UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

ESTUDO DE DEFEITOS ESTRUTURAIS
E DOS FENÔMENOS PLÁSTICOS/FRÁGEIS
EM MONOCRISTAIS ÓXIDOS.

Valdenir Aparecido Botura

Dissertação apresentada ao Instituto de
Física e Química de São Carlos, para a
obtenção do título de Mestre em Física
Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. José Pedro Andreeta

Departamento de Física e Ciência dos Materiais

SÃO CARLOS - 1990

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFOSC
FÍSICA

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

MEMBROS DA COMISSAO JULGADORA DA DISSERTACAO DE MESTRADO DE
VALDENIR APARECIDO BOTURA APRESENTADA AO INSTITUTO DE FISICA E
QUIMICA DE SAO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SAO PAULO, EM 20 DE
AGOSTO DE 1990.

COMISSAO JULGADORA:

Prof. Dr. José Pedro Andreeta

Prof. Dr. Michel Andre Regenter

Prof. Dra. Odila Florencio

Dedico,

à minha esposa Kasumi e minha filha Amanda pelo
carinho e paciência para comigo. A meus pais,
pessoas a quem tanto devo e sou grato.

AGRADEÇO

Ao Prof. Dr. José Pedro Andreeta pela dedicação na orientação deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Vicente Roberto Dumke por sua valorosa contribuição.

Ao amigo Antonio Carlos Hernandez pelo crescimento dos cristais do sistema BSCC e pela valiosa discussão, direcionamento e correção deste trabalho.

Ao técnico João Frigo pelo crescimento dos cristais de LiNbO_3 .

Ao técnico Roberto Bueno pelo corte e polimento dos cristais de LiNbO_3 .

Ao Prof. Dr. Ireno Denicolo pela orientação dos cristais de LiNbO_3 .

À Prof. Dra. Odila Flôrencio pela amizade e incentivo.

Aos técnicos Gê e Augusto e ao amigo Itamar pelos difratogramas de pó e fotografias de Laue das amostras do sistema BSCC.

Ao técnico Edson pelo auxílio na obtenção e interpretação dos resultados de fluorescência de raio-x das amostras do sistema BSCC.

Ao Dr. Nelson J.H Gallo pela amizade e valiosas discussões.

Ao Peter W. Oliveira pela amizade e valiosa contribuição dada a este trabalho.

Ao Claudio José de Lima, Antonio C. de Castro, Cassinho, Mateus e Isabel pela amizade.

Aos professores, colegas, secretárias e demais funcionários do DFCM - IFQSC-USP que contribuíram direta ou indiretamente para realizar este trabalho.

À minha esposa Georgina Kasumi Nishi Botura pela paciência e incentivo.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

ÍNDICE

LISTA DE ILUSTRAÇÃO.....	I
LISTA DE TABELAS.....	VII
RESUMO.....	VIII
ABSTRACT.....	IX
I INTRODUÇÃO.....	01
II ASPECTOS TEÓRICOS SOBRE FORMAÇÃO E REVELAÇÃO DAS DESLOCAÇÕES	
II.1 ORIGEM DAS DESLOCAÇÕES.....	02
II.2 DESCRIÇÃO DAS DESLOCAÇÕES.....	03
II.3 VETOR DE BURGERS.....	05
II.4 CONTORNOS DE DOMÍNIOS COM PEQUENO ÂNGULO.....	06
II.5 MOVIMENTO TÉRMICO.....	08
II.6 OBSERVAÇÃO DAS DESLOCAÇÕES.....	08
II.6.1 MÉTODO DE SUPERFÍCIE.....	09
II.6.2 DISSOLUÇÃO E FORMAÇÃO DE MARCAS DE ATAQUE.....	09
III ASPECTOS TEÓRICOS SOBRE DEFORMAÇÃO PLÁSTICO/FRÁGIL	
III.1 DEFORMAÇÃO PLÁSTICA DOS CRISTAIS.....	12
III.2 PORQUE ALGUNS CRISTAIS SÃO PLÁSTICOS E OUTROS FRÁGEIS.....	12
III.3 MECÂNISMO DE DEFORMAÇÃO PLÁSTICA.....	14
III.4 DEFORMAÇÃO SOB TENSÃO NÃO-HOMOGÊNEA.....	16

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 01	Deslocação em cunha numa rede cúbica simples.....	04
FIGURA 02	(a) deslocação positiva e (b) deslocação negativa.....	04
FIGURA 03	Deslocação em hélice numa rede cúbica simples.....	05
FIGURA 04	(a) representação de um circuito de Burgers ABCD. A separação EA é o vetor de Burgers. (b) caráter misto em hélice e cunha.....	06
FIGURA 05	Configuração de contornos de domínios com pequeno ângulo.....	07
FIGURA 06	Projeção de (a) contorno coerente e (b) contorno semi-coerente....	07
FIGURA 07	As diferentes taxas de ataque envolvidas na formação de uma deslocação.....	11
FIGURA 08	Mostra esquematicamente a largura w entre as áreas deslizadas e não deslizadas de um plano deslizado.....	13
FIGURA 09	Energia interatômica em função do deslocamento atômico ao longo do plano deslizado.....	14
FIGURA 10	Configuração de deslizamento de planos em um cristal perfeito....	15
FIGURA 11	(a) indentação e (b) campo da extremidade da trinca. As dimensões a e c caracteriza respectivamente a escala da deformação e o processo de fratura, e P caracteriza a carga aplicada.....	17
FIGURA 12	Principais trajetórias das trincas num campo de tensão produzido por uma força puntual. σ_{11} é extensiva e σ_{33} é compressiva em toda parte, ao passo que σ_{22} muda de compressiva na superfície livre para extensiva abaixo do indentador.....	20
FIGURA 13	Sistema de trincas produzidas por indentação (esquematicamente). (a) cônicas. (b) radiais (r), laterais (l) e medianas (m). A área tracejada indica a zona plástica.....	20

III.5	DEFORMAÇÃO POR CARGA CONCENTRADA.....	16
IV	MÉTODO EXPERIMENTAL	
IV.1	MICROSCOPIA COM LUZ VISÍVEL.....	24
IV.2	ATAQUE QUÍMICO PREFERENCIAL.....	25
IV.3	ENSAIO DE DUREZA COM PIRÂMIDE VICKERS.....	30
IV.4	PROCEDIMENTO DA MEDIDA DE DUREZA.....	33
IV.5	DISTRIBUIÇÃO DAS DESLOCAÇÕES AO REDOR DA IMPRESSÃO.....	34
IV.6	TRATAMENTO TÉRMICO.....	35
IV.7	MEDIDA DE RESISTIVIDADE.....	37
V	RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES	
V.1	DESENVOLVIMENTO DA SOLUÇÃO DE ATAQUE QUÍMICO E REVELAÇÃO DE DEFEITOS ESTRUTURAIS EM MONOCRISTAIS DO SISTEMA Bi-Sr-Ca-Cu-O.....	39
V.2	IDENTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS DO SISTEMA Bi-Sr-Ca-Cu-O.....	57
V.3	MEDIDAS DE MICRODUREZA EM MONOCRISTAIS DE LiNbO_3	71
V.4	ESTUDO DOS PADRÕES DE TRINCAS PROVOCADAS POR INDENTAÇÃO SOBRE A SUPERFÍCIE DOS MONOCRISTAIS DE LiNbO_3	74
V.5	REVELAÇÃO DE PITS E HILLOCKS EM TORNO DE INDENTAÇÃO NO PLANO (00.1) DOS MONOCRISTAIS DE LiNbO_3	81
VI	CONCLUSÕES.....	85
VII	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	88

FIGURA 14	Distribuição da tensão no campo de tensão da indentação na presença de um contorno elástico-plástico (esquemáticamente).....	21
FIGURA 15	Evolução da trinca radial próximo a uma indentação (esquemáticamente).....	23
FIGURA 16	Esquemas dos cortes nos planos perpendicular a direção $128^{\circ}y$ e perpendicular a direção $\langle 010 \rangle$	27
FIGURA 17	(a) superfície de polo negativo mostrando padrões piramidais (pontos pretos) e arredondados, (100x). (b) superfície de polo positivo pits (pontos escuros), (800x).....	28
FIGURA 18	Padrões trapezoidais e cones horizontais revelados por ataque químico no plano perpendicular a direção $128^{\circ}y$, (500x).....	29
FIGURA 19	(a) ilustração da geometria da ponta Vickers. (b) ilustração da impressão quadrada deixada pela ponta Vickers.....	31
FIGURA 20	Equipamento MHP 160 microhardness tester utilizado nas medidas de dureza.....	32
FIGURA 21	Detalhe do sistema de indentação do microindentador MHP 160.....	32
FIGURA 22	Ilustração da escala graduada existente na ocular.....	33
FIGURA 23	Padrões rossetes geralmente produzidas por indentação em materiais com estrutura cúbica de face centrada.....	34
FIGURA 24	(a) programa utilizado para tratamento térmico das amostras de niobato de lítio. (b) programa utilizado para tratamento térmico das amostras do sistema BSCC.....	37
FIGURA 25	Esquematização do sistema de quatro pontas para medida de resistividade.....	38

FIGURA 26	(a) superfície de cristais agregados a massa sólida do experimento C-4. (b) superfície de cristais agregados a massa sólida do experimento 64.....	42
FIGURA 27	(a) superfície de um monocristal retirado mecanicamente da massa sólida do experimento 08. (b) superfície de um policristal retirado mecanicamente da massa sólida do experimento 41.....	43
FIGURA 28	Fotografia de Laue de uma lâmina extraída do experimento 08.....	44
FIGURA 29	Disposição esquemática dos cristalitos numa lâmina do experimento 08.....	45
FIGURA 30	Superfície do fluxo 08 atacada por 50 segundos com HNO_3 e H_2O na proporção de 1ml:10ml.....	46
FIGURA 31	a, b e c mostram superfícies de amostras retiradas do fluxo 08 atacadas por 30 segundos com HNO_3 e H_2O (1ml:30ml).....	46
FIGURA 32	superfície do fluxo 08 que sofreu ataques químicos sucessivos com a solução HNO_3 e H_2O (1:30). (a) atacad por 30 segundos e (b) atacada por 40 segundos.....	48
FIGURA 33	a,b,c e d são amostras retiradas do fluxo 41 e atacadas quimicamente com a solução de HNO_3 e H_2O nas proporções de 1ml:30ml durante 20 segundos.....	49
FIGURA 34	Amostras do fluxo 36 atacada por 10 segundos com HNO_3 e H_2O (1:30), (200x).....	51
FIGURA 35	Amostra do fluxo 36 atacad com HNO_3 e H_2O (1:30) durante 20 segundos (a) e 40 segundos (b).....	52

FIGURA 36	Padrões piramidais de deslocações reveladas por ataque químico com a mistura de ácido nítrico e água (1:30) durante 20 segundos sobre a superfície de uma amostra do fluxo 0854
FIGURA 37	(a) formação de aglomerados (bunchs), deslocações com lados de terraceos e linhas de deslizamentos na superfície de uma amostra do fluxo 41 . (b) formação de terraceos e linhas de deslizamentos na superfície de amostra do fluxo 08 .(c) formação somente de terraceos na superfície de amostrasdo fluxo 4155
FIGURA 38	Formação de terraceos devido a impurezas (pontos escuros no centro dos terraceos) sobre a superfície de amostras do fluxo 08.....56
FIGURA 39	Formação de terraceos próximo a uma deformação plástica produzida por uma indentação numa amostra do fluxo 0856
FIGURA 40	Morfologia do monocristal retirado mecanicamente do experimento 53.....58
FIGURA 41	Gráfico de resistividade versus temperatura para os experimentos 08 e 53 (fluxo + cristais) mostrando a transição da fase supercondutora para amostras sem e com tratamento térmico. A temperatur crítica de transição é superior a 80K. Após tratamento térmico surge uma fase de temperatura crítica próximo de 100K.....59
FIGURA 42	Difratograma de pó dos compostos obtidos em nosso experimentos.....60
FIGURA 43	Espectro de fluorescência de raio-x dos experimentos C-4 (a) 64 (b), 53 (c) e 08 (d).....61
FIGURA 44	Cristalitos agregados a massa sólida do experimento C-4. Os grãos mostram trincas radiais produzida por indentação.....64

FIGURA 45	Comprimento da diagonal de impressão em função da carga aplicada. O símbolo quadrado representa as medidas feita no grão e o losângulos representam medidas feita na região não cristalina.....	65
FIGURA 46	Comprimento da diagonal de impressão em função da carga aplicada nos cristais do experimento 64.....	67
FIGURA 47	Comprimento da diagonal de impressão em função da carga aplicada para o monocristal do experimento 53.....	69
FIGURA 48	(a) indentação sobre um cristal agregado a massa sólida do experimento 53 antes do ataque químico. (b) revelação de linhas de deslizamento próximo a indentação após ataque químico com a solução 20 durante 20 segundos.....	70
FIGURA 49	Gráfico da microdureza Vickers, Hv, versus carga aplicada P. Para cargas acima de 80 gramas a microdureza torn-se praticamente constante.....	72
FIGURA 50	Comprimento da diagonal de impressão contra carga aplicada. Símbolos quadrados são resultados obtidos no plano (00.1) <11.0> e os símbolos losângulos resultado obtidos nos planos (01.0)<00.1> e 128°y <10.0>.....	73
FIGURA 51	Trincas radiais obtidas por indentações sobre a superfície de monocristais de LiNbO ₃ no plano (00.1)<11.0>.....	75
FIGURA 52	Superfície de um monocristal de LiNbO ₃ plano (00.1) mostrando estilhaçamento provocado pelo aumento da carga de indentação.....	76
FIGURA 53	Gráfico da carga aplicada, P, contra o comprimento médio das trincas radiais $r_c^{3/2}$. LiNbO ₃ (00.1)<11.0>.....	77
FIGURA 54	Padrões de trincas produzidos nos planos (00.1) e 128°y.....	78

FIGURA 55	Distribuição das trincas produzidas por tensão térmica em uma amostra de LiNbO_3 sobre o plano (00.1) (esquematicamente).....	80
FIGURA 56	Indentações produzidas sobre a superfície da amostra que sofreu choque térmico.....	80
FIGURA 57	Padrões de fraturas com estilhaçamento como consequência do aumento da carga	81
FIGURA 58	Padrões de trincas próximo a indentação após tratamento térmico a uma temperatura de aproximadamente 1000°C . (a) indentação com carga de 50 gramas (b) indentação com carga de 80 gramas.....	82
FIGURA 59	Distribuição de hillocks e pits próximo a indentação Vickers. (a) hillocks produzidos por carga de 50 gramas (indentação a esquerda) e por carga de 80 gramas (indentação a direita). (b) pits produzidos por aplicação de uma carga de 50 gramas.....	83
FIGURA 60	Hillocks criados por um risco produzido pela ponta Vickers sobre a superfície negativa de uma amostra de LiNbO_3	84

LISTA DE TABELAS

TABELA 01	Composições de partida para preparação dos experimentos usados nos estudo de defeitos estruturais e plásticidade.....	41
TABELA 02	Resultados obtidos com o experimento de preparação da solução de ataque químico.....	45
TABELA 03	Relação entre os picos coincidentes do experimento C-4 e do composto 2:2:1 obtido pela referência 38.....	64..
TABELA 04	Dados de dureza e rigidez.....	78

RESUMO

Utilizando a técnica de ataque químico e microdureza realizamos um estudo sistemático dos defeitos estruturais e da microplasticidade em monocristais pertencentes ao sistema (BSCC) e em monocristais de LiNbO_3 . Desenvolvemos uma solução apropriada com HNO_3 e H_2O nas proporções de 1ml:30ml durante 20 segundos para o ataque químico dos compostos do sistema BSCC e revelamos padrões de defeitos estruturais como deslocções, terraceos (terraceds) e agrupamentos (bunchs). Além disso fizemos uma tentativa de identificar a composição real destes compostos usando as técnicas de microscopia ótica, difração de raio-x, Laue, fluorescência de raio-x, medidas de resistividade, microdureza e ataque químico. O comportamento plástico/frágil dos cristais de Niobato de Lítio foi estudado nos planos (00.1), (01.4) e (01.0). Analisamos também a distribuição das deslocções em torno das deformações plásticas produzidas por indentações de uma ponta Vickers nas superfícies de pólos de domínios positivo e negativo sobre plano (00.1). Alguns desses resultados, como no caso da revelação de defeitos estruturais e microdureza dos compostos do sistema BSCC, podem ser considerados inéditos. Os cristais de niobato de lítio crescidos em nossos laboratórios, mostraram um comportamento frágil isotropico não convencional para esse composto, quando submetidos a tratamentos térmicos.

ABSTRACT

We used etching and microindentation techniques to study the structural defects, microplasticity and microhardness in Bi-Sr-Ca-Cu-O and LiNbO_3 single crystals. To reveal structural defects in Bi-Sr-Ca-Cu-O crystals was developed a suitable solution of $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ in the ratio 1:30. The results obtained showed that there are patterns of structural defects as dislocations, terraceds and bunches in these compounds. We also did an attempt to identify the actual compositions of these compounds using optical microscopy, X-ray diffraction, Laue pattern, X-ray fluorescence, resistivity, microhardness and etching techniques. In LiNbO_3 single crystals we analyzed the dislocations distributions around the plastic deformations produced by indentation experiments. The behaviour plastic/fragile in LiNbO_3 crystals was studied on three different perpendicular directions: to the Z-axis, to the 128° γ and to the (01.0).

Some of these results, as the structural defects revelation and the microhardness in Bi-Sr-Ca-Cu-O compounds as well, was obtained at the first time. Also, unusual fragile behaviour isotropic of LiNbO_3 grown in our laboratory was found.

I INTRODUÇÃO

O rápido desenvolvimento de novos materiais e a sua importância tecnológica levou os pesquisadores a criação de uma nova área de conhecimento denominada "ciência dos materiais". Com este avanço tecnológico, tornou-se necessário um controle rigoroso das propriedades eletro-óticas, piezoelétricas, piroelétricas, etc... bem como as condições de operações destes materiais, em gradientes térmicos, exposição a radiações, ambiente químico, resistência a fratura, etc... A grande variedade de ligas produzidas pela metalurgia e os dispositivos avançados da microeletrônica bastam, por si só, para caracterizar o vasto campo da moderna ciência dos materiais[1].

As informações obtidas através dos defeitos estruturais e microplasticidade não são somente de interesse intrínseco, mas são essenciais para entender a influência do tratamento mecânico sobre estruturas e propriedades elétricas e magnéticas. A resposta dos materiais a testes mecânicos proporcionam parâmetros para análise da transição dúctil/frágil, dureza, resistência a propagação de trincas e deslizamentos preferenciais de planos atômico. A técnica de ataque químico permite a observação dos defeitos estruturais e proporciona assim uma boa visualização da distribuição dos defeitos, dos sistemas de deslizamentos (planos e direção) e dos contornos de grãos.

A existência de defeitos tipos deslocações permite que materiais cristalinos sejam deformados mais facilmente. Assim as deslocações possuem um papel fundamental no estudo de deformação. A facilidade com que os materiais podem ser deformados foi a observação crucial que levou a descoberta das deslocações. A partir da segunda década deste século a atomística e a natureza periódica das substâncias cristalinas foram completamente estabelecida através do uso de raio-x. De posse do conhecimento de que os cristais são formados por um arranjo periódico dos átomos, pode-se facilmente calcular a tensão de cisalhamento produzida na deformação plástica dos cristais[2].

Nos últimos 15 anos o Grupo de Crescimento de Cristais do DFCM têm se dedicado à preparação de diversos materiais em sua forma cristalina. Esta atividade tem permitido a preparação de inúmeros materiais monocristalinos e um importante desenvolvimento de dispositivos utilizando estes monocristais como elemento ativo e passivo[3]. Dentro desta linha, está sempre presente a necessidade de um estudo do comportamento físico destes materiais. O objetivo deste trabalho é estudar o comportamento físico de monocristais supercondutor, do

sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O, e do niobato de lítio (LiNbO_3), preparados nos laboratórios do grupo de crescimento de cristais do DFCM-IFQSC.

II ASPECTOS TEÓRICOS SOBRE FORMAÇÃO E REVELAÇÃO DE DESLOCAÇÕES

II.1 ORIGEM DAS DESLOCAÇÕES

Para se entender os cristais em termos dos átomos, dois aspectos devem ser considerados: (1) a teoria do cristal perfeito e (2) a teoria do cristal imperfeito. Chamamos de cristal perfeito quando os átomos estão arranjados numa forma regular e, de cristal imperfeito, quando em pequenas regiões os arranjos regulares são quebrados e alguns átomos não estão rodeados uniformemente por seus vizinhos. Entre os vários tipos de imperfeições que existem nos sólidos cristalinos, o mais importante, para estudo de seu comportamento plástico é a deslocação[4].

A teoria que propôs um modelo para o estudo das deslocações iniciou-se em 1934, quando Taylor, Orowan e Polanyi procuravam entender o processo de deslizamento de planos atômicos em cristais e a propagação da deformação plástica. Os principais fatores relativos ao deslizamento que conduziram ao conceito de deslocação podem assim ser resumidos:

- a) Uma parte do cristal desliza sobre a outra segundo uma direção característica decorrente da natureza da estrutura cristalina.
- b) O deslizamento inicia em um dado sistema (plano e direção) quando a componente da tensão de cisalhamento segundo um plano atinge um valor crítico. A direção de deslizamento é quase sempre um vetor de base da rede cristalina[5]. Para o caso dos metais cfc, a direção é $\langle 110 \rangle$, para ccc é $\langle 111 \rangle$ e para metais de estrutura hexagonal a direção é $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. Em cristais iônicos a direção de deslizamento segue sempre a linha de íons de mesma carga e é $\langle 110 \rangle$ para NaCl e LiF e $\langle 100 \rangle$ para CsCl.
- c) O plano de deslizamento é, na maioria dos casos, um plano de elevada densidade atômica; $\{110\}$ em NaCl e CsCl, $\{0001\}$ em sistemas hexagonais, etc.
- d) Impurezas e velocidade de deformação são alguns parâmetros que afetam a magnitude da tensão de cisalhamento nos cristais. Portanto, o deslizamento não

ocorre de maneira uniforme, pois a tensão no plano não se distribui uniformemente, principalmente devido a presença de vibrações térmicas e impurezas. Além disso, a natureza das ligações entre os átomos garante uma certa independência dos movimentos. Na realidade o que ocorre é que o deslizamento inicia num ponto (ou pontos) e se espalha pelo restante do plano. A linha de contorno que separa a parte deslizada da que permaneceu inalterada é conhecida como *linha de deslocamento*. Desta definição, conclui-se que uma linha de deslocamento nunca pode terminar no interior do cristal; ou ela forma um anel fechado, ou termina na superfície livre do cristal, ou se liga com outra linha de deslocamento.

A maior fonte de deslocações origina-se das condições de crescimento dos cristais. Billy e Penniy estudaram os "etch pits", principalmente em cristais de Ge e Si, e deram uma considerável contribuição na elucidação da origem das deslocações em cristais crescidos por fusão, demonstrando que a maioria das deslocações resultam, não em condensação dos defeitos de ponto, mas em deformação plástica devido as tensões térmicas. Dash também demonstrou que as deslocações nos cristais são heranças deixadas pela semente, ou seja, muitas vezes são uma consequência do mal contato entre a semente e o material fundido ou devido a sua orientação cristalográfica. Uma vez introduzidas no cristal as deslocações se propagam e multiplicam-se como consequência da tensão térmica[6].

II.2 DESCRIÇÃO DAS DESLOCAÇÕES

Em uma análise da superfície de um material verifica-se que a deslocação é de natureza um tanto complicada, mas podemos, no entanto considerá-las como composta de dois tipos básicos:

- a) deslocações em cunha;
- b) deslocações em hélice.

Uma deslocação em cunha, mostrada na figura 1, pode ser descrita como um bloco de cristal onde um plano extra está inserido na parte superior como resultado do deslizamento na direção EA sobre o plano EADF. A linha AD marca os contornos entre a região deslizada e não deslizada e representa uma linha de deslocação. As deslocações em cunha são representadas pelo símbolo $\perp$ e podem ser positivas ou negativas (figura 2). Deslocação em hélice é o resultado do deslocamento de uma porção do bloco cristalino, como

mostrado na figura 3, onde o lado direito do material é deslocado de uma unidade para cima. Um degrau será assim criado sobre a superfície, o qual não se estende através de toda ela, mas vai desde o plano até a borda do cristal. A linha DA é o contorno entre a parte deslizada e não deslizada; este tipo de deslocação é representada por S.

Figura 1 - Deslocação em cunha numa rede cúbica simples.

Figura 2 - (a) deslocação positiva e (b) deslocação negativa.

Figura 3 - Deslocação em hélice numa rede cúbica simples.

II.3 VETOR E CIRCUITO DE BURGERS

Uma definição muito útil de uma deslocação pode ser dada em termos do circuito de Burgers. O circuito de Burgers pode ser definido como um caminho percorrido sobre qualquer plano do cristal, tomado ao longo de uma linha ligando átomo a átomo de tal maneira que ele forme um "loop" fechado. Na presença de uma deslocação o caminho da linha correspondente ao circuito não formará um "loop" fechado e o espaço necessário para fechar o circuito é definido pela entidade matemática denominada vetor de Burgers da deslocação cuja definição supõe um meio elástico contínuo e é representado por $\vec{b}$, figura 4a. O vetor de Burgers da deslocação em cunha é normal a linha de deslocação e é paralelo a linha de deslocação quando em hélice. Num caso mais geral, o vetor de Burgers faz um ângulo arbitrário com a linha de deslocação, de forma a possuir um carácter misto, em hélice e em cunha, figura 4b. No entanto, o vetor de Burgers é sempre o mesmo e independentemente da posição da deslocação. O vetor de Burgers é fundamental na descrição das deslocações e pode-se afirmar que $\vec{b}$ está para o campo elástico, assim como $\vec{E}$ e $\vec{B}$ estão para o campo eletromagnético.

Figura 4. a) Representação de um circuito de Burgers ABCDE . A separação EA é o vetor de Burgers, $\vec{b}$. b) caráter misto em hélice e cunha.

II.4 CONTORNOS DE DOMÍNIOS COM PEQUENO ÂNGULO (C.D.P.A)

Um arranjo de deslocações relativamente simples forma o contorno entre dois planos cuja a orientação relativa pode ser descrita como uma rotação de um ou dois graus em relação a uma direção comum. O contorno formado pelo arranjo de deslocações em cunha mostrado na figura 5 representa a união de dois cristais com orientações cristalinas ligeiramente diferentes. Esta configuração é observada em monocristais que, após sofrerem deformações, são submetidos a prolongados tratamentos térmicos. Outras configurações podem também produzir C.D.P.A., porém, o representado pela figura 5 é mais simples. A distância d entre as deslocações no contorno é:

$$d = \frac{b}{2 \sin \theta/2} \approx \frac{b}{\theta}$$

Contornos de domínios com maiores valores de θ são observados em materiais policristalinos, porém, mesmo neste caso, podem ser considerados como compostos de deslocações. Os C.D.P.A. são divididos em contornos coerentes e semi-coerentes como mostrado na figura 6. No caso de contornos coerentes não existe interrupção das ligações de átomos ou íons sobre o cruzamento de uma orientação para outra (figura 6a). No entanto, o contorno semi-coerente possui uma simples relação cristalográfica entre as duas regiões (figura 6b). Também existe o contorno incoerente, onde não existe nenhuma relação cristalográfica entre as duas regiões e o contorno consiste de deslocações em cunha e hélice, bem como de deslocações mista. Esta configuração é conhecida como contornos de grão.

Figura 5. Configuração de contornos de domínios com pequeno ângulo. $\vec{b}$ vetor de Burgers, d distância entre duas deslocações e θ ângulo do contorno.

Figura 6. Projeção de (a) contorno coerente e (b) contorno semi-coerente

II.5 MOVIMENTO TÉRMICO

Sob ativação térmica, uma linha de deslocação não pode mover-se como um todo, mas sua posição, ou configuração, vai mudando em virtude da difusão de átomos (ou vacâncias) para a linha. O movimento é lento e dependente da energia de ativação para migração dos defeitos pontuais e o deslocamento pode deixar o plano de deslizamento original, buscando situações de menor energia. Sua configuração, na escala atômica, é a de uma linha quebrada, onde cada " dente " (jog) pode ter até o valor de um parâmetro de rede. Várias possibilidades teóricas podem ser consideradas, conforme as faixas de temperaturas ou estados de tensões considerados, entretanto, o aspecto da fórmula da velocidade é, em geral, do tipo [7,8,9]:

$$V = F(\sigma) \exp \left(- \frac{U}{KT} \right) \quad 2$$

onde $F(\sigma)$ é uma função que define o estado de tensões elásticas, U é a energia de ativação, composta normalmente de dois termos, $U = U_{cd} + U_{dd}$, sendo o primeiro a energia de criação dos defeitos e a segunda de difusão dos defeitos pontuais. Este tipo de movimento permite a formação do C.D.P.A. descrito no parágrafo II.4.

II.6 OBSERVAÇÃO DAS DESLOCAÇÕES

A utilização da microscopia ótica, eletrônica, campo iônico e raio-x tem proporcionado muitas evidências com relação a existência das deslocações (Para fazer uso das informações destas técnicas conceitos básicos fundamentais são necessárias). As técnicas podem ser divididas em cinco grupos:

- (1) método de superfície, no qual o ponto de emergência de uma deslocação na superfície é revelada.
- (2) método de decoração, para examinar deslocação no volume de cristais transparente a luz.

- (3) a microscopia eletrônica de transmissão estuda deslocções em espécime com 1000 - 10000 Angstrom de espessura.
- (4) difração de raio-x, que revela os locais das deslocções por espalhamento de raio-x.
- (5) a microscopia de campo iônico revela a posição individual dos átomos.

Será discutido com mais detalhes somente o método de superfície, pois será útil no decorrer deste trabalho.

II.6.1 MÉTODO DE SUPERFÍCIE

Se um cristal contendo deslocções está sujeito a um meio que remove átomos da superfície, a taxa de remoção de átomos em torno do ponto em que uma deslocção emerge na superfície pode ser diferente da taxa de remoção do restante da matriz livre de deslocções. As diferenças nas taxas de remoções originam-se de uma ou mais propriedades das deslocções, tais como:

- (1) Distorção da rede e campo de tensão da deslocção;
- (2) Geometria dos planos associados com uma deslocção em hélice, de tal modo que o processo inverso ao crescimento do cristal produz um buraco (pits) na superfície;
- (3) Concentração de átomos de impureza numa deslocção mudando a composição química do material próximo a deslocção.

Assim, se a taxa de remoção é mais rápida no ponto em que a deslocção emerge na superfície, buracos (pits) serão formados nesta posição. Se o processo é lento, montanhas (hillocks) serão então formados. A forma dos "pits" e dos "hillocks" dependem do caráter da deslocção e, algumas vezes, é possível distinguir entre deslocção em cunha e hélice e entre deslocção em cunha positiva e negativa.

II.6.2 DISSOLUÇÃO E FORMAÇÃO DE MARCAS DE ATAQUE QUÍMICO.

O ataque químico preferencial é uma técnica poderosa empregada no estudo das deslocções e de suas configurações, tornando

pronunciada as marcas de ataque (etch pits) ao redor do ponto onde uma linha de deslocação emerge na superfície. As condições necessárias para uma formação visível das marcas de ataque estão nas proporções adequadas de três taxas de dissolução[10,11]. A primeira, a taxa de dissolução normal, V_n , atua ao longo da linha de deslocação e é normal à superfície. A segunda, a taxa de dissolução tangencial ou lateral, V_t , descreve a taxa de propagação sobre os degraus (steps) ao longo da superfície. Finalmente, a taxa, V_p , que descreve a dissolução (ou polimento) da superfície em áreas livres de deslocações. Esta taxa também é normal a superfície. A figura 6 mostra como estas taxas estão distribuídas na superfície do material atacado. Os valores absolutos destas taxas de dissolução para um cristal são governadas pela natureza e composição das soluções atacantes, bem como, pelas condições, em geral, de temperatura e agitação mecânica. Impurezas segregadas ao longo da linha de deslocação também afetam os valores de V_n e V_t .

De acordo com Gross (1918), "o esforço individual entre as velocidades de dissoluções individuais ao longo das várias direções é o fator decisivo para formação das marcas de ataque". Se a velocidade de dissolução ao longo da superfície de uma marca de ataque, figura 7, for rotulada por V_f , então dois casos devem ser considerados: quando $V_f \gg V_p$, as marcas de ataque serão produzidas, mas quando $V_f \ll V_p$, a superfície permanece praticamente lisa. Assim um plano de um cristal com uma taxa de dissolução máxima terá uma tendência mínima para formação de marcas de ataque. Por outro lado, planos com taxa de dissolução mínima terão máxima tendência para formação das marcas de ataque. Estes argumentos são válidos tanto para buracos (pits) como para montanhas (hillocks). Impurezas no atacante também apresentam grande efeito na formação das marcas de ataque, as quais são essencialmente determinada pela razão entre a taxa de dissolução lateral, V_t , e a taxa de dissolução normal, V_n . Se a razão V_t/V_n é suficientemente pequena as marcas de ataque resultante serão bem definidas. Um bom atacante possui esta razão na ordem de 10. No entanto, a qualidade de um atacante pode ser melhorada através da mudança de V_n ou V_t . Para isso, um método utilizado, por exemplo para diminuir V_t , é adicionar impurezas ao solvente. Para o LiF, mostrou-se que V_f depende muito da concentração de ferro diluído na solução atacante e, para o NaCl mostrou-se que o aumento da concentração de $CdCl_2$ numa solução de álcool etílico 99.5% afetam a morfologia das marcas de ataque[10].

Figura 7. As diferentes taxas de ataques envolvidas na formação de uma deslocação.

III ASPECTOS TEÓRICOS SOBRE DEFORMAÇÃO PLÁSTICA/FRÁGIL.

III.1 DEFORMAÇÃO PLÁSTICA DOS CRISTAIS.

Todos os materiais deformam-se sob a ação de uma força aplicada. No entanto, um mesmo material pode comportar-se de maneiras diferentes sob a ação de uma força. Quando o material for submetido a ação de uma força e ele se recupera completamente a sua forma e dimensão após a retirada da mesma, dizemos que o material possui um comportamento perfeitamente elástico. Por outro lado quando o material não pode ser completamente recuperado após a retirada da força aplicada, dizemos que o material sofreu deformação plástica. O limite da força na qual a deformação desaparece completamente quando a força é retirada, é chamada de força de restituição. Alguns materiais são capazes de resistir somente a pequenas deformações antes de se fraturarem; estes são chamados de materiais frágeis. Outros, em contraste, são capazes de resistir a grandes deformações plásticas antes de ocorrer a fratura e são chamados de materiais dúcteis.

III.2 PORQUE ALGUNS CRISTAIS SÃO PLÁSTICOS E OUTROS FRÁGEIS ?

Quando uma deslocação tem uma estrutura atômica altamente coerente com seu centro, a propriedade importante que determina sua mobilidade é a sua largura, w . Se considerarmos a deslocação como uma região de transição entre áreas deslizadas e não deslizadas num conjunto de planos, então a largura da deslocação é uma medida do quanto estreito é esta transição (figura 08). Quando a transição ocorre dentro de um intervalo de um ou dois espaçamentos atômicos a deslocação é considerada estreita; quando ela ocorre acima de vários (em geral cinco ou mais) espaçamentos atômicos dizemos que a deslocação é larga. Para entender o fator que determina w consideremos uma simples deslocação em cunha como mostrada na figura 8. O fator que contribui para o aumento de w é a energia elástica do cristal, que neste caso é a energia de compressão dos átomos ao longo da sequência no topo e da extensão deles ao longo da sequência da base.

Esta energia elástica diminui quando a deformação elástica é dirigida uniformemente para fora do centro da deslocação ao longo da sequência de átomos. O contrário disto é a energia de deformação associada com a interação de átomos ligados através do plano de deslizamento. Quanto menos átomos desalinhados existirem através do plano deslizado menor é esta energia de deformação no plano deslizado.

Figura 8. mostra esquematicamente a largura w entre as áreas deslizadas e não deslizadas de um plano deslizado.

Em geral, o alinhamento da força é bem mais fraca entre planos de empacotamento compacto (close-packed), por que estes são também mais largamente espaçados. Assim as deslocações mais largas usualmente alinham-se nos planos de empacotamento compacto e não é surpresa que o deslizamento ocorram preferencialmente nestes planos. Portanto, a mobilidade de uma deslocação aumenta com a largura e o deslizamento é evitado na maioria dos planos cristalinos (isto é, outro que não sejam aqueles do empacotamento compacto) porque a deslocação neles não são largas o suficiente para se mover no campo de tensão produzido.

A energia elástica (por átomo) da deslocação é proporcional a constante elástica do cristal, e consequentemente proporcional a curvatura da função energia interatômica nas regiões de mínimos, A e B na figura 9. A energia na região deformada (por átomo) por outro lado, é proporcional a altura C da função na região de máximo deslocamento. Assim a largura da deslocação é maior quando a lei das forças no cristal é do tipo 2 ao contrário de quando é do tipo 1. Deslocações largas são assim esperadas em metais de estruturas cristalinas

simples, desde que o caráter indireto das ligações metálicas levem a curva do tipo 2, e deslocações estreitas são esperadas em cristais homopolares, tal como diamante, em que o caráter direto das ligações levam a curva do tipo 1. Isto ajuda nos a entender a ductilidade e menor dureza dos metais simples e a maior dureza e fragilidade de muitos cristais não metálicos[12].

Figura 09. Energia interatômica em função do deslocamento atômico ao longo do plano deslizado.

III.3 MECÂNISMO DE DEFORMAÇÃO PLÁSTICA

Os mecanismos de deformação plástica usualmente conhecidos são: deformação por deslizamento e deformação por maclação (twinning). Ambos consistem num simples cisalhamento.

Quando um cristal deforma-se por deslizamento, lâminas de íons escorregam-se umas sobre as outras na direção de uma sequência de íons por uma ou mais distâncias interatômicas completas. A superfície sobre a qual ocorre o deslizamento é muitas vezes chamado de plano de deslizamento. O deslizamento ocorre em planos e direções bem definidas as quais são invariavelmente uma sequência de empacotamento-fechado de íons iguais no cristal. Planos

deslizados podem ser agrupados ao mesmo tempo numa região estreita chamada zona de deslizamento, ocorrendo particularmente em grandes deformações plásticas. Quando uma zona de deslizamento encontra a superfície do cristal, um degrau é formado e é reconhecido por sua aparência quando visto em microscópio ótico, como uma linha deslizada. Esta linha não ocorre somente quando a direção do deslizamento está localizado na superfície do cristal. Linhas deslizadas podem ser retas (planares) ou onduladas, dependendo da natureza da superfície deslizada e as linhas elas próprias podem ser homoganeamente distribuidas (deslizamento nitido) ou heterogeneamente distribuida (deslizamento grosseiro).

A deformação plástica de um cristal perfeito (figura 10) exige o movimento cooperativo de todos os átomos do plano de uma posição de equilíbrio para outra equivalente. Neste caso, a tensão teórica ($\epsilon = b.G/a.2\pi$, onde G é o módulo de cisalhamento) para que o escorregamento de planos ocorra é cerca de $G/30$ para cristais como Cu, Ag e Au. Esta tensão calculada é algumas ordens de grandeza maior do que a necessária para deformar cristais reais bem recozidos (10^{-4} a $10^{-6} G$), os quais contém uma densidade de deslocação da ordem de 10^5 - 10^6 desl/cm². Por outro lado, quando se deformam cristais filamentos, praticamente livres de deslocações (whiskers), a tensão necessária é da ordem da tensão teórica calculada[13].

No processo de maclação mecânica (macla de deformação) a região deformada do cristal sofre um somente cisalhamento sobre planos e direções cristalográficas preferênciais. Este processo de deformação ocorre em situações em que a deformação plástica por deslizamento se torna difícil; em metais HC, ela acontece devido ao baixo número de sistemas de deslizamentos ou durante a deformação plástica em baixas temperatura ou altas velocidades de deformação.

Figura 10. Configuração de deslizamento de planos em um cristal perfeito.

III.4 DEFORMAÇÃO SOB TENSÃO NÃO-HOMOGÊNEA

A caracterização das propriedades mecânicas dos sólidos é muitas vezes feita através de sua resposta a tensões não-homogêneas, geralmente devido a tensões de dobramento ou tensões resultante da aplicação de uma carga concentrada. Estes testes são quase sempre muito mais fáceis de se processar do que aqueles nos quais uma tensão uniaxial uniforme é aplicada e, ainda, pode se tirar destes testes outras características úteis. Por exemplo, um teste envolvendo a aplicação de uma carga concentrada necessita somente de uma pequena área superficial e pouco preparo da superfície testada. Um forte campo de tensão não-homogêneo abaixo da região onde fora aplicado a carga pode fornecer novos comportamentos da deformação[5].

III.5 DEFORMAÇÃO POR CARGA CONCENTRADA.

A deformação através da aplicação de uma carga concentrada é a base dos testes de dureza por indentação e consiste da penetração de uma ponta de geometria bem definida num material de dureza inferior a da ponta. Estes testes de deformação por aplicação de carga concentrada (indentação) são conhecidos como: Brinell, Rockwell, Knoop e Vickers. Cada um destes testes é caracterizado pela forma geométrica da ponta e pelas propriedades que se deseja obter nos testes. A escala da impressão residual (indentação) é determinada pela dureza, H , a qual quantifica a resistência a deformação; a escala de trinca é determinada pela rigidez, K_C , a qual quantifica a resistência a fratura. Dureza e rigidez são citadas como convenientes parâmetros para caracterizar o processo de deformação e fratura numa grande quantidade de sólidos, metálicos ou cerâmicos. Esta escolha de parâmetros pode ser justificada em termos do campo de tensão o qual conduz a dois processos, figura 11, a saber:

1- A dureza como parâmetro de deformação. O teste rotineiro de dureza é talvez o meio mais simples pelo qual a deformação irreversível pode ser produzida e medida de uma maneira controlada. Se a indentação fosse perfeitamente elástica o campo de tensão do material seria singular na região em que foi aplicada a carga.

No entanto, o sistema de um modo geral evita a singularidade e permanece abaixo da área de contato uma impressão residual da deformação. Com indentador de geometria regular, a impressão de contato média é independente da carga e, consequentemente, facilita a medida de dureza do material que pode ser obtida usando a relação[14] :

$$H = P/\alpha_0 a^2 = \text{constante} \quad 03$$

onde P é a carga, a é a dimensão característica da impressão (figura 11a) e α_0 uma constante que depende da geometria do indentador. O campo de tensão em torno do ponto de contato da carga possui componentes polares da forma[15] :

$$\sigma_{ij} = H f_{ij}(\theta, a/r) \quad 04$$

onde f_{ij} é uma função coordenada adimensional. Se esta função determina unicamente a intensidade do campo de tensão, então H é um indicador útil da força atuante no processo de deformação.

Figura 11. (a) indentação e (b) campo da extremidade da trinca. As dimensões a e c caracterizam respectivamente a escala da deformação e o processo de fratura, e P caracteriza a carga aplicada.

Do ponto de vista físico, o teste de dureza pode ser visto como a resposta dominante do mecanismo de deformação em um dado material. Em sólidos cujo comportamento plástico é ideal, a dureza relaciona-se diretamente a deformação produzida, e é utilizada tradicionalmente pelos engenheiros para especificar a resistência ao processo de deslizamento. Com algumas cerâmicas muito frágeis, no entanto, esta correspondência é duvidosa. Em testes convencionais de tensão/deformação as amostras cerâmicas tendem a se fraturarem antes que ocorra a deformação. No caso extremo de sólidos covalentes ideais existe evidência de que o processo de deslizamento não ocorre no limite inferior da tensão de cisalhamento à temperatura ambiente. Quando são tomados cuidados para suprimir todas as componentes da tensão (em geral, os testes são feitos sob pressão limitada), alguns sólidos, principalmente aqueles com estrutura "aberta", possuem uma grande tendência de se deformarem por densificação estrutural. O campo de tensão provocado pela indentação possui componentes de cisalhamento e de compressão hidrostática e não é sempre fácil perceber que tipo de deformação é responsável pela impressão residual. Em vidros de sílica, por exemplo, a natureza da zona de deformação tem produzidos resultados de consideráveis controvérsia. Apesar destas complicadas interpretações, a dureza é o parâmetro de deformação mais aceitável na classificação geral dos materiais sólidos.

Z- A rigidez como parâmetro de fratura. Com o desenvolvimento do mecanismo de fratura "Griff-Irwin", vários parâmetros tem sido utilizados para especificar a resistência de crescimento e propagação das trincas. Dentre estes parâmetros, K_{IC} tem tido uma grande aceitação como a quantidade que relacionada a performance do material. A rigidez está relacionada com o fator intensidade de tensão para uma trinca em equilíbrio e possui a forma [16] :

$$K_{IC} = P \chi(c) = \text{constante} \quad 5$$

onde P é a carga aplicada e c é a dimensão característica da trinca (figura 11b); a função χ depende da geometria da ponta. Numa analogia com a dureza, H , na equação 4, K_{IC} determina unicamente a intensidade do campo de tensão em torno da extremidade da trinca,

$$\sigma_{ij} = K_{IC} q_{ij}(\theta)/(2\pi r)^{1/2} \quad 6$$

onde q_{ij} são funções angulares e K_{IC} representa a força de propagação da fratura.

Em termos do mecanismo de fratura, a rigidez pode ser interpretado fisicamente em dois níveis: Macroscopicamente, ela representa a composição da propriedade elástica e da formação de superfície; microscopicamente, ela relaciona-se a um processo básico de separação não linear responsável pela extensão da extremidade da trinca. Para um sólido contendo trincas bem definidas de dimensões específicas, K_{IC} determina a tensão da fratura para uma pressão uniforme e é consequentemente um parâmetro que quantifica as análises de deformação. A rigidez como parâmetro de fratura tem se mostrada como um grande potencial nas recentes aplicações em engenharia cerâmica[17].

A propagação das trincas, geralmente, ocorre no plano sujeito a tensão máxima, que é perpendicular à trajetória da ponta. Existem três sistemas principais de propagação, como mostrado na figura 12. As trincas podem ser classificadas dentro destes três sistemas como (figura 13)[18].

σ_{11} , trincas cônicas com o eixo do cone dado pela força do indentador,

σ_{22} , trincas medianas e radiais, com a força do indentador alinhada dentro de seu plano;

σ_{33} , trincas laterais, as quais são aproximadamente paralela a superfície ou perpendicular a força do indentador.

Obter informações experimentais através das trincas cônicas é fácil em materiais transparente mas é muito tedioso com a maioria dos materiais cerâmicos porque as amostras devem ser completamente cortadas. Para evitar isto, é melhor trabalhar com as trincas radiais, desde de que elas possam ser completamente visíveis sobre a superfície. Este tipo de trinca é produzido por indentador do tipo pirâmide Vickers. Ponta como esta causa grande extensão na região da zona plástica mudando drasticamente o campo de tensão. Nas imediações da zona plástica bem abaixo da área de contato a tensão é compressiva mas vai mudando para extensiva a medida que se afasta do centro da zona plástica, alcançando seu máximo próximo do contorno plástico-elástico, e continua decaindo com a distância na região elástica (figura 14). Chiang et al [19] mostraram que esta tendência é comum para todos as três tensões mencionadas acima, com uma alta tensão extensiva originaria do sistema circunferencial σ_{22} , enquanto que durante a fase de aplicação da carga o campo σ_{33} tem um maior caráter compressivo. A formação de trincas radial e mediana é também favorecida pela grande deformação circunferencial originaria dos vértices da pirâmide.

Figura 12. Principais trajetórias das trincas num campo de tensão produzido por uma força pontual. A tensão σ_{11} é extensiva e σ_{33} é compressiva em toda extensão ao passo que σ_{22} muda de compressiva na superfície livre para extensiva em baixo do indentador.

Figura 13. Sistema de trincas (a) cônicas. (b) radiais (r), laterais (l) e medianas (m). A área tracejada indica a zona plástica (esquemáticamente).

Figura 14. Distribuição da tensão no campo de tensão da indentação na presença de um contorno elástico-plástico (esquemáticamente).

A energia liberada respectivamente dentro das proximidades e distante do campo de tensão, onde $\sigma \simeq F/a^2 \simeq H$, e é escrita como:

$$\gamma \simeq H^2 l/E \simeq \frac{F}{a} \frac{H}{E} \frac{l}{a}, \quad \text{para } l \ll a \quad 7$$

$$\gamma \simeq F^2 / (E l^3) \simeq \frac{F}{a} \frac{H}{E} \left(\frac{l}{a}\right)^3, \quad \text{para } l \gg a \quad 8$$

Muitas vezes o máximo ocorre quando $l \simeq a$

$$\gamma_{\max} \simeq H^{3/2} F^{1/2} / E, \quad \text{em } l \simeq a \simeq (F/H)^{1/2} \quad 9$$

Portanto a formação e a propagação das trincas no campo de tensão próximo a área indentada ocorrerá somente para cargas F acima do valor crítico:

$$F^* \simeq \gamma_c^2 E^2 / H^2, \quad \text{com } l \simeq (K_c / H)^2 \quad 10$$

onde K_c é o valor da intensidade de tensão crítica e é usado como parametro de rigidez.

Evidência experimental mostrando a existência de uma carga crítica foi produzida por Lankford e Davidson[20] por meio de microscopia eletrônica de varredura e com auxílio de emissão acústica. Com o aumento além da carga limite, a trinca cresce constantemente de acordo com a equação:

$$\gamma_c = \text{const. } F_c^2 / l^3 E \quad 11$$

Para obter γ_c desta equação, é necessário conhecer a forma da trinca e principalmente que ela possa ser completamente visível sobre a superfície do material e que todo seu comprimento possa ser medido somente na superfície. Com um indentado piramidal, a fratura inicia-se na forma de pequenos "corners" na superfície, os quais subsequentemente crescem numa forma semelhante a um quarto de círculo, separados pelo centro compressivo da zona plástica (figura 15). Quando as trincas atingem um tamanho superior ao da zona plástica r_p , elas se unem para formar uma única trinca semi-circular. Assim não é imediatamente óbvio obter o comprimento da trinca. O comprimento da trinca pode ser medido de duas maneiras: Pode-se tomar na superfície o valor c como comprimento da trinca com tanto que elas estejam separadas, mas se estiverem ligadas deve-se tomar o valor $2(c + a)$ como mostrado na figura 15. Em materiais relativamente dúcteis com alto valor de γ_c e pequeno valor de H , as trincas radiais permanecem separadas para cargas altas enquanto que nos materiais mais frágeis a ligação da trinca prevalece. No entanto, é geralmente usado o comprimento $l = 2(c + a)$, incluindo a diagonal $2a$, para determinar a energia crítica numa relação envolvendo F^2 versus l^{-3} e de acordo com Anistis et al[21] a melhor curva obtida dos dados experimentais para muitos materiais é dada pela equação[15] :

$$\gamma_c = 0.002 F^2 / l^3 H \quad 12$$

Figura 15. Evolução da trinca radial próximo a uma indentação (esquemáticamente). Para facilitar a representação gráfica a escala é mudado em todo o estágio de aplicação da carga mas o tamanho da indentação não muda nesta figura.

IV MÉTODO EXPERIMENTAL

IV.1 MICROSCOPIA COM LUZ VISÍVEL

A microscopia de reflexão e transmissão com luz visível permite analisar grande parte dos defeitos estruturais que emergem para superfície dos cristais, tais como deslocamentos. Isto implica trabalhar com amostras de dimensões consideráveis e de baixa densidade de deslocamentos ($< 10^6$ desl/cm²). Para amostras com densidade superior a 10^6 desl/cm² torna-se difícil caracterizar o sistema de deslizamento, tamanho e movimento das deslocamentos. No caso de cristais transparentes, a microscopia de transmissão permite operar com luz polarizada para observar o campo de tensão provocado pela deformação plástica.

Neste trabalho foram utilizados tanto a microscopia de reflexão como a de transmissão. Os microscópios usados foram: o Olympus HB, que opera com luz refletida e transmitida e com um aumento máximo de 400x e o Neophot 21, que opera somente com luz refletida e com um aumento máximo de 800x. Fotografias foram obtidas através de um sistema automático microfotográfico que pode ser acoplado em ambos microscópios. As medidas de distância lineares foram feitas com uma ocular WF10x com escala, onde cada divisão corresponde a 20 μ m, 8 μ m, 5 μ m e 2.5 μ m, conforme objetiva usada no Olympus HB. As medidas de densidade de deslocamentos foram efetuadas no Neophot 21 que é equipado com uma tela. As áreas, de acordo com esta tela e correspondente a objetiva 50/0.80, são:

Aumento	Área
320x	$5,4 \times 10^{-2} \text{ mm}^2$
400x	$3,5 \times 10^{-2} \text{ mm}^2$
500x	$2,3 \times 10^{-2} \text{ mm}^2$
640x	$1,4 \times 10^{-2} \text{ mm}^2$
800x	$9,0 \times 10^{-3} \text{ mm}^2$

Existe uma significativa vantagem em se utilizar a microscopia ótica diante da microscopia eletrônica, apesar do menor aumento e perda no poder de resolução. Em primeiro lugar, ao se trabalhar com amostras de grande volume observa-se um comportamento do material mais próximo da realidade. As amostras pouco espessas como as utilizadas em microscopia eletrônica de transmissão apresentam um pronunciado efeito de superfície, que altera o verdadeiro comportamento das deslocções. Além disso, a passagem de um feixe eletrônico através da amostra leva a formação de danos por radiação que perturbam as observações. Estes problemas não ocorrem com a luz visível, pois o efeito fotoplástico, quando presente, pouco altera o comportamento dos cristais.

IV.2 ATAQUE QUÍMICO PREFERENCIAL

Entre as várias aplicações do ataque químico preferencial vale ressaltar as seguintes aplicações: (1) estudar deformação plástica, (2) estudar os processos fundamentais envolvendo fratura, desgaste, deslizamento e fricções internas, (3) estudar a distribuição, natureza e origem dos defeitos estruturais, distribuição de impureza e microestrutura, (4) permitir a determinação das orientações cristalográficas, (5) estudar os domínios ferroelétricos. No caso particular deste trabalho o ataque químico preferencial foi utilizado principalmente para revelar, sobre a superfície dos cristais, defeitos estruturais naturais de crescimento (chamados de deslocções velhas (aged)) e provocados por deformação plástica (chamados de deslocções novas (fresh)).

De um modo geral, quando a superfície de um cristal é submetido a uma lenta dissolução verifica-se que a solubilidade não é uniforme em todos os seus pontos, e este fenômeno está associado as imperfeições da rede cristalina^{7,8}. Ao redor do ponto onde uma linha de deslocção emerge na superfície, este efeito é bastante pronunciado e, portanto, o ataque químico controlado constitui uma das técnicas mais poderosa para o estudo de deslocções e de suas configurações. Assim, não apenas as deslocções mas também os contornos de domínio de pequeno ângulo (C.D.P.A) e os empilhamentos podem ser estudados com base nas marcas de ataque (etch pits). O fenômeno de ataque químico não está até agora devidamente compreendido e é profundamente alterado pela presença de impurezas tanto nos cristais quanto nas substâncias de ataque[22].

Nos cristais de LiNbO_3 é conhecido que a técnica de ataque químico identifica a estrutura de domínios ferroelétricos, porque o ataque sobre a superfície de polo negativo (superfície negativa) é mais rápida do que sobre a superfície de polo positivo (superfície positiva)[23,24,25]. Sobre a superfície de um monocristal de niobato de lítio com a orientação de domínios na direção [00.1], no lado negativo do corte z, após um tempo de ataque químico que varia de 30 segundos a 5 minutos, são revelados padrões piramidais (etch hillocks) e padrões arredondados[26] e no lado positivo, após ataque químico com tempo superior a 10 minutos, são revelados pequenos buracos (etch pits) com bases triangulares. Os padrões piramidais (etch hillocks) na superfície negativa foram observados pela primeira vez por Niizeki et al[27].

Os cristais de niobato de lítio utilizados em nossos experimentos foram crescidos na direção [0001] pelo método Czochralski[28]. A orientação dos domínios foi efetuada durante o processo de crescimento. Neste processo utiliza-se uma densidade de corrente elétrica 2 mA/cm^2 do começo ao fim do crescimento com o polo negativo ligado ao cadinho e o polo positivo ligado ao dedo frio[29]. As amostras retiradas dos cristais foram cortadas em três planos : plano (00.1), plano (01.0) e no plano perpendicular a direção 128°_y (01.4) como mostrado na figura 16. A preparação das amostras antes do ataque químico e das indentações incluem polimento ótico e o máximo de paralelismo entre as faces (no caso das amostras utilizadas para indentações). O ataque químico sobre os planos (00.1), (01.0) e (01.4) foram efetuados por uma mistura concentrada de HF (48 %) e HNO_3 (65 %) nas proporções de 1:2 [21] nas seguintes condições : a mistura de HF e HNO_3 é aquecida em cadinho de alumina (Al_2O_3) até atingir o ponto de ebulição (aproximadamente 110°C). Antes de introduzir a amostra na solução de ataque faz-se um pré aquecimento da amostra em um bequer separado para evitar choque térmico e consequentes trincas. O tempo de ataque químico utilizados nas amostras de niobato de lítio foi sempre superior a 10 minutos, garantindo assim a revelação das marcas de ataque em ambas superfícies. Após este tempo de ataque as amostras cortadas perpendicularmente a direção (00.1) mostram os padrões piramidais e arredondados no lado negativo e pequenos pontos escuros no terminal de polo positivo, como ilustrado na figura 17. Para obter as figuras de ataque como as mostrado na figura 17b a superfície da amostra deve estar muito bem polida caso contrário o que se observa são sequências aleatória de riscos sobre a superfície de polo positivo. Para as amostras cortadas no plano perpendicular a direção 128°_y os padrões de ataque são trapézios escuros e cones brancos horizontais como

pode ser visto na figura 18. A densidade média de montanhas (hillocks) é de aproximadamente $2.5 \times 10^5/\text{cm}^2$. A grande limitação da técnica de ataque químico é que ela permite somente acompanhar a intersecção das deslocações com a superfície e não a linha completa. Porém, esta informação é de grande importância quando se conhecem os dados fornecidos por outras técnicas experimentais.

Figura 16. esquema do corte no plano x,y perpendicular a direção $128^\circ y$ e perpendicular a direção (01.0) .

Figura 17. a) superfície de polo negativo mostrando padrões piramidais (hillocks) (pontos pretos) e arredondados (100x) . b) superfície de polo positivo mostrando buracos (pits) (pontos escuros) (800x). A sequência de (pits) representa um contorno de domínio de pequeno ângulo

Figura 18. padrões trapezoidais (indicado pelas setas em a) e cones horizontais(representados pelas setas em b) revelados por ataque químico no plano perpendicular a direção $128^\circ y$.(500x)

IV.3 ENSAIO DE DUREZA COM PIRÂMIDE VICKERS

Os ensaios de dureza fornecem um modo acurado, rápido e econômico de determinar a resistência à deformação dos materiais e a determinação da dureza é um método de controle de qualidade muito importante na engenharia, para verificação das condições de fabricação, tratamento térmico, uniformidade dos materiais, etc. Existem três tipos gerais de medida de dureza dependendo do modo em que é realizado:

- (i) Medida de dureza por riscagem.
- (ii) Medida de dureza de ressalto.
- (iii) Medida de dureza de indentação.

No primeiro método, que é geralmente usado somente pelos mineralogistas, os materiais são classificados pela sua facilidade de riscar o outro. Na medida de dureza com ressalto, um corpo padrão é usualmente atirado sobre a superfície do material e a dureza é medida em termos da altura do ressalto. Os meios mais gerais de julgar a dureza é pela medida da resistência à indentação de um material. O indentador é usualmente uma bola, cone ou pirâmide feita de um material muito mais duro que aquele em ensaio. Geralmente são usados aço temperado, carbeto de tungstênio sinterizado, ou indentadores de diamante. Entre os vários testes de dureza por indentação utilizados os ensaios com ponta Knoop e Vickers são os mais comuns. No ensaio de dureza Vickers o penetrador consiste numa ponta de diamante com forma de pirâmide de base quadrada e ângulos entre as faces da pirâmide de 136° . A dureza Vickers é dada pelo quociente da carga pela área de impressão[30]. O penetrador e a impressão resultante estão representados esquematicamente na figura 19. Se P (gramas) é a carga aplicada sobre a superfície plana de um material e L (μm) é a medida da diagonal de impressão, a dureza Vickers, Hv, é dada por:

$$H_v = 1854.4 \frac{P}{L^2} \text{ [Kg/mm}^2 \text{]}$$

13

No caso do microdurômetro utilizado em nossas medidas de dureza e rigidez as cargas variam de 1.25 a 160 gramas.

Figura 19. a) ilustração da geometria da ponta Vickers. b) ilustração da impressão quadrada deixada pela ponta Vickers.

A medida da diagonal de impressão é efetuada com o auxílio de um microscópio ótico. Geralmente, toma-se como medida final da diagonal a média das duas diagonais perpendiculares. Uma outra maneira de expressar a dureza Vickers é

$$H_v = \frac{P}{\alpha a^2} \quad [\text{GPa}]$$

14

onde P é dado em Newton, a é a metade da diagonal (μm) e α depende da geometria do penetrador. Para o caso da ponta Vickers $\alpha = 2$ e a área de impressão é $2a^2$.

O sistema utilizado para medidas de dureza foi "MHP 160 microhardness tester" da Carls Zeiss Jena, que pode ser visto na figura 20.

Figura 20. Ilustração do equipamento MHP 160 microhardness tester utilizado nas medidas de dureza.

O sistema consiste de:

- 1 - Objetiva com aumento de 750x
- 2 - Sistema de indentação (detalhado na figura 21)
- 3 - Mesa porta amostra com movimento XY e rotação de 360°
- 4 - Ocular com escala e micrômetro acoplado
- 5 - Micrômetro com 100 divisões
- 6 - Sistema de iluminação de reflexão

Figura 21. detalhe do sistema de indentação do microindentedor MHP 160.

A figura 21 mostra em detalhes o sistema de indentação

- 1 - Amostra
- 2 - Penetrador com ponta Vickers
- 3 - Suporte para carga
- 4 - Liberador de carga

IV.4 PROCEDIMENTO DA MEDIDA DE DUREZA

As amostras para teste de microdureza devem possuir as faces planas e paralelas de tal maneira que permaneçam perpendicular ao penetrador(2). Através da objetiva escolhe-se a região a ser indentada e em seguida leva-se o penetrador na posição antes ocupada pela objetiva, aplica-se a carga por um tempo determinado, que no caso deste trabalho foi de 30 segundos. Após aplicação da carga a impressão deixada na amostra é semelhante a mostrada na figura 19. Retornando a objetiva para a posição inicial e focalizando a impressão quadrada deixada pela ponta Vickers pode-se então medir o comprimento das diagonais. Estas diagonais são medidas através de uma ocular com escala, onde cada divisão corresponde a $20\mu\text{m}$, como ilustrado na figura 22. Cada divisão na ocular ($20\mu\text{m}$) corresponde a uma volta completa no micrômetro (100 divisões), então cada divisão no micrômetro corresponde a $0,2\mu\text{m}$.

Figura 22. ilustração da escala graduada existente na ocular.

IV.5 DISTRIBUIÇÃO DAS DESLOCAÇÕES AO REDOR DAS IMPRESSÕES

Quando um corpo duro está em contato com a superfície do cristal e exerce sobre ele uma pressão concentrada, o material cristalino é empurrado para dentro e ao longo das direções tangenciais do cristal. O ataque químico seletivo da região indentada revela a anisotropia plástica através dos deslocamentos. O padrão normalmente resultante das simetrias do sistema de deslizamento em relação a superfície que recebe a impressão não depende da geometria do penetrador. O arranjo das deslocações no volume do cristal indentado é governado pela reação das deslocações que são energeticamente favoráveis. Em cristais cfc, como NaCl, KCl e LiF o padrão resultante é uma "estrela" de oito pontas, conhecida como "rossette", onde quatro das pontas estão na direção $\langle 110 \rangle$ e as outras quatro na direção $\langle 100 \rangle$ [31,32], como ilustrada na figura 23. Em cristais cujo a estrutura é hexagonal pode se observar outros padrões, como por exemplo, os conhecidos por "asteroides" [33].

Figura 23. padrões rossettes geralmente produzido por indentação em materiais com estrutura cúbica de face centrada.

IV.6 TRATAMENTO TÉRMICO

As amostras do sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O e as de LiNbO_3 foram tratadas termicamente em fornos de resistência de fio de Kanthal. O controle e medida da temperatura é feito por termopar que está acoplado a um microcomputador (multicontrolador programável CT4). As flutuações de temperatura nos fornos são menores que $0,5^\circ\text{C}$; a figura 24 mostra os programas utilizados no tratamento térmico das amostras de LiNbO_3 e de BSCC. As amostras de niobato de lítio foram colocadas em cadinhos de platina e empilhadas umas sobre as outras de forma a garantir que as superfícies em estudo ficasse protegida contra alterações por ataque térmico. No caso das amostras do sistema BSCC utilizou-se um cadinho de platina em forma de "barca", preso na ponta do termopar, ficando as amostras enfileiradas uma do lado da outra. Neste caso não houve proteção das superfícies porque as dimensões de cada amostra eram diferentes. Todas as amostras foram tratadas em atmosfera ambiente.

IV.7 MEDIDA DE RESISTIVIDADE

Um dos objetivos deste trabalho é medir a dureza das amostras do sistema BSCC que possuem propriedades elétricas supercondutoras. Portanto, todas as amostras utilizadas foram submetidas a um teste de resistividade baseado na técnica de quatro pontas. Esta técnica consiste basicamente em se obter a variação da resistividade em função da temperatura e no caso de amostras que apresentam o comportamento supercondutor determinar a temperatura crítica de transição (T_c) e a temperatura de resistência zero ($T_r=0$). Na figura 25 mostramos o sistema típico de medidas.

O suporte para as amostras era de material isolante (baquelite), onde foram feitos os contatos, em relevo, com índio (In) devido a sua maleabilidade. A distância entre os contatos internos (utilizados para aplicação de voltagem) é de aproximadamente 2.0 milímetros, e os contatos externos (utilizados para aplicação de corrente) estão separados por uma distância de aproximadamente 4.0 milímetros. Os contatos da amostra com índio são otimizados com emulsão coloidal de prata. Todo o sistema, amostra, suporte de contato e termopar foram envolvidos por um cilindro de cobre com o objetivo de se obter uma maior homogeneização da temperatura.

A resistividade, ρ , pode ser obtida utilizando os parâmetros de medidas através da seguinte relação:

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad 15$$

onde L é a distância entre os contatos da voltagem e A é a área transversal da amostra. Como $R = U/i$ teremos que:

$$\rho = U \frac{A}{i L} \quad 16$$

como A, i e L são constantes e fazendo $\frac{A}{i L} = c$; teremos

$$\rho = cU \quad 17$$

onde ρ é dado em ohm cm.

Figura 24. (a) programa utilizado para tratamento das amostras de LiNbO_3 . (b) programa utilizado para tratamento térmico das amostras do sistema BSCC.

Figura 25. esquematização do sistema de quatro pontas para medida de resistividade.

V RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES

Os experimentos desenvolvidos neste trabalho podem ser divididos em duas partes: Na primeira será feito uma análise das marcas de ataque (etch pits) reveladas na superfície dos monocristais do sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O, bem como a deformação plástica produzida por indentação e suas respectivas microdurezas. Na segunda parte será feito um estudo sobre a microdureza e o comportamento plástico/frágil dos monocristais de niobato de lítio (LiNbO_3).

V.1 DESENVOLVIMENTO DA SOLUÇÃO DE ATAQUE QUÍMICO E REVELAÇÃO DE DEFEITOS ESTRUTURAIS EM MONOCRISTAIS DO SISTEMA Bi-Sr-Ca-Cu-O.

As amostras monocristalinas do sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O usadas neste trabalho foram crescidas pelo método HTS em cadinhos de platina ou alumina. As diferentes composições iniciais de óxidos e carbonatos (99,99%) resultam em diferentes compostos os quais serão rotulados aqui como fluxos ou massas sólidas: 08, 36, 41, 64, 53 e C-4. Os fluxos 08 e 36 possuem a mesma composição inicial (peso%), o mesmo solvente, mas foram crescidos em cadinhos diferentes. O fluxo 41 foi dopado com chumbo, e o fluxo 53 foi crescido em atmosfera de NaF. Cada experimento (cristais+fluxo) chamada de massa sólida após o processo de crescimento, permite a formação de outros monocristais cuja composição final pode ser diferente da prevista pela composição inicial. As composições iniciais, o solvente, soluto e cadinho usados em cada experimento podem ser vistos na tabela 1.

No capítulo 1 vimos que os defeitos estruturais como deslocamentos sempre emergem na superfície do cristal e que uma das técnicas poderosas para revelá-las é o ataque químico. A técnica de ataque químico entretanto não possui uma regra bem definida que possa ser formulada para o desenvolvimento de um atacante para um dado cristal. Os atacantes são geralmente descobertos por fundamentos puramente empíricos e felizmente os atacantes não são específicos. Muitos compostos atacam um certo cristal, e um determinado atacante pode ser aplicado a muitos cristais diferentes. Portanto, o método para obter uma solução de ataque químico para os monocristais do sistema BSCC, que

possuem comportamento supercondutor, pode ser justificado considerando a solubilidade dos materiais óxidos. Geralmente os óxidos de bismuto (Bi), chumbo (Pb) etc. são solúveis em soluções de ácido nítrico (HNO_3) e água (H_2O) [34]. Como as amostras que estamos utilizando são compostos óxidos, iniciamos o desenvolvimento de uma solução de ataque químico partindo desta mistura. Então, após experimentos sistemáticos onde concentrações diferentes desta mistura foram testadas, chegou-se a uma concentração de ácido nítrico e água muito eficiente para revelar os defeitos estruturais na superfície dos monocristais óxidos supercondutores, que é uma mistura constituída de:

18

O tempo de ataque ideal foi de 20 segundos. A tabela 2 mostra a sistematização do processo com várias concentrações de ácido nítrico e água, tempo de ataque e seus respectivos resultados. Esta solução de ataque foi sempre utilizada a temperatura ambiente e as amostras foram pre-lavadas em etanol absoluto [35]. Para estudo das anomalias associadas aos defeitos estruturais como: deslocamentos, terraceos (teraced) e agrupamento (bunchs), utilizamos amostras monocristalinas retiradas mecanicamente das massas sólidas 08, 36, 41 e 53. Alguns das amostras foram consideradas monocristalinas através de observações das superfícies em microscopia ótica onde pudemos notar a presença de pequenos cristais homogêneos e formados num hábito tabular agregados a massa sólida. A figura 26 e 27 mostram algumas superfícies das amostras agregadas e livres da massa sólida. A técnica de Laue também foi utilizada para identificar os planos e estrutura das amostras. A figura 28 mostra uma fotografia de Laue por transmissão de uma pequena lâmina de dimensões aproximadamente $1\text{mm} \times 1\text{mm} \times 0.1\text{mm}$ extraída da massa sólida 08. Para esta foto de Laue utilizamos radiação "branca" (tubo de raio-x com ânodo de cobre, 40KV e 15mA) com o filme à 3.0cm do cristal e um tempo de exposição de duas horas. O material foi fotografado, aproximadamente, perpendicular ao plano da lâmina. Uma primeira análise indica que a lâmina não é um monocristal, mas sim um aglomerado de pequenos cristalitos laminares dispostos segundo uma direção preferencial (efeito textura). A figura 29 mostra esquematicamente a disposição destes cristalitos, neste caso a direção é segundo a normal ao plano de clivagem (100). Pode-se notar na fotografia de Laue, figura 28, a formação ainda que incipiente, de anéis de Debye [36] que quando completos e bem definidos são típicos de materiais policristalinos. Quanto as estrias radiais elas são típicas de

materiais com esfoliações que podem ser percebidas quando comparadas com outras fotografias de Laue de uma pequena lâmina de mica[37].

TABELA 1

COMPOSIÇÕES DE PARTIDA PARA PREPARAÇÃO DOS EXPERIMENTOS USADOS NO ESTUDO DE DEFEITOS ESTRUTURAIS E PLÁSTICIDADE.

EXPERIMENTO	SOLUTO	SOLVENTE	CADINHO	COMP. INICIAL (PESO%)
FLUXO 08	$\text{Bi}_4\text{Sr}_3\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}$	Bi_2O_3	Pt	56.8 Bi_2O_3 ; 18.0 SrCO_3 12.2 CaCO_3 ; 13.0 CuO
FLUXO 36	$\text{Bi}_4\text{Sr}_3\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_x$	Bi_2O_3	Al_2O_3	56.8 Bi_2O_3 ; 18.0 SrCO_3 12.2 CaCO_3 ; 13.0 CuO
FLUXO 41	$\text{Bi}_4\text{Sr}_3\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_x$	PbO	Pt	49.0 Bi_2O_3 ; 22.18 SrCO_3 7.52 CaCO_3 ; 17.92 CuO 3.35 PbO
FLUXO 64	$\text{Bi}_2\text{SrCaCu}_2\text{O}_x$	1 CuO 0.1 Bi_2O_3	Al_2O_3	47.65 Bi_2O_3 ; 11.35 SrCO_3 6.14 CaCO_3 ; 34.9 CuO
FLUXO C-4	$\text{Bi}_2\text{SrCaCu}_2\text{O}_x$	SrCO_3 Bi_2O_3	Al_2O_3	59.3 Bi_2O_3 ; 28.63 SrCO_3 4.63 CaCO_3 ; 7.42 CuO
FLUXO 53	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$	NaF	Pt	45.7 Bi_2O_3 ; 28.9 SrCO_3 9.8 CaCO_3 ; 15.6 CuO
FLUXO 38	$\text{Bi}_4\text{Sr}_3\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_x$	CuO	Al_2O_3	35.4 Bi_2O_3 ; 16.8 SrCO_3 11.4 CaCO_3 ; 36.4 CuO

Figura 26. (a) Superfície de cristais (indicados pela seta) agregados a massa sólida do experimento C-4. (b) Superfície de cristais (região clara) agregados a massa sólida do experimento 64.

Figura 27. (a) Superfície de um monocristal retirado mecanicamente da massa sólida do experimento 08, as estrias representam degrais de clivagem. (b) superfície de um policristal retirado mecanicamente da massa sólida do experimento 41, região 1 estrias de clivagem e região 2 sem estrias.

Figura 28. Fotografia de Laue de uma lâmina com agregado de cristais extraída do experimento 08. As estrias radiais (pontos claros) são típicas de materiais com esfoliações (como por exemplo a mica).

Figura 29. Disposição esquemática dos cristalinó numa lâmina do experimento 08.

TABELA 2

RESULTADOS OBTIDOS COM OS EXPERIMENTOS DOS FLUXOS NA PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE ATAQUE QUÍMICO IDEAL.

ATAQUE QUÍMICO	TEMPO DE ATAQUE	EFEITO OBTIDO	EXPERIMENTO
10ml HNO_3 + 10ml H_2O	—	rápida dissolução líquido marron	fluxo 08=36
2ml HNO_3 + 20ml H_2O	50seg	fig. 30	fluxo 08=36
1ml HNO_3 + 30ml H_2O	30seg	fig. 31	fluxo 08=36
1ml HNO_3 + 30ml H_2O	30 e 40seg	fig. 32	fluxo 08=36
1ml HNO_3 + 30ml H_2O	20seg	fig.33 e36	fluxo 08=36
1ml HNO_3 + 30ml H_2O	10seg	fig. 34	e 41 fluxo 08
1ml HNO_3 + 30ml H_2O	20 e 40seg	fig.35	fluxo08=36

Figura 30. superfície do fluxo 08 atacada durante 50seg com HNO_3 e H_2O na proporção de 1ml:10ml. A seta mostra uma nitida deslocação com lados de terraceo.

Figura 31. (a) amostra retirada do fluxo 08 e atacada quimicamente durante 30 segundos com HNO_3 e H_2O na razão de 1ml:30ml.

Continuação da figura 31.

(b) e (c) também são amostras retidas do fluxo 08 e atacada quimicamente nas mesmas condições. Em b podemos ver linhas de deslizamento e em c a formação de terraceos

Figura 32. Superfície do fluxo 08 que sofreu ataques químicos sucessivos com a solução HNO_3 e H_2O na razão 1ml:30ml. (a) atacada por 30seg e (b) atacada por 40seg. As setas mostram as deslocamentos nas dois casos.

Figura 33. a,b,c e d são Amostras retiradas do fluxo 41 e atacadas quimicamente com a solução de HNO_3 e H_2O nas proporções de 1ml:30ml durante 20 segundos. nas figuras, 1 indica deslocações com base piramidal, 2 indica deslocações com base de terraceos e 3 indica sistema de deslizamento visto através da sequência de deslocações.

Mesma amostra (a) antes do ataque químico e (b) após o ataque químico.

continuação da figura 33.

(c) e (d) são regiões diferentes de uma outra amostra retirada do fluxo 41..

continuação da figura 33.

(e) representa outra região da superfície atacada quimicamente referente a mesma amostra de c e d.

Figura 34. amostra do fluxo 36 atacada por 10seg com HNO_3 e H_2O (1:30). (200X)

Figura 35. amostra do fluxo 36 atacada com HNO_3 e H_2O nas proporções de 1ml:30ml durante 20segundos (a) e 40segundos (b). A seta mostra a forma de uma deslocação piramidal após dois ataques sucessivos.

O efeito do ataque é mostrado na figura 36, onde podemos observar padrões piramidais que por analogia com outros materiais foram identificadas como deslocamentos. As deslocamentos apresentam-se como saliência mostrando que a superfície do cristal possui uma taxa de dissolução maior que na região próximo ao ponto emergente da deslocamento, ou seja, em termos da velocidade de dissolução podemos dizer que V_p é maior que V_f , o que se traduz numa tendência máxima para formação de saliência de geometria piramidal. Além das formas nítidas e bem definidas dos padrões piramidais revelados pelo ataque químico, padrões diferentes de marcas de ataque podem ser vistas nas posições das deslocamentos tais como as ilustradas pela figura 37. Em (a) vemos marcas conhecidas como agrupamentos (bunchs) e em (b) terraceos (terraceds). Quando uma superfície plana, polida ou clivada é atacada, a morfologia da superfície pode permanecer inalterada ou revelar estruturas que podem ser identificadas como formação de agrupamentos e deslocamentos ou a combinação das duas. A formação das marcas de ataque na posição das deslocamentos são algumas vezes conhecidas como terraceos resultante do agrupamento isolado de degraus (steps). O agrupamento pode ser encarado como uma reconstrução macroscópica dos degraus (steps) distribuídos uniformemente através das marcas de ataque ou da superfície. Estes padrões estão ligados diretamente com a orientação cristalográfica do material. A orientação cristalográfica das deslocamentos é determinada somente pela simetria da superfície exposta num plano cristalográfico bem determinado. A forma dos agrupamentos por outro lado, depende da direção da misorientação do plano cristalográfico exposto e seu desenvolvimento é determinado pela direção de operação do vetor de ataque sobre a superfície do cristal, e este vetor de ataque é determinado levando-se em consideração a energia envolvida na quebra do menor número de ligações[10].

Na figura 38 vemos a formação de terraceos devido a impurezas, pontos escuros nos centros das placas. Por algum tempo tinha-se o conhecimento de que as deslocamentos "velhas" é que davam origem as marcas de ataque com lados de terraceos e não ocorria com as deslocamentos "novas". Suspeitava-se que as impurezas segregadas de uma forma não uniforme e que passam através das linhas de deslocamentos "velhas" eram de um certo modo responsáveis por este fenômeno mas não existia nenhuma prova direta. A evidência de que precipitados descontínuos podem formar terraceos foi mostrado por Gilman[38]. A figura 39 mostra a revelação de deslocamentos com lados de terraceos produzido por uma indentação numa lâmina cristalina do fluxo 08. Isto mostra que os terraceos podem também originar de deslocamentos recém formadas por deformação plástica da rede.

Figura 36. Padrões piramidais de deslocamentos reveladas por ataque químico da mistura de ácido nítrico e água nas proporções de 1:30 ml durante 20 segundos sobre a superfície de uma amostra retirada do fluxo 08.

Figura 37. (a) formação de aglomerados (bunchs), deslocções com lados de terraceos e linhas de deslizamento na superfície de uma amostra do fluxo 41. (b) formação de terraceos e linhas de deslizamento na superfície de amostra do fluxo 08 (c) formação somente de terraceos na superfície de amostra do fluxo 41.

Figura 38. Formação de terraceos devido as impurezas na própria amostra (pontos escuros no centros dos terraceos) retirada do fluxo 08.

Figura 39. Formação de terraceos próximo a uma deformação plástica produzida por uma indentação numa amostra do fluxo 08.

V.2 IDENTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS DO SISTEMA BSCC

As amostras analisadas foram retiradas dos experimentos 08, 53, 64 e C-4. Somente no caso do experimento 53 é que duas amostras, serão, devido a seus comportamentos distintos nas medidas de resistividade e microdureza, analisadas separadamente. Estas duas amostras são: um único monocristal retirado mecanicamente da massa sólida possuindo faces bem definidas com dimensão média de 5mmx3mmx1mm como mostrado na figura 40, cujo seu comportamento resistivo é semicondutor e uma outra amostra retirada do experimento 53 composta de fluxo+cristais cujo comportamento resistivo é supercondutor. As amostras retiradas dos experimentos 08 e 53 (fluxo+cristais) apresentaram um comportamento supercondutor com temperatura crítica, T_c , acima de 80K, veja figura 41. As amostras monocristalinas do experimento 64 e 53 apresentaram um comportamento semicondutor e as do experimento C-4 (fluxo+cristais) um comportamento isolante. Devido ao comportamento distinto das amostras de cada experimento em relação a resistividade e ataque químico procuramos, usando técnicas como difração de raio-x, fluorescência de raio-x, microscopia metalográfica e medidas de dureza, obter informações que justifiquem estas anomalias.

A figura 42 mostra os difratogramas de pó de todos os experimentos, exceto da amostra monocristalina do experimento 53. Na figura 43 mostramos os resultados obtidos com fluorescência de raio-x para cada experimento exceto também para o monocristal do experimento 53. Para obter os espectros de fluorescência foi utilizado um espectrômetro sequencial de fluorescência de raio-x modelo VRA-30 (fabricado na Alemanha Oriental) pertencente a Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto - SP (USP) Usou-se tubo de raio-x com anôdo de tungstênio (W) e cristal analisador de LiF com reflexão no plano (200). As amostras foram trituradas na forma de pó e prensadas junto com ácido bórico. As identificações dos picos característicos para cada elemento foram feitos usando uma tabela que é específica do equipamento a qual fornece a relação dos picos em cada ângulo de reflexão seguindo a relação de Bragg ($\lambda = 2d \sin \theta$).

Figura 40. Morfologia do monocristal retirado mecanicamente do experimento 53.

Figura 41 Gráfico de resistividade versus temperatura para amostras dos experimentos 08 e 53 mostrando a transição da fase supercondutora para amostra sem e com tratamento térmico. A temperatura crítica de transição é superior a 80K. Após tratamento térmico surge uma fase de temperatura crítica próximo de 100K. Ambas as amostras eram placas com agregados de cristais e os símbolos paralelo e perpendicular em (a) representa o sentido de aplicação da corrente relativo a linha de deslizamento reveladas por ataque químico nas amostras.

Figura 42. Difratoograma de pó dos compostos obtidos em nossos experimentos (a) 64, (b) C-4, (c) 53 e (d) 08

Figura 43. espectro de fluorescência de raio-x dos experimentos C-4 (a), 64 (b), 53 (c) e 08 (d). W representa o pico característico do tungstênio proveniente do tubo de raio-x.

O experimento C-4 foi preparado de tal maneira que os cristais obtidos após o processo de crescimento deveriam possuir uma composição estequiométrica final $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ sendo esta uma fase supercondutora com temperatura crítica T_c , próximo de 80K [39]. No entanto, o difratograma de pó deste composto mostra que a fase obtida está mais próxima da estequiometria do sistema Bi-Sr-Cu-O. O composto C-4 possui um pico em aproximadamente 7.5° de 2θ ($d \approx 11.8 - 11.7$) bem com outros picos entre 20° e 30° . Estes valores de 2θ coincide com os picos característicos do composto $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_1\text{O}_6$ [40]. A tabela 3 mostra todos os picos coincidentes entre os dois compostos. O espectro de fluorescência do composto C-4, figura 43a, mostra nitidamente a ausência de cálcio (Ca) e as medidas de resistividade mostraram que este composto possui um comportamento isolante. Portanto, estes fatos sugerem que o experimento C-4 não possui a composição final esperada de estequiometria $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$. A ausência de Ca e a baixa concentração de Cu, mostradas pelo espectro de fluorescência, possivelmente seja o fator principal da predominância da fase isolante no experimento C-4 uma vez que o composto $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_1\text{O}_6$ possui um comportamento supercondutor de baixa temperatura crítica ($T_c \approx 20\text{K}$) e sua estequiometria tem somente um ligeiro desvio e é provavelmente sempre menor que 1 mol% em CuO [40]. Os cristalitos agregados a massa sólida do experimento C-4 podem ser vistos na figura 44. Estes pequenos cristais de cor cinza possuem uma morfologia aproximadamente quadrada com dimensões muito variadas. Para medidas de microdureza a amostra como um todo (fluxo+cristais) foi polida com alumina (Al_2O_3) diluída em etileno glicol sobre uma matriz de cêra. As indentações foram feitas com uma ponta Vickers com cargas de contato variando entre 10 e 60g com tempo de contato de 30 segundos em atmosfera e temperatura ambiente. A figura 44 também mostra que os traços de trincas radiais foram paralelas a diagonal de impressão sugerindo que estas direções são de fáceis propagações de trincas e por consequência a direção de maior empacotamento atômico. O comprimento da diagonal, d , em função da carga aplicada, P , pode ser vista na figura 45. Cada símbolo representa um valor médio de seis indentações para cada carga aplicada e a linha pontilhada representa os dados mais consistente com a equação 13, isto é $d \propto P^{1/2}$ para uma dureza média de $H_v = 515 \text{ Kg/mm}^2$ nos cristais e de $H_v = 330 \text{ Kg/mm}^2$ na região não monocristalina. A diminuição da dureza na região não monocristalina em relação a cristalina origina-se da porosidade do material. Podemos notar também a ausência de trincas radiais nesta região.

TABELA 3

RELAÇÃO ENTRE OS PICOS COINCIDENTES DO EXPERIMENTO C-4 E O COMPOSTO 2:2:1 OBTIDOS NA REFERÊNCIA 40.

I/I_0 2:2:1	$2\theta_{obs}$ 2:2:1	$2\theta_{calc}$ 2:2:1	$h\ k\ l$ 2:2:1	I/I_0 C-4	$2\theta_{obs}$ C-4	d_{obs} 2:2:1	d_{obs} C-4
8	7.49	7.48	200	6	7.46	11.79	11.84
2	14.47	14.46	40 $\bar{1}$	2	14.42	6.12	6.13
3	16.76	16.76	110	3	16.74	5.28	5.29
25	21.87	21.87	31 $\bar{3}$	17	21.86	4.061	4.063
9	24.02	24.04	31 $\bar{4}$	3	24.02	3.702	3.702
33	26.73	26.72	31 $\bar{5}$	7	26.72	3.332	3.334
60	29.41	29.40	80 $\bar{1}$	28	29.42	3.035	3.034
57	33.83	33.85	008	12	33.82	2.647	2.648
7	37.17	37.17	409	4	37.18	2.416	2.416
15	45.60	45.58	8,0,10	6	45.62	1.987	1.987
13	54.20	54.20	13,1, $\bar{7}$	6	54.20	1.690	1.691
7	55.22	55.23	33 $\bar{5}$	3	55.20	1.662	1.663
15	56.85	56.88	826	5	56.88	1.618	1.617

Figura 44. Cristalitos agregados a massa sólida do experimento C-4. Os grãos mostram trincas radiais produzidas por indentações.

Figura 45. Comprimento da diagonal de impressão em função da carga aplicada. O símbolo quadrado representa as medidas feita no grão e os losângulos representam medidas feita na região não cristalina.

O experimento 64 foi preparado de tal maneira que os cristais obtidos após o processo de crescimento deveriam possuir uma composição de estequiometria $\text{Bi}_2\text{Sr}_1\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$. Ao contrário do experimento C-4, os cristais obtidos no experimento 64 possuem dimensões bem maiores e podem ser vistos

facilmente sobre a superfície da massa sólida em forma de placas retangulares escuras e refletoras. O espectro de fluorescência de raio-x deste composto, figura 43b, mostra que existe uma grande deficiência de Ca e Sr e um excesso de Cu. No seu comportamento resistivo predomina a fase semicondutora. De acordo com Z. Xu et.al [39] o uso de uma composição inicial rica em Cu e Ca é requisito importante para obtenção de fase supercondutora de alta temperatura crítica. No entanto, a baixa concentração de Ca (mas superior em relação ao experimento C-4) e o excesso de Cu, podem ser os fatores predominante da transição da fase isolante de C-4 para a fase semicondutora no experimento 64. Quando tratarmos do experimento 08, veremos que neste caso a fase supercondutora está presente e que as intensidades das concentrações de Ca e Cu se apresentam mais ou menos equilibradas ou seja, não havendo excesso de nenhum dos óxidos utilizados na composição inicial.

Com a preocupação de não danificar os monocristais agregados a massa sólida tentamos fazer o ataque químico sem retirá-los mecanicamente, no entanto, a mistura de ácido nítrico e água nas proporções de 1:30 durante 20 segundos não revelou defeitos estruturais. Durante um ataque químico mais prolongado notou-se que estava ocorrendo uma dissolução da massa sólida formando um precipitado de cor branca em volta dos cristais e no fundo do recipiente. Em vista disto, aumentamos a concentração de ácido nítrico bruscamente, em relação a quantidade de água, na razão de 10ml:10ml e após aproximadamente 24 horas dentro desta nova concentração observou-se que muitas placas cristalinas estavam livres da massa sólida. Se por um lado o fato de termos conseguido retirar os cristais quimicamente sem danificá-los foi de grande importância, por outro lado isto nos deixou um tanto duvidoso quanto a eficiência da solução de ataque. No entanto, este comportamento distinto quanto ao ataque químico pode ser resultado do excesso de Cu na composição do experimento 64. Para reforçar o fato de que o excesso de Cu pode estar atuando como inibidor do ataque químico vamos considerar também o experimento 38. A composição inicial do experimento 38, veja tabela 2, é praticamente a mesma do experimento 08 (no qual o ataque químico mostrou bons resultados) e propocinou resultados similares quanto aos cristais obtidos mas com relação ao ataque químico o experimento 38 não revelou defeitos estruturais provavelmente devido ao excesso de Cu usado na composição inicial.

Para as medidas de microdureza os monocristais retirados quimicamente da massa sólida foram polidos seguindo o mesmo procedimento das

amostras do experimento C-4. As condições em que foram feitas as indentações também são as mesmas com exceção da carga de contato que variou entre 10 e 160g. O comprimento da diagonal de impressão, d , em função da carga aplicada, P , são mostradas na figura 46 onde cada símbolo representa o valor médio de quatro indentações e a linha pontilhada representa os dados mais consistente com a equação 13, isto é $d \propto P^{1/2}$ para uma dureza média de 218 Kg/mm^2 .

Figura 46. Comprimento da diagonal de impressão em função da carga obtido nos cristais do experimento 64.

O experimento 53 foi preparado com uma composição inicial que prevê como resultado após o crescimento uma fase de estequiometria $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$. Como dissemos anteriormente este experimento proporcionou um único monocristal, cuja as dimensões são comparáveis aos dos cristais do experimento 64, e muitos outros cristais de dimensões bem menores que permaneceram agregados a massa sólida. Difrátogramas de pó e fluorescência de raio-x não foram efetuados no monocristal porque estas análises envolvem a destruição das amostras. Mas os fatos, de sua resistividade possuir comportamento semicondutor, a superfície possuir estrias paralelas e espaçadas uniformemente, não revelar defeitos estruturais com a solução de ataque químico usada no experimento 08 e o fato de possuir microdureza média $H_v=225 \text{ Kg/mm}^2$ que é aproximadamente igual a dos experimentos 64 e 38, faz nos sugerir que este monocristal possui a mesma concentração de Ca, Cu, Sr e Bi e estrutura destes dois experimentos.

A figura 47 mostra o comprimento da diagonal de impressão, d, em função da carga aplicada, P, para a amostra do experimento 53. Cada símbolo representa o valor médio de cinco indentações para uma mesma carga aplicada e a linha pontilhada representa os dados mais consistente com a equação 13 para o valor médio da microdureza igual a $H_v = 225 \text{ Kg/mm}^2$.

Quanto aos cristais agregados a massa sólida do experimento 53 podemos ressaltar quatro aspectos:

- 1- As amostras (fluxo+cristais) possuem um comportamento supercondutor com temperatura crítica próximo de 80K como mostrado na figura 41.
- 2- O espectro de fluorescência, figura 43c, mostra que houve um aumento sensível na concentração de Ca e uma diminuição na concentração de Cu comparados com experimento 64.
- 3- O ataque químico com a mistura de ácido nítrico e água (1:30) durante 20 segundos revelou sobre a superfície linhas de deslizamento, veja figura 48.
- 4- O valor da microdureza média obtida é de aproximadamente 350 Kg/mm^2 .

O visível aumento da concentração de Ca e o comportamento supercondutor com temperatura crítica próximo de 80K sugerem que os cristais agregados a massa sólida pertençam ao sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O. Esta sugestão também é válida para os cristais do experimento 08. Só que no caso do experimento 08 a dureza medida foi de $H_v = 96 \text{ Kg/mm}^2$ que é bem menor se comparada com a dureza dos cristais agregados a massa sólida do experimento 53. Este baixo valor

é consequência de material policristalino, como foi também observado em policristais de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}$ em relação aos monocristais deste mesmo composto[41].

Figura 47. Comprimento da diagonal de impressão em função da carga aplicada para o monocristal obtido do experimento 53

Figura 48. (a) Indentações sobre um cristal agregado a massa sólida do experimento 53 antes do ataque químico. (b) Revelação de linhas de deslizamentos próximo a indentação (a e b na figura) após ataque químico com a solução 20 durante 20 segundos.

V.3 MEDIDAS DE MICRODUREZA EM MONOCRISTAIS DE LiNbO_3

As medidas de microdureza Vickers realizadas em monocristais de LiNbO_3 foram realizadas sobre os planos $\langle 00.1 \rangle$, $128^\circ y$ e $\langle 01.0 \rangle$. Antes da aplicação das cargas fora feito o polimento mecânico com a finalidade de se obter superfície planas e paralelas e eliminar danos provocado pelo corte. As amostras do plano $128^\circ y$ e $\langle 01.0 \rangle$ foram cortadas em placas de dimensões aproximadamente iguais a $5 \times 10 \times 0.8 \text{ mm}^3$ com o comprimento maior do plano paralelo a direção x e z respectivamente. As amostras do plano $\langle 00.1 \rangle$ foram cortadas em "wafers" com aproximadamente 0.8 milímetro de espessura. Todas as impressões foram feitas no ambiente e para cada valor médio da diagonal de impressão foram feitas aproximadamente 20 indentações com a mesma carga durante um tempo de contato de 30 segundos.

Para as amostras do plano $128^\circ y$ uma das diagonais de impressão foi orientada paralela à direção $\langle 10.0 \rangle$ e para as amostras do plano $\langle 00.1 \rangle$ foi orientada paralela à direção $\langle 11.0 \rangle$. Os resultados obtidos mostram que a dureza Vickers média no plano $128^\circ y$ e $\langle 01.0 \rangle$ é de 550 Kg/mm^2 enquanto que no plano $\langle 00.1 \rangle$ é de 430 Kg/mm^2 . Estes valores médios foram obtidos considerando cargas acima de 80 gramas, a partir da qual os valores da microdureza Vickers são praticamente constante em função da carga como mostrada na figura 49. Os planos $128^\circ y$ e $\langle 01.0 \rangle$ são assim aproximadamente 20% mais duro que o plano $\langle 00.1 \rangle$. Noda e Ida[42] obtiveram resultados similares onde o plano $\langle 00.1 \rangle$ é praticamente 25% menos duro que os planos $\langle 11.0 \rangle$ e $\langle 01.0 \rangle$. A figura 50 mostra o comportamento da diagonal, d, em função da carga aplicada P, medidas no plano $\langle 00.1 \rangle$ (símbolo quadrado) e nos planos $128^\circ y$ e $\langle 01.0 \rangle$ (símbolo losângulo). Também foram medidas as microdurezas Vickers em função do campo elétrico aplicado no processo de crescimento usando somente amostras retiradas do plano $\langle 00.1 \rangle$, os resultados mostraram que o campo elétrico não produz mudança significativa no valor médio da microdureza.

O niobato de lítio cristaliza-se no grupo espacial $R3_c$ e a natureza das ligações química Nb-O é altamente covalente. Isto é refletido no alto ponto de fusão e no alto valor da constante elástica. Já é conhecido que a razão da dureza, H, e o módulo de cisalhamento, C_{66} , está em torno de 0.1 para sólidos com ligações covalente se comparado com o valor próximo de 0.001 para metais. O módulo de cisalhamento para o niobato de lítio possui um valor próximo de 7500 Kg/mm^2 (este valor foi transformado em Kg/mm^2 para corresponder as mesmas

unidades da dureza[43], então para os valores de dureza obtidos em nossos experimentos que está entre 430 e 550 Kg/mm^2 a razão $H/C_{66} \sim 0.07$. Este valor está bem próximo dos valores obtidos para materiais com ligações covalentes que é de 0.08. Podemos observar através destes resultados que ocorre uma pequena anisotropia de dureza sobre o plano basal (01.0) e 128° em relação ao plano (00.1) e isto está de acordo com os resultados obtidos na maioria dos sólidos com estruturas hexagonais.

Figura 49. Gráfico da microdureza Vickers, Hv, versus carga aplicada P. Para cargas acima de 80 gramas a microdureza Vickers torna-se praticamente constante.

Figura 50. Comprimento da diagonal de impressão contra carga aplicada. Símbolos quadrados são resultados obtidos no plano (00.1)(11.0) e os símbolos losângulos resultados obtidos nos planos (01.0)(00.1) e 128° (10.0).

V.4 ESTUDO DOS PADRÕES DE TRINCAS DURANTE INDENTAÇÃO SOBRE MONOCRISTAIS DE LiNbO_3

Os planos indentados mostram marcas de indentações nitidas e são acompanhados por padrões de trincas interessantes em torno delas, como mostrado na figura 51. Durante a aplicação da carga a forma do indentador induz uma zona de deformação irreversível em torno do ponto de contato como sugerido por Lawn e Swains[15]. Para valores acima de uma certa carga crítica trincas repentinamente começam a se propagar em baixo do ponto de contato, onde a concentração de tensão é muito grande. Estas trincas são conhecidas como trincas radiais (r_c), como mostrada na figura 51, e a orientação específica delas depende dos fatores geométrico do indentador, anisotropia do cristal, etc.. As trincas radiais tornam-se estáveis com o aumento da carga aplicada. Por outro lado, durante o início da retirada da carga as trincas radiais começam a se fechar e consequentemente, trincas adjacentes, chamadas de "leques" laterais (l_c), comçam a surgir sobre a superfície. Após a retirada completa da carga os leques laterais continuam a crescer causando o estilhaçamento do material como mostrado na figura 52. Os leques laterais são os que se formam nos lados da impressão quadrada provocada por indentação Vickers, mas elas podem se estender para dentro da zona de deformação, dificultando a observação da impressão quadrada. A propagação e formação deste tipo de trinca ainda não possui uma boa compreensão com relação a área deformada. As trincas radiais, por outro lado, são formadas com aplicação de cargas baixas no indentador e provavelmente resultam da tensão residual após a retirada da carga. Elas são sempre vistas propagando-se na direção das diagonais da impressão Vickers. Usando as trincas radiais produzidas sobre a superfície do plano (00.1) verificamos a variação do comprimento destas trincas em função da carga e usando a equação:

$$K_C = \Gamma (P/r_c^{3/2}) (E/H)^{1/2} \quad 19$$

Calculamos o valor aproximado do fator de intensidade de tensão crítica K_C . r_c é o comprimento da trinca radial, Γ é uma contante que vale 0.032 ± 0.002 [44] e (E/H) é a razão entre o módulo de Young e a dureza os quais são característicos de

cada material. Para o niobato de lítio o módulo de Young (ou constante elástica, C_{66}) está em torno de 7.500 Kg/mm^2 . A dureza média do niobato de lítio como já vimos é de aproximadamente 430 Kg/mm^2 para o plano (00.1) , assim com estes resultados o valor do fator intensidade de tensão crítica é de aproximadamente $K_{IC} \sim 0.28 \text{ MPa m}^{1/2}$. Um gráfico de P contra r_C é mostrado na figura 53 e a tabela 4 mostra os valores de K_{IC} obtido para o niobato de lítio e em outros materiais. Para efeito do cálculo de K_{IC} no niobato de lítio usamos o valor da dureza obtida pela equação 14 que fornece um valor de $H_V = 5 \pm 1 \text{ GPa}$. Para os planos (01.0) e 128° os valores de K_{IC} não foram calculados porque nestes planos as trincas radiais não são bem definidas, veja figura 54.

Figura 51. Trincas radiais obtidas por indentação sobre a superfície de monocristais de LiNbO_3 no plano $(00.1) \langle 11.0 \rangle$.

Figura 52. Superfície de um monocristal de LiNbO_3 plano (00.1) mostrando estilhaçamentos provocados pelo aumento da carga de indentação (a) 160g e (b) 80g.

Figura 53. Gráfico da carga aplicada, P , versus o comprimento médio das trincas radiais $r_c^{3/2}$. LiNbO_3 (00.1) (11.0).

TABELA 4
Dureza e rigidez [45].

material		rigidez K_C (MPa $m^{1/2}$)	dureza H (GPa)
monocristal	$YBa_2Cu_3O_x$	1.1	8.7
	$BaTiO_3$	0.59	5.9
	$LiNbO_3$	0.22	5.0
	Si	0.70	9.0
	MgO	0.76	7.7
	$MgAl_2O_4$	1.2	13.1
	Al_2O_3	3.1	21.8
policristal	Y_2O_3	0.93	7.9
	SiC	4.1	25.6
	Al_2O_3	4.4	19.1
vidro	SiO_2	0.81	6.3

Figura 54. Padrões de trincas produzidos nos planos (00.1) e $128^\circ C$.

Os resultados obtidos com a anisotropia de fratura no niobato de lítio mostram que o plano (00.1) revelam trincas radiais e leques laterais bem desenvolvidas. Inicialmente pensávamos que as trincas radiais tinham uma tendência para propagar-se na direção $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, no entanto, girando a ponta do indentador vickers de 0° a 45° , onde 0° corresponde a direção $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, vemos que as trincas radiais acompanham as direções das diagonais da ponta Vickers. Nenhuma anisotropia de K_C foi observada com esta variação angular das diagonais da ponta, ou seja, o comprimento, c_r , da trinca não sofreu mudança significativa. Outro teste para observar a direção preferencial de propagação das trincas radiais no plano (00.1) foi feita usando uma amostra com trincas pre-existentes produzidas por choque térmico. A figura 55 mostra esquematicamente a distribuição destas trincas sobre a amostra. Ao lado destas trincas foram feitas indentações com as diagonais de impressão paralela e perpendicular as trincas pre-existentes como mostrado na figura 56. O que se percebe é que as trincas radiais se propagam com maior facilidade na direção perpendicular as trincas pre-existentes, tanto para direção $\langle 10.0 \rangle$ como na direção $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. Isto sugere que as trincas radiais produzidas por indentação Vickers no niobato de lítio sofrem uma maior influência dos cornes do indentador do que pela cristalografia do material.

Para indentações feita sobre os planos 128° e (01.0) as regiões deformadas em torno do plano de aplicação da carga não apresentou padrões de trincas bem definidos. Estes planos apresentaram para cargas acima de 100 gramas um padrão predominante de trincas com a formação de trincas semi-circulares e consequentes estilhaçamentos, figura 57. O fato de ser comum o estilhaçamento para todos os planos com cargas relativamente baixas (menor que 160 gramas) revelam a natureza frágil dos cristais de LiNbO_3 .

Figura 55. Distribuição das trincas produzidas por choque térmica em uma amostra de LiNbO₃ sobre o plano (00.1) (esquematicamente).

Figura 56. Indentações produzidas sobre a superfície da amostra que sofreu choque térmico.

Figura 57. Padrões de fratura com estilhaçamento como consequência do aumento da carga.

V.5 REVELAÇÃO DE BURACOS (PITS) E MONTANHAS (HILLOCKS) EM TORNO DA INDENTAÇÃO NO PLANO $\langle 00.1 \rangle$ DOS MONOCRISTAIS DE LiNbO_3

As indentações foram feitas a temperatura ambiente nas faces de polo positivo $\langle 00.1 \rangle$ e de polo negativo $\langle 00.\bar{1} \rangle$. Após as indentações as amostras foram tratadas termicamente numa temperatura de aproximadamente 1000° por 12 horas de acordo com o programa de temperatura mostrado na figura 24. Após o tratamento térmico houve uma mudança no padrão das trincas próximo a indentação como pode ser visto na figura 58. As trincas radiais praticamente desapareceram e os leques laterais tornaram-se mais nítidos. A revelação dos buracos (pits) e montanhas (hillocks) sobre superfície foi obtida através de ataque químico usando a solução desenvolvida por Niizeki e Yamada [27]. A figura 59 mostra a distribuição dos hillocks e pits próximo da indentação. Ao contrário do que é comumente visto em cristais de estrutura cúbica, nas estruturas hexagonais os "braços da rosseta" não possui o padrão das oito pontas bem definidos, ou seja, no cristal de niobato de lítio os padrões "rossetes" apresentam dois "braços" bem definidos formando um ângulo de aproximadamente 120° entre eles. Um dos "braços" desenvolveu-se na direção $\langle 11\bar{2}0 \rangle$

que neste caso é uma direção preferencial de deslizamento, como mostrado na figura 59. Podemos notar também por esta figura que após o ataque químico na região de polo negativo as trincas desapareçam completamente. No entanto, na região polo positivo os leques laterais permaneceram e o buracos (pits) revelados pelo ataque químico se concentram dentro destes leques, como pode ser visto na figura 59. Isto sugere que a superfície de polo positivo possui uma taxa de dissolução menor do que o polo negativo como era esperado, uma vez que as marcas de ataque neste polo após 10 minutos de ataque são bem menores. Os padrões montanhas (hillocks) e buracos (pits) revelados próximo da indentação evidenciam a correspondência entre as marcas de ataque e defeitos que emergem para superfície (deslocações). Este argumento é evidenciado também pelas novas montanhas (hillocks) criados próximo a um risco provocado pelo indentador como mostrado na figura 60 e pelo nítido contorno de grão mostrado na figura 17b. Assim podemos confirmar que as montanhas (hillocks) e os buracos (pits) revelados nas superfícies do niobato de lítio são originados por deslizamentos de planos provocados pelas deformações plásticas, que é uma condição fundamental para formação de deslocações, e não são fontes de microdomínios ferroeletricos ou defeitos de comprimento limitado como sugerido por Ohnishi e Iizuka[25].

Figura 58. Padrões de trincas próximo a indentações após tratamento térmico a uma temperatura de aproximadamente 1000°C. (a) Indentação com carga de 50g (b) indentação com carga de 80g.

Figura 59. Distribuição de montanhas (hillocks) e buracos (pits) formados próximo a indentações Vickers. (a) hillocks (triângulos escuros) produzidos por cargas de 50g (indentação a esquerda) e por carga de 80g (indentação a direita). (b) pits (pontos escuros dentro dos semicírculo) produzidos por aplicação de uma carga de 50g.

Figura 60. Montanhas (hillocks) criados por um risco produzido pela ponta Vickers sobre a superfície negativa de uma amostra de LiNbO_3 .

VI - CONCLUSÕES

Os resultados apresentados neste trabalho, onde monocristais de compostos óxidos supercondutores foram pela primeira vez estudados no país, nos sugerem as seguintes conclusões:

1 - a solução de ataque químico HNO_3 e H_2O na proporção de 1:30 ml durante um tempo de 20 segundos se mostrou ideal para revelar defeitos estruturais como deslocações, terraceos e aglomerados nos cristais de comportamento supercondutor. Essa técnica pode, em princípio, ser utilizada como um parâmetro prévio para diferenciar os vários experimentos obtidos.

2 - os resultados mostram que esta solução de ataque químico é preferencial para os experimentos que possuem a composição inicial $\text{Bi}_4\text{Sr}_3\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_x$ e que produzem monocristais de composição próxima a do composto $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ de acordo com a análise química comparativa. Essas análises químicas indicam ainda que a quantidade de cobre (Cu) (excesso ou deficiência) influencia substancialmente o comportamento da solução de ataque químico, inibindo a revelação dos defeitos. Nossos resultados, bem como os da literatura, mostram que esse desvio de estequiometria afetam sensivelmente o comportamento supercondutor destes cristais.

3 - a origem dos agrupamentos e terraceos ainda não é muito bem entendida na literatura especializada, pois são muitos os fatores que influenciam as suas formações:

- a - Orientação cristalográfica no caso da formação de agrupamentos e consequentes terraceos.
- b - São favorecidos pelo hábito de crescimento por camadas e consequente formação de "steps". Os aglomerados e terraceos são característicos de materiais que crescem por camadas.
- c - Impurezas provavelmente do próprio material atacado.
- d - Ataque químico prolongado.

No caso específico da revelação destes defeitos nos cristais do sistema BSCC os dados ainda não puderam ser conclusivos. Entretanto, pudemos verificar que os terraceos e os agrupamentos foram revelados por ataque químico com duração entre 20 a 50 segundos, o que, em princípio, contradiz o item d.

4 - as marcas de ataque identificadas como deslocções possuem uma forma piramidal de base quadrada que está em relevo sobre a superfície. Isto mostra que a taxa de dissolução normal, V_p , da região livre de deslocções, é maior que a taxa de dissolução tangencial, V_f .

5 - os resultados das medidas de microdureza efetuadas nos monocristais por nós preparados não puderam ser comparados com os valores da literatura devido serem inéditos. Entretanto, nossos resultados mostram um comportamento similar entre os compostos da família BSCC com o composto YBC, descrito na literatura, onde existe uma grande variação da dureza medida em sua forma mono e policristalina.

Com relação aos monocristais de LiNbO_3 , os nossos resultados mostram que:

1 - Valores de microdureza de 550 Kg/mm^2 nos planos $128^\circ y$ e (01.0) e de 430 Kg/mm^2 para o plano (00.1) foram obtidos. Uma anisotropia de 20% foi observada entre os planos $128^\circ y$ e (01.0) em relação ao plano (00.1) , o que é perfeitamente compatível com a literatura. A microdureza passa a ser independente da carga para valores acima de 80 gramas. A razão $H/C_{66} \sim 0.07$ que está coerente com o valor obtido para materiais com ligações covalentes é de ~ 0.10 . Especificamente para monocristais de LiNbO_3 o valor da literatura é de ~ 0.08 .

2 - as trincas radiais e os leques laterais foram observados nitidamente sobre a superfície das amostras cortadas no plano (00.1) , e verificamos também que com o aumento da carga ocorre o estilhaçamento. O estilhaçamento produzido por cargas relativamente baixas (menor que 160 gramas) denota o caráter frágil desses cristais. Através do comprimento das trincas radiais pudemos obter o valor de intensidade de tensão crítica (K_{IC}) que é de aproximadamente $0.28 \text{ MPam}^{1/2}$.

3 - as trincas radiais produzidas pelo indentador Vickers em amostras tratadas termicamente, onde a temperatura foi decrescida lentamente, ao contrario da literatura, não mostraram uma nítida direção preferencial de propagação das trincas. Estas, quando produzidas pelo indentador, alinhavam-se sempre na direção das diagonais da impressão Vickers, mostrando assim uma forte

influência dos cantos do indentador. No entanto, amostras submetidas a choques térmicos apresentaram um comportamento normal.

4 - utilizando a técnica de ataque químico revelamos buracos (pits e montanhas (hillocks) próximo a indentação e nos C.D.P.A. (onde temos linhas de deslocações separando nitidamente três regiões com orientações cristalográficas ligeiramente diferentes). As revelações desses defeitos originados tanto pelas indentações quanto pelos C.D.P.A. sugerem que estes são linhas de deslocações que emergem para a superfície.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Dumke V.R. Uma contribuição ao estudo dos fenômenos termoplástico em LiF. Tese apresentada em concurso para professor titular do departamento de física da Universidade Federal do Paraná, Curitiba Pr, (1980)
2. Weertman. J. e Weertman. J. R. Elementary dislocation theory; Macmillan series in materials science, the macmillan cimpony, New York (1965).
3. Andreeta. J. P. , Gallo. N. J. H. , Hernandez. A. C. Introdução à teoria e à prática de crescimento de cristais-I, EDUSP (em impressão).
4. Read. W. T. Jr. Dislocation in crystals. Macgraw-Hill, 1953.
5. Sprackling. M. T. The plastic deformation of simple ionic crystals. Academic Press, 1967.
6. Amelinckx. S. The direct observation of dislocation. Academic Press, 1964.
7. Nabarro. F. R. N. Theory of crystal dislocation Oxford at the Claredon Press, 1967.
8. Hull. D. Introduction to the dislocation. Pergamon Press, 1965
9. Weiner. J. H. Thermally activated motion of dislocation - Mathematical theory of dislocation. Edit. Toshio Mura - ASME. N. York (1969)
10. Sangwal. K. Etching of crystals: theory, experiment, and aplication. series: defectos in solids, North-Holland, 1987
11. Tarján I. e Mátrai M. Laboratory manual on crystal growth Akadémiai Kiadóm, Budapest (1972)

12. Cottrell, A. H. Documents on modern physics - Theory of crystals dislocation . Gordon and Breach, Science Publishers, Inc, 1964
13. Padilha, A. F. e Ambrosio filho, F. Técnicas de análise microestrutural Hemus editora Limitada São Paulo-SP.
14. Tabor D. The hardness of metals. cap. 07, Claredon, Oxford (1951)
15. Lawn B.R. and Swain M.V; J. Mater. Science, 10, p 113 (1975)
16. Lawn B.R and Wilshaw T.R. Fracture of brittle solids Cap. 03 e 04, Cambridg University Press, London (1975)
17. Lawn, B. R. and Marshall, D. B. Hardness, Toughness, and Brittleness : An indentation analysis. J. American ceramic society, 62, (7-8), p. 347 (1979)
18. Pompe W. and Schultrich B. Mecanical properties of brittle materials- Modern theories and experiments evidence, p 279, serie: Current topics in materials science, vol. 12, North- Holland, 1985.
19. Chiang S.S.; Marshall D.B. e Evans A.G.; J. Appl. Phys.; 53, p 298 (1982)
20. Lankford J. e Davdson D. L., J.Mater. Science, 14, p 1662 (1979)
21. Anstis G. R., Chantikul P., Lawn B. R. and Marshall D.B. J. American ceramic society. Vol. 64, No. 9, pp 533, (1981).
22. Babu V. H. e Bansinger K. G. J.Phys. Chem. Solids, Vol 30, p 1015 - 1019, 1969
23. Nassau K., Levinstein H.J. e Loiacono G.B., J. Phys. Chem. Solids, Vol. 27, p 983 (1966)
24. Nassau K., Levinstein H.J. e Loiacono G.M., Appl. Phys. Letters, Vol. 6, p228 (1965)

25. Ohnishi N. e Lizuka T., J. Appl. Phys., Vol. 46(3), p 1063 (1975)
26. Sergeev V.P., Budovskikh E.A., Zuev L.B. e Gol'denberg G.I., Sov. Phys. Crystallogr. Vol.31(1), p 361 (1986)
27. Niizeki N., Yamada T. e Toyoda H., Jap. Jour. Appl. Phys. Vol. 6(3), p 318 (1967)
28. Ballman A.A., J. Am. Ceram. Soc. Vol 48, p 112 (1965)
29. Andreeta J.P. e Octaviano E.S., Rev. Fis. Apl. Instr. Vol. 3(1) (1988)
30. Subbarao E.C., Chakravorty D., Merriam M.F., Raghven V. e Singhal L.K., Tradução: Gonçalves da Silva J.R. e Camargo Ferrão L.P. Experiências de ciência dos materiais, Edgard Blucher Ltda. Ed. USP (1973)
31. Pariiskii V.B, Phys. Stat. Sol. 19, p 525 (1967)
32. Keh A.S., J. Appl. Phys. 31(9), p 1538 (1960)
33. Goto F. e Kudo S., J. Appl. Phys. 63(7), p 2445 (1988)
34. Elwell D. e Schel H., J.Crystal growth from hight-tempereture solution. Academic Press (1975)
35. Gallo N.J.H., Martin A.A., Andreeta J.P., Botura V.A. e Hernandez S.C. J. Mater Science Letters, Vol. 08, p 1262 (1989)
36. Cullity B. D. Elements of x-ray diffraction, capitulo 09 , pagina 281, seg. edição. Addison-Wesley Publishing Company, INC. 1978.
37. Pereira R.F.R., Comunicação particular.
38. Gilman J.J., 1960, discussion to the article, etching of metals and semiconductor, by J.W. Faust, in: the surface chemistry of metals and semiconductors, ed. H.C. Gatos (Wiley, New York) p 172-173

39. Xu Z., Han P.D., Aslhana A. e Payne D.A., J. Mater. Res., Vol. 5(1) , p 39 (1990)
40. Roth R.S., Rawn C.J. e Bendersky L.A., J. Mater. Res., Vol. 5(1), p 46 (1990)
41. Cook R.F. Shaw T.M. e Duncombe P.R., Advanced Ceramic Materials - Ceramic Superconductors, Vol.2, N^o.3B, p 606 (1987).
42. Noda J. e Ida I., Rev. Elect. Commun. Lab. 20, p 152 (1972)
43. Brown H. Ballman A.A e Chin G.Y., J. Mater. Science, 10, p 1157 (1975)
44. Adewoye O.O., J. Mater. Science, 21, p 1161 (1986)
45. Cook R.F. Dinger T. R. e Clark D.R., Appl. Phys. Lett. 51 (6), p.454 (1987)