

RESUMO

Tendo em vista a necessidade do emprego de cadinhos para sinterização e crescimento de monocristais de materiais cerâmicos avançados em fornos de alta temperatura, foi realizado um estudo de um novo material cerâmico, a perovskita cúbica complexa ordenada $Ba_2HoZrO_{5,5}$, baseada em zircônia no sistema Ba-Ho-Zr-O. As perovskitas complexas possuem geralmente uma composição do tipo $A_2BB'O_6$ ou $A_3B_2B'O_9$ e resultam do ordenamento dos íons B e B' nos sítios octaédrico da célula unitária da perovskita primitiva. Devido o aumento da complexidade da célula unitária destes compostos possibilitou-se uma vasta quantidade de materiais que apresentam uma progressão contínua do parâmetro de rede. De todas estas formulações estequiométricas, enfatizaremos o composto $Ba_2HoZrO_{5,5}$ tipo $2(A(B_{5,5}B'_{5,5})O_3)$ ou $A_2BB'O_6$ que representa uma perovskita cúbica complexa ordenada, onde o cátion A será o bário (Ba), os cátions B e B' o hólmio (Ho) e zircônia (Zr) e o ânion O o Oxigênio (O). A perovskita cúbica complexa ordenada do tipo $A_2BB'O_6$ proporciona uma grande flexibilidade quanto aos seus parâmetros de rede, pois podemos manipular os cátions B e B' ao longo da estrutura, devido a seus raios serem bastante próximos e se alternarem ao longo dos vértices do cubo da estrutura cristalina, formando assim, a perovskita cúbica complexa ordenada. As perovskitas, de uma maneira geral, possuem uma larga variedade de aplicações em áreas fundamentais de ciências e engenharia dos materiais, dentre elas destaca-se: cadinhos inertes que suportam elevadas temperaturas para aplicações metalúrgicas, cadinhos para crescimentos de monocristais de supercondutores cerâmicos de alta temperatura e substratos para produção de filmes finos. Dentre as várias aplicações da perovskita, nos deteremos à confecção de cadinhos inertes mediante a escassez deste produto no mercado. As cerâmicas $Ba_2HoZrO_{5,5}$ foram produzidas através do processo da reação em estado sólido. E depois submetidas ao processo de sinterização em estado sólido e sinterização em fase líquida. Para sinterização das amostras utilizamos dois tipos de processos, o direto e o indireto. No processo direto compactamos os pós cerâmicos e sinterizamos diretamente nas temperaturas de 1250, 1400 e 1600°C respectivamente. No processo indireto os pós cerâmicos foram compactados e sinterizados na temperatura de 1250°C. Após esta

sinterização, as amostras foram trituradas, compactadas e novamente sinterizadas na temperatura de 1400°C. Depois da temperatura de sinterização de 1400°C as amostras foram outra vez trituradas, compactadas e sinterizadas a temperatura de 1600°C. Para sinterização via fase líquida das cerâmicas $Ba_2HoZrO_{5,5}$ adicionou-se uma percentagem de 0, 1 e 2% de óxido de cobre (CuO) para estudar a sua influencia na sinterização, microestrutura e propriedade mecânica. Estas amostras cerâmicas depois de confeccionadas foram analisadas por difração de raios-X, para determinação das fases presentes, microdureza Vickers, para o levantamento das propriedades mecânicas, microscopia eletrônica de varredura aliada com a técnica de dispersão de energia de raios-X (EDS) a fim de se estudar a microestrutura, a morfologia dos grãos e o percentual de elementos químicos presente nas amostras. Nossos estudos mostraram que a sinterização via fase líquida utilizando o óxido de cobre na cerâmica $Ba_2HoZrO_{5,5}$ é importante, pois facilita o processo de sinterização e melhora as propriedades mecânicas, sem alterar as características estruturais da matriz.

ABSTRACT

In view of the need of use of crucibles for sintering and crystal growth of advanced ceramics in high temperature furnaces, a study has been realized on a new complex cubic perovskite oxide ceramic $Ba_2HoZrO_{5,5}$ based on zirconium in the Ba-H-Zr-O system. Complex perovskites, which have generally $A_2BB'O_6$ or $A_3B_2B'O_9$ type composition, result by ordering of B and B' on the octahedral site of the primitive cubic perovskite unit cell. Due to increase in complexity of the unit cell these materials exhibit, a large variety of properties are possible in these materials and hence a more continuous progression of lattice parameter could be produced. Of all these stoichiometric formulations, we produced $2(A(B_{0,5}B'_{0,5})O_3)$ or $A_2BB'O_6$ type $Ba_2HoZrO_{5,5}$ composition which represent a ordered complex cubic perovskite, where cation A is Barium (Ba), cations B and B' are Holmium (Ho) and Zirconium (Zr) and anion O is Oxygen (O). $A_2BB'O_6$ type complex cubic perovskites exhibit great flexibility in their lattice parameter. We can manipulate the cations B and B' on alternate lattice positions in the crystal structure, when their ionic radius are very similar, thus forming an ordered complex cubic perovskite. In a general manner perovskites have a large variety of applications in fundamental areas of science and engineering of materials, such as inert crucibles, which support high temperatures for metallurgical applications, crucibles for crystal growth of high temperature superconductors and substrates for production of thin films. Of all these variety of applications, we concentrated on fabrication of inert crucibles due to scarcity of these products in the market. $Ba_2HoZrO_{5,5}$ ceramics were produced by solid state reaction process and sintered by solid state sintering and liquid phase sintering processes. For sintering, we used two types of processes: direct and indirect sintering. In the direct process, we compacted the ceramic powder and sintered directly at temperatures 1250, 1400 and 1500°C respectively. In the indirect process, ceramic powders were compacted and sintered at 1250°C. After this sinterization samples were powdered, compacted and sintered at 1400°C. After sintering at 1400°C, samples were again powdered, compacted and sintered at 1600°C. For the liquid phase sintering process, $Ba_2HoZrO_{5,5}$ ceramics were added with 0, 1 e 2wt% copper oxide (CuO) and we studied its influence on sintering, microstructure and mechanical properties. $Ba_2HoZrO_{5,5}$ ceramics were subjected to: x-ray diffraction for the study of phases and

crystal structure; Vickers hardness tests for mechanical strength evaluation; scanning electron microscopy along with EDS for the study of microstructural characteristics and elemental analysis.

These studies showed that liquid phase sintering using CuO as sintering aid is important for $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_5$ ceramics, as CuO additives facilitate the sintering process and improve the mechanical properties without structural characteristics of the matrix.