

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FISICA

ESTUDO DE NUCLEAÇÃO MARTENSITICA
EM ZrO_2 SOB PRESSAO*

Altair Sória Pereira

Dissertação realizada sob a orientação do Dr. João Alziro Herz da Jornada, apresentada ao Instituto de Fisica da UFRGS, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Fisica.

Trabalho parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e pela Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP).

Porto Alegre, 1987

RESUMO

Neste trabalho é investigado o papel de defeitos no processo de nucleação martensítica em monocristais de zircônia (ZrO_2), submetidos a altas pressões, e é feita uma revisão da teoria sobre nucleação martensítica. As amostras foram submetidas a diferentes tratamentos (irradiação, microindentação, envelhecimento à temperatura ambiente), para geração de defeitos, sendo estudados os seus efeitos na pressão de transformação monoclinica/ortorrômbica dos cristais. A pressão foi gerada através de uma câmara de bigornas de diamante e as transições foram detectadas pela observação, via microscopia óptica, de mudanças na birrefringência dos cristais. As características da transição (velocidade, deformações associadas, formação de geminamentos) e a observação da formação da interface em uma direção cristalográfica definida confirmam a natureza martensítica da transformação. A redução da força motriz necessária para a transição, em monocristais nos quais foram gerados defeitos eminentemente pontuais, indica que o processo de nucleação é não clássico, de acordo com o modelo de modos macios localizados.

Agradecimentos

A D. Edina pelo amor e bajulação durante todos esses anos.

A Marilene pelo enorme carinho desde os tempos de criança.

Ao Sérgio pelo companheirismo e ajuda.

Ao Seu Ary pela grande amizade e respeito.

A Ana, cujo amor e compreensão me permitiram manter o equilíbrio em muitas horas difíceis.

Ao Jornada, que soube conciliar a relação profissional competente com a camaradagem indispensável a um convívio diário.

Ao Prof. Francke, pelas inúmeras colaborações durante este trabalho.

Ao Prof. C. Szulak, pela irradiação das amostras no acelerador do IPEN.

Ao Prof. G. Piermarini, do NBS, pelo fornecimento dos monocristais de zircônia.

A Difer Diamantes Industriais Ltda., pelo espírito de colaboração no fornecimento e lapidação dos diamantes usados na DAC.

Aos funcionários da oficina, principalmente ao Seu Joel, cujo talento viabilizou a construção da DAC no IF.

As funcionárias da biblioteca, principalmente a Ana, por sempre ter tempo e boa vontade para atender a todos.

A Beth pela proteção maternal a todos os alunos da pós.

Aos componentes do Grupo de Altas Pressões pela ajuda em várias ocasiões.

Ao pessoal da sala M-203, sem os quais a realização desse mestrado teria sido muito mais fácil, mas sem dúvida também muito menos enriquecedora a nível profissional e pessoal.

INDICE

Introdução	1
I - Classificação das Transformações de Fase	3
I.1 - Introdução	3
I.2 - Abordagem Termodinâmica	4
I.3 - Abordagem Cinética	8
I.3.1 - Classificação de Buerger	10
I.3.2 - Classificação Metalúrgica	12
I.3.3 - Classificação de Christian	14
II - Nucleação em Transformações de Estado Sólido	18
II.1 - Processos de Nucleação Homogênea	19
II.1.1 - Termos Inerentes à Formação de Um Núcleo	19
II.1.2 - Efeitos de Energia de Deformação	24
II.2 - Processos de Nucleação Heterogênea	35
II.2.1 - Diminuição da Energia de Superfície Efetiva	36
II.2.2 - Diminuição da Energia de Deformação	40
III - Nucleação Martensítica e o Caso do ZrO_2	45
III.1 - Características Básicas da Zircônia (ZrO_2)	45
III.2 - Principais Modelos para Nucleação Martensítica em ZrO_2	53
III.2.1 - Modelo de Nucleação Clássica	55
III.2.2 - Modelo de Nucleação Não Clássica	59

IV - A Técnica da Câmara de Diamantes e o Equipamento Utilizado	64
IV.1 - A Câmara de Diamantes e a Pesquisa em Altas Pressões	64
IV.2 - O Sistema Experimental Utilizado	70
IV.2.1 - A Câmara de Diamantes Utilizada	70
IV.2.2 - O Sistema de Monitoramento	72
IV.2.3 - Calibração e Confiabilidade do Equipamento	76
V - Trabalho Experimental, Resultados e Discussão	84
V.1 - Proposta de Trabalho	84
V.2 - Resultados Obtidos	87
V.2.1 - Tratamento por Irradiação	88
V.2.2 - Orientação dos Monocristais	93
V.2.3 - Microindentação	97
V.2.4 - Reprocessamento com Pressão	100
VI - Conclusões	102
Referências Bibliográficas	107

INTRODUÇÃO

Os mecanismos de nucleação em transformações de fase martensíticas são motivo de grande controvérsia na literatura. Embora exista o consenso de que a mesma necessita começar em heterogeneidades da rede, para ser viável energeticamente, os principais modelos existentes não concordam em relação ao papel que esses sítios desempenham na cinética do processo. A compreensão desse período é básica para o entendimento dessas transformações, que ocorrem em materiais com grandes aplicações tecnológicas (por exemplo, ligas de Fe e compostos cerâmicos contendo ZrO_2).

O objetivo deste trabalho é estudar o papel de defeitos em processos de nucleação martensítica em zircônia (ZrO_2). Para tanto, foram realizados diversos tratamentos (irradiação com raios gama, irradiação com elétrons, microindentação, envelhecimento à temperatura ambiente), e investigado seus efeitos na pressão de transição monoclinica/ortorrômbica de monocristais de ZrO_2 .

Para compreensão dos diversos aspectos envolvidos, inicialmente (Cap. I) é feita uma revisão das classificações existentes de transformações de fase estruturais em sólidos. Isso é necessário, porque a caracterização das mesmas, muitas vezes, é feita de forma arbitrária, não obedecendo a critérios claramente definidos, além de existirem diferentes significados associados a mesmos termos.

A seguir (Cap. II), é abordada a teoria clássica da nucleação, para explicitar a natureza das várias parcelas, que determinam a variação da energia livre associada a um processo de nucleação em estado sólido. A exposição desse assunto, que é

vastíssimo, é conduzida para o caso particular de transformações martensíticas, embora procurando manter a generalidade dos conceitos introduzidos. O entendimento dos diversos processos físicos, levantados nesse capítulo, é básico para a compreensão dos modelos existentes para nucleação martensítica em zircônia, que são o objeto do Cap. III, juntamente com uma exposição das características principais desse material.

No Cap. IV, é abordado a técnica* e o equipamento experimental usado, sendo descritas suas características e avaliada sua confiabilidade. O Cap. V é a apresentação do trabalho de pesquisa original realizado, sendo relatados e avaliados os resultados obtidos. A discussão dos mesmos, à luz dos modelos descritos no Cap. III, leva às conclusões e propostas de novos estudos apresentadas no capítulo final.

 * Durante este trabalho, foram usados GPa (Gigapascal) e Kbar (Quilobar) para designar pressões. Essas unidades são, respectivamente, a unidade S.I. e a unidade tradicionalmente usada em trabalhos científicos com altas pressões. Elas são relacionadas entre si e com outras unidades conhecidas da seguinte forma:

$$\begin{aligned} 1 \text{ GPa} &= 10^9 \text{ Pa} \approx 10 \text{ Kbar} \\ 1 \text{ bar} &= 10^5 \text{ N/m}^2 = 0,9869 \text{ atm} = 1,0197 \text{ Kg/cm}^2 \\ 1 \text{ Pa} &= 1 \text{ N/m}^2 \end{aligned}$$

I - CLASSIFICAÇÃO DAS TRANSFORMAÇÕES DE FASE

I.1 - Introdução

Segundo a abordagem de Gibbs, fase de um conjunto de átomos ou moléculas é cada uma das regiões homogêneas e fisicamente distinguíveis que compõem esse conjunto, após o mesmo ter atingido o equilíbrio, sob determinados vínculos externos especificados. Duas fases são distintas, se representam estados diferentes de agregação, arranjos estruturais ou composição, sendo distinguidas por um conjunto comum de parâmetros que definem tais propriedades.

Logo, para entender o porquê de uma transformação de fase, deve-se ter em mente que diferentes arranjos dos componentes de um sistema de átomos irão ter diferentes energias configuracionais. Dessa forma, para um determinado conjunto de átomos existirá, dentre as possíveis configurações para particulares vínculos externos, alguma que represente a forma mais estável e para a qual o sistema tenderá a evoluir (a **configuração de equilíbrio**).

Esses fenômenos de transição de fase podem ser visualizados como um tipo particular dos processos [Gu 50] ou transformações [Ch 75] do arranjo de átomos, que provocam mudanças em propriedades macroscópicas do sistema. As transformações de fase se distinguem dos demais processos pelo motivo de sua ocorrência. Ela ocorre, porque a energia livre de um arranjo é inerentemente menor que a de outro. Além disso, ela se caracteriza por uma fase formar-se às custas de outra [Gu 72].

Essa visualização, segundo a teoria clássica de Gibbs, descartaria processos motivados por energias de deformação e de superfície, bem como por tensões externas, como recristalizações, crescimentos de grão, etc^{*}. No entanto, ao se tratar os aspectos cinéticos envolvidos nesses processos, que serão abordados posteriormente, pode-se considerar todas as transformações conjuntamente, uma vez que os mecanismos em ação serão os mesmos.

I.2 - Abordagem Termodinâmica

A partir do ponto de vista de equilíbrio termodinâmico, tem-se distinguido dois tipos de transição:

- a) transições caracterizadas por uma mudança descontínua na energia e volume, com mudança súbita na estrutura cristalina;
- b) transições onde volume e energia mudam continuamente, mas suas derivadas possuem singularidades, também conhecidas como pontos lambda, pontos Curie, transições de ordem elevada ou transições contínuas.

Para transições do primeiro tipo, a abordagem de Gibbs fornece uma base termodinâmica satisfatória, que pode ser complementada por informações mais específicas oriundas principalmente de experimentos. No entanto, as características termodinâmicas das transições do segundo tipo não são elucidadas pela teoria original de Gibbs.

* Guggenheim, assumindo uma definição mais geral de fase, como sendo cada uma das partes homogêneas que compõem um sistema heterogêneo (sem exigências de superfícies limitantes), visualiza processos de crescimento de grão como uma transformação de fase, onde a fase de volume forma-se às custas da fase interfacial.

Ehrenfest foi quem primeiro tentou estender a teoria de fase de Gibbs para incluir transições contínuas. Ele introduziu o conceito de transição de n -ésima ordem, como sendo aquela que possui uma descontinuidade na n -ésima derivada da energia livre. De acordo com essa classificação, as transformações do segundo tipo seriam de segunda ordem, ou seja, transições onde a função de Gibbs e suas primeiras derivadas são contínuas nos pontos de transição, mas apresentam uma descontinuidade em alguma segunda derivada (associada a calor específico, coeficientes de compressibilidade, coeficientes de expansão, etc.). Usando essa extensão, Ehrenfest obteve análogos à equação de Clausius-Clapeyron [Gu 50] para determinar a variação dessas quantidades nos pontos de transição, achando para as mesmas valores finitos regulares.

Esse tipo de descontinuidade não concorda com a maioria dos comportamentos observados experimentalmente, onde aos pontos de transição está associada uma singularidade nessas quantidades (fig. I.1).

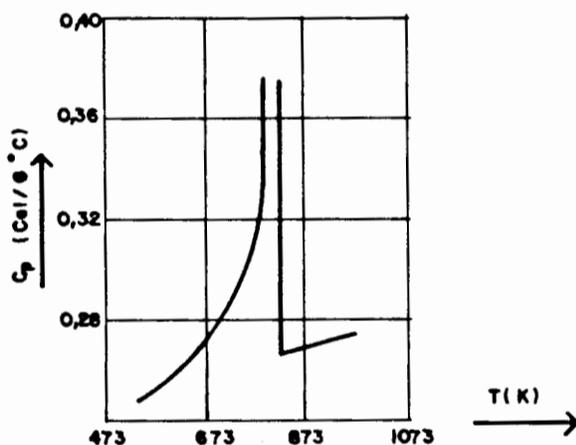


Fig. I.1 - Calor específico do quartzo próximo à transição quartzo-alfa/cristobalita-beta

Embora, pela resolução limitada dos equipamentos, não se possa garantir ou não a existência de uma diferença finita entre os valores antes e após a transição, a abordagem de Ehrenfest é insu-

ficiente mesmo para explicar o comportamento (a forma das curvas) nas proximidades da transformação.

Para fazer uma previsão mais realista de quando uma segunda derivada terá uma variação finita, é necessário resolver modelos específicos para o processo [Sw 72]. Entre aqueles existentes, deve-se diferenciar os que seguem uma abordagem termodinâmica e os que conjecturam sobre a natureza microscópica do processo (usam Mecânica Estatística). Dentre os primeiros, as duas teorias mais importantes são aquelas devidas a Landau e a Tisza.

Landau visualizou transições contínuas como sendo pontos onde um número de elementos de simetria do sistema aparece ou desaparece abruptamente. Isto somente seria possível, se outras condições de simetria fossem satisfeitas, o que não seria necessário para transições de primeira ordem. A partir disso, tratou a energia livre como uma expansão em série de potências das projeções na representação irredutível do grupo de simetria da fase. As transições de segunda ordem envolveriam mudanças nas funções arbitrárias (coeficientes da expansão) correspondentes a uma única representação irredutível do grupo de simetria. No entanto, essa teoria, embora aparentemente genérica, falha na previsão do tipo de singularidades, concordando com o esquema de Ehrenfest.

Tisza [Ti 51], assumindo as idéias básicas de Gibbs, que concebeu o problema de equilíbrio de fase essencialmente como sendo de estabilidade, procurou contornar essas dificuldades a partir de princípios fundamentais da Termodinâmica. Para tanto, generalizou o conceito de ponto crítico existente em fases fluidas, que, embora

estáveis em relação a variações infinitesimais de alguns parâmetros termodinâmicos, apresentam flutuações extremamente altas de determinadas variáveis termodinâmicas. Tisza construiu uma formulação genérica, análoga ao formalismo da Mecânica Hamiltoniana, assumindo que toda a informação termodinâmica sobre um sistema estaria condensada na expressão de sua energia interna (U). Essa energia pode ser expressa em termos de coordenadas generalizadas (ou parâmetros extensivos), forças generalizadas (ou parâmetros intensivos) ou uma mistura das mesmas.

Como extensão desse formalismo introduziu coeficientes de rigidez ("stiffnes") e de compliância ("compliance") generalizados, decorrentes da expansão da energia interna em torno dos valores de equilíbrio. Então, a partir de critérios de estabilidade, definiu pontos críticos como estando associados a termos de segunda ordem da expansão de U definidos semipositivamente (≥ 0). Como decorrência, surgem, associadas aos mesmos, divergências nos coeficientes de compliância, os quais estão associados a grandezas como calores específicos, coeficientes elásticos, permeabilidades elétricas e magnéticas, etc. Embora isto implique em que os pontos críticos sejam situações nas quais o formalismo termodinâmico usual perca sua validade (as flutuações das quantidades estatísticas deixarão de ser pequenas ao redor de suas médias termodinâmicas), pode-se afirmar que os coeficientes de compliância possuem valores anormalmente elevados, quando o sistema aproxima-se de um ponto crítico. Essa é a mesma conclusão que pode ser tirada dos resultados experimentais e, além disso, a teoria abre a possibilidade de alguns coeficientes não serem singulares.

Tisza designou as transições associadas a pontos

críticos como transições do segundo tipo, para diferenciar e englobar transições de segunda ordem, onde as descontinuidades nos coeficientes devem ser finitas.

Em Mecânica Estatística [Hu 63], transições de fase são mais simplesmente caracterizadas como a manifestação de uma determinada singularidade ou descontinuidade na equação de estado. No formalismo geral, o fenômeno é uma consequência "possível" das interações moleculares. Como simplificação, costuma-se assumir em modelos estatísticos formas simples de interações, pois interações quânticas obrigam o uso de simplificações drásticas para realização dos cálculos e os resultados não são encorajadores [Ch 75]. No entanto, a importância da contribuição desses modelos, para a compreensão dos fenômenos envolvidos nesses processos, pode ser exemplificada através do modelo de Ising. Nesse modelo o caráter coletivo das transições do segundo tipo fica explícito, pela introdução do parâmetro de ordem. Além disso, na solução exata de Onsager [Hu 63], uma singularidade no calor específico no ponto de transição aparece como uma consequência natural.

I.3 - Abordagem Cinética

Em vez da abordagem sob o ponto de vista de estabilidade termodinâmica, pode ser realizada uma classificação das transformações de acordo com a maneira pela qual se processam. Termodinamicamente, a cinética do processo será dependente das barreiras de energia, que se opõem ao mesmo, e que irão existir sempre que estados não instáveis estiverem sendo tratados. Sendo necessária uma energia de ativação para vencê-las, a velocidade do processo dependerá do número de átomos que termicamente terão

energia em excesso à de ativação. No entanto, para compreender a natureza dessas possíveis barreiras, deve-se levar em conta os aspectos estruturais envolvidos em uma transformação de fase. Isso decorre do fato de estarem ocorrendo mudanças de arranjo e ligações a nível atômico. Logo, necessariamente, deve-se possuir modelos para os processos atômicos, sempre que se quiser ter uma compreensão do mecanismo das transições.

Nesse sentido podem ser distinguidos dois tipos diferentes de flutuações em um sistema atômico: **localizadas** ou **espraiadas**. As primeiras correspondendo a rearranjos atômicos drásticos dentro de pequenos volumes localizados e as últimas associadas a rearranjos muito pequenos espraiados sobre grandes volumes. A cada um desses tipos de flutuações Christian [Ch 75] associa respectivamente **transformações heterogêneas** ou **homogêneas**, realizando uma primeira grande divisão dos tipos de transição*.

Por transformações heterogêneas entende-se aquelas que, em estágios intermediários, o sistema pode ser dividido em regiões microscopicamente distintas das quais algumas estão transformadas e outras não. Ou seja, existe um processo de **nucleação**, que será estudado adiante. Transformações homogêneas ocorreriam em todas as partes do sistema simultaneamente, sem nucleação.

Geralmente não é possível evitar nucleação em transições de estado sólido, pois o rearranjo dos átomos não pode ser feito

* Guy [Gu 72], seguindo o conceito de fase de Guggenheim, restringe o conceito de homogeneidade. Para ele, não é suficiente que o sistema tenha uma estrutura de monocristal, pois, dependendo do tipo de observação experimental, o mesmo pode ser heterogêneo, em virtude de diferenças no conteúdo químico ou da existência de fases de superfície (interfaces). Isso virtualmente elimina a possibilidade de transformações homogêneas em sólidos.

continuamente através de uma interface difusa. Transformações homogêneas ou quasi-homogêneas, nesse caso, restringem-se a decomposição de soluções supersaturadas, dentro de certos limites de temperatura e composição, e a algumas transições tipo ordem/desordem.

Para transformações heterogêneas, existem tradicionalmente duas classificações. Uma devida a Buerger [Bu 51] e outra, muito comum entre metalurgistas, oriunda de observações experimentais. Christian, a partir de considerações sobre a interface, tem proposto uma classificação alternativa. A seguir, essas três classificações são apresentadas, com uma análise das suas características.

I.3.1 - Classificação de Buerger

Buerger fez uma classificação levando em conta as relações entre as estruturas iniciais e finais e os possíveis mecanismos de transição de fase. Sua classificação original é a seguinte:

- a) Transformações de Coordenação Secundária (Transformações de Rede)
 - a.1) Deslocativas ("displacives")
 - a.2) Reconstitutivas
- b) Transformações de Desordem
 - b.1) Rotacionais
 - b.2) Substitucionais
- c) Transformações de Primeira Coordenação

c.1) Dilatacionais

c.2) Reconstitutivas

d) Transformações do Tipo de Ligação

Na verdade, a grande contribuição dessa classificação é a visualização de duas possibilidades bastante distintas de ocorrência de uma mudança de estrutura em uma transição em sólidos. A primeira associada a movimentos individuais dos componentes do sistema (reconstitutivas) e a outra correspondente a movimentos coletivos (deslocativas ou dilatacionais). Como as reconstitutivas envolveriam uma alta barreira de energia (decorrente da necessidade de uma quebra temporária de ligações e do transporte de matéria) em oposição às coletivas, Buerger caracterizou-as como lentas e as coletivas como rápidas. Contudo, essa parece ser uma extrapolação indevida, uma vez que, para determinar-se comportamentos de taxas de reação, é necessário entrar em considerações sobre as características de nucleação e crescimento.

Atualmente [Mu 81], as transformações de desordem são incluídas no mesmo grupo que as deslocativas, sendo genericamente tratadas como transformações onde a rede regular é levemente deformada ("distorted"), sem uma quebra de ligações. A distinção entre as duas é feita em função dos potenciais de cada célula atômica, sendo as reações de ordenamento associadas a potenciais não harmônicos com barreiras dos poços muito maiores que a energia térmica no ponto de transição. Poços com altura inferior à mesma estariam associados a deslocamentos cooperativos contínuos.

I.3.2 - Classificação Metalúrgica

Esta classificação surgiu de observações empíricas sobre a velocidade de reação e a fração transformada, que podem ter diferentes dependências em relação à temperatura e ao tempo, e sua possível correspondência com os mecanismos atômicos reais de transição. Segundo ela, existiriam dois grupos de transformações heterogêneas:

a) Transformações de Nucleação e Crescimento

Tipicamente englobariam reações onde o crescimento da nova fase estaria associado a movimentos individuais de átomos através da interface, que migraria lentamente. Portanto, a velocidade de reação é bastante dependente da temperatura, ao contrário da fração transformada, que depende da mesma apenas na determinação de qual o estado de equilíbrio. Virtualmente, dando-se tempo suficiente, essa fração aumentará isotermicamente até o estado de mínima energia. No entanto, a algumas temperaturas a velocidade pode ser demasiado lenta para ser detectada em qualquer período de tempo observável, o que permite a obtenção de sistemas termodinamicamente metaestáveis. Nessas reações, governadas principalmente pela agitação térmica, como os átomos movem-se independentemente, as estruturas das duas fases terão alguma relação de orientação apenas quando as energias de deformação forem dominantes em relação às de superfície, ou se as mesmas formarem-se juntamente, como por exemplo em reações eutectóides.

b) Transformações Martensíticas (Não difusivas, Militares ou de Cisalhamento)

Estas reações, em oposição às anteriores, caracterizam-se por movimentos cooperativos de muitos átomos, sendo apenas possíveis em estado sólido. Elas não envolvem processos difusionais e a composição das duas fases é necessariamente a mesma. A cinética e a morfologia são dominadas pela energia de deformação, em virtude das transformações envolverem grandes deslocamentos cisalhantes deformadores da rede [OC 81]. Regiões discretas do sistema transformam-se em uma velocidade aproximada à de propagação do som no material e que é provavelmente independente da temperatura. A fração transformada é virtualmente independente do tempo e característica de uma dada temperatura, desde que outras variáveis, como tamanho de grão, sejam mantidas constantes (casos onde a nucleação é assistida termicamente podem ter características isotérmicas associadas).

Devido a suas características, essa transformação pode ser reversível configuracionalmente, sendo essa reversibilidade associada a uma histerese. Tensões aplicadas podem ter importantes efeitos de acordo com a direção de aplicação, no sentido de inibir ou auxiliar a transformação. Cristais martensíticos geralmente formam-se como placas planas ("flat plates") ou tiras ("bands"), que são orientadas em relação à rede original. O plano da rede em que os mesmos são formados é designado como plano de hábito. Em algumas transformações em monocristal pode ser formado um monocristal martensítico, pela migração de um lado a outro do cristal de uma interface formada ao longo do plano de hábito [Ch 75]. Transformações martensíticas irão ter sempre uma relação definida entre as orientações das duas fases, permitindo encontrar-se todas as variantes cristalograficamente equivalentes.

I.3.3 - Classificação de Christian

A nomenclatura usada na classificação metalúrgica é enganosa, uma vez que a formação de pequenas regiões estáveis da fase produto (nucleação) e o subsequente crescimento desses núcleos eventualmente devem ser tratados como estágios separados em ambas as classes de transformação. Particularmente problemáticos são os casos onde existe um crescimento ativado termicamente, mas que resultam em um tipo de cristalografia e mudança de forma associadas a transformações martensíticas. Mesmo existindo uma correspondência entre os sitios da rede das duas estruturas, pode ser necessária alguma mobilidade atômica sobre distâncias maiores ou iguais à separação entre os vizinhos mais próximos.

Para contornar isso, Christian [Ch 75] centra sua atenção no processo de crescimento, propondo uma classificação das transformações em termos do tipo de interface que surge entre as fases. Para tanto, ele identifica dois possíveis contornos entre fases sólidas: **contornos deslizantes** ("glissile boundaries") e **não deslizantes** ("non-glissile boundaries").

Contornos deslizantes são aqueles que podem deslocar-se facilmente sob a ação de uma tensão motriz adequada, mesmo a baixas temperaturas, e seu movimento não exige ativação térmica. A forma do material altera-se, quando o contorno desloca-se, podendo o movimento ser visualizado como uma forma de deformação plástica.

Contornos não deslizantes podem mover-se apenas passando por estados transitórios de maior energia livre, sendo necessário o auxílio de flutuações térmicas. Sua mobilidade, portanto, será

bastante dependente da temperatura. Christian subdivide esse tipo de contorno em dois subgrupos:

a) Contornos que dividem regiões com mesma composição: nos quais a taxa de crescimento é determinada por processos atômicos na vizinhança imediata da interface, sendo descrito como **crescimento controlado pela interface**.

b) Contornos que dividem regiões de composições diferentes: onde o movimento da interface exige transporte de longo alcance de átomos de várias espécies na direção ou para longe das regiões de crescimento. Logo, é necessário levar-se em conta processos difusionais. Dentro desse tipo podem ser localizados casos distintos:

b.1) **Crescimentos controlados pela interface**: onde o contorno pode mover-se apenas lentamente, mesmo sob a ação de altas forças motrizes. A velocidade será bastante independente da taxa de difusão, por serem as diferenças de energia livre por átomo, entre regiões nos dois lados da fronteira, o potencial motriz para o crescimento.

b.2) **Crescimentos controlados por difusão**: onde o contorno é altamente móvel, quando comparado com a taxa de difusão, sendo seu movimento tão rápido quanto a segregação exigida possa ser executada. É característico de situações onde a diferença de composição é apreciável, sendo a taxa de crescimento uma função da diferença na composição (ou temperatura, se estivermos em um processo controlado por difusão de energia em vez de matéria) entre regiões da fase original próximas à interface e aquelas afastadas da mesma.

b.3) **Crescimentos controlados pela interface e por difusão:** onde a mobilidade da interface é intermediária aos dois casos anteriores, ocorrendo quando forças motrizes comparáveis são necessárias para manter a mobilidade da interface e remover ou fornecer soluto (ou calor). A velocidade de crescimento será dependente tanto do desvio local do equilíbrio na interface, como dos gradientes de composição (ou temperatura) na fase original. Guy [Gu 72] subdivide essa classe em transformações celulares e reações de precipitação. As primeiras seriam aquelas em que o volume inteiro da fase original é reconstruído, tanto cristalograficamente, quanto quimicamente no processo de formação da(s) fase(s) produto. Reações de precipitação corresponderiam a transformações onde apenas uma porção da fase original é reconstruída cristalograficamente e quimicamente para formar a correspondente quantidade da fase produto. A porção remanescente da fase inicial é reconstruída apenas quimicamente.

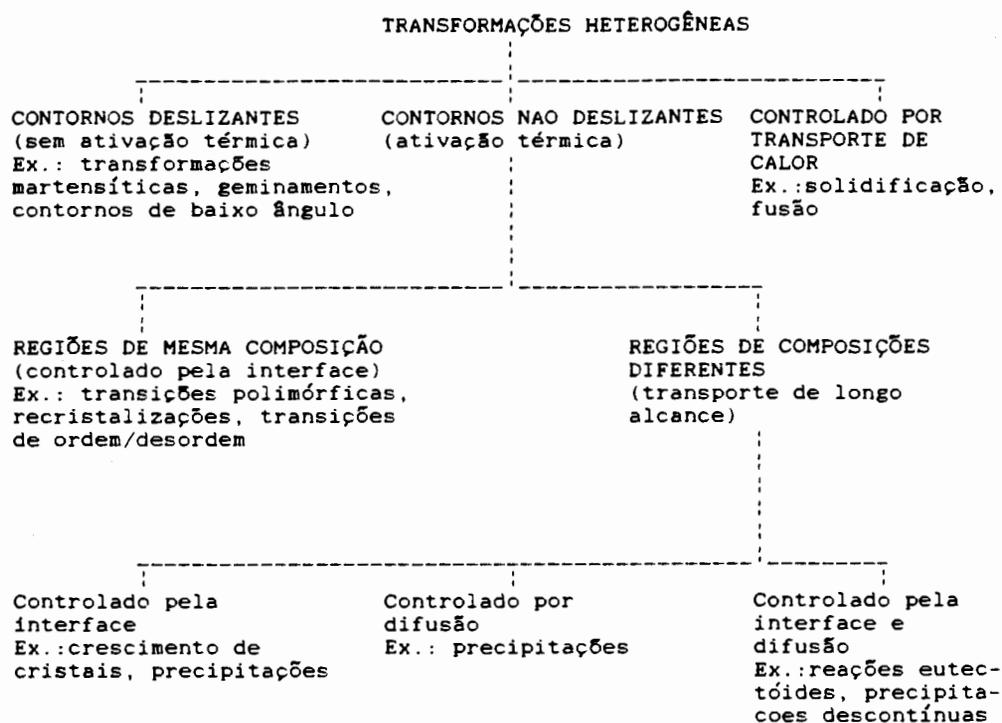


fig. I.2 - Classificação de Christian das Transformações

O esquema apresentado na fig.I.2 resume a classificação de Christian , apresentando exemplos de cada caso. Deve-se estar atento ao fato de que, ao se tentar realizar uma classificação das transformações heterogêneas, a atenção poderia ser focalizada nos diferentes mecanismos de nucleação em vez dos de crescimento, uma vez que a taxa de transformação como um todo será dependente principalmente do mais lento dos dois. A grande dificuldade de tal classificação são os problemas experimentais para a determinação de qual o mecanismo de formação desses núcleos.

Núcleos podem ser originados por flutuações térmicas tanto em reações de nucleação e crescimento como martensíticas, podendo essas flutuações ocorrerem aleatoriamente no volume do sistema (nucleação homogênea) ou em sítios preferenciais, onde impurezas ou defeitos estruturais atuam como catalizadores para a mudança de fase (nucleação heterogênea)*. Por outro lado, alguns defeitos podem ser suficientemente efetivos como nucleadores para determinadas transformações, sem a ajuda de agitação térmica.

Portanto, a cinética das transformações de nucleação e crescimento e martensíticas (diferenciadas que são pelo mecanismo de crescimento) pode tornar-se muito similar, devido a possibilidade de, em cada caso, a nucleação poder ser térmica ou atérmica, sendo os processos de nucleação e crescimento independentes. Além de tudo, a caracterização de uma transformação será bastante dependente do tipo de observação experimental a que a amostra de estudo estiver sendo submetida.

* Não confundir nucleação homogênea e heterogênea, que podem ocorrer em transformações heterogêneas, com a divisão inicial das transformações de fase em transformações homogêneas e heterogêneas.

II - NUCLEAÇÃO EM TRANSFORMAÇÕES DE ESTADO SÓLIDO

A cinética de uma transformação heterogênea será basicamente controlada pelo mais lento dos seus dois períodos (nucleação e crescimento), que normalmente podem ser tratados individualmente. Como na transformação de interesse neste trabalho (do tipo martensítica) o estágio de nucleação é o dominante, é necessário o entendimento dos processos dinâmicos envolvidos em nucleações de fase. Com esse intuito, será abordada agora a teoria clássica de nucleação, sendo a exposição conduzida para a compreensão dos aspectos envolvidos nos processos de nucleação em transformações martensíticas, embora tentando manter a generalidade dos conceitos introduzidos.

Como já salientado, a característica básica de um processo de transformação de fase é o fato deste ter como força motriz a variação de energia livre. Uma fase será convertida em outra, somente se, nas condições termodinâmicas a que está submetido, o sistema apresentar uma energia livre menor na nova fase. No entanto, essa condição necessária deve ser pensada de uma maneira mais global do que a que leva em conta apenas a variação na energia livre característica de cada fase (energia livre química). Isso porque na dinâmica da transformação estarão envolvidos outros processos, que poderão contrabalançar e sobrepor a diminuição energética provocada pela transformação de um dado volume do sistema. A seguir, será analisada mais detalhadamente a natureza de cada um desses termos, preocupando-se particularmente com o caso de nucleações em estado sólido.

II.1 - Processos de Nucleação Homogênea

Inicialmente, serão abordados processos de nucleação que ocorram com igual probabilidade em qualquer parte do sistema. Isso será feito para dar maior clareza à origem de cada parcela da variação de energia associada à transformação e, também, por ser a nucleação heterogênea tratável, com algumas modificações, a partir do tratamento usado para nucleação homogênea.

II.1.1 - Termos Inerentes à Formação de Um Núcleo

Em um processo de transformação de uma pequena região de uma fase (i) a outra (f) mais estável termodinamicamente, existe uma diminuição da energia livre do sistema que será dada por:

$$\Delta G^{(1)} = (V/v^f) (g^f - g^i) \quad (\text{II.1})$$

onde V é o volume transformado, v^f é o volume ocupado por uma molécula na fase f e g^i e g^f são as energias livres por molécula, considerando as fases como volumétricas. A criação de condições termodinâmicas para que $g^f < g^i$ será a motivação para a ocorrência da transformação.

Porém, no processo de formação de uma região da nova fase, ocorrerá a criação de uma zona de transição, na qual as moléculas não terão uma vizinhança regular, característica das moléculas imersas em uma fase volumétrica. Ou seja, essas regiões de interface não terão as características nem da fase origem, nem da fase produto consideradas em volume, sendo por isso convencionalmente associada às mesmas uma energia livre de superfície (σ). Esse termo positivo, representando uma medida do

trabalho necessário para formar essa superfície, será tão mais importante, quanto menores forem as dimensões da partícula da nova fase.

Essa energia é classicamente descrita em analogia com o processo de formação de uma gota líquida, considerando que o núcleo possa ser tratado usando as propriedades da fase volumétrica e que exista uma superfície geométrica definida limitando as duas fases. Essas hipóteses são aproximações grosseiras, ainda mais para os períodos iniciais do processo, onde um número reduzido de moléculas compõem o embrião da nova fase. O valor da energia de superfície será muito dependente da escolha da superfície de separação, o que torna o seu conceito ambíguo, pois a região de transição será difusa. Logo, não se pode querer relacionar diretamente o valor de σ com a energia livre de superfície macroscópica, que é definida para uma face plana (σ_∞).

Além disso, as propriedades dos embriões serão alguma coisa intermediária entre aquelas das duas fases. Essa diferença será tanto mais significativa, quanto mais forem distintas as duas fases envolvidas, situação em que deverá ser levada em conta explicitamente pela inclusão de um termo de correção na variação de G (mesmo para grandes regiões). Casos assim são os de um núcleo líquido (ou sólido) em uma fase gasosa (ou líquida). Em nucleações sólido/sólido esses termos de correção (associados a variações de graus de liberdade) serão muito menos importantes, uma vez que o núcleo estará imerso em uma matriz sólida, muito mais similar a nova fase que um vapor ou líquido.

Outra característica importante de um núcleo de uma fase

sólida cristalina é que o mesmo não terá uma forma esférica, mas adotará uma forma que minimize sua energia de superfície. Isso será determinado pelo comportamento que esta terá com a orientação do cristal, uma vez que ela será dependente de quais planos cristalinos formam a interface. Normalmente os planos de maior empacotamento possuem os valores mais baixos de σ , por terem uma maior eficiência de ligações entre vizinhos [Sw 72].

Então, a variação da energia livre para a formação de um núcleo da nova fase deve ser corrigida para:

$$\Delta G^{(2)} = (V/v^f) (g^f - g^i) + A \cdot \sigma + \Delta G_{cor} \quad (II.2)$$

onde A é a área da superfície do núcleo e ΔG_{cor} é o termo de correção referido a pouco, por estar-se usando para os núcleos as energias de fases volumétricas. Este termo, além de não ser normalmente importante em transformações sólido/sólido, apresenta um valor constante. Isso faz com que, quando o núcleo aumenta, sempre se torne irrelevante, pois as outras parcelas aumentarão com o número de moléculas na nova fase. Por isso, não será mais considerado na seqüência.

Pode-se, alternativamente, expressar $\Delta G^{(2)}$ em termos do número (n) de moléculas do núcleo e do seu fator de forma (F) como:

$$\Delta G^{(2)} = n(g^f - g^i) + F \cdot n^{2/3} \cdot \sigma \quad (II.3)$$

O fato da superfície poder ser poliédrica faz com que devesse ser incluído também um termo em $n^{1/3}$, representando uma energia livre de aresta. Normalmente, no entanto, esse termo é negligenciado, usando-se a expressão acima para valores médios convenientes de F e σ .

É conveniente salientar que, ao contrário de gotas líquidas, onde a forma do embrião só dependerá do valor de n para valores muito pequenos do mesmo, em embriões sólidos é necessária a adequação de cada nova molécula a uma dada posição dependente dos seus vizinhos. A forma da interface irá variar periodicamente com a inclusão de novos átomos e o preenchimento sucessivo de direções e planos cristalinos.

Como pode-se observar de (II.3), se $g^f < g^i$, existe um termo negativo, cujo módulo aumenta linearmente com o número de moléculas convertidas, e um termo positivo, que cresce com $n^{2/3}$. Isso implicará em que o termo positivo (proporcional a σ) seja dominante para valores de n pequenos, mas cada vez menos influente com o aumento do mesmo. Haverá, então, a determinação de um valor máximo ($\Delta G_c^{(2)}$) da variação de energia para a nucleação da nova fase, que corresponderá a um número crítico de moléculas n_c (fig. II.1).

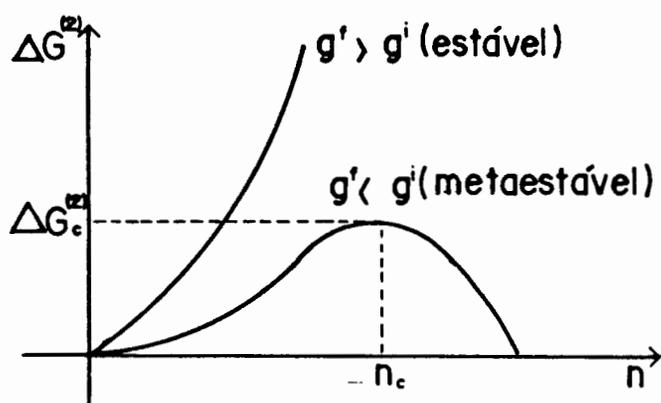


fig. II.1 - Variação de energia para nucleação

O valor da barreira será determinado por:

$$\left(\frac{\partial G^{(2)}}{\partial n} \right)_{n=n_c} = 0 \quad (\text{II.4})$$

que resultará em: .

$$n_c = \left\{ \frac{2F\sigma}{3(g^i - g^f)} \right\}^3 \quad (\text{II.5})$$

$$\Delta G_c^{(2)} = \frac{4\sigma^3 F^3}{27(g^i - g^f)^2} \quad (\text{II.6})$$

Se, em virtude de flutuações localizadas (cap. I), motivadas por ativação térmica, um determinado número de moléculas maior que n_c constituir um núcleo, este tenderá a crescer, pois isso implicará em uma diminuição de ΔG . Núcleos com $n < n_c$ (geralmente chamados embriões) tendem a desaparecer, uma vez que seu aumento implicaria em um aumento de ΔG . Como pode observar-se da fig. II.1, se $g^f > g^i$, qualquer embrião, que por ventura tenha surgido, tenderá a desaparecer.

Nas teorias clássicas de nucleação, assume-se uma distribuição estacionária, nos estágios iniciais de transformação, dos embriões gerados em fases metaestáveis, ou seja, quando a quase totalidade das moléculas está na fase original (i). Além disso, assume-se que um núcleo é formado por uma série favorável de pequenas flutuações em vez de uma grande flutuação. Os embriões irão crescer ou diminuir pela adição ou perda de moléculas individuais decorrentes de colisões e "evaporações". Com isso pode-se obter uma estimativa da taxa de nucleação estacionária (I), definida como sendo o número de núcleos formados por unidade de tempo e de volume da fase não transformada.

Para isso adapta-se a teoria da taxa de reações, desenvolvida para descrição da cinética de reações químicas, resultando uma expressão da forma:

$$I = K \exp(-\Delta G_c / kT) \quad (\text{II.7})$$

onde k é a constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J/K) e T é a temperatura absoluta em Kelvin. O termo pré-exponencial (K) dependerá da distribuição que é assumida e de possíveis correções na variação de energia associada ao processo de nucleação.

A principal correção é a devida à energia de ativação para a migração de moléculas, que poderá estar ligada ao movimento das mesmas através da região de interface (transformações controladas pela interface), ou à energia livre de difusão dos componentes (transformações controladas por difusão). As demais correções são normalmente irrelevantes, pois as variações da taxa em função de mudanças em ΔG_c serão muito rápidas, dominando o comportamento de I .

A magnitude da taxa de nucleação, usando valores típicos dos parâmetros para sólidos, pode ser dada com razoável acuidade por [Ch 70]:

$$I = 10^{36} \exp(-\Delta G_c / kT) \quad \text{m}^{-3} \text{s}^{-1} \quad (\text{II.8})$$

com uma incerteza de duas a quatro potências de 10.

II.1.2 - Efeitos de Energia de Deformação

O processo de nucleação de uma fase sólida em uma matriz sólida é mais complicado de descrever que a nucleação em fluidos. Isso não só pelos processos difusivos, por ventura envolvidos, serem mais lentos, mas, principalmente, pelas deformações que a mudança de volume, associada a transformação de fase, irá provocar. A energia de deformação, que ficará acumulada tanto na matriz como

no embrião, deverá ser levada em conta no balanço energético do processo de nucleação, aumentando a barreira de ativação. Além disso, poderá existir uma componente de curto alcance associada a campos de tensões das deslocações na interface. Isso terá como efeito modificar o valor da energia de superfície.

A contribuição dos termos devidos a energia de deformação ao processo de nucleação dependerá muito do tipo de interface que será desenvolvida entre a matriz e o núcleo. Essas podem ser classificadas em **coerentes**, **incoerentes** e **semicoerentes**.

Uma interface entre duas estruturas será dita **coerente**, se os planos e direções correspondentes das redes forem contínuos através da mesma, apenas mudando de orientação durante a passagem [Ch 70], ou como prefere Johnson [Jo 87], se existir uma rede a qual todas as fases possam ser referidas sem ambigüidade. Olson & Cohen [OC 79] exigem adicionalmente que, para haver uma coerência total na interface, a correspondência da rede deva ser "uniforme", no sentido de que a mesma correspondência (ou deformação da rede) deva ocorrer em cada célula unitária através da interface.

Se não houver qualquer continuidade dos planos e direções cristalinas, mesmo no sentido de uma correspondência local, a interface é chamada **incoerente**. Uma interface **semicoerente** é aquela na qual a uniformidade na correspondência é relaxada, ou seja, embora uma correspondência com continuidade local possa existir em várias posições ao longo da interface, uma correspondência completa única não é mantida. As redes são, então, deformadas elasticamente de uma maneira coerente sobre regiões localizadas da interface, mas existe um desajuste que se acumula e que é corrigido periodicamente por descontinuidades.

Como reflexo dessas possibilidades, para o cálculo de deformações elásticas, uma inclusão coerente terá associada deslocamentos e tensões contínuas através da interface, enquanto uma partícula incoerente poderá deslizar ao longo da interface, deformando-se facilmente. Se houver conservação do número de partículas, uma partícula incoerente irá transmitir apenas forças normais através da interface (comportamento análogo ao de um fluido compressível). Conseqüentemente, a energia de deformação será muito maior para uma precipitação coerente, enquanto sua energia de superfície será menor que a de uma incoerente.

Como decorrência disso, tem-se que nos estágios iniciais de nucleação, onde o termo de superfície é dominante, o processo de nucleação deva ser coerente. Com o aumento do volume do embrião, o termo de deformação se tornará mais importante e poderá fazer com que o mesmo perca a sua correspondência com a matriz para tornar a estrutura mais favorável energeticamente. Essa desvinculação ocorrerá normalmente nos estágios iniciais para transformações de nucleação e crescimento, mas não poderá ocorrer em uma transformação martensítica, na qual deve ser garantida a coerência para viabilizar o mecanismo de crescimento continuado. Disso resulta o papel importantíssimo que a energia de deformação apresenta nesse último tipo de transformação.

O termo de energia de deformação, nos processos onde esta não pode ser desprezada, é adicionado à variação de energia livre usando o fato que será proporcional ao número de moléculas no embrião. Com isso, a expressão para ΔG ficará:

$$\Delta G^{(3)} = n(g^f - g^i) + n \cdot \Delta g_{\text{def}} + F \cdot \sigma \cdot n^{2/3} \quad (\text{II.9})$$

ou, expressando $(g^f - g^i)$ como Δg_{quim} e unindo os termos comuns:

$$\Delta G^{(3)} = n(\Delta g_{\text{quim}} + \Delta g_{\text{def}}) + F \cdot \sigma \cdot n^{2/3} \quad (\text{II.10})$$

onde Δg_{def} , que representa a energia de deformação elástica por molécula, claramente provoca uma diminuição da energia motriz efetiva da reação (Δg_{quim} terá que ser mais negativo para que exista a possibilidade de início da nucleação).

O caminho de nucleação mais favorável irá utilizar a combinação de forma e tamanho que minimizem $\Delta G^{(3)}$, sendo que a forma afetará não só o termo de energia de superfície, mas também o de deformação. O ponto de sela em relação a essas duas variáveis determinará a energia de ativação do processo de nucleação segundo esse caminho.

II.1.2.1 - Nucleação Incoerente

Quando o processo de nucleação é incoerente, se é admitida por simplicidade uma situação de isotropia elástica, a energia de deformação armazenada na matriz, para núcleos do tipo elipsóides de revolução com dois semi-eixos iguais ($a_1 = a_2 = A$; $a_3 = a$), será dada por [Ch 75]:

$$\Delta g'_{\text{def}} = [2\mu_i (v^f - v^i)^2 / (3v^f)]. E(q) \quad (\text{II.11})$$

onde μ_i é o módulo de cisalhamento da matriz, suposta como um contínuo elástico isotrópico, q expressa a razão a/A e $E(q)$ é uma função dependente dos semi-eixos, que dará a variação da energia de deformação em função da forma do núcleo incoerente.

A forma aproximada de $E(q)$ é representada na fig. II.2, com a indicação do tipo de núcleo associado.

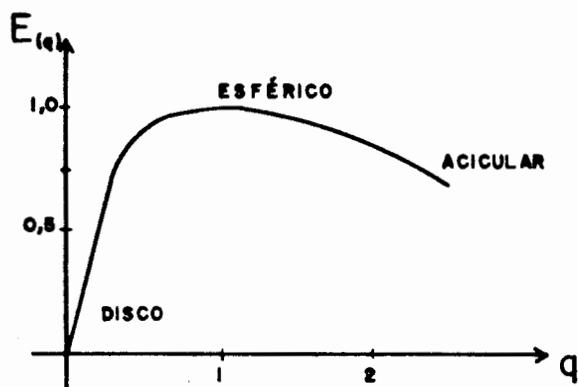


fig. II.2 - Gráfico da função $E(q)$, que representa a variação da energia de deformação com a forma do núcleo

Se a energia necessária para deformação do núcleo for muito maior que a da matriz, a energia de deformação total será dada por II.11 e $E(q)$ dará a sua variação com a forma do núcleo. Nesse caso, ela será minimizada fazendo o mesmo tão fino quanto possível, como pode observar-se da fig. II.2.

Quando leva-se em conta a anisotropia do cristal [Ch 75], a dependência com q da energia de deformação continuará tendo a mesma forma geral. Isso implica que núcleos incoerentes tenderão a possuir a forma de placas achatadas (esferóides oblatos), se a mudança de volume for apreciável.

Em contrapartida à diminuição da energia de deformação, o fato do núcleo assumir a forma de um elipsóide com $q \rightarrow 0$ fará com que a parcela associada à energia de superfície aumente, uma vez que o fator de forma F em (II.10) será dado por:

$$F = (3\pi q v^f / 4)^{1/3} \left\{ 2 + q^2 / (1 - q^2)^{1/2} \ln \left\{ \frac{[1 + (1 - q^2)^{1/2}]}{[1 - (1 - q^2)^{1/2}]} \right\} \right\} \quad (\text{II.12})$$

Como para $q \ll 1$ pode-se usar [Ch 75] a aproximação linear $E(q) \approx (3\pi/4) \cdot q$, fica-se com:

$$\xi_{\text{def}} = (q\pi\mu_1/2) (v^f - v^i)^2 / v^f \quad (\text{II.13})$$

Substituindo essas expressões na de $\Delta G^{(3)}$, pode-se obter o valor crítico (ΔG_c) pelas condições:

$$(\partial \Delta G^{(3)} / \partial n)_q = 0 \quad ; \quad (\partial \Delta G^{(3)} / \partial q)_n = 0 \quad (\text{II.14})$$

com o que pode-se avaliar a taxa de nucleação usando II.8.

II.1.2.2 - Nucleação Coerente:

Da mesma forma que no caso anterior, o método geral para tratamento de nucleação coerente envolve uma aproximação de isotropia elástica do sólido. Para uma inclusão de forma elipsoidal, se as direções principais do tensor deformação (considerada homogênea) forem coincidentes com os eixos dos elipsóides, um tipo de deformação fisicamente atraente será aquele em que os únicos elementos não nulos forem os da diagonal principal. Isso representa uma dilatação ou contração pura, que se caracterizará por uma baixa energia, pois está associada a deslocamentos perpendiculares às faces da placa/núcleo (deslocamentos paralelos às mesmas envolveriam energias mais elevadas). Para essa situação Eshelby [Es 57] obteve:

$$\begin{aligned} \Delta g''_{\text{def}} = [\mu v^f / (1 - \nu)] \{ & e_1^2 + e_2^2 + 2\nu e_1 e_2 - (\pi q / 32) [13(e_1^2 + e_2^2) \\ & + 2(16\nu - 1)e_1 e_2 - 8(1 + 2\nu)(e_1 + e_2)e_3 - 8e_3^2] \} \end{aligned} \quad (\text{II.15})$$

onde ν é o módulo de Poisson e as e_1 são as componentes da diagonal principal do tensor deformação.

A partir de (II.15), dois fatos são importantes de ressaltar:

a) somente para o caso $e_1=e_2=0$, ou seja, quando a mudança de forma da transformação ocorrer por uma dilatação ou contração normal ao plano do disco (plano de hábito em uma deformação de plano invariante), $\Delta g''_{def}$ será nulo para $q \rightarrow 0$. Para muitos casos a energia será muito pouco dependente da forma, ao contrário do caso incoerente;

b) a energia de deformação para um núcleo coerente, quando houver variações apreciáveis de volume ou desajustes no plano da placa, pode ser comparável a Δg_{quim} , que fornece a força motriz para a transformação. Isso fará com que a existência desses núcleos somente seja possível para volumes muito pequenos (estágios iniciais do processo de nucleação).

Para uma nucleação martensítica, um modelo adequado para o núcleo é um esferóide oblato delgado, onde a mudança de forma está associada com um cisalhamento no plano de hábito (normal ao semi-eixo menor a) mais uma variação de comprimento normal e, possivelmente, paralela ao mesmo. No tratamento que está sendo considerado, os termos de cisalhamento não irão interagir com os demais da energia de deformação e, para uma transformação onde as componentes cisalhantes sejam $e_{13}=e_{31}=s/2$ (no plano de hábito), a sua contribuição será:

$$\Delta g_{cis} = (\pi \mu \nu^f / 8) [(2-\nu)/(1-\nu)] q s^2 \quad (II.16)$$

Essa energia tende a zero, quando $q \rightarrow 0$, mas pode ser bastante grande para valores finitos de q , em virtude do grande cisalhamento normalmente presente em transformações martensíticas.

O termo de não cisalhamento, quando está associado a uma deformação de plano invariante, também diminui para valores de q pequenos. Isso sugere que uma transformação com o plano de hábito invariante poderia ser acomodada na matriz com uma energia de deformação bastante baixa, se o núcleo fosse o elipsóide referido acima com q suficientemente pequeno.

A princípio, então, pode-se, agora, obter o valor de q ótimo, para o caminho de nucleação que envolveria a menor barreira de ativação ΔG_c . Para tanto, deve-se usar as condições II.14 para $\Delta G^{(3)}$, substituindo Δg_{def} pela soma de Δg_{cis} e $\Delta g''_{def}$ com $e_1 = e_2 = 0$.

Na verdade, a visualização do caminho de nucleação mais favorável será mais complicada, em virtude dos aspectos cristalográficos envolvidos no processo, que se manifestarão principalmente na energia de superfície. Essa energia contará com uma contribuição que será função do tipo de deslocamentos que se desenvolverão na interface, ou seja, dos campos de tensões de curto alcance associados às mesmas. Pode-se, então, escrever:

$$\sigma = \sigma_{quim} + \sigma_{desl} \quad (II.17)$$

onde σ_{quim} representa a energia de superfície considerada até agora.

Para compreender melhor essa situação, é conveniente usar a abordagem de Olson & Cohen [OC 79 e OC 81], que exigem adicionalmente ao critério de Christian uma correspondência

uniforme, para uma interface ser completamente coerente. No intuito de distinguir a função das deslocações interfaciais, no que diz respeito à coerência, esses autores apelam para a natureza da deformação que as mesmas produzem através da interface. Essas deformações, nesse caso, podem ser de dois tipos:

a) **deformações de rede:** são deformações homogêneas (no sentido de um deslocamento constante por plano da rede), que convertem uma rede cristalina em outra. São o único tipo de deformação que podem ocorrer, se uma partícula transformada e sua interface são completamente coerentes;

b) **deformações invariantes de rede:** são deformações não homogêneas, que provocam uma mudança de forma (e/ou rotação) sem a alteração do tipo de rede.

Essas duas possibilidades de deformações sugerem dois tipos de deslocações associadas à interface, cada uma com propriedades diferentes. Além disso, o fato dos sólidos cristalinos possuírem uma estrutura de rede faz com que as interfaces apresentem deslocações discretas, as quais não são necessariamente uma descontinuidade da rede (detalhe da fig. II.3).

As deslocações associadas a deformações de rede (chamadas **deslocações de transformação ou de coerência**) têm a propriedade especial de preservar a continuidade dos planos e direções cristalinas correspondentes através da interface, mantendo sua coerência. Para compreender isso, será usada a fig. II.3, onde está representada uma interface coerente com as correspondentes deslocações, para uma partícula elipsoidal.

O arranjo de deslocações produzido é representado na

fig. II.3.b, que no seu detalhe ilustra a característica de preservação da continuidade da rede. Para entender essa propriedade, é conveniente deslizar as deslocações (em planos a) de maneira a mudar a forma da partícula para aquela representada na fig. II.3.c. A partir dela pode-se distinguir duas possibilidades de interfaces coerentes:

I) **interface sem deslocações**, que está associada a uma coerência sem tensões acumuladas;

II) **interface com deslocações**, que está associada a uma coerência elasticamente forçada, onde necessariamente as deslocações especiais referidas acima estão presentes.

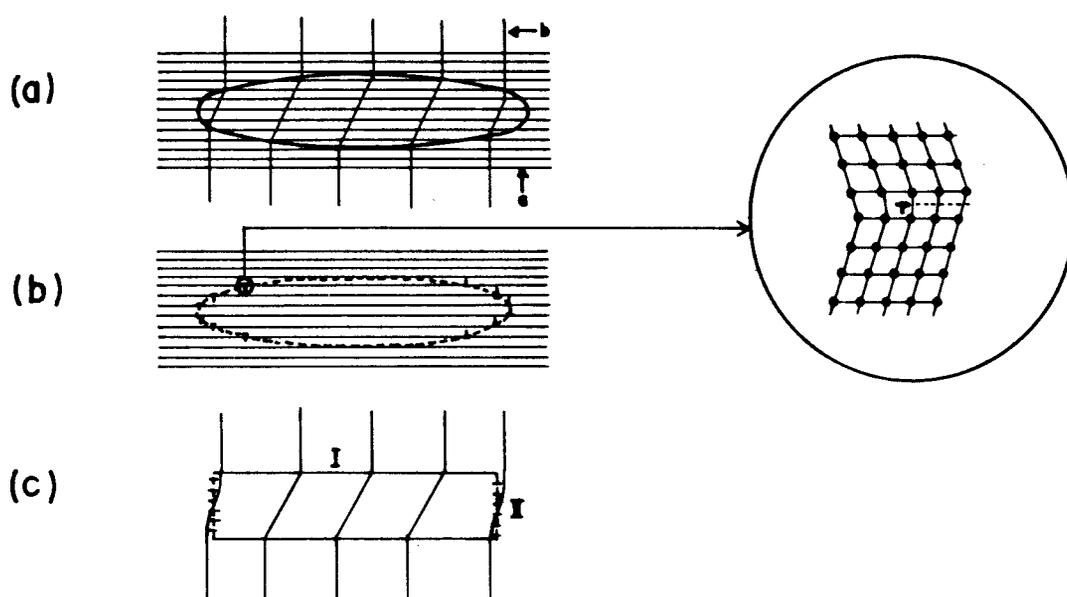


fig. II.3 - Interface de uma partícula cisalhada coerente [OC 81]

Portanto, mesmo em uma interface coerente, existirão deslocações, que irão gerar um campo de tensões de curto alcance, aumentando a energia de superfície, que domina os estágios iniciais da nucleação.

Em contraste às deslocações existentes em deformações de

rede, aquelas associadas à interface de deformações invariantes de rede comportar-se-ão como verdadeiras descontinuidades, rompendo a uniformidade de correspondência da rede e reduzindo o grau de coerência da interface. Por isso, são chamadas de **deslocações de acomodação ou de anticoerência**).

Tendo em mente esses dois tipos de deslocações, pode-se entender que a energia de deformação associada a uma interface coerente pode ser diminuída, se as redes que são deformadas elasticamente, embora mantendo a correspondência sobre regiões localizadas, forem corrigindo periodicamente, por descontinuidades, o desajuste que forem acumulando. Isto dará origem a uma interface **semi-coerente**, que pode ser comparada a um contorno de baixo ângulo (fig. II.4).

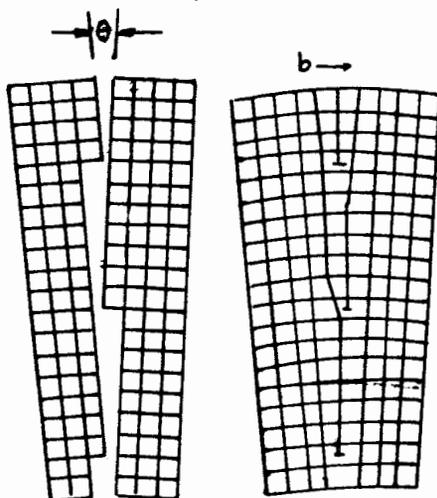


fig. II.4 - Contorno de grão de baixo ângulo

O processo de nucleação semi-coerente irá ocorrer, então, se for favorável energeticamente acomodar parte do desajuste elástico em interfaces coerentes pela introdução de descontinuidades na região superficial, o que diminuirá o termo extra (σ_{desl}) da energia de superfície. O ponto de sela, que

determinará o caminho mais favorável energeticamente para a nucleação, será obtido, como anteriormente, pela substituição em $\Delta G^{(3)}$ de σ (eq. II.17) e a correspondente modificação em Δg_{def} , devida às novas deformações que ocorrerão. Agora, no entanto, deve-se considerar não apenas a dependência com o tamanho e a forma, mas também a minimização com respeito ao grau de coerência, para determinar o núcleo crítico e, como decorrência, ΔG_c . Obviamente um cálculo particular é bastante complicado, uma vez que exige o conhecimento da anisotropia, tanto das propriedades elásticas, como da energia de superfície.

II.2 - Processos de Nucleação Heterogênea

Será considerado, agora, o caso, muito mais provável para um sistema sólido, de ocorrência de nucleação em defeitos através de seu volume. Ou seja, um processo heterogêneo de nucleação.

A formação de núcleos próxima a defeitos será favorecida por dois aspectos:

- a) quando a formação de um embrião envolver a destruição de parte de uma superfície pré-existente, a energia livre desse processo provocará uma redução da energia de superfície efetiva, que é necessária para a nucleação;
- b) quando a nucleação ocorrer em locais onde a matriz possa escoar mais facilmente, do que em regiões onde o cristal é perfeito, ela se processará com uma energia livre crítica muito menor, devido à redução na energia de deformação [Ch 75]. Ou seja, a energia de deformação será compensada pela diminuição da energia de interação

entre a partícula formada e o campo plástico do defeito [CC 83].

Essas implicações, associadas à grande dificuldade de se obter um cristal livre de defeitos, fazem com que a consideração de nucleação heterogênea seja a mais próxima da realidade. Particularmente para nucleações martensíticas, isso é básico, porque acredita-se que ela permita a eliminação das altas barreiras de energia, que impossibilitam um processo de nucleação homogênea.

II.2.1 - Diminuição da Energia de Superfície Efetiva

Para verificar o efeito da destruição de uma superfície pré-existente, considerar-se-á o caso genérico de uma superfície S , com a qual a fase original está inicialmente em contato. Se o embrião formar-se desenvolvendo com a mesma uma interface de área A_s , ocorrerá a seguinte variação de energia livre para formação do mesmo (sem levar-se em conta Δg_{def}):

$$\Delta G^{(4)} = (V/v^f)(g^f - g^i) + A_{if}\sigma_{if} + A_s\sigma_{fs} - A_s\sigma_{is} \quad (II.18)$$

onde σ_{is} , σ_{fs} e σ_{if} são as energias de superfície das diversas interfaces envolvidas e A_{if} é a área da interface embrião/matriz.

Supondo a fase original elasticamente isotrópica e a superfície S plana, o embrião terá a forma hemisférica da fig. II.5.

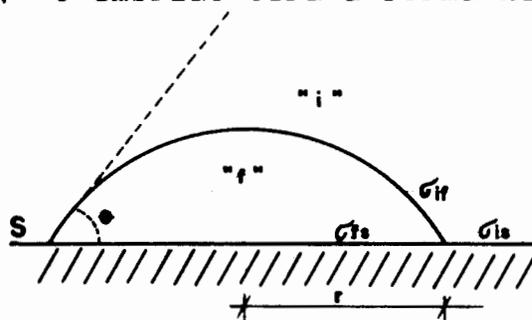


fig. II.5 - Embrião formado em uma superfície plana

Além das condições usuais para determinação do núcleo crítico, deve-se usar, a princípio, a condição de equilíbrio estático para as tensões superficiais:

$$\sigma_{is} = \sigma_{fs} + \sigma_{if} \cos \theta \quad (0 \leq \theta \leq \pi) \quad (\text{II.19})$$

Essa situação se aplica a nucleações em estado sólido que ocorram em contornos de grão, os quais, juntamente com defeitos estruturais, são os sítios de heterogeneidade mais importantes nesses processos. Nessa situação existem apenas dois tipos de interface (i-i e i-f), reduzindo-se a expressão anterior a:

$$\Delta G^{(4)} = (F_f r^3 / v^f) (g^f - g^i) + (F_{if} \sigma_{if} - F_{ii} \sigma_{ii}) r^2 \quad (\text{II.20})$$

com:

$$\Delta G_c^{(4)} = (4/27) (v^f)^2 (F_{if} \sigma_{if} - F_{ii} \sigma_{ii}) / [F_f (g^i - g^f)]^2 \quad (\text{II.21})$$

onde F_f , F_{if} e F_{ii} são os fatores de forma do hemisfério e das superfícies de interface e r é o raio do hemisfério.

Três possibilidades merecem ser consideradas:

a) Nucleação na superfície de separação de dois grãos:

Nesse caso, dentro das condições de isotropia de σ_{if} consideradas aqui, o núcleo terá a forma da fig. II.6.

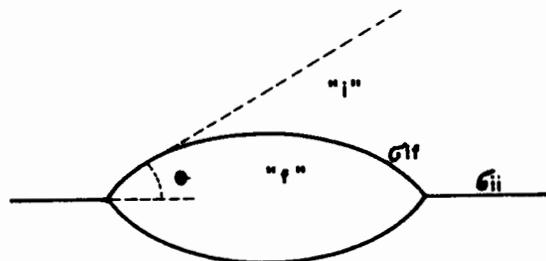


fig. II.6 - Núcleo em superfície de grão

b) Nucleação na aresta comum da junção de três grãos:

Como os três grãos são de uma mesma fase, considera-se, para configuração de equilíbrio, a intersecção de três contornos planares a ângulos de 120° entre si. Dessa forma o embrião terá a forma da fig. II.7.

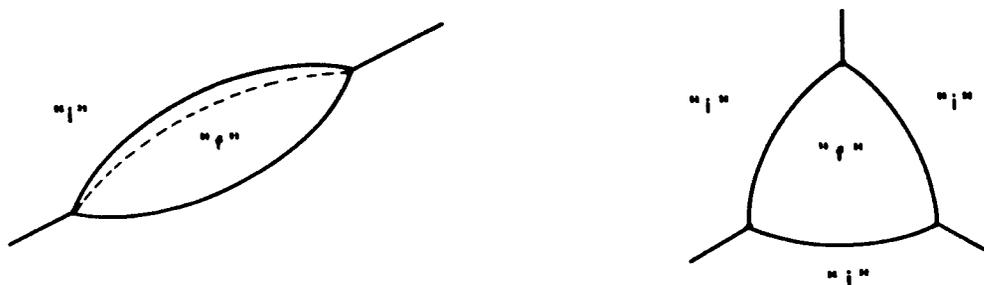


fig. II.7 - Núcleo em aresta comum a três grãos

c) Nucleação no vértice comum da junção de quatro grãos:

Considerando-se que as quatro arestas, formadas cada uma da junção de três grãos, distribuem-se simetricamente a partir do vértice, o embrião formado, limitado por quatro superfícies esféricas, terá a forma tetraedral da fig. II.8.

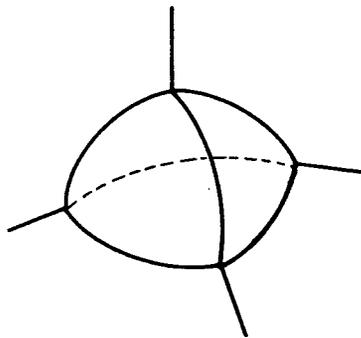


fig. II.8 - Núcleo em vértice comum a quatro grãos

Se for feita uma comparação da redução da energia livre crítica, para os três processos de nucleação em contornos de grão, traçando uma curva de $\Delta G_c^{(4)}/\Delta G_c^{(2)} \times \cos \theta$, onde $\Delta G_c^{(2)}$ é a barreira para nucleação homogênea (eq. II.6), o resultado será o apresentado na fig. II.9 [Ch 75].

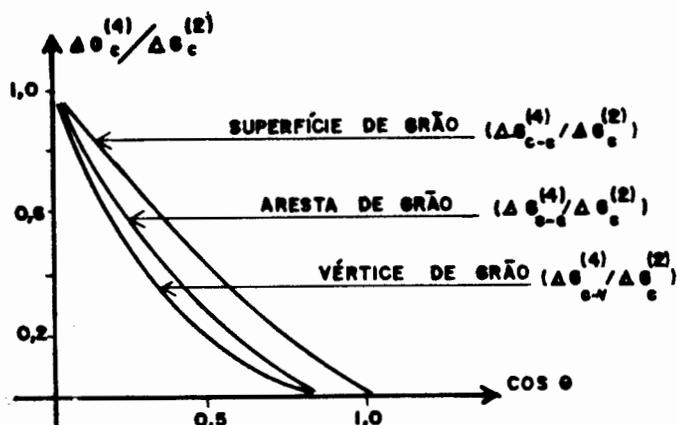


fig. II.9 - Diminuição de ΔG_c para nucleação em grão

Claramente as condições de equilíbrio estático usadas aqui são muito pouco prováveis de ocorrer em um sólido real. Isto porque σ será função da orientação do contorno, o que implica na existência de forças adicionais, que tenderão a colocar o contorno em uma orientação cristalográfica que tenha energia mais baixa. No entanto, a suposição usada é uma boa aproximação para a configuração real média. Com isso, observa-se que as energias envolvidas são tais que $\Delta G_{c-v}^{(4)} < \Delta G_{c-a}^{(4)} < \Delta G_{c-s}^{(4)} < \Delta G_c^{(2)}$, para qualquer valor de θ .

É importante salientar que uma menor barreira de ativação não implica necessariamente em um aumento da taxa de nucleação. Isto porque a densidade dos sítios, que propiciam cada tipo de nucleação, também irá diminuir no mesmo sentido.

Em uma avaliação das regiões onde cada tipo

de nucleação é mais efetiva, Cahn [Ch 75] obteve as seguintes curvas representativas:

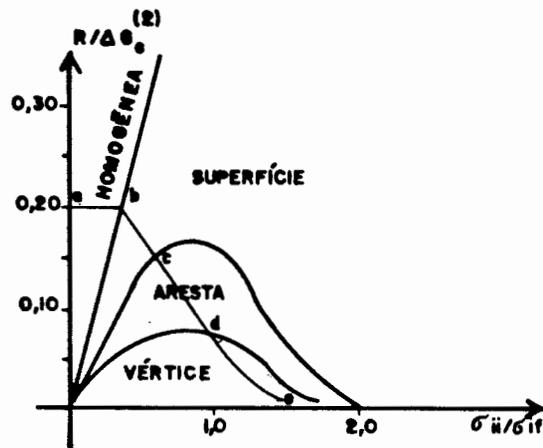


fig. II.10 - Sítios mais efetivos de nucleação (R representa a proporção de cada tipo de defeito)

onde a curva abcde mostra o valor máximo de $\Delta G_c^{(2)}$ e, portanto, o valor mínimo de $(g^i - g^f)$, para o qual obtém-se uma taxa de nucleação homogênea de 10^6 núcleos/m³s (valor representativo do mínimo detectável experimentalmente). Logo, o tipo de nucleação que ocorre, quando $(g^i - g^f)$ torna-se suficientemente grande, depende do valor de σ_{ii}/σ_{if} . A princípio, para valores cada vez maiores de Δg_{quim} , a nucleação ocorrerá inicialmente em vértices, depois em arestas, após em superfícies e finalmente homogênea. Mas, dependendo da relação σ_{ii}/σ_{if} , a taxa de nucleação devida a um determinado sítio pode ser muito pequena para ser observada, até que Δg_{quim} tenha aumentado tanto, que um outro tipo de sítio será mais efetivo na nucleação (devido a uma maior densidade do último no volume do sólido).

II.2.2 - Diminuição da Energia de Deformação

A nucleação heterogênea pode ser também favorecida

energeticamente por um processo associado ao campo de tensões de defeitos estruturais. Se a nucleação ocorrer próxima a um defeito, a energia de deformação associada ao não ajustamento ("misfitting") embrião/matriz pode ser compensada pela diminuição da energia de interação entre o embrião e o campo plástico do defeito, que é dito servir como um embrião de deformação. A diminuição da barreira de nucleação será tão mais efetiva, quanto mais o campo de deformações do defeito for de uma natureza complementar à deformação de não ajustamento do embrião. Esse processo, como decorrência, está ligado principalmente a transformações associadas com grande variação de forma.

Classicamente os defeitos sugeridos como nucleadores potenciais são deslocamentos, o que é confirmado experimentalmente para algumas reações envolvendo precipitação de sólidos. Nesses casos uma mudança de composição precisa ser produzida, sendo as deslocamentos sítios favoráveis para a segregação de átomos do soluto, em virtude da diminuição da energia de deformação (atmosfera de Cottrell).

Cahn [Ch 75] já sugeriu em 1957 uma linha de deslocamentos como um defeito no qual um núcleo, que se formasse ao longo do seu comprimento, diminuiria a energia de deformação elástica produzida pelo mesmo. Como essa energia deve ser considerada para a formação do núcleo nesse sítio, isso implicaria em uma diminuição da barreira de nucleação. Ou seja, o rearranjo atômico, associado ao processo de formação do núcleo, permitiria o alívio de parte da energia elástica da deslocamento, armazenada no volume original do núcleo. Essa energia ganha estaria disponível para auxiliar o processo de nucleação.

Essa abordagem introduziu uma parcela negativa, além de Δg_{quim} , que domina a curva de ΔG para pequenos embriões, criando um ponto de mínimo (fig. II.11) e abrindo a possibilidade de nucleação sem barreira, para valores convenientes das constantes elásticas. Essa, embora as suposições do modelo possam ser incorretas, é uma contribuição importantíssima desse tratamento.

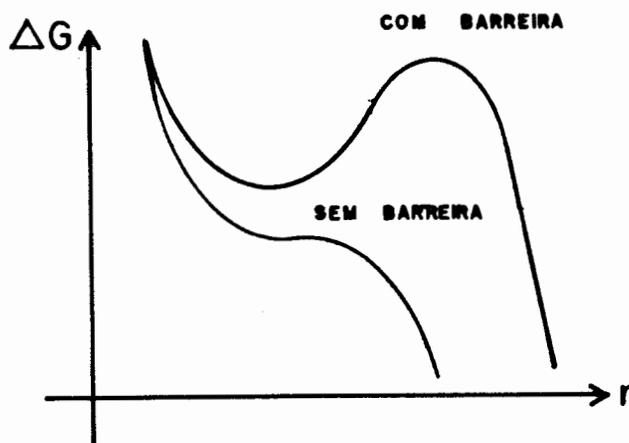


fig. II.11 - ΔG para núcleo em linha de deslocações em função do raio r do núcleo

Numa sofisticação da idéia de Cahn, os modelos clássicos existentes para nucleação martensítica assumem um arranjo especial de deslocações, pré-existent na rede cristalina, como prováveis defeitos nucleadores da nova fase [OC 76 e CC 83]. Nessas teorias, o cancelamento da energia de deformação da transformação, pela energia de interação núcleo/arranjo de deslocações, seria tão efetivo que a decorrente redução da energia livre total corresponderia a uma nucleação sem barreira.

Em um processo desse tipo a variação de energia livre para a formação do núcleo seria dada por:

$$\Delta G^{(5)} = n(\Delta g_{\text{quim}} + \Delta g_{\text{def}}) + F n^{2/3} \sigma + G_{\text{a-e}} + G_{\text{int}} \quad (\text{II.22})$$

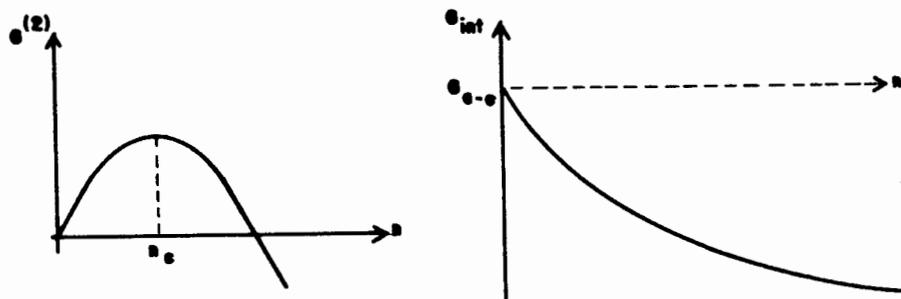
onde G_{a-e} é a auto-energia do defeito potencialmente nucleador, resultante da interação defeito/matriz, e G_{int} é a energia de interação núcleo/defeito nucleador dada por [HR 85]:

$$G_{int} = \int T_{mn}^d e_{mn}^T dV \quad (II.22)$$

sendo T_{mn}^d o campo de tensões associado com o defeito e e_{mn}^T a deformação provocada pela transformação sem qualquer vínculo.

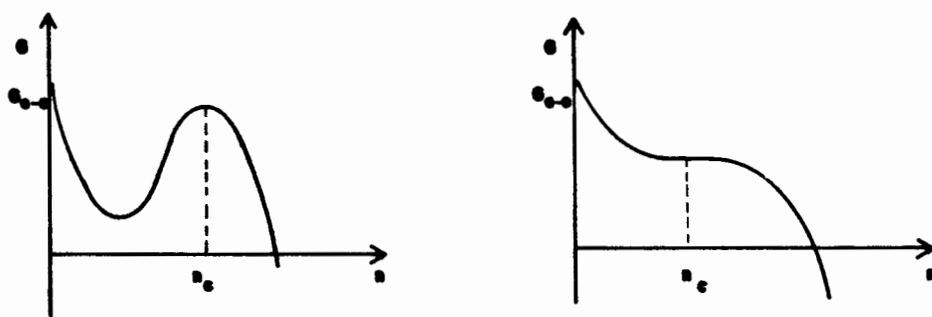
Em geral G_{int} poderá ser sempre negativo, uma vez que núcleos poderão se formar, por exemplo, no lado comprimido ou tracionado de um arranjo de deslocações, dependendo do tipo de mudança de volume associado à transformação.

Pode-se visualizar o efeito da nucleação heterogênea através das curvas das figuras II.12 e II.13.



(a) Nucleação Homogênea

(b) Energia de Interação

fig. II.12 - Componentes homogênea e heterogênea de G 

(a) Diminuição da Barreira

(b) Eliminação da Barreira

fig. II.13 - Efeito na barreira de ativação

Ou seja, de acordo com o tipo de interação, a magnitude e o alcance do campo de tensões do defeito, a curva para nucleação heterogênea poderá apresentar uma diminuição da barreira ou até mesmo a sua supressão. Esse é um aspecto importante, para a compreensão de muitas transformações de fase, como as martensíticas, onde a barreira de energia a ser vencida por um processo de nucleação homogênea tornaria inviável sua ocorrência.

III - NUCLEAÇÃO MARTENSITICA E O CASO DO ZrO_2

III.1 - Características Básicas da Zircônia (ZrO_2)

A zircônia, como outros materiais cerâmicos, apresenta propriedades muito interessantes do ponto de vista tecnológico. Possui um alto ponto de fusão ($2680 \pm 15^\circ C$), alta resistência à degradação química e baixa condutividade térmica. Sua condutividade iônica, através de ions de oxigênio, permite seu uso como sensor de O_2 ou bomba eletroquímica. Além disso, tem propriedades ópticas atraentes, devido ao seu alto índice de refração ($n=2,2$), bem próximo ao do diamante ($n=2,42$) [Su 81, KR 72]. No entanto, a grande particularidade desse material foi o desenvolvimento de tecnologias de fabricação, que permitem seu uso estruturalmente, contornando sua grande fragilidade. Além disso, como será visto a seguir, a zircônia pode ser usada para melhoria das características mecânicas de outras cerâmicas, grande desafio para o uso extensivo desses materiais.

A zircônia, à pressão ambiente, apresenta três fases sólidas estáveis bem caracterizadas, de acordo com a faixa de temperatura: fase monoclinica (até $1170^\circ C$), fase tetragonal (entre $1170^\circ C$ e $2370^\circ C$) e fase cúbica (acima de $2370^\circ C$). A existência dessas fases, além de provocar interesse científico por ser a fase de alta temperatura mais densa, também sempre trouxe transtornos para a aplicação desse material. Isso porque a mudança de volume associada às transformações é súbita (transição de primeira ordem) e significativa (fig. III.1). Associada à anisotropia da expansão térmica (fig. III.1), isto determina uma destruição catastrófica do

material, ao sofrer variações térmicas apreciáveis, o que inviabiliza a produção de peças pelos métodos tradicionais de sinterização de pós cerâmicos.

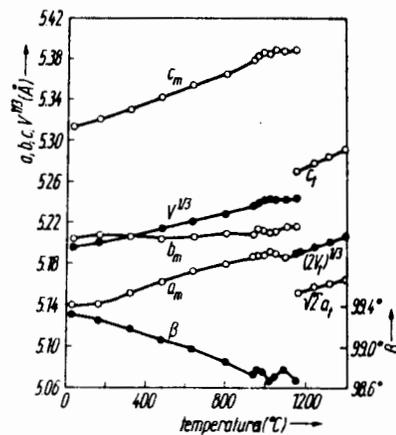


fig. III.1 - Variação dos parâmetros de rede da ZrO₂ [Su 81]

Esse problema só foi contornado com a possibilidade da estabilização da forma cúbica à temperatura ambiente. Nesse processo, pela adição de óxidos metálicos dopantes, essa fase é retida ao ser baixada a temperatura, prevenindo transformações posteriores.

Interessantemente, a existência da transformação monoclinica/tetragonal, que tantos problemas trouxe para aplicações estruturais do material, acabou tornando-se um dos mecanismos mais eficientes para melhoria das propriedades mecânicas de componentes cerâmicos. Essa mudança de papel está associada à descoberta do processo de "transformation toughening" (aumento de tenacidade provocado por transformação). Para ocorrência desse mecanismo é necessária a retenção metaestável de pequenas partículas da fase tetragonal a baixas temperaturas. Para tanto, além do uso de uma quantidade adequada dos óxidos dopantes, de maneira a permitir

apenas uma estabilização parcial, é fundamental o controle do tamanho das partículas precipitadas. Se ele for conveniente (entre 0,1 e 0,3 micra), as partículas tetragonais serão retidas e somente serão transformadas à fase estável com o auxílio de altas tensões cisalhantes, como as produzidas nas regiões próximas a pontas de fraturas, que se propagam no material [AG 81, Ri 84, EC 86].

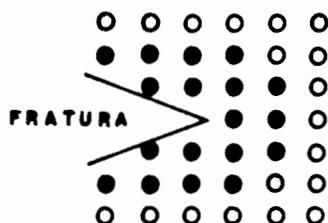


fig. III.2 - Transformação em ponta de fenda

Essas tensões irão liberar a fase aprisionada do vínculo da matriz e irão fornecer uma componente de cisalhamento, que promoverá a transformação [Su 81, La 82, BH 74]. Como essas partículas não irão se retransformar após a passagem da fratura e como a nova fase ocupará um volume maior, ocorrerá um aumento significativo da tenacidade do material. Isso porque, em virtude do não casamento das deformações após a transformação, a energia de deformação mecânica associada, que ficará armazenada nas partículas e, principalmente, na matriz, não estará mais disponível para a propagação da fenda. A matriz onde essas partículas são retidas não precisa ser necessariamente a fase cúbica da ZrO_2 (produção da zircônia parcialmente estabilizada - PSZ), mas também outros compostos cerâmicos como Al_2O_3 .

Logo, é de extrema relevância a compreensão correta dos

mecanismos envolvidos nessa transformação de fase, que tem sido estudada usando várias técnicas, e cujas características principais são as seguintes:

- é uma transformação polimórfica, sem variação de composição;
- é atérmica, ou seja, a quantidade de material transformado é função da temperatura, mas não do tempo em que a mesma é aplicada [BH 72, BH 74];
- é uma transformação tipo cisalhante, não difusiva, com uma velocidade de propagação em monocristais próxima à do som em sólidos [Ba 63, BH 72, BH 74];
- apresenta grande histerese térmica [Wo 63], associada aos diferentes estados de tensões, devidos à compressão ou tracionamento, a que fica submetida a matriz dependendo da direção de transformação [BH 72];
- apresenta um plano de hábito, com a existência de uma relação de orientação definida entre as duas fases [BH 74].

Baseado nesses aspectos, essa transformação tem sido caracterizada como martensítica [BH 74, SMS 74, AG 81].

As transformações martensíticas carregam consigo características específicas, que necessitam ser consideradas na aplicação da termodinâmica [PR 71]. A principal delas é que o equilíbrio envolvido é do tipo metaestável, o que faz com que, por definição, não seja acessível a medidas precisas das quantidades termodinâmicas envolvidas. Como decorrência é necessário o desenvolvimento de modelos específicos para cada sistema (com necessidade de validação experimental), usando-se-os para obtenção das energias livres das fases individuais. Felizmente essas

transformações não são acompanhadas de mudanças de composição, o que facilita a modelagem. A grande dificuldade será a descoberta das componentes da força motriz e o modo pelo qual os obstáculos à nucleação e propagação da fase martensítica são superados. Nesse sentido serão analisadas agora algumas particularidades do sistema em estudo (ZrO_2), que permitirão uma melhor compreensão dos modelos criados para explicação do processo de nucleação no mesmo.

A fase monoclinica, estável nas condições ambientes, pertence ao grupo espacial $P2_1/c$ [Ba 63, Su 81, Ga 70]. Ela é descrita como uma estrutura tipo fluorita (fig. III.3) distorcida, na qual o átomo de Zr apresenta um número de coordenação sete (figs. III.4 e III.5), com as distâncias Zr-O variando de 2,05 a 2,28 Å [Su 81]. Os átomos de oxigênio se colocam numa estrutura de camadas, apresentando alternadamente coordenação 4 (O_{II}) ou 3 (O_I).

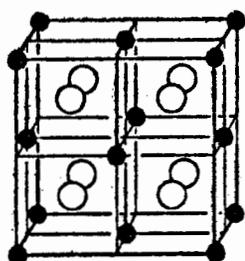


fig. III.3 - Estrutura da fluorita (CaF_2)

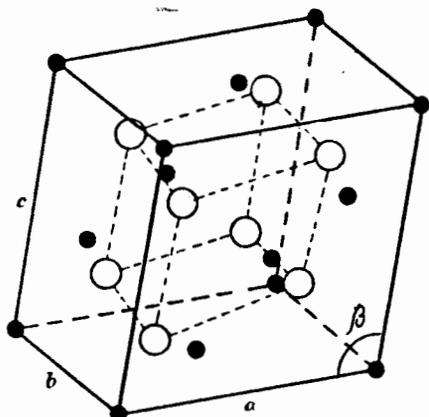


fig. III.4 - Estrutura da ZrO_2 monoclinica [Ba 63, SHS 74]

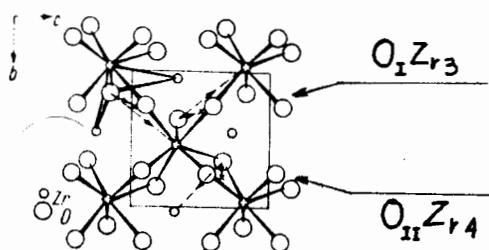


fig. III.5 - Coordenação dos constituintes [SHS 74]

A estabilidade dessa fase chama a atenção, porque compostos do tipo AX_2 , com uma razão entre o raio do cátion e do ânion entre 0,414 e 0,732 (no ZrO_2 essa razão é $\approx 0,57$), assim como todos os dióxidos de metais de transição, apresentam uma estrutura do tipo rutila. As únicas exceções são ZrO_2 e HfO_2 [Su 81, Ho 82, Ga 70]. Além disso, a coordenação 7 é incoerente com o posicionamento do Zr na tabela periódica, de acordo com o qual, por ter uma valência +4, deveria ter coordenação 8 em ZrO_2 . Isso, segundo S.M. Ho [Ho 82], está associado ao fato do ion Zr^{+4} ter um raio relativamente pequeno (0,79 Å) conjugado a uma alta carga (grande afinidade eletrônica). Como resultado a ligação Zr-O não seria simplesmente iônica, mas teria um caráter covalente relativamente grande, que geralmente é mais orientado orbitalmente.

A estrutura cristalina da fase tetragonal, pertencente ao grupo espacial $P4_2/nmc$ [Su 74, Ga 70], também é a da fluorita, só que com um grau de distorção menor (fig. III.5). Os átomos de Zr apresentam coordenação 8 (fig. III.7) com dois tipos de distância Zr-O : 2,455 Å e 2,065 Å.

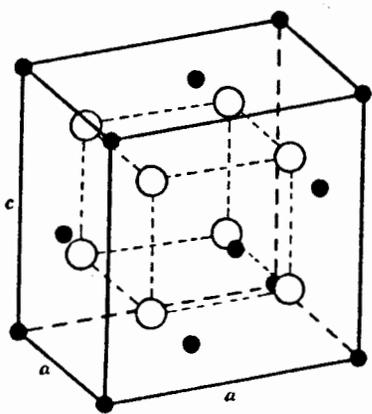


fig. III.6 - Estrutura da ZrO_2 tetragonal [Ba 63, SHS 74]

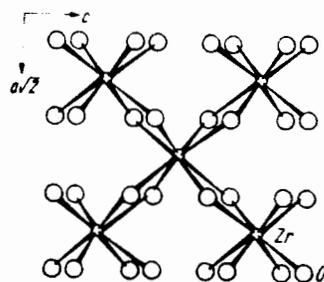


fig. III.7 - Projeção em (110) de grupos ZrO_8 [SMS 74]

A transformação de uma estrutura para outra está, então, associada à mudança de coordenação dos átomos de Zr. Isso ocorrerá, principalmente, por deslocamentos menores que uma distância atômica de átomos do tipo O_I , que necessitam atingir uma coordenação tetraédrica, e ajustes menores dos outros tipos de átomos [fig. III.5]

A fase cúbica da zircônia, como esperável da análise da monoclinica e da tetragonal, apresenta uma estrutura tipo fluorita, com uma constante de rede $a=5,272 \text{ \AA}$ [SMS 74, Ga 70].

Além das fases de alta temperatura, a zircônia também apresenta outras fases a pressões elevadas, como recentemente revisto por Block et al [BJP 85], que obtiveram o diagrama P-T da fig. III.8.

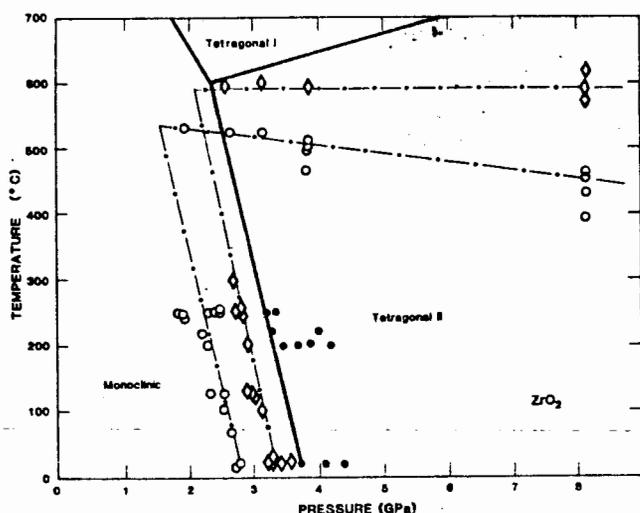


fig. III.8 - Diagrama P-T da ZrO_2 [BJP 85]

Foram identificadas por Block et al duas fases distintas em altas pressões, parecendo com seu trabalho terem contornado as divergências existentes sobre serem ou não as estruturas de alta pressão as mesmas de alta temperatura. Assim como Arashi & Ishigame

[AI 82], eles encontraram uma fase diferente acima de ~4 GPa à temperatura ambiente, a qual designaram tetragonal II ($a=0,5009 \pm 0,005$ nm; $c=0,5237 \pm 0,006$ nm). Essa fase, provavelmente, como identificada em [AI 82], é uma forma ortorrômbica com estrutura de fluorita distorcida, sendo a não distinção motivada por problemas de resolução nas medidas, em virtude da similaridade entre dois parâmetros de rede [Jo 87a].

Acima de 16,6 GPa, Block et al identificaram no material em pó o aparecimento de uma nova fase ortorrômbica com estrutura do tipo cotunita (PbCl_2 - grupo espacial P_{mnb}), tendo as seguintes constantes de rede: $a = 0,329 \pm 0,002$ nm; $b = 0,562 \pm 0,002$ nm; $c=0,634 \pm 0,004$ nm.

Essa transição, que completou-se apenas em torno de 22 GPa, explica os resultados de Liu [Li 80], que não refere nenhuma fase nova de alta pressão com estrutura fluorita, mas apenas uma fase ortorrômbica com estrutura de cotunita (obtida por "quenching" a partir de 20 GPa e 1000°C).

As características da transformação monoclinica/ortorrômbica são também as de uma transformação martensítica [BJP 85]: muito rápida em monocristais, importante contribuição de cisalhamento, atérmica e com histerese associada à força motriz (no caso a variação da pressão hidrostática).

Essa analogia com a transformação monoclinica/tetragonal, permite o seu estudo à luz das abordagens teóricas desenvolvidas para compreensão da mesma. Adicionalmente, como a força motriz para sua realização é a pressão, ela traz a vantagem de na sua análise não ter necessariamente agregada os grandes efeitos cinéticos associados aos valores de temperatura daquela

transição. Isso, se existe interesse nesse aspecto, fará com que a investigação com pressão seja um procedimento experimental mais depurado, liberando a temperatura como mais um parâmetro possível de variação.

III.2 - Principais modelos para nucleação martensítica em ZrO_2

Devido à importância já referida, muito esforço tem sido feito para uma modelagem teórica da transformação na zircônia, tentando explicar as características da retenção metaestável da fase tetragonal, a qual é muito dependente do tamanho da partícula. A maioria desses trabalhos restringem-se a uma análise comparativa das prováveis parcelas da energia livre em cada fase [Ga 65, EBD+ 81], ou a uma abordagem usando a teoria fenomenológica da cristalografia da transformação martensítica [KB 86, BH 74].

No entanto, como salientado por Chen & Chiao [CC 83] e Heuer & Rühle [HR 85], o uso de considerações puramente energéticas não é suficiente para o entendimento do processo. Esse fato já é conhecido da aplicação desse tipo de teoria em outras transformações martensíticas, para as quais revelou-se inadequada a obtenção dos mecanismos reais de transição. Isso ocorre porque, normalmente, a cinética do processo será fundamentalmente controlada pelo período de nucleação, que não é bem compreendido nem em transformações martensíticas clássicas como, por exemplo, em ligas de ferro.

Nesse sentido, existem trabalhos que concluem que a transformação na zircônia é controlada por nucleação [CC 83, CC85, JPB 87], sendo o vínculo exercido pela fase original no núcleo

dominante em relação ao de uma outra matriz eventual. Embora já existam modelos, que procuram correlacionar o efeito da nucleação com o de "transformation toughening" [EV 86, La 86], muita controvérsia existe sobre os estágios iniciais que levam à formação dos embriões martensíticos.

A principal dificuldade decorre da impossibilidade de formação de um núcleo do tamanho crítico, para as condições necessárias à transformação, através de nucleação homogênea. Isso está associado às elevadas energias de deformação e de superfície associadas, em virtude da coerência necessária para o processo de crescimento contínuo. Particularmente para a nucleação homogênea em ZrO_2 a barreira calculada é de $\Delta G_c / (kT) \approx 3 \times 10^5$ [HR 85].

Uma das primeiras abordagens para tentar explicar o processo de nucleação em ZrO_2 é a devida a Andersson & Gupta [AG 81]. Esses autores fizeram a suposição básica de que a transformação ocorreria pelo crescimento de embriões pré-existentes, os quais poderiam ter sido congelados de temperaturas onde a ativação térmica fosse mais provável, ou estarem associados a defeitos estruturais. Sem se preocuparem com a natureza dos mesmos, Andersson & Gupta consideraram uma variação de energia do tipo $\Delta G^{(3)}$ (eq. II.10) para o seu crescimento. O tamanho crítico obtido foi de aproximadamente $3,5 \times 10^7$ células unitárias. Esse valor, embora razoável, não se confirma em observações experimentais via microscopia eletrônica de transmissão (TEM) [PH 77, PH 79, HCK+ 82], onde não foi detectado nenhum defeito com esse tamanho, que poderia atuar como embrião da nova fase.

Em vista disso, tem-se proposto, numa tentativa de

análise mais global da cinética das transformações martensíticas, uma nucleação a partir de centros de nucleação heterogênea [HCK+ 82, HR 85, CC 83, CC 85, CCT 85]. O estágio atual da abordagem teórica desses processos pode ser muito bem ilustrado pela seguinte citação de Olson & Cohen [OC 81]:

"Two theoretical approaches have been applied to the heterogeneous nucleation of martensitic transformations. One can be regarded as nucleation on common defects by improbable physics; the other amounts to nucleation on improbable defects by common physics."

A seguir serão expostas as características básicas de cada modelo no contexto do estudo em ZrO_2 , principalmente no que se refere à visualização que cada um faz da cinética da formação dos embriões.

III.2.1 - Modelo de Nucleação Clássica

Esse modelo, adaptado para o caso da zircônia por Chen & Chiao [CC 83, CC 85], é basicamente uma extensão do modelo de nucleação clássica desenvolvido por Olson & Cohen para nucleação martensítica em ligas metálicas [OC 76, OC 81]. Ele visualiza o caso como de uma nucleação heterogênea (seção II.2.2) em arranjos de deslocamentos convenientes, no qual a interação defeito/núcleo é tal que provocaria uma nucleação sem barreira (fig. II.13).

O modelo desenvolvido por Olson & Cohen baseia-se nos seguintes postulados básicos:

a) o processo de nucleação pode ser tratado como uma seqüência de passos, que levam a partícula de um máximo a um mínimo de coerência;

b) o primeiro passo da nucleação consiste de um processo de falha de empilhamento nos planos de maior empacotamento da fase origem, derivado de um defeito existente;

c) os passos subseqüentes no processo de nucleação ocorrem de maneira a não girar o plano de falha de empilhamento.

Um fato importante de ser salientado, e que consiste em uma diferença básica em relação ao modelo que será visto na próxima seção, é a visualização da cinética da nucleação. Nessa abordagem, o crescimento do embrião é visto como sendo motivado pelo movimento de separação de deslocações parciais, dissociadas daquelas que limitavam o defeito original. Para que isso ocorra, a variação de energia devida à formação da falha de empilhamento (considerada como embrião da fase produto) deve ser negativa e superior em módulo a energia necessária para mover as deslocações.

A energia da falha será dada por:

$$E = \rho n (\Delta g_{\text{quim}} + \Delta g_{\text{def}}) + 2\sigma(n) \quad (\text{III.1})$$

onde Δg_{def} é a variação da energia de deformação pela dissociação de deslocações longas em outras menores (será aproximadamente proporcional ao módulo quadrado do vetor de Burger), σ é a energia de superfície associada às duas interfaces de um núcleo tipo placa, n é a espessura do plano em termos de número de planos atômicos e ρ é a densidade de átomos no plano de falha.

Existem, portanto, duas possibilidades:

a) Se a interação das deslocações parciais, que limitam a falha é repulsiva, a separação de equilíbrio das mesmas tornar-se-á infinita para $E=0$. Essa será a condição de nucleação sem barreira.

b) Se é necessária uma tensão de cisalhamento T_0 para mover as deslocações, a condição crítica para que um defeito se torne instável em relação à formação de um embrião tipo falha (limitado por um arranjo de d deslocações de vetor de Burger b) será: $E = -dbT_0$

Além do papel preponderante que o movimento de deslocações tem nesse modelo para o surgimento e crescimento inicial de embriões no plano de falha, esse aspecto será também fundamental na fase de aumento da espessura do núcleo (crescimento normal ao plano de falha). Olson & Cohen ressaltam a maior dificuldade energética, que existiria para nuclear deslocações interfaciais que provocassem o engrossamento. Essas deslocações, que devem realizar a maior parte da mudança de forma translacional, devem possuir campos de deformações de longo alcance.

Como alternativa, esses autores sugerem um mecanismo tipo "pólo" para provocar um aumento contínuo do comprimento das deslocações originais. Esse mecanismo baseia-se no fato de que, havendo a possibilidade do embrião extender-se a grandes distâncias no plano de falha, existirá uma grande probabilidade de que o mesmo intercepte deslocações inclinadas em relação a esse plano. Se essas deslocações forem suficientemente fixas e tiverem uma componente helicoidal ("screw") normal ao plano e com magnitude do espaçamento interplanar, elas poderão atuar como pólos para o espiralamento das deslocações transformacionais em planos consecutivos. Esse processo atérmico permitiria o crescimento do embrião em três dimensões, fornecendo-lhe a flexibilidade de adotar uma forma de energia de deformação mínima.

Para propor o defeito nucleador mais provável na

zircônia, Chen & Chiao [CC 83] partem da análise das deformações que deve sofrer a célula unitária de uma fase para converter-se na outra. A partir daí constroem um arranjo de deslocações que satisfaça os critérios de nucleação sem barreira.

No caso da transformação tetragonal/monoclinica (figs. III.6 e III.4), esses autores obtêm as seguintes componentes não nulas do tensor de deformação, referindo-se à rede tetragonal para $T=950^{\circ}\text{C}$ (ver fig. III.1):

$$\begin{aligned} e_{11}^T &= (a_m/a_t) \cos(\beta-90^{\circ}) - 1 = 0,00412 \\ e_{22}^T &= (b_m/b_t) - 1 = 0,01276 \\ e_{33}^T &= (c_m/c_t) - 1 = 0,02169 \\ e_{13}^T &= e_{31}^T = 0,5 \operatorname{tg}\beta = 0,07723 \end{aligned} \quad (\text{III.2})$$

Ou seja, a maior contribuição é das componentes não dilatacionais, daonde fica explícita a importância do aspecto cisalhante associado à transformação. Isso como resultado determinará uma alta energia de deformação a ser vencida para realizar-se a transformação.

Para contrabalançá-la, Chen & Chiao analisam um defeito ótimo para dar partida ao processo de nucleação, que leva em conta principalmente as duas maiores deformações (e_{13}^T e e_{33}^T), compensando-as completamente. Esse defeito é a pilha de deslocações orientada convenientemente representada na fig. III.9. A altura estimada, para uma $\Delta G_{\text{quim}} = -835,1 \text{ J/mol}$, é de 4 deslocações.

A partir dessa análise, esses autores explicam a dependência da retenção metaestável com o tamanho da partícula, pela variação com o volume da probabilidade de existência de defeitos potencialmente nucleadores (constituído de um empilhamento

mínimo dessas deslocações convenientes).

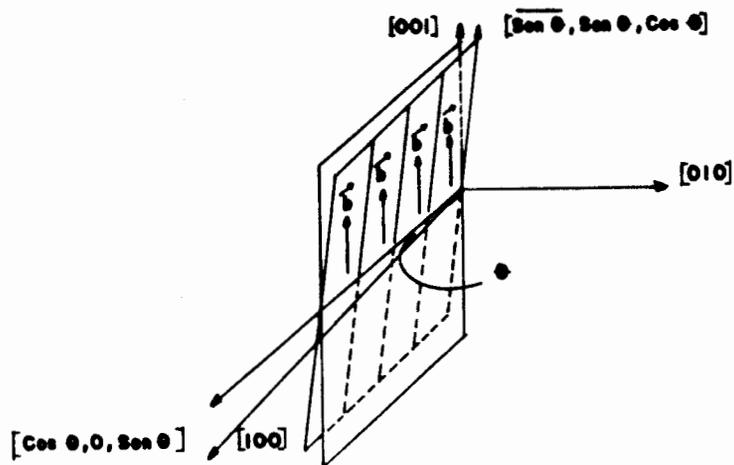


fig. III.9 - Defeito nucleador em ZrO_2 segundo Chen & Chiao [CC 83]

III.2.2 - Modelo de Nucleação Não Clássico

Contrariamente a Chen & Chiao, Heuer & Rühle [HR 85] propõem um modelo de nucleação não clássico para a transformação martensítica em ZrO_2 . Pela designação não clássico entende-se um processo de formação de embriões no qual não é necessário que o mesmo possua, em qualquer período, a estrutura final da fase produto. Isso pode ser melhor entendido, se tomar-se um parâmetro de ordem estrutural genérico (p), assumido como uma quantidade que é unitária para a fase produto, mas que é nula na fase original. Dessa forma, os possíveis processos de nucleação podem ser representados conforme a fig. III.10, onde n é o número de moléculas do embrião.

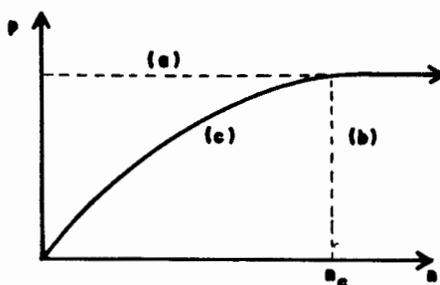


fig. III.10 - Caminhos possíveis para nucleação

Nessa figura, o caminho (a) representa a nucleação clássica, na qual o embrião, desde a sua formação, já apresenta a estrutura da fase produto. Os caminhos (b) e (c) representam possibilidades de nucleação não clássicas, onde transições contínuas entre uma estrutura e outra são possíveis. Isso fará com que a interface entre as mesmas se torne mais difusa, com o correspondente abaixamento de σ .

Para viabilizar esse processo na zircônia, Heuer & Rühle propõem um modelo para nucleação baseado em instabilidades mecânicas localizadas, possivelmente geradas em regiões próximas a defeitos da rede. Esse modelo, que foi desenvolvido por Guénin & Gobin [GG 82] para ligas metálicas, baseia-se em uma proposta original de Clapp [Cl 73]. Esse autor procura explicar os processos iniciais de nucleação de uma fase martensítica em termos dos possíveis estados configuracionais no espaço de fase, vizinhos ao que se encontra o cristal em cada estágio de formação do núcleo crítico. Para tanto, ele faz as seguintes propostas:

- a) a partida da transformação martensítica é determinada por uma instabilidade elástica, induzida por deformações em regiões especiais da rede original;
- b) a inclusão de termos não harmônicos na energia livre elástica irá reduzir consideravelmente a barreira de nucleação;
- c) as vibrações de rede (fônons), nessas regiões instáveis elasticamente, desempenharão um papel importante no processo de nucleação.

Para determinar o critério de instabilidade, Clapp incluiu termos não harmônicos na energia de deformação. A partir

dai, define, no espaço hexadimensional das deformações (e_I), uma superfície de instabilidade determinada pelos pontos para os quais:

$$\partial G_{\text{def}} / \partial e_I = \partial^2 G_{\text{def}} / \partial e_I^2 = 0 \quad (\text{III.3})$$

a qual chama de spinodal de deformação, para salientar sua analogia ao ponto de inflexão da energia livre química no processo de decomposição spinodal (fig. III.11).

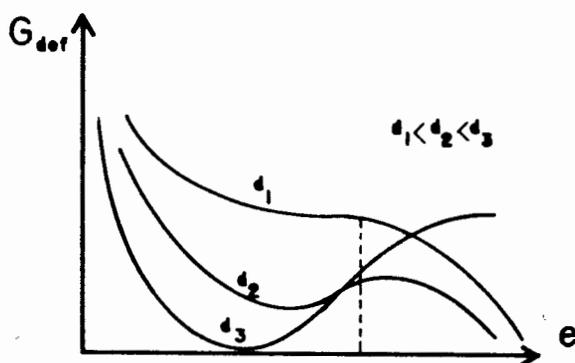


fig. III.11 - Spinodal de deformação (os d_i indicam a distância ao centro de deformação)

Essa instabilidade está associada a campos de deformações tais, que existam valores de e_I para os quais se anulem os coeficientes de segunda ordem da expansão de G_{def} (feita em termos das deformações lagrangianas associadas).

Uma vez que essas deformações podem ser relacionadas àquelas produzidas por um ou mais fônons de grande comprimento de onda, surgirá uma instabilidade dinâmica da rede. Ou seja, a frequência do grupo de fônons associado ao spinodal de deformação irá a zero. Como fisicamente a frequência de um determinado modo é a medida da força restauradora para um dado deslocamento, esse último tornar-se-á livre para incorporar-se à estrutura estática

[BG 77]. Diz-se que a deformação induziu um modo de fónon macio.

A partir disso, Clapp sugere que defeitos em um cristal real poderiam criar, nas suas proximidades, campos de deformações próximos ao spinodal de deformação. Particularmente nesse caso, como o amaciamento é restrito a regiões próximas aos defeitos, que atuariam como centros nucleadores, ocorrerão centros localizados de modos macios, conhecidos pela abreviatura LSM (localized soft mode). O volume atômico envolvido e a possibilidade de chegar à condição instável será dependente do tipo de defeito, os quais Clapp classificou na seguinte ordem de potência:

- i) planos de hábito particulares nas superfícies livres e contornos de grão incoerentes;
- ii) contornos de grão de alto ângulo;
- iii) deslocações, defeitos pontuais, falhas de empilhamento, contornos de baixo ângulo e de geminamento.

A menor potência das deslocações e defeitos pontuais está ligada ao fato dos campos de deformações associados serem bastante não homogêneos e limitados em extensão. Falhas de empilhamento e contornos possuem campos de pequena magnitude [Cl 73].

Um aspecto importante é que um número muito grande de defeitos menos potentes pode mais que compensar a sua "fraqueza" individual. Deve-se salientar, também, que o processo de formação do embrião nesse modelo não está relacionado a qualquer movimento de deslocações. Ele está ligado a vibrações anômalas da rede, que terão uma amplitude e um período de vibração muito maiores do que aquelas em regiões perfeitas. O núcleo crítico, que terá seu

tamanho reduzido pelo menor valor da energia de superfície, devido à interface difusa, será formado quando a zona instável envolver um número de moléculas maior que n_c .

Uma representação esquemática desse tipo de nucleação, comparando-o com a visão clássica é mostrada na fig. III.12.

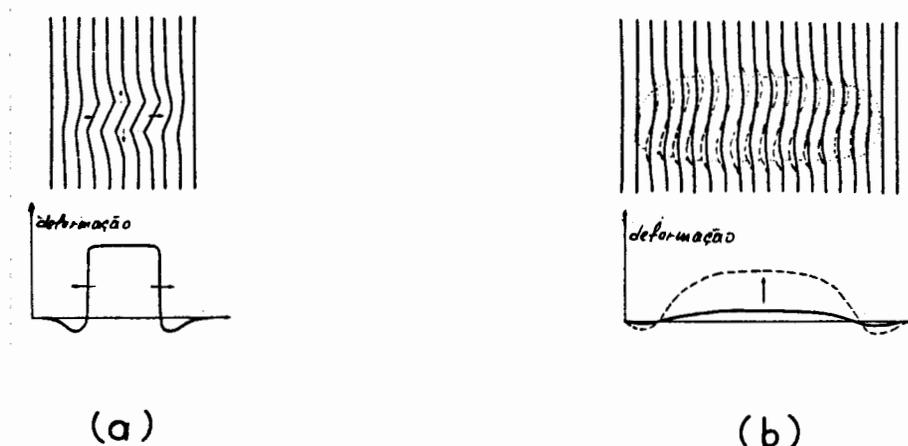


fig. III.12 - Processos de nucleação clássico (a) e não clássico (b)

A dependência, com o tamanho das partículas, da retenção de fases metaestáveis, surge nessa análise como uma consequência da dificuldade de ser obtido um volume deformado crítico, em uma partícula muito pequena.

IV - A TÉCNICA DA CÂMARA DE DIAMANTES E O EQUIPAMENTO UTILIZADO

IV.1 - A Câmara de diamantes e a pesquisa em altas pressões

Nesse trabalho foi realizado um estudo em transformações de fase em ZrO_2 , que tinham a pressão como força motriz. Para geração dessa pressão, utilizou-se a técnica da câmara de bigornas de diamante ("diamond anvil cell - DAC").

Essa técnica começou a ser desenvolvida no final da década de 50 no National Bureau of Standards (NBS) e na University of Chicago. No entanto, somente nos meados dos anos 70, graças principalmente ao trabalho do grupo do NBS, evoluiu rapidamente para tornar-se a mais importante ferramenta para geração e estudo em altas pressões. Essa importância se deve à conjugação de muitas características atraentes: capacidade de geração das maiores pressões estáticas obtidas até hoje em laboratório (≈ 11 Mbar); possibilidade de submeter amostras a altas pressões hidrostáticas (≈ 140 Kbar); oferecimento de uma excelente janela para luz e raios-x; possibilidade de serem realizadas medidas precisas e "in situ" da pressão no seu interior. O processo de desenvolvimento dessa técnica, suas variantes e os estudos em que tem sido usada foram objetos de recentes artigos de revisão [Ja 83, Ja 87].

O princípio básico da DAC é muito simples e pode ser facilmente entendido através da figura IV.1. Dessa representação pode-se ver que a câmara constitui-se basicamente de dois diamantes antepostos. A lapidação é do tipo brilhante, ou similar, e suas pontas são cortadas de maneira a determinarem superfícies bastante planas (melhor que 0,5 micron). A pressão será gerada pelo aperto

contra si dessas duas superfícies.

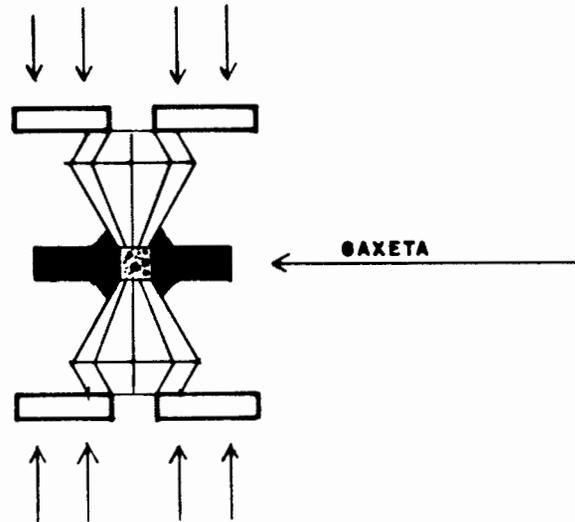


fig. IV.1 - Princípio da DAC [Ja 86]

Entre as duas faces, é colocada uma pequena placa de material metálico. Essa gaxeta é previamente marcada, pelo aperto entre os diamantes, e vazada com uma broca de 0,3 mm de diâmetro no centro dessa indentação. Após isso, é recolocada sobre um dos diamantes, na mesma orientação em que foi inicialmente indentada, é fixada com uma cola de secagem rápida. Essa placa tem uma finalidade dupla: servir como porta-amostras e proporcionar sustentação lateral às bigornas de diamantes.

A primeira função traz associada uma das grandes vantagens que essa técnica possui: a colocação das amostras em um buraco perfurado na gaxeta permite a adição de um líquido, que servirá como meio transmissor de pressão. Isso fará com que, enquanto esse meio mantiver características de fluidez adequadas, a pressão na amostra seja hidrostática. Esse aspecto é muito importante, se deseja-se fazer estudos usando a pressão como variável termodinâmica de controle. Nesse trabalho, o líquido usado foi uma mistura de metanol, etanol e água em uma proporção de

16:3:1. Esse meio conserva as características de hidrostaticidade até pressões da ordem de 140 Kbar [FBP+ 82].

A segunda atribuição da gaxeta, relaciona-se com a possibilidade de atingir-se pressões elevadas. A geração das mesmas estará limitada na prática pelas características estruturais do material usado como bigorna, o que é a grande motivação para o uso do diamante, material mais duro conhecido. No entanto, como geralmente ocorre, a essa alta dureza está associada uma característica mecânica frágil, em virtude da qual as gemas quebram-se catastroficamente, quando ultrapassada a tensão de ruptura. A resistência mecânica desses materiais é maior para esforços compressivos que para tracionamentos, daonde o suporte lateral fornecido pelo material da gaxeta, que é extrudado durante a indentação (fig. IV.1), permitirá uma carga mais elevada sobre as bigornas.

Para cumprir as funções referidas, o material da gaxeta deve ser suficientemente dúctil, para acompanhar as variações de volume decorrentes das grandes mudanças de pressão. Além disso, deve, quando sob escoamento, endurecer rapidamente, a fim de assumir uma resistência mecânica adequada para sustentar os diamantes. Neste trabalho, foi usada uma liga de alta resistência com essas características chamada Waspaloy.

Adicionalmente à dureza, o diamante possui outra qualidade, que faz da DAC uma ferramenta valiosíssima para estudos em altas pressões: a transparência à luz e a raios-x. Essa característica faz com que o instrumento usado para geração de pressão possua uma excelente janela, através da qual pode-se fazer

análises espectroscópicas "in situ" do material pressionado. Além das vantagens óbvias decorrentes, isso também possibilitou o desenvolvimento de uma técnica de medida de pressão, que terminou por colocar a DAC como a mais poderosa ferramenta para geração e estudo em altas pressões. Essa técnica, desenvolvida inicialmente por Barnett et al [BBP 73], baseia-se na excitação da fluorescência das linhas R1 (6942 Å) e R2 (6928 Å) do rubi ($\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\% \text{ Cr}$), cujos comprimentos de onda foram observados variar com a pressão. Para pressões até ≈ 200 Kbar e com uma calibração usando a variação do parâmetro de rede do NaCl, via equação de estado de Decker [De 71], Piermarini et al. [PBB+ 75] obtiveram uma relação linear entre os aumentos do comprimento de onda da linha R1 (mais intensa) e da pressão (fig. IV.2).

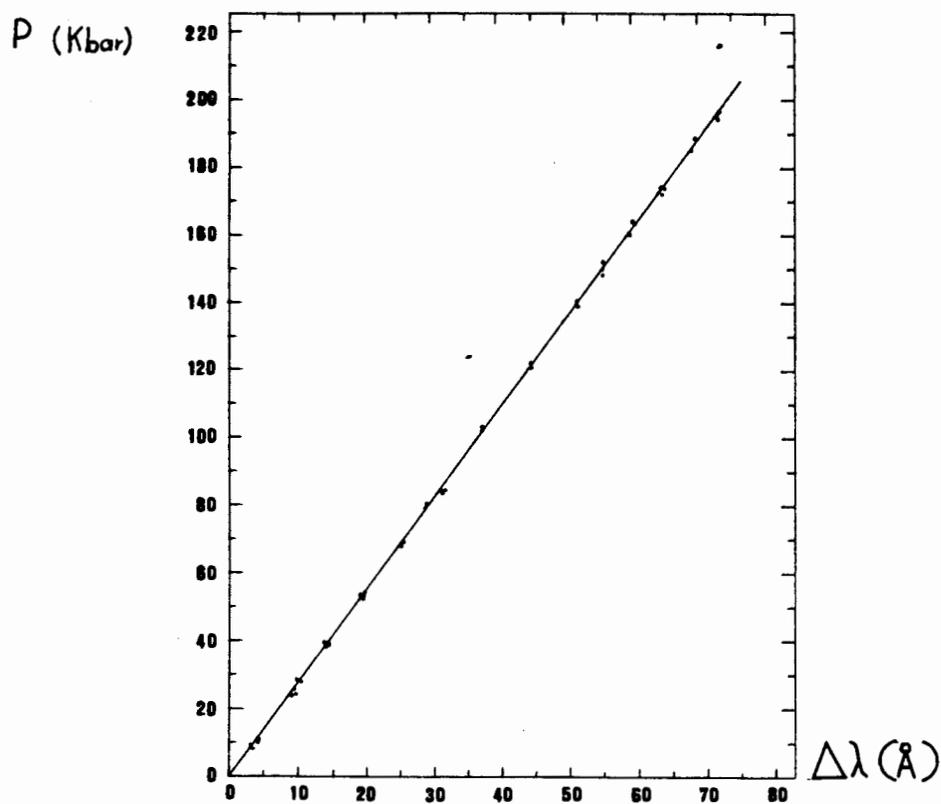


fig. IV.2 - Dependência com a pressão da linha R1 [PBB+ 75]

A constante de proporcionalidade obtida, para um ajuste usando mínimos quadrados, foi de:

$$\Delta P / \Delta \lambda = 2,740 \pm 0,016 \text{ Kbar}/\text{\AA} \quad (\text{IV.1})$$

Para pressões mais elevadas, Mao & Bell [Ja 83] encontraram uma não linearidade, a qual foram capazes de ajustar a seguinte curva:

$$P(\text{Mbar}) = 3,808 [(\Delta \lambda / 6942 \text{ \AA} + 1)^5 - 1] \quad (\text{IV.2})$$

Logo, se junto à amostra pressionada for colocado um pedaço de rubi, excitando sua fluorescência pode-se determinar a pressão que está sendo aplicada em cada momento. Isso é uma característica única entre os métodos de geração de alta pressão, que normalmente se utilizam de interpolação, entre pontos conhecidos de transições de fase de alguns calibrantes, para avaliar o valor da pressão aplicada. A precisão na avaliação da pressão através da variação da fluorescência do rubi é melhor que 0,5 Kbar.

Adicionalmente à determinação do valor da pressão, o espectro do rubi permite uma avaliação do grau de hidrostaticidade do meio transmissor de pressão. Isso fica bem ilustrado, se compararmos as figuras IV.3 e IV.4, onde estão representados espectros típicos (linhas R1 e R2) para um situação de meio hidrostático e não hidrostático. Como observa-se das mesmas, a diminuição da hidrostaticidade, normalmente associada a solidificação do meio transmissor, implica em um alargamento dos picos do rubi.

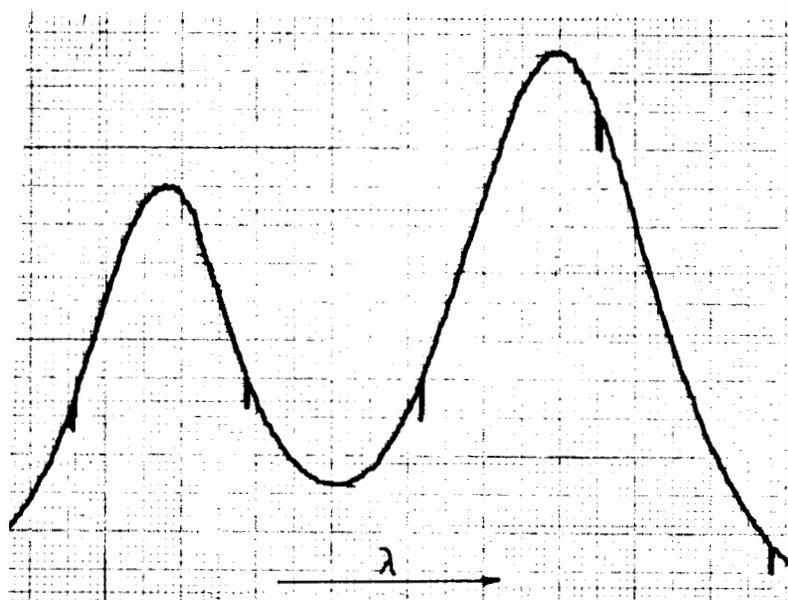


fig. IV.3 - Espectro com meio hidrostático

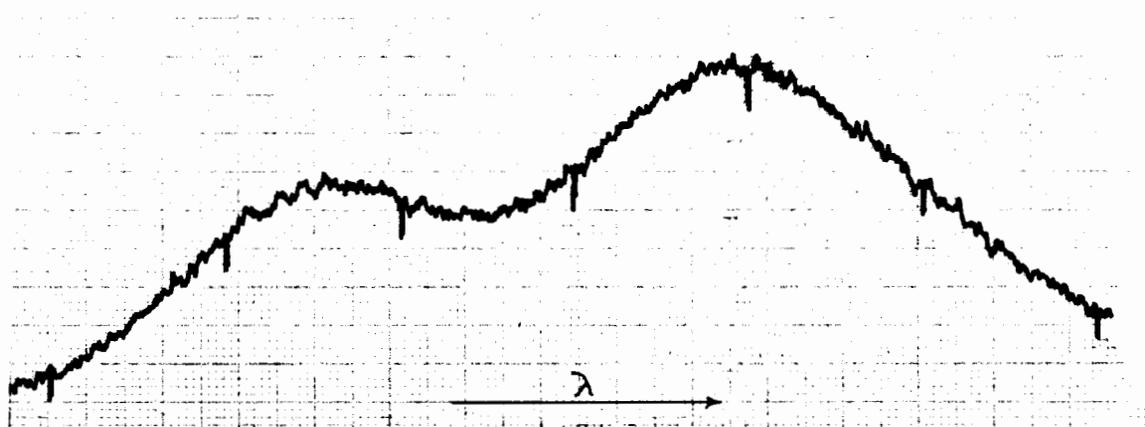


fig. IV.4 - Espectro com meio não hidrostático

Um outro efeito, que deve ser levado em conta ao usar-se a técnica do rubi, é a variação adicional do comprimento de onda decorrente do aumento de temperatura do cristal. A variação existente é de [BBP 73]:

$$\Delta\lambda/\Delta T \cong 0,068 \text{ \AA}/^{\circ}\text{C} \quad (\text{IV.3})$$

devendo ser considerada, quando a amostra sob pressão sofre aquecimento. Além disso, a temperatura provoca um alargamento das

linhas, que inviabiliza medidas acima de aproximadamente 600 K.

IV.2 - O Sistema Experimental Utilizado

IV.2.1 - A Câmara de Diamantes Utilizada

A característica frágil do diamante exige que, em uma DAC real, existam uma série de dispositivos, que permitam o alinhamento das pedras e garantam o paralelismo das faces. Caso contrário, serão geradas tensões cisalhantes, que provocarão a ruptura dos diamantes. Como decorrência, as tolerâncias na construção serão mínimas e envolverão o uso de mecânica de alta precisão.

A câmara de alta pressão utilizada nesse trabalho, na qual já foram obtidas pressões maiores que 100 Kbar, foi construída na oficina mecânica do IF-UFRGS, baseada em um projeto desenvolvido por Piermarini & Block [PB 75]. Ela está representada na fig. IV.5, com um corte para permitir a visualização dos detalhes de fixação dos diamantes. Em câmaras desse tipo, é possível a obtenção de pressões da ordem de 500 Kbar, sendo o processo de alinhamento relativamente simples, como será visto.

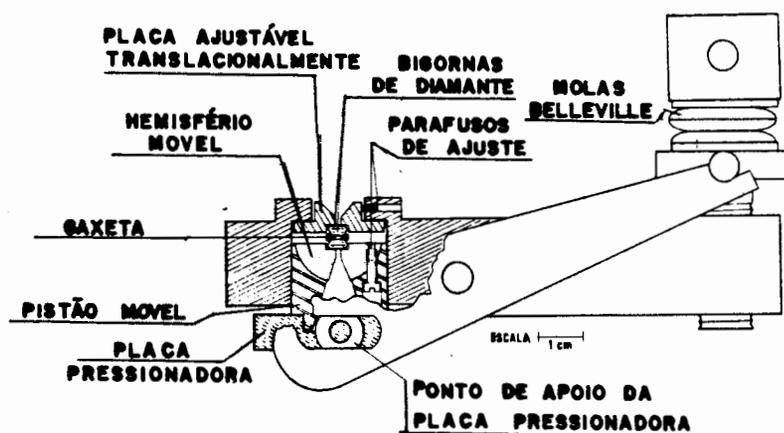


fig. IV.5 - DAC utilizada

Os componentes dessa câmara foram construídos usando aço inoxidável Villares VC-150, temperado a uma dureza de aproximadamente 50 R_c , as molas Belleville foram adquiridas no comércio e os diamantes foram lapidados na Difer Diamantes Industriais de São Paulo.

Como observa-se da figura IV.5, a força necessária para geração da pressão é suprida pela compressão das molas, devida ao aperto de um parafuso. Isso permite um carregamento contínuo, desde que as condições de lubrificação sejam adequadas. Essa força é transmitida à placa pressionadora através de um braço de alavanca, que garante uma amplificação por um fator de dois. A placa, cujo ponto de apoio pode transladar em um rasgo no braço, permite que a força aplicada seja sempre axial e uniformemente distribuída sobre o pistão móvel.

Um dos diamantes é assentado sobre o pistão móvel e o outro sobre uma placa ajustável translacionalmente, como pode ser visto com mais precisão na fig. IV.6.

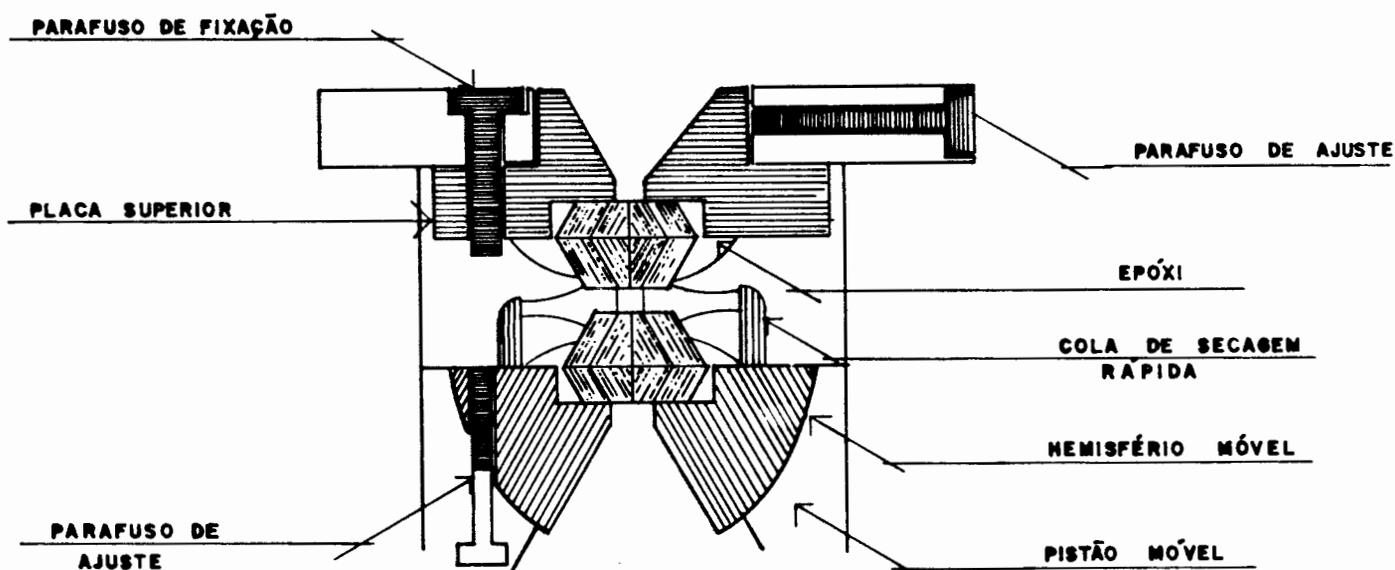


fig. IV.6 - Posicionamento dos diamantes

A fixação das pedras é realizada usando cola epóxi, após terem sido centradas em relação aos furos cônicos das bases, que permitem o acesso óptico à amostra.

O ajuste da placa superior é feito pelo uso de três parafusos colocados radialmente a 120° um do outro. Com esse ajuste as faces dos dois diamantes podem ser alinhadas axialmente para uma perfeita superposição. Ao ser obtida essa condição, a placa é fixada por dois parafusos ao corpo da câmara.

O diamante do pistão móvel é assentado sobre um hemisfério móvel, que permite o ajuste do paralelismo entre as faces dos dois cristais. A regulagem é feita pelo acionamento de três parafusos colocados axialmente a 120° entre si e o controle pela observação de franjas de interferência na interface, quando iluminada por luz branca. A obtenção de um paralelismo adequado é indicada pela obtenção de um número pequeno de franjas bem espaçadas. Na câmara usada para as medidas, que foi a primeira construída no laboratório, o diamante do pistão móvel possuía uma superfície levemente convexa e o outro uma face ligeiramente côncava. A pior condição correspondendo a um ângulo de inclinação de $\approx 0,03^{\circ}$, que, para o raio típico das faces (0,3 mm), equivale a uma separação nas bordas de $\approx 1,6 \times 10^{-7}$ m. Ou seja, existe uma diferença entre os centros, que se tocam, e as laterais menor que 0,2 micron.

IV.2.2 - O Sistema de Monitoramento

Para acompanhamento dos experimentos usando DAC, construiu-se um sistema de monitoramento baseado em um microscópio

Jena modelo NU. A finalidade do mesmo é permitir a observação da amostra enquanto pressionada, possibilitando documentação de possíveis alterações sofridas, e a determinação da pressão. A representação esquemática do equipamento é dada na figura IV.7.

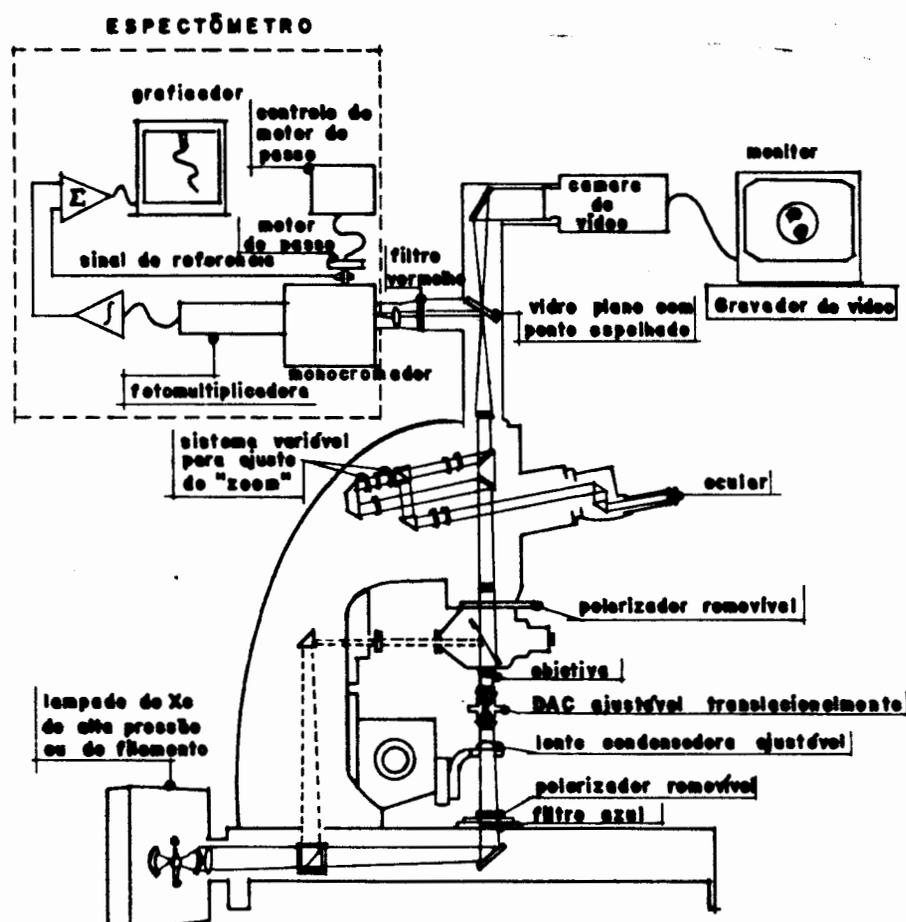


fig. IV.7 - Esquema do Sistema de Monitoramento

Como observa-se, o sistema permite a iluminação por transmissão e/ou reflexão usando polarizadores. Essa iluminação pode ser feita com lâmpada de Xenônio de alta pressão ou de filamento de tungstênio, originais do NU. A possibilidade de iluminação com a lâmpada de Xe é importantíssima, porque permite resolver o problema de produzir um sinal de fluorescência em níveis detectáveis. Esse problema é decorrência das dimensões reduzidas

dos rubis (tipicamente 20 micra), que exige uma fonte excitadora passível de ser focalizada em uma região muito pequena, além de fornecer uma alta potência por unidade de área. Isso pode ser conseguido com lasers, ou com fontes de alto brilho, como lâmpadas de alta pressão de Hg ou Xe.

A análise dos picos de fluorescência produzidos dessa maneira é feita usando a possibilidade, que o sistema oferece, de selecionar imagens no interior da DAC de tamanho e posição ajustáveis. Essa imagem, através de um ponto espelhado, é enviada a um espectrômetro. A regulação da posição é feita pelo uso de um translador (X-Y), bastante rígido, no qual é fixada a DAC. O tamanho, que é selecionado através do "zoom" do microscópio, para o ponto espelhado usado, pode corresponder a um diâmetro entre 30 e 120 micra.

O restante da imagem é enviada a uma câmara de vídeo, o que permite o acompanhamento do experimento através de um monitor e o seu registro em video-cassete. Isso é feito conservando a opção de observação via ocular do microscópio, o que pode ser muito importante para o acompanhamento de mudanças mais sutis na amostra.

O espectrômetro referido acima, como pode ser visto da fig. IV.7, constitui-se basicamente de um monocromador Jarrell-Ash de rede, com 25 cm de distância focal, em cuja fenda de saída foi acoplada uma fotomultiplicadora. Através de um motor de passo, seu eixo é acionado sincronamente com um graficador, que registra a variação do sinal da fotomultiplicadora. Dessa forma, obtém-se uma curva de intensidade x comprimento de onda da luz incidente na fenda de entrada. A resolução desse sistema, para fendas de entrada

e saída de 0,1 mm, é melhor que $4,5 \text{ \AA}$ (medida pela FWHM de lâmpadas espectroscópicas de Ne e Ar).

Ao sinal do tubo fotomultiplicador é somado um sinal de referência, proveniente de um fototransistor, que periodicamente é chaveado. Esse chaveamento é feito pela passagem de uma fenda entre o mesmo e um LED, que normalmente é mantido separado por um disco que gira solidariamente ao conjunto de acionamento do eixo do monocromador (fig. IV.8).

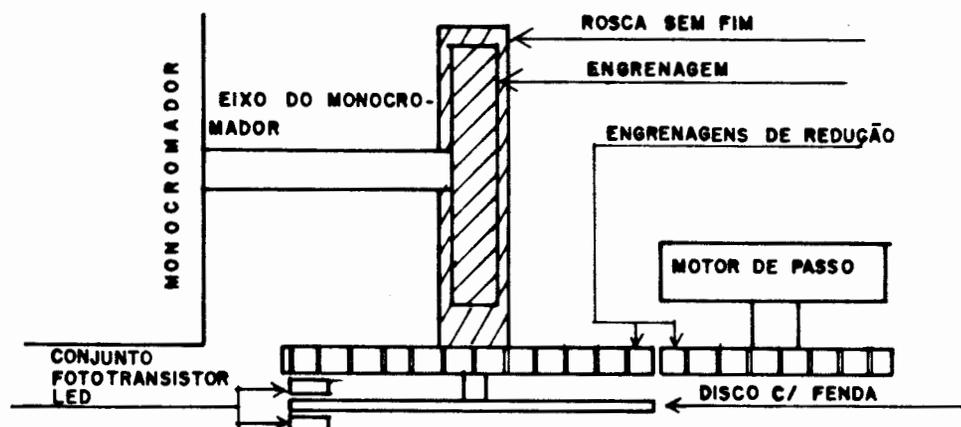


fig. IV.8 - Conjunto de acionamento do monocromador

Como o sinal é emitido a cada volta do disco, convencionou-se que a esta corresponderiam dez unidades de referência. Essa unidade, a princípio associada ao tempo que o motor se encontra acionado, tem uma correspondência direta com o comprimento de onda, que está sendo selecionado na fenda de saída do monocromador, e será a unidade a qual estará referido o eixo das abscissas na curva do graficador.

Logo, com esse dispositivo, tem-se condições de avaliar as variações de pressão no interior da câmara, através da correspondente mudança no comprimento de onda da fluorescência de um pedaço de rubi colocado junto à amostra. Isso dependerá, é

claro, de uma calibração, que será descrita na próxima seção.

Para adequar o equipamento a essa tarefa, ainda é necessário o uso de dois filtros. Um deles é azul, sendo colocado entre a lâmpada e a DAC, com a finalidade de remover a porção vermelha do espectro da lâmpada de Xe, que iria mascarar a fluorescência do rubi, prejudicando enormemente a relação sinal/ruído. O outro é um filtro vermelho, posicionado antes do monocromador, para permitir a incidência apenas de radiação nessa faixa na fenda de entrada. Isso é necessário, porque, sendo o monocromador de rede, poderiam ocorrer, na saída, superposições de picos de outras ordens.

Obviamente, o sistema necessita ser ajustado desde o posicionamento da lâmpada na sua casa, até a focalização correta da imagem do ponto espelhado na fenda do monocromador (ajuste do foco e ângulo de incidência). Esse ajuste é feito otimizando o sinal do rubi, que é controlado pelo acompanhamento do sinal de saída no gráficasador. Além disso, antes de cada experimento, é necessário um procedimento padrão, no qual é feita uma otimização fina, para compensar as pequenas diferenças geométricas de cada montagem. Nessa tarefa são corrigidas posição e altura do condensador, ângulo de incidência do feixe na DAC e seleção da imagem do rubi no ponto espelhado. Para garantir a sistemática das medidas, todas são feitas para uma mesma seleção de aumento do "zoom".

IV.2.3 - Calibração e Confiabilidade do Equipamento

Como visto, a unidade de referência está associada com o comprimento de onda selecionado na fenda de saída do monocromador.

Entretanto, a correspondência direta entre essas duas unidades seria bastante difícil de ser obtida sem ambigüidade. Isso, porque devem ser levados em conta vários efeitos não lineares, provenientes principalmente de histereses, escorregamentos e folgas, associados ao sistema mecânico.

No entanto, para medir a pressão na amostra, necessita-se apenas determinar a relação entre a **variação** do comprimento de onda da radiação incidente e a correspondente **mudança** de posicionamento do pico (detectado em termos das unidades de referência). Para determinar essa relação $\Delta\lambda/\Delta UR$ (UR = unidade de referência), foram usadas lâmpadas espectroscópicas, que possuíam raias na região de variação da linha R1 do rubi, para as pressões a serem aplicadas.

As raias identificadas, com as correspondentes posições de pico em termos de UR, são dadas na tab. IV.1:

Lâmpada	Comprimento de Onda (\AA)	UR
Ne	6717,04	-330,11
Ar	6871,30	- 94,57
Ne	6929,47	- 3,04
Ar	6965,43	55,43
Ar	7030,25	161,25
Ne	7032,41	163,70
Ar	7067,22	215,65

Tabela IV.1 - Linhas Espectrais Detectadas

O pico associado a linha de 7032,41 \AA não era simétrico, em virtude da existência de um outro de menor intensidade em 7024,05 \AA . Por esse motivo ele foi desconsiderado na calibração. Os

demais valores listados são reprodutíveis, na precisão apresentada, para medidas realizadas com o sinal otimizado, nas mesmas condições ambientais e após a eletrônica estar em situação de regime. As varreduras no monocromador foram feitas sempre no mesmo sentido, convencionado em todas as medidas no equipamento, para evitar efeitos de histerese mecânica.

No gráfico da figura IV.9, está feito o registro desses pontos. No entanto, a variação da linha do rubi para o uso planejado da câmara está englobada entre as raias de 6929,47 Å e 7030,25 Å. O limite superior correspondendo a uma pressão de aproximadamente 240 Kbar, já no limite da região de validade da relação linear de Piermarini et al. Além disso, não é conveniente utilizar para a calibração valores distantes da região de trabalho, justamente pelas não linearidades do sistema mecânico já referidas.

Uma regressão linear para os três pontos obtidos nessa faixa produz um ajuste através da seguinte reta:

$$\lambda(\text{Å}) = 0,6133 \times UR + 6931,3733 \quad (\text{IV.5})$$

com um coeficiente de correlação:

$$r^2 = 1,0000015 \quad (\text{IV.6})$$

Os coeficientes de conversão, para esse ajuste, serão:

$$\Delta\lambda/\Delta UR = 0,6133 \quad [\text{Å}/UR] \quad (\text{IV.7})$$

$$\begin{aligned} \Delta P/\Delta UR &= (\Delta P/\Delta\lambda) \times (\Delta\lambda/\Delta UR) \\ &= 2,740 \times 0,6133 = 1,6805 \quad [\text{Kbar}/UR] \quad (\text{IV.8}) \end{aligned}$$

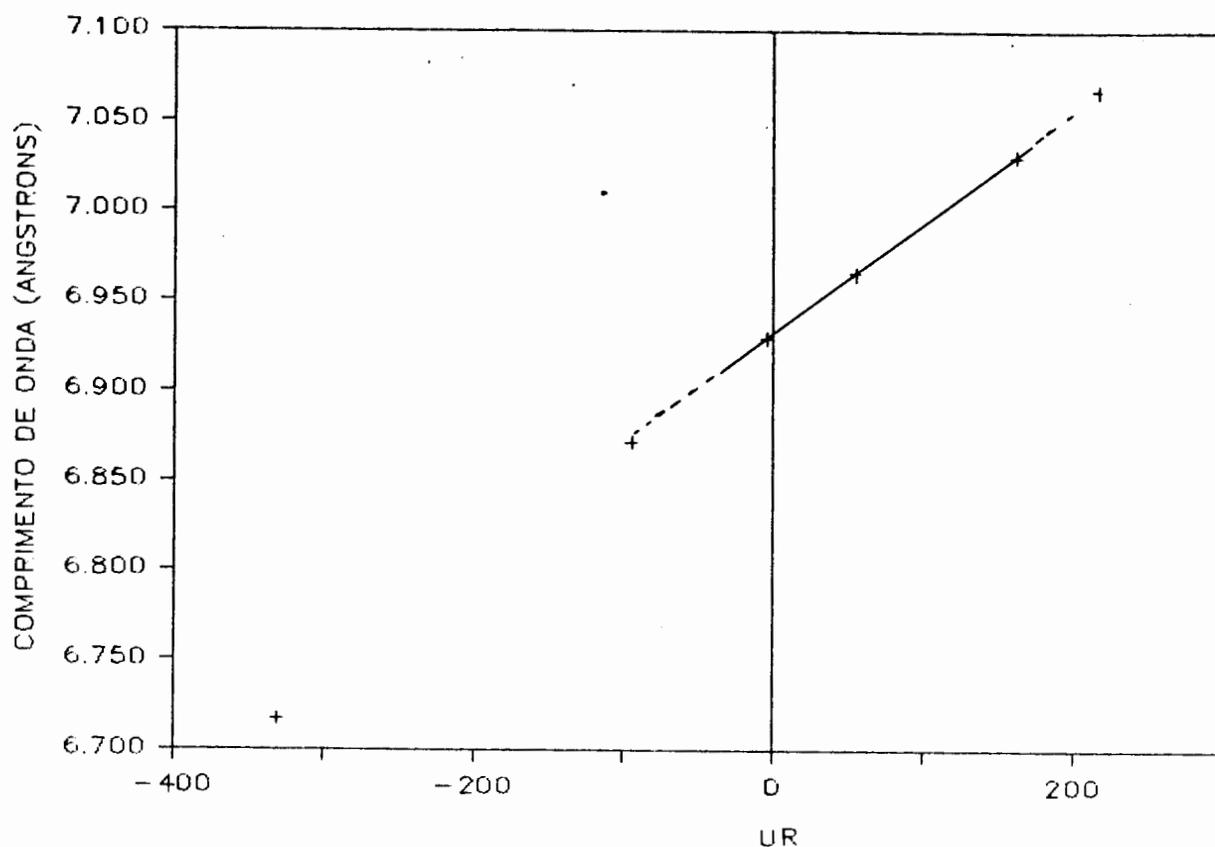


fig. IV.9 - Curva de Calibração

Para avaliar o erro nas estimativas de pressão, deve-se considerar os fatores que introduzirão incertezas no valor fornecido pelo espectrômetro e na avaliação que é feita da posição do pico (em termos de unidades relativas).

Esse último aspecto está relacionado com a capacidade de definição do centro do pico sem ambigüidade, e com a precisão da escala usada para sua avaliação. Para contornar o primeiro problema, adotou-se o procedimento padrão de considerar a metade da largura à meia altura (FWHM) do pico como sendo o seu centro. Eventuais erros sistemáticos, que deslocariam a posição do mesmo, não interessarão, pois como já frisado apenas as diferenças entre as medidas são usadas.

A precisão do valor numérico obtido é função basicamente da velocidade em que a varredura com o monocromador é feita (quanto

menor, maior será o detalhamento obtido). No entanto, em função das limitações da própria técnica do rubi e dos outros erros associados ao equipamento, essa precisão tornar-se-á sem sentido, se for muito exagerada. Além disso, a velocidade não pode ser muito baixa, porque deve-se evitar a influência de efeitos de relaxamento na DAC (principalmente devidos à gaxeta), que provocam alterações na pressão a que está submetida a amostra. Para conciliar esses aspectos, usou-se uma velocidade de varredura, que, associada à precisão de $\pm 0,25$ mm da escala métrica usada para medida, garantia uma incerteza menor que 0,11 UR, correspondente a aproximadamente $0,0675 \text{ \AA}$ ou 0,19 Kbar.

No que se refere ao espectrômetro, existem vários aspectos a analisar. Inicialmente pode-se conferir a confiabilidade do coeficiente linear tomado para converter UR em Angstroms. Isso pode ser avaliado da reproducibilidade dos valores de calibração, para a precisão da escala usada, e da dispersão dos mesmos em torno da reta ajustada.

Para a velocidade usada, todas as medidas se reproduziram até a segunda casa decimal de UR, sendo esse o número de dígitos significativos usado durante todo o trabalho para essa grandeza. A única exceção foi a linha de $7030,25 \text{ \AA}$, pouco intensa, para a qual a indefinição devida ao ruído fez serem obtidos os valores 161,30 e 161,20 UR (como visto na tab. IV.1, foi assumida a média aritmética).

Com os valores da curva de ajuste, obtém-se uma dispersão média dada por:

$$s = \sqrt{\sum_{n=1} (\lambda_n - \lambda_{\text{calc}})^2 / (N-1)}$$

$$= 0,0529 \text{ \AA} = 0,15 \text{ Kbar} \quad (\text{IV.9})$$

Um outro aspecto associado ao espectrômetro, e que relaciona-se diretamente com a confiabilidade dos intervalos de variação medidos, está ligado a eventuais alterações na relação $\Delta\lambda/\Delta UR$ determinadas por escorregamentos e/ou folgas mecânicas durante a varredura. Para avaliar isso, foi feito um levantamento em 110 medidas, tomadas aleatoriamente durante um ano de trabalho, da variação existente no valor métrico correspondente a 10 UR. Esse valor foi escolhido, porque em cada medida é usado para normalizar as distâncias obtidas. A média e o desvio padrão encontrados foram os seguintes:

$$\bar{X}_{10 \text{ UR}} = (23,4977 \pm 0,5108) \text{ mm} \quad (\text{IV.10})$$

determinando uma incerteza de $0,22 \text{ UR} = 0,1349 \text{ \AA} = 0,37 \text{ Kbar}$.

Além desses problemas referidos, o espectrômetro, ou mais especificamente o monocromador, pode ter contribuído com um erro devido a uma dependência, que foi observado possuir, em relação à polarização da luz incidente. Em função da mesma, a intensidade do sinal na fenda de saída pode mudar, provavelmente devido à variação do índice de refração do material da rede. Isso se torna relevante, por ser a luz analisada proveniente de um processo de desexcitação, possuindo, então, uma polaridade definida, que dependerá da diferença na projeção quântica do momento angular dos níveis de energia.

Logo, mudanças na posição do rubi e o uso de polarizadores no trajeto do feixe no microscópio podem alterar as intensidades relativas dos dois picos R1 e R2, que formam um

"doublet" ($\Delta\lambda \approx 14 \text{ \AA}$). Como consequência, isso traz uma incerteza na avaliação da posição central de R1, devida a maior ou menor influência de R2.

A maneira encontrada para avaliar esse erro, foi monitorar, durante o trabalho, variações que surgissem, no mesmo experimento, do comprimento de onda determinado para uma dada situação. O padrão escolhido foi a obtenção de uma bolha de ar em equilíbrio dentro da câmara. Esse é o mesmo caso tomado como referência de pressão atmosférica, por ser facilmente reproduzível, representar uma situação normal de trabalho (tamanho do rubi, meio em que está imerso, caminho óptico pelo diamante) e não ter a desvantagem do aquecimento que teria um padrão externo à DAC (o líquido transmissor é um ótimo meio dissipador). Usando esse critério, a variação máxima observada foi de $0,52 \text{ UR} = 0,3189 \text{ \AA} = 0,87 \text{ Kbar}$.

Nessa variação, também estão embutidas as outras fontes de erro já referidas. No entanto, como pode-se observar de seus valores relativos, esse último fator será dominante em relação aos demais, devendo ser o atacado prioritariamente para melhoria da precisão do sistema.

Como a um erro dessa ordem corresponde um número de dígitos significativos exatos (dado por $-\log(\text{erro relativo})$) menor que dois, os valores obtidos nesse trabalho foram considerados coerentes entre si, se determinados por:

$$P(\text{Kbar}) = [1,68 \times \Delta\text{UR}] \pm 1,0 \quad (\text{IV.11})$$

A adequação desse fator de conversão foi adicionalmente

confirmada pela reprodução de uma transição de fase, que o composto LiNb_3O_8 sofre a 72 Kbar [Jo 87a]. Esse valor foi obtido no equipamento do NBS e se presta bem para referência, pois é possível controlar a porção de um monocristal que é transformado. Pelo aumento ou diminuição da carga, pode-se fazer a interface entre as duas fases deslocar-se no mesmo, favorecendo a fase de alta ou baixa pressão. Esse controle é tão fino, que permite a fixação dessa interface, possibilitando a reprodução de uma situação padrão. O valor obtido com o nosso equipamento foi de $72,1 \pm 1,0$ Kbar. Além disso, os valores obtidos para as pressões de transformação em monocristais de ZrO_2 , como será visto no próximo capítulo, são coerentes com os determinados em trabalhos anteriores [BJP 85].

A reprodução dessas pressões de transição não só reforça a confiabilidade do espectrômetro, mas também salienta a qualidade da própria DAC. O "congelamento" da interface, no caso do LiNb_3O_8 , só é possível, se as variações de pressão proporcionadas pela câmara forem suficientemente suaves. Esse é um aspecto fundamental para garantir a correspondência entre o valor avaliado e o fenômeno observado.

V - TRABALHO EXPERIMENTAL, RESULTADOS E DISCUSSÃO

V.1 - Proposta de Trabalho

Como foi visto no capítulo III, a nucleação em ZrO_2 , por considerações energéticas, necessita ser heterogênea. Isso é confirmado pela existência de uma dependência, com o tamanho da partícula [CCT 85] e de tratamentos térmicos [JPB 87], da retenção de fases metaestáveis. A grande controvérsia, entre os modelos existentes para sua compreensão, reside na natureza dos embriões e na cinética do processo de nucleação.

Partindo disso, a proposta deste trabalho é estudar a influência de diferentes tratamentos (irradiação com raios gama, irradiação com elétrons, microindentações e envelhecimento à temperatura ambiente) na pressão de transição monoclinica/ortorrômbica em monocristais de ZrO_2 . Com isso, deseja-se gerar diferentes tipos de defeitos dominantes, em diferentes concentrações, para obter uma melhor compreensão do seu papel no processo de nucleação.

A escolha da pressão como variável termodinâmica de controle, se deve ao fato dela não possuir os efeitos cinéticos sempre associados com a temperatura, que poderiam mascarar justamente os aspectos que tem-se interesse em compreender. Adicionalmente, às temperaturas de transição ($>1000^{\circ}C$), o aniquilamento dos defeitos gerados seria tal que, muito provavelmente, não iria ser determinado qualquer efeito sistemático.

Além disso, o estudo de fases de alta pressão em

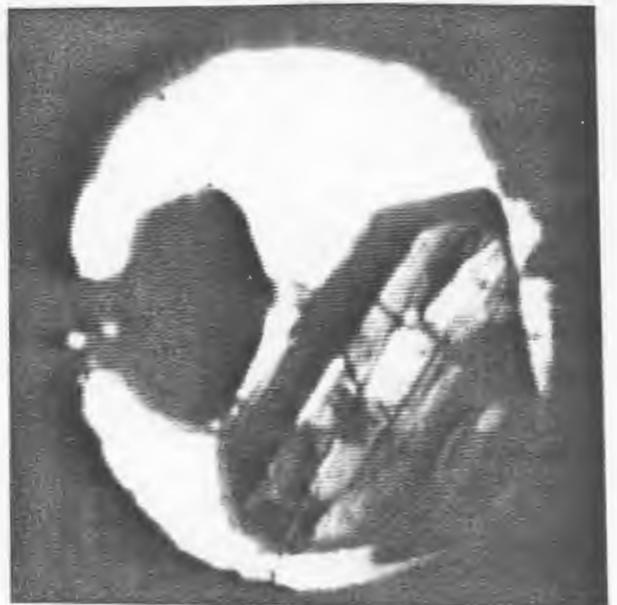
materiais cerâmicos é particularmente interessante, para a pesquisa de novas fases potencialmente utilizáveis para "transformation toughening". Isso, porque a obtenção de fases mais densas é a regra para pressões elevadas e não a exceção, como ocorre para as fases de alta temperatura da zircônia [BPH+ 86].

Como amostras para estudo, foram usados monocristais de ZrO_2 crescidos em um fluxo de vanadato de bário, em uma faixa de temperatura onde a fase monoclinica é estável. Esses cristais, de dimensões variáveis em torno de $100 \times 50 \times 30$ micrometros³, foram obtidos junto ao National Bureau of Standards, possuindo uma pureza melhor que 99,9%. Adicionalmente é necessária uma seleção dos mesmos, para descartar-se aqueles que apresentam estruturas grosseiramente defeituosas. Isso é feito com o auxílio de um microscópio com luz polarizada, o qual permite a identificação de amostras com alta concentração de tensões internas, que se manifestam sob a forma de estrias dependentes da direção de polarização.

Para processamento com pressão, as amostras foram colocadas no interior da DAC, como descrito no capítulo IV. Iluminando as mesmas com luz polarizada, as transformações podem ser detectadas visualmente, pela variação da birrefringência. Uma ilustração do tipo de mudança observada é dada pela seqüência de fotos da fig. V.1.



(a)



(b)



(c)

Fig. V.1 - Monocristal de ZrO_2 virgem (a), após a transição para a fase de alta pressão (b) e após a retransformação à fase de baixa pressão (c)

V.2 - Resultados Obtidos

Inicialmente foi realizado um levantamento da pressão de transição, à temperatura ambiente, de amostras sem nenhum tratamento prévio. Isso foi feito para ter-se um valor de referência, obtido com o mesmo equipamento e monocristais de mesma origem. Os resultados obtidos são representados na fig. V.2.

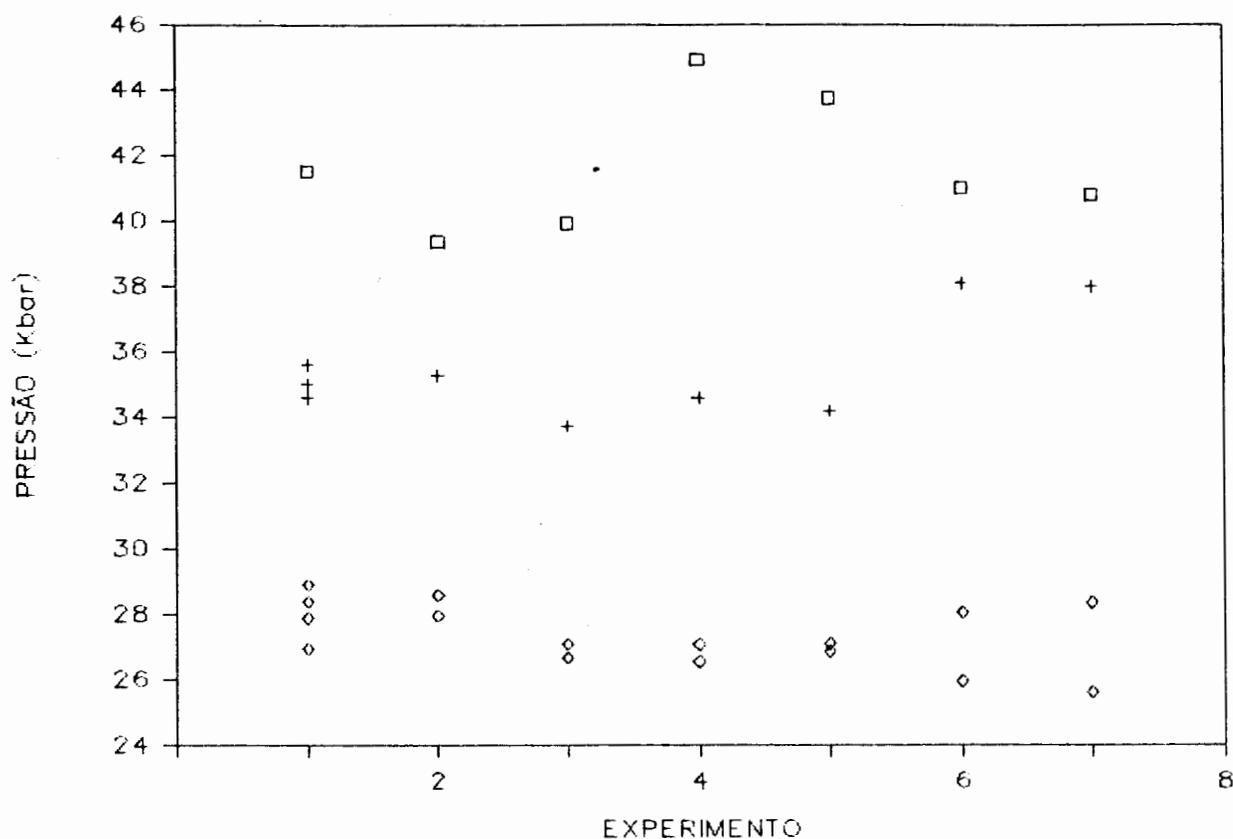


Fig. V.2 - Pressões de transição de amostras sem tratamento (□ - transição durante o primeiro aumento de pressão; + - transição durante aumentos posteriores de pressão; ◊ - transição durante diminuições da pressão)

Esses valores reproduzem os obtidos por Block et al. (fig. III.8), sendo a flutuação dos valores da pressão de transição uma manifestação do caráter estatístico de um processo controlado por nucleação heterogênea. Também nota-se, desses resultados, uma diminuição da histerese com a ciclagem da amostra, reflexo do

surgimento de um maior número de sítios nucleadores, em função das grandes deformações que ocorrem em cada transformação.

V.2.1 - Tratamento por Irradiação

Para geração de defeitos nas amostras, utilizou-se basicamente radiação. As medidas adicionais de microindentação, que foram realizadas, serviram fundamentalmente para trazer informações complementares. A faixa de partida para as doses foi escolhida pela observação na literatura [TAE+ 85] da detecção de uma variação significativa na condutividade elétrica DC, e nos espectros de absorção no infravermelho e difração de raios-x, de ZrO_2 exposta a doses da ordem de Mrad em Co^{60} .

O primeiro tratamento a que foram submetidos os cristais de zircônia foi irradiação em Co^{60} , realizada no irradiador do IPEN-SP. Foram expostos dois conjuntos de amostras: um a uma dose de 0,2 Mrad e outro a 2,3 Mrad. Os resultados obtidos para as pressões de transição são representados na fig. V.3.

Na seqüência foram realizadas medidas com amostras submetidas a irradiações, em doses de 10 Mrad, 100 Mrad e 1000 Mrad, com elétrons de 1,5 Mev no acelerador do IPEN. Como esses resultados mostraram uma variação detectável da pressão da primeira transição em relação às amostras "virgens", o que não ocorreu na irradiação com raios gama, realizaram-se medidas adicionais para doses de 0,2 Mrad, 1 Mrad e 100 Mrad. Os resultados gerais dessas medidas são apresentados na fig. V.4. Na fig. V.5 é feita a comparação, em relação às amostras "virgens", das pressões da primeira transição (durante o primeiro aumento de pressão), para os

diversos tratamentos com radiação.

A comparação do efeito da radiação é feita em termos da primeira transformação de fase, por ser essa a que se espera ter uma relação mais direta com os diferentes tratamentos. Isso porque as transições são extremamente violentas e acompanhadas de grandes deformações. Dessa forma, após a amostra ser ciclada, muito provavelmente ocorrerá uma saturação da concentração de defeitos, independente dos tratamentos prévios.

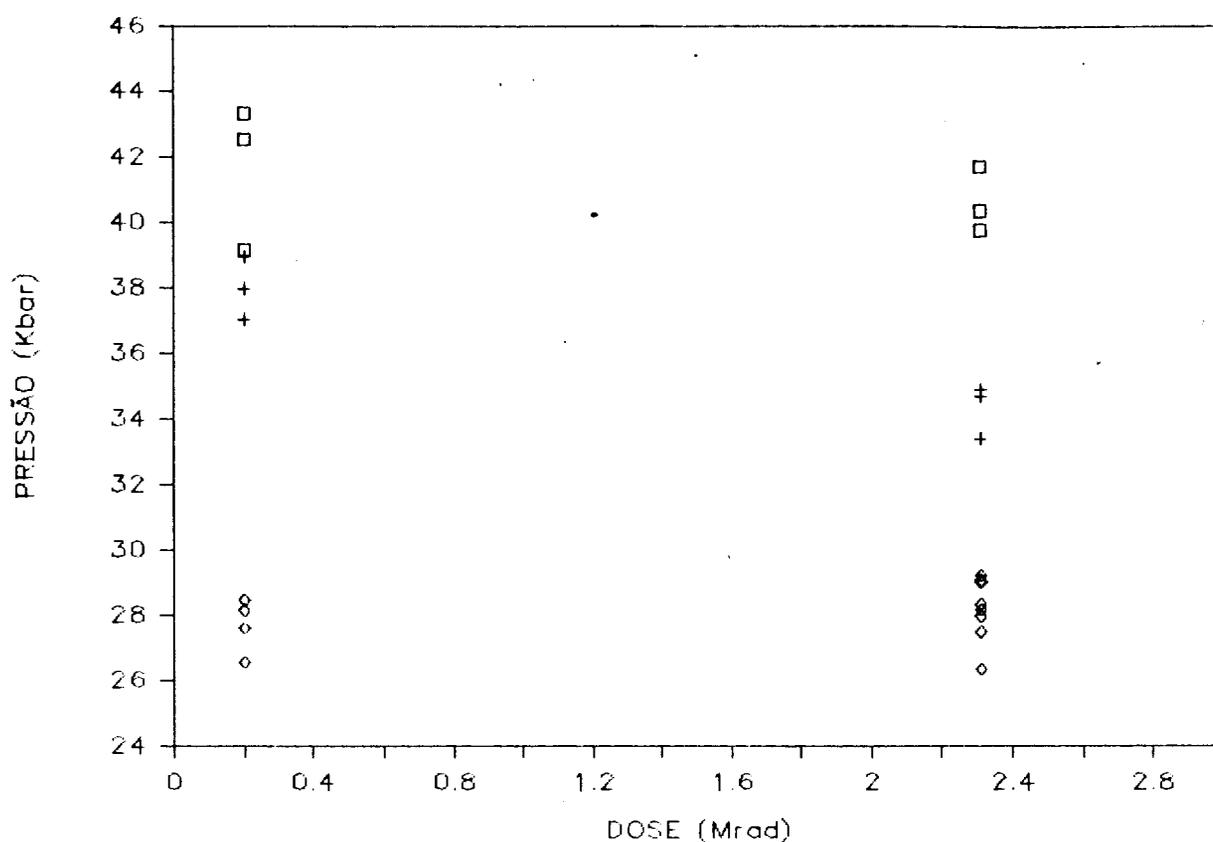


Fig. V.3 - Pressões de transição de amostras irradiadas em Co^{60} (□ - transição durante o primeiro aumento de pressão; + - transição durante aumentos adicionais de pressão; ◇ - transição durante diminuições de pressão)

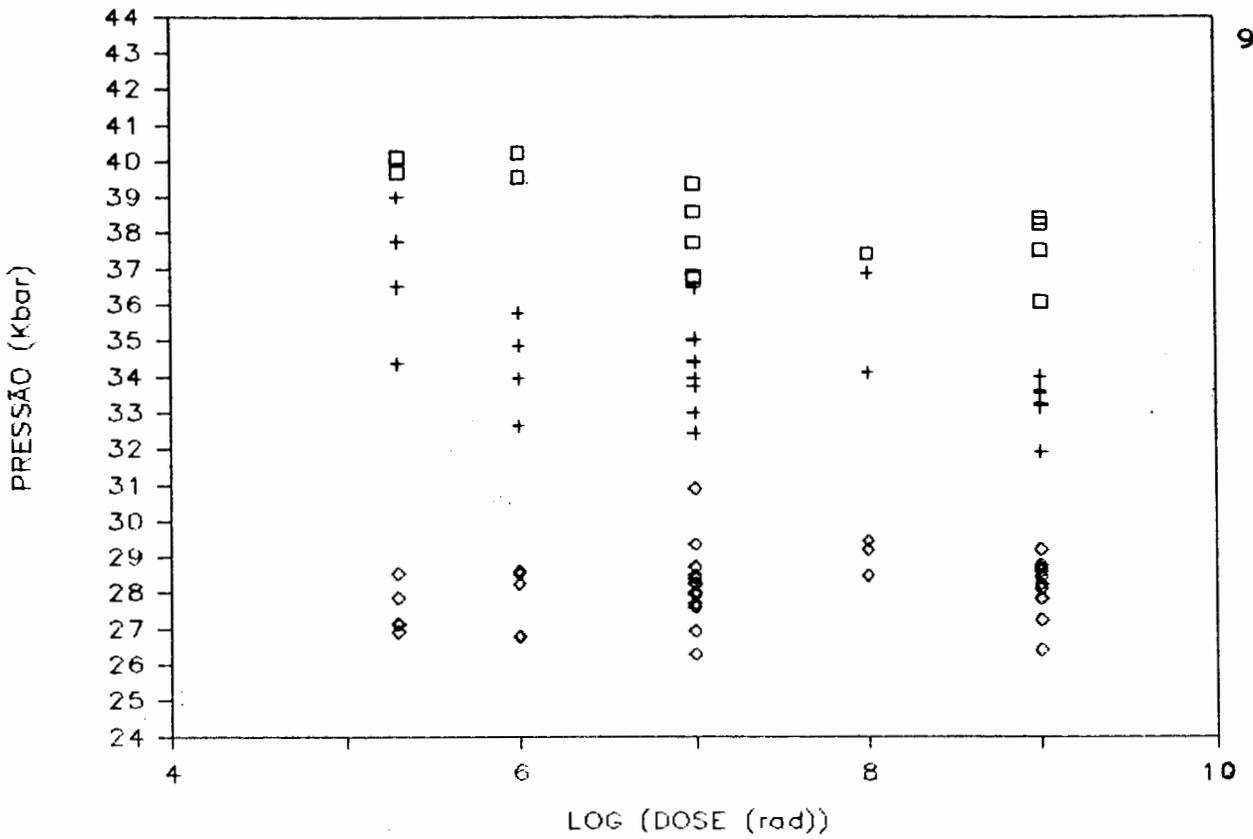


Fig. V.4 - Pressões de transição de amostras irradiadas com elétrons (□ - transição durante o primeiro aumento de pressão; + - transição durante aumentos adicionais de pressão; ◇ - transição durante diminuições de pressão)

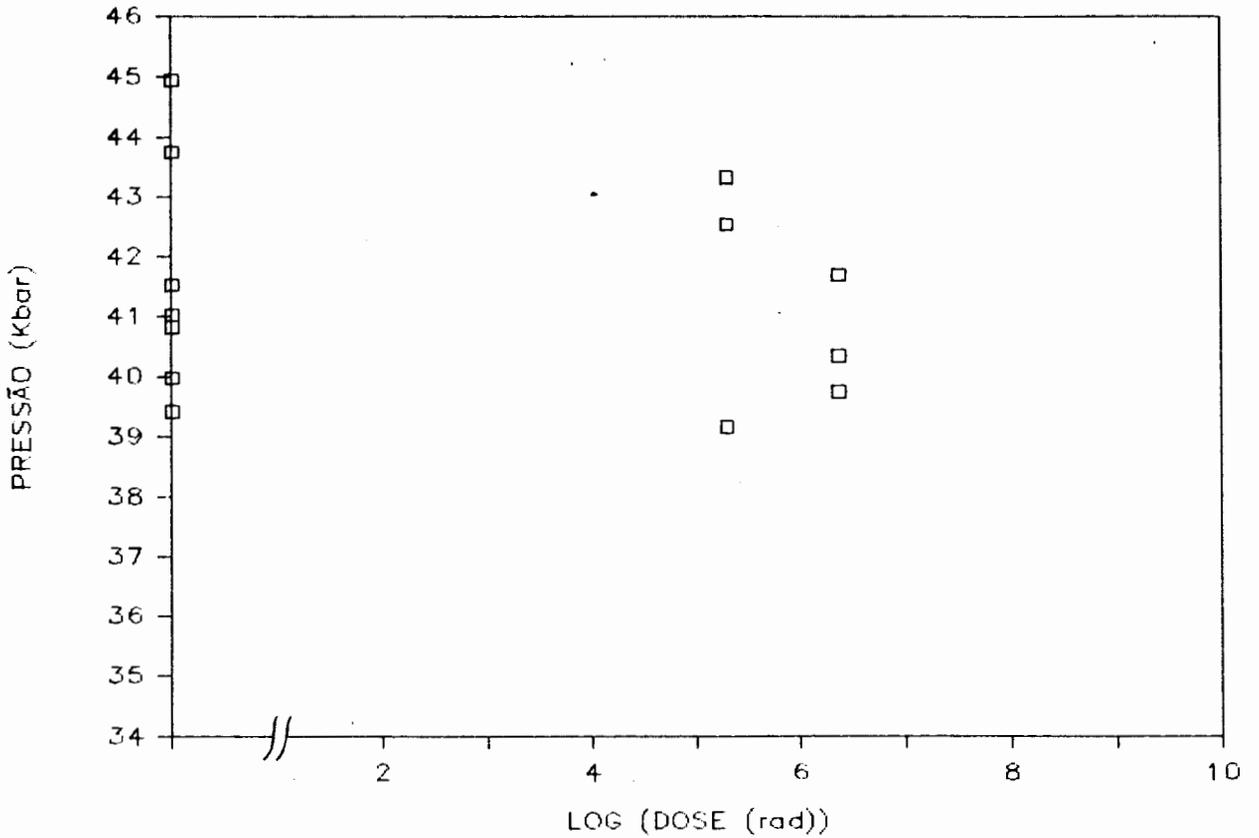


Fig. V.5 (a) - Pressões da primeira transição em função das doses de exposição (amostras irradiadas com raios gama). Valores para amostras virgens são representados no eixo das ordenadas.

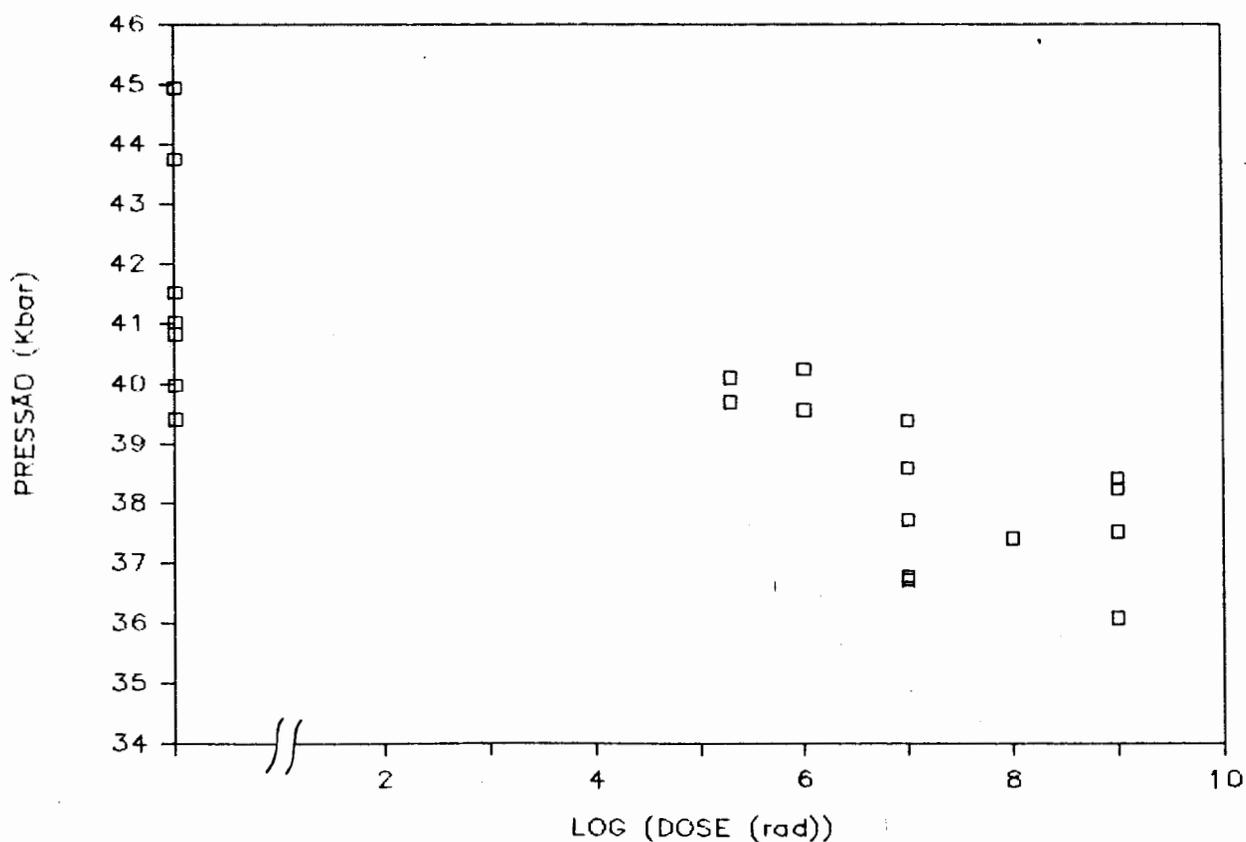


Fig. V.5 (b) - Pressões da primeira transição em função das doses de exposição (amostras irradiadas com elétrons). Valores para amostras virgens são representados no eixo das ordenadas.

Esses resultados claramente indicam uma diminuição da pressão de transição, com o aumento da dose de exposição das amostras à irradiação com elétrons.

Pelo uso de irradiação com elétrons, desejava-se obter uma distribuição homogênea de defeitos nas amostras. Isso é garantido [BC 61] pelo uso de amostras que sejam suficientemente finas em relação ao alcance ("range") dos elétrons no material. Para avaliar-se o mesmo, usa-se na prática o **alcance efetivo**, que é determinado empiricamente por medidas de absorção. Esse valor, que é fornecido normalizado em relação à densidade do material, dentro de uma boa aproximação é independente do mesmo [Bu 63]. Para a zircônia, elétrons de 1,5 Mev terão um alcance (R) de ≈ 1100 micra.

Esse valor é duas ordens de grandeza maior que a espessura média das amostras usadas, o que garante a homogeneidade dos defeitos gerados, que não se limitarão a um efeito de superfície.

Uma característica importante da irradiação com elétrons é o fato da mesma, em virtude da pouca massa das partículas incidentes, estar associada a uma cascata de defeitos muito simples. Basicamente serão gerados defeitos pontuais, principalmente se, como no caso estudado, o alcance for bem maior que a espessura da amostra [BC 61].

Adicionalmente, pode-se fazer uma avaliação do livre caminho médio, percorrido por um elétron incidente entre duas colisões, que levam a deslocamentos. Para a densidade de átomos da zircônia, esse valor será da ordem de 1000 micra.

Além disso, os átomos primários deslocados pelos elétrons terão uma energia baixa comparativamente aos mesmos, o que pode ser avaliado pela energia máxima transferível por um elétron relativístico a um átomo. Esses valores, para um elétron de 1,5 Mev, serão:

a) para átomos de Zr: $T_{\max} \approx 89 \text{ ev}$

b) para átomos de O: $T_{\max} \approx 508 \text{ ev}$

Como, para deslocar-se um átomo, é necessário vencer uma energia de Wigner, que para óxidos isolantes é da ordem de dezenas de elétrons-volt [Ma 82], esses valores levam a acreditar que o resultado do tratamento realizado foi a geração homogênea de defeitos eminentemente pontuais.

Obviamente, como essas exposições foram feitas a

temperatura ambiente, recombinações devem ter acontecido. Como resultado, além do aniquilamento vacância/intersticial, deve ter ocorrido a formação de "clusters" desses defeitos. Porém, como a temperatura de fusão da zircônia é bastante alta ($\approx 2600^{\circ}\text{C}$), e seu coeficiente de difusão é bastante baixo (entre 10^{-13} e 10^{-14} cm^2/s a 800°C [AT 85]), esses "clusters" são esperados serem pequenos, mantendo as características de defeitos pontuais. É muito pouco provável, que tenham sido gerados defeitos extensos, como os empilhamentos de deslocamentos sugeridos por Chen & Chiao [CC 83] para prováveis centros nucleadores.

Logo, os resultados com irradiação com elétrons indicam que a geração de defeitos pontuais age no sentido de diminuir a força motriz necessária para a transformação. O tratamento age no sentido de facilitar o processo de nucleação, que controla a transformação martensítica.

V.2.2 - Orientação dos Monocristais

Uma informação adicional, obtida das observações experimentais, foi a identificação de uma direção definida de crescimento das fases. Se as transformações não eram muito rápidas (quando não era possível distinguir uma interface), ou muito violentas (quando eram acompanhadas de quebra da amostra), uma interface era observada formar-se sempre em uma mesma orientação. A transformação processando-se no monocristal, pela migração dessa interface, numa dada direção, de um lado ao outro do mesmo (fig. V.6).

Como os cristais apresentavam uma aparência padrão, um

monocristal foi orientado, para identificar-se quais eram essas direções cristalográficas, referidas ao sistema monoclinico. Para tanto foi usado o método de Laue por retro-reflexão [Cu 67], para um cristal colocado na forma representada na fig. V.7.

O diagrama de Laue obtido e a projeção estereográfica construída a partir do mesmo são representados na fig. V.8. Comparando-se os ângulos entre os pólos obtidos e os ângulos interplanares calculados para ZrO_2 monoclinico, pode-se realizar a indexação apresentada nas tabelas V.1 e V.2.

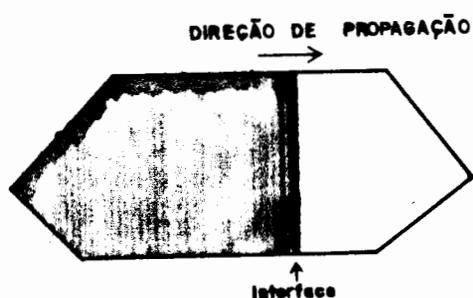


Fig. V.6 - Representação da interface monoclinica/ortorrômbica

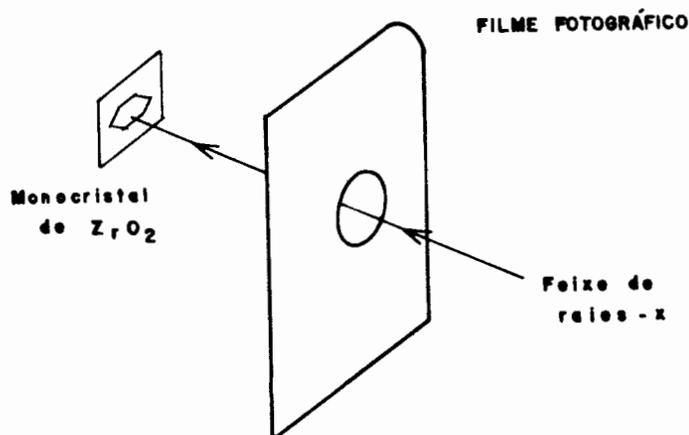
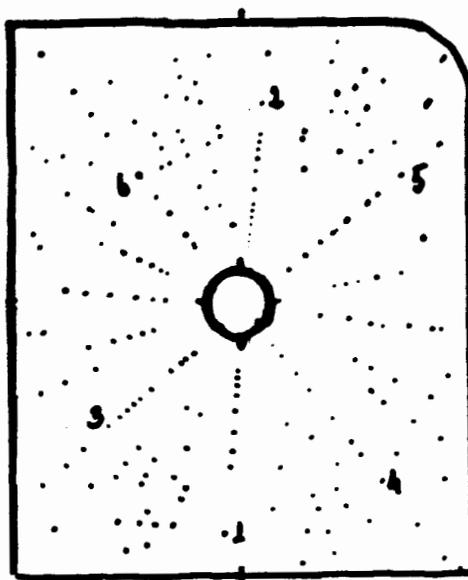
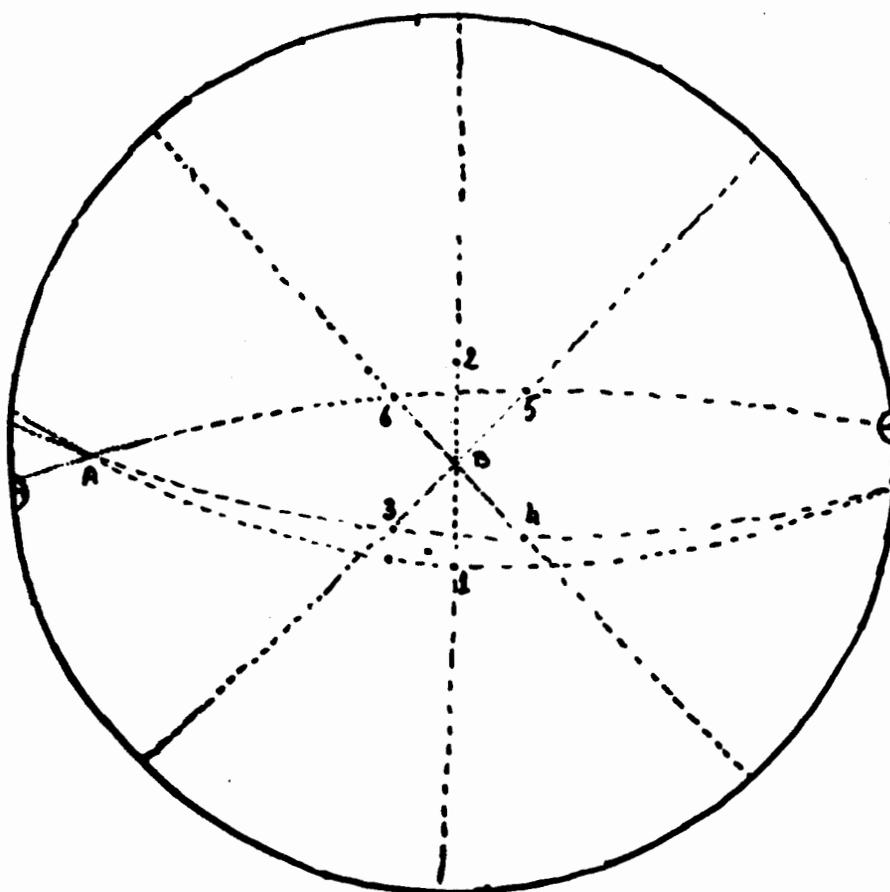


Fig. V.7 - Montagem para orientação do monocristal



(a)



(b)

Fig.V.8 - (a) Diagrama de Laue e (b) Projeção Estereográfica para amostra da fig. V.7

	A	B	1	2	3	4	5	6
A	0							
B	79,0	0						
1	80,5	25,5	0					
2	80,5	26,5	52,0	0				
3	64,0	22,5	18,0	46,0	0			
4	97,5	25,0	18,5	47,5	33,5	0		
5	97,5	26,5	48,0	18,5	49,0	36,5	0	
6	64,0	24,0	46,0	18,5	33,5	49,0	33,5	0

Tab. V.1 - Angulos medidos entre os pólos obtidos

	(100)	(001)	(012)	(012)	(113)	(113)	(113)	(113)
(100)	0							
(001)	80,7	0						
(012)	81,7	26,7	0					
(012)	81,7	26,7	53,5	0				
(113)	64,1	24,4	19,3	46,9	0			
(113)	100,0	26,8	20,0	49,1	35,8	0		
(113)	100,0	26,8	49,1	20,0	51,2	37,0	0	
(113)	64,1	24,4	46,9	19,3	33,7	51,2	35,8	0

Tab. V.2 - Angulos entre os planos cristalinos para ZrO_2 monoclinico

Logo, admitindo uma reversibilidade configuracional da transformação, a interface estaria formando-se no plano $(100)_m$ e deslocando-se na direção $[100]_m$.

A situação de um monocristal transformando-se pela propagação de uma interface é característica de uma transformação

martensítica [Ch 75], como referido no cap. I. Nesse caso a interface forma-se ao longo do plano de hábito. Isso é uma perspectiva interessante, porque o plano $(100)_m$, identificado, é o mesmo sugerido por Bansal & Heuer [BH 74], como sendo o plano de hábito para a transformação monoclinica/tetragonal, quando a fase produto tem uma forma de placa. Esse tipo de observação reforça a identificação da transformação monoclinica/ortorrômbica como sendo martensítica.

V.2.3 - Microindentação

Como uma fonte disponível de geração de defeitos, foram microindentadas, com uma carga de 50 g, algumas amostras e medidas suas pressões de transição. Os resultados são apresentados na fig. V.9 e servem para reforçar a dependência com o nível de defeitos da pressão de transição. A grande variação observada é função do número de indentações sofridas pela amostra. As pressões mais baixas correspondendo a amostras que foram submetidas a um número maior de indentações. É importante observar que, mesmo nas amostras em que foram produzidas uma alta concentração de defeitos, a transição para a fase de alta pressão manteve-se sempre acima de um valor mínimo (≈ 33 Kbar). Isso, associado com a não detecção de nenhuma variação sistemática, com os tratamentos, da pressão de transição para a fase de baixa pressão, fez com que sempre existisse uma histerese mínima.

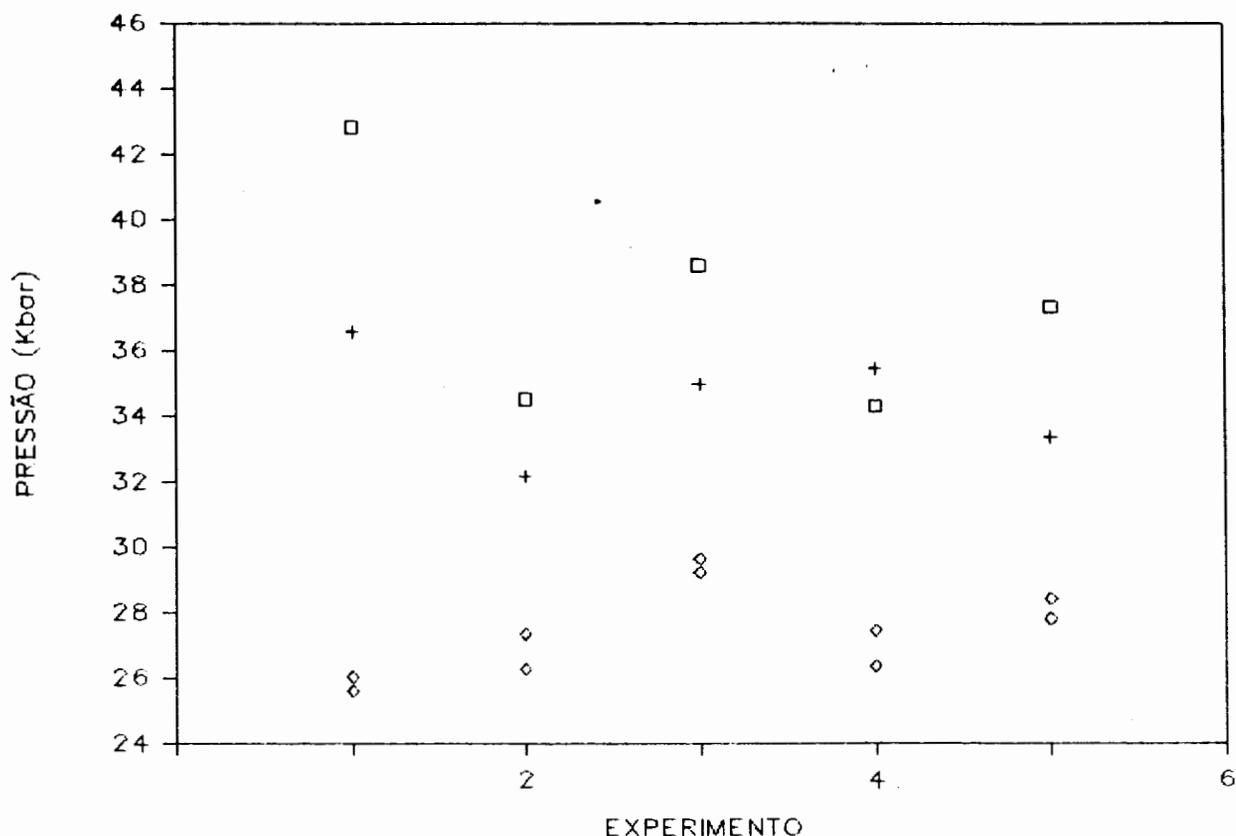


Fig. V.9 - Pressões de transição de amostras microindentadas (□ - transição durante o primeiro aumento de pressão; + - transição durante aumentos adicionais de pressão; ◇ - transições durante diminuição de pressão)

O uso da microindentação tinha um outro objetivo, mais importante: fornecer uma informação complementar a respeito da variação da dureza Vickers dos monocristais irradiados. Isso é relevante, porque uma das idéias básicas do processo de endurecimento está associada com o aumento da resistência, que deslocamentos (responsáveis pelo mecanismo de deformação plástica) experimentam ao mover-se através da rede [Sm 70, Am 62].

Além disso, o processo de endurecimento de cristais iônicos por irradiação com elétrons é um fenômeno bem conhecido, sendo explicado basicamente pelo aprisionamento ("pinning") das deslocamentos por pequenos "clusters", que se formam pela migração de vacâncias ou intersticiais. Dessa forma, espera-se que a irradiação com elétrons, pelo tipo de defeitos provavelmente gerados (seção

V.2.1), provoque um aumento na dureza Vickers dos monocristais.

Foram realizadas medidas com amostras virgens e com monocristais irradiados com elétrons em doses de 0,2 Mrad e 10 Mrad. Os resultados são dados na tabela V.3, podendo ser comparados com o valor de 6,5 GPa, referido por I.W. Chen [Ch 86] para monocristais de ZrO_2 monoclinica.

Dose	Direção de Indentação	
	[100]	[110]
Virgem	7,5 GPa 9,5 GPa	-
Virgem	-	11,7 GPa
Virgem	8,6 GPa 7,8 GPa 7,6 GPa	12,8 GPa
0,2 Mrad	5,7 GPa	6,2 GPa
10 Mrad	12,2 GPa	11,5 GPa

Tab. V.3 - Medidas de microdureza

Como observa-se, a amostra irradiada com 10 Mrad mostrou um aumento sensível da dureza, além de não se observar nas amostras irradiadas a dependência acentuada, notável nas amostras sem tratamento, da direção de indentação. Isso mostra uma homogeneização do "atrito" sofrido pelas deslocamentos responsáveis pelo escoamento plástico. A diminuição do valor da dureza para a amostra de 0,2 Mrad, pode ser representativa de um efeito conhecido

como "softening" inicial sob radiação [Am 62]. Esse amaciamento resultaria da dispersão, pela radiação, de "clusters" de vacâncias pré-existentes, uma vez que defeitos isolados seriam menos efetivos no "pinning".

O resultado importante, no entanto, embora as medidas feitas possam ser tomadas apenas como uma avaliação, é que a irradiação com elétrons em doses elevadas criou condições nas amostras, que dificultaram o movimento de deslocações.

V.2.4 - Reprocessamento com Pressão

Um efeito adicional, observado nas amostras processadas, diz respeito ao estreitamento do laço de histerese, explicado pelo aumento do número de sítios nucleadores com a ciclagem dos cristais. Notou-se que, à temperatura ambiente, ocorria um processo de relaxação, pelo qual, se a amostra repousasse um tempo conveniente em pressões baixas, ocorreria, em uma nova ciclagem um aumento da pressão de transição monoclinica --> ortorrômbica, em relação ao último aumento de pressão.

Foi feito um levantamento dessa variação, em relação ao tempo transcorrido desde a última transição sofrida pela amostra (fig. V.10). O menor intervalo investigado (≈ 10 min) foi determinado pelo tempo mínimo necessário para, com o equipamento usado, levantar-se o espectro do rubi (após detectada uma transição ortorrômbica --> monoclinica) e tornar-se a aumentar suavemente a pressão até ser observada uma nova transição monoclinica --> ortorrômbica.

Esse tipo de resultado é incoerente com a suposição de

defeitos complexos como centros nucleadores. Isso porque seria pouco provável que, em tempos tão reduzidos (minutos), houvesse uma aniquilação significativa dos mesmos à temperatura ambiente, de maneira a exigir uma maior força motriz (pressões mais elevadas) em uma transformação posterior.

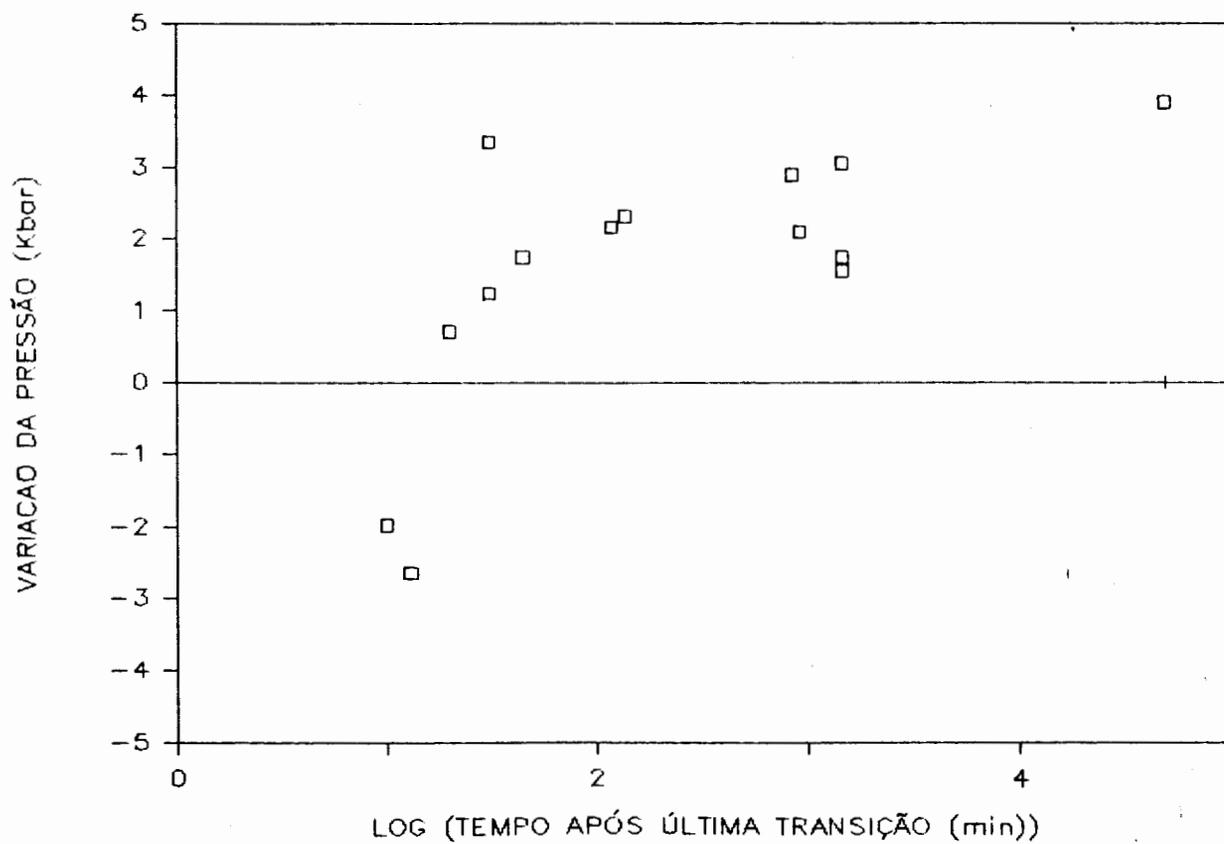


Fig. V.10 - Variação da Pressão de Transição

VI - CONCLUSOES

Existe uma grande controvérsia sobre os mecanismos mais adequados de descrição do processo de nucleação em transformações martensíticas. A compreensão dos mesmos sendo de grande importância, por ser esse período que basicamente controla a cinética de toda a transformação. Particularmente no caso de materiais cerâmicos, que podem ter sua tenacidade aumentada pelo mecanismo de "transformation toughening", o entendimento desses processos é básico. Isso porque permitirá compreender as condições necessárias para a retenção metaestável de fases mais densas, cuja transformação martensítica para a fase de equilíbrio é a responsável por esse fenômeno.

Os dois principais modelos existentes para nucleação martensítica em zircônia assumem a necessidade de sítios heterogêneos para surgimento do embrião da nova fase. A diferença fundamental dos mesmos reside na visualização que fazem da cinética do processo de nucleação.

Chen & Chiao [CC 83, CC 85], em seu modelo clássico, atribuem ao movimento de deslocações, dissociadas de um defeito original de estrutura complexa, a responsabilidade pelo crescimento dos embriões. Na abordagem de Heuer & Rühle [HR 85], que usam um modelo tipo "localized soft mode" (LSM), a formação do embrião está ligada a vibrações anômalas da rede, motivadas por efeitos não harmônicos, em torno de regiões defeituosas.

Nesse trabalho, onde foi investigada qual a visualização mais adequada desse processo, usou-se a pressão para estudar a influência de defeitos gerados extrinsecamente na transformação de

fase monoclinica/ortorrômbica em ZrO_2 . O uso da pressão é importante pelo não mascaramento dos aspectos cinéticos, e pelo não aniquilamento dos defeitos gerados pelos tratamentos realizados.

Para geração de defeitos, foi usada basicamente irradiação com elétrons de 1,5 Mev, com a qual produziu-se uma concentração homogênea de defeitos eminentemente pontuais. Embora esses defeitos devam ter se recombinado e formado pequenos "clusters", é pouco provável que com o tratamento tenha-se gerado defeitos complexos, como as pilhas de deslocações propostas por Chen & Chiao [CC 83] para centros de nucleação martensítica em ZrO_2 .

A geração desse tipo de defeitos foi confirmada pela observação de um aumento sensível da dureza de um monocristal irradiado com uma dose de 10 Mrad. O processo de endurecimento de cristais iônicos é bem conhecido na literatura, sendo explicado como o resultado do aprisionamento das deslocações, cujo movimento é responsável pelo escoamento plástico do material. Os agentes desse "pinning" seriam fundamentalmente pequenos "clusters", formados pela migração de vacâncias e intersticiais [Am 62, Sm 70]. Esses são justamente os prováveis defeitos produzidos nas amostras de ZrO_2 .

Dessa forma, se o fenômeno de nucleação for visualizado classicamente, os defeitos gerados dificilmente se ombreariam em "potência" àqueles pré-existentes na amostra, como inclusive salientam Chen & Chiao em seu trabalho, onde admitem que certamente a nucleação em amostras volumétricas é motivada por defeitos intrínsecos às mesmas. No entanto, a ocorrência da transformação a pressões mais baixas, para doses mais elevadas, obtida neste

trabalho, é equivalente a dizer-se que a mesma ocorreu a uma força motriz mais baixa, ou seja, pela existência de defeitos mais potentes, pouco prováveis de terem sido gerados pela irradiação. Isso é o oposto de uma maior dificuldade para ocorrer a transição, que seria esperada caso a abordagem de Chen & Chiao fosse usada. Deveria ser necessária uma força motriz maior (pressões mais elevadas), pois o movimento de deslocações dissociadas do defeito nucleador, que nesse modelo são responsáveis pelo crescimento dos embriões, seria prejudicado. Esperar-se-ia um efeito similar ao endurecimento de cristais irradiados com elétrons, aonde as deslocações de deslizamento sofrem um aprisionamento pelos defeitos pontuais gerados na irradiação.

Esse tipo de observação, em amostras com um caráter volumétrico mais acentuado, vem ao encontro de resultados obtidos em estudos de microscopia eletrônica (onde as amostras são essencialmente planares), nos quais não foi detectada uma relevância maior das deslocações existentes no processo de nucleação [HR 85].

Por outro lado, o resultado obtido é coerente com a proposição feita por Heuer & Rühle, à luz de experimentos com TEM, para a nucleação em zircônia. Isso porque o tratamento feito nas amostras pode ser entendido como simplesmente a introdução de um maior número de defeitos. Esses defeitos, embora possam ser eminentemente pontuais, aos quais é associada uma potência reduzida no modelo LSM de Clapp (seção III.2.2), podem ter sua fraqueza individual compensada pelo grande número que seria gerado em altas doses. Ou seja, seria de se esperar, por esse modelo, que a

introdução de uma maior quantidade de centros geradores de campos de deformações facilitasse a formação de núcleos da nova fase. Na situação estudada, isso corresponderia a obter-se transições de fase a pressões mais reduzidas, como foi observado.

Como resultado, o modelo LSM, proposto por Heuer e Rühle para nucleação em amostras planares, parece ser também o mais adequado para a descrição do fenômeno em amostras volumétricas.

Um outro dado, que contraria a eleição de estruturas defeituosas complexas para sitios nucleadores, é o efeito de relaxação ilustrado na fig. V.10. É pouco provável que em tempos tão reduzidos como os observados (minutos), à temperatura ambiente, esteja ocorrendo uma aniquilação significativa de defeitos complexos, que seriam gerados em transições anteriores.

Em prosseguimento à investigação da natureza dos centros nucleadores em ZrO_2 , seria interessante verificar os tempos de relaxação para outras temperaturas e para amostras expostas a radiação ultra-violeta. Com isso poder-se-ia investigar, por exemplo, o papel de campos de tensões mecânicas associados a campos eletrostáticos. Essa possibilidade de defeito nucleador tem parecido atraente, pois, embora esteja-se tratando com um isolante, não é encontrada na literatura referência a possíveis efeitos de eletrificação provocada pelas deformações no cristal durante as transições. O uso de ultra-violeta é justificável, porque o "gap" óptico de energia para a zircônia monoclinica é de 4,99 ev [BS 65], o que corresponde a um comprimento de onda de aproximadamente 2500 Å.

Além disso, uma extensão interessante, ao estudo de

transformações de fase em materiais cerâmicos sob pressão, seria a investigação da estabilidade de fases em pós cerâmicos. Uma proposta, seria um estudo sistemático, usando difração de raios-x e microscopia eletrônica, de amostras de ZrO_2 , HfO_2 , TiO_2 e Al_2O_3 alteradas por diferentes tratamentos térmicos, irradiação e variação do tamanho de partícula.

As melhorias mais importantes da infra-estrutura experimental, para viabilizar esses estudos, seriam no sentido de permitir medidas de pressões mais rápidas e facilitar o acoplamento de outros equipamentos ao sistema. Para tanto planeja-se substituir a fotomultiplicadora por um arranjo de fotodiodos espectroscópicos (Hamamatsu S2304), que acoplado a um microcomputador MSX, permitirá a leitura da pressão em tempos bem menores que os atuais (segundos). Além disso, pretende-se modificar o acoplamento óptico microscópio/monocromador, pelo uso de fibras ópticas. Isso permitirá uma melhoria do sinal recebido do rubi e abrirá a possibilidade de adaptar-se, com mais facilidade, outros espectrômetros ao equipamento, para realização de espectroscopia "in situ" em amostras sob pressão.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [Am 62] AMELINCKX, S. In: BILLINGTON, D.S. ed. **Radiation damage in solids**. Academic Press, Bologna (1962).
- [AG 81] ANDERSSON, C.A.; GUPTA, T.K. In: HEUER, A.H.; HOBBS, L.W. ed. **Advances in ceramics vol.3 Science and technology of zirconia**. Am.Cer.Soc., Columbus (1981).
- [AI 82] ARASHI, H.; ISHIGAME, M. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 71, 313-321 (1982).
- [AT 85] ALDEBERT, P.; TRAVERSE, J.P. *J. Am. Ceram. Soc.*, 68[1], 34-40 (1985).
- [Bu 51] BUERGER, M.J. In: SMOLUCHOWSKY ed. **Phase transformations in solids**. Wiley, New York (1951).
- [BC 61] BILLINGTON, D.S.; CRAWFORD, J.H. **Radiation damage in solids**. Princeton University Press, Princeton (1961).
- [Ba 63] BAILEY, J.E. *Proc. Roy. Soc. A*, 279, 395-412 (1963).
- [Bu 63] BURCHAM, W.E. **Nuclear physics, an introduction**. Longmans, London (1963).
- [BS 65] BENDORAITIS, J.G.; SALOMON, R.E. *J. Phys. Chem.*, 69, 10, 3666-3667 (1965).
- [BH 72] BANSAL, G.K.; HEUER, A.H. *Acta Metall.*, 20, 1281-1289 (1972).
- [BBP 73] BARNETT, J.D.; BLOCK, S.; PIERMARINI, G.J. *Rev. Sci. Instrum.*, 44, 1, 1-9 (1973).
- [BH 74] BANSAL, G.K.; HEUER, A.H. *Acta Metall.*, 22, 409-417 (1974).
- [BG 77] BURKE, S.; GARVIE, R. *J. of Mat. Sci.*, 12, 1487-1490 (1977).

- [BJP 85] BLOCK, S.; JORNADA, J.A.H. da; PIERMARINI, G.J. *J. Am. Ceram. Soc.*, 68[9], 497-499 (1985).
- [BPH+ 86] BLOCK, S.; PIERMARINI, G.J.; HOCKEY, B.J.; LAWN, B.R.; MUNRO, R.G. *J. Am. Ceram. Soc.*, 69[6], C125-C126 (1986).
- [Cu 67] CULLITY, B.D. *Elements of x-ray diffraction*. Addison-Wesley (1967).
- [Ch 70] CHRISTIAN, J.W. In: CAHN, R.W. ed. *Physical metallurgy*. North-Holland, Amsterdam (1970).
- [Cl 73] CLAPP, P.C. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 57, 561-569 (1973).
- [Ch 75] CHRISTIAN, J.W. *The theory of transformations in metals and alloys*. 2^a ed., Pergamon Press (1975).
- [CC 83] CHEN, I.W.; CHIAO, Y.H. *Acta Metall.*, 31[10], 1627-1638 (1983).
- [CC 85] CHEN, I.W.; CHIAO, Y.H. *Acta Metall.*, 33[10], 1827-1845 (1985).
- [CCT 85] CHEN, I.W.; CHIAO, Y.H.; TSUZAKI, K. *Acta Metall.*, 33[10], 1847-1859 (1985).
- [Ch 86] CHEN, I.W. *J. Am. Ceram. Soc.*, 69[3], 189-194 (1986).
- [De 71] DECKER, D.L. *J. Appl. Physics*, 42[8], 3239-3244 (1971).
- [Es 57] ESHELBY, J.D. *Proc. Roy. Soc. A*, 241, 376-396 (1957).
- [EBD+ 81] EVANS, A.G.; BURLINGAME, N.; DRORY, M.; KRIVEN, W.M. *Acta Metall.*, 29, 447-456 (1981).
- [EC 86] EVANS, A.G.; CANON, R.M. *Acta Metall.*, 34[5], 761-800 (1986).

- [FPB+ 82] FUJISHIRO, I.; PIERMARINI, G.J.; BLOCK, S.; MUNRO, R.G.
In: BACKMAN, C.M.; JOHANNISSON, T.; TEGNER, L. ed.
High pressure in research and industry. Proceedings
of 8th AIRAPT Conference. vol. II, 608, Uppsala
(1982).
- [Gu 50] GUGGENHEIM, E.A. Thermodynamics. North-Holland, Amsterdam (1950).
- [Ga 65] GARVIE, R.C. J. Phys. Chem., 69[4], 1238-1243 (1965).
- [Ga 70] GARVIE, R.C. In: ALPER, A.M. ed. High temperature
oxides., part II, 117-166, Academic Press, New York
(1970).
- [Gu 72] GUY, A.G. Metall. Trans., 3, 2535-2536 (1972).
- [GG 82] GUENIN, G.; GOBIN, P.F. J. Physique, 43, C4, 57-73
(1982).
- [Hu 63] HUANG, K. Statistical mechanics. John Wiley & Sons, New
York (1963).
- [HCK+ 82] HEUER, A.H.; CLAUSSEN, N.; KRIVEN, W.M.; RUHLE, M.
J. Am. Ceram. Soc., 65[12], 642-650 (1982).
- [Ho 82] HO, S.M.; Mat. Sci. and Engineering, 54, 23-29 (1982).
- [HR 85] HEUER, A.H.; RUHLE, M. Acta Metall., 33[2], 2101-2112
(1985).
- [Ja 83] JAYARAMAN, A. Rev. Sci. Instrum., 57[6], 1013-1031
(1986).
- [Ja 86] JAYARAMAN, A. Rev. Mod. Phys., 55[1], 65-108 (1986).
- [Jo 87] JOHNSON, W.C. Metall. Trans., 18, 1093-1097 (1987).
- [Jo 87a] JORNADA, J.A.H. da . Comunicação particular.
- [JPB 87] JORNADA, J.A.H. da; PIERMARINI, G.J.; BLOCK, S. J. Am.
Ceram. Soc., 70[9], 628-630 (1987).

- [KRD 72] KUMAR, A.; RAJDEV, D.; DOUGLASS, D.L. *J. Am. Ceram. Soc.*, 55[9], 439-445 (1972).
- [KB 86] KELLY, P.M.; BALL, C.J. *J. Am. Ceram. Soc.*, 69[3], 259-264 (1986).
- [Li 80] LIU, L.G. *J. Phys. Chem. Solids*, 41, 331-334 (1980).
- [La 82] LANGE, F.F. *J. Mat. Sci.*, 17, 225-262 (1982).
- [La 86] LAMBROPOULOS, J.C. *J. Am. Ceram. Soc.*, 69[3], 218-222 (1986).
- [MFT 71] MITSUHASHI, T.; FUJIKI, Y.; TSUKIOKA, M. *J. Phys. Soc. Japan*, 30, 1206 (1971).
- [Mu 81] MULLER, K.A. *Structural phase transitions I*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg (1981).
- [Ma 82] MATZKE, H. *Radiation Effects*, 64, 3-33 (1982).
- [OC 76] OLSON, G.B.; COHEN, M. *Metall. Trans. A*, 7, 1897-1923 (1976).
- [OC 79] OLSON, G.B.; COHEN, M. *Acta Metall.*, 27, 1907-1918 (1979).
- [OC 81] OLSON, G.B.; COHEN, M. *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 11, 1-30 (1981).
- [PR 71] PASCOVER, J.S.; RADCLIFFE, S.V. *Metall. Trans.*, 2[9], 2387-2393 (1971).
- [PB 75] PIERMARINI, G.J.; BLOCK, S. *Rev. Sci. Instrum.*, 46[8], 973-979 (1975).
- [PBB+ 75] PIERMARINI, G.J.; BLOCK, S.; BARNETT, J.D.; FORMAN, R.A. *J. Appl. Phys.*, 46[6], 2774-2780 (1975).
- [PH 77] PORTER, D.L.; HEUER, A.H. *J. Am. Ceram. Soc.*, 60[3-4], 183-184 (1977).

- [PH 79] PORTER, D.L.; HEUER, A.H. J. Am. Ceram. Soc., 62, 298-
(1979).
- [Ri 84] RICE, R.W. J. Phys. Chem. Solids, 45[10], 1033-1050
(1984).
- [Sm 70] SMALLMAN, R.E. Modern physical metallurgy. 3^a ed, Butter-
worths, London (1970).
- [Sw 72] SWALIN, R.A. Thermodynamics of solids. 2^a ed, John Wiley
& Sons, New York (1972).
- [SMS 74] SUBBARAO, E.C.; MAITI, H.S.; SRIVASTAVA, K.K. Phys.
Stat. Sol. (a), 21, 9-40 (1974).
- [Su 81] SUBBARAO, E.C. In: HEUER, A.H.; HOBBS, L.W. ed. Advances
in ceramics vol. 3 Science and technology of
zirconia, Am. Ceram. Soc., Columbus (1981).
- [Ti 51] TISZA, L. In: SMOLUCHOVSKY ed. Phase transformations in
solids. Wiley, New York (1951).
- [TAE+ 85] TAWFIK, A.; ABD EL-ATI, M.I.; EL-ASHRY, F.M.; SEKKINA,
M.M.A. J. Phys. Soc. Japan, 54[8], 3012-3017 (1985).
- [Wo 63] WOLTEN, G.M. J. Am. Ceram. Soc., 46[9], 418-422 (1963).