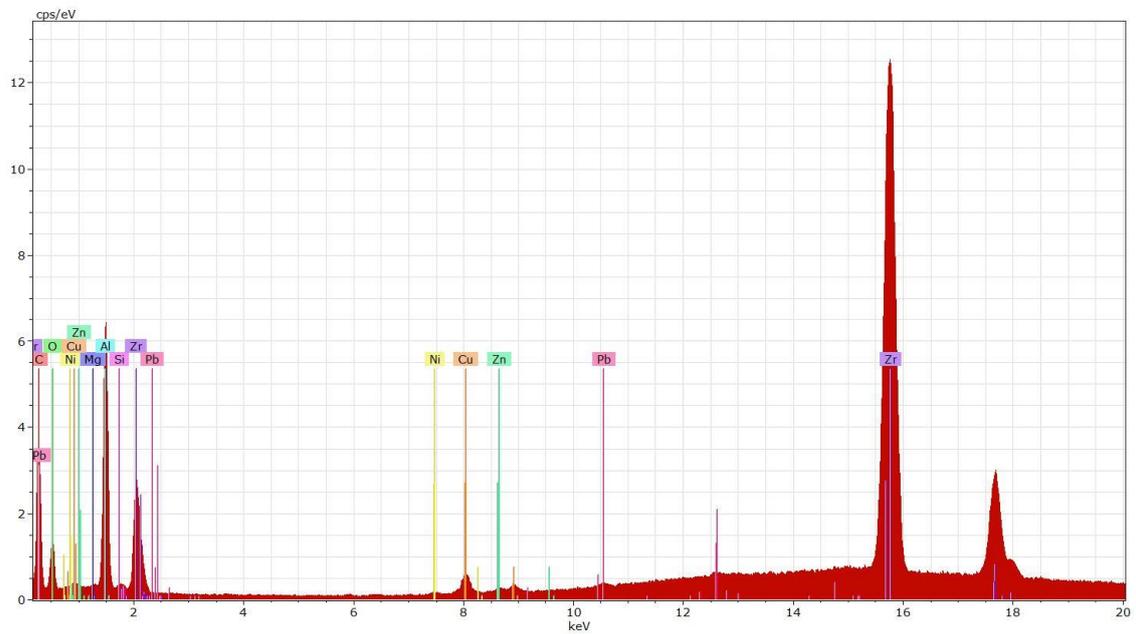


Figura B2 Espectro SEM-EDS da amostra CD44TT com a respetiva composição.

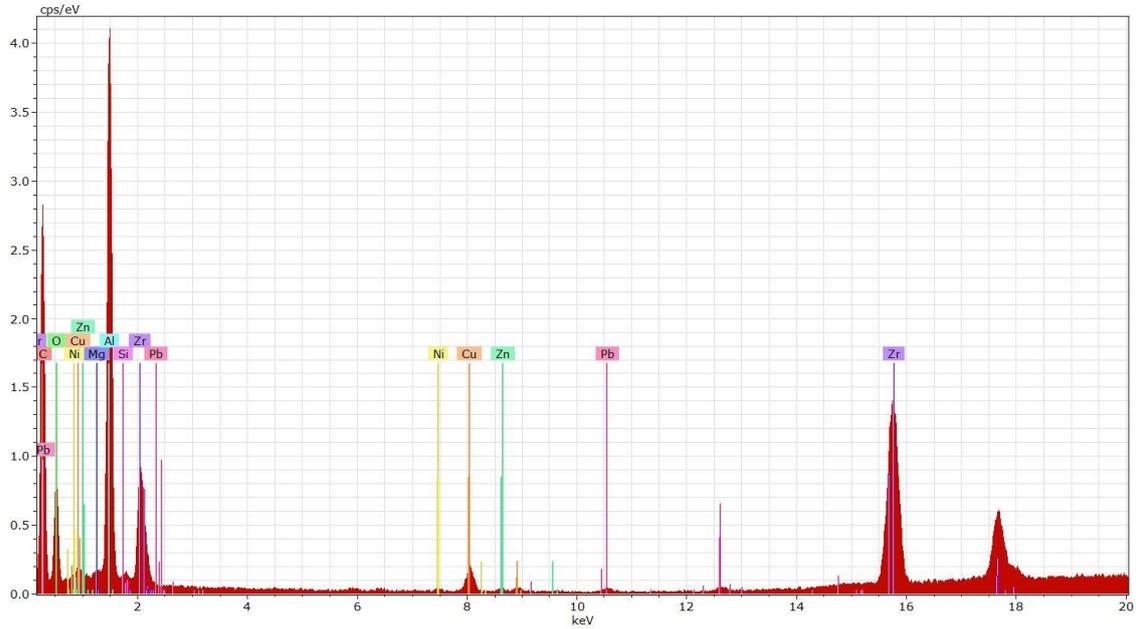


Figura B3 Espectro SEM-EDS da amostra CD45 com a respectiva composição.

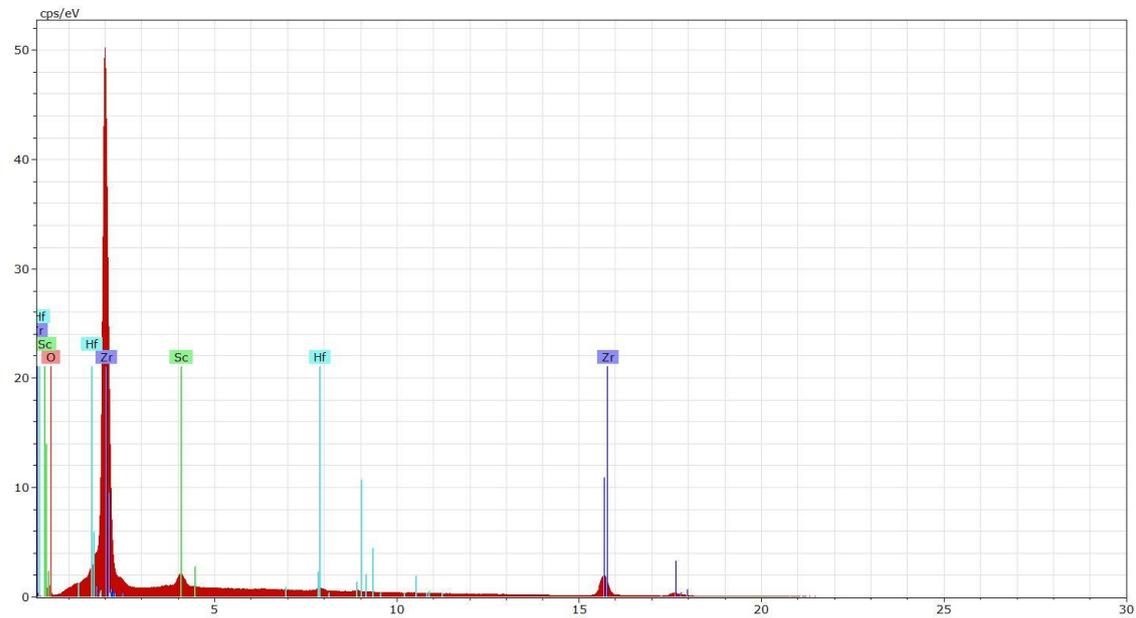


Figura B4 Espectro SEM-EDS da amostra CD45TT com a respectiva composição.



## **Anexo C**

### **Percentagens em massa em função da temperatura, fluxo de calor e respetiva derivada das amostras CD44 e CD45**

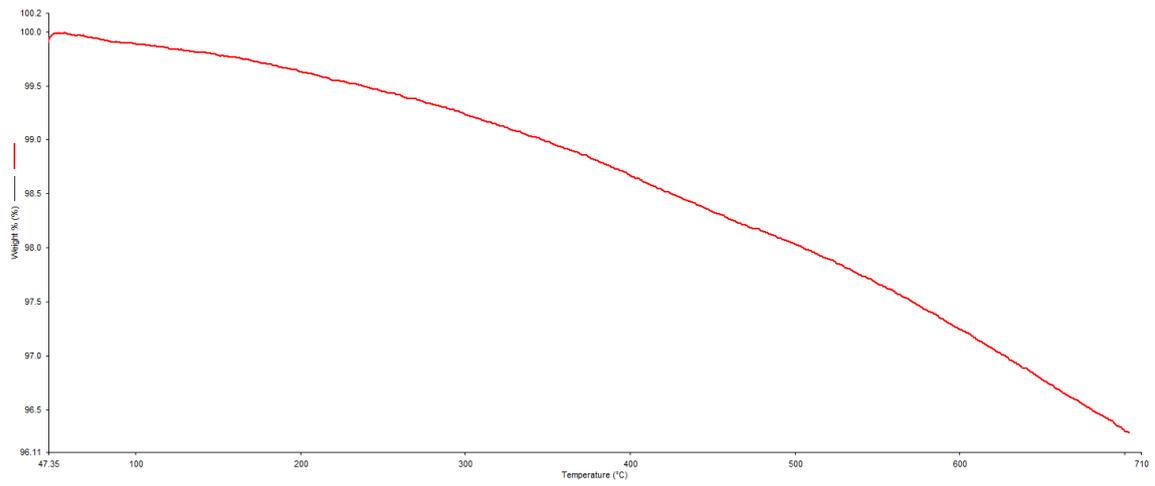


Figura C1 Percentagem de massa em função da temperatura para o CD44.

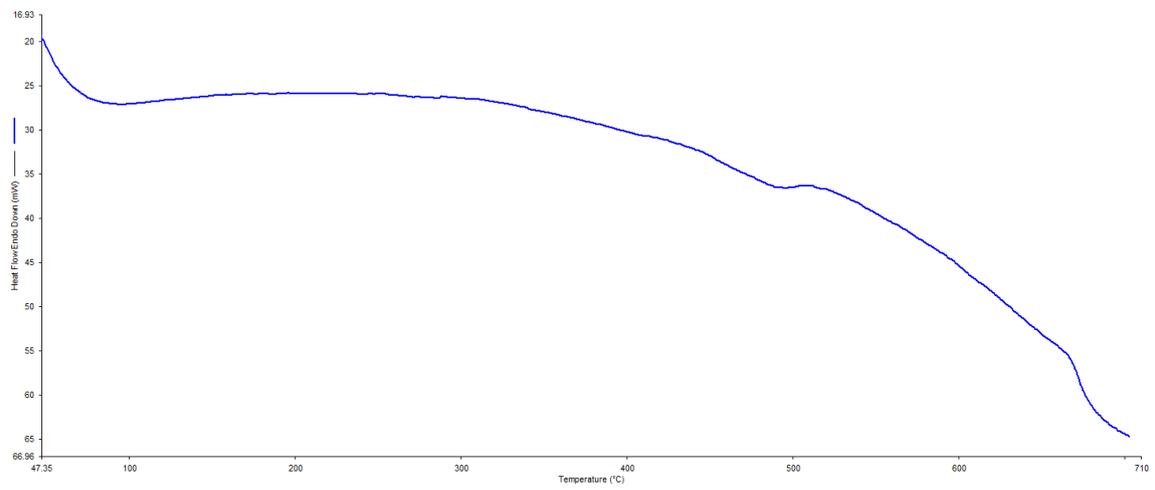


Figura C2 Fluxo de calor em função da temperatura para o CD44.

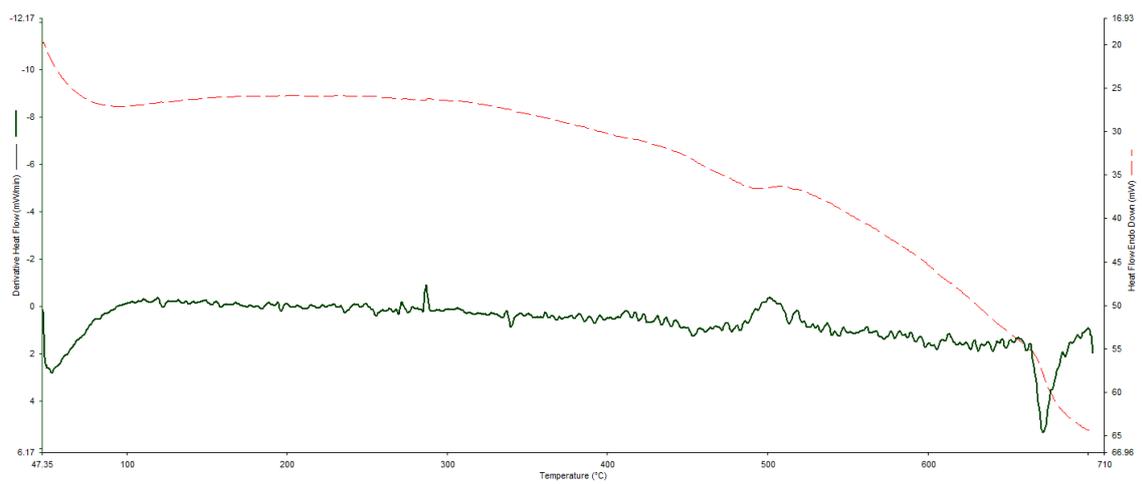


Figura C3 Fluxo de calor e a respetiva derivada para o CD44.

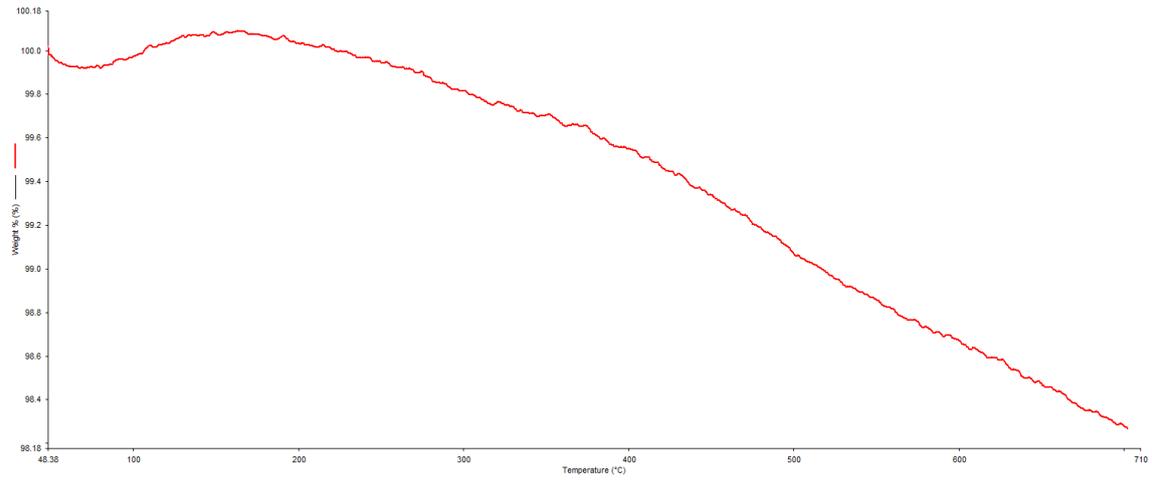


Figura C4 Percentagem de massa em função da temperatura para o CD45.

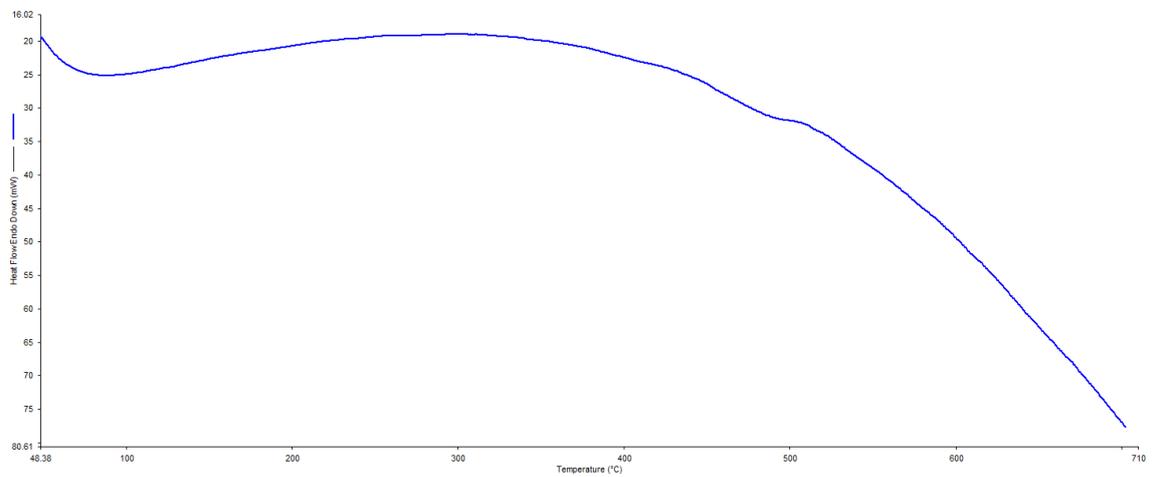


Figura C5 Fluxo de calor em função da temperatura para o CD45.

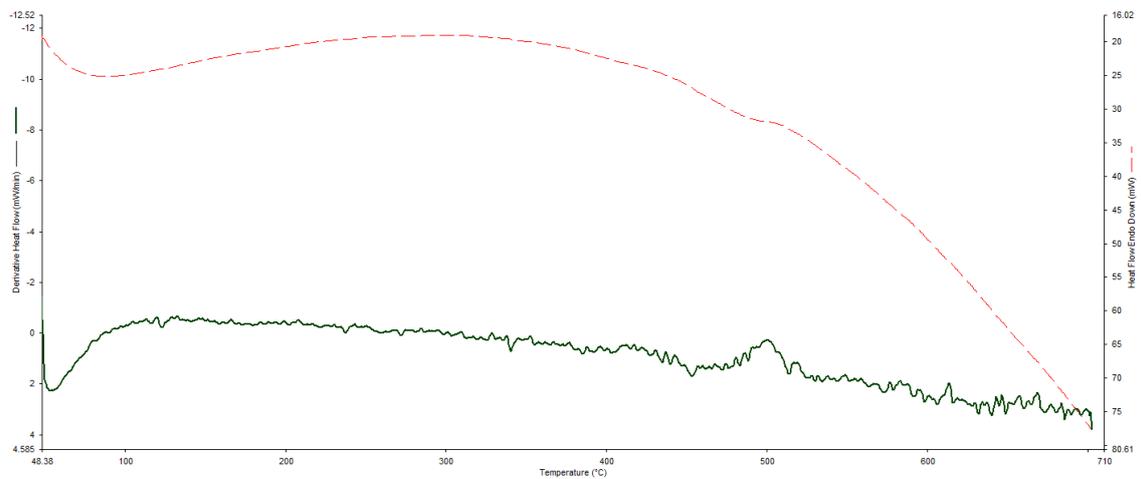


Figura C6 Fluxo de calor e a respectiva derivada para o CD45.