

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE FÍSICA

# ESTABILIDADE DE FASES DE $ZrO_2$ SOB ALTAS PRESSÕES<sup>1</sup>

Altair Sória Pereira

Tese realizada sob a orientação do Dr. João Alziro Herz da Jornada, apresentada ao Instituto de Física da UFRGS, em preenchimento final dos requisitos para a obtenção do grau de Doutor em Ciências.

Porto Alegre, agosto de 1995.

---

<sup>1</sup>Trabalho parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS).

À Ana, ao André,  
a meus pais e irmãos e,  
em especial, ao Manão.

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. João A. H. da Jornada, orientador deste doutorado, não só pela competente orientação pessoal, mas também pelo cuidado em manter um ambiente agradável e de estímulo à pesquisa no Grupo de Altas Pressões;

À tout le personel du Laboratoire de Physico-Chimie des Materiaux, spécialement à Mr. Dr. Jean-Michel Léger, par le séjour très profitable à Meudon;

Ao Prof. Telmo Strohaecker, pelo atencioso trabalho em microscopia eletrônica de varredura;

Ao Prof. Walter Botta Fo., por ter possibilitado o uso do microscópio eletrônico de transmissão do DEMA-UFSCar;

A todo o pessoal que trabalha, ou trabalhou neste período, junto ao Grupo de Altas Pressões, pelas diversas contribuições a este doutorado e pelo espírito de camaradagem sempre reinante;

Ao pessoal da Oficina Mecânica e da Biblioteca do IF-UFRGS, pelo auxílio competente em várias etapas deste trabalho;

A todos os meus colegas, em especial ao Marcos, pelos estímulos, críticas e pela companhia em todos esses fins de semana.

## RESUMO

Neste trabalho, a transição monoclinica/ortorrômbica-I, induzida por aumento da pressão em  $ZrO_2$ , foi usada para o estudo do problema de nucleação martensítica neste material, em especial o papel dos defeitos no processo de nucleação. As principais características desta transformação foram revisadas e sua natureza martensítica foi estabelecida. A escolha de uma transformação induzida pela pressão permitiu que a temperatura fosse usada de uma maneira independente, para alterar o estado de defeitos em amostras na fase monoclinica (estável nas condições ambiente). Foi investigado o efeito de tratamentos a  $120^\circ C$ ,  $300^\circ C$  e  $500^\circ C$ , durante 24 h em água, sobre a estabilidade de fases de um pó nanométrico ( $\leq 30$  nm). Este pó foi submetido a pressões de até 12 GPa usando uma câmara de bigornas de diamante, sendo a fração transformada da fase monoclinica para a fase ortorrômbica-I monitorada por difração de raios X *in situ*. Uma amostra tratada a  $300^\circ C/24$  h em vácuo foi também estudada, para investigar uma possível influência do ambiente. O comportamento da amostra tratada em vácuo foi essencialmente o mesmo de uma amostra não tratada, mas o pó tratado em água necessitou de pressões mais elevadas para ter a mesma fração transformada. O comportamento com a pressão da fração transformada foi bem descrito pelo Modelo Estatístico de Nucleação Heterogênea. Para tanto, foi necessária sua adaptação ao caso de transformações martensíticas induzidas por pressão e a obtenção das equações de estado isotérmicas das duas fases. Os resultados obtidos sob pressão foram interpretados como consequência dos tratamentos em água terem modificado, essencialmente, o estado de defeitos superficiais. A existência de um regime de nucleação intrínica em partículas nanométricas aponta para um mecanismo de nucleação não-clássico em  $ZrO_2$ , o que é reforçado pela identificação de um efeito de relaxação da pressão de transição monoclinica→ortorrômbica-I em monocristais mantidos à temperatura ambiente. O papel do meio na alteração das propriedades do  $ZrO_2$  foi confirmado pela observação de fluência sob indentação em monocristais mantidos em ambientes com água. O conjunto de efeitos do ambiente sobre este material parece estar relacionado a processos de alívio de tensões mecânicas, associados à ruptura de ligações Zr-O por reação dissociativa com  $H_2O$ .

## ABSTRACT

In this work the pressure driven monoclinic/orthorhombic-I phase transition in  $ZrO_2$  was used to study the problem of martensitic nucleation in that material, mainly the role played by defects in the nucleation process. The main characteristics of the monoclinic/orthorhombic-I transformation were reviewed and its martensitic nature was established. The choice of a pressure driven transition was taken in advantage to use the temperature as an independent way to change the state of defects of samples in the monoclinic phase (stable at room conditions). The effect of treatments at the temperatures of  $120^\circ C$ ,  $300^\circ C$ , and  $500^\circ C$ , during 24 h in water, on the phase stability of a nanometric powder (particle size  $\leq 30$  nm) was investigated. This powder was submitted to pressures up to 12 GPa, using a diamond anvil cell, and the transformed fraction from the monoclinic to the orthorhombic-I phase was monitored by *in situ* X-ray diffraction. A sample treated at  $300^\circ C/24$  h in vacuum, was also studied to investigate a possible environment influence. The behavior of the vacuum treated sample was almost the same as a non-treated sample, but the powder treated in water needed higher pressures to have the same transformed fraction. The pressure behavior of the transformed fraction was properly described by the Statistical Heterogeneous Nucleation Model. In order to do that, this model was adapted to the case of pressure driven martensitic transformations and the isothermal equations of state of both the phases were determined. The results obtained in the high pressure experiments were taken as a consequence of a change in the state of surface defects promoted by the treatments in water. This is in agreement with results of transmission electron microscopy of the samples. The existence of an intrinsic nucleation regime in nanometric particles points for a non-classic nucleation mechanism in  $ZrO_2$ . This is confirmed by the finding of a relaxation effect in the monoclinic $\rightarrow$ orthorhombic-I transition pressure of single crystals kept at room temperature. The role of the environment in the change of the  $ZrO_2$  properties was also confirmed by the detection of indentation creep in single crystals kept in wetted environments. All these environment effects seem to be related to some stress relaxation process associated to the rupture of Zr-O bonds by dissociative reactions with  $H_2O$ .

# Sumário

I	INTRODUÇÃO	1
II	A TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA MONOCLÍNICA/ORTORRÔMBICA-I EM $ZrO_2$	8
II.1	O Diagrama de Fases da Zircônia ( $ZrO_2$ )	9
II.2	A Transformação Monoclínica/Ortorrômica-I	13
II.2.1	Aspectos Cristalográficos	13
II.2.2	Características Principais da Transformação Mono/Orto-I	17
II.2.3	Caracterização como Transformação Martensítica	22
II.3	A Cinética das Transformações Martensíticas	28
II.3.1	O Balanço Energético do Processo de Nucleação	29
II.3.2	Principais Modelos de Nucleação Martensítica em $ZrO_2$	32
II.3.3	O Modelo Estatístico de Nucleação Heterogênea	40
II.4	Aplicação do Modelo Estatístico de Nucleação Heterogênea a Transformações Martensíticas Induzidas Por Pressão	47
II.4.1	Principais Efeitos da Aplicação de Pressão Sobre Materiais Sólidos	47
II.4.2	Aspectos Termodinâmicos de Transformações de Fase de Primeira Ordem Induzidas por Variação da Pressão	52
II.4.3	Influência da Pressão Sobre a Distribuição de Potência dos Defeitos e Fração do Material Transformado	55

<b>III PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DE INVESTIGAÇÃO EM ALTA PRESSÃO</b>	<b>62</b>
III.1 Geração de Altas Pressões e Técnicas de Análise Acopladas . . . . .	63
III.1.1 Medidas Ópticas (DAC Tipo Piermarini-Block) . . . . .	65
III.1.2 Difração de Raios X (DAC Tipo Tesoura) . . . . .	69
III.2 Análise dos Espectros de Raios X . . . . .	75
III.2.1 Espectros Obtidos em Filme . . . . .	75
III.2.2 Espectros no Detector Linear . . . . .	77
<b>IV RESULTADOS EXPERIMENTAIS COM AMOSTRAS SUBMETIDAS A ALTAS PRESSÕES</b>	<b>86</b>
IV.1 Relaxação da Pressão de Transformação em Monocristais . . . . .	87
IV.2 Efeitos de Tratamentos Térmicos Sobre a Fração Transformada Sob Pressão	90
IV.3 Variação do Volume com a Pressão . . . . .	96
IV.4 Análise do Tamanho de Partícula . . . . .	98
<b>V MEDIDAS DE MICRODUREZA EM MONOCRISTAIS</b>	<b>105</b>
V.1 Dureza e Fluência Sob Indentação . . . . .	106
V.2 Fluência Sob Indentação em Monocristais de $ZrO_2$ Monoclínico . . . . .	109
<b>VI ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS</b>	<b>116</b>
VI.1 Dependência da Fração Transformada com a Pressão Aplicada . . . . .	116
VI.2 Efeitos dos Tratamentos Térmicos . . . . .	121
VI.3 Efeito do Ambiente em Processos de Relaxação a Baixas Temperaturas em $ZrO_2$ . . . . .	129
<b>VII CONCLUSÕES</b>	<b>136</b>
Referências Bibliográficas	140

# Capítulo I

## INTRODUÇÃO

O dióxido de zircônio ( $ZrO_2$ ), usualmente designado simplesmente por zircônia, é um material cerâmico que tem despertado enorme interesse tanto do ponto de vista do desenvolvimento de novas tecnologias de aplicação, quanto do estudo básico em física dos materiais, pela investigação da correlação entre suas propriedades ímpares e sua estrutura atômica e microestrutura. Isso é atestado pelo fantástico acervo de publicações sobre esse material e pela realização freqüente de congressos internacionais tendo como tema único o estudo de suas propriedades e aplicações[1, 2].

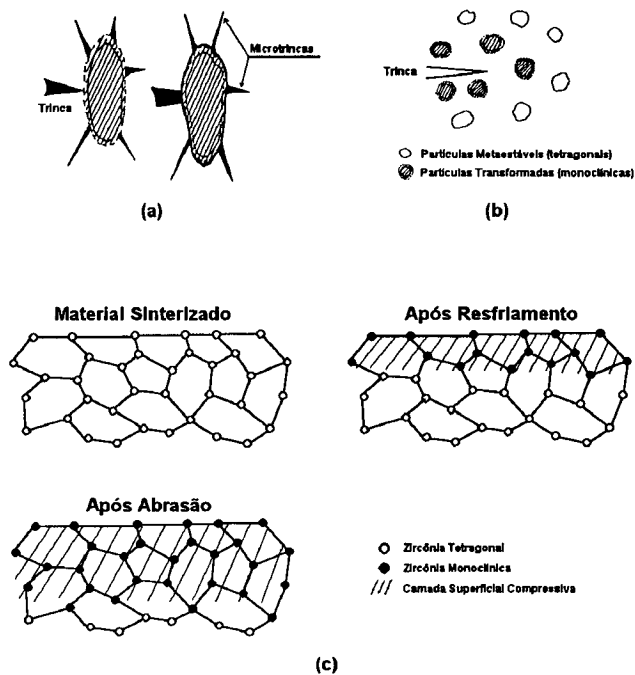
Dentre o grande número de aplicações da zircônia, possivelmente a de maior impacto seja o seu uso para produção de materiais cerâmicos de alto desempenho estrutural. Isso é feito a partir da retenção metaestável da fase tetragonal do  $ZrO_2$  (estável entre  $1170^\circ C$  e  $2370^\circ C$ ) na forma de precipitados, ou como fase dispersa, em uma matriz. A melhoria das propriedades mecânicas nesses materiais tem sido explicada pela ocorrência de uma série de mecanismos, associados à transição de regiões na fase metaestável para a fase estável à temperatura ambiente. Esta fase estável tem uma simetria monoclinica e a transição ocorre com um aumento de 3 a 5 % do volume[3].

Os diferentes mecanismos, propostos na literatura, são representados na figura I.1 e sua ação, individual ou combinada, produziria um aumento da resistência mecânica e da tenacidade do material por:

- a) dissipação da energia de trincas, que tendam a se propagar no material, em microtrin-



- cas geradas na matriz ao redor de partículas previamente transformadas;
- b) aumento da energia necessária à propagação de uma trinca, em função da deformação compressiva gerada na matriz por partículas, cuja transformação foi induzida pelo campo de tensões cisalhantes em torno desta trinca (esse fenômeno é conhecido na literatura como "transformation toughening");
- c) desenvolvimento de uma camada superficial compressiva, que diminui a sensibilidade do material a pequenos defeitos superficiais.



**Figura I.1:** Mecanismos de melhora do desempenho mecânico associados à transição tetragonal/monoclínica em zircônia[3]: (a) produção de microtrincas, (b) "transformation toughening", (c) compressão superficial.

A existência de todos esses mecanismos é decorrência não só do maior volume específico da fase monoclínica, mas também da natureza da transformação tetragonal/monoclínica.

Essa transformação possui uma série de características, que fazem com que seja classificada como sendo de um tipo particular de transformação cooperativa, chamada martensítica. A transformação ocorre rapidamente em monocristais e pode ser induzida em partículas metaestáveis pelos campos de tensões cisalhantes de trincas, ou por tratamentos abrasivos da superfície[4-13].

O ponto chave para obtenção de materiais cerâmicos, reforçados pelos mecanismos acima citados, é o controle das condições de retenção metaestável de fases em pequenas partículas de  $ZrO_2$ , e dos fatores que as levarão a se transformar martensiticamente para a fase estável. Ou seja, é necessária uma ampla compreensão da cinética das transformações martensíticas em  $ZrO_2$ . É dentro desse contexto que o presente trabalho se enquadra.

O estudo da cinética das transformações martensíticas é algo que ultrapassa largamente os limites das aplicações tecnológicas de materiais cerâmicos tenazes. Este é um problema, ainda hoje em aberto, de extrema relevância para a compreensão de transformações de fase em uma grande gama de materiais, como, por exemplo, ligas de ferro[11, 13]. As principais controvérsias referem-se ao estágio de nucleação que, consensualmente, acredita-se controlar a cinética da transição de fase[11]. Considerações de ordem energética têm mostrado que o mesmo deve ocorrer em torno de regiões defeituosas, para que seja possível nas condições termodinâmicas usualmente observadas[12, 14, 15]. No entanto, a natureza dessas regiões nucleadoras, bem como o mecanismo físico através do qual ocorre o processo de nucleação são, ainda, assuntos de debate.

Outro motivo de controvérsia é o efeito que o ambiente, particularmente a presença de água, tem sobre as condições de retenção metaestável da fase tetragonal do  $ZrO_2$ [16-21]. A ação do ambiente, mesmo a temperaturas baixas em comparação à temperatura de fusão do material, pode induzir a transformação para a fase monoclínica. Isso traz como consequência uma degradação das propriedades mecânicas de cerâmicas à base de zircônia, que pode ser vista como um processo de fadiga. Também, para uma melhor descrição desse tipo de efeito, é necessária uma compreensão maior dos processos físicos que controlam a transição martensítica em  $ZrO_2$ .

Tendo clara esta importância, procurou-se, no presente trabalho, obter um melhor entendimento da natureza e do papel desempenhado pelos centros nucleadores no processo de transformação de fase martensítica em  $ZrO_2$ . Como abordagem central, escolheu-se alterar de maneira controlada o estado de defeitos no material, de forma a obter-se informações mais precisas sobre a natureza dos defeitos nucleadores e o porquê da susceptibilidade das condições de nucleação a tratamentos térmicos em baixas temperaturas. Especificamente, neste sentido, foi estudado o efeito de tratamentos térmicos até  $500^\circ C$ , em ambientes com e sem água, sobre a dependência, com a pressão, da fração transformada da fase monoclinica para a fase ortorrômbica-I de pós finos de  $ZrO_2$ , submetidos a altas pressões hidrostáticas[22]. Como será mostrado no Capítulo II, a transição induzida por pressão para a fase ortorrômbica-I apresenta, também, uma natureza martensítica, sendo bastante análoga à transformação monoclinica/tetragonal, que ocorre com o aumento da temperatura. Foi usada a técnica da câmara de bigornas de diamante para geração de pressões de até  $12 \text{ GPa}^1$ , sendo a fração relativa das fases monitorada por difração de raios X *in situ*, como discutido no Capítulo III.

A escolha de uma transformação martensítica induzida por pressão, e não por temperatura, e a proposta de trabalho apresentada acima estão intimamente relacionadas. Um estudo desse tipo não poderia ser realizado usando a transformação monoclinica/tetragonal em  $ZrO_2$  puro, pois as altas temperaturas necessárias para a transição provavelmente tornariam irrelevantes os tratamentos prévios. Isso é uma consequência da ação dupla que a temperatura intrinsecamente possui: a alteração das condições de equilíbrio termodinâmico e a determinação das condições cinéticas para que um dado sistema evolua para o estado de equilíbrio. A pressão, nesse aspecto, constitui-se em um parâmetro termodinâmico mais puro, pois afeta a energia livre do sistema, sem ter a influência decisiva sobre a cinética dos processos que a temperatura possui.

Por outro lado, uma investigação usando partículas que, pela adição de dopantes, es-

---

<sup>1</sup>As unidades de pressão mais correntemente empregadas são correlacionadas da seguinte maneira:  $1 \text{ GPa}$  (Gigapascal) =  $10^9 \text{ Pa}$  =  $10^9 \frac{N}{m^2}$  =  $10 \text{ kbar}$ ;  $1 \text{ bar}$  =  $0,9869 \text{ atm}$  =  $1,0197 \frac{Kgf}{cm^2}$ .

tivessem metaestavelmente retidas na fase tetragonal, como tem sido normalmente feito na literatura, traria informações ambíguas. Seria difícil distinguir o efeito dos tratamentos sobre os defeitos presentes nas partículas tetragonais, daqueles sobre a matriz em que essas partículas estariam retidas, ou mesmo de uma eventual reação do ambiente com os dopantes, cujo papel no processo de estabilização ainda não possui uma explicação consensual. Essas dificuldades prejudicariam uma investigação da natureza dos defeitos presentes na zircônia, que são importantes para o processo de nucleação. Além disso, mesmo nessa situação, não seria possível que a força motriz para indução da transição de fase fosse variada de uma forma independente, sem alterar o estado de defeitos da amostra. Isso dificultaria uma verificação da potencialidade de cada tipo de defeito como centro nucleador. No entanto, estudos desse tipo podem ser feitos comodamente usando-se transições de fase induzidas por pressão, quando tem-se a liberdade de usar tratamentos térmicos unicamente para alterar o estado de defeitos das partículas, mantidas em sua fase de equilíbrio.

Além desse trabalho central com pós, foram também realizados estudos complementares usando amostras monocristalinas. Foram medidos efeitos de relaxação, à temperatura ambiente, sobre a pressão de transição monoclinica/ortorrômbica-I[23], e de variação da microdureza em função do tempo de indentação e do ambiente[24]. Com isso, procurou-se ter informações adicionais que tornassem mais clara a natureza dos defeitos nucleadores e a ação do ambiente sobre os mesmos durante tratamentos a baixa temperatura.

Com o objetivo de caracterizar da melhor maneira possível o problema estudado e de tornar claro os procedimentos usados em sua análise, a presente tese foi estruturada da seguinte maneira. No Capítulo II, inicialmente, o problema da transformação monoclinica/ortorrômbica-I<sup>2</sup> é apresentado dentro do contexto das transformações de fase em  $ZrO_2$ . Uma vez que as informações sobre esta transformação são encontradas de uma maneira dispersa na literatura, mesmo porque muitos resultados são bastante recentes, é feita uma revisão sobre o tema. Dessa forma, pretende-se mostrar de uma maneira

---

<sup>2</sup>Por brevidade, a partir de agora, em algumas situações, as fases monoclinica e ortorrômbica-I serão referidas simplesmente como fases mono e orto-I respectivamente.

sistemática as principais características dessa transição de fase. Isso, somado a uma análise da deformação de rede associada à transição e a uma discussão sobre as características definitórias de uma transformação martensítica, permite que a natureza martensítica da transformação mono/orto-I seja determinada. Dessa maneira, justifica-se o seu uso como um caso conveniente para o estudo do problema de nucleação martensítica em  $ZrO_2$ , dentro da abordagem previamente referida.

O problema da nucleação martensítica em  $ZrO_2$  é, então, apresentado, juntamente com os principais modelos propostos na literatura para descrevê-lo. O Modelo Estatístico de Nucleação Heterogênea, desenvolvido originalmente por Olson & Cohen[25], que será usado para descrição e quantificação do comportamento do pó de  $ZrO_2$ , é apresentado com detalhes. Sua adaptação ao caso de transformações martensíticas induzidas por pressão[22] é feita no final do Capítulo II, depois de uma discussão sobre os principais aspectos termodinâmicos da aplicação de pressão em materiais sólidos. Conceitos e parâmetros, que serão usados extensivamente na discussão dos resultados, são introduzidos durante o desenvolvimento do modelo.

Em função da natureza especializada da técnica de geração de altas pressões, foi inserido, na seqüência, um capítulo (Capítulo III) detalhando os procedimentos experimentais utilizados para investigação do material em alta pressão. São apresentados os princípios básicos da técnica da câmara de bigornas de diamante e as características particulares das câmaras usadas para estudo de monocristais e pó. Paralelamente, são descritos os sistemas experimentais que permitiram a análise por microscopia óptica e por difração de raios X das amostras sob pressão. No final do capítulo, são apresentados os procedimentos usados para análise dos espectros de difração de raios X.

Os resultados experimentais são apresentados em dois capítulos. No Capítulo IV estão descritos os resultados obtidos com as amostras estudadas sob altas pressões e no Capítulo V os resultados obtidos a partir de medidas de microdureza. No Capítulo IV, além dos resultados de relaxação da pressão de transição em monocristais e do efeito de tratamentos térmicos prévios sobre a fração transformada de pós, são também relatados os resultados

obtidos em dois estudos adicionais: a análise da variação, com a pressão, do volume da célula unitária das fases mono e orto-I, e a investigação por microscopia eletrônica de transmissão do efeito dos tratamentos térmicos sobre a morfologia das partículas do pó de  $ZrO_2$ .

O conhecimento das curvas de compressibilidade isotérmica das duas fases, obtidas a partir da variação de suas células unitárias, é importante, como será visto, para o uso do Modelo Estatístico de Nucleação Heterogênea. Por isso, e pelos resultados da literatura não cobrirem adequadamente a faixa de pressões de interesse, alguns pontos experimentais foram obtidos nessa região. A análise do efeito dos tratamentos sobre a morfologia das partículas, especialmente sobre seu tamanho médio, é fundamental, por seu lado, para a compreensão de eventuais alterações nas condições de estabilidade das fases.

No Capítulo V, antes de serem apresentados os resultados sobre o efeito do tempo de indentação e do ambiente sobre a microdureza de monocristais, são feitas considerações básicas sobre o uso de medidas de dureza para caracterização de um material. Isso foi considerado necessário, porque essa técnica, apesar de ser usada extensivamente na área de Engenharia, não é muito difundida entre a comunidade de Física Experimental.

No Capítulo VI, os diversos resultados obtidos são analisados e discutidos, dentro do contexto da estabilidade de fases em transformações martensíticas. Inicialmente o Modelo Estatístico de Nucleação Heterogênea é usado para descrever o comportamento com a pressão da fração transformada do pó de  $ZrO_2$ . A seguir, é proposta uma interpretação do efeito dos diversos tratamentos prévios sobre o pó, em termos das possíveis alterações induzidas no estado de defeitos. Finalmente, os resultados nas amostras em pó e em monocristais são tentativamente integrados em uma seção onde especula-se sobre a origem do efeito do ambiente nos diversos processos de relaxação observados em  $ZrO_2$ .

No Capítulo VII, das Conclusões, é realizado um fechamento do trabalho, com um balanço do que foi feito e dos resultados obtidos. Possíveis estudos, que poderiam clarear questões que ainda permaneceram em aberto, são também sugeridos. As referências bibliográficas são apresentadas no final.

## Capítulo II

# A TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA MONOCLÍNICA/ORTORRÔMBICA-I EM $ZrO_2$

Como descrito na Introdução, o eixo central deste trabalho foi o estudo do efeito de tratamentos térmicos a baixas temperaturas, e diferentes ambientes, sobre as condições de estabilidade de pós finos de  $ZrO_2$  frente a uma transformação de fase martensítica induzida por pressão. Em função disso, neste capítulo inicial deseja-se caracterizar adequadamente o problema da nucleação martensítica na transformação estudada (mono/orto-I), bem como desenvolver um ferramental teórico, que permita a descrição e quantificação dos efeitos dos tratamentos sobre a dependência, com a pressão, da fração das amostras que é transformada.

Para cumprir o primeiro objetivo, é necessária a compreensão da natureza da transformação de fase que o material sofre. Por isso, inicialmente é apresentado o seu diagrama de fases (PxT) e são descritas com detalhes as fases monoclínica e ortorrômbica-I, que são as fases envolvidas nessa transformação. A seguir, são analisadas as particularidades da transformação, que é caracterizada como sendo do tipo martensítica, a partir dos aspectos típicos dessa classe de transformações de fase.

A identificação da natureza da transformação permite que seja feita a modelagem do processo de nucleação, que controla a cinética das transformações martensíticas. Com esse

objetivo, são apresentados, na seqüência, os principais modelos de nucleação martensítica. Após isso, é descrito com detalhes o Modelo Estatístico de Nucleação Heterogênea[25], que será usado para descrever o comportamento observado do material.

Para uso de tal modelo na descrição da transformação mono/orto-I, o mesmo teve de ser adaptado ao caso de transformações induzidas por pressão. Isso foi feito no presente trabalho[22], sendo detalhado na parte final deste capítulo, depois de uma discussão sobre os principais aspectos termodinâmicos da aplicação de pressão em materiais.

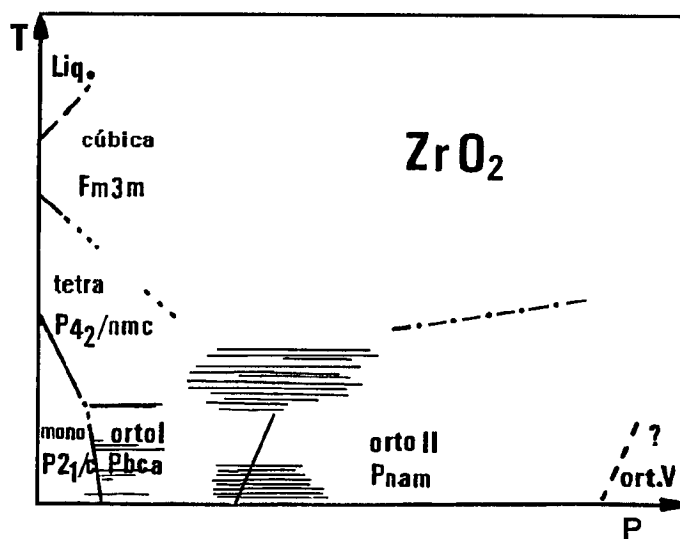
## II.1 O Diagrama de Fases da Zircônia ( $ZrO_2$ )

A zircônia apresenta uma série de variações alotrópicas tanto em altas temperaturas quanto em altas pressões. Seu diagrama de fases em alta temperatura, bem como a retenção de fases de alta temperatura nas condições ambiente, têm sido extensivamente estudados na literatura, em função, principalmente, de seu alto interesse tecnológico[1-3].

À pressão ambiente existem três fases estáveis em diferentes faixas de temperatura[26]: fase monoclinica (estável até  $1170^\circ C$ ), fase tetragonal (estável entre  $1170^\circ C$  e  $2370^\circ C$ ) e fase cúbica (estável entre  $2370^\circ C$  e a temperatura de fusão -  $2680^\circ C$ ). Os limites das várias regiões de estabilidade estão esquematicamente representados no diagrama P x T da figura II.1, adaptada de Leger et al.[27], onde também estão indicados os grupos espaciais correspondentes a cada fase. A fase cúbica corresponde a uma estrutura tipo fluorita ( $CaF_2$ ) e as fases de baixa temperatura são uma deformação dessa estrutura básica.

Na figura II.2 está representada a estrutura cristalina da fase monoclinica[4], que pertence ao grupo espacial  $P2_1/c$  ( $N^\circ 14$ ), e cujos parâmetros de rede à temperatura ambiente são  $a = 0,51505$  nm,  $b = 0,52116$  nm,  $c = 0,53173$  nm e  $\beta = 99,230^\circ$ . Os átomos de oxigênio são representados pelos círculos maiores e os de zircônio por círculos menores. Todos os átomos ocupam sítios 4e, sendo os átomos de Zr coordenados por 7 átomos de oxigênio. Existem dois tipos de átomos de oxigênio. O tipo OI (círculos hachureados na figura II.2) é coordenado por 3 átomos de Zr em um arranjo triangular irregular. O átomo de oxigênio localiza-se apenas 0,025 nm fora do plano determinado pelos átomos de Zr, e as distâncias



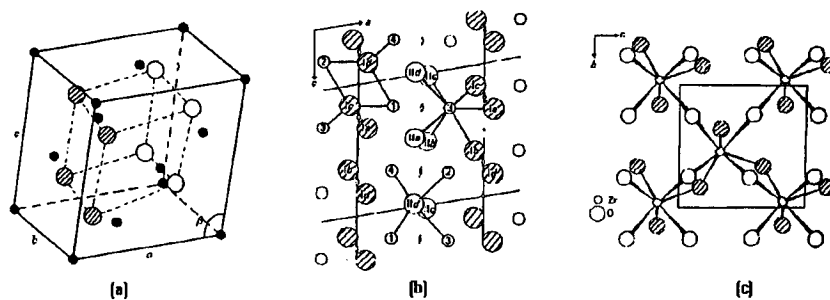


**Figura II.1:** Diagrama de fases genérico para a zircônia[27]. Os grupos espaciais já identificados são representados nas respectivas regiões de equilíbrio. As linhas contínuas indicam resultados obtidos in situ, enquanto as não contínuas representam resultados de amostras processadas em alta pressão, mas analisadas nas condições ambiente. As regiões hachuradas indicam zonas com dados conflitantes e/ou incertos ou de coexistência de fases.

Zr-OI são 0,2052 nm, 0,2063 nm e 0,2157 nm. O tipo OII (círculos vazios na figura II.2) é coordenado por 4 átomos de Zr, que formam um tetraedro distorcido, com as distâncias Zr-OII sendo 0,2153 nm, 0,2176 nm, 0,2242 nm e 0,2267 nm[28, 29].

Uma característica marcante dessa estrutura é a distribuição dos átomos em camadas paralelas a (100), como pode ser visto da fig. II.3, onde é representada a projeção segundo a normal a esse plano. As camadas correspondentes aos átomos de oxigênio tipo OII e OI são representadas respectivamente na fig. II.3(a) e fig. II.3(b), tomadas de Smith e Newkirk[28]. Nestas figuras estão também representados os átomos de Zr que coordenam os de O, como descrito acima. No caso de OII, eles se colocam dois acima e dois abaixo do plano de O, e no de OI, dois acima e um abaixo ou vice-versa (ver fig. II.2(c)).

Como também pode ser visto do diagrama PxT (II.1), existem diferentes estruturas ortorrômbricas propostas como fases estáveis a altas pressões. No entanto, a existência das

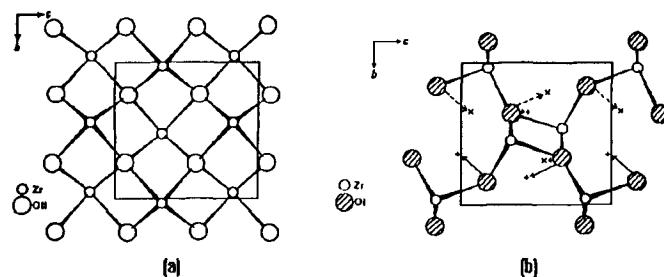


**Figura II.2:** Estrutura cristalina da zircônia monoclínica. Os átomos de Zr são representados por círculos menores e os átomos de O por círculos maiores hachureados (OI) ou vazios (OII). Em (b) e (c) são representadas, respectivamente, as projeções segundo os planos (010) e (100)[4, 28].

mesmas, os limites de estabilidade e as simetrias propostas são, ainda em grande parte, uma questão de controvérsia na literatura. Isso se deve tanto à dificuldade de se fazer análises experimentais conclusivas em condições de pressão muito elevada, quanto às características específicas do composto  $ZrO_2$  e da cinética das suas transições de fase.

Especificamente, o estudo de difração de raios X em monocristais é limitado experimentalmente a pressões que permitem apenas o estudo da fase ortorrômbica-I. As demais fases somente são estudadas por técnicas de difração em amostras sob a forma de pó, o que não permite a obtenção direta da estrutura cristalina de uma fase. Mesmo esses espectros são de baixa qualidade, se comparados com os resultados de difratometria em condições usuais, apresentando uma pobre relação sinal/ruído e picos largos, em função das condições experimentais extremamente desfavoráveis em que são obtidos. Além disso, em função do baixo fator de espalhamento de raios X por parte do oxigênio, o espectro de difração de raios X será pouco sensível à estrutura exata da rede de oxigênio, o que pode levar a uma interpretação equivocada do mesmo. Dificuldades desse último tipo têm sido contornadas pelo uso de difração de nêutrons.

Em termos da cinética das transições de fase, é observado que as pressões de transição



**Figura II.3:** *Projeções segundo à normal ao plano (100) das camadas de oxigênio tipo OII (a) e OI (b)[28]. Em (b) estão indicados pelos símbolos + e x dois conjuntos de posições atômicas, que os átomos OI podem ocupar na fase orto-I de alta pressão. As setas contínuas e tracejadas indicam possíveis movimentos atômicos, que dariam origem a essas configurações (ver fig. II.5 e seção II.2.2 a seguir).*

são dependentes de fatores como tamanho das partículas e história da amostra. As transições podem se estender por faixas significativas de pressão e as transições reversas podem ter importantes histereses. Isso faz com que possa haver misturas de fases, mesmo em condições ambiente. Esse aspecto, associado com a impossibilidade de distinguir alguns picos de fases diferentes, pode dificultar muito a interpretação dos espectros de difração, principalmente se a análise não é feita *in situ*, mas em amostras processadas em alta pressão e analisadas à pressão atmosférica. Quando as medidas são feitas *in situ*, a análise passo a passo da evolução dos espectros torna mais fácil a identificação das diferentes fases envolvidas, mas, mesmo assim, problemas cinéticos podem fazer com que isso não seja evidente.

É interessante referir que outras fases ortorrômbricas têm sido identificadas em amostras resfriadas a temperaturas criogênicas e em folhas ou partículas muito finas, usadas para microscopia eletrônica de transmissão. No primeiro caso, foi atribuído o grupo espacial  $Pbc2_1$ [30], após experimentos com difração de nêutrons, enquanto, no segundo caso, resultados de difração de elétrons levaram ao grupo  $Pbca$ [31, 32].

## II.2 A Transformação Monoclínica/Ortorrômbica-I

A discussão será particularizada, agora, para as fases monoclínica e ortorrômbica-I, que são aquelas envolvidas na transformação de fase estudada no presente trabalho. Inicialmente, serão apresentadas as características cristalográficas da fase orto-I, o que, junto com a descrição da fase monoclínica apresentada na seção anterior, ressaltará a grande correlação entre as duas estruturas. Isso permite a proposição de mecanismos de deformação que induziriam a transformação de fase, o que, somado às características do processo de transição, permite a identificação da sua natureza. A transformação é caracterizada como sendo martensítica, depois da apresentação das particularidades definitórias dessa classe de transformações de fase. É importante que seja feita esta caracterização, porque, até agora, apesar de diferentes autores suspeitarem desse aspecto martensítico, nenhuma análise mais rigorosa havia sido feita na literatura.

### II.2.1 Aspectos Cristalográficos

No presente trabalho, foi estudada a transformação de fase mono/orto-I, que ocorre a pressões maiores que 3,3 GPa, à temperatura ambiente. Essa transformação tem sido objeto de vários trabalhos na literatura, principalmente no sentido de caracterizar a simetria da fase de alta pressão. No entanto, as informações apresentam-se de uma forma dispersa e algumas vezes desconhecida, o que é justificável por serem muitos dos resultados ainda recentes. Por isto, nesta seção, é feita uma revisão, com o intuito de apresentar organizada o presente estado de conhecimento sobre o assunto.

Inicialmente, acreditava-se que essa fase de alta pressão seria a mesma fase tetragonal de alta temperatura, mas evidências por difração de raios X[33, 34, 35] e espectroscopia Raman[36] levaram à conclusão de que seria uma outra variação alotrópica, possivelmente com simetria ortorrômbica. A confirmação dessa simetria só foi possível com o trabalho de Kudoh et al.[37], onde foi feito um estudo de difração *in situ* em um monocristal, usando um difratômetro de quatro círculos. Para pressões acima de 3,5 GPa, esses autores identificaram a transição para uma fase ortorrômbica, à qual, pela sistemática de extinção do espectro de

difração e para compatibilizar com os espectros Raman anteriormente publicados[36], foi atribuído o grupo espacial  $Pbcm$  ( $N^\circ 57$ ), o que foi confirmado por processos computacionais de refinamento da estrutura.

No trabalho de Kudoh, também foi encontrada uma relação definida entre as orientações cristalográficas do cristal antes e depois da transformação de fase. Os eixos são tais que  $[010]_m \parallel [010]_o$  e  $[001]_m \parallel [001]_o$ , ou seja,  $(100)_m \parallel (100)_o$ . Esta relação é idêntica à orientação entre as fases monoclinica e tetragonal, quando uma região monoclinica forma-se martensiticamente em uma matriz tetragonal a baixas temperaturas ( $< 1000^\circ C$ )[7, 8].

O uso do grupo espacial  $Pbcm$  consegue explicar adequadamente os espectros de difração de raios X em amostras sob a forma de pó[38]. Uma análise tipo Rietveld para um pó nas condições ambiente, após processamento a 6 GPa e  $600^\circ C$  por 30 min, resulta nos seguintes parâmetros de rede:  $a=0,50364$  nm,  $b=0,52546$  nm e  $c=0,50855$  nm. A relação  $(c/a)=1,00975$  pode facilmente induzir à indexação dessa fase como tetragonal, se o espectro de difração tiver uma pobre resolução, como normalmente ocorre naqueles obtidos sob pressão. Isso explicaria a dificuldade referida anteriormente para a correta identificação da simetria dessa fase.

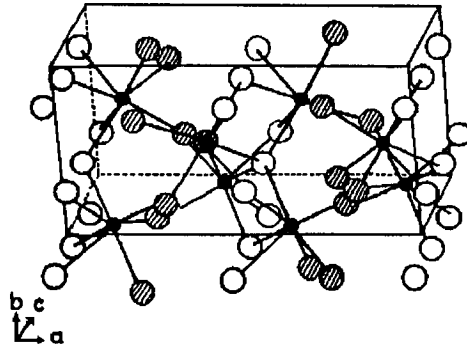
A hipótese de um grupo  $Pbcm$ , no entanto, exigiria, para se ter quatro moléculas por célula unitária, que houvesse quatro átomos de Zr ocupando as quatro posições de um sítio 4d, quatro átomos de O ocupando as quatro posições de um sítio 4c e quatro átomos de O ocupando as oito posições de um sítio 8e, com igual probabilidade. Kudoh et al.[37] contornaram esse problema, admitindo a existência de dois tipos de célula unitária, distribuídas com uma razão estatística de 1:1. Em cada uma dessas células, chamadas pelos autores de "reversa" e "obversa", os átomos de O do último tipo ocupariam de uma maneira ordenada apenas um dado conjunto de quatro posições em 8e. Essas células, com átomos de O em posições diferentes, poderiam se distribuir coerentemente através do cristal, formando domínios, e determinariam uma estrutura altamente desordenada para a fase de alta pressão.

Essa descrição, um tanto mirabolante, só pode ser aprimorada a partir de estudos de

difração de nêutrons em amostras onde a fase orto-I estava retida nas condições ambiente[39, 40]. A descrição do espectro, usando uma análise tipo Rietveld, não é possível, se a simetria *Pbcm* for assumida. Um bom ajuste, no entanto, é conseguido usando-se o grupo espacial *Pbca* ( $N^{\circ}$  61), o que leva aos seguintes parâmetros de rede:  $a=1,00861$  nm,  $b=0,52615$  nm e  $c=0,50910$  nm. Essa estrutura é uma distorção de uma estrutura básica tipo fluorita, assim como *Pbcm*, mas com um dobramento do parâmetro "a". Na figura II.4, tomada de Ohtaka et al.[39], está representada a estrutura de orto-I, com os círculos maiores representando os átomos de O e os menores os átomos de Zr. Existem oito moléculas por célula unitária, todos os átomos ocupam sítios 8c e existem, como para a fase monoclinica, dois tipos de átomos de oxigênio. Um deles, designado por OI e representado por círculos hachureados na figura II.4, é coordenado por três átomos de Zr em uma configuração aproximadamente coplanar, com as distâncias Zr-OI sendo 0,2063 nm, 0,2110 nm e 0,2187 nm. O outro, designado por OII e representado por círculos vazios na figura II.4, possui uma coordenação quase tetraedral, com as quatro distâncias Zr-OII sendo 0,2152 nm, 0,2198 nm, 0,2200 nm e 0,2208 nm. Os átomos de Zr são coordenados por sete átomos de oxigênio. Em relação à fase monoclinica, ocorre um aumento da distância média Zr-OI (0,2091 nm  $\rightarrow$  0,2120 nm) e uma diminuição da distância média Zr-OII (0,22095 nm  $\rightarrow$  0,21895 nm). Os valores dessas distâncias médias tendem a tornar-se cada vez mais similares com o aumento da pressão[37].

A identificação desses sítios fica mais fácil a partir da figura II.5, do trabalho de Howard et al.[40], onde a estrutura *Pbca* é representada por uma sucessão de quatro planos, empilhados na direção do eixo "a", que contêm alternadamente os oxigênios tipo OII (figs.II.5 (a) e (c)) e OI (figs.II.5 (b) e (d)).

Como se vê, existem dois tipos de camadas com OI, o que faz com que a célula unitária possa ser vista como uma seqüência, na direção do eixo "a", de células unitárias do tipo *Pbcm*, alternadamente correspondendo às células "reversa" e "obversa" propostas por Kudoh et al.[37]. Essa situação só pode ser caracterizada a partir da difração de nêutrons, onde são identificados fortes picos, associados ao dobramento da célula unitária. O baixo



**Figura II.4:** Estrutura da fase ortorrômbica-I (*Pbca*). Os átomos de Zr são representados pelos círculos menores e os de O pelos círculos maiores hachurados (OI) ou vazios (OII)[39].

poder de espalhamento para raios X dos átomos de oxigênio faz com que os espectros de difração de raios X, gerados pelas estruturas *Pbcm* e *Pbca* propostas para  $ZrO_2$ , sejam praticamente indistinguíveis. A periodicidade, que determina  $a \approx 1$  nm e não  $a \approx 0,5$  nm, está associada a uma pequena deformação na rede de OI, entre as camadas (b) e (d), que não é identificável em espectros de raios X. Por isso, as dificuldades encontradas para identificação da estrutura correta da fase orto-I como sendo do tipo *Pbca*.

É interessante notar que, no caso de partículas submicrométricas usadas em microscopia eletrônica, as quais no processo de preparação de amostras transformam-se para uma fase ortorrômbica, os resultados de difração de elétrons também levam a um grupo espacial *Pbca*, com parâmetros de rede  $a=1,014$  nm,  $b=0,521$  nm e  $c=0,511$  nm[32]. Além disso, sob a ação do feixe, essas partículas transformam-se para a fase monoclinica com uma relação de orientação cristalográfica definida:  $(100)_o \parallel (100)_m$  e  $[010]_o \parallel [010]_m$ . Ou seja, existem fortes indicativos de que essa fase e a de alta pressão são a mesma, o que é reforçado pelas características da transformação para a fase monoclinica, como será visto na próxima seção. Por outro lado, a estrutura *Pbc2<sub>1</sub>*, referida para fases ortorrômbicas obtidas em amostras resfriadas a temperaturas criogênicas[30], pode ser construída pela superposição alternada de camadas (c) e (d) da figura II.5. Dessa forma, todas as fases ortorrômbicas, que tiveram sua estrutura resolvida, são altamente correlacionadas entre si. Os grupos

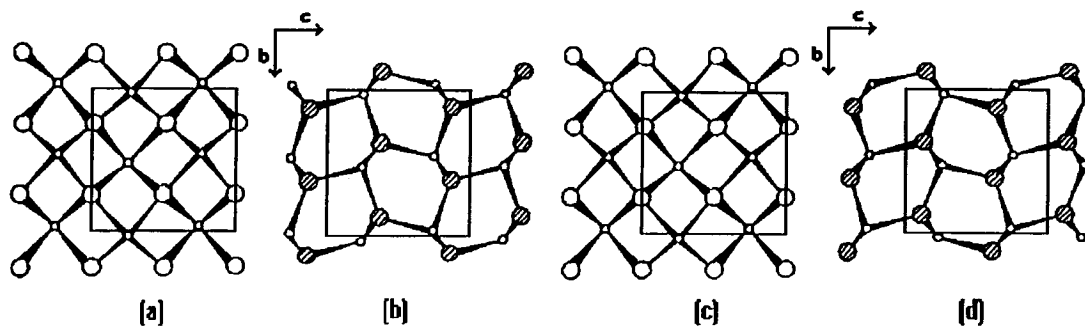


Figura II.5: Planos de átomos tipo OII ((a) e (c)) e OI ((b) e (d)) normais ao eixo "a", que, empilhados na seqüência apresentada, produzem a estrutura  $Pbca$ [40].

espaciais  $Pbca$ ,  $Pbc_21$  e  $P2_1/c$  (da fase monoclinica) são todos subgrupos não isomórficos máximos de  $Pbcm$ [40].

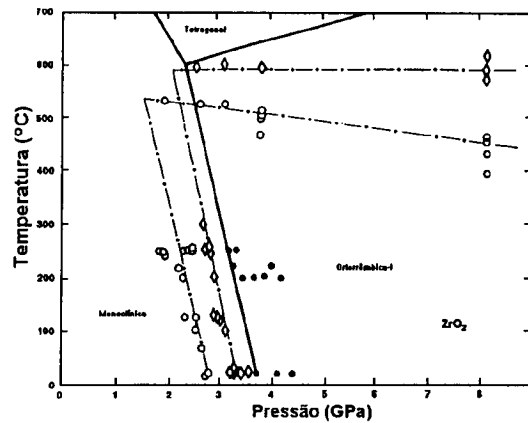
## II.2.2 Características Principais da Transformação Mono/Orto-I

Assim como na seção anterior, é necessário, também, fazer uma revisão para apresentar de uma forma sistemática as características da transformação mono/orto-I, que encontram-se registradas de uma forma dispersa na literatura. Isso é feito na presente seção, seguido da proposição, baseada na analogia com a transformação para a fase tetragonal, de um mecanismo de deformação que levaria à transformação mono/orto-I.

O valor exato da pressão de transição mono/orto-I em monocristais depende fortemente da história da amostra. Trabalhos anteriores mostraram que fatores como tratamentos prévios por irradiação[41, 42] e número de transições prévias[35, 41] alteram o valor da pressão de transição. A transformação reversa pode apresentar uma histerese em pressão da ordem de 1 GPa, para a primeira ciclagem em pressão. Em amostras várias vezes cicladas, este valor se reduz para aproximadamente 0,5 GPa.[35, 41], em função, principalmente, da diminuição da pressão de transição mono→orto-I. Isso é mostrado na figura II.6, de Block et al.[35], onde (●) representa a transição em monocristais virgens, (◊) indica a transição durante o aumento da pressão ou temperatura em cristais que já sofreram transições prévias



e (o) corresponde à transição durante a diminuição da pressão ou temperatura.



**Figura II.6:** Limites de estabilidade entre a fase ortorrômbica-I e as fases monoclinica e tetragonal, obtidos por observação óptica de monocristais[35]. Os diferentes símbolos indicam valores experimentais em que foi observada a transição: (●) em monocristais virgens, (◊) durante o aumento da pressão ou temperatura em cristais que já haviam sofrido transições prévias, e (○) durante a diminuição da pressão ou temperatura.

A transformação ocorre de uma maneira quase instantânea, a não ser em alguns cristais já ciclados em pressão, onde pode-se identificar o deslocamento de uma interface bem definida, de um lado a outro do cristal[41, 42]. Sabe-se que, quando um monocristal transforma-se martensiticamente em outro monocristal pela migração de uma interface, esta forma-se ao longo do plano de hábito[9]. A interface, no caso de um cristal de  $ZrO_2$  visto segundo o plano  $(001)_m$ , forma-se ao longo do traço do plano  $(100)_m$  do cristal monoclinico, deslocando-se na direção de  $[100]_m$ . Os planos  $(100)$  são os planos paralelos entre as duas fases segundo a orientação determinada por Kudoh et al.[37].

Em amostras sob a forma de pó, a fração transformada com a pressão depende do tamanho de cristalito[43], de eventuais tratamentos térmicos prévios[44], da adição de dopantes[45] e do meio transmissor de pressão usado[27, 36], que altera as condições de hidros-

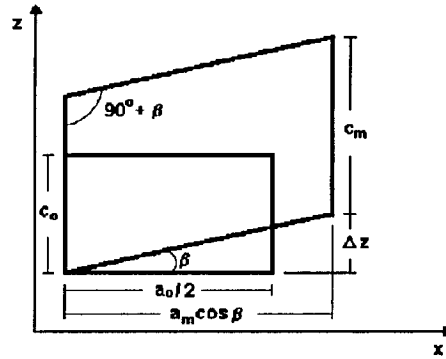
taticidade na câmara de alta pressão. A transformação tem características atérmicas, ou seja, a fração transformada depende apenas do valor de pressão aplicado e não do tempo de aplicação da mesma[43]. A fase de alta pressão somente pode ser retida significativamente em pós ultrafinos ( $\leq 30$  nm), sendo as condições de retenção altamente influenciáveis pela presença de tensões cisalhantes[45, 46], por tratamentos térmicos antes da diminuição de pressão[44, 46] e pela presença ou não de água na câmara de alta pressão[33, 47]. A fase retida é facilmente transformável para a fase monoclinica por aquecimento a  $300^{\circ}\text{C}$  ao ar[47], ou por ação mecânica, como moagem em almofariz[47] ou aplicação de pressões não hidrostáticas[45].

A grande similaridade entre as estruturas das fases orto-I e monoclinica permite que sejam feitas algumas considerações sobre o processo de deformação da rede, que leva à transformação de fase, e sua correlação com os possíveis movimentos atômicos. Uma comparação das projeções sobre os planos (100) para as duas estruturas, que pode ser feita diretamente usando as figuras II.3 e II.5, permite distinguir que o maior movimento atômico consiste em um rearranjo dos átomos nas camadas tipo OI. Essa é a mesma situação da transição mono/tetragonal[28], onde esse movimento leva à mudança de coordenação dos átomos de Zr de 7 para 8. No caso da transição para orto-I, não existe mudança de coordenação (continua sendo 7), mas ainda será necessário o rompimento de algumas ligações, pois os átomos OI da fase orto-I não compartilham dois átomos de Zr, mas apenas um. Ou seja, seus triângulos de coordenação não terão mais uma aresta em comum e sim apenas um vértice.

Na figura II.3(b) estão indicadas as posições que os átomos OI devem ocupar na fase orto-I. Junto são desenhadas setas, indicando possíveis movimentos desses átomos a partir da estrutura monoclinica, de maneira a serem produzidas as camadas (b) e (d) representadas na figura II.5. Os deslocamentos sugeridos implicariam em que os movimentos atômicos significativos seriam restritos ao plano (100), mais a compactação que o novo posicionamento permitiria. Deve ser notado que os átomos OI na fase de alta pressão apresentam-se ordenados em fileiras, que ocupam posições intermediárias em relação aos

átomos OII. Isso dá lugar à redução significativa dos parâmetros "c" (0,532 nm → 0,509 nm) e "a" (0,515 nm → 1,009/2 = 0,5045 nm).

O movimento atômico proposto é compatível com a descrição da deformação da rede durante a transição como sendo devida a um cisalhamento em (100), segundo [001], responsável pela mudança de forma, mais mudanças de dimensões do tipo dilatação/contração. Isso é representado na figura II.7 para o plano  $xz$ , onde  $x$  e  $z$  são tomados paralelos respectivamente a  $[100]_o$  e  $[001]_o$  da célula ortorrômbica.



**Figura II.7:** Representação esquemática da deformação da rede associada à transição mono/orto-I. Os eixos  $x$  e  $z$  são tomados paralelos a  $[100]$  e  $[001]$  da célula ortorrômbica. Os índices "m" e "o" indicam, respectivamente, parâmetros associados às fases mono e orto-I.

A deformação representada na figura II.7 implicará em que os pontos equivalentes nas fases mono e orto-I sejam relacionados por:

$$\begin{aligned}
 x_o &= \frac{a_o}{a_m \cos \beta} x_m \\
 y_o &= \frac{b_o}{b_m} y_m \\
 z_o &= (z_m - x_m \tan \beta) \frac{c_o}{c_m}
 \end{aligned} \tag{II.1}$$

ou seja, o tensor deformação associado à transformação mono/orto-I, construído da parcela

simétrica de  $e_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial x_{m_j}} = \frac{\partial(x_{o_i} - x_{m_i})}{\partial x_{m_j}}$ , com  $i, j=1,2,3$  e sendo  $x_1, x_2, x_3 = x, y, z$ , terá a seguinte forma:

$$[\varepsilon_{ij}] = \left[ \frac{1}{2}(e_{ij} + e_{ji}) \right] = \begin{bmatrix} \frac{\frac{a_o}{2}}{a_m \cos \beta} - 1 & 0 & -\frac{c_o \tan \beta}{2c_m} \\ 0 & \frac{b_o}{b_m} - 1 & 0 \\ -\frac{c_o \tan \beta}{2c_m} & 0 & \frac{c_o}{c_m} - 1 \end{bmatrix} \quad (\text{II.2})$$

Uma conseqüência dessa relação entre as estruturas é que, se as únicas componentes não nulas do tensor deformação forem  $\varepsilon_{13}$  e  $\varepsilon_{33}$ , o plano perpendicular a (010), e que faz um ângulo igual a  $[90^\circ + \arctan(-2\varepsilon_{13}/\varepsilon_{33})]$  com  $(100)_o$ , permanecerá invariante (sem distorção ou rotação) durante a transformação. Isso pode ser visto facilmente, a partir das expressões que correlacionam  $x_{m_i}$  e  $x_{o_i}$ , que, para um plano invariante ( $x_o = x_m = x$ ;  $y_o = y_m = y$ ;  $z_o = z_m = z$ ), resultariam em:

$$\begin{aligned} \frac{\frac{a_o}{2}}{a_m \cos \beta} = 1 & \Leftrightarrow \varepsilon_{11} = 0 \\ \frac{b_o}{b_m} = 1 & \Leftrightarrow \varepsilon_{22} = 0 \\ z = 2 \frac{c_o \tan \beta}{\frac{2c_m}{c_o} - 1} x & \Leftrightarrow z = -2 \frac{\varepsilon_{13}}{\varepsilon_{33}} x \end{aligned} \quad (\text{II.3})$$

Essa é uma situação muito próxima da encontrada na prática para a transição mono/orto-I, como pode-se estimar, calculando os valores de  $\varepsilon_{ij}$ , a partir dos parâmetros de rede das duas fases à pressão ambiente:

$$[\varepsilon_{ij}] = \begin{bmatrix} -0,00802 & 0 & -0,07779 \\ 0 & 0,00957 & 0 \\ -0,07779 & 0 & -0,04256 \end{bmatrix} \quad (\text{II.4})$$

Ou seja, na transformação existe uma alta deformação cisalhante ( $\sim 7,8\%$ ) e uma contração significativa ( $\sim 4,3\%$ ) segundo o eixo "c". As demais deformações são menores que 1%. Logo, o plano perpendicular a (010), e que faz um ângulo de  $[90^\circ + \arctan(-2\varepsilon_{13}/\varepsilon_{33})] = [90^\circ + \arctan(-2 \times 0,07779/0,04256)] = 15,3^\circ$  com  $(100)_o$ , permanecerá essencialmente invariante frente à deformação que transforma a rede monoclinica em ortorrômbica.

Em transformações do tipo martensítica, deformações, que têm essa propriedade de manter um plano invariante, são fundamentais na teoria fenomenológica de descrição da

mudança de forma macroscópica associada à transição[11, 12, 13]. Na próxima seção isso será visto com mais detalhes, sendo, por hora, importante a constatação que a transição mono/orto-I pode ser descrita por uma deformação de rede, que possui essa natureza, e que as características do processo de transição são típicas de transformações martensíticas. Transformações martensíticas são definidas como sendo "mudanças estruturais de primeira ordem em estado sólido, que são displacivas, não difusivas e cuja morfologia e cinética são dominadas pela energia de deformação proveniente de deslocamentos tipo cisalhantes[11]". Isso determina que sejam atérmicas, sem mudança de composição, ocorram rapidamente em monocristais e mantenham uma relação cristalográfica definida entre a fase original e a produto, que são separadas por planos de hábito invariantes.

### II.2.3 Caracterização como Transformação Martensítica

Conforme Cohen & Wayman[11], uma transformação martensítica é um tipo particular de transformação displaciva, ou seja, transformações onde microscopicamente ocorrem movimentos atômicos cooperativos. Esses movimentos irão provocar deformações da rede cristalina, que podem ser descritos por uma combinação de deformações homogêneas da rede e deslocamentos coordenados dos átomos ("shuffles"), que não provocam deformações da rede, mas levam a uma mistura adicional desses átomos. No caso específico de transformações martensíticas, a componente de cisalhamento da deformação da rede deve ter, necessariamente, um papel preponderante no processo total de deformação.

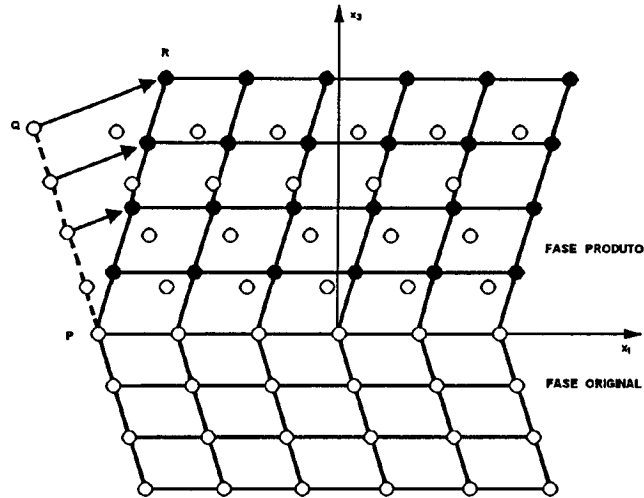
Em função dessa característica, transformações martensíticas terão que vencer uma alta energia de deformação para poderem se completar. Isso faz com que devam existir mecanismos adicionais, além dos citados acima, de deformação da estrutura original, de maneira a diminuir esta energia. Dessa forma, processos de deslocamentos não-homogêneos, que atuam no sentido de diminuir a distorção provocada nas regiões transformadas, podem ocorrer para alívio da energia de deformação. Esses deslocamentos, que são chamados de invariantes de rede, por não alterarem a estrutura cristalina gerada pela deformação de rede, correspondem a processos de deslizamento ou geminamento, que determinam

uma microestrutura típica em regiões transformadas martensiticamente. Normalmente, as amostras transformadas são fortemente geminadas e apresentam saliências em superfícies originalmente planas.

Além das deformações invariantes de rede, a própria morfologia da fase produto, ou seja, a mudança de forma macroscópica das regiões transformadas, será vital para minimização da energia de deformação associada à transição. É um resultado conhecido da Mecânica do Contínuo que a energia de deformação elástica, necessária para a formação de uma inclusão dentro de uma matriz, será diminuída, se a inclusão adotar a forma de uma placa fina e se o plano de interface (o plano de hábito) for mantido invariante (sem distorção ou giro) durante o processo de deformação da matriz[9]. Em função disso, foi desenvolvida uma teoria fenomenológica das transformações martensíticas, baseada no conceito de deformações de plano invariante (**IPS** - Invariant Plain Strain), para descrever a mudança de forma macroscópica associada à transição.

Uma IPS é uma deformação macroscópica homogênea de um dado corpo, em que o deslocamento de qualquer ponto se dá em uma direção única, sendo seu valor proporcional à distância do ponto em relação a um plano de referência fixo, que se constitui no plano invariante (figura II.8). Eventualmente, uma dilatação ou contração perpendicular ao plano invariante pode ser adicionada, para dar conta da mudança de volume entre fase original e produto[9, 13].

Esse tipo de deformação descreve adequadamente a mudança de forma observada macroscopicamente em regiões que sofreram transformações martensíticas, sendo o plano invariante o plano de hábito a partir do qual formam-se as placas martensíticas na fase original. O aspecto fundamental é que, se a deformação ocorrer como uma IPS, ocorrerá a eliminação dos campos de tensão de longo alcance, levando a uma diminuição da energia de deformação[32]. Isso, como já salientado, é vital em uma teoria de transformações martensíticas, em função das altas deformações cisalhantes intrinsecamente ligadas às mesmas. Dito de outra forma, a descrição do processo de deformação através de uma IPS é uma condição necessária, dentro da teoria fenomenológica, para caracterização de uma



**Figura II.8:** Representação esquemática de uma IPS, para um plano invariante contendo  $x_1$  e perpendicular ao plano da página. Os círculos vazios representam os pontos da rede em sua posição original e os cheios em sua posição final[9].

transformação como sendo martensítica.

É importante salientar que, como a IPS é obtida em termos de uma descrição macroscópica, não deve ser esperado que ela necessariamente tenha uma relação direta com a deformação homogênea da rede cristalina, que é associada a movimentos atômicos (descrição microscópica). Isso faz com que, dificilmente, o plano invariante possa ser representado de uma maneira simples a partir da simetria cristalina da fase original ou produto, o que leva a interfaces que não podem ser identificadas com índices de Miller simples[9, 32].

A compatibilização da descrição micro e macroscópica é feita, usualmente, descrevendo-se a deformação macroscópica total (IPS) como sendo o resultado da combinação de uma deformação de rede homogênea (Deformação de Bain), uma deformação não homogênea invariante de rede (operação de cisalhamento) e uma rotação de corpo rígido[12, 11]. As duas primeiras operações garantem a correspondência necessária entre as duas redes, com minimização da distorção necessária para a transformação. Pela escolha de um sistema de

cisalhamento conveniente, pode-se chegar à situação de um plano de contato entre as duas fases que não seja distorcido. No entanto, usualmente, esse plano sofrerá um rotação, o que faz com que não seja invariante. Por isso, uma rotação de corpo rígido é incorporada, de maneira a que a deformação total produzida por essas três operações correspondam a uma deformação com um plano de hábito invariante. Em notação matricial, a deformação de plano invariante  $E$  é representada por:

$$E = RBS \quad (\text{II.5})$$

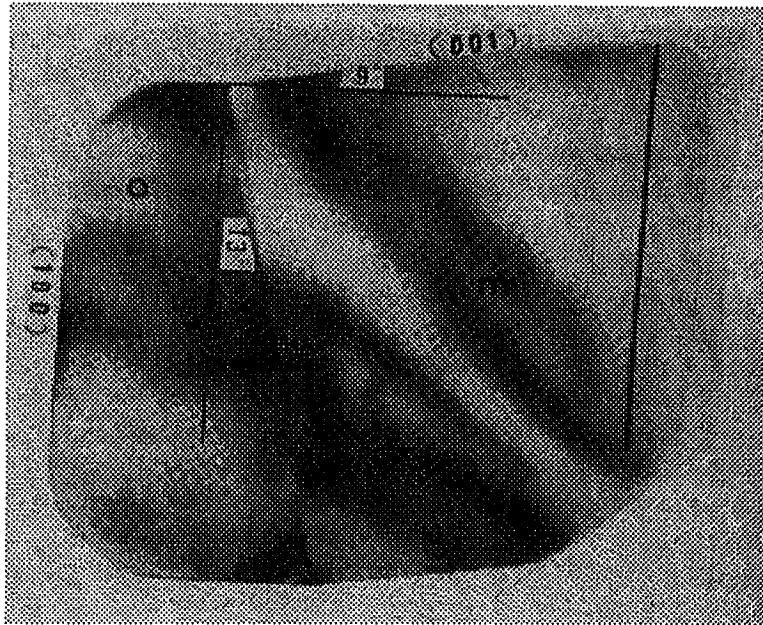
onde  $S$  é a deformação cisalhante invariante de rede,  $B$  é a deformação de Bain e  $R$  é a rotação de corpo rígido. Note-se que, como uma IPS é uma descrição geométrica da deformação, a seqüência das operações é irrelevante. A mesma é expressa dessa forma, para salientar que a combinação  $RB$  corresponde à deformação de rede e  $S$  à deformação invariante de rede da descrição microscópica da transformação[12].

Apesar da dificuldade de descrição do plano invariante em termos cristalográficos, algumas vezes, para transformações entre estruturas muito similares, existem planos com arranjos atômicos quase idênticos. Nessas situações, eventualmente, o plano de hábito poderá ser expresso em termos de índices racionais em relação a ambas as fases[9].

No caso específico de uma transformação martensítica de uma fase ortorrômbica para a fase monoclinica em  $ZrO_2$ , a correlação entre as deformações macro e microscópica pode ser feita mais diretamente, como mostrado em um recente trabalho de Chiao & Chen[32]. Esses autores fizeram um estudo de microscopia eletrônica de transmissão em monocristais submicrométricos de  $ZrO_2$ , retidos em uma fase ortorrômbica que, provavelmente, é a mesma orto-I de alta pressão. Essa fase, além de pertencer ao mesmo gupo espacial ( $Pbca$ ) e ter parâmetros de rede similares à orto-I ( $a=1,014$  nm,  $b=0,521$  nm,  $c=0,511$  nm), mantém a mesma orientação cristalográfica com a fase monoclinica, quando o cristal transforma-se para a mesma sob a ação do feixe eletrônico. Chiao & Chen observaram que, em monocristais com a forma de placas aproximadamente quadradas segundo o plano (010), a transformação era nucleada em um dos vértices e propagava-se com a formação de uma interface definida. Esta formava um ângulo de aproximadamente  $13^\circ$  em relação a  $(100)_o$ , o



que corresponderia a uma orientação de hábito irracional próxima a  $(80\bar{1})$ . A mudança de forma da partícula correspondia a um cisalhamento de  $\sim 9^\circ$  no sentido de  $[001]_o$  segundo  $(100)_o$ , como pode ser visto da figura II.9.



**Figura II.9:** Monocristal de  $ZrO_2$  ortorrômica parcialmente transformado para a fase monoclinica[32].

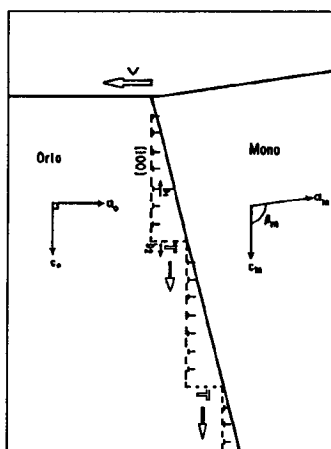
Em função da correspondência entre as redes das duas fases ( $(100)_o \parallel (100)_m$  e  $[010]_o \parallel [010]_m$ ), esses autores, fazendo o mesmo tipo de análise que foi feita na seção anterior para a transformação mono  $\rightarrow$  orto-I, obtiveram um plano invariante para a transformação, perpendicular a  $(010)_o$  e que faz um ângulo de  $13,5^\circ$  com  $(100)_o$ . Esse plano corresponde justamente à interface observada, a qual, por sua vez, está associada a uma transformação sem distorção das franjas de rede<sup>1</sup> da partícula transformada, quando observada por microscopia eletrônica de alta resolução. Isso corresponde a uma transformação onde os campos de tensões de longo alcance foram eliminados.

Usando imagens das franjas de rede na região de interface, Chiao & Chen conseguiram

---

<sup>1</sup>Franjas de rede, produzidas como um resultado de interferência, são obtidas, quando a imagem é construída utilizando vários feixes difratados, combinados ou não com o feixe direto[48].

explicar a existência do plano de hábito irracional a partir de uma interface a nível microscópico, constituída de planos cristalinos racionais e descontinuidades da rede na forma de degraus regularmente espaçados (figura II.10). No caso, o plano era (100) e as descontinuidades eram degraus, periodicamente espaçados de 4,2 nm e com a altura de um espaçamento interplanar ( $\sim 1$  nm), entre planos (100)<sub>o</sub>. Isso combinado dá como resultado, em uma escala mais grosseira, um plano fazendo um ângulo de  $\sim \arctan \frac{1}{4,2} = 13,4^\circ$  com (100). Esse é o plano invariante observado macroscopicamente e obtido diretamente pela deformação de rede proposta.



**Figura II.10:** Estrutura da interface ortó/mono proposta por Chiao & Chen [32]. As setas indicam o sentido de propagação da interface e dos degraus. Os vetores  $b_1$  e  $b_2$  representam as deslocções da interface semi-coerente:  $b_1$  corresponde às deformações necessárias para casar coerentemente as duas redes;  $b_2$  descreve o degrau necessário para acomodar o cisalhamento que a rede original sofre e que transforma  $a_o/2$  em  $a_m$ .

Essa descrição do processo de transformação pode ser estendida diretamente aos resultados observados em monocristais sob pressão, usando o plano invariante obtido na seção anterior, perpendicular a (010) e que faz, à pressão ambiente, um ângulo de  $15,3^\circ$

com (100). Nesse caso, como já descrito, para cristais sendo observados segundo o plano  $(001)_m$ , a interface é observada paralelamente ao traço de (100), deslocando-se segundo [100]. Isso está em acordo com o mecanismo de formação de interface proposto por Chiao & Chen, pois, uma vez que todos os planos perpendiculares a (010) terão seus traços em (001) paralelos ao traço de (100) (ver figura II.7), o ângulo entre o plano invariante e (100) não seria identificável nessa direção de observação.

Logo, é possível descrever a transformação mono/orto-I sob pressão por uma IPS (como descrito na seção anterior), sendo o plano invariante da deformação compatível com a interface observada experimentalmente. Essa deformação implica, essencialmente, em uma deformação cisalhante da rede original ao longo do plano (100), e pode ser entendida a partir da estrutura cristalina das duas fases em função da elevada similaridade entre as mesmas (ver seção II.2.1, onde são analisados os aspectos cristalográficos da transformação). Esse fato, junto com as demais características da transição, listadas na seção II.2.2, permite que essa transição possa ser caracterizada como uma transformação cooperativa do tipo martensítica.

### II.3 A Cinética das Transformações Martensíticas

Tendo caracterizado a transformação mono/orto-I como sendo martensítica, será analisado agora o processo de nucleação desse tipo de transformação em  $ZrO_2$ . Isso é importante, pois a taxa de nucleação é quem controla a cinética das transformações martensíticas. Inicialmente, serão apresentadas as várias contribuições que devem ser levadas em conta ao se fazer o balanço energético do processo de nucleação. Após, serão estudados os principais modelos existentes na literatura para o mecanismo de nucleação em  $ZrO_2$ . Finalmente, será apresentado o Modelo Estatístico de Nucleação Heterogênea, que servirá de base para a descrição quantitativa dos resultados obtidos no presente trabalho.

### II.3.1 O Balanço Energético do Processo de Nucleação

A transformação mono/orto-I foi enquadrada na seção II.2.3 como uma transformação martensítica. Transformações martensíticas não envolvem processos difusivos e seu crescimento envolve o deslocamento de uma interface (a qual deve satisfazer a condição de uma IPS) com uma baixa energia de ativação, pois o mesmo ocorre a altas velocidades mesmo a temperaturas próximas de 0 K. Em função disso, a cinética das transformações martensíticas será tipicamente controlada pela taxa de nucleação[11].

A principal característica desse tipo de transformação, em termos energéticos, é a grande energia de deformação, que deve ser vencida para transformação da fase original na fase produto. Essa energia está associada principalmente às deformações cisalhantes, que se constituem em uma das características definitórias desse tipo de transformação. Logo, a variação de energia livre para formação de um núcleo martensítico, terá, além da contribuição da energia de interface ( $\gamma$ ), usualmente considerada nos processos de nucleação, uma outra parcela, que se opõe à formação do núcleo, associada à energia de deformação ( $g_{def}$ ). Esse termo, que será proporcional ao número de moléculas na nova fase e, portanto, ao volume transformado, será da mesma ordem que o termo químico, que dá origem à transformação. O termo químico é simplesmente o resultado da diferença de energia livre das duas fases tomadas antes e após a transformação, sendo, portanto, característico de fases volumétricas (bulk). Isso pode ser expresso, para um processo de nucleação homogênea (que ocorreria em uma região perfeita do cristal), como[14, 15]:

$$\Delta G_{hom} = V_t(\Delta g_{quim} + g_{def}) + S\gamma \quad (II.6)$$

onde  $V_t$  e  $S$  são o volume transformado e a área de interface, e  $\Delta g_{quim} = g_{final} - g_{inicial}$ , com  $g_{final}$  e  $g_{inicial}$  sendo a energia livre por unidade de volume das fases produto e original.

Para uma transformação martensítica, onde o núcleo é esperado ter a forma de uma placa fina, como já referido, a descrição do mesmo como um elipsóide oblato é uma boa aproximação. Nesse caso, se forem assumidos meios isotrópicos, com as mesmas constantes

elásticas para as duas fases, e uma interface coerente,  $g_{def}$  será dado por [9, 14, 15]:

$$g_{def} = K \frac{e}{r} + g_{ins}$$

$$K = \left[ \frac{\pi(2-\nu)}{2(1-\nu)} \right] \mu \varepsilon_{13}^2 + \left[ \frac{\pi}{4(1-\nu)} \right] \mu \varepsilon_{33}^2 - \left[ \frac{\pi}{32(1-\nu)} \right] \mu \{ 13(\varepsilon_{11}^2 + \varepsilon_{22}^2) + 2(16\nu - 1)\varepsilon_{11}\varepsilon_{22} - 8(1 + 2\nu)(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22})\varepsilon_{33} \} \quad (\text{II.7})$$

$$g_{ins} = \left[ \frac{1}{(1-\nu)} \right] \mu (\varepsilon_{11}^2 + 2\nu\varepsilon_{11}\varepsilon_{22} + \varepsilon_{22}^2)$$

onde  $r$  é o semi-eixo maior,  $e$  é a semi-espessura do elipsóide, e  $\nu$  e  $\mu$  são respectivamente o coeficiente de Poisson e o módulo de cisalhamento. A parcela  $g_{ins}$  é um termo insensível à forma do núcleo, sendo decorrência da deformação de rede não ser exatamente uma IPS, como no caso da transformação mono/orto-I ( $\varepsilon_{11}$  e  $\varepsilon_{22}$  não são exatamente nulos, como visto na seção II.2.2).

A condição  $\Delta g_{quim} < 0$  é uma condição necessária para que a transformação ocorra, mas a nova fase somente será formada estavelmente, se os termos positivos ( $g_{def}$  e  $\gamma$ ) forem compensados, de maneira que  $\Delta G < 0$ . Esse é o problema clássico da nucleação, onde, em função da energia de interface, o embrião da nova fase em uma partícula deve atingir um tamanho crítico, antes que a nova fase possa crescer através da partícula. A diferença das situações, onde  $g_{def}$  não é considerado, é que agora deve-se usar uma variação de energia livre efetiva ( $\Delta g_{ef} = \Delta g_{quim} + g_{def}$ ). A condição necessária para o surgimento de um núcleo estável será  $\Delta g_{ef} < 0$ , sendo a probabilidade de sua ocorrência, a partir da ativação térmica, descrita em termos da teoria de taxa de reações, em função da barreira de energia ( $\Delta G_c$ ) necessária para formar um núcleo crítico [9] (figura II.11).

No caso específico de transformações martensíticas, existem, ainda, alguns aspectos adicionais do processo de nucleação que devem ser levados em conta:

- a) como a cinética da transformação é fundamentalmente controlada pelo processo de nucleação, fases podem ser retidas metaestavelmente, se a nucleação for evitada. No entanto, uma vez formado o núcleo em uma partícula, a nova fase tende a se estender

imediatamente por toda a partícula, o que é conhecido como efeito autocatalítico. Isso ocorre normalmente de uma maneira atérmica, levando a acreditar que o processo de nucleação ocorra a partir da criação de condições para uma nucleação sem barreira. Essas condições usualmente não são satisfeitas para pequenos valores absolutos de  $\Delta g_{ef}$ , mas, depois de atingido um valor crítico, a nucleação ocorreria sem oposição. Em função dessa característica, transformações martensíticas ocorrem a partir de uma situação de metaestabilidade da fase original e apresentam histerese entre as transformações direta e reversa.

- b) a avaliação de  $g_{def}$ , a partir das constantes elásticas das fases envolvidas, somada ao efeito da energia de interface, leva, usualmente, a valores de  $\Delta G_c$  tão grandes, que seriam impossíveis de serem vencidos por um processo de flutuação de heterofase ativado termicamente. Para o caso da transformação tetragonal/monoclínica em  $ZrO_2$ , Chen & Chiao[14] estimaram um valor mínimo de  $\Delta G_c \sim 3 \times 10^5 kT$ , o que demonstra a inviabilidade de um processo de nucleação homogênea clássica.
- c) existe um efeito do tamanho e forma das partículas, bem como da história da amostra, sobre as condições termodinâmicas em que a transição ocorre. No caso da transformação tetragonal  $\rightarrow$  monoclínica em  $ZrO_2$ , em materiais onde a fase tetragonal encontra-se sob a forma de partículas dispersas em uma matriz cerâmica (alumina, espinélio, mulita), a estabilidade (dificuldade para a transformação) será maior para partículas menores, arredondadas e intragranulares[15, 49, 50, 51]. Tratamentos térmicos que têm ação essencialmente sob a forma das partículas, tendem a aumentar a estabilidade das mesmas.

Esses fatores fazem com que o processo de nucleação em transformações martensíticas deva ser do tipo heterogêneo. Isso quer dizer que a formação do núcleo deve ocorrer em torno de uma heterogeneidade, onde a interação do campo de tensões da mesma com a deformação necessária para a transformação permite a diminuição da barreira de energia  $\Delta G_c$ . Além da compensação da energia de deformação, um processo de nucleação heterogênea pode,

também, reduzir a energia de superfície efetiva, quando a nucleação envolver a destruição de uma interface pré-existente[9, 41].

Em teoria clássica de nucleação, a alteração de energia livre nesses processos é normalmente representada por:

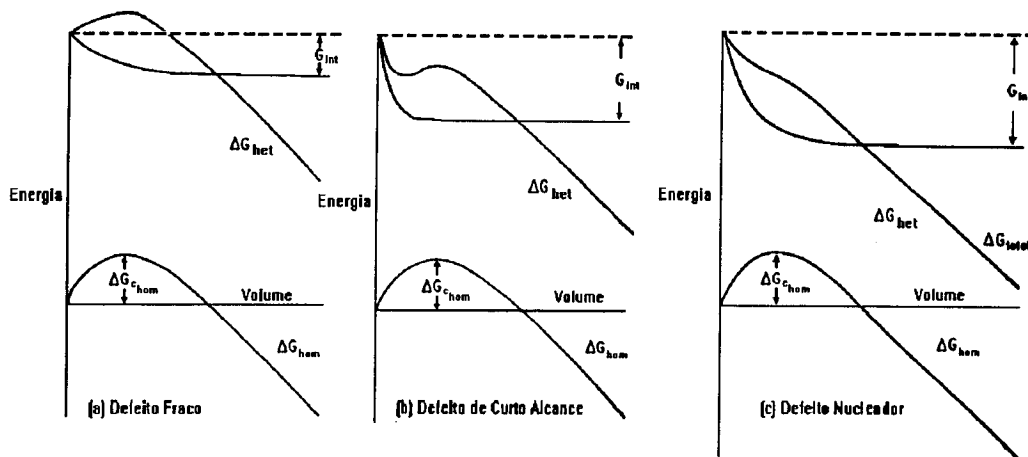
$$\Delta G_{het} = V_t(\Delta g_{quim} + g_{def}) + S\gamma + G_{ae} + G_{int} \quad (\text{II.8})$$

onde, em relação à equação II.6, foram acrescentadas as contribuições de auto-energia do defeito nucleador ( $G_{ae}$ ), resultante da interação defeito/fase original, e da energia de interação ( $G_{int}$ ) do campo de tensões do defeito com a região transformada ou, mais especificamente, com a deformação associada à transformação[15].

O efeito na barreira de energia para nucleação é qualitativamente representado na figura II.11. Nessa figura, adaptada de Chen & Chiao[52], procura-se mostrar que, se  $G_{int}$  for negativo e suficientemente elevado, ou seja, se ocorrer uma compensação das deformações cisalhantes associadas à transformação, quando a mesma ocorrer em torno da região defeituosa, pode-se ter uma diminuição significativa da barreira de energia. Se o alcance do campo de tensões for suficientemente longo (da ordem do tamanho crítico homogêneo), pode ser atingida uma situação de nucleação sem barreira (figura II.11(c)). Isso explicaria um processo atérmico de transformação, quando fosse aplicada uma força motriz mínima, ou seja, quando  $\Delta g_{quim}$  fosse suficientemente negativo.

### II.3.2 Principais Modelos de Nucleação Martensítica em $ZrO_2$

Em termos da visualização do processo de nucleação em transformações martensíticas, o modelo clássico mais extensivamente usado é o devido a Olson & Cohen[11, 12, 53], que propõe como defeito nucleador um arranjo conveniente de deslocações de rede pré-existentes na fase original. O núcleo seria formado pela dissociação dessas deslocações em dois arranjos de deslocações parciais, que se repeliriam um ao outro. A dissociação de uma deslocação com vetor de Burger  $\vec{b}$  em deslocações com vetores de Burger  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$ , tais que  $\vec{b}_1 + \vec{b}_2 = \vec{b}$ , ocorrerá se  $b_1^2 + b_2^2 < b^2$  (Condição de Frank)[54]. Isso pode ser entendido, se for



**Figura II.11:** Efeito do campo de tensões do defeito nucleador sobre a barreira de energia para nucleação. A situação de nucleação homogênea é representada, para comparação, na parte de baixo de todos os gráficos. (a) Defeito com baixo  $G_{int}$ , (b) defeito com campo de tensões curto, (c) defeito levando a uma nucleação sem barreira[52].

lembrado que a energia por unidade de comprimento de uma deslocação é aproximadamente proporcional a  $b^2$ .

Usualmente o processo de dissociação será limitado pela alta energia de deformação, em relação à fase original, da estrutura "defeituosa", que se formaria entre as deslocações parciais. No entanto, se a nova estrutura formada for o embrião de uma fase com menor energia livre química que a fase original, poderá haver uma compensação desse aumento inicial de energia e a estrutura crescerá estavelmente a partir de um tamanho crítico[53].

Em função das altas barreiras de energia para formação de um núcleo martensítico, a criação das condições de nucleação implica em que o defeito nucleador deva ter uma configuração bastante específica, como a proposta por Chen & Chiao para a transformação tetragonal/monoclínica em  $ZrO_2$ [55]. Esses autores propõem como exemplo de defeito nucleador um arranjo de deslocações helicoidais com vetores de Burger  $[001]_t$  no plano  $(110)_t$ . Essas deslocações estariam empilhadas segundo uma direção que faz um ângulo  $\theta$  com  $[100]_t$ .



Essa construção sofisticada é necessária para que o campo de deformações associado ao defeito compense as principais componentes do tensor deformação associado à transição de fase. Em função da alta similaridade com a transformação mono/orto-I, também nesse caso as principais componentes do tensor deformação são  $\varepsilon_{13}$  e  $\varepsilon_{33}$ . Isso fez com que Chen & Chiao tenham escolhido  $\theta = \arctan(\varepsilon_{33}/\varepsilon_{13})$  e uma separação ótima entre as deslocações de  $D = (b/2)(\varepsilon_{13}^2 + \frac{\varepsilon_{33}^2}{4})^{-1/2}$ . Deslocações desse tipo têm um campo de tensões cisalhantes, que produz as deformações mais importantes (que constituem a IPS) da transformação martensítica tetragonal→monoclínica em  $ZrO_2$ . Logo, a energia de deformação líquida, necessária para transformar a região em torno de tal defeito, restringir-se-ia àquela associada às deformações não compensadas (que não fazem parte da IPS), que são do tipo dilatação e muito menores que as cisalhantes. Esse é justamente o termo  $g_{ins}$  da expressão para  $g_{def}$  (ver equação II.7).

Para completar a análise da energia envolvida em tal processo de nucleação, tem-se ainda que levar em conta a energia da interface núcleo/fase original. Para um núcleo que tenha a forma de uma placa, que se estenda lateralmente a partir da pilha de deslocações inicial, as únicas superfícies a serem consideradas são as associadas com os limites superior e inferior do arranjo de deslocações. Isso porque essas serão as únicas interfaces que não são derivadas da estrutura defeituosa pré-existente, ou seja, que irão necessitar um acréscimo de energia para serem criadas[55]. Dessa forma, a variação de energia livre para formação de uma placa martensítica de volume  $V_{placa}$  e superfície inferior  $S_{inf}$ , igual à superfície superior, seria dada por:

$$\Delta G_{placa} = V_{placa}(\Delta g_{quim} + g_{ins}) + 2S_{inf}\gamma \quad (II.9)$$

Como o volume da placa, se a mesma for formada a partir de um arranjo de  $m$  deslocações, é igual a  $V_{placa} = (mD)S_{inf}$ , a variação de energia livre, por unidade de área, será dada por:

$$\frac{\Delta G_{placa}}{S_{inf}} = mD(\Delta g_{quim} + g_{ins}) + 2\gamma \quad (II.10)$$

sendo a condição para nucleação dada por  $\Delta G_{placa}/S_{inf} < 0$ .

Eventualmente, pode ser levada em conta uma tensão de atrito, contrária à propagação da interface de deslocações, que se dissociaram do defeito original. O valor limite dessa tensão seria a tensão de fluência macroscópica do material e, normalmente, sua contribuição não afeta significativamente as condições de nucleação. Genericamente, essa tensão terá uma componente atérmica e outra isotérmica, esta última dando conta, dentro do modelo clássico, das características de ativação térmica da nucleação, observadas em algumas transformações martensíticas[12]. A contribuição atérmica, via de regra, é incorporada a  $g_{ins}$ , resultando em um  $g_R$ , que é interpretado como um termo restritivo efetivo, que inclui a energia de deformação não compensada pelo defeito nucleador e a resistência atérmica ao movimento de deslocações[56].

A partir da condição crítica de nucleação obtém-se, para uma nucleação atérmica, a extensão espacial mínima que o defeito nucleador deve ter para compensar a energia interfacial:

$$m > -\frac{2\gamma}{D(\Delta g_{quim} + g_R)} \quad (\text{II.11})$$

ou, em termos do espaçamento interplanar  $a$ , considerando  $mD = ha$ :

$$h > -\frac{2\gamma}{a(\Delta g_{quim} + g_R)} \quad (\text{II.12})$$

Como observa-se, para a nucleação ser viável,  $\Delta g_{quim}$  deve compensar  $g_R$ . Quanto maior for a força motriz para a transformação (mais negativo for  $\Delta g_{quim}$ ), menor será o tamanho do defeito nucleador mínimo. A pequena probabilidade de encontrar defeitos suficientemente extensos seria a responsável pela maior estabilidade de pequenas partículas, dentro da abordagem clássica.

Em função dos resultados experimentais disponíveis para nucleação martensítica em  $ZrO_2$ , principalmente os de microscopia eletrônica de transmissão, o uso do modelo de nucleação clássico tem sofrido restrições na literatura[15, 50]. Os resultados indicam que são as tensões próximas às interfaces das partículas que possibilitam a nucleação em partículas finas. Em compostos cerâmicos contendo  $ZrO_2$ , ou não são encontradas quaisquer deslocações que pudessem atuar como sítios para a nucleação, ou as poucas deslocações

encontradas, bem como os contornos de baixo ângulo (que podem ser vistos como uma parede de deslocações), não são efetivos como centros nucleadores. Essas observações levaram Heuer & Rühle[15] a considerar inapropriado um modelo clássico de nucleação heterogênea para descrição da nucleação martensítica em  $ZrO_2$ .

Esses autores descartam, também, modelos não clássicos de nucleação homogênea. Estes modelos, como propostos por Olson & Cohen[57] e, mais recentemente, por Garvie & Chan[58], baseiam-se em amaciamento de modos vibracionais, que resultariam em uma deformação contínua da estrutura da fase original para a estrutura da fase produto<sup>2</sup>. Para que tal processo fosse possível na prática, as condições para ocorrência de nucleação heterogênea deveriam ser suprimidas, o que é extremamente difícil, pois exigiria a existência de uma estrutura cristalina perfeita. Nesta situação, a transformação começaria com flutuações estruturais mínimas, mas que teriam extensões espaciais macroscópicas. Esse tipo de teoria não consegue (nem pretende) explicar os efeitos de tamanho das partículas, ou da história das amostras sobre as condições de estabilidade das mesmas. Além disso, para o caso específico da transição monoclinica→tetragonal em  $ZrO_2$ , o comportamento dos parâmetros de deslocamento atômico, obtidos por uma análise tipo Rietveld de espectros de difração de nêutrons, não dá suporte a um mecanismo de transição dessa natureza[59]. Em toda a faixa de temperatura observada (300 K - 1800 K), nenhum dos deslocamentos assume um valor significativamente elevado, como seria esperado em tal situação.

A partir da análise dos vários resultados acumulados na literatura, Heuer & Rühle[15] têm proposto o modelo de Modo Macio Localizado (LSM - Localized Soft Mode), como aquele que permite uma descrição mais sistemática dos dados disponíveis. Esse modelo, proposto por Guénin & Gobin[60], propõe que a transformação martensítica seja nucleada em regiões especiais (na vizinhança de defeitos) de uma rede não harmônica, submetidas a uma deformação que induziria uma instabilidade elástica vibracional. O critério de insta-

---

<sup>2</sup>Por isso, essas teorias diferenciam-se de um processo de nucleação clássico, onde é considerada uma transição abrupta para a fase produto, com a formação de uma interface definida mesmo nos estágios mais incipientes de nucleação (ver discussão a seguir nesta mesma seção).

bilidade pode ser obtido a partir da expansão da energia livre por volume de uma rede, em termos dos elementos do tensor de deformação:

$$g = g_0 + \frac{1}{2}c_{ij}\varepsilon_i\varepsilon_j + \frac{1}{6}c_{ijk}\varepsilon_i\varepsilon_j\varepsilon_k + \dots \quad (\text{II.13})$$

onde é usada a notação matricial[61] ( $\varepsilon_1 = \varepsilon_{11}$ ,  $\varepsilon_2 = \varepsilon_{22}$ ,  $\varepsilon_3 = \varepsilon_{33}$ ,  $\varepsilon_4 = \varepsilon_{23}$ ,  $\varepsilon_5 = \varepsilon_{13}$  e  $\varepsilon_6 = \varepsilon_{12}$ ).

Para que o cristal, submetido a pequenas deformações, seja mecanicamente estável, é necessário que:

$$F_{ij} = \frac{\partial^2 g}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j} > 0 \quad (\text{II.14})$$

para qualquer  $\varepsilon_i$ .

Para cristais sem deformação prévia, quando a expansão é feita em torno de  $|\varepsilon_i| = 0$ , os  $F_{ij}$  serão idênticos às constantes elásticas do material ( $c_{ij}$ ). Para o caso de um cristal submetido a uma deformação prévia, limitando-se a expansão à terceira ordem, a condição de estabilidade será dada pela equação II.14, com:

$$F_{ij} = \frac{1}{2}(c_{ij} + c_{ji}) + \frac{1}{6} \sum_k (c_{ijk} + c_{jik} + c_{ikj} + c_{jki} + c_{kij} + c_{kji})\varepsilon_k \quad (\text{II.15})$$

que podem ser considerados como as constantes elásticas da rede deformada.

Em um trabalho de Clapp[62], foi mostrado que, em particular, deformações do tipo da deformação de Bain, associadas a transformações martensíticas em redes bcc, podem levar à condição  $(\partial^2 g / \partial \varepsilon^2) = 0$ . De um ponto de vista mais genérico, o importante é que pequenas deformações (da ordem de poucos porcentos), como as encontradas em torno de defeitos, podem levar à condição crítica de instabilidade. Essa instabilidade ocorreria localmente e corresponderia ao amaciamento de um modo de deformação em particular. Se esse modo corresponder à deformação associada à transição, ou a uma parte dela, essa instabilidade favorecerá a nucleação. Esta ocorrerá com um dispêndio mínimo de energia, basicamente associado à energia de interface, o que fará com que o tamanho do núcleo crítico fosse muito menor que o de uma rede perfeita<sup>3</sup>.

---

<sup>3</sup>Modelos recentes[63, 64, 65], desenvolvidos para transformações martensíticas que envolvem de-

Se a zona macia for menor que esse tamanho crítico reduzido, as tentativas de nucleação serão frustradas, se for maior ocorrerá a nucleação. As regiões macias são prováveis de acontecer em torno de defeitos facilmente encontráveis nos cristais, como deslocamentos, superfícies livres, contornos de grão ou interfaces. Isso, em função, respectivamente, das deformações cisalhantes, dos deslocamentos normais às superfícies e das deformações provenientes de tensões de coerência, anisotropia ou diferença de dilatação térmica[60, 62].

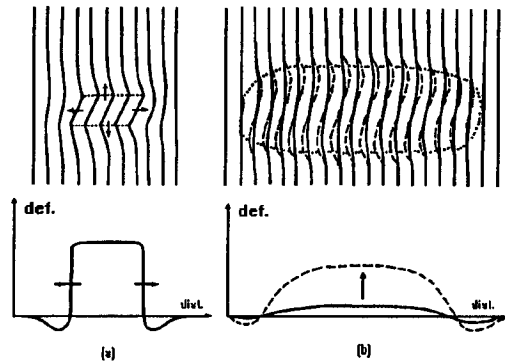
As tentativas para formar um núcleo seriam o resultado de vibrações de longo comprimento de onda e alta amplitude, que podem surgir nas regiões com modos localmente amaciados, e que correspondam à deformação da rede necessária para a transição de fase. A deformação cisalhante máxima atingida durante o período de vibração pode ser considerada como uma tentativa cooperativa para nuclear a nova fase[60, 15].

Uma diferença importante entre esse modelo e o processo de nucleação clássica é que a deformação da rede será produzida progressivamente sobre o volume associado à vibração de longo comprimento de onda. Dessa forma, ocorreria uma transição gradual entre as regiões transformada e não transformada, diferentemente do caso clássico, onde é estabelecida uma interface definida desde o primeiro momento de tentativa da formação de um núcleo. Agora, a interface é inicialmente difusa e vai tornando-se mais definida, à

---

formações moderadas e que são facilmente reversíveis (transições ferroelásticas), como as que ocorrem em ligas com memória de forma, assumem uma visualização diferente do mecanismo de nucleação. Nestas teorias, onde a energia de deformação de uma rede não harmônica é escrita em termos das deformações, usando um formalismo tipo Ginzburg-Landau, a existência de campos de deformação/tensão, como os associados a defeitos, induziriam instabilidades elásticas. A partir de uma dada condição crítica, a configuração elasticamente estável (estática), que implicaria em minimização da energia livre de deformação total, corresponderia à formação de uma região transformada (convenientemente deformada). Em alguns modelos[64, 65], essa região teria uma dimensão limitada, que aumentaria com o aumento da força motriz. Em outros[63], a instabilidade levaria a um crescimento espontâneo dessa região por todo o sistema. De qualquer maneira, o processo não envolveria o amaciamento local de modos vibracionais[65]. Para o caso específico de transformações martensíticas em  $ZrO_2$ , Heuer & Rühle[15] têm preterido esse tipo de teoria em favor de um modelo tipo LSM, por serem transformações com deformações significativas, que envolvem grandes valores de  $\Delta g_{quim}$  e que não são facilmente reversíveis.

medida que a amplitude de deformação vai de zero ao valor de pico, durante um semi-período da vibração. O núcleo forma-se passando por estados de deformação intermediária, que terão uma baixa energia, em função dos baixos valores de constantes elásticas. Uma ilustração, comparando os modelos clássico e não-clássico, tomada de Guénin & Gobin[60], é apresentada na figura II.12.



**Figura II.12:** Comparação entre o processo de deformação da rede segundo os modelos clássico (a) e não clássico (b) de nucleação [60].

Dentro do modelo LSM, o efeito do tamanho e da morfologia da partícula na sua estabilidade é uma decorrência da dificuldade de ser gerado um volume deformado crítico em uma partícula muito pequena. Isso é reforçado por estimativas do campo de deformações interno em inclusões de  $ZrO_2$  tetragonal em  $Al_2O_3$ , criado pelo não casamento de dilatação térmica entre matriz e inclusões[51]. Em partículas regulares (esferas ou elipsóides), existe uma deformação constante, sem cisalhamento, independentemente do tamanho da inclusão, se os eixos tetragonais forem coincidentes com os eixos dos elipsóides. Em partículas facetadas (cubos e tetraedros), as tensões possuem singularidades nas arestas e vértices, havendo uma relação de escala entre o tamanho de uma região, sobre a qual um dado valor crítico de deformação é atingido, e o tamanho da partícula. Os níveis de deformação não são dependentes da forma exata da partícula, nem são necessários vértices matematicamente

definidos para obtenção das singularidades[50].

Logo, à luz desse modelo, deformações críticas, sobre volumes da ordem do tamanho de núcleo crítico, apenas ocorrerão para partículas facetadas, que forem maiores que um tamanho crítico. Isso está em acordo com os resultados de microscopia eletrônica, para compostos cerâmicos contendo inclusões de  $ZrO_2$  tetragonal. É observada uma alta estabilidade, sem dependência definida com o tamanho, de partículas intragranulares (que têm uma forma mais regular), enquanto, para partículas intergranulares facetadas, existe uma dependência definida da estabilidade com seu tamanho.

Na visualização da nucleação via LSM, a transformação não é vista como "strain-induced", o que implicaria na criação de sítios nucleadores por deformação plástica, mas sim "stress-assisted". Tensões externas aplicadas às partículas, como as associadas a trincas, somar-se-iam às tensões residuais pré-existentes (como as geradas por não acoplamento de dilatação térmica), de maneira a que o nível de tensão no interior das mesmas atingisse o valor necessário para a formação de um núcleo estável[15].

### II.3.3 O Modelo Estatístico de Nucleação Heterogênea

Da discussão anterior, observa-se que, tanto o processo de nucleação clássico como o não-clássico necessitam deformações significativas da rede original, que ocorrem em torno de heterogeneidades. Em ambos os casos a nucleação é facilitada pela diminuição da energia de deformação efetiva e, eventualmente, da energia de interface necessária à transformação. Isso faz que, com o aumento da força motriz para a transformação, ou seja, à medida que  $\Delta g_{quim}$  torna-se mais negativo, a barreira de energia diminua e, possivelmente, seja eliminada nas regiões em torno dos sítios nucleadores. Eventualmente a distinção entre os dois tipos de nucleação pode ser impossível, ou de importância secundária, embora, para a transformação mono/orto-I em  $ZrO_2$ , resultados obtidos anteriormente a este trabalho, que mostraram a sensibilidade da pressão de transição à irradiação por elétrons[41, 23] e a tratamentos térmicos a baixas temperaturas[44], tenham reforçado a descrição por um processo que não envolva estruturas defeituosas complexas como centros de nucleação.

Nos dois modelos, a condição para nucleação está relacionada à necessidade de que a deformação da rede estenda-se sobre um volume crítico mínimo. O valor desse volume crítico está associado ao  $\Delta g_{quim}$ , imposto externamente pela variação dos parâmetros termodinâmicos do sistema. Quanto mais negativo for  $\Delta g_{quim}$ , menor será esse valor e, portanto, defeitos que inicialmente não permitam a condição de nucleação no seu em torno podem começar a fazê-lo. Em função disso, foi desenvolvido um modelo estatístico de nucleação heterogênea, que procura, a partir da distribuição de defeitos potencialmente nucleadores, expressar a dependência com  $\Delta g_{quim}$  da fração transformada em uma dada amostra.

Esse modelo, desenvolvido originalmente por Olson & Cohen[25], foi aplicado especificamente para o problema da nucleação martensítica tetragonal/monoclínica em  $ZrO_2$  por Chen et al.[66]. O pressuposto básico do mesmo é a atribuição de uma potência de nucleação a cada defeito, em função do volume sobre o qual ele produz uma deformação significativa, ou seja, uma deformação conveniente que compense as deformações mais importantes associadas à transição, como visto anteriormente. A extensão da região de deformação sobre um volume maior que o crítico fará com que uma partícula, que contenha tal defeito, transforme-se martensiticamente para a fase estável (efeito autocatalítico). Dito de outra maneira, para um dado  $\Delta g_{quim}$ , partículas que possuam defeitos com uma potência maior que um valor mínimo (dado pelo tamanho do núcleo crítico) irão nuclear a nova fase.

Se a distribuição desses defeitos, em termos de sua potência de nucleação, for expressa pela densidade espacial cumulativa ( $\rho$ ) de defeitos com uma potência maior ou igual que um valor mínimo, a probabilidade ( $f$ ) de encontrar um defeito nucleador adequado em uma partícula com um volume genérico  $W$  será dada por<sup>4</sup>:

$$f = 1 - e^{-\rho W} \quad (II.16)$$

onde é assumido que os defeitos são aleatoriamente distribuídos.

---

<sup>4</sup>Como será visto posteriormente,  $W$  poderá estar associado ao volume propriamente dito ou a área da superfície da partícula, dependendo se o processo de nucleação for volumétrico ou superficial, ou seja, se os defeitos nucleadores distribuírem-se pelo volume ou pela superfície da partícula.



Como as partículas que possuem tais defeitos nuclearão a nova fase, essa expressão também dá a probabilidade de transição em uma partícula com volume  $W$ . Se o processo de nucleação não for afetado pela interação inter-partículas,  $f$  também dará a fração de partículas com volume  $W$  transformadas. Note-se que o efeito de tamanho das partículas é intrinsicamente incorporado ao modelo.

Para obter  $\rho$ , é definido um defeito elementar, que teria uma potência unitária ( $p = 1$ ). A potência, por estar relacionada com o volume deformado, pode ser expressa em termos de unidades de espaçamento atômico, ou, por exemplo, do volume da célula unitária. A probabilidade de encontrar esse defeito elementar na estrutura original é representada por  $P_o$ . Se for assumido que um defeito com potência  $p$  é composto de  $p$  defeitos elementares, a probabilidade de encontrá-lo ( $P(p)$ ) será determinada pela probabilidade de encontrar um defeito com potência  $p - 1$  e mais um defeito elementar na sua vizinhança[66], ou seja:

$$P(p) = P(p-1) \times P_o = P(p-2) \times P_o \times P_o = P(p-3) \times P_o \times P_o \times P_o = \dots = P_o^p \quad (\text{II.17})$$

Nesse caso, a probabilidade cumulativa de encontrar-se um defeito que tenha, no mínimo, uma potência  $p$  será dada por:

$$P(p, \infty) = \sum_{i=0}^{\infty} P(p+i) = \sum_{i=0}^{\infty} P_o^{p+i} \quad (\text{II.18})$$

Essa é uma progressão geométrica infinita com razão  $P_o$  menor que um e que, portanto, terá como soma total de seus termos:

$$P(p, \infty) = \frac{P_o^p}{1 - P_o} \quad (\text{II.19})$$

A distribuição de potência dos defeitos ( $\rho(p)$ ), definida como a densidade cumulativa de todos os defeitos com potência maior ou igual a  $p$ , será proporcional à probabilidade cumulativa de encontrar esses defeitos, com uma constante de proporcionalidade  $N^o$ , que dá o número de sítios possíveis por unidade de volume:

$$\rho(p) = N^o P(p, \infty) = N^o \frac{P_o^p}{1 - P_o} = \frac{N^o}{1 - P_o} e^{p \ln P_o} \quad (\text{II.20})$$

Como  $P_o \leq 1$  e, portanto,  $\ln P_o \leq 0$ , pode-se definir  $\varphi = -\ln P_o$  e reescrever:

$$\rho(p) = \rho^o e^{-\varphi p} \quad (\text{II.21})$$

com  $\rho^o$  ( $\equiv \frac{N^o}{1-P_o} = N^o P(0, \infty)$ ) representando a densidade total de todos os defeitos pré-existentes de todas as potências (mesmo zero), e  $\varphi$  sendo um fator que depende da forma da distribuição de defeitos.

Como o modelo estatístico foi desenvolvido por uma escola que assume um processo de nucleação clássica, a potência do defeito é normalmente associada diretamente com o tamanho necessário para o defeito nucleador. No caso da zircônia[55], isso seria dado pela altura ( $h$ ) da pilha de deslocções (eq. II.12), sendo o defeito elementar aquele que possuísse a altura de um espaçamento interatômico. No entanto, o fator fundamental é a obtenção da deformação da rede em um volume crítico. Como o defeito proposto é linear, isso acaba resultando em uma condição sobre sua extensão. É interessante notar que a obtenção de uma condição sobre o tamanho do defeito nucleador é o motivo dos termos  $\Delta g_{quim}$  e  $g_R$  serem expressos por unidade de volume transformado, nas expressões de variação da energia livre, e não, por exemplo, em termos do número de moles transformado, como é usual[9].

Apesar da restrição acima, a expressão para  $h$  (eq. II.12) explicita os dois fatores essenciais, associados à variação de energia livre da transformação, que devem ser levados em conta para determinar se um defeito pode ou não constituir-se em um defeito nucleador: a energia de superfície ( $\gamma$ ) e a variação de energia livre efetiva ( $\Delta g_{net} = \Delta g_{quim} + g_R$ ) associadas à formação de um núcleo crítico no seu em torno<sup>5</sup>. Isso tem uma validade genérica para transformações por nucleação heterogênea, independentemente do processo de nucleação ser clássico ou não-clássico, pois, em ambos os casos, existe a necessidade de haver um defeito que deforme convenientemente um volume mínimo da rede. Em função disso, é razoável expressar, genericamente, a potência mínima necessária a um defeito nucleador como:

$$p \propto -\frac{\gamma}{\Delta g_{net}} \implies p = -C \frac{\gamma}{\Delta g_{net}} \quad (\text{II.22})$$

---

<sup>5</sup>Ou seja, na região onde a presença do defeito pode diminuir convenientemente a energia de deformação associada à transição.

onde o valor de  $C$ , para uma dada transição, seria dado a partir da condição de defeito unitário, ou de uma determinada potência para um dado  $\Delta g_{net}$ . Para ocorrência da nucleação,  $\Delta g_{net}$  deve ser negativo e, quanto maior  $\gamma$ , maior a potência necessária ao defeito nucleador, ou seja, maior deve ser a compensação da energia de deformação.

É importante interpretar dessa expressão que defeitos inicialmente não suficientemente potentes podem tornar a sê-los, se for aplicada uma força motriz suficientemente alta para a transição. Logo, à medida que  $\Delta g_{quim}$  torna-se mais negativo, mais e mais heterogeneidades da rede atuarão como possíveis centros nucleadores, pois começarão a ter a potência mínima necessária, ou seja, deformarão uma região maior que a crítica. Como isso envolverá volumes críticos cada vez menores, esses defeitos tornar-se-ão cada vez mais abundantes, o que leva a uma transformação cada vez maior.

Como a probabilidade  $P_o$  de encontrar-se um defeito elementar não é conhecida *a priori* (ou seja, a forma da distribuição de defeitos dada por  $\varphi$  é desconhecida), é conveniente, seguindo Chen et al.[66], expressar as distribuições em termos de uma condição de referência. Essa referência é tomada no "start" da transformação martensítica, ou seja, a situação de força motriz mínima, correspondente a  $\Delta g_{quim}^*$ , para a qual a transição apenas começa a ser detectável. Portanto, a definição do "start" é função da sensibilidade da técnica experimental utilizada para identificação da mudança de fase.

Usando-se essa referência, pode-se escrever para a densidade de defeitos nucleadores no "start" martensítico ( $\rho^*$ ), que precisam ter uma potência mínima  $p^*$ :

$$\rho^* = \rho^o e^{-\varphi p^*} \quad (II.23)$$

Eliminando-se  $\varphi$  entre as equações II.21 e II.23, tem-se que:

$$\frac{\rho}{\rho^o} = \left( \frac{\rho^*}{\rho^o} \right)^{\frac{p}{p^*}} \quad (II.24)$$

daonde, usando-se a equação II.22, obtém-se:

$$\frac{\rho}{\rho^o} = \left( \frac{\rho^*}{\rho^o} \right)^{\frac{\Delta g_{net}^*}{\Delta g_{net}}} \quad (II.25)$$

onde  $\Delta g_{net}^* = \Delta g_{quim}^* + g_R$ , ou seja, a variação de energia livre efetiva no "start" martensítico.

A expressão II.25 pode ser reescrita como:

$$\frac{\rho}{\rho^*} = \frac{\rho^o}{\rho^*} \left( \frac{\rho^*}{\rho^o} \right)^{\frac{\Delta g_{net}^*}{\Delta g_{net}}} = \left( \frac{\rho^o}{\rho^*} \right)^{\frac{\Delta g_{net} - \Delta g_{net}^*}{\Delta g_{net}}} \quad (\text{II.26})$$

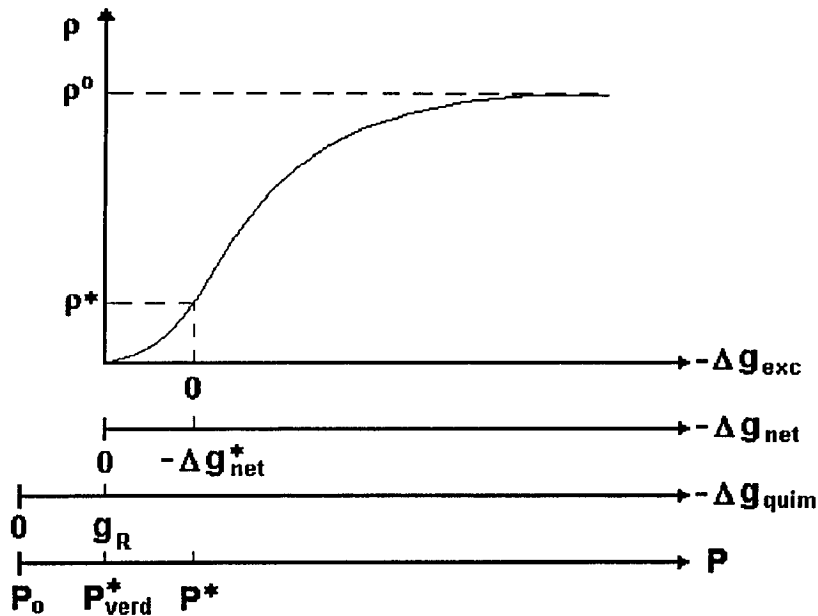
ou, definindo-se  $\Delta g_{exc} = \Delta g_{net} - \Delta g_{net}^*$ , como a variação de energia livre em excesso ao valor correspondente ao "start" martensítico:

$$\frac{\rho}{\rho^*} = \left( \frac{\rho^o}{\rho^*} \right)^{\frac{\Delta g_{exc}}{\Delta g_{net}}} \quad (\text{II.27})$$

Essa expressão não necessita da dependência exata da potência dos defeitos com  $\gamma$  e  $\Delta g_{net}$ . A partir dela, verifica-se que a densidade de defeitos nucleadores, na faixa onde a transição é observada, varia entre dois valores limites: quando  $\Delta g_{exc} = 0$ , tem-se que  $\rho = \rho^*$ , a densidade de defeitos nucleadores no "start" martensítico; quando  $\Delta g_{exc} \rightarrow -\infty$ , tem-se que  $\rho \rightarrow \rho^o$ , a densidade total de defeitos com qualquer potência. Deve-se notar que, para  $\Delta g_{exc} \rightarrow -\infty$ , a nucleação ocorreria sem barreira, mesmo em uma região perfeita.

A distribuição cumulativa de potência dos defeitos nucleadores é representada esquematicamente na figura II.13, onde também são mostradas nas abscissas as várias maneiras como, no decorrer do texto, foi representada a variação da energia livre associada à transição. Como pode-se observar, somente será observada nucleação para  $\Delta g_{exc} < 0$ , ou seja, para uma densidade de defeitos nucleadores maior que  $\rho^*$ . Essa situação corresponde ao "start" martensítico, ao qual está associada uma  $\Delta g_{net} = \Delta g_{net}^*$ . Isso significa que é necessária uma força motriz mínima, para que a nucleação possa ocorrer em torno dos defeitos mais potentes existentes em uma dada amostra. Além dessa situação ser dependente da sensibilidade da técnica experimental, pois quanto menor for a fração mínima detectável menor será o valor absoluto de  $\Delta g_{net}^*$ , ela também dependerá da história em particular da amostra, pois isso determinará a concentração e o tipo de defeitos disponíveis na mesma. Em amostras com defeitos mais potentes, a transformação poderá começar a ser detectada com forças motrizes mais baixas, ou seja, com um menor valor absoluto de  $\Delta g_{net}^*$ .

Se houvesse a presença de defeitos infinitos, a transformação poderia ocorrer para um valor de  $\Delta g_{quim}$  que apenas compensasse  $g_R$ . Isso corresponderia à força motriz mínima



**Figura II.13:** Distribuição cumulativa de potência dos defeitos nucleadores em função dos diversos termos que expressam a variação de energia livre e da pressão ( $P$ ), para uma transformação induzida por aumento de  $P$ .

necessária para que a transformação fosse possível do ponto de vista de balanço energético. Note que essa é uma característica intrínseca da transição e, por isso, pode-se designar essa situação de "start" martensítico verdadeiro. Antes disso, mesmo que  $\Delta g_{quim}$  seja negativo, ou seja, mesmo que a energia livre da fase original torne-se maior que a da fase produto, a transição não é termodinamicamente possível, pois a barreira de energia para a transição será infinita. Em outras palavras, não será formado um núcleo estável da nova fase, pois  $\Delta g_{net} > 0$ . Como a concentração de defeitos diminui exponencialmente com o aumento de sua potência, defeitos que se aproximam de uma potência infinita são pouco prováveis de existir ( $\rho \rightarrow 0$ ).

Por conveniência, também são definidos na figura II.13, alguns valores característicos de pressão, para uma transformação martensítica, que seja motivada pelo aumento da

pressão hidrostática sobre a amostra. A pressão de equilíbrio ( $P_o$ ) corresponde à situação de equilíbrio termodinâmico entre as duas fases, na qual suas energias livres são iguais e, portanto,  $\Delta g_{quim} = 0$ . Para pressões pouco maiores que  $P_o$ , ainda não será observada a transição, pois  $\Delta g_{net}$  ainda será positivo. Para  $P = P_{verd}^*$ , definida como a pressão de transição para um defeito infinitamente potente,  $\Delta g_{quim}$  estaria apenas compensando  $g_R$ , de maneira que será ainda necessário atingir um valor mínimo  $P^*$ , para que a transição possa ocorrer a um nível detectável.

## **II.4 Aplicação do Modelo Estatístico de Nucleação Heterogênea a Transformações Martensíticas Induzidas Por Pressão**

O Modelo Estatístico de Nucleação Heterogênea, apresentado na seção II.3.3, precisou ser adaptado ao caso específico de transformações induzidas por pressão, para ser usado no presente trabalho[22]. Este é o objetivo principal desta seção. Para tanto, serão analisados inicialmente os efeitos de aplicação da pressão em materiais, particularmente no sentido de induzi-los a uma transformação de fase. Dessa forma, ter-se-á condições de expressar a variação de energia livre em termos da variação da pressão. Com isso, pode ser descrita a dependência com a pressão da distribuição de potência dos defeitos, e da fração de material transformado martensiticamente, como previsto pelo Modelo Estatístico. Isto é feito na parte final da seção, junto com uma interpretação dos diversos parâmetros envolvidos.

### **II.4.1 Principais Efeitos da Aplicação de Pressão Sobre Materiais Sólidos**

A resposta elástica de um material isotrópico, em função do estado de tensões a que está submetido, normalmente é descrita usando dois de seus coeficientes elásticos: o Módulo de Young ( $E$ ), o Módulo de Cisalhamento ( $\mu$ ), o Coeficiente de Poisson ( $\nu$ ) e o Módulo Volumétrico ( $B$ ). No caso de materiais anisotrópicos, as propriedades elásticas são expressas pelos elementos do tensor de rigidez ou de compliância, a partir dos quais, em função da simetria do material, podem ser expressos os coeficientes elásticos[61, 67].

Os coeficientes elásticos serão constantes, se for obedecido o limite de pequenas deformações (quando é válida a Lei de Hooke), o que, especialmente para materiais não dúcteis como os cerâmicos, é normalmente observado para o caso de esforços uniaxiais (traçantes ou compressivos) ou de cisalhamento. Isso ocorrerá, porque, antes desse limite ser ultrapassado, ocorrerá o rompimento ou escoamento do material, ou seja, o próprio limite elástico será ultrapassado.

No entanto, se a pressão aplicada for hidrostática, a deformação provocada terá sempre uma natureza elástica[68]. Como o esforço é aplicado em todas direções, não haverá rompimento, e o volume de um sólido perfeito sempre voltará ao volume inicial sob descompressão. Isso só não ocorrerá, se houver transformações de fases, que se mantenham sob descompressão, ou um aumento da densidade do corpo pela eliminação de falhas. Portanto, sob pressão hidrostática, o limite de pequenas deformações poderá ser ultrapassado sem maiores dificuldades, a não ser as de ordem técnica de geração de uma pressão alta o suficiente. Nessa situação, do ponto de vista macroscópico, a aproximação de Hooke não será mais aplicável, o que é uma consequência de, a nível microscópico, estar sendo induzida uma diminuição significativa dos espaçamentos interatômicos.

A diminuição apreciável das distâncias interatômicas e, portanto, a alteração significativa das interações entre os constituintes básicos dos materiais, é a grande motivação, do ponto de vista fundamental, para a investigação do comportamento dos mesmos sob alta pressão[69]. Isso irá induzir alterações nos estados eletrônicos, nas ligações químicas e no nível de empacotamento, o que permite, por exemplo, desde a testagem de modelos de potenciais de interação atômica à obtenção de fases diferentes daquelas existentes nas condições usuais de pressão.

Um aspecto importante a salientar é que podem ser induzidas alterações muito maiores da separação atômica com o uso da pressão, do que pode ser convencionalmente feito com temperatura[68]. Tipicamente, à pressão atmosférica, a variação da distância interatômica ( $d$ ), para a maioria dos sólidos, é da ordem de  $\Delta d/d \approx 10^{-5}/^{\circ}C$ , enquanto que, para pressões da ordem de 10 GPa, tem-se  $\Delta d/d \approx 10^{-2}/GPa$ . Isso implica em que, para se

ter uma variação de 1%, seriam necessárias temperaturas da ordem de  $1000^{\circ}C$ , mais altas que as temperaturas de fusão de muitos materiais. Por outro lado, essa variação pode ser obtida com uma pressão da ordem de 1 GPa, sem que ocorra a "falha" do material. Para se ter uma idéia das condições extremas a que pode ser submetido um material investigado sob pressão, atualmente pressões estáticas da ordem de 200 GPa são obtidas em vários laboratórios[70, 71, 72] e alguns autores referem a obtenção de uma pressão extrema de 460 GPa[73].

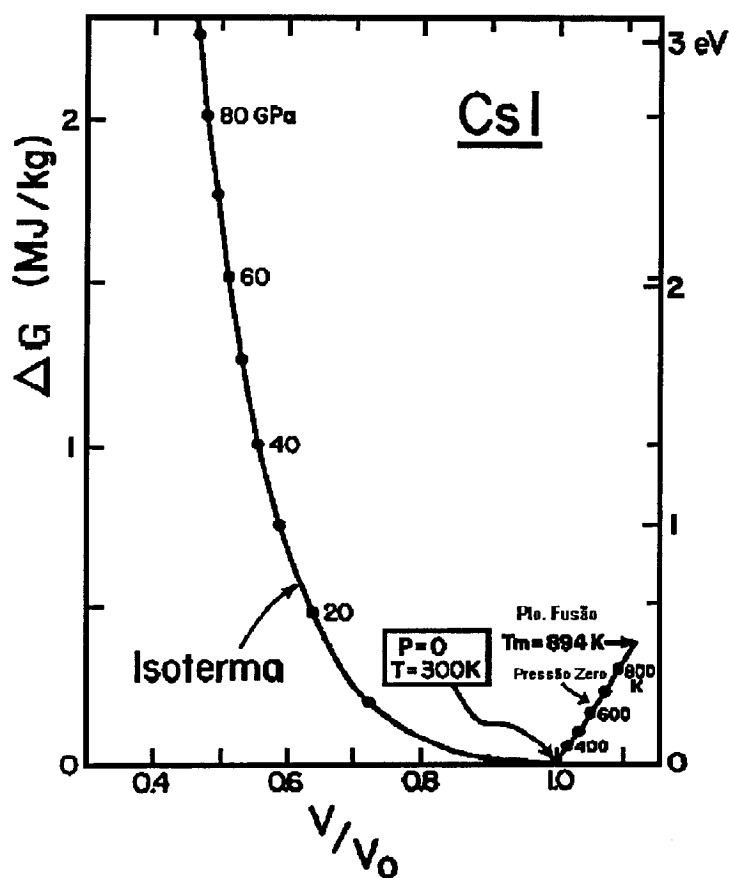
Uma boa ilustração da grande eficiência da pressão em alterar o estado termodinâmico de um material, em comparação com a temperatura, é apresentada na figura II.14. Nesta figura, tomada de R. Jeanloz[69], é representada, para o *CsI*, a variação da energia livre com a pressão e com a temperatura. Como pode-se observar, o uso de pressões, correntemente acessíveis em laboratório, permite uma alteração da energia livre maior que a produzida pela fusão do material. Isso é um bom indicativo das possibilidades de obtenção de novas estruturas, com propriedades de interesse, tanto do ponto de vista científico como tecnológico, que se tem com a faixa de pressões hoje disponível em laboratório.

Do ponto de vista termodinâmico, isso afetará o estado de equilíbrio do sistema sendo estudado. Esse estado é definido impondo-se, sobre a energia interna ( $U$ ) do sistema, as condições de equilíbrio estável[74]: (a)  $dU = 0$ ; (b)  $d^2U = 0$ . Essas condições, para um sistema com um único tipo de componente em uma única fase, levam respectivamente a que:

- a) a pressão  $P$  e a temperatura  $T$  sejam uniformes através do sistema;
- b)  $dT dS - dP dV > 0$ , para qualquer subsistema com entropia  $S$  e volume  $V$ .

A última restrição corresponde ao princípio de Le Châtelier, que, no caso de processos isotérmicos, implica em que aumentos de pressão devam corresponder a diminuições de volume e vice-versa. Isso determina que o módulo volumétrico ( $B = -V(\partial P/\partial V)_T$ ) seja necessariamente positivo. Se os subsistemas não evoluírem nesse sentido, o sistema como um todo não entrará em equilíbrio, ou seja, não será mais homogêneo.





**Figura II.14:** Comparação entre a variação de energia livre induzida por temperatura e pressão para o CsI[69].

O potencial termodinâmico, a ser minimizado na situação de equilíbrio, mais adequado para descrever o comportamento de sistemas submetidos a uma variação isotérmica da pressão é a Energia Livre de Gibbs ( $G$ ), que é expressa em termos dos parâmetros intensivos  $P$  e  $T$ :

$$G = U + PV - TS \quad (\text{II.28})$$

O uso da relação de Euler ( $U = TS - PV + \eta N$ , onde  $\eta$  é o potencial químico<sup>6</sup> e  $N$  o número de moles do constituinte único), permite identificar o potencial químico como sendo

<sup>6</sup>Neste trabalho será usado  $\eta$  para simbolizar o potencial químico no lugar do tradicional  $\mu$ , para evitar confusão com o módulo de cisalhamento.

a função de Gibbs molar ( $\eta = G/N$ ). Para o caso de um sistema com vários componentes ter-se-ia  $G = \sum_i \eta_i N_i$ .

Diferenciando a equação II.28 e usando que  $dU = T dS - P dV + \eta dN$  obtém-se:

$$dG = V dP - S dT + \eta dN \quad (\text{II.29})$$

daonde verifica-se que  $V = (\partial G/\partial P)_{T,N}$ . Portanto, como o volume é definido positivo, a energia livre de Gibbs deve aumentar com o aumento da pressão. Como o volume diminui com o aumento de P, a derivada deve diminuir com o aumento de P. Logo, a variação de G de um material em uma dada fase, submetido isotermicamente a uma pressão hidrostática, deve ser como esquematizado na figura II.15.



**Figura II.15:** Variação esquemática da Energia Livre de Gibbs com a pressão.

Somado ao efeito de alterar significativamente G, a pressão tem a característica de ser um parâmetro termodinâmico mais puro que a temperatura, no sentido de não ter os efeitos cinéticos, que são intrinsecamente associados à temperatura. Quando altera-se o valor de pressão hidrostática, muda-se apenas a condição de equilíbrio, mas, quando altera-se o valor da temperatura, além da condição de equilíbrio, a condição para que o sistema possa evoluir para a situação de equilíbrio, i.e. a cinética do processo, também é alterada. Isso representa outro aspecto positivo para o uso da pressão como agente de alteração das condições termodinâmicas: ela permite que a temperatura possa ser usada de uma maneira independente para mudar as condições cinéticas.

## II.4.2 Aspectos Termodinâmicos de Transformações de Fase de Primeira Ordem Induzidas por Variação da Pressão

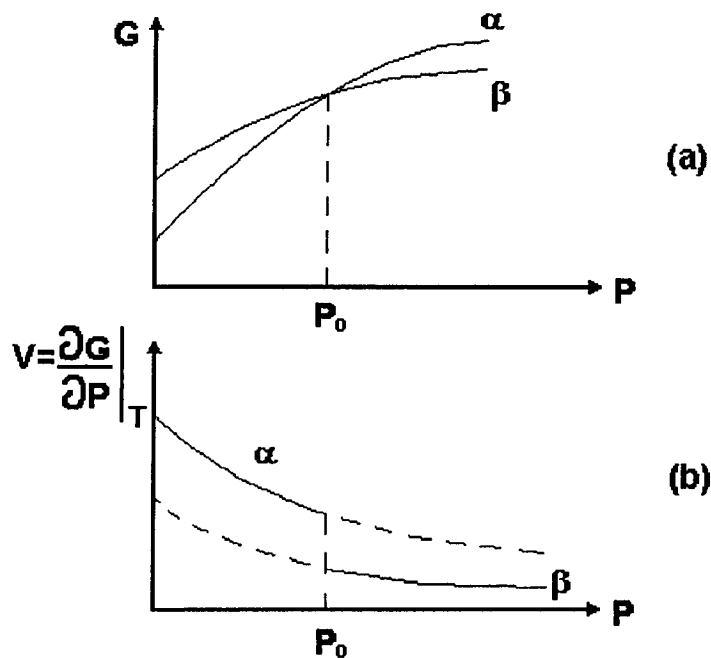
A variação da energia livre pela aplicação da pressão pode levar à situação em que outra fase, com uma estrutura diferente daquela existente à pressão ambiente, tenha uma energia livre menor que a estrutura original, para dados valores de pressão. Isso implicará em uma transição de fase, se houver as condições cinéticas para tanto, uma vez que, na condição de equilíbrio,  $G$  deve assumir um valor mínimo. Para descrever essa situação termodinamicamente, deve-se, no sistema anteriormente referido<sup>7</sup>, relaxar a condição de fase única e admitir a possibilidade de duas fases:  $\alpha$  e  $\beta$ . A condição de equilíbrio implicará também que, para que essas fases coexistam, seus potenciais químicos devam ser iguais ( $\eta_\alpha = \eta_\beta$ ), para dados valores de  $P$  e  $T$ . Isso, para uma transformação de primeira ordem (com descontinuidade no volume) induzida por variação da pressão, é representado nos diagramas da figura II.16.

À medida que a pressão é aumentada quasi-estaticamente, o sistema na fase  $\alpha$  evolui por uma seqüência de estados de equilíbrio, representados pela isoterma da fig. II.16(b). Ao ser atingida a pressão de equilíbrio  $P = P_o$ , para a qual  $\eta_\alpha = \eta_\beta$ , o sistema poderá estar tanto na fase  $\alpha$  como na fase  $\beta$ . Nessa condição de coexistência, a fração molar do sistema, que se encontra em cada uma das fases ( $N_\alpha$  e  $N_\beta$ ), é convenientemente expressa pela conhecida Regra da Alavanca [ $(N_\alpha + N_\beta)v_t = N_\alpha v_\alpha + N_\beta v_\beta$ ], em termos dos volumes molares total e de cada uma das fases ( $v_t$ ,  $v_\alpha$  e  $v_\beta$ ). Para pressões maiores que  $P_o$ , o sistema em equilíbrio termodinâmico deve encontrar-se totalmente na fase  $\beta$ .

Na verdade, a ocorrência de uma transição de fase  $\alpha \rightarrow \beta$ , como descrita acima, está condicionada à existência de condições cinéticas para a alteração da estrutura original, o que dependerá da temperatura e de eventuais barreiras de energia para que o processo ocorra. A ausência dessas condições poderá fazer com que tanto a fase  $\alpha$  (durante o au-

---

<sup>7</sup>Como as transformações martensíticas são não difusivas, as fases original e produto terão a mesma composição, ordenamento atômico e eventuais defeitos na rede, o que faz com que um sistema com um único tipo de componente seja adequado para a descrição das mesmas[11].

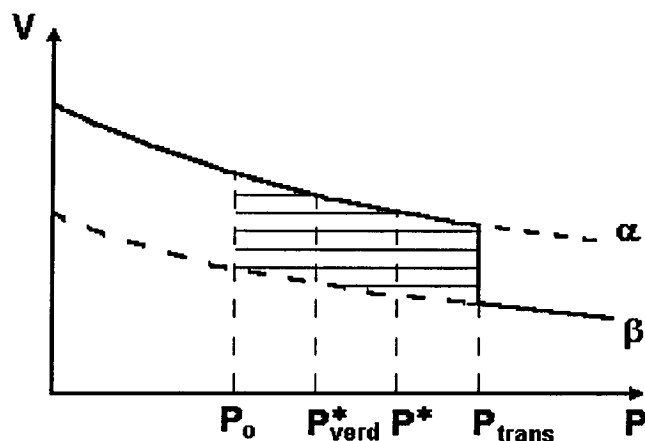


**Figura II.16:** Variação da energia livre (a) e volume (b) molar para uma transição de fase de primeira ordem provocada por variação da pressão.

mento de  $P$ ), como a fase  $\beta$  (durante a diminuição de  $P$ ), possam existir metaestavelmente. Note-se que, embora nessas condições o sistema não esteja em um mínimo absoluto de  $G$ , ele estará em um mínimo local. Portanto, enquanto não forem criadas condições para a transformação, ele não será instável, não sofrendo flutuações violentas, o que torna plenamente justificável o uso de médias termodinâmicas para sua representação. A descrição do processo de transformação de fase nessas condições é o objeto de estudo da Teoria de Nucleação.

Como já foi analisado, no caso de transformações martensíticas, as barreiras de energia para a nucleação da nova fase são extremamente elevadas. Isso exige um processo de nucleação heterogênea e uma variação de energia livre minimamente negativa. Em função disso, foram definidas pressões características ( $P_0$ ,  $P_{verd}^*$ ,  $P^*$ ), a partir da distribuição de

defeitos nucleadores (figura II.13). Esses valores de pressão são apresentados esquematicamente, para uma partícula que sofreu uma transição de fase em  $P = P_{trans}$ , na figura II.17.



**Figura II.17:** *Isoterma de compressão de uma partícula que sofre uma transição de fase em  $P = P_{trans}$ . Os demais valores de  $P$  e o significado físico da área hachureada são discutidos no texto.*

Como foi visto,  $P_{trans}$  será determinado pelo defeito mais potente existente em uma dada partícula, sendo a potência mínima necessária para a nucleação uma função de  $\Delta g_{net}$ . É importante salientar que, dentro das hipóteses assumidas na descrição do Modelo Estatístico, a argumentação termodinâmica acima aplica-se a cada partícula. O fato da amostra, como um todo, ter uma fração transformada dependente da pressão não implica em coexistência de fases dentro de uma partícula, mas simplesmente que algumas partículas transformaram-se e outras não. Em função da pressão em que uma dada partícula experimenta a transição, o  $\Delta g_{quim}$  e, portanto, o  $\Delta \eta$  associado à mesma será diferente. Logo, para obtenção da distribuição de potência dos defeitos nucleadores, deve ser obtida a dependência de  $\Delta g_{quim}$  com a pressão.

### II.4.3 Influência da Pressão Sobre a Distribuição de Potência dos Defeitos e Fração de Material Transformado

A variação do potencial químico de uma dada fase não será independente das variações de P e T. Esse fato, que é uma consequência dos potenciais termodinâmicos serem homogêneos de primeira ordem[74], é normalmente expresso pela relação de Gibbs-Duhem:

$$S dT - V dP + N d\eta = 0 \quad (\text{II.30})$$

que, em termos das quantidades molares  $s (= S/N)$  e  $v (= V/N)$ , resulta em:

$$d\eta = -s dT + v dP \quad (\text{II.31})$$

Ou seja, apenas dois parâmetros intensivos são suficientes para descrição do comportamento termodinâmico de um sistema com um único componente em uma única fase<sup>8</sup>, sendo normalmente usados P e T. Como  $\eta = G/N$ , a determinação da variação da energia livre pode ser feita, a princípio, pela integração da eq. II.31, o que, para uma temperatura constante, resulta em:

$$\eta = \int v dP + \phi(T) \quad (\text{II.32})$$

onde  $\phi(T)$  corresponde à constante de integração em P. Logo, é necessário o conhecimento da equação de estado  $v(P)$  (isoterma), para o cálculo da mudança de energia livre em função do aumento da pressão. Se o valor de  $\eta$  for conhecido para uma pressão particular  $P_A$ , o valor em  $P_B$  será dado por:

$$\eta(P_B, T) - \eta(P_A, T) = \int_{P_A}^{P_B} v(P) dP \quad (\text{II.33})$$

eliminando-se  $\phi(T)$ . Dessa forma, o problema central reside em obter-se uma equação de estado, no caso uma isoterma, que descreva adequadamente o comportamento do volume com a pressão para uma dada fase.

---

<sup>8</sup>Esse é um caso específico da Regra de Fase de Gibbs, que diz que o número de graus de liberdade (f), ou seja, o número de parâmetros intensivos capazes de variação independente, para um sistema de c componentes e p fases, será dado por:  $f = c + 2 - p$ .

No caso de materiais sólidos, a anisotropia das propriedades elásticas faz com que a descrição da variação do volume possa ser uma tarefa razoavelmente complicada, principalmente para estruturas de baixa simetria, que demandam o conhecimento de um grande número de constantes elásticas independentes. Além disso, as grandes deformações envolvidas para altas pressões hidrostáticas impedem o uso de uma teoria elástica linear (tipo Hooke). Em função disso, as isotermas  $v(P)$  (ou  $P(v)$ ) são normalmente obtidas pelo ajuste de equações empíricas a dados experimentais. Uma lista razoavelmente geral dessas relações é dada por Bolsaitis & Spain[67], sendo as mais extensivamente usadas na literatura de altas pressões reproduzidas na tabela II.1, onde  $B' = \partial B/\partial P$ ,  $B'' = \partial^2 B/\partial P^2$  e os índices "o" designam valores tomados à pressão ambiente.

DESIGNAÇÃO	EXPRESSÃO
APROXIMAÇÃO POLINOMIAL	$V = a + bP + cP^2 + \dots$
EQUAÇÃO DE MURNAGHAN	$\frac{V}{V_0} = [1 + \frac{B'_0}{B_0}P]^{-\frac{1}{B'_0}}$
EQUAÇÃO DE BIRCH-MURNAGHAN	$P = \frac{3}{2}B_0x(1+x)^{\frac{5}{2}}(1 + A'x + A''x^2)$ $x = [(\frac{V}{V_0})^{-\frac{2}{3}} - 1], \quad A' = \frac{3}{4}(B'_0 - 4)$ $A'' = \frac{3}{8}[B_0B''_0 + B_0'^2 - 7B'_0 + \frac{143}{9}]$

**Tabela II.1:** Principais equações de estado usadas na literatura de altas pressões.

A aproximação polinomial de segunda ordem, segundo Bolsaitis & Spain[67], é suficiente para um amplo espectro de materiais a pressões baixas ( $P < 0,05B_0$ ). A equação de

Murnaghan é simplesmente o resultado da integração da expansão em primeira ordem do módulo volumétrico:

$$B = -V \frac{\partial P}{\partial V} = B_0 + B'_0(P - P_{amb}) \quad (\text{II.34})$$

entre a pressão ambiente ( $P_{amb}$ ) e uma pressão  $P \gg P_{amb}$ . As equações de Birch-Murnaghan decorrem da aplicação da Teoria de Murnaghan para deformações finitas (não infinitesimais), onde a energia necessária para compressão de um sólido ( $\Psi$ ), a uma dada temperatura, é expressa como uma série de potências da deformação linear ( $\epsilon$ ), definida como  $\epsilon = -\frac{1}{2}[(\frac{V}{V_0})^{-\frac{2}{3}} - 1]$  [67, 68].

$$\Psi = - \int_{V_0}^V P dV = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \epsilon^n = a_2 \epsilon^2 + a_3 \epsilon^3 + \dots \quad (\text{II.35})$$

Deve-se notar que, necessariamente,  $a_0 = a_1 = 0$ , pois  $\Psi$  deve ser nulo para  $\epsilon = 0$  e positivo para qualquer valor de  $\epsilon$ , tanto para tração como para compressão. Tomando-se essa expressão até a terceira ordem e usando que  $P = -(\partial\Psi/\partial V)_T$ , obtém-se a equação de Birch-Murnaghan de segunda ordem representada na tabela II.1, onde  $x = -2\epsilon$ . Se nessa equação for assumido  $A'' = 0$ , tem-se a equação de Birch-Murnaghan de primeira ordem e, se adicionalmente for tomado  $A' = 0$ , tem-se Birch-Murnaghan de ordem zero.

É importante salientar que todas as equações da tabela II.1 têm uma validade limitada. Para pressões suficientemente altas elas conduzem a um módulo volumétrico negativo, o que não é fisicamente aceitável, como visto, pelo Princípio de Le Châtelier. Embora existam equações, propostas em literatura mais recente, que contornam essa dificuldade [75, 76], ou abordagens que propõem equações de estado universais, a partir de relações entre a energia de ligação e distâncias interatômicas [77, 78], não existe uma diferença significativa da previsão das mesmas para uma variação de volume da ordem de 10%, como a que será observada no presente estudo. Além disso, os pontos experimentais obtidos em alta pressão, principalmente os obtidos a partir da variação dos parâmetros de rede cristalina, têm normalmente um erro tal que não permite uma distinção clara entre as várias equações de estado.

É claro que abordagens partindo de propostas de potenciais interatômicos apresentam



o atrativo adicional de permitir o teste de teorias de interação microscópica a partir de medidas de compressibilidade. No entanto, normalmente isso só é possível para substâncias simples como, por exemplo, gases inertes, com o uso do potencial de Lennard-Jones[68], ou halogenetos alcalinos, usando-se pseudopotenciais iônicos[79]. De qualquer maneira, as dependências previstas do volume com a pressão por essas várias abordagens, que permitiria estimar a variação da energia livre, são praticamente indistinguíveis para as baixas compressibilidades, que serão consideradas neste trabalho ( $V/V_o \geq 0,9$ ). Em função disso, será usada a equação de Murnaghan, que expressa diretamente o volume em função da pressão, para, a partir da eq. II.33, obter a dependência com a pressão do  $\Delta\eta$  associado a uma transição de fase do tipo representada na figura II.17. O comportamento de  $\Delta g_{quim}$  pode, então, ser obtido, uma vez que, usando-se sua definição (eq. II.6), tem-se que  $\Delta g_{quim} = \frac{N_t}{V_t} \Delta\eta$ , com  $N_t$  e  $V_t$  sendo, respectivamente, o número de moles e o volume transformado.

Tomando como referência a pressão de equilíbrio ( $P_o$ ), tem-se, para cada uma das fases, que o valor de  $\eta$  a uma pressão  $P$  será dado por:

$$\begin{aligned}\eta_\alpha(P, T) &= \eta_\alpha(P_o, T) + \int_{P_o}^P v_\alpha(P) dP \\ \eta_\beta(P, T) &= \eta_\beta(P_o, T) + \int_{P_o}^P v_\beta(P) dP\end{aligned}\quad (II.36)$$

daonde, usando-se que, por definição,  $\eta_\alpha(P_o, T) = \eta_\beta(P_o, T)$ :

$$\begin{aligned}\Delta\eta &= \eta_\beta(P, T) - \eta_\alpha(P, T) \\ &= \int_{P_o}^P [v_\beta(P) - v_\alpha(P)] dP \\ &= \int_{P_o}^P \Delta v(P) dP\end{aligned}\quad (II.37)$$

Isso corresponde ao valor negativo da área hachureada da figura II.17. No caso das compressibilidades das duas fases serem significativamente diferentes, a variação de volume associada à transição será muito dependente da pressão em que a mesma ocorrer. Além disso, se a fase  $\beta$  for menos compressível que a fase  $\alpha$ , o aumento do valor absoluto de  $\eta$

e, portanto, de  $\Delta g_{quim}$  será cada vez menor com o aumento da pressão, e, eventualmente, poderá começar a ocorrer uma diminuição do mesmo. Esse aspecto será importante na habilitação de defeitos menos potentes, que só nuclearão a nova fase com uma alta sobrepressão, o que tem reflexo: na faixa de pressão sobre a qual se estenderá a transformação, na fração transformada máxima e, obviamente, na forma da dependência com a pressão da fração transformada.

Se, eventualmente, para uma pressão alta o suficiente,  $v_\alpha$  tornar-se menor que  $v_\beta$ ,  $\Delta g_{quim}$  começará a diminuir em valor absoluto. Isso significa que defeitos, que não forem suficientemente potentes para nuclear a nova fase até essa pressão, não o conseguirão mais. A fração transformada atingirá um valor limite, em função de limitações de ordem cinética.

Substituindo-se a equação de Murnaghan na eq. II.37, tem-se:

$$\frac{V_t}{N_t} \Delta g_{quim} = \int_{P_o}^P \left\{ V_{o,\beta} \left(1 + \frac{B'_{o,\beta}}{B_{o,\beta}} P\right)^{-\frac{1}{B'_{o,\beta}}} - V_{o,\alpha} \left(1 + \frac{B'_{o,\alpha}}{B_{o,\alpha}} P\right)^{-\frac{1}{B'_{o,\alpha}}} \right\} dP \quad (II.38)$$

Para obter-se a dependência de  $\Delta g_{quim}$  com a pressão, deve-se resolver uma integral trivial do tipo:

$$\int_{P_o}^P (1 + aP)^b dP = \frac{1}{a(b+1)} \left\{ (1 + aP)^{b+1} - (1 + aP_o)^{b+1} \right\} \quad (II.39)$$

obtendo-se:

$$\begin{aligned} \frac{V_t}{N_t} \Delta g_{quim} = & V_{o,\beta} \frac{B_{o,\beta}}{B'_{o,\beta} - 1} \left\{ \left(1 + \frac{B'_{o,\beta}}{B_{o,\beta}} P\right)^{1 - \frac{1}{B'_{o,\beta}}} - \left(1 + \frac{B'_{o,\beta}}{B_{o,\beta}} P_o\right)^{1 - \frac{1}{B'_{o,\beta}}} \right\} \\ & - V_{o,\alpha} \frac{B_{o,\alpha}}{B'_{o,\alpha} - 1} \left\{ \left(1 + \frac{B'_{o,\alpha}}{B_{o,\alpha}} P\right)^{1 - \frac{1}{B'_{o,\alpha}}} - \left(1 + \frac{B'_{o,\alpha}}{B_{o,\alpha}} P_o\right)^{1 - \frac{1}{B'_{o,\alpha}}} \right\} \end{aligned} \quad (II.40)$$

Se forem definidos:

$$\begin{aligned} \Omega_\beta &= \frac{V_{o,\beta} B_{o,\beta}}{B'_{o,\beta} - 1} & c_\beta &= \frac{B'_{o,\beta}}{B_{o,\beta}} & e_\beta &= 1 - \frac{1}{B'_{o,\beta}} \\ \Omega_\alpha &= \frac{V_{o,\alpha} B_{o,\alpha}}{B'_{o,\alpha} - 1} & c_\alpha &= \frac{B'_{o,\alpha}}{B_{o,\alpha}} & e_\alpha &= 1 - \frac{1}{B'_{o,\alpha}} \end{aligned} \quad (II.41)$$

pode-se reescrever:

$$\begin{aligned} \frac{V_t}{N_t} \Delta g_{quim} = & \Omega_\beta \left\{ (1 + c_\beta P)^{e_\beta} - (1 + c_\beta P_o)^{e_\beta} \right\} \\ & - \Omega_\alpha \left\{ (1 + c_\alpha P)^{e_\alpha} - (1 + c_\alpha P_o)^{e_\alpha} \right\} \end{aligned} \quad (II.42)$$

Se for definida a função  $\Pi(P)$ :

$$\Pi(P) = \Omega_\beta(1 + c_\beta P)^{\epsilon_\beta} - \Omega_\alpha(1 + c_\alpha P)^{\epsilon_\alpha} \quad (\text{II.43})$$

pode-se, finalmente, expressar a variação de energia livre química, associada à uma transição de primeira ordem induzida por pressão, como:

$$\Delta g_{quim} = \frac{N_t}{V_t} [\Pi(P) - \Pi(P_o)] \quad (\text{II.44})$$

Essa é uma maneira particularmente conveniente de representar  $\Delta g_{quim}$ , daonde tem-se que, para que a transição seja possível, necessariamente  $\Pi(P)$  deve ser menor que  $\Pi(P_o)$ . Dessa forma, a distribuição de potência dos defeitos nucleadores do modelo estatístico de nucleação heterogênea (eq. II.27) poderá ser expressa em termos da pressão hidrostática ( $P$ ) aplicada sobre a amostra.

Usando-se que a razão  $\Delta g_{exc}/\Delta g_{net}$  pode ser expressa como:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta g_{exc}}{\Delta g_{net}} &= \frac{\Delta g_{net} - \Delta g_{net}^*}{\Delta g_{net}} \\ &= \frac{\Delta g_{quim}(P) + g_R - [\Delta g_{quim}(P^*) + g_R]}{\Delta g_{quim}(P) + g_R} \\ &= \frac{\Pi(P) - \Pi(P^*)}{\Pi(P) - [\Pi(P_o) - g_R \frac{V_t}{N_t}]} \\ &= 1 - \frac{\Pi(P^*) - [\Pi(P_o) - g_R \frac{V_t}{N_t}]}{\Pi(P) - [\Pi(P_o) - g_R \frac{V_t}{N_t}]} \end{aligned} \quad (\text{II.45})$$

obtém-se:

$$\frac{\rho}{\rho^*} = \left( \frac{\rho^o}{\rho^*} \right)^{1 - \frac{\Pi(P^*) - [\Pi(P_o) - g'_R]}{\Pi(P) - [\Pi(P_o) - g'_R]}} \quad (\text{II.46})$$

onde  $g'_R$  representa o termo restritivo ao processo de nucleação ( $g_R$ ), expresso em termos do número de moles transformado ( $g'_R = g_R \frac{V_t}{N_t}$ ) e não do volume transformado.

Tendo-se conseguido expressar  $\rho$  em termos de  $P$ , pode-se, então, obter a dependência com a pressão da fração transformada, prevista pelo modelo estatístico ( $f = 1 - e^{-\rho W}$ , eq. II.16), que pode ser reescrita como:

$$\begin{aligned} \ln[-\ln(1 - f)] &= \ln(\rho^* W) + \left\{ 1 - \frac{\Pi(P^*) - [\Pi(P_o) - g'_R]}{\Pi(P) - [\Pi(P_o) - g'_R]} \right\} \ln\left(\frac{\rho^o}{\rho^*}\right) \\ &= K_1 + K_2 \frac{1}{\Pi(P) - [\Pi(P_o) - g'_R]} \end{aligned} \quad (\text{II.47})$$

onde  $K_1 = \ln(\rho^*W) + \ln(\rho^\circ/\rho^*) = \ln(\rho^\circ W)$  e  $K_2 = \{\Pi(P^*) - [\Pi(P_\circ) - g'_R]\} \ln(\rho^*/\rho^\circ)$ .

O parâmetro  $K_1$  reflete a influência, na probabilidade de transição, do número total de defeitos existente nas partículas (independentemente de sua potência), além é claro do volume das mesmas. Se a força motriz para a transição continuar aumentando indefinidamente, esse é o termo que garante que, se  $\Delta g_{quim} \rightarrow -\infty$ , todas as partículas irão transicionar. O parâmetro  $K_2$  dá uma medida da qualificação dos defeitos como centros nucleadores, em função da pressão aplicada. Como já discutido, com a variação de  $P$ , defeitos inicialmente sem potência para nuclear a nova fase podem começar a tê-la. A quantidade de defeitos que serão habilitados como nucleadores dependerá da forma da distribuição de defeitos e, portanto,  $K_2$  estará relacionado com o coeficiente  $\varphi$  da equação II.21. Isso pode ser visto facilmente, usando-se que  $p = -C\gamma/\Delta g_{net}$  (eq. II.22),  $\rho^* = \rho^\circ e^{-\varphi p^*}$  (eq. II.23) e  $K_2 = \frac{V_t}{N_t} \Delta g_{net}^* \ln(\rho^*/\rho^\circ)$ , daonde:

$$\rho^* = \rho^\circ e^{\varphi \frac{C\gamma}{\Delta g_{net}^*}} \implies K_2 = \frac{V_t}{N_t} \Delta g_{net}^* \varphi \frac{C\gamma}{\Delta g_{net}^*} = \frac{V_t}{N_t} C\gamma\varphi \quad (\text{II.48})$$

## Capítulo III

# PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DE INVESTIGAÇÃO EM ALTA PRESSÃO

O trabalho experimental realizado neste estudo enquadra-se basicamente em duas linhas: a investigação do comportamento do  $ZrO_2$  submetido a pressões de até 12 GPa e a obtenção de resultados complementares de fluência sob indentação. A investigação da existência de fluência sob indentação a baixas temperaturas, e o efeito do ambiente sobre esse processo, são descritos no Capítulo V. Em função da especificidade e dificuldades de várias ordens envolvidas na técnica de geração de altas pressões, o presente capítulo tratará exclusivamente do procedimento experimental usado para investigação em alta pressão de pós e monocristais de  $ZrO_2$ . Serão detalhadas as técnicas usadas para geração de altas pressões, as técnicas analíticas empregadas para determinação das transições de fase e o procedimento de análise dos resultados obtidos.

Para tanto, inicialmente, serão vistos os princípios básicos de geração de altas pressões em câmaras de bigornas de diamante e as características específicas das câmaras usadas no presente trabalho. Paralelamente, serão mostrados os detalhes experimentais das técnicas analíticas usadas em conjugação com cada uma das câmaras. Finalmente, serão descritos os procedimentos de análise dos espectros de raios X obtidos sob pressão.

### III.1 Geração de Altas Pressões e Técnicas de Análise Acopladas

Para geração das pressões necessárias ao estudo da transformação mono/orto-I em  $ZrO_2$ , foi usada a técnica da câmara de bigornas de diamante (DAC - "Diamond Anvil Cell"). Dois tipos de câmaras foram utilizadas: uma DAC tipo Piermarini-Block[80], usada para medidas ópticas em monocristais, e uma DAC tipo "tesoura"[81], usada para medidas de difração de raios X em amostras na forma de pó.

O princípio das câmaras de diamantes é bastante simples e pode ser facilmente entendido a partir da figura III.1. A amostra a ser estudada é posta em um pequeno furo ( $\sim 300\mu m$ ), feito em uma placa metálica, que é colocada entre duas bigornas de diamante. A pressão será gerada pela compressão da mesma entre as duas faces menores dos diamantes.

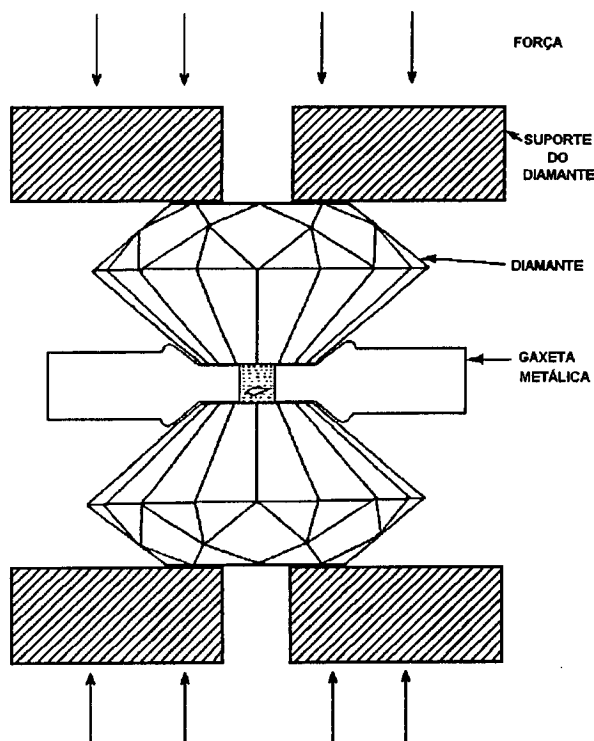


Figura III.1: Princípio de funcionamento da câmara de bigornas de diamante[82].

A placa metálica terá uma função dupla: atuar como uma gaxeta, permitindo que o

furo seja cheio com um líquido que atuará como um meio hidrostático de transmissão de pressão, e proporcionar sustentação lateral às bigornas de diamante, através do material que é extrudado formando uma "gola" em torno da indentação.

Como o diamante é o material de maior dureza (Dureza Knoop  $\approx 55\text{-}70$  GPa[83])<sup>1</sup>, se forem usadas bigornas sem falhas, com faces planas e paralelas entre si, e se forem garantidas as condições mecânicas para que as mesmas não sejam submetidas a tensões cisalhantes, tensões extremamente elevadas podem ser aplicadas na região limitada pelas superfícies menores dos diamantes. Para ter-se uma idéia, usando-se esta técnica, pressões da ordem de 30 GPa são rotineiramente obtidas, e pressões da ordem de 100-200 GPa são alcançáveis com sofisticações no *design* da câmara e da lapidação dos diamantes[70, 71, 72]. Essas são as pressões estáticas mais elevadas atingíveis em laboratório, existindo ainda controvérsias sobre pressões da ordem de 400 GPa[73], referidas por alguns autores usando DAC's especialmente projetadas para obtenção dessas pressões limites.

Além de sua elevada dureza, o diamante é uma excelente janela óptica para radiação entre o infra-vermelho e o ultra-violeta próximo ( $E \leq 5$  eV), e para raios X mais duros ( $E \geq 10$  keV)[88]. Esta propriedade, além de permitir que seja feita uma grande gama de espectroscopias *in situ*, ou seja, na amostra submetida a pressão, permite a fácil avaliação do valor da pressão aplicada. Isso é possível pelo acompanhamento da variação do comprimento de onda da linha  $R_1$  ( $\lambda = 694,2$  nm nas condições ambiente) do duplete de fluorescência de um pequeno pedaço de rubi ( $\leq 30\mu m$ ) colocado junto à amostra. A variação desse comprimento de onda foi previamente calibrada em termos da equação de estado do *NaCl* (como calculada por D. L. Decker[89]) e se constitui em uma escala bastante linear até 20 GPa[90], sendo ainda utilizável para pressões maiores, se forem feitas correções não lineares[91, 92].

---

<sup>1</sup>Em literatura recente uma fase amorfa de nitreto de boro[84] e uma fase de alta pressão obtida a partir de fulerenos[85] têm sido referidas como sendo mais duras que diamante. Além disso, em função dos valores extremamente elevados de seus módulos volumétricos, algumas fases de alta pressão de óxidos de metais de transição[86] e algumas estruturas de sistemas tipo C-N[87] têm sido propostas como potencialmente mais duras que o diamante.

A técnica da fluorescência do rubi, além de permitir a medida da pressão a que está sendo submetida a amostra, também possibilita que seja avaliado o grau de hidrostaticidade da mesma. A presença de tensões cisalhantes faz com que os picos de fluorescência fiquem cada vez mais largos, acabando por tornar indistinguíveis os dois picos do dubleto. No presente trabalho, como desejava-se manter o maior grau de hidrostaticidade possível, foi usado como meio transmissor de pressão uma mistura de metanol:etanol:água, em uma proporção de 16:3:1 em volume. Essa mistura tem a propriedade de manter-se hidrostática até uma pressão de 14,4 GPa, quando sofre uma transição para uma fase vítrea[93]. Ela é adicionada, inundando o furo da gaxeta metálica, após a colocação da amostra e do pedaço de rubi, sendo a DAC imediatamente fechada para evitar a evaporação dos componentes voláteis.

A descrição, a seguir, será limitada às características principais de construção e uso das duas DAC's usadas no presente trabalho, em função das diferentes técnicas analíticas empregadas. Uma apresentação extensiva das possibilidades de uso da técnica da câmara de bigornas de diamante e dos diferentes *designs* para diversos fins específicos é feita em dois artigos de revisão por A. Jayaraman[82, 92]. Os detalhes tecnológicos de construção e utilização são minuciosamente analisados nos artigos de Dunstan & Spain[88, 94].

### III.1.1 Medidas Ópticas (DAC Tipo Piermarini-Block)

Para realização de microscopia óptica em monocristais de  $ZrO_2$ , submetidos a alta pressão, foi usada a câmara tipo Piermarini-Block[80] mostrada na figura III.2. Como pode-se observar, a principal preocupação do projeto é fornecer condições para que as faces dos dois diamantes mantenham-se alinhadas e paralelas, e que o carregamento seja contínuo e sempre axial. O alinhamento dos dois diamantes é feito por três parafusos, colocados radialmente um a  $120^\circ$  do outro, que permitem o ajuste translacional do diamante que ficará fixo durante o carregamento. Esse ajuste é feito observando-se, com o auxílio de um microscópio, as duas faces menores dos diamantes, que devem ficar superpostas. O ajuste do paralelismo é feito por três parafusos, que fazem girar um hemisfério sobre o qual





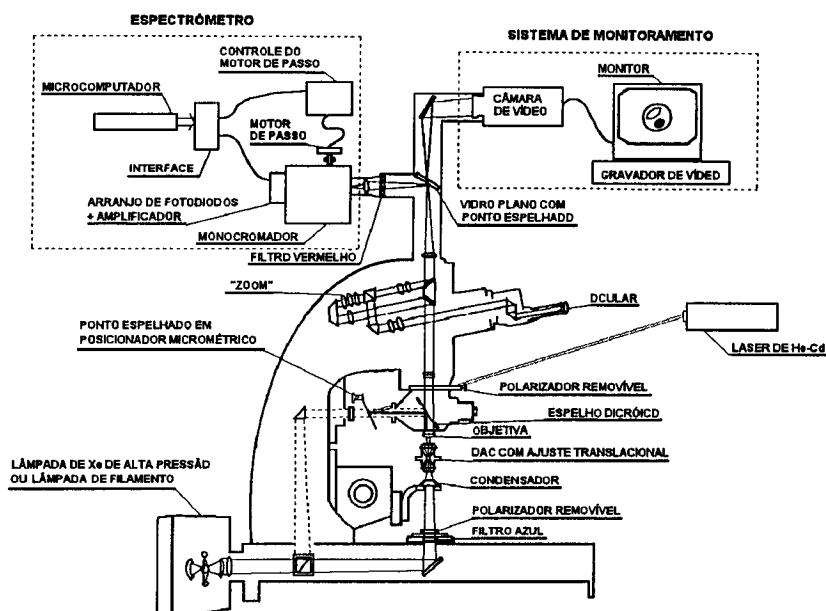
o pistão. Um sistema como esse permite uma aplicação razoavelmente suave de forças da ordem de 10 kN (1 ton-f), necessárias para a geração de pressões  $\geq 10$  GPa usando diamantes com faces de diâmetros típicos entre 500 e 800  $\mu\text{m}$ .

A microscopia óptica das amostras submetidas a altas pressões nessa câmara foi realizada em um sistema montado a partir de um microscópio Jena modelo NU. O sistema é representado na figura III.3, onde procura-se ilustrar sua grande versatilidade. Em função das características do microscópio, é possível observar a amostra com iluminação por transmissão e/ou reflexão, usando-se, ou não, polarizadores. A observação por reflexão é muito conveniente para monitorar a centragem do furo na gaxeta, evitando situações em que o mesmo desloca-se para a borda, o que provocaria fuga do fluido transmissor, variações bruscas de pressão e desalinhamento das bigornas, o que fatalmente as quebraria. O uso de polarizadores é fundamental para identificação óptica da transição mono/orto-I em monocristais, pois a mesma ocorre com variação da birrefringência. Além disso, existe uma grande deformação da amostra, o que normalmente resulta na formação de estrias e rachaduras.

Sistemas de excitação e análise espectral óptica de regiões selecionáveis da amostra, e um sistema de acompanhamento por vídeo foram acoplados ao microscópio. A seleção das regiões excitadas e analisadas é feita com o auxílio de pontos espelhados. O ponto de reflexão do laser pode ser orientado micrometricamente, fazendo com que o feixe, que irá incidir sobre a amostra após ser refletido por um espelho dicróico (que reflete no azul, mas é transparente ao vermelho), possa ser dirigido a uma região qualquer do campo de observação da objetiva.

O ponto de reflexão da imagem a ser analisada espectroscopicamente é fixo, mas a região a ser analisada é selecionada usando o translador X-Y no qual a DAC é fixada. Observando-se a imagem no monitor de vídeo, basta que a imagem da região escolhida seja posta sob a sombra do ponto espelhado. Isso garante que a mesma seja focalizada na fenda de entrada de um monocromador Jarrel-Ash com 25 cm de distância focal.

Para o presente trabalho, foi adaptado na saída do monocromador, retirando-se sua



**Figura III.3:** Sistema de monitoramento óptico de amostras no interior da DAC.

fenda, um sensor tipo arranjo de fotodiodos. O modelo usado foi um Hamamatsu S2304-256Q, que é um sensor linear com 256 fotodiodos espaçados de  $25 \mu\text{m}$  entre seus centros e com 2,5 mm de altura. Esse modelo já vem com uma placa "driver" e um amplificador de baixo ruído. Foi desenvolvido um mecanismo de alinhamento e focalização do sensor e todo o seu interfaceamento com um microcomputador padrão MSX, o que permitia a análise multicanal de uma faixa de 41,2 nm na região da fluorescência do rubi.

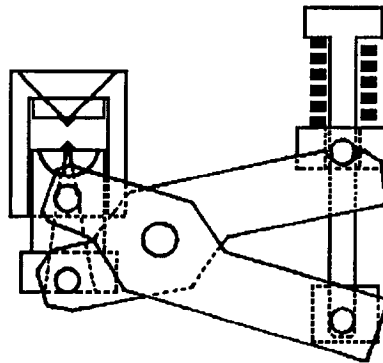
Dessa maneira, usando-se um laser de He-Cd (441,6 nm) para excitar o rubi colocado junto ao monocristal de  $ZrO_2$  e selecionando sua imagem para ser analisada, tinha-se um sistema que fornecia o valor da pressão no interior da DAC praticamente em tempo real. O intervalo das atualizações dependia do tempo de integração escolhido ( $\leq 20$  ms) e, principalmente, do tempo necessário para atualização da tela, o que correspondia à exibição do espectro de fluorescência, do valor de comprimento de onda do pico  $R_1$  (obtido por um ajuste parabólico), do coeficiente de correlação desse ajuste e do valor da pressão calculado

a partir do  $\Delta\lambda$ . Essas informações são necessárias, para que possa ser feita uma avaliação crítica do valor de pressão obtido.

Isso permitiu que fossem feitas medidas de um efeito de relaxação sobre a pressão de transformação em monocristais de  $ZrO_2$  em tempos tão curtos como 2 min, só limitados pela necessidade de variação suave da pressão, para que fosse possível identificar a pressão de transição.

### III.1.2 Difração de Raios X (DAC Tipo Tesoura)

Para os estudos de difração de raios X em amostras sob a forma de pó submetidas a altas pressões, foi usada uma DAC desenvolvida no Laboratoire de Physico-Chimie des Materiaux em Meudon, França[81, 95]. Seu princípio é basicamente o mesmo de todas as DAC's tipo braço de alavanca, como a câmara descrita na seção anterior, mas tendo um conjunto pistão-cilindro mais longo e volumoso, para assegurar a manutenção do alinhamento mesmo a pressões mais elevadas. A principal inovação do projeto consiste no uso de dois braços de alavanca, um acionando o cilindro e outro o pistão em um movimento tipo "tesoura", como representado na figura III.4.



**Figura III.4:** Características da DAC tipo tesoura, representando o deslocamento do conjunto pistão-cilindro pelo movimento dos dois braços de alavanca[81].

A transmissão da carga ao pistão e ao cilindro é feita através de eixos de rotação, para manter o alinhamento dos diamantes independentemente da altura dos mesmos ou da

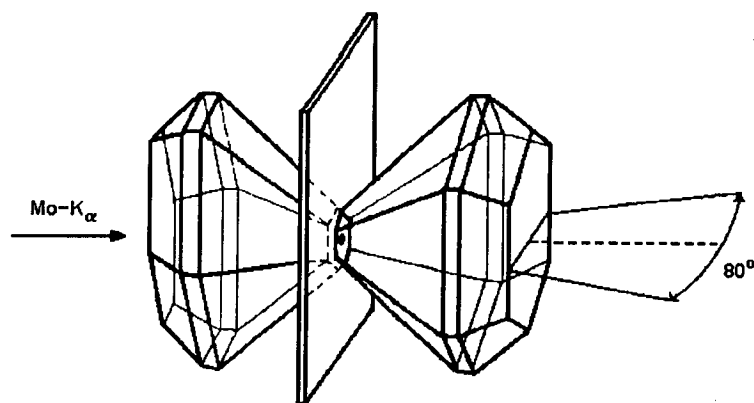
espessura da gaxeta metálica. Além disso, como a ação da mola e do parafuso de aperto sobre os braços de alavanca também é feita através de dois eixos de rotação, a carga aplicada pode ser variada suavemente sem o deslocamento do ponto de aplicação, como ocorreria em câmaras com um único braço. Tudo isso tende a diminuir eventuais deslocamentos não axiais dos diamantes, reduzindo o risco de quebra das bigornas.

Outro diferencial dessa DAC é que ela permite o acesso aos parafusos de ajuste do posicionamento e do paralelismo dos diamantes com a câmara fechada. Isso facilita o processo de alinhamento das bigornas, que é feito da mesma maneira descrita para a DAC tipo Piermarini-Block. Câmaras desse tipo, usando bigornas com lapidação convencional, podem atingir pressões da ordem de 50 GPa. Pressões da ordem de 100 GPa podem ser alcançadas, se forem usadas "bevelled anvils", diamantes onde a superfície menor é contornada por uma superfície levemente inclinada, fazendo com que as bordas não sejam abruptas[96].

Para obtenção dos espectros de raios X, foi usado um tubo de *Mo* com foco fino, operando a 45 kV e 10 mA, sendo o feixe colimado, com o auxílio de fendas cruzadas, para um diâmetro de  $\sim 150 \mu\text{m}$ . Esse feixe é feito incidir axialmente na DAC pelo lado do pistão, cujo diamante é assentado sobre um hemisfério com um furo cônico. O outro diamante é assentado sobre uma base que possui uma fenda em leque com uma abertura angular de  $80^\circ$ . Isso permite que seja obtido o espectro de difração por dispersão angular em uma geometria de transmissão (figura III.5), sendo acessível uma faixa de  $2\theta$  de até  $40^\circ$ . Sendo usada a linha  $K_\alpha$  do *Mo* ( $\lambda = 0,071 \text{ nm}$ ), isso permite a obtenção de picos de difração associados a distâncias interplanares maiores que  $0,104 \text{ nm}$ .

A DAC é mantida fixa por dispositivos de centragem, que permitem seu alinhamento com o feixe, de maneira a que o mesmo só incida sobre a amostra. O alinhamento é feito observando-se a intensidade do feixe transmitido diretamente, e é verificado pela eliminação do espectro de difração de linhas associadas ao material da gaxeta (no caso uma liga de *Ni*).

A necessidade de usar-se raios X com pequeno  $\lambda$  é conseqüência da forte absorção



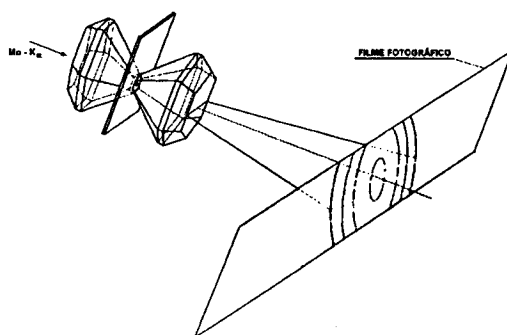
**Figura III.5:** Geometria de obtenção dos espectros de difração de raios X[97].

por parte dos diamantes para comprimentos de onda maiores. Para a DAC usada, isso significaria uma absorção 1000 vezes maior se a linha  $K_{\alpha}$  do  $Cu$  ( $\lambda = 0,154$  nm) fosse usada[81]. A filtragem da linha  $K_{\beta}$  ( $\lambda = 0,063$  nm) é feita com discos de  $Zr$  ( $K_{edge} = 0,0689$  nm). No presente caso, foram usados discos com  $\sim 25$   $\mu m$  de espessura, um valor pequeno comparado com as espessuras usuais ( $\sim 110$   $\mu m$ ), para que não ocorresse uma atenuação demasiada da linha  $K_{\alpha}$ , o que estenderia muito os tempos de aquisição do espectro. Para verificar a possível presença de picos devidos a  $K_{\beta}$ , alguns espectros foram obtidos usando-se dois discos como filtro.

O uso da atenuação mínima necessária do feixe incidente é importante para obtenção de espectros de difração em tempos práticos, porque os picos de difração de amostras dentro da DAC são extremamente fracos e com uma pobre relação sinal/ruído. Isso é uma consequência da massa extremamente reduzida da amostra ( $\sim 10^{-6}$  g) e do forte espalhamento (coerente e incoerente) que o feixe sofre ao passar por uma massa de diamante muito maior ( $\sim 10^{-1}$  g).

Para registro dos espectros, foram usados dois tipos de detecção: filme fotográfico plano e um detector linear sensível à posição (**PSD**). No primeiro caso, um filme fotográfico plano é fixado mecanicamente a uma distância de 24,4 mm da amostra. Nessas condições,

o padrão representado na figura III.6 é obtido, resultante da intersecção dos cones de difração com o filme.

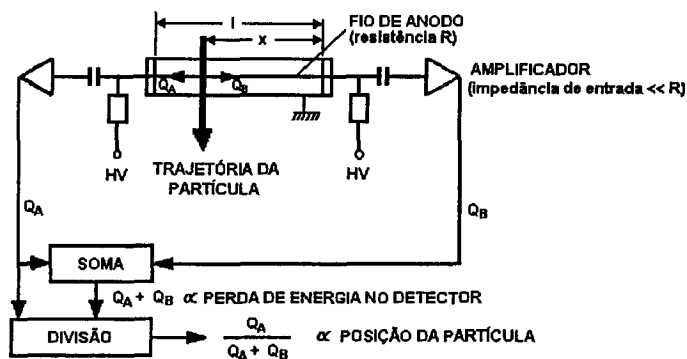


**Figura III.6:** Geometria de difração usando detecção por filme plano.

O diâmetro dos anéis e sua intensidade (dada pelo enegrecimento do filme) podem ser medidos com um microdensitômetro óptico. Embora esse método traga dificuldades em medidas de intensidade relativa dos picos (em função do filme não apresentar uma resposta linear à intensidade incidente[98, 99]), ele é um método muito conveniente para avaliação das distâncias interplanares. O fato de medir-se o diâmetro dos anéis, e não seus raios, contorna problemas de centragem do detector em relação ao feixe, que, quando são usadas outras técnicas, são normalmente resolvidos via calibração por um espectro padrão. Sendo a geometria bem conhecida, o método do filme permite medidas absolutas das distâncias interplanares.

Esse método foi usado no presente trabalho para obter-se o comportamento dos parâmetros de rede do  $ZrO_2$  em função da pressão. Dessa forma, pode-se calcular a variação do volume da célula unitária que foi, posteriormente, ajustado por uma equação de estado. Isso, como visto no Cap. II, é necessário para obtenção das variações de energia livre induzidas pela mudança de pressão, e teve de ser feito no presente trabalho, em função da inexistência de dados prévios na literatura para a faixa de pressões de interesse.

Para obtenção da variação relativa das intensidades dos picos de difração associados a fases diferentes, que serão proporcionais à fração relativa da amostra que se encontra em cada fase, foram usados espectros obtidos com um detector linear sensível à posição. Esse método fornece diretamente um valor da intensidade difratada, em função de  $2\theta$ , sem as dificuldades de avaliação quantitativa inerentes à detecção por filme. O detector linear é um detector a gas funcionando na região de contador proporcional, que possui um fio de anodo com elevada resistência por unidade de comprimento[100]. Um sistema de detecção de pulsos nas duas extremidades do fio de anodo permite a identificação da região do detector, onde chegou o fóton gerador do pulso (figura III.7).



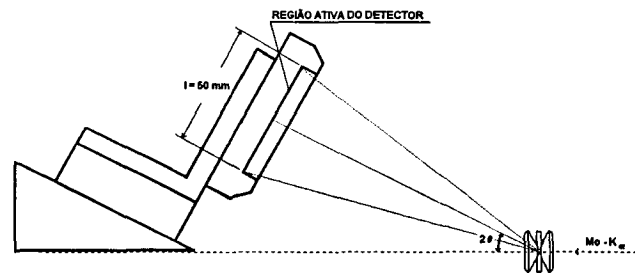
**Figura III.7:** Representação esquemática do princípio de funcionamento de um detector linear sensível à posição[100].

Como representado esquematicamente na figura III.7, para um fio de anodo com comprimento "l", o método de medida da posição de incidência do fóton é baseado no princípio da divisão de carga. A carga "Q" gerada por um fóton, que chega em uma posição "x", será drenada pelos amplificadores colocados em cada uma das extremidades, em uma fração inversamente proporcional à distância entre o ponto de interação e a respectiva extremidade. Assim,  $Q_B \propto x^{-1}$  e  $Q_A \propto (l-x)^{-1}$  na fig. III.7, o que faz com que, se eletronicamente os sinais forem combinados de maneira a produzir um pulso  $Q_A/(Q_A + Q_B)$ , a amplitude deste pulso seja proporcional a "x".

Especificamente, o detector usado neste trabalho foi um detector selado, com uma



mistura gasosa de Xenônio e Metano (otimizada para radiação do  $Mo[101]$ ), que possui  $l = 50$  mm e uma resolução espacial de  $200 \mu m$ . Os dados foram registrados em 1024 canais usando um analisador multicanal CATO, conectado a um microcomputador tipo PC. As condições geométricas foram escolhidas de maneira a que os picos das fases sob investigação ficassem na região central do detector. Uma representação esquemática do arranjo experimental é dada na figura III.8.



**Figura III.8:** Representação esquemática do arranjo experimental usando o detector linear sensível à posição.

A calibração angular inicial foi feita usando os picos (100), (110), (210) e (211) de difração do  $CsCl$ , posto dentro da DAC mas à pressão atmosférica, no mesmo arranjo em que os espectros de  $ZrO_2$  sob pressão foram obtidos. Isso determinou a seguinte calibração:  $\theta = -1,8983 + 0,0153 \times \text{canal}$ , obtida por regressão linear com um coeficiente de ajuste  $r = 0,999969$ .

Em função, possivelmente, de problemas com a rigidez dos sistemas de fixação do detector e da DAC, os parâmetros dessa calibração tiveram que ser variados um pouco para cada espectro, para ser possível o casamento dos espectros experimentais e simulados, como será descrito adiante. De qualquer maneira, essa calibração prévia demonstra a adequação do uso de uma conversão linear de canal para ângulo.

## III.2 Análise dos Espectros de Raios X

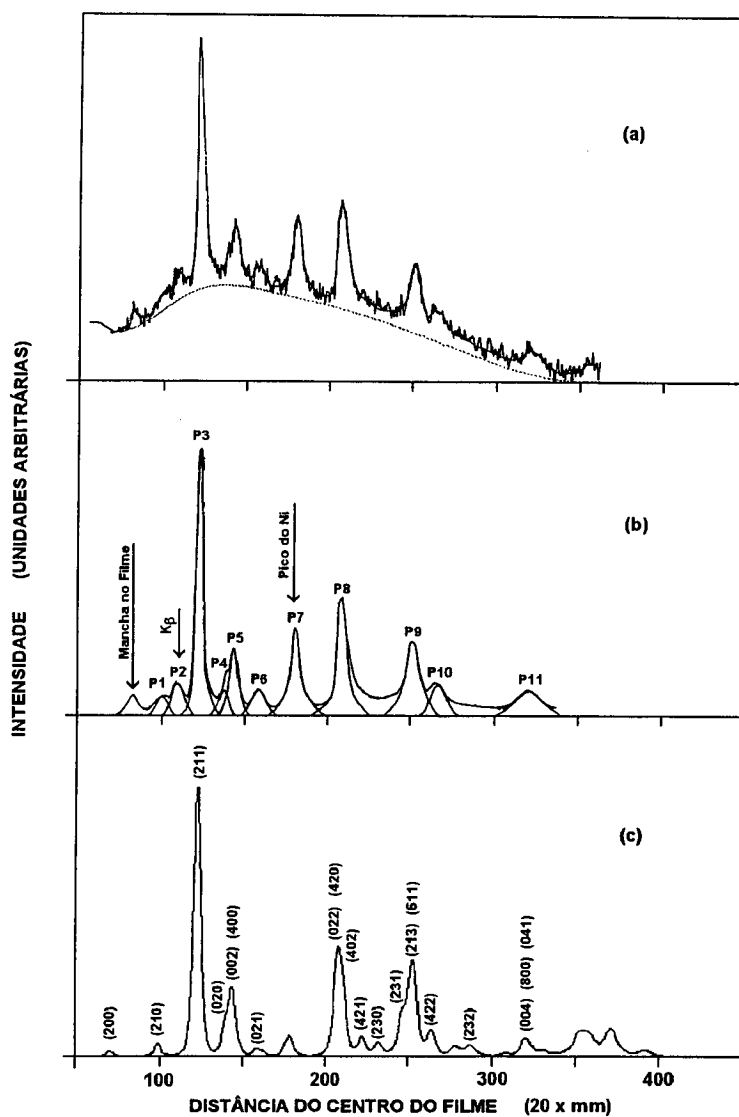
### III.2.1 Espectros Obtidos em Filme

Os espectros obtidos em filme foram analisados com a ajuda de um microdensitômetro óptico. Esse tipo de equipamento, essencialmente, mede a fração de luz transmitida em uma pequena região de um filme. Com isso, consegue-se estimar quantitativamente o grau de enegrecimento provocado no filme nas regiões correspondentes aos anéis de difração, que será proporcional à intensidade do respectivo pico de difração.

Esse enegrecimento é medido em termos da densidade óptica ( $D = \log \frac{\text{luz incidente}}{\text{luz transmitida}}$ ) do filme. Esta dependerá de uma maneira não necessariamente linear da intensidade da radiação incidente e do tempo de exposição do filme, sendo também função da natureza da radiação, do tipo de filme e das condições de processamento do mesmo. Por isso, a conversão de densidade óptica para intensidade de radiação não é direta, sendo normalmente feita por comparação com escalas de intensidade geradas no próprio filme, submetendo-o a condições controladas de exposição[99]. No presente trabalho, não desejava-se extrair informações quantitativas da intensidade dos picos de difração a partir dos espectros em filme. Seu uso foi para monitoramento da variação das distâncias interplanares com a pressão, o que é feito acompanhando a variação angular ( $2\theta$ ) dos respectivos picos. Por isso, os termos intensidade e densidade óptica serão usados aqui sem distinção.

Na figura III.9 está representado o gráfico (I x posição(mm)), obtido por microdensitometria, para um filme de uma amostra de  $ZrO_2$  submetida a 11,8 GPa. Como pode ser visto da identificação dos picos, estão presentes, essencialmente, os picos associados à fase orto-I de alta pressão e um pico devido ao material da gaxeta. Em função dessa possibilidade de "contaminação" do espectro, por deficiência de alinhamento do feixe incidente em relação ao furo da gaxeta, picos em torno da região onde poderia estar localizado o pico da gaxeta foram desconsiderados para procedimentos de indexação dos espectros.

A indexação dos espectros foi feita usando o "software" DICVOL (v.01.1982)[102]. Esse "software", por um processo de tentativa e erro[103], propõe soluções de indexação de um



**Figura III.9:** Espectro obtido por leitura com microdensitômetro do filme correspondente a uma amostra de  $ZrO_2$  submetida a 11,8 GPa. (a) Espectro experimental, (b) espectro com eliminação gráfica do "background", (c) espectro simulado para a fase orto-I.

espectro de difração em pó, considerando as simetrias cristalinas propostas pelo usuário e limites pré-estabelecidos para os parâmetros de rede e para o volume da célula unitária. Cabe ao usuário verificar a adequabilidade ou não das soluções propostas. No presente caso, seu uso foi facilitado, pois as estruturas cristalinas das duas fases (mono e orto-I) já eram

conhecidas. Logo, o trabalho consistiu em obter uma indexação que fosse coerente com essas estruturas. Para os espectros da fase orto-I, os parâmetros de rede foram adicionalmente refinados usando o "software" REFINE[104], que usa um método tipo mínimos quadrados para refinamento dos parâmetros de rede de espectros pré-indexados.

Uma verificação final podia ser feita simulando o espectro de difração, escolhendo um perfil conveniente para o pico, como será descrito na próxima seção. Como mostrado na fig. III.9 para o espectro obtido a 11,8 GPa, apesar da pobre relação sinal/ruído do espectro obtido por microdensitometria do filme, todas suas características principais podem ser explicadas pelo espectro de difração da fase orto-I, usando a estrutura *Pbca* proposta por Ohtaka et al.[39] com parâmetros de rede  $a = 0,9909$  nm,  $b = 0,5109$  nm e  $c = 0,4967$  nm. Os picos P2 e P7 do espectro experimental, sem correspondentes no espectro simulado, estão associados respectivamente ao pico (211) produzido pela linha  $K_\beta$  fracamente filtrada, e ao pico principal do *Ni*, material preponderante na gaxeta.

Uma comparação entre as distâncias interplanares medidas e calculadas é dada na tabela III.1. Nela são apresentadas as linhas mais intensas ( $I/I_{max} > 2\%$ ), previstas para a fase orto-I na faixa angular mensurável com a DAC e que não estejam na mesma região da linha principal do *Ni*. Pode-se observar que mesmo oscilações do espectro, que não foram inicialmente identificadas ou resolvidas como picos, podem ser explicadas pela presença de linhas menos intensas.

### III.2.2 Espectros no Detector Linear

Para se ter a fração relativa das fases mono e orto-I, a partir da relação de intensidade entre seus picos de difração, foram usados espectros obtidos com o detector linear. Esses espectros tiveram de ser submetidos a um processo de filtragem e compensação de "background", para que isso fosse possível. A necessidade de filtragem vem da pobre relação sinal/ruído dos espectros obtidos na DAC, como comentado na seção III.1.2.

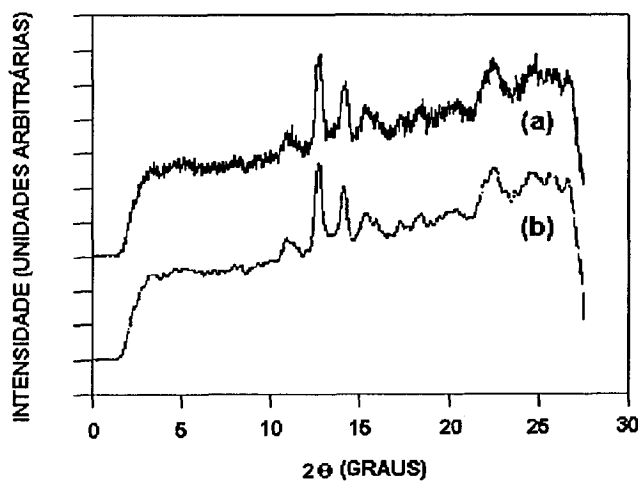
Para filtragem dos espectros, foi usado um programa de filtragem digital, que roda em um ambiente MATLAB, fazendo uso, essencialmente, de seus comandos de Transformada

Pico <sub>med</sub>	$d_{med}$ (nm)	$d_{calc}$ (nm)	hkl	$\left(\frac{I}{I_{max}}\right)_{calc}$ (%)
		0,4954	200	2,0
P1	0,3545	0,3557	210	4,7
P3	0,2895	0,2892	211	100,0
P4	0,2612	0,2554	020	11,1
P5	0,2491	0,2484	002	13,6
		0,2477	400	10,4
P6	0,2280	0,2272	021	2,5
P8	0,1769	0,1781	022	18,0
		0,1778	420	16,6
		0,1754	402	18,2
		0,1674	421	5,2
		0,1610	230	5,2
P9	0,1506	0,1532	231	14,2
		0,1501	213	18,5
		0,1498	611	18,0
P10	0,1453	0,1446	422	9,9
		0,1351	232	4,0
P11	0,1237	0,1242	004	2,6
		0,1239	800	2,0
		0,1237	041	2,8

**Tabela III.1:** Tabela comparativa entre as distâncias interplanares obtidas por microdensitometria do filme a 11,8 GPa e os valores obtidos por simulação do espectro de difração, considerando uma estrutura Pbca com  $a = 0,9909$  nm,  $b = 0,5109$  nm e  $c = 0,4967$  nm. Os picos P2 e P7 da fig.III.9 foram omitidos por corresponderem respectivamente ao pico  $K_{\beta}$  associado a (211), e ao pico principal do Ni.

de Fourier Discreta (TFD) direta e reversa. Com o uso desses comandos, torna-se relativamente fácil multiplicar a TFD de um sinal por uma função filtro. O espectro filtrado é obtido simplesmente pela TFD inversa desse produto.

Foi usado um "software" de filtragem, adaptado de outro desenvolvido no Laboratoire de Physico-Chimie des Materiaux, que permite a filtragem do ruído de alta frequência, pela seleção de uma frequência de corte conveniente. Isso suaviza o espectro, tornando mais fácil o processo de ajuste, que será descrito a seguir. O arquivo gerado é um arquivo binário (padrão MATLAB), que precisou ser convertido para um padrão ASCII. Para tanto, foi escrito um programa em FORTRAN que gera, a partir do mesmo, um arquivo com duas colunas contendo a intensidade de difração e o correspondente ângulo. O valor de  $2\theta$  é obtido a partir da calibração referida na seção II.1.2. Um espectro típico, antes e depois da filtragem, é mostrado na figura III.10.



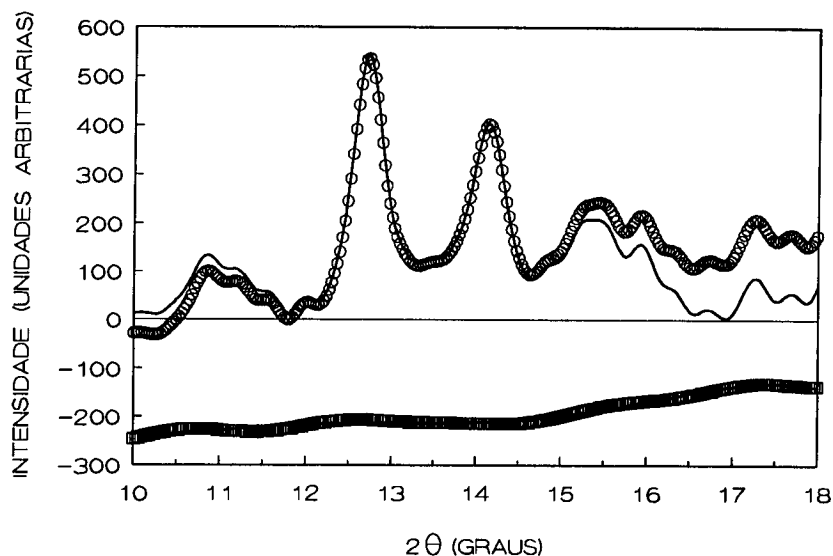
**Figura III.10:** Espectro de difração de uma amostra de  $ZrO_2$  sem tratamento prévio e mantida à pressão ambiente antes (a) e depois (b) do processo de filtragem.

Após a filtragem, o espectro pode ser submetido à compensação de "background". Para realizar essa compensação, foram obtidos espectros com a DAC carregada apenas com a mistura de metanol:etanol:água e um pedaço de rubi, em pressões distribuídas na faixa utilizada para o estudo da transformação mono/orto-I ( $P_{amb}$ , 5 GPa, 8 GPa, 10 GPa e 12,5 GPa). A esses espectros, depois de serem filtrados, foram ajustados polinômios de 6º grau, na faixa angular dos picos principais das duas fases ( $10^\circ < 2\theta < 18^\circ$ ). Os mesmos apresentam diferenças máximas menores que  $\pm 3\%$ , em relação à intensidade experimental. A compensação de "background" foi feita pela subtração desse polinômio (correspondente à pressão mais próxima daquela em que foi adquirido o espectro) do espectro a ser analisado, depois de uma normalização das contagens. Foi assumido um aumento linear do "background" com o tempo de aquisição do espectro e um ganho do detector independente do canal. Os valores usados para cada espectro foram registrados para uso posterior no processo de simulação.

Na figura III.11 são mostrados para uma amostra na DAC, mas à pressão ambiente, o espectro de difração e o espectro de "background" obtido nas mesmas condições. Superpostos aos mesmos estão o polinômio ajustado ao "background" e o espectro de difração compensado, como descrito acima.

Com os espectros filtrados e com compensação de "background", pode-se partir para o processo de simulação, pois, então, tem-se condições de comparar o espectro experimental com o simulado. A simulação foi feita usando uma adaptação do "software" MIXPROF desenvolvido por M. Calligaris[104]. Esse "software" originalmente permite a simulação do espectro de difração de pó de uma mistura de até cinco fases. Para tanto, são usados:

- arquivos com os parâmetros atômicos, onde são fornecidos, para cada fase, as espécies atômicas presentes nas células unitárias com suas coordenadas (número de ocupação, posição e fator de Debye-Waller isotrópico);
- arquivos com os dados cristalográficos, contendo, para cada fase, os parâmetros de rede, a simetria cristalina, as condições de extinção sistemática e as posições equivalentes no grupo espacial (obtidas a partir das International Tables for X-Ray



**Figura III.11:** Espectros filtrados correspondentes a uma amostra sem tratamento (parte superior) e à DAC apenas carregada com a mistura de metanol:etanol:água (parte inferior), ambos à pressão ambiente. As curvas contínuas correspondem a um polinômio de 6º grau ajustado ao espectro de "background" (parte inferior) e ao espectro de difração compensado (parte superior).

Crystallography[105]).

- um arquivo tabela contendo os fatores de espalhamento atômico dos elementos presentes (no respectivo estado de oxidação), como calculados pela aproximação analítica proposta nas International Tables for X-Ray Crystallography[105].

Os arquivos com os parâmetros atômicos e os dados cristalográficos devem ser fornecidos pelo usuário, que deve também verificar se as espécies atômicas, presentes nos compostos de seu interesse, estão listadas, no estado de oxidação correto, no arquivo com os fatores de espalhamento. Com essas informações, o programa calcula o fator de estrutura para cada uma das fases e, tendo o comprimento de onda da radiação utilizada e a faixa angular de interesse, determina a intensidade integral prevista para o  $i$ -ésimo pico dessa fase, localizado



no ângulo de Bragg  $\theta_i$ , como sendo<sup>2</sup>:

$$I(i) = m|F|^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta_i}{\sin^2 \theta_i \cos \theta_i} \omega(\text{fase}) \quad (\text{III.1})$$

Nessa expressão,  $m$  é o fator de multiplicidade,  $F$  é o fator de estrutura e  $\omega(\text{fase})$  é a fração relativa da fase na mistura (fornecida pelo usuário). A partir de III.1, em função do tipo de função escolhida para descrever o pico (Gaussiana, Lorentziana ou Lorentziana Modificada), da sua largura a meia altura e de um eventual fator de assimetria, é avaliado o perfil de cada pico, multiplicando-se a função (que é normalizada) por  $I(i)$ . Isso fará com que a área delimitada por cada pico individual (intensidade integral) seja proporcional ao respectivo  $I(i)$ . A intensidade calculada para cada ângulo, de acordo com a resolução angular selecionada pelo usuário, é armazenada em um vetor que cobre a faixa angular de interesse. Esse procedimento é feito para cada uma das fases presentes, sendo todas as intensidades somadas no mesmo vetor, o que resulta no espectro de difração da mistura.

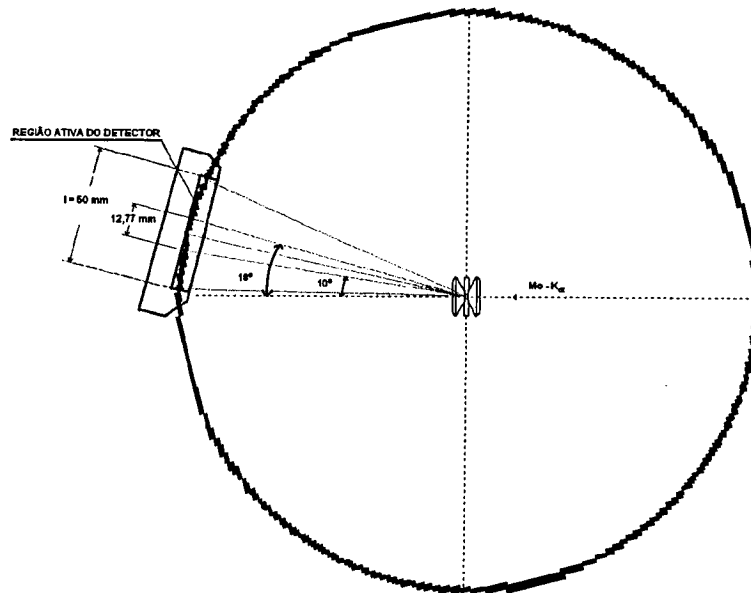
Como pode-se observar da expressão III.1, o procedimento usado pelo "software" não usa o fator de absorção. Em função disso, para a simulação de espectros obtidos em uma geometria Debye-Scherrer, esse procedimento será rigorosamente válido apenas para picos não muito separados entre si, além, é claro, de limitar-se a amostras sem qualquer orientação preferencial[98].

A geometria usada no presente trabalho, embora a amostra não seja cilíndrica, é essencialmente a mesma do Método Debye-Scherrer. Apenas, como o detector não é curvo, o círculo de detecção é aproximado por uma reta em uma faixa de  $18^\circ \leq 2\theta \leq 10^\circ$  (figura III.12). Usando a calibração com  $CsCl$  (seção II.1.2), isso corresponde a uma distância no detector linear de  $\sim 12,77$  mm, o que faz com que a distância amostra-detector varie, no máximo, de 91,28 mm a 91,50 mm, para picos respectivamente a  $14^\circ$  e  $10^\circ$  ou a  $14^\circ$  e  $18^\circ$ . Isso introduziria uma correção máxima de 1,0024 na parcela do Fator de Lorentz associada à fração do cone de difração que é detectado. Essa correção é desprezável, principalmente se for lembrada a qualidade dos espectros na DAC e, portanto, a precisão com

---

<sup>2</sup>Mais precisamente, o cálculo é feito considerando as contribuições das linhas  $K_{\alpha_1}$  e  $K_{\alpha_2}$  da radiação usada

que as intensidades podem ser estimadas.



**Figura III.12:** Geometria de difração usando o detector linear sensível à posição.

Em função disso, e por estarem os picos de interesse na mesma região angular, o "software" foi considerado adequado para a simulação dos espectros de difração, precisando, no entanto, ser adaptado para as necessidades específicas do trabalho. As principais alterações realizadas foram no sentido de permitir a comparação com espectros experimentais e de tornar iterativo os processos de obtenção da fração relativa das fases, de seleção das características dos picos e de compensação de "background" do espectro experimental. Além disso, como o "software" estava sendo usado para uma mistura de fases específica, foi tornado mais enxuto, com eliminação de opções não usadas.

Durante o processo de simulação, foi notado que os espectros experimentais e simulados não ficavam perfeitamente casados em  $2\theta$ , mesmo para espectros de fase pura. Isso foi atribuído a uma falta de rigidez mecânica da montagem experimental, o que teria o efeito de mudar a calibração ( $\theta \times$  canal) a cada experimento. Por essa razão, usou-se o seguinte procedimento para simulação:

- usando-se a calibração inicial, procurou-se determinar o perfil de pico mais adequado para o espectro simulado em termos da superposição dos picos, sem preocupação com eventuais diferenças entre a posição angular dos picos experimentais e simulados;
- partindo da posição dos picos principais, verificou-se qual a alteração na curva de calibração, que seria necessária para casar os dois espectros;
- usando-se um espectro experimental recalibrado em ângulo, rodou-se novamente o programa de simulação com os parâmetros finais obtidos anteriormente.

Esta sistemática não deve trazer maiores problemas, porque desejava-se usar os espectros obtidos com o detector linear na determinação da fração relativa das fases e não para uma análise da variação dos parâmetros de rede. Isto pode ser verificado pelas pequenas variações na fração transformada para a fase orto-I, que foram necessárias introduzir nos espectros recalibrados. A não ser em dois casos, onde foram necessárias correções de 7 at.% e 8 at.%, as correções foram menores que 3 at.%, sendo o desvio quadrático médio de 1,65 at.%. Isso pode ser tomado como uma medida da confiabilidade dos valores obtidos para a fração transformada.

A situação de melhor ajuste do espectro simulado era bastante sensível a pequenas mudanças das frações relativas. Variações menores que 1 at.% mudavam acentuadamente o perfil do espectro simulado em relação ao experimental. Esse valor foi tomado, conservativamente, como a precisão obtida na determinação do valor da fração transformada para a fase orto-I, pelo processo de simulação e comparação visual dos espectros experimentais e simulados. Esse critério qualitativo de ajuste foi usado, e não, por exemplo, um parâmetro que medisse as diferenças quadráticas dos dois espectros, em função da baixa qualidade dos espectros experimentais, que poderia trazer problemas para um critério rígido de ajuste.

Deve ser lembrado que, como o "software" faz simulações de espectros, não são permitidas variações arbitrárias das posições dos picos, que poderiam induzir a erros grosseiros na avaliação de suas intensidades relativas. As posições dos picos só podem ser alteradas por modificação dos parâmetros de rede, ou, mais especificamente, pela mudança do arquivo

de dados cristalográficos. Isso introduz uma variação correspondente em todos os picos de uma dada fase, o que é particularmente importante para a fase monoclinica, que possui dois picos importantes na região de análise.

Como procedimento padrão de simulação, os parâmetros de rede de cada fase não foram variados de uma maneira arbitrária, mas foram amarrados entre si, em termos do comportamento observado sob pressão. Esse comportamento foi extraído da indexação dos espectros obtidos em filme e de resultados da literatura, que também foram usados para obtenção das equações de estado das duas fases. Isso, em termos gerais, significou que, para pressões abaixo de  $\sim 8$  GPa, puderam ser usados parâmetros de rede para a fase monoclinica em acordo com o volume da célula unitária previsto por sua equação de estado. Para pressões mais elevadas, e para a fase orto-I, foi necessário corrigir esses parâmetros de rede, para se ter um bom ajuste dos espectros.

Essas correções devem ser consequência, principalmente, de, na faixa de pressões em que se está trabalhando (0-12 GPa), existir uma única região em que se tem uma quantidade significativa de pontos experimentais confiáveis para os parâmetros de rede: a faixa abaixo de 7 GPa para a fase monoclinica. Pressões maiores para a fase monoclinica e pressões de 0 GPa a 12 GPa para a fase orto-I ou são regiões de extrapolação dos pontos experimentais ou de superposição dos picos das duas fases. Isso diminui significativamente a precisão dos valores obtidos para os parâmetros de rede e, portanto, não é surpreendente a necessidade de alteração dos mesmos, o que deve ser tomado como a mudança de um parâmetro, durante o procedimento de ajuste da curva experimental.

## Capítulo IV

# RESULTADOS EXPERIMENTAIS COM AMOSTRAS SUBMETIDAS A ALTAS PRESSÕES

Como já salientado, o objetivo principal do presente trabalho foi a investigação do efeito de tratamentos térmicos a baixas temperaturas, e diferentes ambientes, nas condições de estabilidade da fase monoclinica da zircônia frente a transição induzida por pressão para a fase orto-I. Com isso, deseja-se ter uma melhor compreensão de quais são os defeitos importantes e qual seu papel no processo de nucleação martensítica, e ter-se uma idéia mais clara sobre as condições que determinam a retenção metaestável de fases martensíticas em  $ZrO_2$ .

Um estudo dessa natureza envolvendo a transformação monoclinica/tetragonal, induzida por temperatura em  $ZrO_2$ , seria bastante dificultado, pois, ou exigiria o uso de temperaturas elevadas, ou deveria ser feito com partículas retidas em uma fase metaestável. Se temperaturas elevadas fossem usadas, seus efeitos, antes da transformação, provavelmente iriam sobrepor e mascarar o efeito de tratamentos prévios, tornando-os indistinguíveis. Se fossem usadas partículas metaestáveis, como usualmente feito na literatura, o resultado dos tratamentos seria a indução, ou não, da transformação para a fase estável. Esse seria um processo de nucleação extrínica (induzido por um agente externo[52, 66]), que traria uma informação no mínimo ambígua sobre quais os defeitos intrínscos (previamente presentes

em uma amostra), que são importantes para o processo de nucleação.

O uso de pressões hidrostáticas para indução da transição de fase, por outro lado, contorna esses problemas. Como já comentado, isso permite que tratamentos térmicos sejam usados de uma maneira independente, unicamente para alterar o estado de defeitos da amostra. Dessa forma, serão observados processos de nucleação intrínscica, que são função do estado de defeitos da amostra e que são os processos englobados pelo Modelo Estatístico de Nucleação Heterogênea estudado no Capítulo II.

Do ponto de vista experimental, foram, essencialmente, realizados dois tipos de trabalho para investigar o comportamento do  $ZrO_2$  sob pressão:

- um estudo, em amostras na forma de monocristais, da dependência da pressão de transformação mono  $\rightarrow$  orto-I com o tempo transcorrido desde a última transição reversa (orto-I  $\rightarrow$  mono), sendo a transição detectada por microscopia óptica com luz polarizada;
- um estudo, em amostras na forma de pó, do efeito de tratamentos prévios na dependência com a pressão da fração transformada da fase mono para a fase orto-I, sendo a fração transformada obtida a partir de espectros de difração de raios X.

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos em cada uma dessas situações, seguindo os procedimentos descritos no Capítulo III. Serão apresentados também os resultados de variação com a pressão dos parâmetros de rede das duas fases, obtidos dos espectros de difração em filme. Na seção final, será mostrado o resultado de um estudo sobre a morfologia das partículas feito com o auxílio de microscopia eletrônica de transmissão, que será importante para a análise do possível efeito dos tratamentos térmicos sobre o pó de  $ZrO_2$ .

## IV.1 Relaxação da Pressão de Transformação em Monocristais

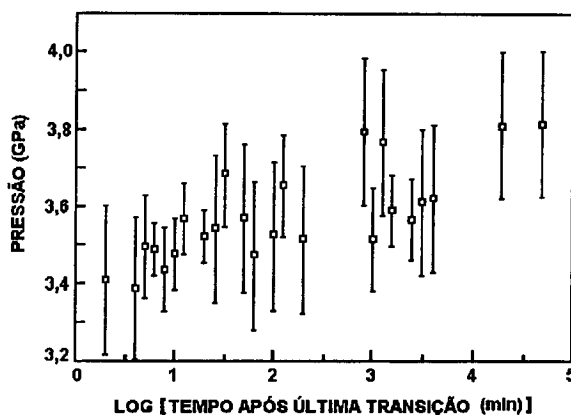
Como já comentado no Capítulo II, a pressão de transição mono/orto-I é altamente dependente da história da amostra, em função da necessidade de um processo de nucleação

heterogênea, para que ocorra a transformação. Uma das manifestações dessa dependência é a variação da histerese entre as pressões de transição direta (mono  $\rightarrow$  orto-I) e reversa (orto-I  $\rightarrow$  mono), se a amostra for transformada várias vezes, como representado na figura II.6. Isso deve ser uma consequência das grandes deformações que acompanham as transições, e o consequente surgimento de sítios defeituosos potencialmente nucleadores de uma nova fase[35]. No entanto, a natureza dos defeitos gerados que realmente influenciam o processo de nucleação é, ainda, uma questão em aberto na literatura.

Para se ter uma maior informação sobre a natureza desses defeitos, foi investigada, no presente trabalho, a influência do tempo transcorrido desde a última transição reversa sobre o valor da pressão de transição direta em monocristais de  $ZrO_2$  monoclínico mantidos à temperatura ambiente. As transições foram observadas usando microscopia óptica com luz polarizada, como descrito na seção III.1.1. Os cristais obtidos junto ao National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, USA, tinham a forma de placas com dimensões típicas de  $100\mu m \times 50\mu m \times 30\mu m$ . Foram crescidos em um fluxo de vanadato de bário, em uma faixa de temperatura onde a fase monoclínica é estável, e apresentavam uma pureza melhor que 99,9%[35]. As amostras usadas eram da mesma partida daquelas usada em experimentos anteriores sobre o efeito de irradiação por elétrons na pressão de transição[41, 42].

Como procedimento de medida, os cristais foram inicialmente pressionados até transicionarem para a fase orto-I. Após isso, a pressão era diminuída de maneira a induzir a transição reversa para a fase monoclínica, sendo registrado o instante dessa transição. A amostra era deixada repousar nessa situação durante o tempo desejado e, posteriormente, a pressão era novamente aumentada até ocorrer nova transição. O momento dessa transição era registrado, para determinação do intervalo transcorrido desde a última transição reversa. Se a amostra não estivesse muito rachada, o que dificultaria a detecção de transições posteriores, o processo era repetido. Para um dos intervalos de tempo (34 dias) foi usada uma amostra retirada da DAC, armazenada nas condições ambiente e, posteriormente, recarregada na DAC.

Os resultados obtidos são sumarizados na figura IV.1, onde é mostrado um gráfico da pressão de transição direta em função do logaritmo do intervalo de tempo transcorrido desde a última transição reversa. São apresentados os valores médios obtidos para diferentes cristais, que transicionaram após o mesmo intervalo de tempo, considerando uma resolução de  $\log \Delta t_2 - \log \Delta t_1 = 0,1$ . Pontos correspondentes a intervalos de tempo, que se diferenciassem por menos que isso, foram mediados juntos.



**Figura IV.1:** Pressões de transformação direta (*mono* → *orto-I*) em função do intervalo de tempo desde a última transição reversa (*orto-I* → *mono*)[23].

Para se ter uma estimativa do erro experimental, foi considerado como erro associado a uma medida única o desvio padrão (0,2 GPa), obtido para as primeiras transições diretas de amostras que não haviam sofrido qualquer transição prévia. Com isso, espera-se ter uma medida da dispersão na pressão de transição entre diferentes amostras, ocasionada pela diferença no estado de defeitos cuja potência não varie significativamente a baixas temperaturas. Os diferentes comprimentos nas barras de erro, mostradas na figura IV.1, são uma consequência do diferente número de valores obtidos para cada intervalo de tempo.

O comportamento observado na figura IV.1, de aumento da pressão de transição direta com o aumento do tempo transcorrido desde a última transição reversa, mostra a existên-



cia de algum processo de relaxação. Defeitos suficientemente potentes para nuclearem a transição mono/orto-I estão sendo "recozidos", significativamente, a uma temperatura tão baixa como a temperatura ambiente em tempos da ordem de horas. Esse tipo de efeito é pouco compatível com a hipótese de estruturas defeituosas complexas, feita no modelo clássico de nucleação, para descrever possíveis centros nucleadores.

## IV.2 Efeitos de Tratamentos Térmicos Sobre a Fração Transformada Sob Pressão

Os resultados da seção anterior, junto com trabalhos da literatura, onde tratamentos a  $300^{\circ}\text{C}$  mudam significativamente a fração transformada de pós finos de  $\text{ZrO}_2$ , indicam que as condições de nucleação mono/orto-I são bastante susceptíveis a tratamentos térmicos a baixas temperaturas. Por outro lado, como é discutido no próximo capítulo (Capítulo V), é sabido que as condições da transição mono/tetragonal (que é extremamente análoga à transição mono/orto-I) são fortemente influenciadas pela presença de água no ambiente. Também no Capítulo V, é mostrado que a presença de água é importante na determinação da fluência sob indentação em  $\text{ZrO}_2$  monoclinico. Dessa forma, é esperado que para esse material exista uma alta correlação entre efeitos de relaxação a baixas temperaturas e o tipo de ambiente a que está submetido.

Em função desses vários aspectos, foi feito um estudo sistemático sobre o efeito de tratamentos térmicos a diferentes temperaturas na estabilidade frente a transformações de fase de pós finos de  $\text{ZrO}_2$ . Além disso, foi investigada a influência da presença de água na efetividade desses tratamentos em alterar as condições de estabilidade da fase monoclinica. Especificamente, foi estudada a dependência com a pressão da fração transformada para a fase orto-I de pós com nenhum tratamento térmico (**amostra virgem**) e pós submetidos a tratamentos térmicos durante 24 h. Foram usadas amostras tratadas em água a  $120^{\circ}\text{C}$  (**W120**),  $300^{\circ}\text{C}$  (**W300**) e  $500^{\circ}\text{C}$  (**W500**); e uma amostra tratada em vácuo primário

a 300°C (V300). O pó usado<sup>1</sup> tem um tamanho de partícula médio<sup>2</sup> especificado pelo fabricante de 30 nm e uma pureza de 99,9 at.%.

A fração transformada foi monitorada por difração de raios X, como descrito na seção III.1.2, usando um detector sensível à posição. Para evitar qualquer efeito do líquido transmissor de pressão nas condições de nucleação, um novo carregamento da DAC foi realizado para cada medida. A pressão, em cada caso, era continuamente aumentada do valor de partida (em torno da pressão atmosférica) até o valor desejado em um tempo de 2-3 min.

Como pode ser visto da figura IV.2, onde são mostrados os espectros de difração para a amostra virgem, a presença da fase orto-I é facilmente detectada pelo crescimento de seu principal pico de difração,  $(211)_o$ , na região angular entre os picos  $(11\bar{1})_m$  e  $(111)_m$  da fase monoclinica. Também, a partir dessa figura, pode ser entendido o uso de uma pressão máxima em torno de 12 GPa neste trabalho. Pressões maiores poderiam induzir o surgimento de novos picos, na mesma região dos picos principais, que estão associados a uma fase estável a pressões mais elevadas[27] (ver fig. II.1 na seção II.1).

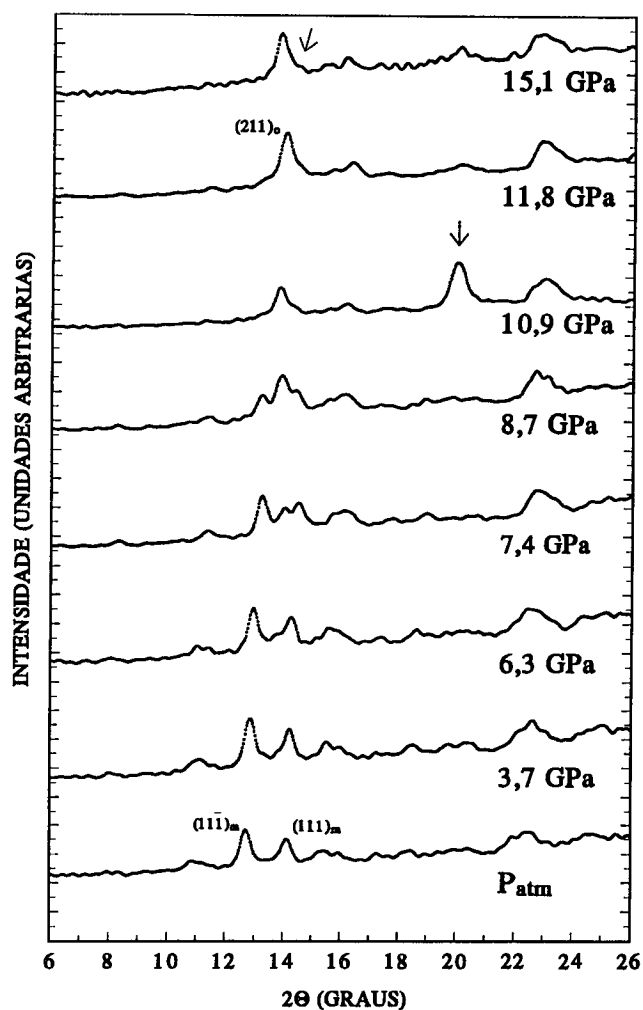
O efeito dos tratamentos em água é ilustrado na figura IV.3, onde a região dos picos principais das duas fases ( $10^\circ \leq 2\theta \leq 18^\circ$ ) é mostrada para as amostras virgem e W300, quando submetidas a pressões quase idênticas. A menor intensidade relativa do pico  $(211)_o$  para W300 mostra que a fração transformada para a fase orto-I é significativamente menor na amostra tratada em água.

A quantificação da fração transformada para as várias amostras foi feita por simulação do espectro de difração, como descrito na seção III.2.2. Na figura IV.4 são mostrados os espectros simulados e experimentais para a amostra virgem à pressão ambiente (fase monoclinica) e a 8,7 GPa (mistura das fases monoclinica e orto-I). O bom ajuste do espectro monoclinico na fig. IV.4(a) mostra que não existe uma distorção significativa das intensidades relativas esperadas para os picos. Isso indica a inexistência de efeitos de orientação

---

<sup>1</sup>Tipo ZYP, produzido por Zircar Products, Inc., Florida, NY, USA.

<sup>2</sup>Ver seção IV.4 para análise do tamanho das partículas.



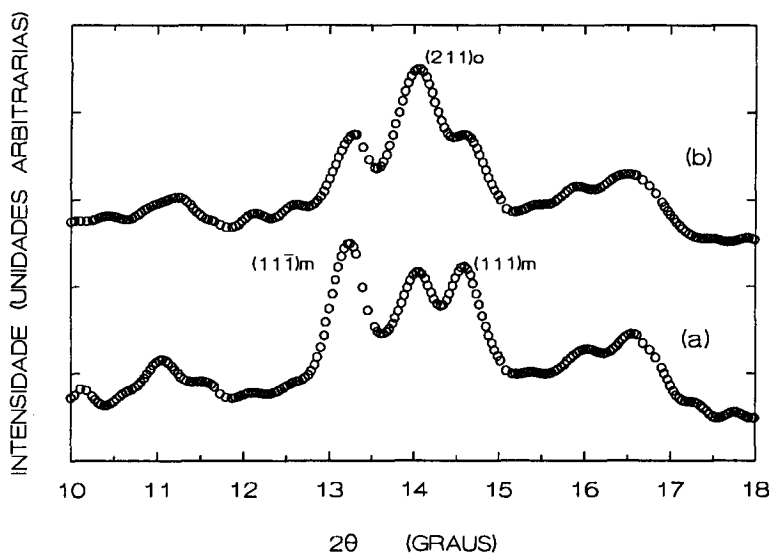
**Figura IV.2:** Efeito da pressão sobre o espectro de difração da amostra virgem. São indicados os picos mais intensos das fases monoclinica e orto-I, um pico espúrio do material da gaxeta no espectro a 10,9 GPa e o surgimento de um pico associado a uma terceira fase no espectro a 15,1 GPa[22].

preferencial, que prejudicariam a obtenção da fração relativa das fases a partir dos espectros de difração. Isso, na verdade, já deveria ser esperado, pois foram intencionalmente usados pós finos em um ambiente hidrostático. A manutenção das condições de hidrostaticidade podia ser verificada, tanto pela observação das linhas de fluorescência do rubi (ver seção III.1), que sempre se mantiveram claramente distinguíveis, como pela manutenção do aspecto pulverulento das amostras após descompressão. Os pós não sofreram qualquer

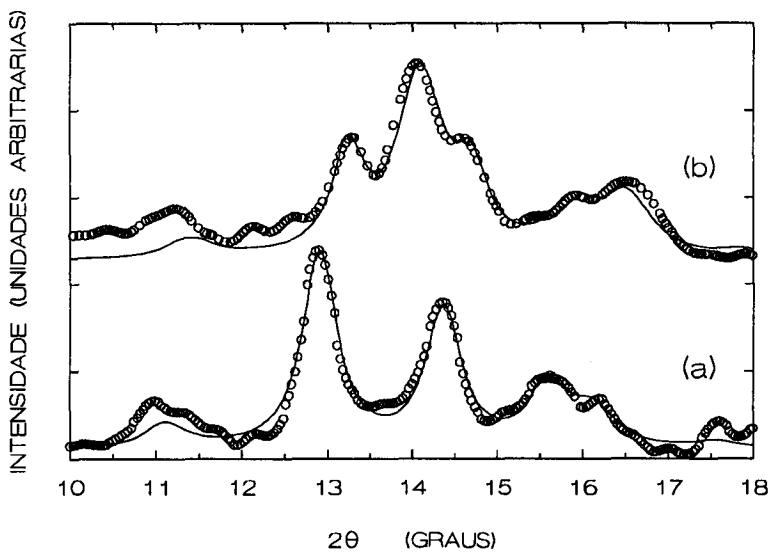
processo de agregação, o que seria esperado, se existissem tensões cisalhantes significativas.

Os resultados obtidos para as frações atômicas transformadas das amostras tratadas em água são resumidos na figura IV.5, junto com o comportamento da amostra virgem. Eles mostram que os tratamentos foram efetivos em mudar as condições de nucleação no material. Os pós tratados precisaram forças motrizes mais elevadas (pressões maiores) para terem a mesma fração transformada da amostra virgem. O efeito aumentou com o aumento da temperatura do tratamento, mas apresentou uma saturação para temperaturas maiores que  $300^{\circ}C$ . No gráfico da fig. IV.5 (e da fig. IV.6 a seguir) existem curvas ajustadas aos pontos experimentais, que resultam da aplicação do Modelo Estatístico de Nucleação Heterogênea, como será visto no Capítulo VI.

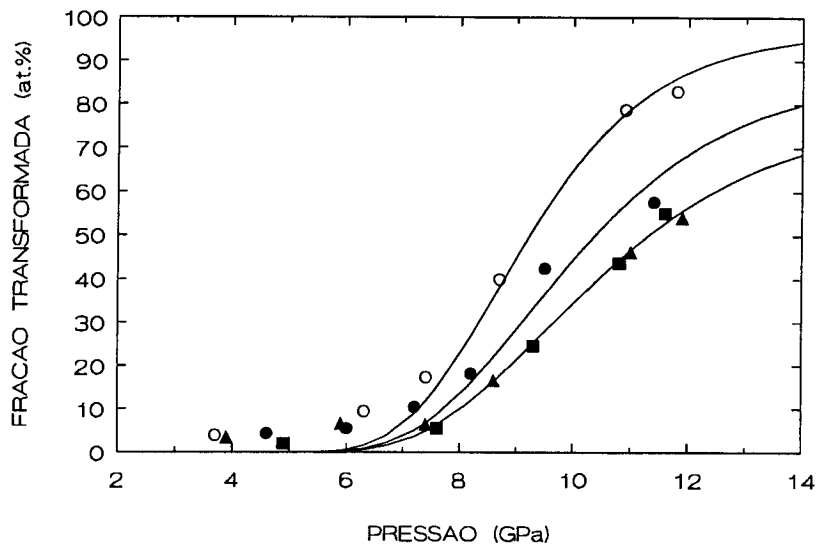
O efeito do ambiente na alteração das condições de estabilidade é claramente mostrado na figura IV.6, onde são apresentados os resultados para a amostra tratada em vácuo a  $300^{\circ}C$  (V300), juntamente com os resultados para a amostra tratada em água à mesma temperatura (W300) e para a amostra virgem. Como pode ser visto, amostras tratadas à mesma temperatura, durante o mesmo intervalo de tempo, mas em diferentes ambientes, mostram comportamentos bem distintos sob pressão. Enquanto a amostra tratada em vácuo tem praticamente o mesmo comportamento da amostra não tratada, a amostra tratada em água precisa de pressões significativamente maiores para ter a mesma fração transformada. Por exemplo, para transformação de 50 at.%, é necessário um aumento de  $\sim 2$  GPa na pressão aplicada.



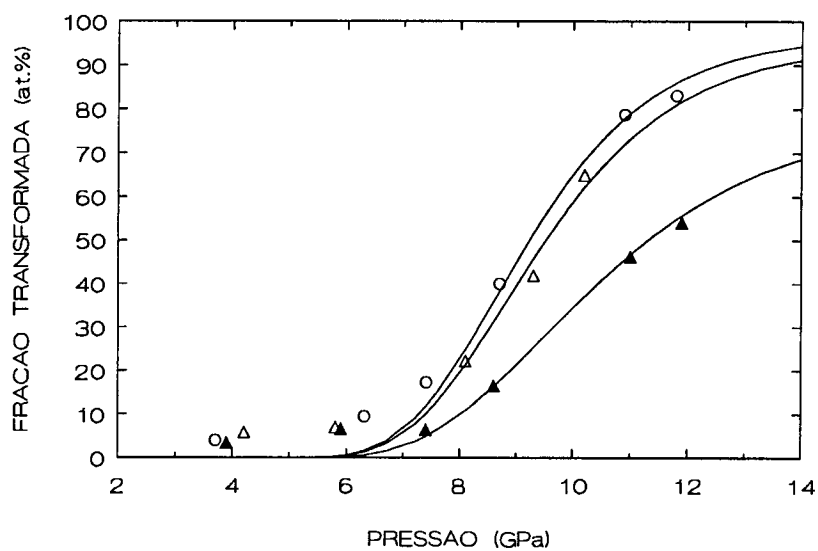
**Figura IV.3:** Espectros de difração para (a) W300 a 8,6 GPa e (b) amostra virgem a 8,7 GPa[22].



**Figura IV.4:** Espectros experimentais (o) e simulados (linha contínua) para a amostra virgem à (a) pressão atmosférica e a (b) 8,7 GPa[22].



**Figura IV.5:** Dependência com a pressão da fração atômica transformada para a fase orto-I da amostra virgem (o) e das amostras tratadas em água: W120 (•), W300 (▲) e W500 (■)[22].



**Figura IV.6:** Dependência com a pressão da fração atômica transformada para a fase orto-I da amostra virgem (o) e das amostras tratadas a 300°C em vácuo, V300 (Δ) e em água, W300 (▲)[22].

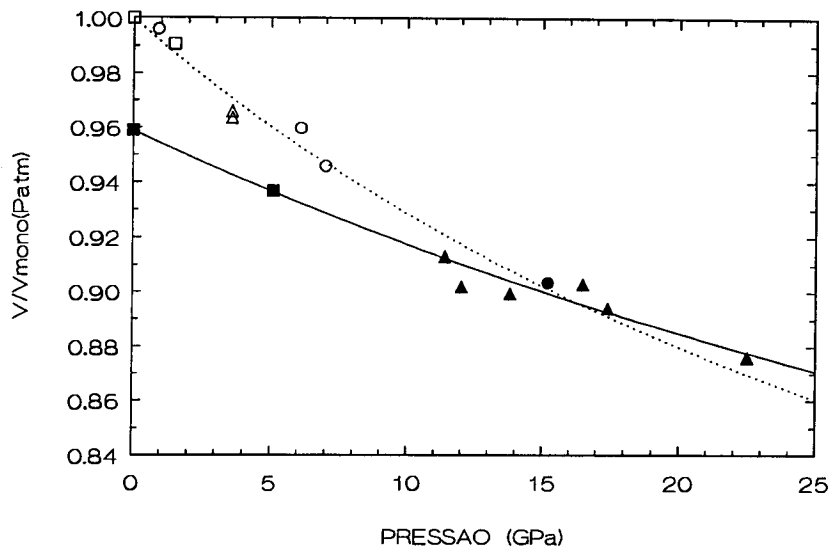
### IV.3 Variação do Volume com a Pressão

O conhecimento da variação com a pressão do volume das fases monoclinica e orto-I é importante para que, a partir da determinação de uma equação de estado conveniente, possa ser estimada a mudança de energia livre associada à transição de fase. Isso é básico na modelagem da nucleação mono/orto-I através da adaptação do Modelo Estatístico de Nucleação Heterogênea desenvolvida na seção II.4.3.

Neste trabalho, a variação do volume dessas fases foi determinada pela variação dos parâmetros de rede com a pressão e, portanto, do volume da célula unitária, obtidos a partir de espectros de difração de raios X *in situ*. Resultados prévios na literatura, com esse tipo de informação, são em pequeno número e cobrem uma faixa limitada de pressão[37, 106]. Em um trabalho complementar ao presente[27], onde foi investigado o comportamento do  $ZrO_2$  até  $\sim 50$  GPa, em condições muito similares às usadas aqui, foi bem mapeada, principalmente, a variação volumétrica da fase orto-I, na faixa de pressão onde é estável. No entanto, havia, ainda, uma pobreza de pontos na faixa de pressão onde é observada a transição mono/orto-I. Por isso, foram obtidos alguns espectros de difração usando filme fotográfico como detector, para determinar a variação dos parâmetros de rede nessa região. As vantagens do uso da técnica do filme para determinação dos parâmetros de rede, bem como o procedimento para obtenção dos mesmos a partir dos espectros de difração, são descritos nas seções III.1.2 e III.2.1.

Os resultados obtidos e os valores dos outros trabalhos estão agrupados na figura IV.7, onde os valores de volume são apresentados normalizados em relação ao volume ( $V_0$ ) da fase monoclinica à pressão ambiente. Foram usados, para os volumes à pressão ambiente, os valores obtidos por Toraya et al.[106] de  $21,16 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , para a fase monoclinica, e  $20,29 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , para a fase orto-I. Esses valores foram calculados a partir de parâmetros de rede refinados, obtidos por ajuste computacional de espectros de difração de alta qualidade em amostras similares às usadas no presente trabalho.

Como pode ser visto da figura IV.7, a compressão a que as fases foram submetidas nessa faixa de pressão foi baixa ( $V/V_0 \geq 0,9$ ). Isso fez com que, conforme a argumentação



**Figura IV.7:** Dependência com a pressão do volume das fases monoclinica e orto-I. Os valores de volume são normalizados ao volume da fase monoclinica à pressão ambiente. São apresentados os resultados experimentais deste trabalho (o), de um trabalho complementar em condições similares[27] ( $\Delta$ ) e de outros autores[37, 106] ( $\square$ ). Os símbolos vazados correspondem à fase monoclinica e os símbolos preenchidos à fase orto-I. A linha pontilhada e a contínua correspondem, respectivamente, ao ajuste da Equação de Murnaghan (tabela II.1) aos dados da fase monoclinica e orto-I[22].

da seção II.4.3, tenha sido usada a Equação de Murnaghan (tabela II.1) para descrever o comportamento de  $V \times P$ . Para os valores de  $B'_o$  normalmente usados na literatura ( $5 \geq B'_o \geq 4$ ) foram obtidos  $112 \text{ GPa} \leq B_o \leq 115 \text{ GPa}$ , para a fase monoclinica, e  $202 \text{ GPa} \leq B_o \leq 211 \text{ GPa}$ , para a fase orto-I. Como esses ajustes são, eventualmente, indistinguíveis entre si, em função da imprecisão e do pequeno número de pontos experimentais, além da limitada faixa de pressão dos mesmos, serão assumidos aqui os valores obtidos para  $B'_o = 5$  ( $B_{o_{mono}} = 112 \text{ GPa}$  e  $B_{o_{orto-I}} = 202 \text{ GPa}$ ). As curvas correspondentes a esses parâmetros são mostradas na fig. IV.7 como uma linha pontilhada (fase monoclinica) ou contínua (fase orto-I). Os valores obtidos para  $B_o$  são intermediários aos previamente publicados:  $B_{o_{mono}} = 116,2 \text{ GPa}$  e  $B_{o_{orto-I}} = 181,4 \text{ GPa}$ [43];  $B_{o_{mono}} = 95,8 \text{ GPa}$  e  $B_{o_{orto-I}} = 220 \text{ GPa}$ [27].



## IV.4 Análise do Tamanho de Partícula

Para ter uma melhor compreensão do efeito provocado pelos tratamentos térmicos no pó de  $ZrO_2$ , foi realizada microscopia eletrônica de transmissão das várias amostras. Procurou-se, principalmente, identificar eventuais alterações em sua morfologia, que pudessem estar correlacionadas com os diferentes comportamentos sob pressão.

Foi usado o microscópio JEOL-JEM-100CX do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar. As amostras a serem estudadas foram dispersas em água destilada por banho em ultra-som. Após isso, uma gota era deixada cair sobre uma grade de cobre, previamente recoberta por um filme de colóide. Depois da evaporação da água, uma cobertura com carbono era feita, para evitar carregamento sob a ação do feixe eletrônico.

Na figura IV.8 são apresentadas micrografias obtidas com um aumento de 160 Kx, para as amostras virgem, V300, W300 e W500. Como pode ser visto, os tratamentos não induziram nenhuma mudança drástica nos pós. Qualitativamente, parece haver um arredondamento das partículas tratadas em água (figuras IV.8(c) e (d)). As partículas nesses pós parecem ter, em média, mais faces, o que se traduz em vértices menos agudos. Para ilustrar isso, na figura IV.9 são apresentadas micrografias tomadas com um maior aumento (250 Kx), para as mesmas amostras da figura IV.8.

Como os diferentes comportamentos observados em alta pressão poderiam ser decorrência de alterações no tamanho de partículas[43], que eventualmente estivessem associadas ao ambiente do tratamento térmico, foi feito um estudo da distribuição de tamanho de partículas para as amostras virgem e para as amostras tratadas a  $300^\circ C$  em vácuo (V300) e em água (W300)[107]. Para tanto, micrografias correspondentes às figs. IV.8 (a), (b) e (c) foram digitalizadas e tratadas em um "software" comercial de análise de imagem<sup>3</sup>. Com esse "software", a partir de medidas das áreas das partículas, foi feito um levantamento da distribuição de tamanho das partículas, considerando seu diâmetro equivalente. Os resultados são apresentados na figura IV.10, juntamente com as curvas resultantes do ajuste aos

---

<sup>3</sup>OPTIMAS, BioScan, Inc., Edmonds, WA, USA.

mesmos da distribuição de Rosin-Rammler-Sperling<sup>4</sup>[108].

$$p_o(x) = 1 - \exp \left[ - \left( \frac{x}{l} \right)^n \frac{n-1}{n} \right] \quad (\text{IV.1})$$

Nessa expressão  $p_o(x)$  é a distribuição cumulativa de tamanho,  $x$  é o tamanho de partícula,  $l$  é o tamanho de partícula característico e  $n$  é um parâmetro que descreve o quão abrupta é a distribuição. Os valores obtidos para  $l$  e  $n$  em cada um dos casos são também mostrados na figura IV.10.

Os dados apresentados na figura IV.10 possuem uma baixa estatística, em função da dificuldade de ser obtida uma dispersão adequada do pó, que permitisse a individualização de um grande número de partículas. Apesar disso, eles permitem que algumas conclusões sejam tiradas sobre as características das diferentes amostras. Como pode ser visto, os resultados para a amostra virgem, embora não confirmem exatamente a informação do fabricante de um tamanho de partícula de 30 nm, são coerentes com esse valor. Uma estimativa do tamanho de cristalito, por alargamento das linhas de difração de raios X, deu como resultado valores entre 24 nm e 57 nm[111], dependendo da linha considerada. Isso indica que as partículas do pó são essencialmente monocristais, o que pode ser comprovado, qualitativamente, pela homogeneidade das partículas mesmo em grandes aumentos (fig. IV.9).

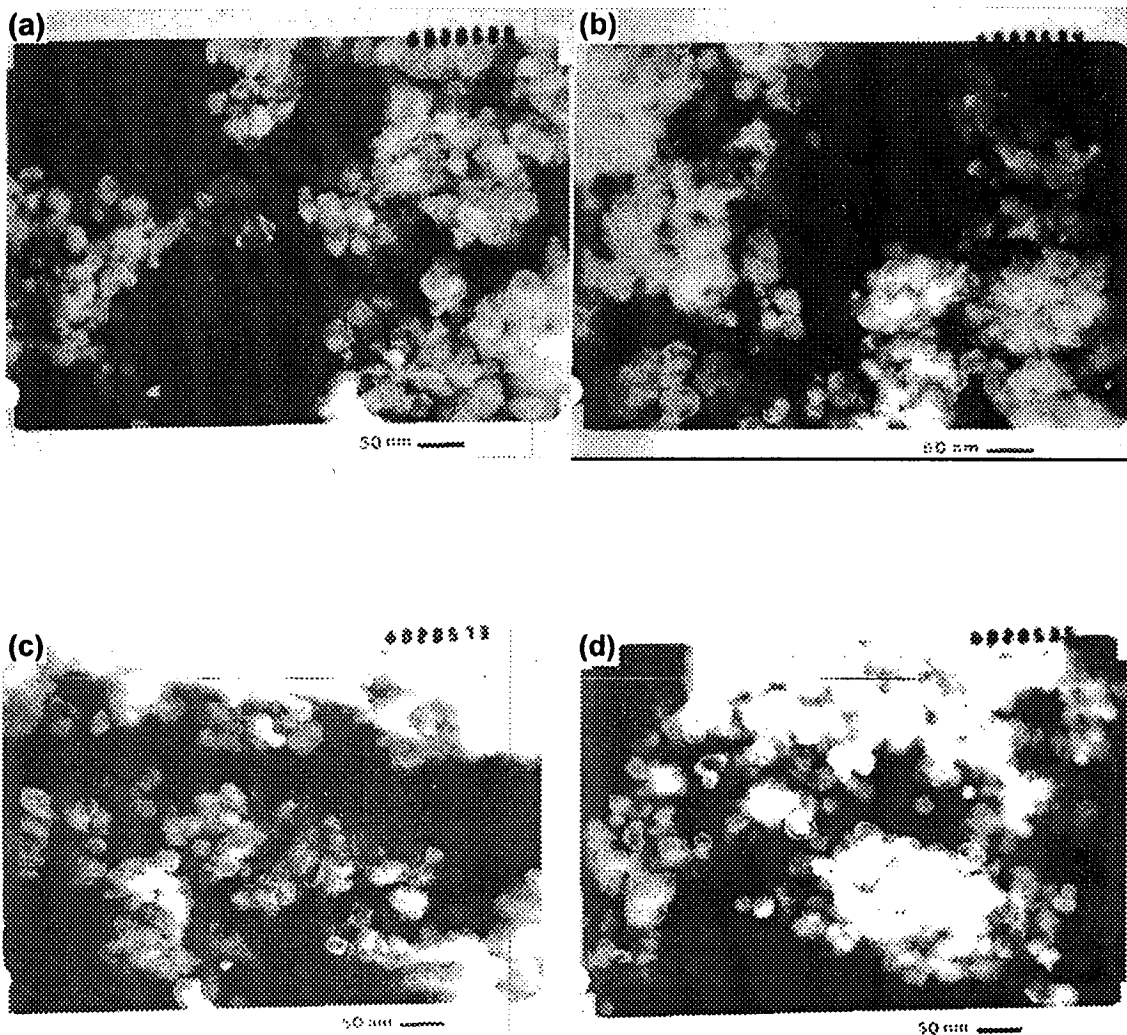
Em função da limitação estatística, o único resultado conclusivo, que se pode chegar da comparação entre as figuras IV.10 (a), (b) e (c), é que os tratamentos não induziram qualquer mudança significativa do tamanho médio das partículas. Além disso, existe um indício, razoavelmente forte, que o tratamento em água tende a diminuir a contribuição relativa das partículas nas extremidades da distribuição. Isso leva a um valor de  $n$  maior, o que corresponde a uma distribuição cumulativa mais abrupta, ou seja, mais concentrada em torno do tamanho de partícula característico. Isso é ilustrado nos gráficos normalizados

---

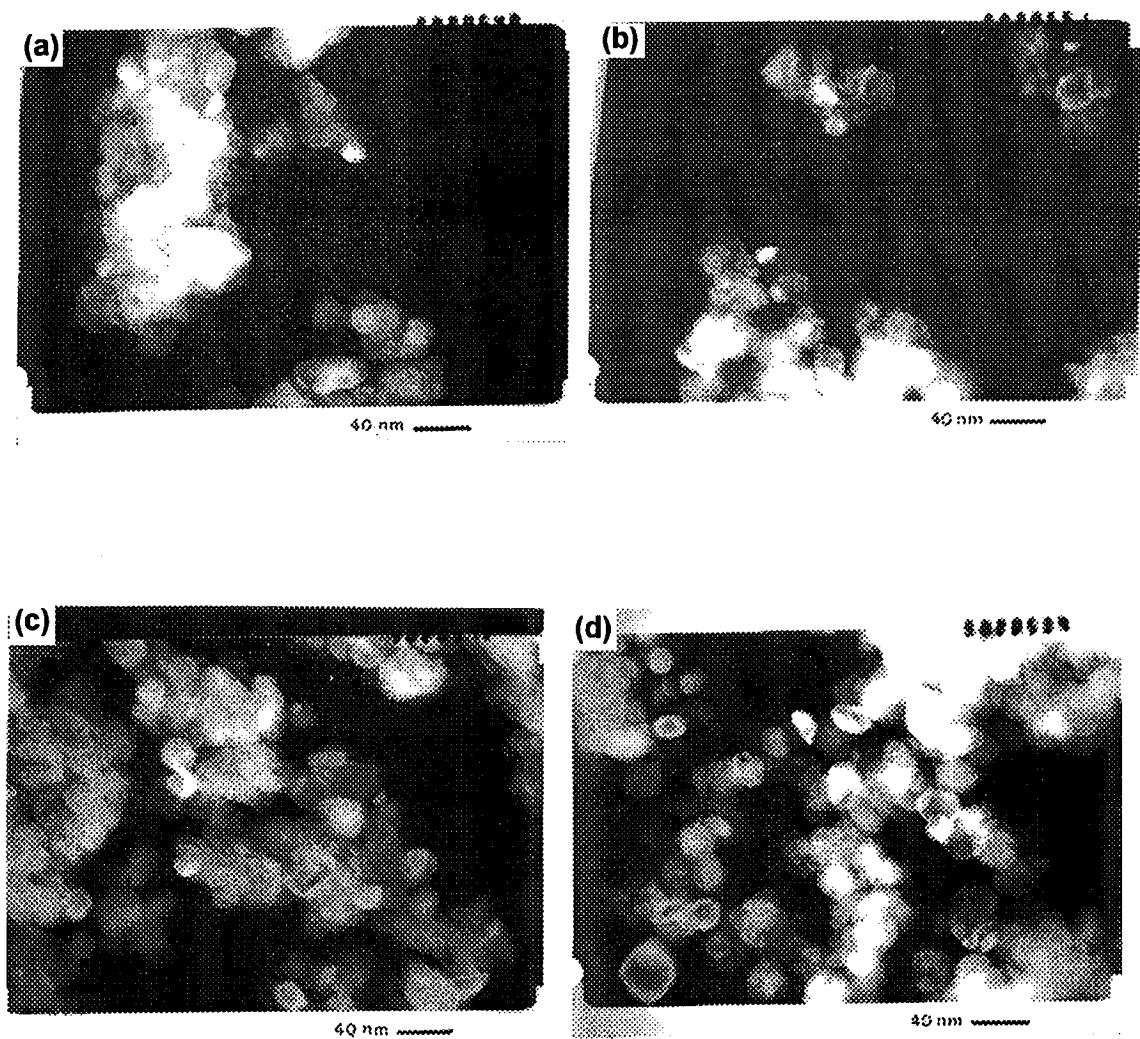
<sup>4</sup>Essa é uma distribuição cumulativa empírica, cuja taxa de variação ("steepness") é extremamente sensível ao parâmetro  $n$ , sendo por isso bastante usada para representar distribuições muito abruptas, que não seguem uma distribuição tipo log-normal[109, 110].

das distribuições (figura IV.11), obtidos com os parâmetros apresentados na figura IV.10.

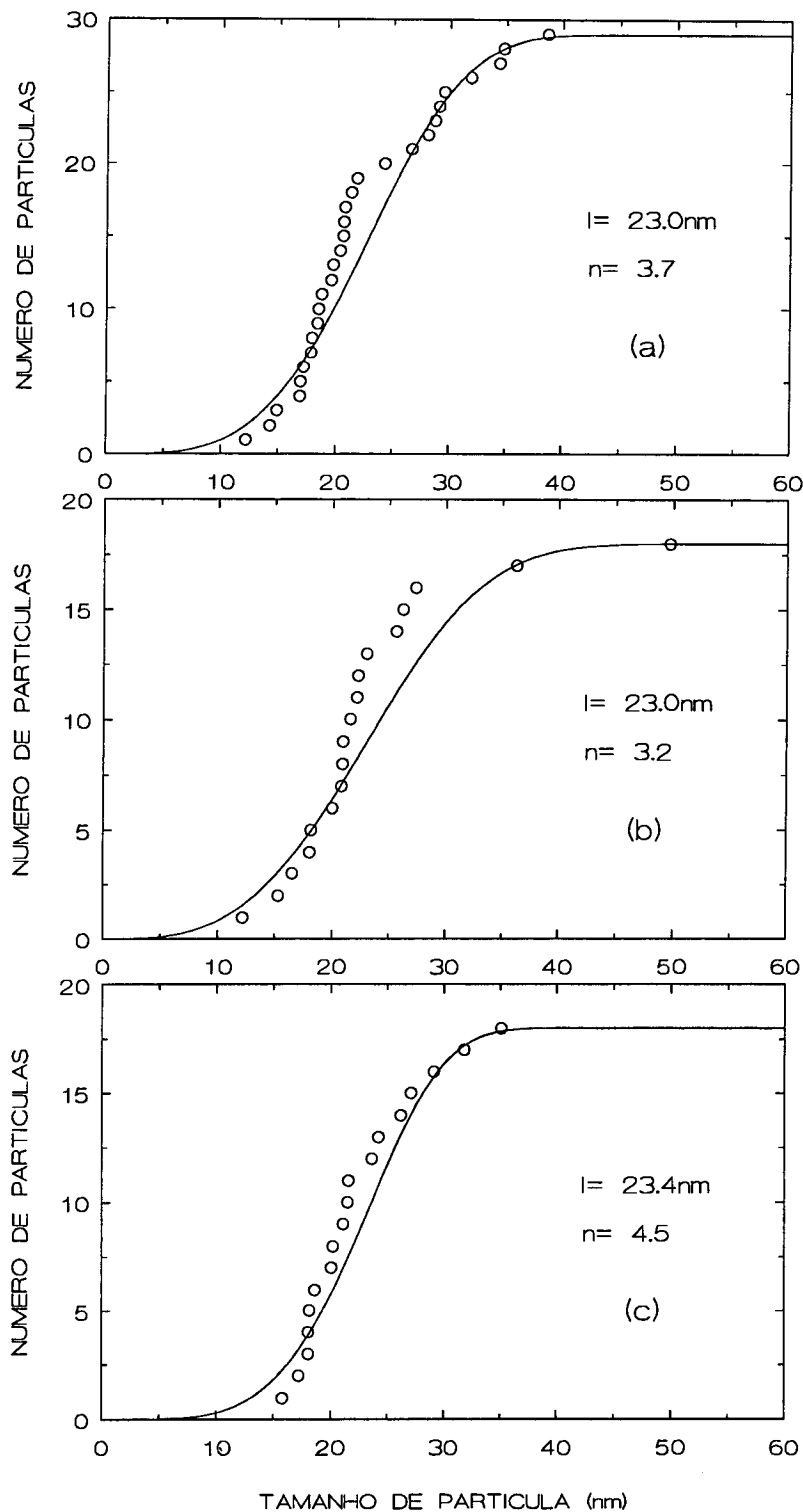
Como pode ser visto da fig. IV.11, as distribuições para a amostra virgem e V300 são praticamente idênticas para as partículas menores que  $l$ , diferenciando-se um pouco mais para as partículas maiores. Isso eventualmente pode ser um artefato, produzido pela baixa estatística, que tenha levado a uma pobreza de dados na região entre 30 nm e 40 nm para V300. Por outro lado, a distribuição para W300 é consistentemente diferente em toda a faixa medida, o que seria um indício de um efeito de homogeneização do tamanho das partículas tratadas em água. Um processo deste tipo estaria de acordo com a tendência de suavização dos contornos das partículas tratadas em água, referida anteriormente.



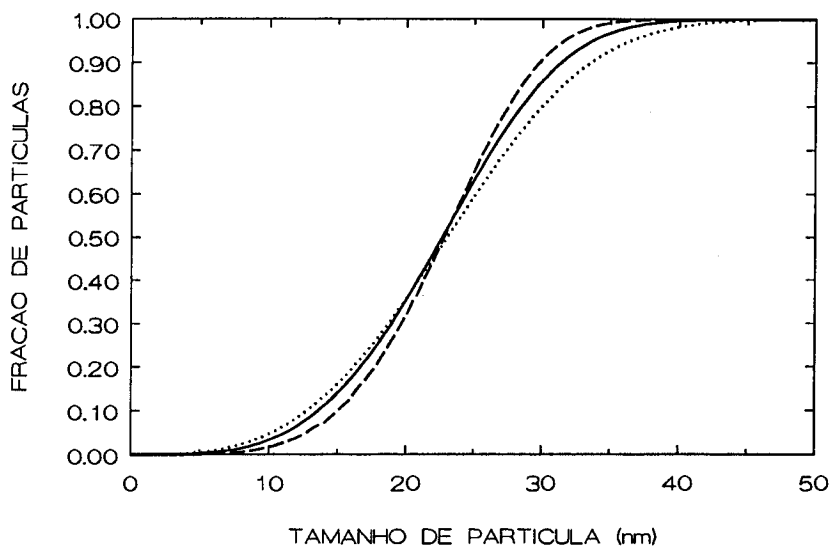
**Figura IV.8:** *Micrografias com aumento de 160 Kx para as amostras: (a) virgem, (b) V300, (c) W300 e (d) W500.*



**Figura IV.9:** *Micrografias com aumento de 250 Kx para as amostras: (a) virgem, (b) V300, (c) W300 e (d) W500.*



**Figura IV.10:** Distribuição cumulativa do tamanho das partículas para o pó de  $ZrO_2$  (a) virgem, (b) tratado a  $300^\circ C$  em vácuo e (c) tratado a  $300^\circ C$  em água. As curvas são o ajuste da distribuição de Rosin-Rammler-Sperling em cada caso, com os valores de  $l$  e  $n$  indicados[107].



**Figura IV.11:** Gráficos da distribuição de Rosin-Rammler-Sperling para a amostra virgem (linha contínua), V300 (linha pontilhada) e W300 (linha tracejada) usando os respectivos parâmetros apresentados na figura IV.10.

## Capítulo V

# MEDIDAS DE MICRODUREZA EM MONOCRISTAIS

Em função dos efeitos de relaxação observados para a pressão de transição de amostras de  $ZrO_2$  mantidas a baixas temperaturas, e da ação da água sobre as condições de estabilidade das fases, decidiu-se investigar eventuais efeitos de relaxação mecânica nesse material, que estivessem relacionados com o ambiente. Efeitos dessa natureza têm sido relatados na literatura para cerâmicas à base de  $ZrO_2$ , onde partículas retidas na fase tetragonal atuam como agentes de aumento da tenacidade (ver Introdução). Nesses casos, o processo está relacionado com a transição de fase dessas partículas, o que leva a uma degradação mecânica do material[16-21]. Esse efeito é estimulado pela presença de água e por temperaturas na faixa de  $100^\circ C$  a  $500^\circ C$ . Embora existam alguns mecanismos propostos como explicação desse efeito, o mesmo é ainda um assunto de controvérsia, principalmente quanto ao papel desempenhado pela água. Por outro lado, não foi encontrado nenhum trabalho sobre a observação desse tipo de efeito na fase estável (monoclínica) do  $ZrO_2$ .

Como forma de obter informação sobre a existência de tais processos de relaxação mecânica ativados em baixas temperaturas em zircônia monoclínica, foi estudada a dependência da microdureza Vickers de monocristais nessa fase, em função do tempo de indentação e da presença, ou não, de água no ambiente. No presente capítulo, são apresentados os resultados obtidos com esse estudo, depois de algumas considerações básicas sobre a caracterização de materiais através de sua dureza e sobre o fenômeno de fluência



sob indentação.

## V.1 Dureza e Fluência Sob Indentação

A dureza de um sólido é a capacidade que o mesmo tem de resistir à penetração de um outro corpo sem sofrer deformação permanente[112]. Ela é medida em termos da resistência do sólido a ser plasticamente deformado por um indentador com geometria definida, normalmente com forma esférica, cônica ou piramidal. Uma carga estática é aplicada e mantida durante um tempo determinado sobre o indentador, e depois de sua remoção é medido o diâmetro ou a diagonal da impressão produzida. A dureza Vickers (quando o indentador é uma pirâmide de base quadrada) e a dureza Brinell (quando o indentador é uma esfera) são obtidas dividindo a carga aplicada pela área da superfície lateral da indentação. A dureza Knoop (quando o indentador é uma pirâmide de base rômica) é definida como a razão entre a carga e a área projetada da indentação. A microdureza nada mais é que a dureza medida usando-se baixas cargas, que produzem indentações da ordem de micrometros. É uma técnica muito difundida em metalurgia para caracterização individual de componentes estruturais de ligas, camadas superficiais e pequenas amostras.

Da sua definição, é claro que a dureza de um material está relacionada essencialmente ao seu limite elástico. Em função da pressão média a que estiver submetido, que pode ser correlacionada diretamente com sua dureza a menos de fatores geométricos, o material irá sofrer fluxo plástico durante um teste de indentação. Nesse sentido, existe uma estreita relação entre os valores de dureza e a característica de tensão  $\times$  deformação do material. Para uma dada geometria, a indentação corresponderá a uma deformação típica e, portanto, junto com o valor da dureza, será aproximadamente equivalente a um ponto da curva de deformação do material[112]. Para a maior parte dos metais, isso se traduz em uma relação constante entre a dureza ( $H$ ) e a tensão de escoamento ( $Y$ ):  $H/Y \approx 3$ . Esse é um dos grandes motivos para o uso extensivo de ensaios de dureza[113]. No entanto, para materiais altamente elásticos ( $Y$  elevado) essa relação é mais complicada, podendo, segundo

Marsh[114], ser expressa por:  $H/Y = C + KB \ln Z$ , onde  $C = 0,28$ ,  $K = 0,60$ ,  $B = \frac{2}{3(3-\lambda)}$  e  $Z = \frac{3}{\lambda+3\kappa-\lambda\kappa}$ . Os parâmetros  $\lambda (\equiv (1 - 2\nu)\frac{Y}{E})$  e  $\kappa (\equiv (1 + \nu)\frac{Y}{E})$  são definidos a partir do módulo de Young ( $E$ ) e do módulo de Poisson ( $\nu$ ) do material.

A caracterização de um material em termos da sua dureza só tem sentido, em princípio, se a mesma tiver um valor único, independente da carga e, portanto, independente do tamanho da indentação. Isso pode não ser observado para geometrias de indentação que produzam um grau de encruamento dependente do tamanho da indentação, e para cargas que produzam indentações muito pequenas. O primeiro caso está associado à elevação do limite elástico para materiais encruados, sendo mais importante para indentadores Brinell[113]. O segundo caso, conhecido na literatura como efeito de tamanho da indentação (**ISE** - Indentation Size Effect), ocorre freqüentemente em medidas de microdureza. Ele está essencialmente correlacionado com a maior contribuição do atrito entre o indentador e a amostra, quando são usadas cargas muito pequenas. Essa contribuição está associada com a área da superfície da indentação, enquanto a dureza "verdadeira" está correlacionada com o volume do material deslocado[115].

Além dessas variações, que poderiam ser caracterizadas como artefatos introduzidos pelo processo de medida, a dureza pode variar por um processo que todo material sob tensão sofre em maior ou menor grau: a fluência. Na literatura, esse fenômeno, que implica em variação da dureza em função do tempo de indentação, é conhecido como "indentation creep", que será traduzido por fluência sob indentação. Ele determina que a dureza medida de um material diminua com o aumento do intervalo de tempo em que o indentador for deixado repousar sobre a amostra. Esse processo de fluência tem como uma de suas características principais o fato de ocorrer a baixas temperaturas homólogas<sup>1</sup>. Materiais cerâmicos fluem nessas condições a temperaturas bem abaixo da metade de sua temperatura de fusão.

A origem da fluência sob indentação está fundamentalmente relacionada às tensões cisalhantes extremamente elevadas, que são produzidas em torno das regiões de contato

---

<sup>1</sup>Temperaturas tomadas em referência à temperatura de fusão do material.

indentador/amostra. Segundo Li et al.[116], essas tensões, que podem ser da ordem da tensão de fluência teórica de alguns materiais, determinam que a deformação plástica devida ao deslizamento de deslocações ("dislocation glide") seja o mecanismo dominante do processo de fluência sob indentação. Em função de como é produzida, a fluência sob indentação é particularmente importante para materiais de dureza elevada, pois nesses casos serão necessárias tensões de indentação extremamente elevadas, da ordem da tensão de fluência do material. Obviamente, outro fator que será importante na determinação da taxa de fluência sob indentação será a densidade de deslocações. Uma alta densidade de deslocações móveis levará a efeitos mais significativos.

Um aspecto adicional, que merece destaque, é o papel que alguns autores dão à presença de microfraturas, produzidas em regiões sob esforço tracionante, na determinação da resistência compressiva de materiais. O valor dessa resistência é obtido em ensaios onde não são atingidas as tensões extremas produzidas em ensaios de dureza. No caso de testes de microdureza, onde pequenas regiões essencialmente perfeitas são submetidas a altíssimos valores de tensão, normalmente, a intensa atividade de deslocações irá controlar o processo de deformação plástica, como recém referido. Mesmo assim, Lankford[117] sugere que o "deslizamento e rotação de pequenos blocos do material dentro do campo plástico da indentação", facilitado pela existência dessas microfraturas, deveria contribuir para a plasticidade sob indentação. Embora essa contribuição seja secundária na determinação do valor da dureza, ela seria importante para entender os diferentes comportamentos da mesma com a temperatura, em diferentes faixas de temperatura, o que estaria associado a mudanças no modo de fratura do material. Dentro dessa visualização, um aumento da região com microfraturas deveria induzir um aumento da plasticidade e, portanto, uma diminuição no valor medido de dureza.

A importância de um mecanismo de deformação com auxílio de microtrincas, na determinação da dureza, deve ser maior para materiais policristalinos e para cargas de indentação mais elevadas. Isso, respectivamente, por existirem modos de fratura inter e intragranulares e pelos volumes submetidos à deformação serem maiores e, portanto, com pouca probabi-

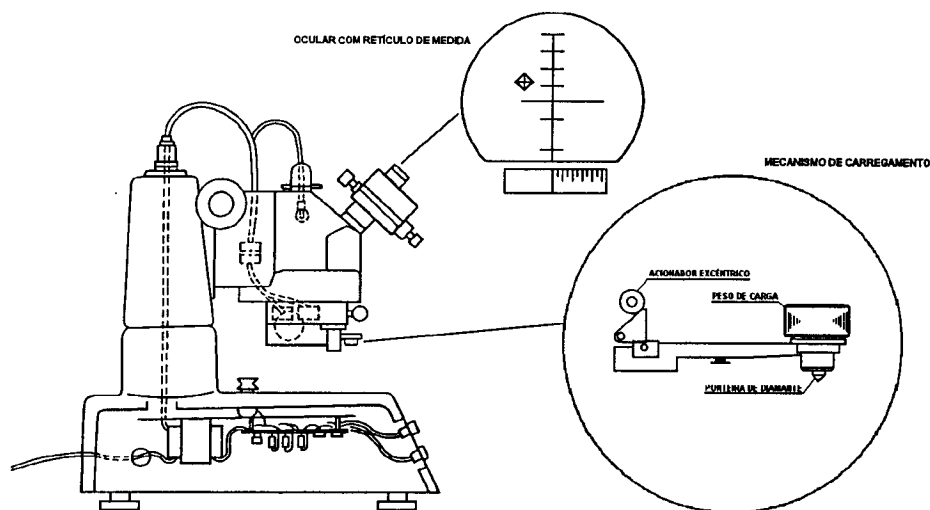
lidade de serem perfeitos. No entanto, mesmo em materiais monocristalinos, um efeito de diminuição da dureza com o tempo poderia, em princípio, estar associado à existência de mecanismos de propagação de microtrincas.

## V.2 Fluência Sob Indentação em Monocristais de $ZrO_2$ Monoclínico

A existência de um processo de fluência sob indentação em  $ZrO_2$  monoclínico seria um forte indicativo de que, nesse material, tensões acumuladas localmente podem ser aliviadas, mesmo a baixas temperaturas. Para verificar isso, monocristais de zircônia monoclínica foram indentados à temperatura ambiente usando diferentes tempos de indentação e diferentes ambientes. As indentações foram realizadas ao ar (umidade relativa  $\sim 60\%$ ), em tolueno e em água destilada. Esses ambientes foram escolhidos para investigar uma possível influência da presença de água sobre a dureza, uma vez que, como já referido, tem sido freqüentemente atribuído à água um papel importante na alteração de propriedades mecânicas de cerâmicas à base de zircônia. O tolueno foi usado por ser um solvente não aquoso, que tem sido usado com sucesso, em trabalhos previamente publicados, como um meio inerte anídrico para estudos do efeito do ambiente em óxidos[19, 118].

Para realização das indentações, foi usado um Microindentador Shimadzu Type-M com uma ponteira Vickers e uma carga de 245 mN (25 gf). Ele consiste, basicamente, em um microscópio com epi-iluminação, ao qual está acoplado um mecanismo de carregamento, como representado na figura V.1. Um motor acoplado a um acionador excêntrico permite que a ponteira de indentação seja repousada a uma velocidade controlada sobre a superfície da amostra. O desligamento do motor por um tempo ajustável, depois do contato da ponteira, permite que o tempo de indentação seja variado. A carga a ser aplicada é selecionada pela colocação de um peso conveniente diretamente sobre o indentador.

A ponteira Vickers é uma pirâmide de base quadrada, construída de um monocristal de diamante, que possui um ângulo de  $136^\circ$  entre as faces opostas. Isso faz com que, para



**Figura V.1:** Representação esquemática do microindentador usado e de seu mecanismo de carregamento[119].

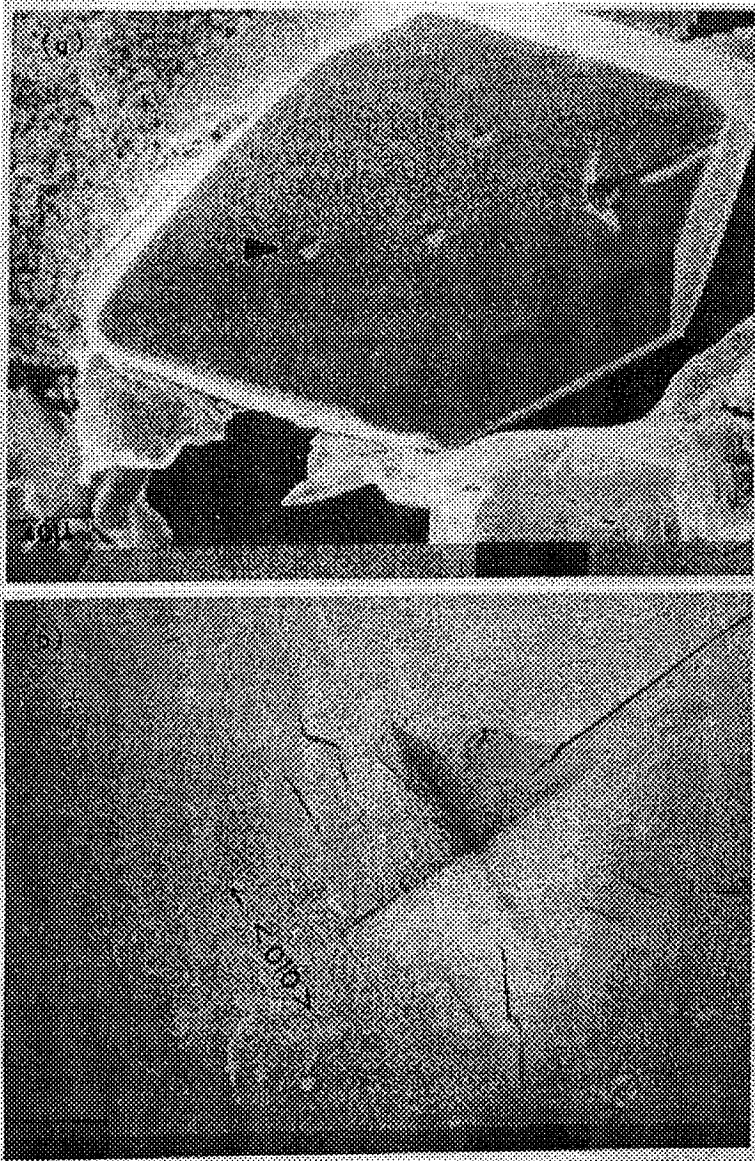
uma indentação realizada com uma carga  $F$ , que tenha deixado uma impressão quadrada com uma diagonal  $d$ , a dureza Vickers ( $HV$ ) seja dada por:

$$HV = 2 \sin \left( \frac{136}{2} \right) \frac{F}{d^2} \approx 1,8544 \frac{F}{d^2} \quad (V.1)$$

Na prática, as indentações têm a forma de um losango, em função da anisotropia do material, de maneira que é usado o valor médio das duas diagonais para o cálculo de  $HV$ .

Foram usados monocristais de  $ZrO_2$  da mesma partida daqueles usados no estudo da variação da pressão de transição direta com o tempo desde a última transição reversa (seção IV.1). Eles se constituem em plaquetas com dimensões típicas de  $200 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$  (figura V.2), com a face maior correspondendo ao plano (001), conforme orientação usando o Método de Laue por Retro-reflexão[41]. Os cristais foram fixados, usando Índio metálico, sobre lâminas de vidro. As amostras a serem indentadas em água ou tolueno foram previamente desidratadas a  $100^\circ\text{C}$  por pelo menos 24 h. Após isso, foram mergulhadas no respectivo líquido, onde permaneceram durante todo o processo de indentação.

Para cada cristal, uma série de indentações foi realizada, com o tempo das mesmas variando entre 10 s e  $10^5$  s, embora, para os meios voláteis, tempos de indentação muito



**Figura V.2:** (a) Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura de uma amostra típica, mostrando a orientação empregada para realizar as indentações sobre o plano (001). A indentação localizada sobre uma não homogeneidade foi descartada para avaliação da dureza. (b) Detalhe da indentação identificada em (a) por uma seta[24].

longos não fossem praticáveis. Como os cristais eram muito pequenos, o número de indentações em cada um era limitado. Também por essa razão, e por ser a zircônia um material frágil, no qual haveria uma grande produção de trincas sob cargas muito elevadas,

foi escolhida a carga de 245 mN (25 gf). A carga menor disponível de 147 mN (15 gf) iria gerar indentações demasiado pequenas para se ter medidas precisas das diagonais. Foi tomado cuidado para que todas as indentações fossem realizadas segundo a mesma orientação cristalográfica, o que correspondia a uma das diagonais do indentador paralela à direção  $\langle 010 \rangle$  (figura V.2). Com isso desejava-se evitar problemas de anisotropia, que pudessem induzir a uma dependência orientacional da dureza, como tem sido observado em medidas com monocristais[120, 121]. A orientação foi feita pela observação da forma típica dos cristais, depois da definição da orientação pelo Método de Laue.

Para medida das diagonais, as amostras, depois de recobertas por uma fina película de ouro, foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (figura V.2). Esse procedimento garantiu uma precisão melhor que 0,25 GPa na determinação de  $HV$ , para a faixa de durezas medida. Como pode ser visto da figura V.2, algumas indentações recaíram sobre heterogeneidades da amostra. Esses casos foram desconsiderados, assim como aqueles em que a microscopia revelava que as indentações estavam muito próximas entre si. A norma exige uma distância mínima entre indentações igual a 2,5 vezes o comprimento da diagonal[119].

Os valores médios para a dureza em um tempo de indentação de 10 s foram  $6,4 \pm 1,7$  GPa,  $6,9 \pm 0,8$  GPa e  $5,2 \pm 1,5$  GPa para as amostras indentadas ao ar, em tolueno e em água destilada, respectivamente. Como pode ser visto dos desvios quadráticos médios, os valores de dureza possuem uma grande dispersão entre diferentes cristais. Isso pode estar tanto relacionado a pequenos desvios de orientação entre diferentes amostras, como à diferença do estado de defeitos das mesmas. Para contornar isso, os valores para cada amostra foram normalizados em relação à respectiva dureza para um tempo de indentação de 10 s. Dessa maneira, uma média entre as durezas normalizadas de diferentes cristais, mas correspondentes ao mesmo tempo de indentação, podia ser feita, para ser obtido o comportamento com o tempo de indentação da dureza em diferentes ambientes. Esses são os resultados apresentados nos gráficos de  $H_{rel} (\equiv H(t)/H(10\text{ s}))$  das figuras V.3 (a), (b) e (c), que correspondem respectivamente às amostras indentadas ao ar, em tolueno e em água.

As barras de erro apresentadas na figura V.3 foram calculadas por propagação de erro, assumindo 0,47 GPa como o erro associado a uma medida única de dureza. Esse valor é o desvio padrão apresentado por uma série de seis indentações, realizadas em um mesmo monocristal mantendo as mesmas condições de teste (30 s ao ar). As diferenças nos comprimentos das barras nos gráficos é consequência, basicamente, de um número diferente de resultados experimentais independentes para cada tempo de indentação.

Dos resultados apresentados, pode ser visto claramente que, para os cristais indentados em ambientes úmidos, houve uma diminuição da dureza com o aumento do tempo de aplicação da carga. Por outro lado, amostras indentadas em um ambiente anídrico (tolueno) não mostraram qualquer variação sistemática da dureza com o tempo de indentação. Se uma dependência logarítmica com o tempo for assumida, para comparação com outros resultados de fluência a baixa temperatura considerados na literatura[116], os dados podem ser bem representados pelas curvas pontilhadas apresentadas em cada gráfico da figura V.3. Essas curvas foram obtidas para as amostras indentadas ao ar e em água usando as derivadas logarítmicas ( $\partial H_{rel}/\partial \log t(s)$ ) da tabela V.1. Essas derivadas são calculadas por um ajuste tipo mínimos quadrados ponderado[122] dos pontos experimentais. O peso usado para cada valor médio de  $H_{rel}$  foi o inverso do quadrado do erro associado. Com pode-se ver da tabela V.1, o erro correspondente a  $\partial H_{rel}/\partial \log t(s)$ , para as amostras medidas em tolueno, não permite associar-se qualquer dependência da sua dureza com o tempo de indentação. Por isso, na figura V.3 (b) foi simplesmente tracejada uma linha correspondente a  $H_{rel} = 1$ .

Em resumo, os resultados obtidos indicam a existência de um processo de fluência sob indentação à temperatura ambiente em monocristais de  $ZrO_2$  na fase monoclinica. A ocorrência do mesmo está intimamente relacionada ao ambiente a que as amostras estão submetidas. Cristais mantidos em um ambiente anídrico não mostraram tal comportamento, em contraste com aqueles mantidos nas condições ambiente ou mergulhados em água.

A observação de fluência sob indentação para a fase monoclinica da zircônia não havia sido registrada até o momento. Existe uma referência à existência de tal fenômeno para

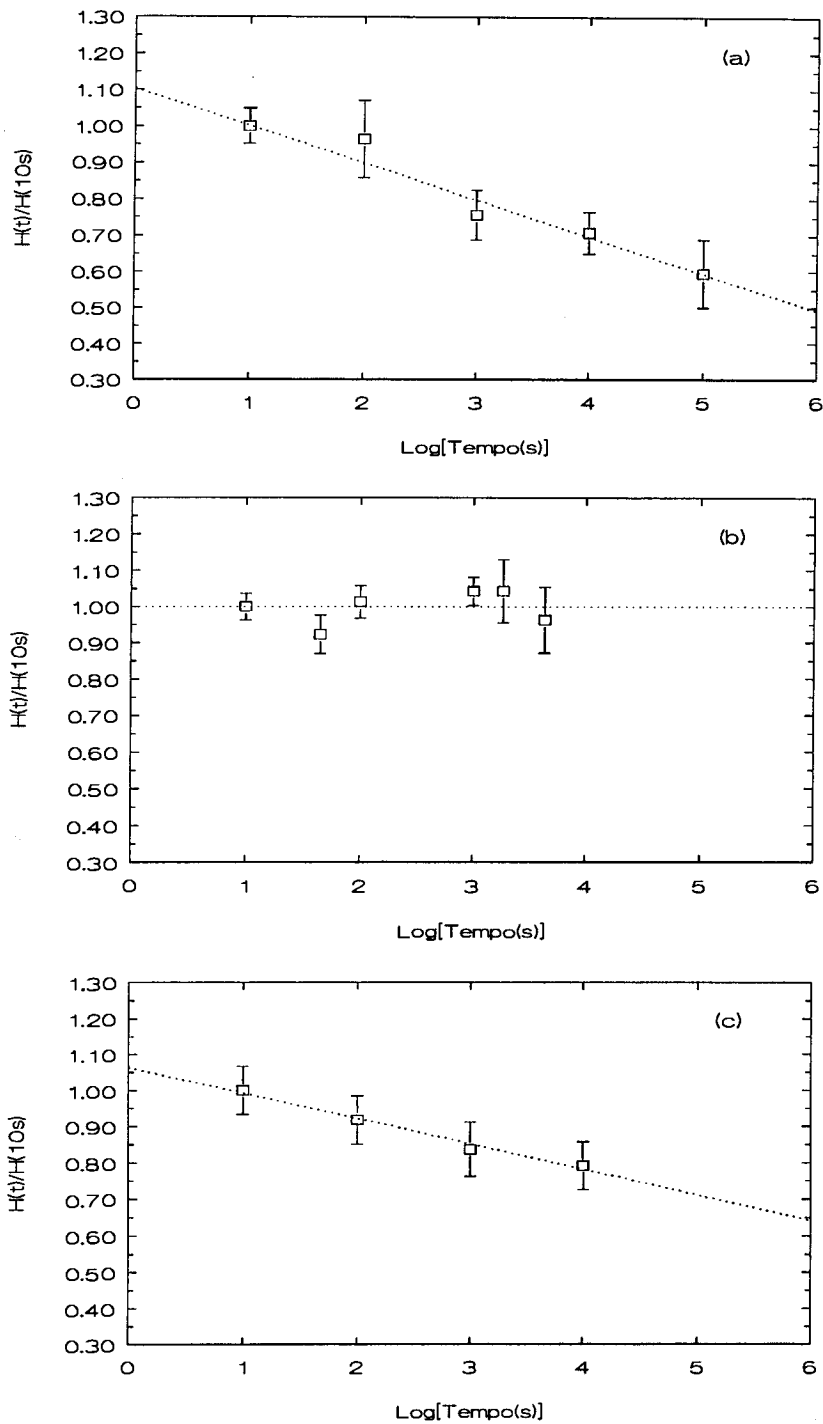


Ambiente	$\partial H_{rel}/\partial \log t(s)$
Ar	$-0,102 \pm 0,008$
Tolueno	$0,019 \pm 0,016$
Água	$-0,070 \pm 0,004$

**Tabela V.1:** Derivadas temporais logarítmicas da dureza normalizada média para diferentes ambientes. Valores obtidos por um ajuste tipo mínimos quadrados ponderado dos resultados experimentais[24].

$ZrO_2$  estabilizado na fase cúbica[123], mas, em função da alta carga que foi usada (2,94 N = 300 gf) e, portanto, da produção de indentações profundas, não foi correlacionado com o ambiente. Por outro lado, o efeito do ambiente sobre a dureza da fase monoclinica da zircônia foi objeto de um trabalho ainda não publicado de First & Heuer[121], onde os autores não procuraram determinar o efeito do tempo de indentação. No entanto, foi comprovado que a presença de água aumenta a região de deformação ao redor das indentações, induzindo a propagação de trincas, um fenômeno conhecido como "stress corrosion".

A existência de "stress corrosion" e a observação de fluência sob indentação para a fase monoclinica da zircônia são um forte indicativo de que, nesse material, tensões mecânicas acumuladas podem ser aliviadas, a baixas temperaturas homólogas, se o mesmo estiver em um ambiente úmido. Esse resultado é discutido, dentro do contexto da estabilidade de fases em  $ZrO_2$ , no Capítulo VI deste trabalho.



**Figura V.3:** Valores médios das durezas Vickers, normalizadas aos respectivos valores para tempos de indentação de 10 s, para as amostras indentadas ao ar (a), em tolueno (b) e em água (c)[24].

## Capítulo VI

# ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo, os resultados apresentados nos capítulos anteriores são discutidos à luz dos conceitos desenvolvidos no Capítulo II e são propostas possíveis interpretações dos fenômenos observados. Inicialmente, usando o Modelo Estatístico de Nucleação Heterogênea, adaptado para transformações induzidas por pressão, é descrito, adequadamente, o comportamento com a pressão da fração transformada para a fase orto-I das amostras sob a forma de pó. A seguir, o efeito dos tratamentos térmicos em diferentes ambientes sobre o pó de zircônia é interpretado em termos de prováveis alterações que seriam induzidas no estado de defeitos. Finalmente, é sugerida uma possível visão integrada dos vários processos de relaxação em  $ZrO_2$ , incluindo a observação de fluência sob indentação, que são fortemente influenciados pelo ambiente.

### VI.1 Dependência da Fração Transformada com a Pressão Aplicada

Na seção II.4.3, o Modelo Estatístico de Nucleação Heterogênea foi aplicado para o caso específico de transformações martensíticas induzidas por pressão. Isso levou a uma expressão (eq. II.47) para a dependência da fração transformada ( $f$ ) com a pressão aplicada:

$$\begin{aligned}\ln[-\ln(1-f)] &= \ln(\rho^*W) + \left\{ 1 - \frac{\Pi(P^*) - [\Pi(P_o) - g'_R]}{\Pi(P) - [\Pi(P_o) - g'_R]} \right\} \ln\left(\frac{\rho^o}{\rho^*}\right) \\ &= K_1 + K_2 \frac{1}{\Pi(P) - [\Pi(P_o) - g'_R]}\end{aligned}$$

onde  $\Pi(P)$  é uma função da pressão em termos de parâmetros característicos das fases à pressão ambiente ( $V_o$ ,  $B_o$  e  $B'_o$ ), como obtidos pelo ajuste de uma Equação de Murnaghan a suas curvas de compressibilidade (ver eq. II.43).

Os parâmetros  $P_o$  e  $g'_R$  na eq. II.47 são característicos de uma dada transição de fase, sendo definidos na seção II.3. Eles correspondem, respectivamente, à pressão de equilíbrio termodinâmico entre as duas fases e a um termo restritivo ao processo de nucleação, que inclui a energia de deformação (não compensada pelo defeito nucleador) e a resistência atérmica à propagação da interface. Os valores desses parâmetros, para a transição mono/orto-I em  $ZrO_2$ , podem ser estimados dos resultados de Block et al.[35] sobre o efeito de transições múltiplas na pressão de transformação de monocristais. Seus resultados, que são reproduzidos na figura II.6 (seção II.2.2), mostram uma diminuição da histerese entre as pressões de transição direta (mono  $\rightarrow$  orto-I) e reversa (orto-I  $\rightarrow$  mono) em amostras várias vezes cicladas. Isso é interpretado como uma consequência da geração de defeitos nucleadores, mais potentes que os inicialmente presentes, pelas grandes deformações associadas às transições de fase. Dessa forma, a linha de equilíbrio entre as fases monoclinica e ortorrômbica-I deve estar entre as duas linhas tracejadas da fig. II.6, as quais correspondem ao ajuste de uma reta às pressões de transição direta e reversa de amostras cicladas em pressão a diferentes temperaturas. Em função disso, será assumido, como uma boa estimativa da pressão de equilíbrio à temperatura ambiente, o valor  $P_o = 3,01$  GPa, obtido da média aritmética entre os valores da pressão de transição direta (3,28 GPa) e reversa (2,74 GPa) de amostras cicladas a  $25^\circ C$ .

O valor de  $g'_R$  pode ser estimado, se for lembrado o conceito de pressão de transição para um defeito infinitamente potente ( $P_{verd}^*$ ), que corresponderia ao "start" martensítico verdadeiro (ver figs. II.13 e II.17). Nessa situação, o  $\Delta g_{quim}$  necessário à transição seria

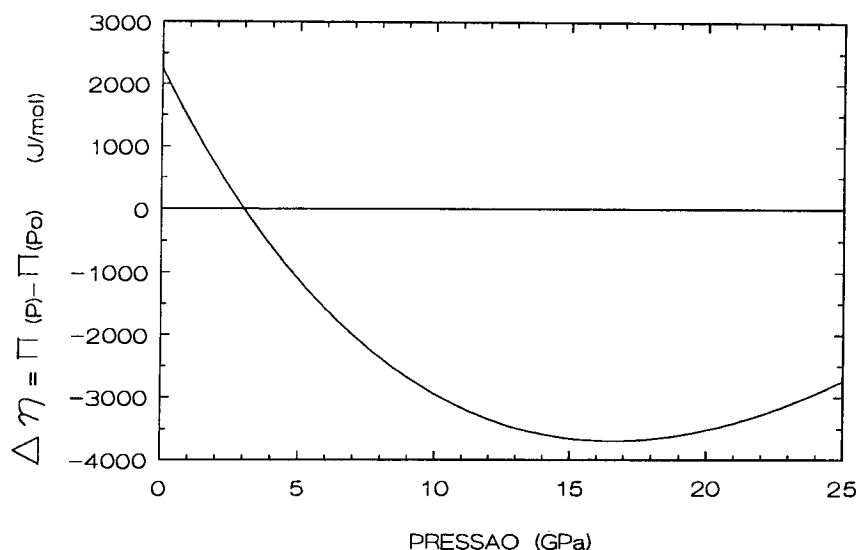
apenas o suficiente para compensar  $g_R$ , de maneira a atender a condição de nucleação:  
 $\Delta g_{net} = \Delta g_{quim} + g_R < 0$ .

A situação de defeitos infinitamente potentes é simulada nos resultados de Block et al. pelos valores obtidos para cristais fortemente ciclados. Dessa forma,  $P_{verd}^*$ , para a transição mono  $\rightarrow$  orto-I à temperatura ambiente, pode ser assumido corresponder a 3,28 GPa. Nesse caso,  $g'_R$  ( $= \frac{V_t}{N_t} g_R = -\frac{V_t}{N_t} \Delta g_{quim}(P_{true}^*)$ ) pode ser calculado da equação II.42, que expressa a dependência com a pressão da variação de energia livre química, associada à transição de fase, em termos de  $V_o$ ,  $B_o$  e  $B'_o$  das duas fases envolvidas. Isso resulta em um valor de  $g'_R = 168$  J/mol, que, mais precisamente, deve ser tomado como um limite superior de  $g'_R$ , pois, eventualmente, poderiam existir defeitos mais potentes que os gerados nas amostras do trabalho considerado.

O procedimento de obtenção da equação II.47 centrou-se basicamente na expressão, em termos da pressão aplicada, da variação da energia livre química ( $\Delta g_{quim} = \frac{N_t}{V_t} \Delta \eta$ ) associada à transição de fase. Como enfatizado na seção II.4.3, isso é particularmente importante para o caso de fases com compressibilidades significativamente diferentes. Nessa situação,  $\Delta g_{quim}$  e, portanto, a taxa de habilitação de defeitos como centros nucleadores será fortemente dependente da pressão aplicada.

Os valores do módulo volumétrico ( $B_{o_{mono}} = 112$  GPa e  $B_{o_{orto-I}} = 202$  GPa), obtidos das curvas de compressibilidade, comprovam que esse realmente é o caso para a transição mono/orto-I em  $ZrO_2$ , o que reforça a importância da abordagem realizada no Capítulo II. Isso pode ser visto mais concretamente a partir da figura VI.1, onde é mostrada a dependência com a pressão de  $\Delta \eta = \frac{V_t}{N_t} \Delta g_{quim}$ , calculada a partir da eq. II.42.

É importante observar da fig. VI.1 que  $\Delta g_{quim}$ , além de variar significativamente com a pressão, não torna-se indefinidamente mais negativo com o aumento da mesma. Isso é decorrência da compressibilidade muito maior da fase monoclinica, o que faz com que seu volume, como previsto pela Equação de Murnaghan, torne-se menor que o da fase orto-I para pressões maiores que  $\sim 16,5$  GPa. A partir desse valor,  $\Delta g_{quim}$  diminui em módulo, o que faz (como descrito na seção II.4.3) com que defeitos, que não tenham conseguido nuclear

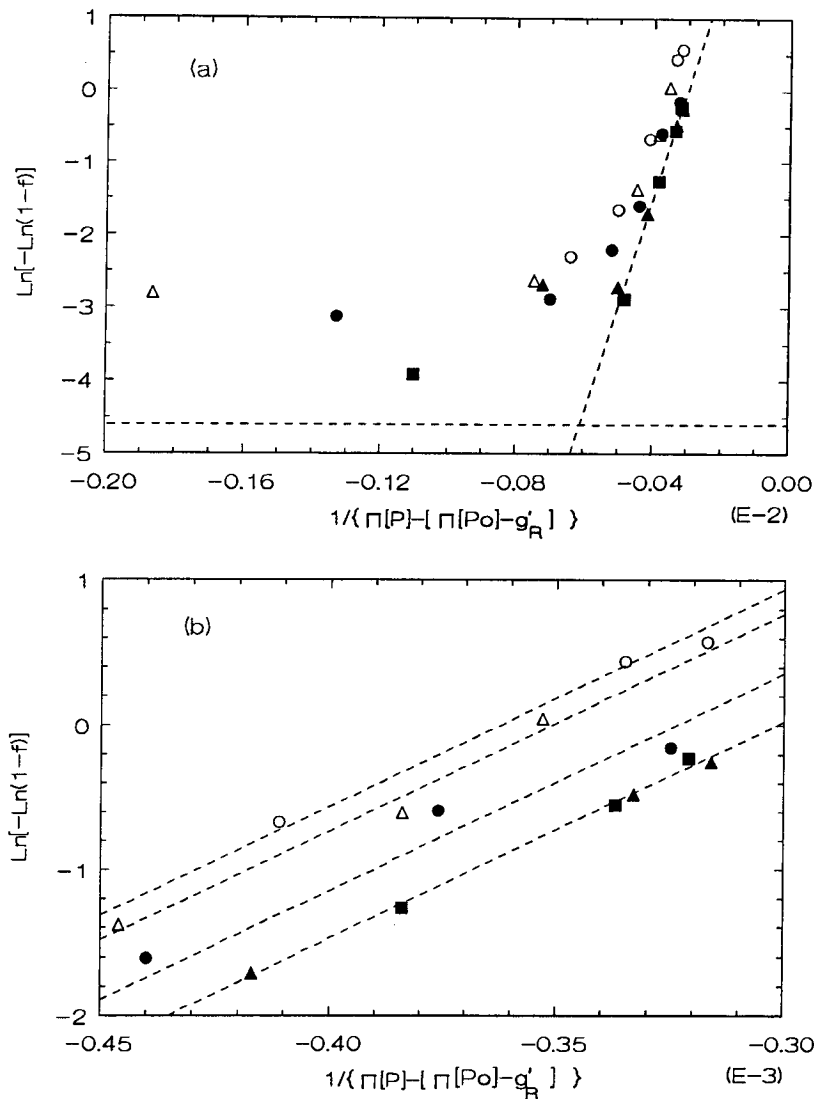


**Figura VI.1:** Variação da energia livre química ( $\Delta\eta = \frac{V_t}{N_t} \Delta g_{quim}$ ) associada à transição mono/orto-I em função da pressão aplicada.

a nova fase até então, não o façam mais. Isso é mais uma demonstração da importância de levar em conta a variação de  $\Delta g_{quim}$  na descrição da nucleação martensítica em  $ZrO_2$ .

Usando os valores de  $P_o$  e  $g'_R$  a pouco referidos, os resultados, obtidos para a fração transformada das várias amostras, podem ser representados, de acordo com a equação II.47, em um gráfico de  $\ln[-\ln(1-f)] \times \{\Pi(P) - [\Pi(P_o) - g'_R]\}^{-1}$ . Isso é feito na figura VI.2(a), para o conjunto completo dos dados e na figura VI.2(b), para os resultados obtidos em pressões maiores que 8 GPa.

Como pode ser visto da figura para pressões mais elevadas, o comportamento dos dados, para cada uma das amostras, pode ser bem descrito por retas com o mesmo coeficiente angular, que corresponde a  $K_2 = 15007$  J/mol. Esse valor e  $K_1 = 4,53$  são obtidos do ajuste por mínimos quadrados da eq.II.47 ao conjunto de pontos correspondentes a W300 e W500 na fig. VI.2(b). Nessa faixa de pressão, os comportamentos dessas duas amostras não podem ser diferenciados entre si. Os correspondentes valores de  $K_1$ , obtidos para a amostra virgem, V300 e W120 foram, respectivamente: 5,44, 5,27 e 4,86. A obtenção de diferentes valores de  $K_1$  mostra a ação dos tratamentos na diminuição do número total de



**Figura VI.2:** Resultados da fração transformada ( $f$ ), para a amostra virgem (o), V300 ( $\Delta$ ), W120 ( $\bullet$ ), W300 ( $\blacktriangle$ ) e W500 ( $\blacksquare$ ), expressos de acordo com a equação II.47. (a) Resultados gerais e (b) resultados para pressões maiores que 8 GPa. As retas em (b) são o resultado do ajuste da equação II.47, conforme o texto. As linhas em (a) indicam os valores empregados na seção VI.2 para calcular a razão  $\rho^*/\rho^0$  [22].

defeitos.

A boa descrição dos resultados pela família de retas paralelas na figura VI.2(b) indica que a distribuição de potência dos defeitos (eq.II.27), como proposta por Chen et al.[66],

mantém sua validade no presente caso, desde que a variação da energia livre na transformação de fase seja adequadamente descrita, levando em conta a dependência com a pressão da variação de volume associada à transição. O fato do comportamento de todas as amostras poder ser descrito usando o mesmo valor de  $K_2$  indica que a forma da distribuição de defeitos, que são centros nucleadores ativos em altas pressões, não é alterada pelos tratamentos realizados.

A adequação do modelo proposto e dos parâmetros calculados pode ser estimada das curvas superpostas aos resultados experimentais nas figuras IV.5 e IV.6. Essas curvas são obtidas diretamente da equação II.47, usando os respectivos valores de  $K_1$  e  $K_2$ , para cada uma das amostras. Como pode ser visto dessas figuras, quanto maior a temperatura do tratamento em água, maior é a faixa de pressão em que a descrição pelo modelo é apropriada. Enquanto para a amostra virgem a curva analítica é uma descrição adequada apenas para frações transformadas maiores que 20 at.%, para W500 ela se presta para toda a faixa de transformação observada. Essa diferença, como discutido na próxima seção, está provavelmente relacionada com o fato de ter sido assumido implicitamente, até agora, a existência de defeitos nucleadores de um único tipo.

## VI.2 Efeitos dos Tratamentos Térmicos

Como analisado na seção IV.4, os resultados de microscopia eletrônica de transmissão mostram que as alterações no comportamento sob pressão, das amostras tratadas em água, não são correlacionados com mudanças do tamanho médio das partículas. Uma diminuição desse tamanho justificaria um processo de nucleação mais difícil, pois reduziria a probabilidade de encontrar defeitos nucleadores em uma partícula, simplesmente por seu volume ser menor. No entanto, o pó tratado em água a  $300^\circ C$  não apresentou uma variação significativa de seu tamanho médio de partícula, em relação à amostra virgem e à amostra tratada em vácuo. Na verdade, o valor numérico obtido para W300 foi ainda um pouco maior que o das outras amostras. As únicas mudanças no pó tratado em água, sugeridas pelas micrografias, são um possível arredondamento das partículas e uma homogeneização



do tamanho das mesmas.

Se fosse tentado explicar o comportamento da fração transformada em termos de uma provável homogeneização das partículas, seria esperado um aumento da pressão mínima de transição, como observado, em função da eliminação das partículas maiores. No entanto, também seria esperado um aumento da fração transformada total e uma variação mais abrupta com a pressão da fração transformada, pois haveria uma contribuição maior das partículas com tamanho intermediário. Isso, além de não ser observado, é contraditório com a descrição do comportamento de todas as amostras usando o mesmo valor do parâmetro  $K_2$  (ver fig. VI.2(b)). Logo, eventuais alterações na distribuição do tamanho das partículas, que possam ter sido induzidas pelos tratamentos, não parecem ter um efeito significativo sobre a fração transformada com a pressão.

Em função disso, e do discutido na seção anterior, pode-se concluir que o efeito dos tratamentos térmicos foi, essencialmente, mudar a distribuição de potência dos defeitos que atuam como centros nucleadores a pressões mais baixas. Como nesse caso as transições ocorreriam com uma força motriz menor, esses são justamente os defeitos mais potentes originalmente presentes na amostra virgem. O fato do comportamento de todas as amostras, em pressões mais elevadas, poder ser descrito usando o mesmo  $K_2$ , significa (ver eq. II.48) que a forma da distribuição de defeitos nucleadores e, portanto, a probabilidade de encontrar o defeito elementar, é a mesma. Logo, a natureza dos defeitos, que são qualificados como centros nucleadores em pressões elevadas, não parece ser alterada pelos tratamentos.

O efeito dos tratamentos pode ser explicado, se for levada em conta, explicitamente, a possibilidade de ocorrência de nucleação volumétrica e/ou superficial. A existência dessas possibilidades já foi referida durante a obtenção da distribuição de potência dos defeitos (seção II.3.3), quando foi considerada a probabilidade de encontrar um defeito nucleador adequado em uma partícula com um volume genérico  $W$ . Esse volume genérico pode ser escrito em termos do diâmetro médio das partículas ( $\phi$ ) como:

$$W = k\phi^n \quad (\text{VI.1})$$

onde  $k$  é um fator geométrico e  $n$  assume o valor 2 ou 3, conforme a nucleação for na

superfície ou no volume da partícula. A situação mais geral seria uma combinação dessas duas possibilidades, o que faz com que devessem ser consideradas tanto a distribuição de defeitos nucleadores superficiais, como volumétricos. O valor do "start" martensítico para cada um dos tipos de nucleação pode ser diferente, em função dos defeitos mais potentes presentes em cada caso, o que definiria um  $P_s^*$  e um  $P_v^*$ .

Admitindo a existência de nucleação superficial e volumétrica, a equação II.47 seria reescrita da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \ln[-\ln(1-f)] = & \ln \left\{ \left[ e^{K_2^s - K_2^v} \right]^{\frac{1}{\Pi(P) - [\Pi(P_o) - g'_R]}} + \frac{k_v \rho_v^o}{k_s \rho_s^o} \phi \right\} \\ & + \ln \left\{ e^{\frac{K_2^v}{\Pi(P) - [\Pi(P_o) - g'_R]}} k_s \rho_s^o \phi^2 \right\} \end{aligned} \quad (\text{VI.2})$$

onde os índices  $s$  ou  $v$  indicam, respectivamente, os parâmetros correspondentes à distribuição de defeitos superficiais ou volumétricos.

Neste caso, podem ser identificadas duas situações limites:

- a) se  $\left[ e^{K_2^s - K_2^v} \right]^{\frac{1}{\Pi(P) - [\Pi(P_o) - g'_R]}} \ll \frac{k_v \rho_v^o}{k_s \rho_s^o} \phi$ , então a equação VI.2 reduz-se àquela obtida para uma nucleação puramente volumétrica (comparar com a eq. II.47)

$$\ln[-\ln(1-f)] = \ln(\rho_v^o k_v \phi^3) + K_2^v \frac{1}{\Pi(P) - [\Pi(P_o) - g'_R]} \quad (\text{VI.3})$$

- b) se  $\left[ e^{K_2^s - K_2^v} \right]^{\frac{1}{\Pi(P) - [\Pi(P_o) - g'_R]}} \gg \frac{k_v \rho_v^o}{k_s \rho_s^o} \phi$ , então recai-se em uma nucleação puramente superficial

$$\ln[-\ln(1-f)] = \ln(\rho_s^o k_s \phi^2) + K_2^s \frac{1}{\Pi(P) - [\Pi(P_o) - g'_R]} \quad (\text{VI.4})$$

As condições que levam a essas situações limites podem ser postas em uma forma mais conveniente, se for lembrado que  $K_2 = \frac{V_t}{N_t} C \gamma \varphi$  (eq. II.48), que  $\Delta g_{net} = \Delta g_{quim} + g_R = \frac{N_t}{V_t} [\Pi(P) - \Pi(P_o)] + g_R = \frac{N_t}{V_t} \{ \Pi(P) - [\Pi(P_o) - g'_R] \}$  (eq. II.44), e que a potência mínima para que um defeito atue como centro nucleador pode ser expressa como  $p = -C \gamma / \Delta g_{net}$  (eq. II.22). Dessa forma, pode-se reescrever, para o caso de nucleação na superfície e no

volume, que:

$$\begin{aligned} \left[ e^{K_2^s - K_2^v} \right]^{\frac{1}{\bar{n}(P) - [\bar{n}(P_o) - g'_R]}} &= e^{\frac{C_s \gamma \varphi_s - C_v \gamma \varphi_v}{\Delta g_{net}}} \\ &= e^{-\varphi_s p_s} e^{\varphi_v p_v} \end{aligned} \quad (\text{VI.5})$$

Ou seja, usando-se a distribuição de potência  $\rho = \rho^o e^{-\varphi p}$  (eq. II.21):

$$\left[ e^{K_2^s - K_2^v} \right]^{\frac{1}{\bar{n}(P) - [\bar{n}(P_o) - g'_R]}} = \left( \frac{\rho_s}{\rho_s^o} \right) \left( \frac{\rho_v}{\rho_v^o} \right)^{-1} \quad (\text{VI.6})$$

Assim, as condições para nucleação puramente volumétrica, ou puramente superficial, tornam-se, respectivamente,  $(\rho_s/\rho_v) \ll (k_v/k_s)\phi$ , ou  $(\rho_s/\rho_v) \gg (k_v/k_s)\phi$ . Essas expressões simplesmente significam que, se o número de defeitos nucleadores de um dos tipos for muito maior que o do outro, o processo de nucleação será essencialmente através dos defeitos predominantes.

Essa situação pode ser expressa em termos do número total de sítios na superfície  $S_s$  e no volume  $S_v$ , usando-se que  $\rho(p) = N^o P(p, \infty)$  (eq. II.20), onde  $N^o$  é o número de sítios por unidade de volume ou área e  $P(p, \infty)$  é a probabilidade de encontrar-se um defeito com potência maior ou igual a  $p$ . Nesse caso, tem-se:

$$\begin{aligned} \frac{\rho_s(p)}{\rho_v(p)} &= \frac{N_s^o P_s(p, \infty)}{N_v^o P_v(p, \infty)} \\ &= \frac{\frac{S_s}{k_s \phi^2}}{\frac{S_v}{k_v \phi^3}} \times \frac{P_s(p, \infty)}{P_v(p, \infty)} \\ &= \frac{S_s P_s(p, \infty) k_v}{S_v P_v(p, \infty) k_s} \phi \end{aligned} \quad (\text{VI.7})$$

A partir da equação VI.7, as condições de nucleação puramente superficial ou volumétrica podem ser reescritas como:

a) nucleação puramente volumétrica:

$$\frac{S_s P_s(p, \infty)}{S_v P_v(p, \infty)} \ll 1 \quad (\text{VI.8})$$

b) nucleação puramente superficial:

$$\frac{S_s P_s(p, \infty)}{S_v P_v(p, \infty)} \gg 1 \quad (\text{VI.9})$$

Como para partículas pequenas  $S_s$ , torna-se cada vez mais significativo em relação a  $S_v$ , a tendência para partículas nanométricas é recair-se em uma nucleação superficial, se  $P_s(p, \infty)$  não for menor que  $P_v(p, \infty)$ . Essa situação deve ser particularmente favorecida, quando a força motriz para a transição de fase for pequena. Nesse caso, são necessários defeitos de alta potência ( $p \rightarrow \infty$ ), que são pouco prováveis de serem encontrados tanto na superfície como no volume. Para forças motrizes maiores, quando defeitos cada vez menos potentes são sucessivamente habilitados como centros nucleadores, o mecanismo de transição irá depender da distribuição de cada tipo de defeito em particular. Ou seja, serão importantes o número total de defeitos e a forma da distribuição de potência em cada caso. Nessa situação, sempre a ação combinada do tamanho das partículas e do seu estado de defeitos deve ser levada em conta, para explicar variações da fração transformada. Quando são aplicadas forças motrizes muito elevadas, mesmo defeitos com baixa potência podem tornar-se centro nucleadores. Então, o tipo de nucleação dominante será, fundamentalmente, determinado pela razão  $\rho_s^o/\rho_v^o$ , entre as densidades totais de todos os defeitos existentes de todas as potências

No caso dos resultados obtidos no presente trabalho, foi observado que, para pós nanométricos tratados em água, com o aumento da temperatura de tratamento, os dados de fração transformada tenderam, cada vez mais, a recair sobre uma reta na figura VI.2, correspondente a um valor típico de  $K_2$ <sup>1</sup>. Isso pode ser interpretado como o efeito da eliminação dos defeitos que eram dominantes a baixas forças motrizes (pressões logo acima do "start" martensítico). Os defeitos que permaneceram são aqueles que na amostra virgem apenas tornaram-se dominantes em altas forças motrizes para a transformação (pressões mais elevadas). Por outro lado, o único grande defeito revelado pela microscopia eletrônica de transmissão de todas as amostras foi a própria superfície das partículas. As partículas apresentam-se homogêneas, com a aparência de monocristais livres de deslocamentos. Como já referido, medidas de tamanho de cristalito, por alargamento de picos de difração, confirmam a natureza monocristalina do pó. Além disso, em partículas desse tamanho seria

---

<sup>1</sup>Para temperaturas maiores que 300°C foi observada uma saturação do processo.

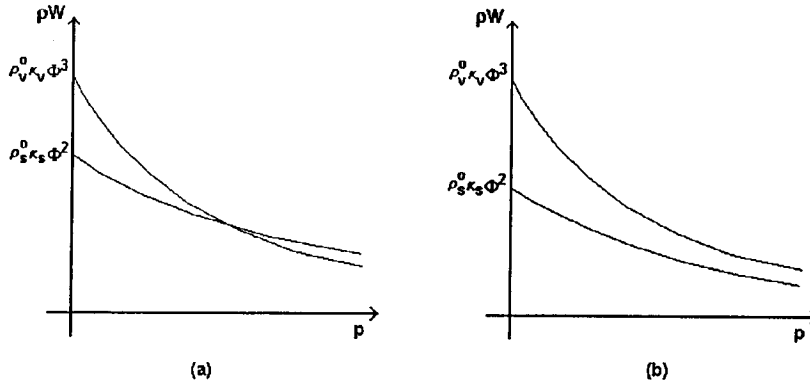
pouco provável a manutenção de uma configuração de equilíbrio para deslocamentos[52, 66]. Portanto, provavelmente, os únicos defeitos presentes no volume das partículas são defeitos tipo pontuais.

Em função disso, é razoável supor-se que a probabilidade de encontrar defeitos de alta potência seja maior na superfície que no volume, o que reforça a tendência de recair-se em uma nucleação puramente superficial em baixas forças motrizes. Isso indicaria que os tratamentos fundamentalmente alteraram apenas o estado de defeitos na superfície, o que não é surpreendente em função das baixas temperaturas empregadas. No entanto, isso induziu mudanças significativas nas condições de estabilidade da fase monoclinica.

A explicação acima responde, também, porque a fração transformada foi adequadamente descrita pelo modelo, em toda a faixa de pressão observada, apenas para W500. Essa deve ser a única amostra que, por ter sido tratada a uma temperatura mais elevada, satisfaz a hipótese de centros nucleadores de um único tipo, para qualquer pressão aplicada. Nas demais, existem defeitos superficiais potentes, que tendem a controlar o processo de nucleação para pressões logo acima do "start" martensítico. A contribuição dos mesmos diminui paulatinamente com o aumento da temperatura do tratamento em água, podendo ser desconsiderada para  $T = 500^{\circ}C$ .

Isso significa que na amostra virgem a relação entre o número total de defeitos superficiais e volumétricos, em função das respectivas potências de nucleação, deve ser similar àquela esquematizada na figura VI.3(a). O efeito dos tratamentos seria alterar a mesma para uma situação próxima à representada na figura VI.3(b).

Assumindo que a nucleação para W500 é devida unicamente a defeitos volumétricos, pode ser obtido o valor da pressão de "start" da transformação martensítica mono/orto-I, quando nucleada no volume ( $P_v^*$ ). Para tanto será assumido 1 at.% como o valor transformado mínimo detectável, o que corresponde a  $\ln(-\ln(1 - f)) = -4,6$ . Este é um valor adequado à precisão do procedimento usado para obter a fração transformada (seção III.2.2), e é o mesmo valor considerado por Chen et al.[66] na sua análise das transformações martensíticas usando uma estatística de nucleação volumétrica. Nesse caso,



**Figura VI.3:** Representação esquemática da possível relação entre o número total de defeitos nucleadores superficiais e volumétricos, em função das respectivas potências de nucleação, na amostra virgem (a) e após tratamento térmico em água (b).

usando a equação II.47,  $P_v^*$  será obtido a partir de:

$$K_1^v + K_2^v \frac{1}{\Pi(P_v^*) - [\Pi(P_o) - g'_R]} = -4,6 \quad (\text{VI.10})$$

o que é representado pelas linhas tracejadas na figura VI.2(a).

Substituindo os respectivos parâmetros para W500, isso resulta em  $\frac{1}{\Pi(P_v^*) - [\Pi(P_o) - g'_R]} = -6,08 \times 10^{-4} (\text{J/mol})^{-1}$ , o que corresponde a  $P_v^* = 6,5$  GPa. Com esse valor e usando que, por definição,  $K_2 = \{\Pi(P_v^*) - [\Pi(P_o) - g'_R]\} \ln\left(\frac{\rho_v^*}{\rho_v^0}\right)$ , chega-se a que  $\left(\frac{\rho_v^*}{\rho_v^0}\right) = 1,08 \times 10^{-4}$ . Este resultado está em excelente acordo com o valor de  $10^{-4}$ , obtido por Chen et al.[66], no caso das transformações fcc/bcc em ligas Fe-30Ni e tetragonal/monoclínica em  $ZrO_2$ , para partículas em um regime intrínscico de nucleação volumétrica. O valor de  $10^{-4}$  foi caracterizado por esses autores como sendo "universal", no sentido que deve ser aproximadamente constante para transformações martensíticas, que necessitem defeitos nucleadores com potências similares para o seu "start" (ver eq. II.23).

Chen et al.[66], depois de uma análise entre a dependência com o tamanho de partícula de regimes de nucleação intrínscico e extrínscico, também mostraram que esses dois regimes não seguem a mesma estatística. Foi concluído que o efeito do tamanho das partículas

sobre a estabilidade das mesmas, bem como a existência da distribuição de potência com o comportamento universal referido acima, são as características básicas de um regime de nucleação intrínscica.

Logo, o valor de  $\left(\frac{\rho_v^*}{\rho_v^0}\right)$  obtido reforça o uso do Modelo Estatístico de Nucleação Heterogênea no presente trabalho, pois, obviamente, este modelo só será válido para um regime de nucleação intrínscica. O fato desse modelo ser adequado vem ao encontro da observação experimental que pós submetidos a diferentes tratamentos, mas processados em pressão nas mesmas condições, mostram diferentes comportamentos. Isso indica que o processo que induziu a transição de fase não é o fator que controla a fração de material transformado, que será característica das condições intrínscicas de cada amostra.

A caracterização de um regime de nucleação intrínscico em partículas nanométricas permite, também, algumas considerações mais fundamentais sobre o mecanismo de nucleação em  $ZrO_2$ . Em experimentos sobre a estabilidade de partículas submicrométricas na fase tetragonal, frente à transformação para a fase monoclinica, foi observado que partículas menores que  $0,1 \mu m$  não apresentavam efeito de tamanho de partícula[66]. Ou seja, enquanto para partículas maiores que esse tamanho, quanto maior fosse o diâmetro, mais fácil era a indução da transição, para partículas menores que  $0,1 \mu m$  a transformação não era induzida espontaneamente, ou seja, pela simples diminuição da temperatura. Para que a mesma ocorresse, devia ser provocado um processo extrínscico de nucleação. Como consequência, apenas o comportamento das partículas maiores seria adequado a uma modelagem pelo Modelo Estatístico. Essa situação foi explicada, à luz do modelo clássico de nucleação heterogênea, pela inexistência de deslocações nas partículas menores, o que seria razoável, em função das mesmas serem monocristais muito pequenos, onde é muito difícil manter uma configuração de equilíbrio para deslocações[52, 66].

Os resultados obtidos no presente trabalho, para partículas com um diâmetro médio de  $\sim 23 \text{ nm}$ , não são compatíveis com esse tipo de explicação. Isso indica que outros defeitos, que não deslocações, devem atuar como sítios importantes para o processo de nucleação na transformação mono/orto-I em  $ZrO_2$ . Também aqui, como no efeito de relaxação da pressão

de transição em monocristais, o modelo de nucleação clássica não parece ser adequado para descrever o mecanismo de nucleação martensítica em  $ZrO_2$ .

### VI.3 Efeito do Ambiente em Processos de Relaxação a Baixas Temperaturas em $ZrO_2$

O ambiente em que foram realizados os tratamentos térmicos desempenhou um papel decisivo na alteração da estabilidade de fases do pó de  $ZrO_2$ . Isso pode ser visto claramente na figura IV.6, pela comparação das curvas de fração transformada dos pós tratados a  $300^\circ C$  em água e no vácuo. O tratamento só foi efetivo em alterar as condições de estabilidade das fases, se feito em água, não tendo efeito significativo, se feito em vácuo. De alguma maneira, a água atua no sentido de eliminar defeitos nucleadores potentes. No entanto, a única alteração das amostras, detectada por microscopia eletrônica, foi um possível arredondamento das partículas tratadas em água.

A ocorrência de um processo de arredondamento das partículas de um pó nanométrico de  $ZrO_2$ , tratado a temperaturas até  $1500^\circ C$ , foi observada previamente por Murase & Kato[124]. Esses autores mostraram que o arredondamento, principalmente a temperaturas mais baixas ( $\sim 500^\circ C$ ), quando parece ser associado à transporte de massa via difusão superficial, é grandemente acelerado pela presença de água.

Um efeito de suavização do contorno das partículas, via difusão superficial, estaria provavelmente associado a processos de transferência de massa, cuja força motriz é a diferença de potencial químico entre átomos localizados em regiões da superfície com diferentes curvaturas[125]. Átomos em superfícies convexas apresentam potencial químico mais elevado que aqueles em superfícies côncavas, ou, em outras palavras, existe um gradiente de concentração entre essas regiões. Como consequência, pode haver um fluxo de adátomos<sup>2</sup> para as regiões côncavas, no sentido de aumentar o raio de curvatura da superfície e, portanto, suavizá-la. Esse é o mesmo mecanismo responsável pela coalescência de grãos nos

---

<sup>2</sup>Adátomos são átomos individuais conectados à superfície[125].



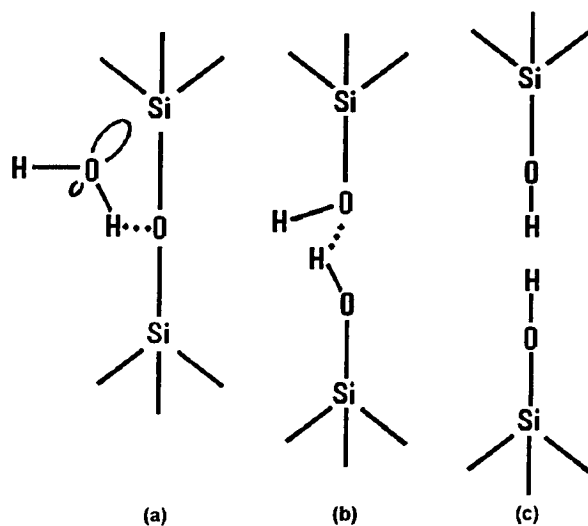
estágios iniciais de sinterização[125].

Um outro mecanismo, que poderia levar a uma mudança da morfologia das partículas, em função da presença de uma fase líquida, é aquele que ocorre em processos de aumento do tamanho médio de partículas conhecidos como "Ostwald Ripening"[126]. Nessas situações, a área da interface sólido/líquido é diminuída pela transferência de massa de regiões de alta curvatura para regiões de baixa curvatura, como no caso anterior. No entanto, o processo difusivo envolve, agora, a dissolução das partículas menores, que terão sua massa transferida para as maiores. Esse mecanismo deve ter sido preterido por Murase & Kato[124], em favor da difusão superficial auxiliada pela presença de água, provavelmente, porque o processo de arredondamento observado ocorria mesmo em atmosferas secas, se fossem usadas temperaturas maiores.

Em ambos os casos citados acima, seria esperado um aumento do tamanho médio das partículas. A não observação disso para o pó estudado deve ser consequência das baixas temperaturas usadas. Os resultados de Murase & Kato[124] mostram que tratamentos a temperaturas mais elevadas provocam um crescimento significativo do tamanho de partículas em zircônia monoclinica, sendo esse crescimento acelerado pela presença de água.

Uma possível justificativa para um aumento da difusividade superficial pela água seria a indução de um aumento no número de adátomos, gerados em regiões sob tensão mecânica. Esses átomos são produzidos em bordas microscópicas da superfície que, em regiões macroscopicamente convexas, estarão sob um estado de tensões tracionante. Nesse caso, as ligações químicas estarão em uma situação similar àquela de regiões em pontas de trincas. Em óxidos submetidos a ambientes úmidos, a ação das moléculas de água, nas regiões altamente tensionadas dessas pontas, pode provocar a quebra de ligações cátion/oxigênio. Essa quebra parece ser a causadora principal de um fenômeno conhecido como "stress corrosion", em que a presença de água induz um crescimento lento de trincas no material.

A susceptibilidade da molécula de  $ZrO_2$  a essa quebra é um mecanismo que tem sido proposto na literatura por diferentes autores, para explicar a indução, pela ação da água,



**Figura VI.4:** Mecanismo de ruptura da ligação Si-O-Si em pontas de trincas por reação dissociativa com  $H_2O$ . (a) Adsorção de uma molécula de água, (b) clivagem da ligação por uma reação dissociativa, (c) conversão da ligação em grupos silanol na superfície[127].

da transformação tetragonal/monoclínica em partículas retidas metaestavelmente na fase tetragonal[19, 20]. Essa idéia é uma adaptação da proposta de Michalske & Freiman[127] para o processo de "stress corrosion" em sílica, como sendo o resultado da ruptura de ligações Si-O-Si nas regiões altamente tensionadas das pontas de trincas. Em função da deformação a que estariam submetidas nessas regiões, as ligações Si-O adsorveriam mais facilmente moléculas de  $H_2O$  e seriam mais susceptíveis a reações com a mesma, o que levaria a uma ruptura da ligação<sup>3</sup>. Este processo é representado esquematicamente na figura VI.4.

Yoshimura et al.[20] propuseram que em  $ZrO_2$  tetragonal a ruptura das ligações Zr-O, com formação de Zr-OH na superfície, produziria regiões tensionadas, que atuariam como

<sup>3</sup>Essa visualização foi construída a partir do comportamento conhecido de defeitos superficiais submetidos a deformação. As ligações nessas regiões deformadas apresentam as propriedades de aumento da adsorção e maior reatividade. Além disso, apenas substâncias que reagem com defeitos superficiais provocam "stress corrosion" em sílica[127].

centros nucleadores da transição para a fase monoclinica. Nesse aspecto, eles inverteram a visualização de Michalske & Freiman da ruptura das ligações por  $H_2O$  adsorvido como sendo um processo induzido pela presença de tensão, e não um mecanismo de geração de pontos de acúmulo de tensão.

Uma descrição mais afinada com o modelo de Michalske & Freiman é a de Sato & Shimada[19], para os quais o efeito de "stress corrosion" estimularia a propagação de trinca, de uma maneira completamente análoga à proposta para a sílica (ver figura VI.4 substituindo os átomos de Si por Zr). Isso permitiria o alívio, na superfície formada pela trinca, de deformações que atuariam no sentido de reter metaestavelmente a fase tetragonal (que é mais densa que a fase monoclinica). Conseqüentemente, a transformação para a fase monoclinica ocorreria mais facilmente.

Especificamente no caso de  $ZrO_2$  monoclinico, o trabalho de First & Heuer[121], já referido no Capítulo V, comprovou a ocorrência de "stress corrosion" pela ação da água. Logo, pode-se fazer o caminho inverso daquele seguido por Michalske & Freiman, e supor que, como  $ZrO_2$  é susceptível a "stress corrosion" por água, regiões defeituosas submetidas a deformação terão grande probabilidade de reagir com  $H_2O$ , de maneira a haver rompimento de ligações Zr-O. Isso poderia justificar um aumento da difusividade superficial pelo aumento do número de adátomos.

Os resultados de fluência sob indentação, que foram obtidos, vêm ao encontro dessa visualização do efeito do ambiente sobre  $ZrO_2$ . Como já referido no Capítulo V, em função das altas tensões cisalhantes existentes no em torno da região sendo indentada, a fluência sob indentação é relacionada na literatura à plasticidade provocada pelo deslizamento de deslocações. Adicionalmente, um processo de deformação plástica auxiliado pela formação e propagação de microtrincas também poderia contribuir para diminuir o valor da dureza.

Enquanto o mecanismo de microplasticidade seria favorecido pela existência de uma alta densidade de deslocações móveis, o processo por microfraturamento seria reforçado pela propagação de microtrincas. O fato de somente ter sido observada fluência para amostras em ambientes com água pode ser compatibilizado com qualquer desses processos de de-

formação, se for levada em conta a necessidade de existir um agente químico externo que estimule a ruptura de ligações. Essa ruptura poderia tanto atuar no sentido de permitir a propagação de microtrincas ("stress corrosion"), como no sentido de facilitar a produção de deslocamentos em regiões tensionadas<sup>4</sup>. Em qualquer das situações, a presença de água criaria condições para que o material pudesse deformar-se plasticamente com mais facilidade.

Particularmente em  $ZrO_2$ , estudos de fluência em monocristais a baixas temperaturas são restritos na literatura a cristais total ou parcialmente estabilizados na fase cúbica<sup>5</sup>. Nesse caso, testes de compressão uniaxial revelam que a curva de deformação não é tipicamente a de um material frágil (apresenta deformação permanente), e que a resistência compressiva ( $\sigma_c$ ) diminui com o aumento da taxa de deformação[128]. Esses resultados foram interpretados como sendo consequência da existência de um processo de relaxação de tensões ativado termicamente, associado à atividade de deslocamentos. Isso levaria à deformação plástica sob altas tensões e ao alívio de tensões em pontas de trincas. Sob altas taxas de deformações, esse alívio não ocorreria e trincas de tamanho subcrítico poderiam crescer mais facilmente, determinando a falha do material a tensões mais baixas. Essa descrição está de acordo com o aumento de dureza, observado em cerâmicas monolíticas, se a taxa de deformação é aumentada, quando também observa-se um microfraturamento mais generalizado das amostras[128, 129].

Ou seja, o mecanismo de fluência a baixas temperaturas em  $ZrO_2$  parece estar associado à microplasticidade por atividade de deslocamentos, podendo ser suprimido, se a taxa de deformação for muito alta ( $\sim 10^3 \text{ s}^{-1}$ ). Os resultados obtidos no presente trabalho indicam que tal mecanismo é altamente correlacionado com as condições ambiente, confirmando a susceptibilidade do material sob tensão à ação da água. Essa susceptibilidade pode responder pela mudança nas condições de nucleação martensítica em amostras tratadas em água,

---

<sup>4</sup>Não deve ser esquecido que a ruptura de ligações é, em última análise, a condição necessária à formação de deslocamentos em estruturas cristalinas.

<sup>5</sup>Zircônia parcialmente estabilizada (PSZ) é obtida com a adição de pequenas concentrações de alguns óxidos metálicos, como  $Y_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ , etc., de maneira a produzir a retenção metaestável de pequenas partículas na fase tetragonal, dispersas em uma matriz na fase cúbica[3].

pela eliminação de pontos de concentração de tensões. Esse é o aspecto principal, em função da deformação significativa que seria induzida na rede original, para sítios serem qualificados como centros nucleadores nas teorias que não fazem uso de estruturas defeituosas complexas como embriões da nova fase. Essas teorias, como já referido, são mais coerentes com os resultados mais recentes da literatura sobre  $ZrO_2$  e com os resultados deste trabalho, onde foi mostrado que defeitos nucleadores importantes são recozidos a temperaturas baixas em tempos relativamente curtos.

A eliminação de pontos de acúmulo de tensões pelos tratamentos em água poderia ocorrer de, pelo menos, duas maneiras. Ela poderia ser induzida diretamente pela ação dos tratamentos sobre regiões defeituosas na superfície, ou ser consequência da mudança de morfologia das partículas pelo aumento da difusividade superficial. No primeiro caso, o mecanismo seria o alívio de tensões por deformação plástica local. Esse seria um processo similar ao que diminui a propagação de trincas em baixas taxas de deformação, ou que provoca uma diminuição da dureza com o aumento do tempo de indentação em ambientes com água. No segundo caso, a suavização do contorno das partículas, estimulada pela ação da água, tenderia a eliminar possíveis pontos de concentração de tensões, quando a amostra é comprimida. Provavelmente, em função da anisotropia elástica do material, o estado de tensões próximo à superfície das partículas deve ser razoavelmente sensível à forma do seu contorno, particularmente à presença de vértices. Em qualquer dos casos, a quantidade de centros nucleadores eliminados estaria relacionada com a área da superfície das partículas, e sua eliminação estaria de acordo com uma descrição da nucleação por defeitos volumétricos menos potentes e/ou menos prováveis, como feito na seção anterior.

Finalmente, deve ser salientado que um aumento da deformação plástica a baixas temperaturas em ambientes úmidos é, por sua vez, um mecanismo bastante atraente para explicar o aumento da pressão de transição mono  $\rightarrow$  orto-I, com o aumento do tempo transcorrido desde a última transição reversa, observado em monocristais. Essa seria uma maneira de serem aliviadas tensões mecânicas acumuladas localmente, como aquelas que seguramente são geradas pelas grandes deformações em uma transição martensítica. Como

recém referido, esses são, justamente, os sítios potencialmente nucleadores da transição de fase. Os cristais, que foram usados para investigar o efeito de relaxação na pressão de transição, foram sempre deixados repousar em um ambiente com água (o líquido transmissor de pressão). Logo, eram susceptíveis ao fenômeno observado nos cristais indentados em ambientes úmidos.

Em função do discutido acima, o conjunto de resultados experimentais obtidos no presente trabalho pode ser visto como várias manifestações da relaxação de tensões mecânicas em  $ZrO_2$ , induzidas pela presença de água. O processo de relaxação estaria associado ao rompimento de ligações Zr-O e traria, como consequência, a eliminação de pontos de acúmulo de tensão. Isso tanto pode afetar as propriedades mecânicas do material, como eliminar zonas onde poderiam ser geradas instabilidades da rede, que nucleariam uma transição de fase martensítica.

## Capítulo VII

# CONCLUSÕES

A compreensão dos vários fatores que levam pequenas partículas de  $ZrO_2$  a permanecerem retidas em uma fase metaestável, e sob determinadas condições a transformarem-se martensiticamente para a fase estável, é vital para o entendimento de vários processos de melhora de desempenho mecânico de compostos cerâmicos[1-3]. Além disso, do ponto de vista de ciência básica, o processo de nucleação, que controla a cinética das transformações martensíticas, também de alta relevância em outros materiais, ainda não é bem compreendido. Em particular, a natureza das regiões defeituosas, que são necessárias para que ocorra a nucleação, é ainda motivo de controvérsia na literatura.

Outro aspecto que merece destaque, e que vem sendo referido por vários autores, é o efeito do ambiente sobre as condições de estabilidade de fases em materiais à base de  $ZrO_2$ [16-21]. É observado que amostras tratadas a baixas temperaturas ( $< 500^\circ C$ ), ou mesmo mantidas à temperatura ambiente, têm uma alteração significativa da sua composição de fases, sendo este efeito fortemente correlacionado com a presença de água no ambiente. Esse processo implica em mudanças significativas das propriedades mecânicas desses materiais.

No presente trabalho, o problema da estabilidade de fases em  $ZrO_2$  foi abordado usando-se a pressão como força motriz para indução da transformação de fase. Essa abordagem permitiu enfatizar a grande potencialidade da utilização de altas pressões não só para produção de novas fases, mas também como uma maneira de liberar o uso da temperatura como uma

ferramenta independente de alteração das condições cinéticas para transformações de fase.

Esse uso acoplado de P e T revelou-se particularmente interessante para o caso do  $ZrO_2$ , pois a análise da transformação mono/orto-I, induzida por pressão, permitiu sua caracterização como uma transformação martensítica, bastante análoga à transformação monoclinica/tetragonal. Isso valida seu estudo dentro do contexto mais geral do problema de nucleação martensítica em  $ZrO_2$ , tendo-se a vantagem de, neste caso, ser possível realizar tratamentos térmicos na fase estável, antes de ser induzida a transformação de fase. Dessa maneira, pode ser investigada a influência do estado de defeitos, pré-existentes em cada amostra, sobre a pressão de transformação, ou seja, sobre a viabilização da transição. Um estudo desse tipo para a transformação monoclinica/tetragonal, induzida por temperatura, seria prejudicado pelas altas temperaturas necessárias à transição, ou pela necessidade de trabalhar-se com fases metaestáveis.

Os resultados obtidos para pós nanométricos revelaram que tratamentos em água, a temperaturas inferiores a  $500^\circ C$ , influenciaram decisivamente as condições de nucleação[22]. As amostras tratadas em água precisaram pressões significativamente mais elevadas, para terem a mesma fração transformada da amostra sem tratamento. Por outro lado, uma amostra tratada em vácuo não mostrou alteração significativa de seu comportamento sob pressão, em relação à amostra sem tratamento. Isso revela o aspecto decisivo que o ambiente tem na alteração das condições de estabilidade de fases em  $ZrO_2$ .

A ação do ambiente, especificamente a presença de água, na alteração das propriedades da zircônia, também manifestou-se claramente no estudo feito de variação da microdureza de monocristais, em função do tempo de indentação[24]. Foi observado que apenas amostras mantidas em ambientes úmidos (ao ar ou em água destilada) apresentaram fluência sob indentação. A dureza de amostras mantidas em um ambiente anídrico (tolueno) não apresentou dependência com o tempo de indentação. Esses resultados indicam que esse material pode sofrer processos de relaxação de tensões mecânicas por deformação plástica a baixas temperaturas, se for mantido em um ambiente com água.

Um outro processo de relaxação observado foi o aumento da pressão de transição direta



(mono→orto-I) em monocristais, em função do tempo transcorrido desde a última transição reversa[23]. Esse efeito ocorre para cristais mantidos à temperatura ambiente, em um meio contendo água. Sua observação mostra que centros nucleadores da transição de fase estão sendo eliminados nessas condições.

O comportamento com a pressão da fração transformada para a fase orto-I, em amostras na forma de pó, foi descrito, com sucesso, usando o Modelo Estatístico de Nucleação Heterogênea[25, 66]. Para tanto, o mesmo teve de ser adaptado para o caso específico de transformações induzidas por pressão, e as equações de estado (VxP) das duas fases tiveram de ser obtidas[22]. O Modelo Estatístico revelou-se particularmente adequado para descrição do comportamento a pressões mais elevadas e para as amostras tratadas a temperaturas mais altas em água. A partir de resultados com microscopia eletrônica de transmissão[107], e de considerações sobre a possível natureza dos defeitos nucleadores, isso foi interpretado como o resultado dos tratamentos em água estarem, essencialmente, eliminando os defeitos nucleadores localizados na superfície das partículas. Estes seriam os defeitos com maior potência de nucleação originalmente presentes nas amostras.

Outro aspecto importante é que o uso do Modelo Estatístico de Nucleação Heterogênea permitiu a caracterização de um regime de nucleação intrínscico em partículas nanométricas. Isso, conjugado ao efeito do aumento da pressão de transição mono→orto-I em monocristais, mantidos à temperatura ambiente, e à eficiência de tratamentos a baixas temperaturas em mudar as frações transformadas de pós, indica que não são necessárias as estruturas defeituosas complexas, propostas pelos modelos clássicos, para que um sítio qualifique-se como centro nucleador em  $ZrO_2$ .

A análise conjugada dos diversos efeitos observados, e de suas prováveis origens, possibilitou, finalmente, que, de uma maneira especulativa, fosse proposta uma visão integrada dos vários processos de relaxação em  $ZrO_2$ , que são fortemente influenciados pelo ambiente. Foi sugerido que os mesmos podem ser vistos como várias manifestações de relaxação de tensões mecânicas. O processo de relaxação seria auxiliado pelo rompimento de ligações Zr-O, por reação dissociativa com  $H_2O$  em regiões sob deformação. Como resultado, pontos

de acúmulo de tensão poderiam ser eliminados, o que traria reflexos tanto nas propriedades mecânicas do material, como no processo de nucleação martensítica de novas fases.

O presente trabalho também balisa alguns procedimentos futuros para estabelecer melhor a influência do ambiente sobre os centros de nucleação martensítica. Uma extensão quase direta, que depende principalmente de acesso a uma ferramenta analítica não disponível, seria a realização de microscopia eletrônica de alta resolução, ou eventualmente microscopia de força atômica, dos pós com e sem tratamento. Isso daria uma melhor informação sobre a superfície das partículas, podendo fornecer dados importantíssimos sobre o estado de deformação próximo à mesma antes e após os tratamentos. Uma maneira indireta de ter-se alguma informação sobre isso, e que pretende-se realizar logo, seria a avaliação do efeito de tratamentos térmicos a baixas temperaturas, e diferentes ambientes, sobre o alargamento de picos de difração de raios-X em pós mais grossos, submetidos a altas deformações cisalhantes prévias<sup>1</sup>. Isso pode permitir que se responda, se a água age ou não diretamente, no sentido de relaxar tensões acumuladas. Adicionalmente, pretende-se verificar a viabilidade de fazer uma simulação, usando métodos de elementos finitos, do efeito da compressão hidrostática de um monocristal de  $ZrO_2$ . Dessa maneira, poderia ser verificado um eventual efeito da morfologia do cristal sobre a geração de regiões de acúmulo de tensões, o que justificaria um possível efeito da forma das partículas sobre a pressão de transição.

Para concluir, uma análise de regiões defeituosas em cristais de  $ZrO_2$  sob alta pressão, usando um equipamento de micro-Raman, recém montado no Laboratório de Altas Pressões do Instituto de Física da UFRGS, poderia trazer informações importantes sobre o comportamento (local) de modos vibracionais ao ser aproximada a condição de transição. Esse comportamento poderia ser comparado com aquele observado em regiões perfeitas, de maneira a verificar possíveis alterações locais, como previstas pelas teorias de nucleação via modos macios localizados.

---

<sup>1</sup>Um estudo desse tipo com pós nanométricos seria prejudicado pelo alargamento produzido nos picos pelo pequeno tamanho de cristalito.

## Referências Bibliográficas

- [1] HEUER, A. H., HOBBS, L. W. (Eds.) *Advances in ceramics 3: science and technology of zirconia*. Columbus, The American Ceramic Society, 1981.
- [2] CLAUSSEN, N., RÜHLE, M., HEUER, A. H. (Eds.) *Advances in ceramics 12: science and technology of zirconia II*. Columbus, The American Ceramic Society, 1984.
- [3] R. STEVENS. *An introduction to zirconia*. Twickenham, Magnesium Elektron Ltd., 1986.
- [4] BAILEY, J. E. The monoclinic-tetragonal transformation and associated twinning in thin films of zirconia. *Proc. Roy. Soc. A*, v. 279, p. 395-412, 1963.
- [5] WOLTEN, G. M. Diffusionless phase transformations in zirconia and hafnia. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 46, n. 9, p. 418-422, Sep. 1963.
- [6] BANSAL, G. K., HEUER, A. H. On a martensitic phase transformation in zirconia ( $ZrO_2$ ) - I. Metallographic evidence. *Acta Metall.*, v. 20, p. 1281-1289, Nov. 1972.
- [7] BANSAL, G. K., HEUER, A. H. On a martensitic phase transformation in zirconia ( $ZrO_2$ ) - II. Crystallographic aspects. *Acta Metall.*, v. 22, p. 409-417, Apr. 1974.
- [8] SUBBARAO, E. C., MAITI, H. S., SRIVASTAVA K. K. Martensitic transformation in zirconia. *Phys. Stat. Sol. (a)*, v. 21, n. 9, p. 9-40, 1974.
- [9] CHRISTIAN, J. W. *The theory of transformations in metals and alloys*. 2.ed., Oxford, Pergamon Press, 1975.

- [10] ANDERSSON, C. A., GUPTA, T. K. Phase stability and transformation toughening in zirconia. In: HEUER, H., HOBBS, L. W. (Eds.) *Advances in ceramics 3: science and technology of zirconia*. Columbus, The American Ceramic Society, 1981. p. 184-201.
- [11] COHEN, M., WAYMAN, C. M. Fundamentals of martensitic reactions. In: *Metallurgical treatises*. Warrendale, Metallurgical Society AIME, 1981. p. 445-468.
- [12] OLSON, G. B., COHEN, M. A perspective on martensitic nucleation. *Ann. Rev. Mater. Sci.*, v. 1, p. 1-30, 1981.
- [13] WECHSLER, M. S. *Martensitic transformation in solids*. Lausanne, 1985. Lecture Notes. Cours donné à l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne, avr./mai 1985.
- [14] CHEN, I. W., CHIAO, Y. H. Martensitic transformations in  $ZrO_2$  and  $HfO_2$  - an assessment of small particle experiments with metal and ceramic matrices. In: CLAUSSEN, N., RÜHLE, M., HEUER, A. H. (Eds.) *Advances in ceramics 12: science and technology of zirconia II*. Columbus, The American Ceramic Society, 1984. p. 33-45.
- [15] HEUER, A. H., RÜHLE, M. On the nucleation of the martensitic transformation in zirconia ( $ZrO_2$ ). *Acta Metall.*, v. 33, n. 12, p. 2101-2112, 1985.
- [16] NAKAJIMA, K., KOBAYASHI, K., MURATA, Y. Phase stability of Y-PSZ in aqueous solutions. In: CLAUSSEN, N., RÜHLE, M., HEUER, A. H. (Eds.) *Advances in ceramics 12: science and technology of zirconia II*. Columbus, The American Ceramic Society, 1984. p. 399-407.
- [17] WATANABE, M., IIO, S., FUKUURA, I. Aging behavior of Y-TZP. In: CLAUSSEN, N., RÜHLE, M., HEUER, A. H. (Eds.) *Advances in ceramics 12: science and technology of zirconia II*. Columbus, The American Ceramic Society, 1984. p. 391-398.

- [18] SATO, T., SHIMADA, M. Crystalline phase change in yttria-partially stabilized zirconia by low-temperature annealing. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 74, n. 8, p. C212-C213, Oct. 1984.
- [19] SATO, T., SHIMADA, M. Transformation of yttria-doped tetragonal  $ZrO_2$  polycrystals by annealing in water. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 68, n. 6, p. 356-359, Jun. 1985.
- [20] YOSHIMURA, M., NOMA, T., KAWABATA, K., SŌMIYA, S. Role of  $H_2O$  on the degradation process of Y-TZP. *J. Mater. Sci. Lett.*, v. 6, p. 465-467, 1987.
- [21] JUE, J. F., CHEN, J, VIRKAR, A. Low temperature aging of t'-zirconia: the role of microstructure on phase stability. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 74, n. 8, p. 1811-1820, Aug. 1991.
- [22] PEREIRA, A. S., LEGER, J. M., DA JORNADA, J. A. H. Environment and temperature effects on the phase stability of  $ZrO_2$  under high pressure. *Acta Metall. Mater.*, v. 42, n. 8, p. 2701-2708, 1994.
- [23] PEREIRA, A. S., DA JORNADA, J. A. H. Relaxation process in the transformation pressure of  $ZrO_2$  single-crystals. *High Pres. Res.*, v. 7/8, n. 1/3, p. 99-101, 1991.
- [24] PEREIRA, A. S., DA JORNADA, J. A. H. Environment and time dependent hardness in zirconia. *J. Mater. Res.*, v. 9, n. 5, p. 1059-1062, 1994.
- [25] OLSON, G. B., TSUZAKI, K., COHEN M. Statistical aspects of martensitic nucleation. In: CARGILL, G. S., SPAEPEN, F., TU, K.-N. (Eds.) *Phase transitions in condensed systems - experiments and theory*. Pittsburg, MRS, 1987. p. 129-148.
- [26] SUBBARAO, E. C. Zirconia - an overview. In: HEUER, H., HOBBS, L. W. (Eds.) *Advances in ceramics 3: science and technology of zirconia*. Columbus, The American Ceramic Society, 1981. p. 1-24.

- [27] LEGER, J. M., TOMASZEWSKI, P. E., ATOUF, A., PEREIRA, A. S. Pressure-induced structural phase transitions in zirconia under high pressure. *Phys. Rev. B*, v. 47, n. 21, p. 14075-14083, 1993.
- [28] SMITH, D. K., NEWKIRK, H, W. The crystal structure of baddeleyite (monoclinic  $ZrO_2$ ) and its relation to the polymorphism of  $ZrO_2$ . *Acta Cryst.*, v. 18, p. 983-991, 1965.
- [29] HOWARD, C. J., HILL, R. J., REICHERT, B. E. Structures of the  $ZrO_2$  polymorphs at room temperature by high-resolution neutron powder diffraction. *Acta Cryst. B*, v. 44, p. 116-120, 1988.
- [30] KISI, E. H., HOWARD, C., HILL, R. J. Crystal structure of orthorhombic zirconia in partially stabilized zirconia. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 72, n. 9, p. 1757-1760, 1989.
- [31] HEUER, A. H., LANTERI, V., FARMER, S. C., CHAIM, R., LEE, R.-R., KIBBEL, B. W., DICKERSON, R. M. On the orthorhombic phase in  $ZrO_2$ -based alloys. *J. Mater. Sci.*, v. 24, p. 124-132, 1989.
- [32] CHIAO, Y. H., CHEN, I. W. Martensitic growth in  $ZrO_2$  - an in situ, small particle, TEM study of a single-interface transformation. *Acta Metall. Mater.*, v. 38, n. 6, p. 1163-1174, 1990.
- [33] BOCQUILLON, G., SUSSE, C. Diagramme de phase de la zircone sous pression. *Rev. Int. Hautes Tempér. et Réfract.*, v. 64, n. 4, p. 263-266, 1969.
- [34] LITYAGINA, L. M., KABALKINA, S. S., PASHKINA, T. A., KHOZYAINOV, A. I. Polymorphism of  $ZrO_2$  at high pressures. *Sov. Phys. Solid State*, v. 20, n. 11, p. 2009-2010, 1978.
- [35] BLOCK, S., DA JORNADA, J. A. H., PIERMARINI, G. J. Pressure-temperature phase diagram of zirconia. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 68, n. 9, p. 497-499, 1985.

- [36] ARASHI, H., ISHIGAME, M. Raman spectroscopic studies of the polymorphism in  $ZrO_2$  at high pressures. *Phys. Stat. Sol. (a)*, v. 71, p. 313-321, 1982.
- [37] KUDOH, Y., TAKEDA, H., ARASHI, H. In situ determination of crystal structure for high pressure phase of  $ZrO_2$  using a diamond anvil and single crystal x-ray diffraction method. *Phys. Chem. Minerals*, v. 13, p. 233-237, 1986.
- [38] SUYAMA, R., HORIUCHI, H., KUME, S. Structural refinements of  $ZrO_2$  and  $HfO_2$  treated at  $600^\circ C \cdot 6$  GPa. *Yogyo-Kyokai-Shi*, v. 95, n. 6, p. 567-568, 1987.
- [39] OHTAKA, O., YAMANAKA, T., KUME, S., HARA, N., ASANO, H., IZUMI, F. Structural analysis of orthorhombic  $ZrO_2$  by high resolution neutron powder diffraction. *Proc. Japan Acad. Ser. B*, v. 66, n. 10, p. 193-196, 1990.
- [40] HOWARD, C. J., KISI, E. H., OHTAKA, O. Crystal structures of two orthorhombic zirconias. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 74, n. 9, p. 2321-2323, 1991.
- [41] PEREIRA, A. S. *Estudo de nucleação martensítica em  $ZrO_2$  sob pressão*. Porto Alegre, Curso de Pós-Graduação em Física da UFRGS, 1987. Diss. Mestr. Física.
- [42] PEREIRA, A. S., DA JORNADA, J. A. H. Study of the martensitic nucleation in  $ZrO_2$  under pressure. *J. Mater. Sci. Lett.*, v. 8, p. 1353-1354, 1989.
- [43] KAWASAKI, S., YAMANAKA, T., KUME, S., ASHIDA, T. Crystallite size effect on the pressure-induced phase transformation of  $ZrO_2$ . *Sol. St. Commun.*, v. 76, n. 4, p. 527- 530, 1990.
- [44] DA JORNADA, J. A. H., PIERMARINI, G. J., BLOCK, S. Metastable retention of a high-pressure phase of zirconia. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 70, n. 9, p. 628-630, 1987.
- [45] BECK, H. P., KALIBA, C. High pressure investigations on  $ZrO_2$  doped with Cr, Fe and Nb. *Mater. Res. Bull.*, v. 26, n. 2-3, p. 145-152, Feb./Mar. 1991.

- [46] OHTAKA, O., YAMANAKA, T., KUME, S., ITO, E., NAVROTSKY, A. Stability of monoclinic and orthorhombic zirconia: studies by high-pressure phase equilibria and calorimetry. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 74, n. 3, p. 505-509, 1991.
- [47] SUYAMA, R., ASHIDA, T., KUME, S. Synthesis of the orthorhombic phase of  $ZrO_2$ . *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 68, n. 12, p. C314-C315, 1985.
- [48] GORINGE, M. J. *Electron microscopy*. Trieste, 1989. Preliminary Lecture Notes of The Spring College in Materials Science on Ceramics and Composite Materials. ICTP, Trieste, 17 Apr./26 May 1989.
- [49] HEUER, A. H., CLAUSSEN, N., KRIVEN, W. M., RÜHLE, M. Stability of tetragonal  $ZrO_2$  particles in ceramic matrices. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 65, n. 12, p. 642-650, 1982.
- [50] RÜHLE, M., HEUER, A. H. Phase transformations in  $ZrO_2$ -containing ceramics: II, the martensitic reaction in t- $ZrO_2$ . In: CLAUSSEN, N., RÜHLE, M., HEUER, A. H. (Eds.) *Advances in ceramics 12: science and technology of zirconia II*. Columbus, The American Ceramic Society, 1984. p. 14-32.
- [51] SCHMANDER, S., MADER, W., RÜHLE, M. Calculations of strain distributions in and around  $ZrO_2$  inclusions. In: CLAUSSEN, N., RÜHLE, M., HEUER, A. H. (Eds.) *Advances in ceramics 12: science and technology of zirconia II*. Columbus, The American Ceramic Society, 1984. p. 251-255.
- [52] CHEN, I. W., CHIAO, Y. H. Theory and experiment of martensitic nucleation in  $ZrO_2$  containing ceramics and ferrous alloys. *Acta Metall.*, v. 33, n. 10, p. 1827-1845, 1985.
- [53] OLSON, G. B., COHEN, M. A general mechanism of martensitic nucleation: part I. General concepts and the fcc  $\rightarrow$  hcp transformation. *Metall. Trans. A*, v. 7A, p. 1897-1904, 1976. ——. A general mechanism of martensitic nucleation: part II. Fcc  $\rightarrow$  bcc



- and other martensitic transformations. *Metall. Trans. A*, v. 7A, p. 1905-1914, 1976.
- . A general mechanism of martensitic nucleation: part III. Kinetics of martensitic nucleation. *Metall. Trans. A*, v. 7A, p. 1915-1923, 1976.
- [54] BOLLMANN, W. *Crystal defects and crystalline interfaces*. Berlin, Springer-Verlag, 1970.
- [55] CHEN, I. W., CHIAO, Y. H. Martensitic nucleation in  $ZrO_2$ . *Acta Metall.*, v. 31, n. 10, p. 1627-1638, 1983.
- [56] LIU, M., OLSON, G. B., COHEN, M. Distributed-activation kinetics of heterogeneous martensitic nucleation. *Metall. Trans. A*, v. 23A, p. 2987-2998, 1992.
- [57] OLSON, G. B., COHEN, M. Classical and nonclassical mechanisms of martensitic transformations. *J. Physique Colloque C4*, supplément au n. 12, tome 43, p. C4.75-C4.88, 1982.
- [58] GARVIE, R. C., CHAN, S. K. Stability limits in the monoclinic-tetragonal transformations of zirconia. *Physica B*, v. 150, p. 203-211, 1988.
- [59] FREY, F., BOYSEN, H., VOGT, T. Neutron powder investigation of the monoclinic to tetragonal phase transformation in undoped zirconia. *Acta Cryst. B*, v. 46, p. 724-730, 1990.
- [60] GUÉNIN, G., GOBIN, P. F. Localized lattice instability related to the nucleation problem of martensite. *J. Physique Colloque C4*, supplément au n. 12, tome 43, p. C4.57-C4.73, 1982.
- [61] NYE, J. F. *Physical properties of crystals*. London, Oxford University Press, 1957.
- [62] CLAPP, P. C. A localized soft mode theory for martensitic transformations. *Phys. Stat. Sol. (b)*, v. 57, p. 561-569, 1973.

- [63] CLAPP, P. C. Static and dynamic precursors of displacive transformations near crystalline defects. *Physica D*, v. 66, p. 26-34, 1993.
- [64] CAO, W., KRUMHANSL, J. A., GOODING, R. J. Defect-induced heterogeneous transformations and thermal growth in athermal martensite. *Phys. Rev. B*, v. 41, n. 16, p. 11319-11327, 1990.
- [65] KRUMHANSL, J. A. Viewpoints on microscopic and mesoscopic transformation processes in martensite. *J. Physique IV Colloque C2*, supplément au J. Physique III, v. 5, p. C2.3-C2.14, 1995.
- [66] CHEN, I. W., CHIAO, Y. H., TSUZAKI, K. Statistics of martensitic nucleation. *Acta Metall.*, v. 33, n. 10, p. 1847-1859, 1985.
- [67] BOLSAITIS, P., SPAIN, I. L. Properties of materials at high pressures. In: SPAIN, I. L., PAAUWE, J. (Eds.) *High pressure technology*. New York, Marcel Decker, 1977. v. 1, p. 477-545.
- [68] STEWART, J. *El mundo de la alta pression*. Mexico, Ed. Reverté Mexicana, 1968.
- [69] JEANLOZ, R. Physical chemistry at ultrahigh pressures and temperatures. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, v. 40, p. 237-259, 1989.
- [70] BELL, P. M. Static ultrahigh-pressure. *Rev. Geophysics and Space Physics*, v. 21, n. 6, p. 1394-1399, 1983.
- [71] VOHRA, Y. K., DUCLOS, S. J., BRISTER, K. E., RUOFF, A. L. Static pressure of 255 GPa (2.55 Mbar) by x-ray diffraction: comparison with extrapolation of the ruby pressure scale. *Phys. Rev. Letters*, v. 61, n. 5, p. 574-577, 1988.
- [72] HEMLEY, R. J., HANFLAND, M., MAO, H.K. High-pressure dielectric measurements of solid hydrogen to 170 GPa. *Nature*, v. 350, p. 488-491, 1991.

- [73] MOSS, W. C., HALLQUIST, J. O., REICHLIN, R., GOETTEL, K. A., MARTIN, S. Finite element analysis of the diamond anvil cell: achieving 4.6 Mbar. *Appl. Phys. Lett.*, v. 48, n. 19, p. 1258-1260, 1986.
- [74] CALLEN, H. B. *Thermodynamics*. New York, John Wiley & Sons, 1960.
- [75] KUMARI, M., DASS, N. An equation of state applied to 50 solids: II. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 2, p. 7891-7895, 1990.
- [76] HOLZAPFEL, W. B. Equations of state for ideal and real solids under strong compression. *Europhys. Lett.*, v. 16, n. 1, p. 67-72, 1991.
- [77] VINET, P., FERRANTE, J., SMITH, J. R., ROSE, J. H. A universal equation of state for solids. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, v. 19, p. L467-L473, 1986.
- [78] PARSAFAR, G., MASON, E. A. Universal equation of state for compressed solids. *Phys. Rev. B*, v. 49, n. 5, p. 3049-3060, 1994.
- [79] FROYEN, S., COHEN, M. L. Structural properties of NaCl and KCl under pressure. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, v. 19, p. 2623-2632, 1986.
- [80] PIERMARINI, G. J., BLOCK, S. Ultrahigh pressure diamond-anvil cell and several semiconductor phase transition pressures in relation to the fixed point pressure scale. *Rev. Sci. Instrum.*, v. 46, n. 8, p. 973-979, 1975.
- [81] LEGER, J. M., VEDEL, I. Mesure par diffraction X de la variation du volume de matériaux en fonction de la pression. *Analysis*, v. 17, n. 14, p. 196-200, 1989.
- [82] JAYARAMAN, A. Ultrahigh pressures. *Rev. Sci. Instrum.*, v. 57, n. 6, p. 1013-1031, 1986.
- [83] BRADY, G. S., CLAUSER, H. R. *Materials handbook*. 2.ed., New York, McGraw-Hill, 1986.
- [84] WILDENBURG, J., WILL, G. *U. S. patent n. 5,230,873*, July 27, 1993.

- [85] BLANK, V., POPOV, M., BUGA, S., DAVYDOV, V., DENISOV, V. N., IVLEV, A. N., MAVRIN, B. N., AGAFONOV, V., CEOLIN, R., SZWARC, H., RASSAT, A. Is  $C_{60}$  fullerite harder than diamond? *Physics Letters A*, v. 188, p. 281-286, 1994.
- [86] LEGER, J. M., HAINES, J., BLANZAT, B. Materials potentially harder than diamond: quenchable high-pressure phases of transition metal dioxides. *J. Mater. Sci. Lett.*, v. 13, n. 23, p. 1688-1690, Dec. 1994.
- [87] COHEN, M. L. Predicting properties and new materials. *Sol. St. Commun.*, v. 92, n. 1/2, p. 45-52, 1994.
- [88] DUNSTAN, D. J., SPAIN, I. L. The technology of diamond anvil high-pressure cells: I. Principles, design and construction. *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, v. 22, p. 913-923, 1989.
- [89] DECKER, D. L. High-pressure equation of state for NaCl, KCl, and CsCl. *J. Appl. Phys.*, v. 42, n. 8, p. 3239-3244, 1971.
- [90] PIERMARINI, G. J., BLOCK, S., BARNETT, J. D., FORMAN, R. A. Calibration of the pressure dependence of the  $R_1$  ruby fluorescence line to 195 Kbar. *J. Appl. Phys.*, v. 46, n. 6, p. 2774-2780, 1975.
- [91] MAO, H. K., BELL, P. M., SHANER, J. W., STEINBERG, D. J. Specific volume measurements of Cu, Mo, Pd, and Ag and calibration of the ruby  $R_1$  fluorescence pressure gauge from 0.06 to 1 Mbar. *J. Appl. Phys.*, v. 49, n. 6, p. 3276-3283, Jun. 1978.
- [92] JAYARAMAN, A. Diamond anvil cell and high pressure physical investigations. *Rev. Mod. Phys.*, v. 55, n. 1, p. 65-108, 1983.
- [93] FUJISHIRO, I., PIERMARINI, G. J., BLOCK, S., MUNRO, R. G. Viscosities and glass transition pressures in the methanol-ethanol-water system. In: BACKMAN, C.

- M., JOHANNISSON, T., TEGNÉR, L. (Eds.) *High pressure in research and industry. Proceedings of 8th AIRAPT conference and 19th EHPRG conference.* Uppsala, Arkitektkopia, 1982. p. 608-611.
- [94] SPAIN, I. L., DUNSTAN, D. J. The technology of diamond anvil high-pressure cells: II. Operation and use. *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, v. 22, p. 923-933, 1989.
- [95] LEGER, J. M. High pressure X-ray diffraction of cerium compounds in an improved diamond anvil cell. *Revue Phys. Appl.*, v. 19, p. 705-713, 1984.
- [96] LEGER, J. M., CHATEAU, C., LACAM, A.  $SrB_4O_7 : Sm^{2+}$  pressure optical sensor: investigations in the megabar range. *J. Appl. Phys.*, v. 68, n. 5, p. 2351-2354, 1990.
- [97] HOLZAPFEL, W. B. X-ray diffraction on solids under pressure. *Revue Phys. Appl.*, v. 19, p. 705-713, 1984.
- [98] CULLITY, B. D. *Elements of X-ray diffraction.* Reading, Addison-Wesley, 1956.
- [99] KLUG, H. P., ALEXANDER, L. E. *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials.* 2.ed., New York, John Wiley & Sons, 1974.
- [100] KNOLL, G. F. *Radiation detection and measurement.* 2.ed., Singapore, John Wiley & Sons, 1989.
- [101] HEATHMAN, S., BENEDICT, U. Comparison between energy-dispersive and position-sensitive detector methods in high-pressure X-ray diffraction. *High Temp.-High Pressure*, v. 21, p. 621-625, 1989.
- [102] LOUER, D. *DICVOL - program for the automatic indexing of powder patterns.* v.01-1982, Rennes, Laboratoire de Cristalochimie, Université de Rennes I, 1982.
- [103] LOUER, D., LOUER, M. Methode d'essais et erreurs pour l'indexation automatique des diagrammes de poudre. *J. Appl. Cryst.*, v. 5, p. 271-275, 1972.

- [104] CALLIGARIS, M., GEREMIA, S. *X-ray powder programmes on IBM compatible PC*. Trieste, Dipartimento de Scienze Chimiche, Università di Trieste, 1989.
- [105] HENRY, N. F. M., LONSDALE, K. (Eds.) *International tables for X-ray crystallography v. I: symmetry groups*. Birmingham, The International Union of Crystallography, 1952.
- [106] TORAYA, H., OHTAKA O., KUME S. Unit cell parameters and densities of non-doped and 2 mol%  $Y_2O_3$  doped orthorhombic (high pressure form)  $ZrO_2$ . *Mineralogical Journal*, v. 13, n. 8, p. 500-504, 1987.
- [107] PEREIRA, A. S., LEGER, J. M., PEROTTONI, C. A., DA JORNADA, J. A. H. The role of particle morphology on the phase stability of  $ZrO_2$  under high pressure. In: KAMARÁD, J., ARNOLD, Z., KAPIČKA, A. (Eds.) *Proceedings of the XXXII annual meeting of the european high pressure research group*. Brno, Prometheus, 1994. p. 137-140.
- [108] TOMANDL, G. *Physics of ceramic materials*. Porto Alegre, 1989. Lecture Notes. Curso ministrado no Instituto de Física da UFRGS, Porto Alegre, 2 out./18 out. 1989.
- [109] CADLE, R. D. *Particle size determination*. New York, Interscience Publishers, 1955.
- [110] ORR Jr., C., DALLAVALLE, J. M. *Fine particle measurement*. New York, The MacMillan Company, 1959.
- [111] SOMMER, R. L. *Determinação de tamanho de cristalito e deformação média através de medidas de alargamento de linhas de raios-x*. Porto Alegre, Curso de Pós-Graduação em Física da UFRGS, 1986. Trabalho Prático da Disciplina de Difração Pela Matéria Condensada.
- [112] METZGER M. Indentation hardness. In: LARK-HOROVITZ, K., JOHNSON, V. A. (Eds.) *Methods of experimental physics*. New York, Academic Press, 1959. p. 307-309

(Solid State Physics, v. 6, part A).

- [113] TABOR, D. A simple theory of static and dynamic hardness. *Proc. Roy. Soc. A*, v. 192, n. 1029, p. 247-274, 1948.
- [114] MARSH, D. M. Plastic flow in glass. *Proc. Roy. Soc. A*, v. 279, n. 1378, p. 420-435, 1964.
- [115] LI, H., GHOSH, A., HAN, Y. H., BRADT, R. C. The frictional component of the indentation size effect in low load microhardness testing. *J. Mater. Res.*, v. 8, n. 5, p. 1028-1032, 1993.
- [116] LI, W. B., HENSHALL, J. L., HOOPER, R. M., EASTERLING, K. E. The mechanisms of indentation creep. *Acta Metall.*, v. 39, n. 12, p. 3099-3110, 1991.
- [117] LANKFORD, J. Comparative study of the temperature dependence of hardness and compressive strength in ceramics. *J. Mater. Sci.*, v. 18, p. 1666-1674, 1983.
- [118] HANNEMAN, R. E., WESTBROOK, J. H. Effects of adsorption on the indentation deformation of non-metallic solids. *Philos. Mag.*, v. 18, p. 73-88, 1968.
- [119] SHIMADZU CORPORATION. *Shimadzu microhardness tester type-M - instructions for use*. Kyoto, s.d.
- [120] GUILLOU, M. O., CARTER, G. M., HOOPER, R. M., HENSHALL, J. L. Hardness and fracture anisotropy in single crystal zirconia. *J. Hard Mater.*, v. 1, n. 1, p. 65-78, 1990.
- [121] FIRST, R. C., HEUER, A. H. Microhardness of single-crystal monoclinic zirconia. Trabalho a ser publicado.
- [122] PARRAT, L. G. *Probability and experimental errors in science. An elementary survey*. New York, John Wiley & Sons, 1961.

- [123] CARTER, G. M., HENSHALL, J. L., HOOPER, R. M. Indentation creep in single-crystal cubic zirconia at room temperature. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 71, n. 5, p. C270, 1988.
- [124] MURASE, Y., KATO, E. Role of water in crystallite growth and tetragonal-monoclinic phase transformation of  $ZrO_2$ . *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 66, n. 3, p. 196-200, 1983.
- [125] PAMPUCH, R. *Constitution and properties of ceramic materials*. Warszawa, Elsevier/PWN, 1991 (Materials science monographs, 58).
- [126] VOORHEES, P. W. Ostwald ripening of two-phase mixtures. *Ann. Rev. Mater. Sci.*, v. 22, p. 197-217, 1992.
- [127] MICHALSKE, T. A., BUNKER, B. C. Slow fracture model based on strained silicate structures. *J. Appl. Phys.*, v. 56, n. 10, p. 2686-2693, Nov. 1984.
- [128] LANKFORD, J. Inverse strain rate effects and microplasticity in zirconia crystals. *J. Mater. Sci. Lett.*, v. 8, p. 947-949, 1989.
- [129] CHAUDRI, M. M., WELLS, J. K., STEPHENS, A. Dynamic hardness, deformation, and fracture of simple ionic crystals at very high rates of strain. *Phil. Mag. A*, v. 43, n. 3, p. 643-664, 1981.