

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS

INVESTIGAÇÃO DO DESENVOLVIMENTO MICROESTRUTURAL DE
ELETRÓLITO SÓLIDO β/β'' -ALUMINA VISANDO
SUA UTILIZAÇÃO EM BATERIA ZEBRA

Daisy Catharina Rodrigues

São Carlos
2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

INVESTIGAÇÃO DO DESENVOLVIMENTO MICROESTRUTURAL DE
ELETRÓLITO SÓLIDO β/β' -ALUMINA VISANDO
SUA UTILIZAÇÃO EM BATERIA ZEBRA

Daisy Catharina Rodrigues

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Dulcina Maria Pinatti Ferreira de Souza

Co-orientador: Prof. Dr. Pedro Iris Paulin Filho

Agência Financiadora: Fundação Parque Tecnológico Itaipu

São Carlos

2014

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

R696id

Rodrigues, Daisy Catharina.

Investigação do desenvolvimento microestrutural de eletrólito sólido β/β'' -alumina visando sua utilização em bateria ZEBRA / Daisy Catharina Rodrigues. -- São Carlos : UFSCar, 2014.

171 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2014.

1. Baterias elétricas materiais. 2. Sódio- β'' -alumina. 3. Bateria ZEBRA. 4. Eletrólito sólido. I. Título.

CDD: 660.29724 (20^a)

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Henrique e Waldiva, pelo esforço, dedicação e compreensão,
em todos os momentos desta e de outras caminhadas.

VITAE DO CANDIDATO

Especialista em Engenharia de Produção pelo UNINTER (2014).

Especialista em Administração e Qualidade pelo UNINTER (2014).

Especialista em Administração e Logística pelo UNINTER (2013).

Bacharel em Engenharia Química pela Universidade Estadual do Oeste do
Paraná (2011).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
DAISY CATHARINA RODRIGUES
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 09 DE OUTUBRO DE 2014.

BANCA EXAMINADORA:



Dra. DULCINA MARIA PINATTI FERREIRA DE SOUZA
ORIENTADORA
UFSCar



Dr. PEDRO AUGUSTO DE PAULA NASCENTE
UFSCar



Dr. GLAUBER SILVA GODOI
UFS

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela dádiva da vida, por renovar a cada momento a minha força e disposição, e pelo discernimento concedido ao longo dessa jornada.

Aos meus pais, Henrique e Waldiva, meus maiores exemplos. Obrigada pela força, por cada incentivo e orientação para lutar pelos meus ideais, e pelo carinho e amor que me deram durante toda a minha vida pessoal e acadêmica.

Aos meus irmãos, Clóvis e Fábio, pelo apoio e por iluminarem de maneira especial os meus pensamentos.

À minha orientadora, Dulcina, por sempre acreditar e incentivar o meu trabalho. Por ouvir pacientemente as minhas considerações, compartilhando comigo as suas ideias, conhecimentos e experiências, sempre me motivando.

Ao meu co-orientador, Pedro Iris, pelo apoio e confiança na elaboração deste trabalho.

Ao meu namorado, Edson, por estar ao meu lado acompanhando meus passos e compartilhando minhas conquistas e desafios, sempre com muito amor e paciência.

À minha companheira de projeto e mestrado, Juliane, por sua ajuda e compreensão nesses dois anos e meio de jornada, e por nossa amizade, nossos trabalhos e inúmeros momentos de alegrias e estresse.

Aos amigos do LaPCEC / PPG-CEM, pelos momentos de alegria que ajudaram a superar os momentos difíceis, pelo apoio e troca de experiências. Em especial Edson e Lúcia, pelos ensinamentos, tempo dedicado, sugestões e discussões, principalmente pela paciência.

Aos amigos do PPGQ, em especial ao professor Carlos D'Alkaine, pelos ensinamentos e experiências.

À minha família de São Carlos, dona Ilda, seu Zé, Priscila e Carla, pelos momentos de alegria, por cuidarem de mim e tornarem a distância menos dura.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPG-CEM / UFSCar, pelo apoio e colaboração.

Aos técnicos e funcionários do DEMa, em especial Walter, Binoto, José Luiz, Helena, Ana, Vitor, Fernando, Guilherme, Marcelo e Geraldo.

À Fundação Parque Tecnológico Itaipu, pela bolsa de mestrado e pelo suporte financeiro desta pesquisa. Em especial Bruna e Kamila, pela paciência e auxílio à distância.

À todos que, embora aqui não citados, de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

A bateria ZEBRA (*Zero Emission Battery Research Activity*) é um eficiente dispositivo de armazenamento eletroquímico de energia, com alta densidade de energia e elevada potência. Esta tem sido considerada uma das principais tecnologias para inserção no mercado econômico de veículos elétricos e para aplicações de energia estacionária. Entretanto, devido à alta resistência interna deste dispositivo, faz com que haja uma intensa busca por novos materiais para a redução desta variável. Eletrólitos sólidos de Na- β'' -alumina, devido à sua elevada condutividade iônica para os íons sódio, estão entre os óxidos condutores iônicos mais promissores para a bateria ZEBRA, operando a temperaturas de aproximadamente 300 °C, com alta eficiência. Entretanto, a maior dificuldade em se utilizar a Na- β'' -alumina está relacionada com a instabilidade desta fase a altas temperaturas de sinterização, superiores à 1300 °C. O ponto crítico deste eletrólito está em seu processamento cerâmico, que está diretamente relacionado às propriedades mecânicas e elétricas do material. No presente trabalho o enfoque foi equilibrar as propriedades mecânicas e elétricas através da redução de defeitos na microestrutura, utilizando pós processados com diferentes matérias-primas e condições de sinterização. Foram avaliadas a microestrutura, condutividade elétrica e resistência mecânica de amostras de Na- β'' -alumina, produzidas alterando a fonte de sódio (Na_2CO_3 ou NaNO_3), a fonte de lítio (LiNO_3 ou LiAl_5O_8) e a fonte de alumínio ($\text{AlO}(\text{OH})$ ou Al_2O_3). A microestrutura, e por consequência a condutividade elétrica e a resistência mecânica foram dependentes do tipo de matéria-prima e perfil de sinterização. Condutividade elétrica de $10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 300 °C e resistência mecânica a fratura de $\sim 111 \text{ MPa}$ foram obtidas após o domínio sobre as variáveis de processamento ter sido atingido. Estes valores estão em pleno acordo com dados disponíveis na literatura.

**INVESTIGATION OF β/β'' -ALUMINA SOLID ELECTROLYTE
MICROSTRUCTURAL DEVELOPMENT AIMING
ITS USE IN ZEBRA BATTERY**

ABSTRACT

The ZEBRA battery (Zero Emission Battery Research Activity) is an efficient electrochemical energy storage device with high energy density and high power. This has been considered one of the key technologies for insertion into the economic market of electric vehicles and for stationary energy applications. However, due to high internal resistance of this device causes an intense search for new materials for the reduction of this issue. Na- β'' -alumina solid electrolytes, due to its high ionic conductivity for sodium ions, are among the most promising oxide ionic conductors for the ZEBRA battery, operating at temperatures of approximately 300 °C, with high efficiency. However, the greatest difficulty in using Na- β'' -alumina is related to the instability of this phase at higher sintering temperatures, in excess of 1300 °C. The critical point of this electrolyte is the ceramic processing, which can influence the final mechanical and electrical properties of the material. In this work, the focus was to balance the mechanical and electrical properties through the reduction of microstructure defects, using processed powders with different raw materials and sintering conditions. The microstructure, electric conductivity and mechanical strength of Na- β'' -alumina samples were evaluated, produced by changing the sodium (Na_2CO_3 or NaNO_3), lithium (LiNO_3 or LiAl_5O_8) and aluminum source ($\text{AlO}(\text{OH})$ or Al_2O_3). The microstructure, and consequently the electric conductivity and mechanical strength were dependent on the type of raw materials and sintering profile. Electrical conductivity of $10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ at 300 °C and fracture strength of $\sim 111 \text{ MPa}$ were obtained after the processing variables improvement have been reached. These values are in full agreement with data available in the literature.

PUBLICAÇÕES

- RODRIGUES, D. C.; PAULIN FILHO, P. I.; SOUZA, D. P. F.; *Sodium-beta"-alumina electrolytes for ZEBRA batteries. In: 6th INTERNATIONAL CONFERENCE ON ELECTROCERAMICS.* Trabalho apresentado, João Pessoa-PB, 2013.
- RODRIGUES, D. C.; PAULIN FILHO, P. I.; SOUZA, D. P. F.; Obtenção e caracterização de eletrólitos sódio-beta"-alumina. *In: 57º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA.* Anais e Trabalho apresentado, Natal-RN, 2013.
- RODRIGUES, D. C.; PAULIN FILHO, P. I.; SOUZA, D. P. F.; Obtenção e caracterização de eletrólitos sódio-beta"-alumina. *In: I CONTECE – I CONGRESSO DE TECNOLOGIAS, ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS.* Anais e Trabalho apresentado, Foz do Iguaçu-PR, 2013.
- RODRIGUES, D. C.; SOUZA, D. P. F.; Obtenção e caracterização de sódio beta alumina dopada com %x de Li₂O (x = 0,5 e 0,75). *In: 1ª MOSTRA TECNOLÓGICA PTI.* Trabalho apresentado, Foz do Iguaçu-PR, 2012.

ÍNDICE GERAL

BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
<i>ABSTRACT</i>	vii
PUBLICAÇÕES	ix
ÍNDICE GERAL	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xv
ÍNDICE DE FIGURAS	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	xxix
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Estrutura Cristalina	3
2.1.1 Óxido de Alumínio	3
2.1.2 α -Alumina	4
2.1.3 β -Alumina	4
2.1.4 β'' -Alumina	6
2.2 Processamento Cerâmico	8
2.3 Conformação	8
2.3.1 Prensagem a Seco	9
2.4 Sinterização	10
2.4.1 Técnicas de Sinterização	11
2.4.2 Equilíbrio de Fases do Sistema $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$	12
2.4.3 Sinterização da Mistura de β e β'' -Alumina	14
2.5 Microestrutura da β e β''-Alumina	16
2.6 Propriedades Mecânicas de Materiais	18
2.6.1 Resistência Mecânica de β e β'' -Aluminas	19
2.7 Condutividade Elétrica	21
2.7.1 Condutividade Iônica	22
2.7.2 Condutividade Iônica em Eletrólitos Sólidos	22
2.7.3 Condutividade Iônica em β e β'' -Alumina	23
2.7.4 Mecanismos de Condução na β e β'' -Alumina	25

2.7.5	Condutividade em β e β'' -Alumina Policristalina	27
2.8	Aplicações	30
2.8.1	Bateria ZEBRA	30
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	35
3.1	Preparação de Amostras	35
3.1.1	Obtenção de Pós de β/β'' -Alumina	35
3.2	Prensagem Uniaxial e Isostática	36
3.3	Sinterização	36
3.4	Cuidados com Pós e Amostras Sinterizadas	39
3.5	Caracterização dos Pós e Corpos Sinterizados de β/β''-Alumina ...	39
3.6	Caracterização dos Corpos de Prova.....	40
3.6.1	Medida de Densidade a Verde e Densidade do Corpo Sinterizado.....	40
3.6.2	Difração de Raios X.....	41
3.6.3	Microscopia Óptica.....	41
3.6.4	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	42
3.6.5	Microscopia Eletrônica de Transmissão	43
3.6.6	Condutividade Elétrica.....	43
3.6.7	Resistência Mecânica.....	45
3.7	Resumo do Procedimento Experimental	45
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
4.1	Caracterização dos Pós Calcinados.....	49
4.2	Análise de Corpos Cerâmicos Sinterizados	53
4.2.1	Grau de Densificação: Mistura 1 e Mistura 2.....	53
4.2.2	Caracterização Microestrutural: Mistura 1	54
4.2.3	Caracterização Microestrutural: Mistura 2	77
4.2.4	Mistura 3 e Mistura 4	91
4.2.5	Mistura 5 e Mistura 6	100
4.3	Caracterização Estrutural.....	107
4.3.1	Mistura 1.....	107
4.3.2	Mistura 2.....	114
4.3.3	Mistura 3 e Mistura 4	120

4.3.4	Mistura 5 e Mistura 6.....	123
4.4	Caracterização Mecânica.....	124
4.5	Caracterização Elétrica.....	128
4.6	Otimização das Propriedades via Controle Microestrutural.....	130
4.6.1	Mistura 3 e Mistura 4: 1400 °C – 120 min.....	155
5	CONCLUSÕES.....	159
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	163
7	REFERÊNCIAS.....	165

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1: Propriedades físicas e mecânicas de β'' -aluminas fabricadas por prensagem isostática.	20
Tabela 2.2: Condutividade iônica para mono e policristais de β e β'' -alumina.....	28
Tabela 3.1: Matérias-primas utilizadas na preparação dos pós cerâmicos.....	35
Tabela 3.2: Dados dos patamares x e y para sinterização em um ou dois estágios em diferentes fontes de alumínio, lítio e sódio.....	37
Tabela 3.3: Denominação das misturas dos pós de β/β'' -alumina.	38
Tabela 4.1: Densidade dos corpos verdes e dos corpos sinterizados das amostras da Mistura 1.....	53
Tabela 4.2: Densidade dos corpos verdes e dos corpos sinterizados das amostras da Mistura 2.....	53
Tabela 4.3: Densidade do corpo verde e do corpo sinterizado das amostras da Mistura 3 e Mistura 4 sinterizadas a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min.	92
Tabela 4.4: Densidade do corpo verde e do corpo sinterizado das amostras da Mistura 5 e Mistura 6 sinterizadas a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min.	101
Tabela 4.5: Porcentagem de conversão para fase β'' -alumina dos corpos sinterizados e moídos das amostras da Mistura 1, em diferentes condições de sinterização.	113
Tabela 4.6: Resistência mecânica das amostras da Mistura 1, submetidas à compressão diametral.....	125
Tabela 4.7: Resistência mecânica das amostras da Mistura 2, submetidas à compressão diametral.....	125
Tabela 4.8: Resistência mecânica das amostras sinterizadas a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min, da Mistura 3 e Mistura 4, submetidas à compressão diametral.....	125

Tabela 4.9: Resistência mecânica das amostras sinterizadas a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min, da Mistura 5 e Mistura 6 submetidas à compressão diametral.	125
Tabela 4.10: Resistência mecânica das amostras de diversas misturas, sinterizadas a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min.	127
Tabela 4.11: Condutividade elétrica dos corpos cerâmicos das Misturas 1 à 6 sinterizados a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min.	128
Tabela 4.12: Densidade dos corpos cerâmicos da Mistura 3 sinterizados em diferentes temperaturas.	134
Tabela 4.13: Densidade dos corpos cerâmicos da Mistura 4 sinterizados em diferentes temperaturas.	134
Tabela 4.14: Condutividade elétrica dos corpos cerâmicos das Misturas 3 e 4 sinterizados a 1400 °C – 120 min.	155
Tabela 4.15: Resistência mecânica das amostras sinterizadas a 1400 °C – 120 min, da Mistura 3 e Mistura 4, submetidas à compressão diametral.	156

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Estrutura e projeção da célula unitária para a fase α -alumina.	4
Figura 2.2: (a) Estrutura idealizada da β -alumina; (b) Projeção da célula unitária da β -alumina na posição [11 2 0].	5
Figura 2.3: Arranjo dos íons no plano de condução da β -alumina.....	6
Figura 2.4: (a) Estrutura idealizada da β'' -alumina; (b) Projeção da célula unitária da β'' -alumina na posição [11 2 0].....	7
Figura 2.5: Mecanismos de sinterização.	11
Figura 2.6: Diagrama de fases para o sistema $\text{Na}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, segundo De Vries e Roth.	14
Figura 2.7: Imagens de microscopia eletrônica de varredura em superfície polida e termicamente atacada de diferentes amostras de β'' -alumina, sinterizadas a (a) 1600 °C – 30 min; (b) rapidamente a alta temperatura; (c) 1450 °C; (d) 1550 °C; (e) 1550 °C – 600 min.....	17
Figura 2.8: Condutividade de alguns eletrólitos sólidos altamente condutores.	24
Figura 2.9: Condutividade elétrica para várias β -aluminas.	24
Figura 2.10: Mecanismo de condução em β -aluminas, segundo Wolf. .	26
Figura 2.11: Projeto básico da célula da bateria ZEBRA.....	31
Figura 3.1: Desenho esquemático indicando a sinterização em dois estágios.....	38
Figura 3.2: Esquema de disposição, recobrimento e fechamento das amostras para a sinterização.	39
Figura 3.3: (a) Esquema de um espectro de impedância idealizado; (b) Circuito equivalente associado.	44
Figura 3.4: Diagrama de bloco do processamento da β'' -alumina.....	46
Figura 3.5: Diagrama de bloco da preparação do LiAl_5O_8	47
Figura 4.1: (a) e (b) Imagens de MET do pó calcinado da Mistura 1.....	49
Figura 4.2: (a) e (b) Imagens de MET do pó calcinado da Mistura 2.....	49
Figura 4.3: (a) e (b) Imagens de MEV do pó calcinado da Mistura 1.....	50
Figura 4.4: (a) e (b) Imagens de MEV do pó calcinado da Mistura 2.....	50

Figura 4.5: Difratoformas de raios X dos pós calcinados da (a) Mistura 1; (b) Mistura 2.	51
Figura 4.6: Difratoformas de raios X dos pós calcinados da (a) Mistura 3; (b) Mistura 4.	51
Figura 4.7: Difratoformas de raios X dos pós calcinados da (a) Mistura 5; (b) Mistura 6.	52
Figura 4.8: Comparação dos valores de densidade dos corpos sinterizados das Misturas 1 e 2 em função das condições de sinterização.....	54
Figura 4.9: Imagens de microscopia óptica de superfície polida e termicamente atacada da Mistura 1, sinterizada a (a) 1600 °C – 5 min / 1475 °C – 120 min; (b) 1600 °C – 10 min / 1475 °C – 120 min; (c) 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min; (d) 1600 °C – 10 min / 1475 °C – 600 min; (e) 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 600 min.....	55
Figura 4.10: Imagem de MEV de superfície polida e termicamente atacada da Mistura 1 sinterizada a 1600 °C – 5 min / 1475 °C – 120 min.....	56
Figura 4.11: Imagem de MEV da região com pequenos grãos, da Mistura 1 sinterizada a 1600 °C – 5 min / 1475 °C – 120 min.	57
Figura 4.12: Mapeamento químico por EDS, da amostra da Mistura 1 sinterizada a 1600 °C – 5 min / 1475 °C – 120 min, polida e atacada termicamente.....	58
Figura 4.13: Imagem de MEV de superfície polida e termicamente atacada da Mistura 1 sinterizada a 1600 °C – 10 min / 1475 °C – 120 min.....	59
Figura 4.14: Imagem de MEV da região com pequenos grãos, da Mistura 1 sinterizada a 1600 °C – 10 min / 1475 °C – 120 min.	59
Figura 4.15: Mapeamento químico por EDS, da amostra da Mistura 1 sinterizada a 1600 °C – 10 min / 1475 °C – 120 min, polida e atacada termicamente.....	60
Figura 4.16: Imagem de MEV de superfície polida e termicamente atacada da Mistura 1 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min.....	61
Figura 4.17: Imagem de MEV da região com pequenos grãos, da Mistura 1 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min.	61

Figura 4.18: Mapeamento químico por EDS, da amostra da Mistura 1 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min, polida e atacada termicamente.	62
Figura 4.19: Mapeamento químico por EDS, da amostra da Mistura 1 sinterizada a 1600 °C – 10 min / 1475 °C – 600 min, polida e atacada termicamente.	64
Figura 4.20: Imagem de MEV de superfície polida e termicamente atacada da Mistura 1 sinterizada a 1600 °C – 10 min / 1475 °C – 600 min.	65
Figura 4.21: Imagem de MEV da região anteriormente com pequenos grãos, da Mistura 1 sinterizada a 1600 °C – 10 min / 1475 °C – 600 min.	65
Figura 4.22: Mapeamento químico por EDS, da amostra da Mistura 1 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 600 min, polida e atacada termicamente.	66
Figura 4.23: Imagem de MEV de superfície polida e termicamente atacada da Mistura 1 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 600 min.	67
Figura 4.24: Imagem de MEV da região anteriormente com pequenos grãos, da Mistura 1 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 600 min.	67
Figura 4.25: Imagem de MEV da região com manchas escuras, da Mistura 1 sinterizada a 1600 °C – 5 min / 1475 °C – 120 min.	68
Figura 4.26: Imagem de MEV da região com manchas escuras, da Mistura 1 sinterizada a 1600 °C – 5 min / 1475 °C – 120 min.	70
Figura 4.27: Imagem de MEV da região com manchas escuras, da Mistura 1 sinterizada a 1600 °C – 5 min / 1475 °C – 120 min.	70
Figura 4.28: Imagens de microscopia óptica de amostra embutida com superfície polida e sem ataque da Mistura 1, sinterizada a (a) 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min; (b) 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 600 min.	71
Figura 4.29: Imagens de microscopia óptica de amostra embutida com superfície polida e quimicamente atacada da Mistura 1, sinterizada a (a) 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min; (b) 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 600 min.	72

- Figura 4.30: Imagem de MEV de amostra embutida com superfície polida e quimicamente atacada da Mistura 1 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min..... 73
- Figura 4.31: Imagem de MEV de amostra embutida com superfície polida e quimicamente atacada da Mistura 1 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min..... 73
- Figura 4.32: Imagem de MEV de amostra embutida com superfície polida e quimicamente atacada da Mistura 1 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min..... 74
- Figura 4.33: Imagem de MEV de amostra embutida com superfície polida e quimicamente atacada da Mistura 1 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 600 min..... 75
- Figura 4.34: Imagem de MEV de amostra embutida com superfície polida e quimicamente atacada da Mistura 1 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 600 min..... 75
- Figura 4.35: Imagem de MEV de amostra embutida com superfície polida e quimicamente atacada da Mistura 1 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 600 min..... 76
- Figura 4.36: Imagem de MEV da região com pequenos grãos, da Mistura 1 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min (embutida). 76
- Figura 4.37: Imagem de MEV da região anteriormente com pequenos grãos, da Mistura 1 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 600 min (embutida). 77
- Figura 4.38: Imagens de microscopia óptica de superfície polida e termicamente atacada da Mistura 2: (a) 1600 °C – 5 min / 1475 °C – 120 min; (b) 1600 °C – 10 min / 1475 °C – 120 min; (c) 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min; (d) 1600 °C – 10 min / 1475 °C – 600 min; (e) 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 600 min..... 78
- Figura 4.39: Mapeamento químico por EDS, da amostra da Mistura 2 sinterizada a 1600 °C – 5 min / 1475 °C – 120 min, polida e atacada termicamente..... 79

Figura 4.40: Imagem de MEV de superfície polida e termicamente atacada da Mistura 2 sinterizada a 1600 °C – 5 min / 1475 °C – 120 min.	80
Figura 4.41: Imagem de MEV da região com pequenos grãos, da Mistura 2 sinterizada a 1600 °C – 5 min / 1475 °C – 120 min.	80
Figura 4.42: Imagem de MEV de superfície polida e termicamente atacada da Mistura 2 sinterizada a 1600 °C – 10 min / 1475 °C – 120 min.	81
Figura 4.43: Mapeamento químico por EDS, da amostra da Mistura 2 sinterizada a 1600 °C – 10 min / 1475 °C – 120 min, polida e atacada termicamente.	82
Figura 4.44: Imagem de MEV da região com pequenos grãos, da Mistura 2 sinterizada a 1600 °C – 10 min / 1475 °C – 120 min.	83
Figura 4.45: Imagem de MEV de superfície polida e termicamente atacada da Mistura 2 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min.	84
Figura 4.46: Imagem de MEV da região com pequenos grãos, da Mistura 2 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min.	84
Figura 4.47: Mapeamento químico por EDS, da amostra da Mistura 2 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min, polida e atacada termicamente.	85
Figura 4.48: Mapeamento químico por EDS, da amostra da Mistura 2 sinterizada a 1600 °C – 10 min / 1475 °C – 600 min, polida e atacada termicamente.	86
Figura 4.49: Imagem de MEV de superfície polida e termicamente atacada da Mistura 2 sinterizada a 1600 °C – 10 min / 1475 °C – 600 min.	87
Figura 4.50: Imagem de MEV da região anteriormente com pequenos grãos, da Mistura 2 sinterizada a 1600 °C – 10 min / 1475 °C – 600 min.	87
Figura 4.51: Mapeamento químico por EDS, da amostra da Mistura 2 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 600 min, polida e atacada termicamente.	88
Figura 4.52: Imagem de MEV de superfície polida e termicamente atacada da Mistura 2 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 600 min.	89
Figura 4.53: Imagem de MEV da região anteriormente com pequenos grãos, da Mistura 2 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 600 min.	89

Figura 4.54: Imagem de MEV da região com manchas escuras, da Mistura 2 sinterizada a 1600 °C – 5 min / 1475 °C – 120 min.	90
Figura 4.55: Imagens de microscopia óptica de superfície polida e termicamente atacada das amostras sinterizadas a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min de composição (a) Mistura 3; (b) Mistura 4.....	93
Figura 4.56: Mapeamento químico por EDS, da amostra da Mistura 3 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min, polida e atacada termicamente.....	94
Figura 4.57: Mapeamento químico por EDS, da amostra da Mistura 4 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min, polida e atacada termicamente.....	95
Figura 4.58: Imagem de MEV de superfície polida e termicamente atacada da Mistura 3 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min.....	96
Figura 4.59: Imagem de MEV de superfície polida e termicamente atacada da Mistura 3 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min.....	96
Figura 4.60: Imagem de MEV da textura na superfície da amostra da Mistura 3 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min.	97
Figura 4.61: Imagem de MEV de superfície polida e termicamente atacada da Mistura 4 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min.....	97
Figura 4.62: Imagem de MEV de superfície polida e termicamente atacada da Mistura 4 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min.....	98
Figura 4.63: Imagem de MEV da textura na superfície da amostra da Mistura 4 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min.	98
Figura 4.64: Imagem de MEV de superfície fraturada da Mistura 3 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min.	99
Figura 4.65: Imagem de MEV de superfície fraturada da Mistura 4 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min.	100
Figura 4.66: Imagens de microscopia óptica de superfície polida e termicamente atacada, amostras sinterizadas a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min de composição (a) Mistura 5; (b) Mistura 6.....	101

Figura 4.67: Mapeamento químico por EDS, da amostra da Mistura 5 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min, polida e atacada termicamente.	102
Figura 4.68: Mapeamento químico por EDS, da amostra da Mistura 6 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min, polida e atacada termicamente.	103
Figura 4.69: Imagem de MEV de superfície polida e termicamente atacada da Mistura 5 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min. ...	104
Figura 4.70: Imagem de MEV de superfície polida e termicamente atacada da Mistura 5 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min. ...	104
Figura 4.71: Imagem de MEV de superfície polida e termicamente atacada da Mistura 6 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min. ...	105
Figura 4.72: Imagem de MEV da textura na superfície da amostra da Mistura 6 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min.	105
Figura 4.73: Imagem de MEV de superfície fraturada da Mistura 5 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min.	106
Figura 4.74: Imagem de MEV de superfície fraturada da Mistura 6 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min.	106
Figura 4.75: Difratogramas de raios X da Mistura 1 sinterizada a 1600 °C – 5 min / 1475 °C – 120 min para amostra (a) sem lixamento; (b) com lixamento; (c) moída.	108
Figura 4.76: Difratogramas de raios X da Mistura 1 sinterizada a 1600 °C – 10 min / 1475 °C – 120 min para amostra (a) sem lixamento; (b) com lixamento; (c) moída.	109
Figura 4.77: Difratogramas de raios X da Mistura 1 sinterizada a 1600 °C – 10 min / 1475 °C – 600 min para amostra (a) sem lixamento; (b) com lixamento; (c) moída.	110
Figura 4.78: Difratogramas de raios X da Mistura 1 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min para amostra (a) sem lixamento; (b) com lixamento; (c) moída.	111

Figura 4.79: Difrátogramas de raios X da Mistura 1 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 600 min para amostra (a) sem lixamento; (b) com lixamento; (c) moída.....	112
Figura 4.80: Difrátogramas de raios X da Mistura 2 sinterizada a 1600 °C – 5 min / 1475 °C – 120 min para amostra (a) sem lixamento; (b) com lixamento; (c) moída.....	115
Figura 4.81: Difrátogramas de raios X da Mistura 2 sinterizada a 1600 °C – 10 min / 1475 °C – 120 min para amostra (a) sem lixamento; (b) com lixamento; (c) moída.....	116
Figura 4.82: Difrátogramas de raios X da Mistura 2 sinterizada a 1600 °C – 10 min / 1475 °C – 600 min para amostra (a) sem lixamento; (b) com lixamento; (c) moída.....	117
Figura 4.83: Difrátogramas de raios X da Mistura 2 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min para amostra (a) sem lixamento; (b) com lixamento; (c) moída.....	118
Figura 4.84: Difrátogramas de raios X da Mistura 2 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 600 min para amostra (a) sem lixamento; (b) com lixamento; (c) moída.....	119
Figura 4.85: Valores de porcentagem de fase β'' -alumina dos corpos sinterizados moídos da Mistura 2 em função da condição de sinterização. ...	120
Figura 4.86: Difrátogramas de raios X da Mistura 3 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min para amostra (a) sem lixamento; (b) com lixamento; (c) moída.....	121
Figura 4.87: Difrátogramas de raios X da Mistura 4 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min para amostra (a) sem lixamento; (b) com lixamento; (c) moída.....	122
Figura 4.88: Difrátogramas de raios X da Mistura 5 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min para amostra (a) sem lixamento; (b) com lixamento; (c) moída.....	123
Figura 4.89: Difrátogramas de raios X da Mistura 6 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min para amostra (a) sem lixamento; (b) com lixamento; (c) moída.....	124

Figura 4.90: Comparação dos valores de resistência mecânica dos corpos sinterizados da Mistura 1 e da Mistura 2 em função da condição de sinterização.....	126
Figura 4.91: Comparação das curvas de Arrhenius da Mistura 1, Mistura 4 e Mistura 6, sinterizadas a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min.	129
Figura 4.92: Imagens de microscopia óptica de superfície polida e termicamente atacada das amostras sinterizadas a 1500 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min de composição (a) Mistura 3; (b) Mistura 4.	131
Figura 4.93: Imagem de MEV de superfície polida e termicamente atacada da Mistura 3 sinterizada a 1500 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min. ...	132
Figura 4.94: Imagem de MEV de superfície polida e termicamente atacada da Mistura 3 sinterizada a 1500 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min. ...	132
Figura 4.95: Imagem de MEV de superfície polida e termicamente atacada da Mistura 4 sinterizada a 1500 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min. ...	133
Figura 4.96: Imagem de MEV de superfície polida e termicamente atacada da Mistura 4 sinterizada a 1500 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min. ...	133
Figura 4.97: Imagens de microscopia óptica de superfície polida e termicamente atacada das amostras sinterizadas a 1475 °C – 120 min de composição (a) Mistura 3; (b) Mistura 4.....	135
Figura 4.98: Imagens de microscopia óptica de superfície polida e termicamente atacada das amostras sinterizadas a 1450 °C – 120 min de composição (a) Mistura 3; (b) Mistura 4.....	135
Figura 4.99: Imagens de microscopia óptica de superfície polida e termicamente atacada das amostras sinterizadas a 1400 °C – 120 min de composição (a) Mistura 3; (b) Mistura 4.....	136
Figura 4.100: Imagem de MEV de superfície polida e termicamente atacada da Mistura 3 sinterizada a 1475 °C – 120 min.....	137
Figura 4.101: Imagem de MEV da região com pequenos grãos, da Mistura 3 sinterizada a 1475 °C – 120 min.....	138
Figura 4.102: Imagem de MEV de superfície polida e termicamente atacada da Mistura 4 sinterizada a 1475 °C – 120 min.....	138

Figura 4.103: Imagem de MEV da região com pequenos grãos, da Mistura 4 sinterizada a 1475 °C – 120 min.....	139
Figura 4.104: Imagem de MEV de superfície fraturada da Mistura 3 sinterizada a 1475 °C – 120 min.....	139
Figura 4.105: Imagem de MEV de superfície fraturada da Mistura 4 sinterizada a 1475 °C – 120 min.....	140
Figura 4.106: Imagem de MEV de superfície polida e termicamente atacada da Mistura 3 sinterizada a 1450 °C – 120 min.	141
Figura 4.107: Imagem de MEV de superfície polida e termicamente atacada da Mistura 3 sinterizada a 1450 °C – 120 min.	141
Figura 4.108: Imagem de MEV de superfície polida e termicamente atacada da Mistura 4 sinterizada a 1450 °C – 120 min.	142
Figura 4.109: Imagem de MEV de superfície polida e termicamente atacada da Mistura 4 sinterizada a 1450 °C – 120 min.	142
Figura 4.110: Imagem de MEV de superfície polida e termicamente atacada da Mistura 3 sinterizada a 1400 °C – 120 min.	143
Figura 4.111: Imagem de MEV de superfície polida e termicamente atacada da Mistura 3 sinterizada a 1400 °C – 120 min.	144
Figura 4.112: Imagem de MEV de superfície de fratura da Mistura 3 sinterizada a 1400 °C – 120 min.....	144
Figura 4.113: Imagem de MEV de superfície de fratura da Mistura 3 sinterizada a 1400 °C – 120 min.....	145
Figura 4.114: Imagem de MEV de superfície de fratura da Mistura 3 sinterizada a 1300 °C – 120 min.....	146
Figura 4.115: Imagem de MEV de superfície de fratura da Mistura 3 sinterizada a 1300 °C – 120 min.....	146
Figura 4.116: Imagem de MEV de superfície de fratura da Mistura 4 sinterizada a 1300 °C – 120 min.....	147
Figura 4.117: Difrátogramas de raios X da Mistura 3 das amostras sem lixamento sinterizadas a (a) 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min; (b) 1475 °C – 120 min; (c) 1450 °C – 120 min; (d) 1400 °C – 120 min; (e) 1300 °C – 120 min; (f) pó calcinado a 1200 °C – 120 min.....	149

Figura 4.118: Difratogramas de raios X da Mistura 4 das amostras sem lixamento sinterizadas a (a) 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min; (b) 1475 °C – 120 min; (c) 1450 °C – 120 min; (d) 1400 °C – 120 min; (e) 1300 °C – 120 min; (f) pó calcinado a 1200 °C – 120 min. 150

Figura 4.119: Difratogramas de raios X da Mistura 3 das amostras com lixamento sinterizadas a (a) 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min; (b) 1475 °C – 120 min; (c) 1450 °C – 120 min; (d) 1400 °C – 120 min; (e) 1300 °C – 120 min; (f) pó calcinado a 1200 °C – 120 min. 151

Figura 4.120: Difratogramas de raios X da Mistura 4 das amostras com lixamento sinterizadas a (a) 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min; (b) 1475 °C – 120 min; (c) 1450 °C – 120 min; (d) 1400 °C – 120 min; (e) 1300 °C – 120 min; (f) pó calcinado a 1200 °C – 120 min. 152

Figura 4.121: Difratogramas de raios X da Mistura 3 das amostras moídas sinterizadas a (a) 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min; (b) 1475 °C – 120 min; (c) 1450 °C – 120 min; (d) 1400 °C – 120 min; (e) 1300 °C – 120 min; (f) pó calcinado a 1200 °C – 120 min. 153

Figura 4.122: Difratogramas de raios X da Mistura 4 das amostras moídas sinterizadas a (a) 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min; (b) 1475 °C – 120 min; (c) 1450 °C – 120 min; (d) 1400 °C – 120 min; (e) 1300 °C – 120 min; (f) pó calcinado a 1200 °C – 120 min. 154

Figura 4.123: Comparação das curvas de Arrhenius da Mistura 4 sinterizadas a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min e a 1400 °C – 120 min. 156

SÍMBOLOS E ABREVIações

A : área do eletrodo

C_{cg} : capacitância do contorno de grão

C_g : capacitância do interior do grão

d : espessura da amostra

D : diâmetro da amostra

ΔG : variação da energia livre de Gibbs

E_a : energia de ativação

$f(\beta)$: fator de concentração da fase β -alumina

F : força aplicada

I : intensidade do pico no difratograma de raios X

k : constante de Boltzmann

m_i : massa imersa

m_s : massa seca

m_u : massa úmida

μ : mobilidade dos portadores de carga

n : concentração de portadores de carga

q : carga do portador

R_{cg} : resistência do contorno de grão

R_g : resistência do interior do grão

R_x : resistência elétrica

ρ_c : densidade do corpo

ρ_l : densidade do álcool

σ : condutividade elétrica

σ_e : condutividade eletrônica

σ_i : condutividade iônica

σ_m : resistência mecânica

σ_n : condutividade eletrônica do tipo n

σ_p : condutividade eletrônica do tipo p

t : número de transferência ou de transporte

T : temperatura

t_e : número de transferência eletrônica

t_i : número de transferência iônica

z : valência do íon

1 INTRODUÇÃO

As preocupações ambientais quanto ao uso de combustíveis fósseis e as limitações destes recursos, o crescente interesse em transporte limpo e eficiente e também a necessidade de armazenamento de energia para uso nos horários de demanda de pico têm estimulado o aumento da utilização de energia gerada a partir de fontes renováveis. As fontes de energia renováveis apresentam várias vantagens, tais como a redução da dependência das fontes de combustíveis fósseis e a redução das emissões dos gases do efeito estufa para a atmosfera, além de serem competitivas com os sistemas de conversão de energia elétrica tradicional, principalmente por causa do custo relativamente baixo de manutenção. Apesar da abundância e pronta disponibilidade, as energias solar e eólica são intermitentes.

Uma abordagem eficaz para suavizar a intermitência é o uso de armazenamento de energia elétrica (EES), através da conversão de energia elétrica de uma rede de energia para uma forma que pode ser armazenada, convertendo-a de volta para energia elétrica quando necessário. O EES tem inúmeras aplicações, incluindo dispositivos portáteis, veículos de transporte e recursos de energia estacionária. Entre as tecnologias EES estão os sistemas de armazenamento eletroquímico de energia ou baterias. Uma dessas tecnologias se baseia em uma membrana eletrolítica sólida, que permite seletivamente o transporte de íons sódio entre eletrodos positivo e negativo.

A bateria ZEBRA é constituída por um eletrodo negativo de sódio e um eletrodo positivo com uma mistura de níquel, cloreto de níquel, cloreto de sódio e tetracloroaluminato de sódio, separados por um tubo eletrólito sólido de β/β' -alumina, que é uma cerâmica condutora de íons sódio durante a carga e a descarga da célula. É um sistema que opera em larga gama de temperaturas, possui alta densidade de energia, elevado índice de segurança e longa durabilidade, além de 100% de reciclabilidade.

A Na- β' -alumina é um aluminato de sódio, com fórmula idealizada $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5,33\text{Al}_2\text{O}_3$, que é uma fase instável em altas temperaturas ($T > 1300 \text{ }^\circ\text{C}$). Esta possui uma elevada condutividade para os íons sódio ($\sigma_{\beta'} = 2,0 \times 10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a $300 \text{ }^\circ\text{C}$) e condutividade eletrônica próxima de zero. A

estrutura cristalina da fase β'' pode ser estabilizada em toda faixa de temperatura através de íons como Li^+ e Mg^{2+} , que substituem os íons alumínio no bloco tipo espinélio. A neutralidade elétrica é mantida pela presença de íons sódio extras no plano de condução.

As propriedades do material, bem como as características do processamento cerâmico são de importância crítica para o eletrólito cerâmico sólido. Um eletrólito β'' -alumina monofásico de baixa resistência elétrica irá aumentar a densidade de energia do sistema, enquanto que um material com alta densidade e estruturado com grãos finos irá contribuir para a confiabilidade e o tempo de vida da célula. O custo da célula também será positivamente influenciado pela escolha de um material precursor barato e um processo que minimize as etapas requeridas para alta temperatura de sinterização.

Neste trabalho, eletrólitos de Na- β'' -alumina foram obtidos com diferentes matérias-primas e em distintas condições de sinterização, a fim de estudar o efeito destes nas propriedades mecânicas e elétricas. Os resultados obtidos indicaram que temperaturas e tempos apropriados de sinterização podem melhorar tanto a microestrutura quanto a conversão para fase β'' , influenciando diretamente a condutividade elétrica e a resistência à fratura. Os valores de condutividade elétrica das amostras estudadas neste trabalho apresentaram uma ordem de grandeza abaixo aos presentes na literatura, mas em algumas situações foram obtidos valores de condutividade coerentes a estes ($10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ a $300 \text{ }^\circ\text{C}$), como no caso das amostras otimizadas. Os ensaios mecânicos de compressão diametral exibiram valores máximos de $111 \pm 1 \text{ MPa}$ para amostras com tamanho médio de grãos de $77 \text{ }\mu\text{m}$, sendo este compatível à literatura, que apresenta 120 MPa para grãos com até $120 \text{ }\mu\text{m}$.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Estrutura Cristalina

2.1.1 Óxido de Alumínio

O óxido de alumínio, conhecido como alumina, possui fórmula química Al_2O_3 , e geralmente sua fase cristalina polimórfica α -alumina é utilizada na fabricação de cerâmicas. É um composto químico amplamente utilizado na produção de alumínio, como abrasivo (devido à sua dureza), e como um material refratário (elevado ponto de fusão). As suas propriedades físicas, térmicas e químicas apresentam grandes vantagens quando comparadas com outros materiais cerâmicos.

O Al_2O_3 comumente utilizado é produzido pelo processo Bayer, o qual envolve quatro etapas principais: digestão da bauxita, clarificação, precipitação e calcinação. A bauxita contém de 30 a 54% de óxido de alumínio, sendo seu restante uma mistura de sílica, óxidos de ferro e dióxido de titânio. Para transformar a bauxita em alumina é necessária a britagem e moagem do minério e tratamento com solução contendo hidróxido de cálcio e hidróxido de sódio, seguido de bombeamento da mistura em recipientes de alta pressão e com aquecimento, a fim de aumentar a velocidade do processo. A reação de dissolução ocorre em temperaturas de 140 a 280 °C. A solução cáustica reage com a bauxita, de modo que as impurezas podem ser separadas por decantação e filtração, deixando uma solução límpida. Após precipitação, filtração e calcinação a temperaturas de 1000 a 1200 °C, obtém-se o óxido de alumínio [1].

Além da fase α , existem outras formas estruturais metaestáveis do Al_2O_3 , tais como β , γ , δ , η , θ , κ , ρ e χ - Al_2O_3 . Essas transições de Al_2O_3 , diferenciadas pela estrutura cristalina, surgem durante a decomposição térmica do tri-hidróxido de alumínio sob diferentes condições.

Os hidróxidos de alumínio podem existir em quatro formas bem definidas: o $\text{AlO}(\text{OH})$ mono-hidratado, como boehmita (γ -mono-hidratado) e diáspora (α -mono-hidratado), e o $\text{Al}(\text{OH})_3$ tri-hidratado, como gibbsita

(γ -tri-hidratado) e bayerita (α -tri-hidratado). À temperaturas elevadas, todos os caminhos de tratamento térmico terminarão em α -alumina [2].

2.1.2 α -Alumina

A α -alumina é a forma mais estável dos compostos formados entre o alumínio e o oxigênio. Esta fase é utilizada como cerâmica de alto desempenho, devido à suas excelentes propriedades mecânicas e térmicas a elevadas temperaturas.

A estrutura cristalina da fase α , denominada coríndon, é composta por planos altamente empacotados de íons oxigênio em sequência A-B-A-B. Dois terços das posições octaédricas entre os planos aniônicos são preenchidas pelos íons alumínio, para manutenção da neutralidade elétrica. Os parâmetros de rede para a estrutura hexagonal são $a = 4,76 \text{ \AA}$ e $c = 12,99 \text{ \AA}$ [3, 4].

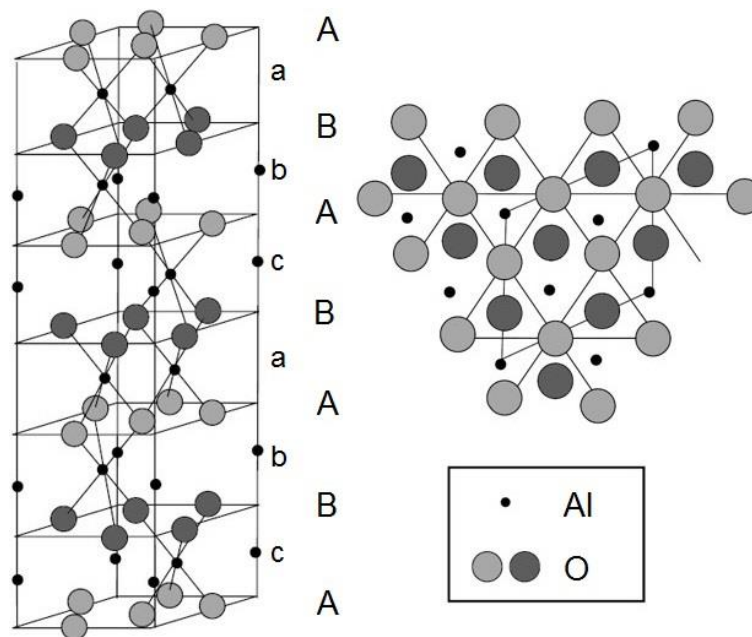


Figura 2.1: Estrutura e projeção da célula unitária para a fase α -alumina. Adaptado de [2].

2.1.3 β -Alumina

A sódio- β -alumina, de fórmula química geral $\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$, ocorre principalmente em duas formas cristalinas designadas β e β'' -alumina. Cada um destes compostos é construído a partir de estruturas similares à blocos

espinélio (MgAl_2O_4), sendo que o alumínio ocupa todas as posições destinadas ao magnésio e ao alumínio. Cada estrutura contém quatro camadas de íons oxigênio em empilhamento cúbico estendidos normalmente no eixo c , e íons alumínio distribuídos entre os interstícios octaédricos e tetraédricos das camadas de oxigênio. Os blocos são separados uns dos outros por regiões relativamente abertas formadas por íons sódio e oxigênio, chamadas planos de condução. A condução iônica ocorre por difusão de íons sódio exclusivamente pelos planos de condução perpendiculares ao eixo c [5, 6].

A β -alumina possui fórmula idealizada $(\text{Na}_2\text{O})_{1+x} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$, onde $x = 0$. Na prática, o valor de x varia entre 0,25 e 0,55 em materiais não dopados [7]. A sua célula unitária possui dois blocos do tipo espinélio, conforme mostra a Figura 2.2a.

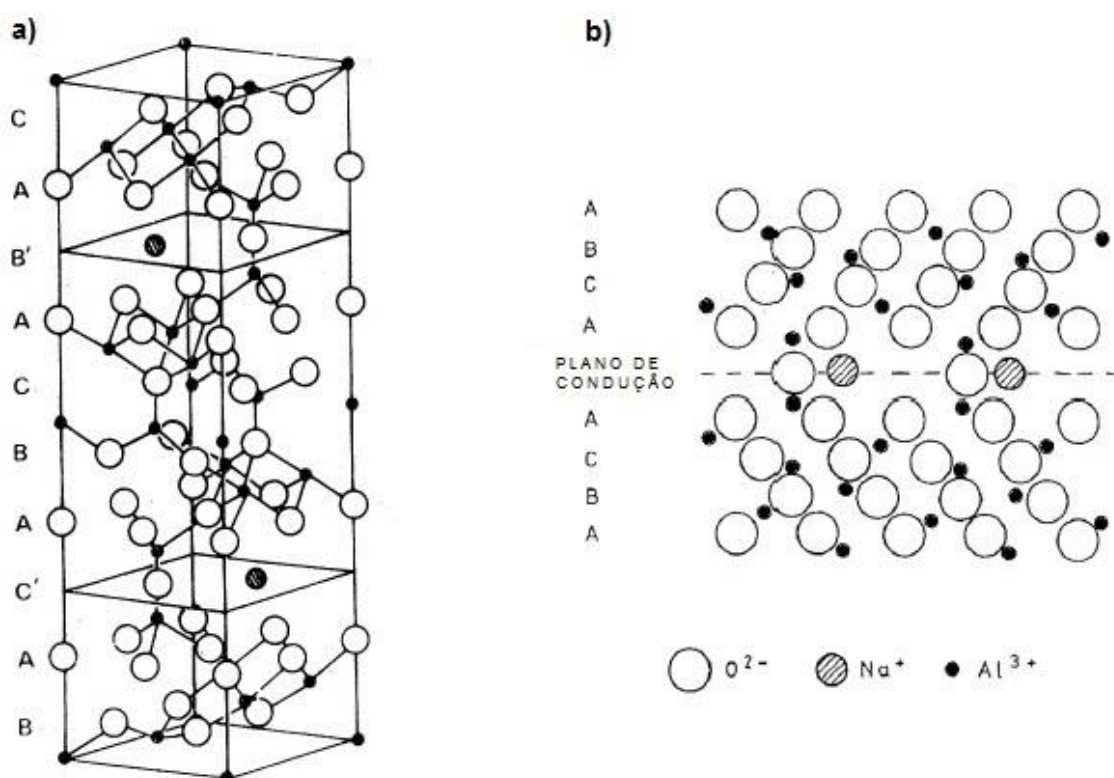


Figura 2.2: (a) Estrutura idealizada da β -alumina; (b) Projeção da célula unitária da β -alumina na posição $[11\bar{2}0]$. Adaptado de [8, 9].

No plano de condução da célula unitária da β -alumina existe apenas um íon sódio. Além da presença do íon sódio, um oxigênio intersticial dificulta o movimento de difusão dos íons sódio. Na β -alumina o plano de condução é um

plano espelho, conforme apresentado na Figura 2.2b. Os parâmetros de rede para a estrutura hexagonal são $a = 5,59 \text{ \AA}$ e $c = 22,6 \text{ \AA}$.

Considerando o plano de condução da β -alumina é possível identificar três posições cristalograficamente distintas possíveis para os íons sódio, denominadas BR (Beevers-Ross), aBR (anti Beevers-Ross) e mO (entre oxigênios). A posição mais favorecida é a posição BR e a menos favorecida é a aBR [10]. Na Figura 2.3 temos o arranjo dos íons no plano de condução da β -alumina, mostrando as posições BR, aBR e mO.

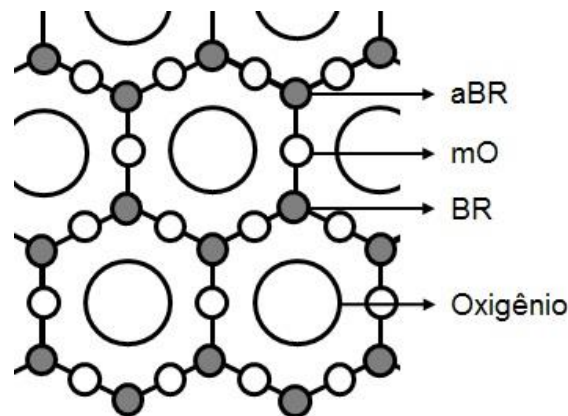


Figura 2.3: Arranjo dos íons no plano de condução da β -alumina.

Peters *et al.* [10] descobriram que o cristal de β -alumina não é estequiométrico, possuindo um excesso de íons sódio. Em cada célula unitária existe 1,3 íons de sódio por plano de condução. O excesso de carga elétrica é neutralizada por íons de oxigênio situados em posições intersticiais entre a última camada do bloco tipo espinélio e o plano de condução [11].

2.1.4 β'' -Alumina

A β'' -alumina possui fórmula idealizada $\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,5,33\text{Al}_2\text{O}_3$ e é uma fase instável em altas temperaturas ($T > 1300 \text{ }^\circ\text{C}$). Na prática, a β'' -alumina é representada pela fórmula $(\text{Na}_2\text{O})_{1+x} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$, onde o valor de x varia entre 0,55 e 0,65 em materiais não dopados [7]. Sua estrutura cristalina foi determinada por Yamaguchi e Suzuki [12], sendo constituída por três blocos tipo espinélio ligados aos planos de condução através de ligações Al-O-Al, como mostra a Figura 2.4a.

As posições cristalográficas para os íons sódio são iguais às da β -alumina, porém, as posições BR e aBR são cristalograficamente equivalentes, possuindo igual probabilidade de ocupação.

Na β'' -alumina os blocos tipo espinélio possuem uma rotação de 120° com relação uns aos outros, e o plano de condução não é um plano espelho, como podemos observar na Figura 2.4b. O resultado disso é que a célula unitária da β'' -alumina é 50% maior do que a da β -alumina, devido à diferença na sequência de empilhamento, favorecendo o movimento iônico [7]. No plano de condução da célula unitária da fase β'' existem dois íons sódio. Os parâmetros de rede para a estrutura romboédrica são $a = 5,59 \text{ \AA}$ e $c = 33,9 \text{ \AA}$.

2.2 Processamento Cerâmico

Quando se trata da produção de cerâmicas densas é exigido um controle cuidadoso de cada etapa do processamento cerâmico, desde a síntese do pó até o estágio final de sinterização. O empacotamento de partículas e os consequentes efeitos na sinterização são de suma importância no processamento do pó cerâmico.

O principal objetivo das técnicas de síntese química de pó cerâmico é obter um material homogêneo, com estequiometria e morfologia das partículas controladas. A seleção adequada do método de síntese é muito importante na determinação do tamanho de partícula e na homogeneidade do pó cerâmico [13]. As técnicas desenvolvidas para a sintetização de pós cerâmicos, muitas vezes resultam em características do pó específico, como morfologia, tamanho e distribuição de tamanho de partícula, que podem ter impactos importantes sobre a homogeneidade e densidade do compacto verde [14].

2.3 Conformação

As características microestruturais da peça à verde resultante irão depender das propriedades do pó inicial e das etapas de conformação, que deverão assegurar à peça sinterizada as atribuições desejadas, tais como porosidade, distribuição de tamanho de poros e tamanho de grão, que irão determinar as propriedades do produto final. A uniformidade e homogeneidade

do empacotamento de partículas no corpo a verde tem um enorme impacto sobre a forma como este irá densificar durante a sinterização. A conformação de pós cerâmicos pode ser realizada por diferentes técnicas, e os métodos de conformação são determinados pelas características das matérias-primas e pela forma final do produto desejado [13, 15, 16].

2.3.1 Prensagem a Seco

O processo de conformação de materiais cerâmicos por prensagem é um dos mais simples e mais amplamente utilizado na indústria cerâmica, devido à sua habilidade de rápida conformação com boa tolerância dimensional, utilizando equipamentos altamente mecanizados e automáticos. A prensagem pode ser definida como compactação e conformação simultânea de um pó granulado contido no interior de uma matriz rígida ou de um molde flexível, através da aplicação de pressão [15].

A prensagem pode ser dividida em função do princípio da aplicação de pressão em: uniaxial e isostática. A prensagem uniaxial consiste no confinamento do pó em uma matriz, geralmente metálica, e a compactação do pó ocorre pela aplicação de pressão na direção axial através de punções. A prensagem isostática por sua vez consiste na aplicação de pressão sobre um molde flexível que contém o pó a ser compactado. Neste procedimento a pressão aplicada sobre a peça não ocorre em uma única direção, mas em todas as direções, assegurando uma distribuição homogênea da pressão [13, 15].

Para o preenchimento uniforme do molde, durante a prensagem uniaxial, é necessário que o pó tenha uma boa fluidez. O atrito entre as partículas afeta a capacidade de fluir de um pó, o que pode resultar em variações de empacotamento de partículas, levando a regiões com heterogeneidades e deformações da peça. A formação de aglomerados impede que o pó tenha uma boa fluidez. Para solucionar o problema da fluidez, as partículas finas que constituem o pó são granuladas. Dessa forma, as propriedades do pó devem ser controladas em termos de tamanho de grânulos, densidade, umidade e fluidez. Pós para prensagem devem possuir elevada fluidez, densidade

relativamente alta, composto de grânulos deformáveis e estável em condições ambientes. O corpo a verde não deve aderir ao molde e deve ser suficientemente forte para posterior extração e manipulação [13].

2.4 Sinterização

Sinterização é o processo onde, por tratamento térmico em temperatura abaixo da temperatura de fusão, o pó conformado é transformado num corpo cerâmico rígido e denso, devido a eventos de transporte de matéria. A força motriz para o processo de sinterização é a redução da energia livre superficial, isto é, o sistema tende a atingir um estado de menor energia livre através da redução das interfaces sólido-vapor do compacto a verde [13].

A sinterização no estado sólido ocorre por difusão de íons. Existem vários caminhos pelos quais a difusão em estado sólido pode ocorrer e são estes caminhos que definem os mecanismos de sinterização. Os mecanismos envolvidos durante os estágios de sinterização são: (i) difusão pela superfície, (ii) difusão pela rede (superfície), (iii) transporte de vapor (evaporação/condensação), (iv) difusão através dos contornos de grão, (v) difusão pela rede (contorno de grão) e (vi) fluxo viscoso, conforme demonstrado na Figura 2.5. Durante a sinterização, a redução da energia é acompanhada por processos de difusão que podem promover o crescimento de grão da microestrutura (mecanismos i, ii e iii) ou a densificação do corpo (mecanismos iv, v e vi). Para se produzir uma cerâmica densa, deve-se limitar o crescimento de grão [13, 15].

A densidade do corpo sinterizado depende das características do pó: distribuição de tamanho de partículas, morfologia e umidade adsorvida. A existência de agregados duros tem papel decisivo na sinterabilidade, pois levam à densificação localizada e deixam uma significativa fração de porosidade residual. O tamanho do aglomerado, mais do que o das partículas em si, controla o comportamento de sinterização. Aglomerados fracos empacotam uniformemente, resultando em retração homogênea até densificação completa. Aglomerados fortes ou fracamente ligados

possuirão regiões densas e frouxamente empacotadas e uma estrutura de poros irregular [13].



Figura 2.5: Mecanismos de sinterização [17].

2.4.1 Técnicas de Sinterização

Admitindo que a preparação do pó foi adequada e que os processos de conformação produziram um corpo a verde homogêneo, um produto final de qualidade ainda é dependente da capacidade de controlar a microestrutura através da manipulação das variáveis do processo na fase de sinterização. A obtenção de corpos cerâmicos densos é obtida com relativo sucesso para a maior parte dos materiais, através de processos de sinterização, em presença ou não de fase líquida. Todavia, a obtenção de níveis de densificação elevados só é possível durante o terceiro estágio de sinterização e é neste estágio que ocorre o crescimento de grão [13].

Os métodos de sinterização são divididos em duas grandes classes: (i) sinterização sem a aplicação de pressão externa na amostra, denominada sinterização convencional e (ii) sinterização com pressão externa aplicada, denominada sinterização sob pressão.

Na sinterização convencional, devido à ausência de qualquer força externa, altas temperaturas e longos períodos de tempo são necessários para a obtenção da densificação próxima à teórica. Os estágios finais da sinterização são sempre acompanhados por um rápido crescimento de grãos, pois as forças motrizes de capilaridade (envolvendo superfície) e o crescimento

de grãos (envolvendo contornos de grãos) são comparáveis em magnitude [15]. Neste sentido, as modificações dos ciclos de sinterização e as condições envolvidas durante a sinterização convencional são necessárias para o êxito no desenvolvimento de materiais cerâmicos. Porém, torna-se extremamente difícil evitar o crescimento de grão sem a aplicação de uma pressão externa. Uma forma de se inibir o crescimento das partículas é encurtar o tempo de aquecimento utilizando aquecimento rápido. A razão para isso é que se deve passar pelo regime de difusão de superfície tão rapidamente quanto possível e passar diretamente para as temperaturas onde os mecanismos de densificação ocorrem [18].

Chen e Wang [19] propuseram um perfil de sinterização em dois estágios. A amostra é primeiramente aquecida a uma alta temperatura para atingir uma densidade intermediária e a formação da fase desejada, e depois é resfriada e mantida a uma temperatura mais baixa até que se atinja a completa densificação. O sucesso do método, no entanto, depende de uma densidade inicial suficientemente alta, obtida na primeira etapa. Uma vez que a segunda etapa ocorre em uma microestrutura “congelada”, ela deve apresentar uma cinética mais lenta, ainda assim suficiente para se atingir plena densificação, enquanto provê o benefício de inibição de crescimento de grãos. Isso ocorre graças à supressão da migração de contorno de grão, enquanto a difusão contorno-grão permanece ativa. A migração de contorno de grão é um processo termicamente ativado e pode, assim, ser suprimida em menores temperaturas [13].

2.4.2 Equilíbrio de Fases do Sistema $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ - Al_2O_3

Para a sinterização da β e β' -alumina é necessário o conhecimento do equilíbrio das fases do sistema $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ - Al_2O_3 .

Desde a descoberta da β -alumina, em 1916, por Rankin e Merwin [20], várias investigações foram feitas a fim de desvendar a verdadeira participação do sódio na estrutura cristalina e estabilidade do composto em temperaturas elevadas.

Rolin e Thanh [21] construíram o diagrama de fases a partir de curvas *liquidus*, obtidas em experimentos de resfriamento em atmosfera de argônio, e observaram perda de Na₂O e reação com os cadinhos de molibdênio. A fusão do aluminato de sódio foi relatada a 1582 °C. Esta temperatura difere à sugerida por Schairer *et al.* [22], onde o ponto de fusão estimado era de 1850±30 °C. Gallup [23] demonstrou que a perda de Na₂O ocorre ao se aquecer β-alumina ao ar, sob vácuo e em atmosferas de hidrogênio e argônio, favorecendo a formação de α-alumina. Tal descoberta foi confirmada por Austin [24] em temperaturas aproximadas a 900 °C. Entretanto, experimentos realizados com misturas do sistema Na₂O-Al₂O₃, na faixa de 1600 a 1700 °C, demonstraram a estabilidade da β-alumina em temperaturas elevadas [25]. Théry e Briançon [26] reagiram NaAlO₂ com α-alumina, em temperaturas superiores a 1050 °C, demonstrando a existência do composto Na₂O.5Al₂O₃, denominado β''-alumina.

Apesar dos extensos esforços dos investigadores, o diagrama de fases do sistema binário Na₂O-Al₂O₃ não está bem estabelecido. Várias versões foram propostas, existindo sempre uma incoerência entre elas. De Vries e Roth [27] reuniram os dados disponíveis na literatura e traçaram dois diagramas de equilíbrio, sendo que um considerava a β-alumina estável abaixo de 1550 °C e o outro considerava metaestável com relação à β-alumina. Liebertz [28] investigou essas incertezas e descobriu a existência das fases β e β'' entre 85 a 90% mol de Al₂O₃, com a fase β estável acima de 1550 °C e a β'' estável abaixo desta temperatura. Le Cars *et al.* [29] concluíram que a transformação β→β'' é completa acima de 1500 °C, irreversível no resfriamento, sendo a fase β'' metaestável em todas as temperaturas do sistema binário Na₂O.Al₂O₃-Al₂O₃.

Na Figura 2.6 temos o diagrama de fases proposto por De Vries e Roth [27]. A partir do diagrama é possível concluir que: (i) a temperatura do eutético entre o composto δ-Na-AlO₂ e β-Al₂O₃ é em torno de 1580 °C; (ii) β-Al₂O₃ é estável em toda faixa de temperatura, mas funde incongruentemente em torno de 2000 °C; e (iii) não existe uma região no diagrama correspondente a β''-Al₂O₃ + líquido.

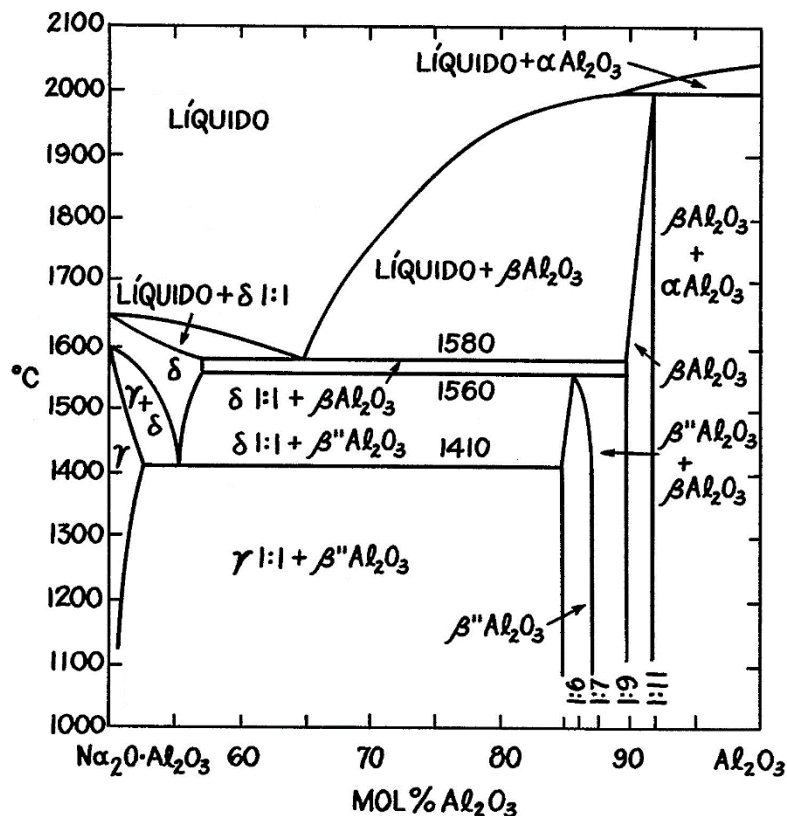


Figura 2.6: Diagrama de fases para o sistema $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, segundo De Vries e Roth. Adaptado de [27].

O fato da β'' -alumina ser metaestável no sistema $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ não tem grande importância prática, desde que produzida com a adição de MgO ou Li_2O , que atuam como estabilizantes, mesmo em temperaturas tão altas quanto 1700 °C [30].

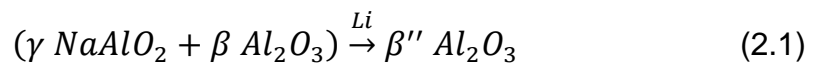
2.4.3 Sinterização da Mistura de β e β'' -Alumina

A mistura a ser sinterizada geralmente é um pó parcialmente convertido, onde estão presentes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$. A β'' -alumina possui maior condutividade iônica após a sinterização, assim procura-se obter 100% dessa fase.

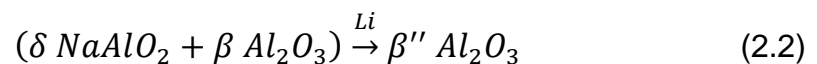
A grande sensibilidade da sinterização com a taxa de aquecimento sugere a existência de uma fase líquida transiente. No diagrama de fases da Figura 2.6, temos a presença de um eutético a 1580 °C entre o aluminato de

sódio (δ - NaAlO_2) e a β -alumina, que formam uma fase líquida transiente, promovendo a densificação da β'' -alumina [31].

O tempo de sinterização exige um controle rigoroso, visto que a presença de líquido favorece um crescimento exagerado do grão, sendo necessário tempos curtos de sinterização [32]. Tempos curtos de sinterização são suficientes para a densificação devido ao rearranjo, porém não são suficientes para ocorrer a completa conversão de fase $\beta \rightarrow \beta''$. Para que esta transformação ocorra, após a sinterização é efetuado tratamento térmico em temperatura abaixo de 1560 °C, e a transformação ocorre através de difusão no estado sólido de acordo com a reação:



O controle da taxa de aquecimento é muito importante, pois se a taxa for muito baixa o líquido transiente é consumido pela reação:



e a inexistência de líquido na temperatura de sinterização não permite o rearranjo dos grãos de β'' -alumina [5].

Taxas muito altas de aquecimento favorecem a densificação em temperaturas mais baixas, porém exigem tempos mais longos de tratamento térmico para permitir que ocorra a conversão de fase $\beta \rightarrow \beta''$.

Sinterizações em altas temperaturas visam o alcance de altas densidades, resistências mecânicas adequadas e bons desempenhos elétricos, assim, faz-se necessário que alguns pontos sejam observados durante este processo. O primeiro deles é a volatilização do sódio a temperaturas elevadas, fato que favorece a variação de composição. Para evitar a perda de sódio a amostra a ser sinterizada deve ser mantida em atmosfera de sódio, que pode ser conseguida efetuando a sinterização em recipiente fechado com a amostra recoberta com pó de β/β'' -alumina. O segundo ponto é a formação de microestrutura *duplex* constituída por grãos grandes, de 50 a 500 μm , em uma matriz de granulação fina, com tamanho de grãos $\leq 10 \mu\text{m}$, após a sinterização [33, 34, 35]. O crescimento exagerado de grão pode ser suprimido com um curto período de sinterização a altas temperaturas (< 30 min). O

terceiro ponto é a diminuição da taxa de conversão de β'' -alumina, a qual pode ser resolvida utilizando boehmita como pó precursor [8].

2.5 Microestrutura da β e β'' -Alumina

A Figura 2.7 apresenta as microestruturas de diferentes amostras de β'' -alumina. Em (a), a composição com $\text{AlO}(\text{OH})$, Na_2CO_3 e Li_2CO_3 foi obtida através de mistura mecânica e calcinação a 1200 °C. As fases puras de β'' -alumina são obtidas apenas nas calcinações com temperaturas ≥ 1200 °C [8]. Após calcinação, as misturas foram submetidas à moagem em moinho vibratório, conformadas uniaxialmente a 55 MPa e isostaticamente a 350 MPa. A pastilha verde foi sinterizada ao ar em 1600 °C durante 30 min, exibindo grãos grandes e alongados em uma matriz de grãos pequenos, com 93% de densificação.

Geralmente, sinterizações rápidas em altas temperaturas produzem materiais com microestrutura ligeiramente *duplex*, contendo uma matriz de granulação muito fina (0,5 a 2,0 μm) e uma pequena porcentagem de grãos maiores (< 1% da amostra > 50 μm), Figura 2.7b. A densificação do corpo sinterizado destes materiais é tipicamente de 99%. Os tamanhos dos poros variam entre 2 a 10 μm , sendo estes dependentes da uniformidade da amostra verde [36].

Tratamentos térmicos para aumentar o grau de conversão de β'' -alumina e a condutividade, resultam em um baixo crescimento dos grãos da matriz, e à temperaturas abaixo de 1485 °C o crescimento exagerado de grãos não é aumentado acentuadamente, Figura 2.7c. Se, no entanto, a temperatura é aumentada consideravelmente acima de 1485 °C ou tempos muito longos de tratamento térmico são utilizados, o material é enfraquecido, assim como a sua resistência, Figura 2.7d [36].

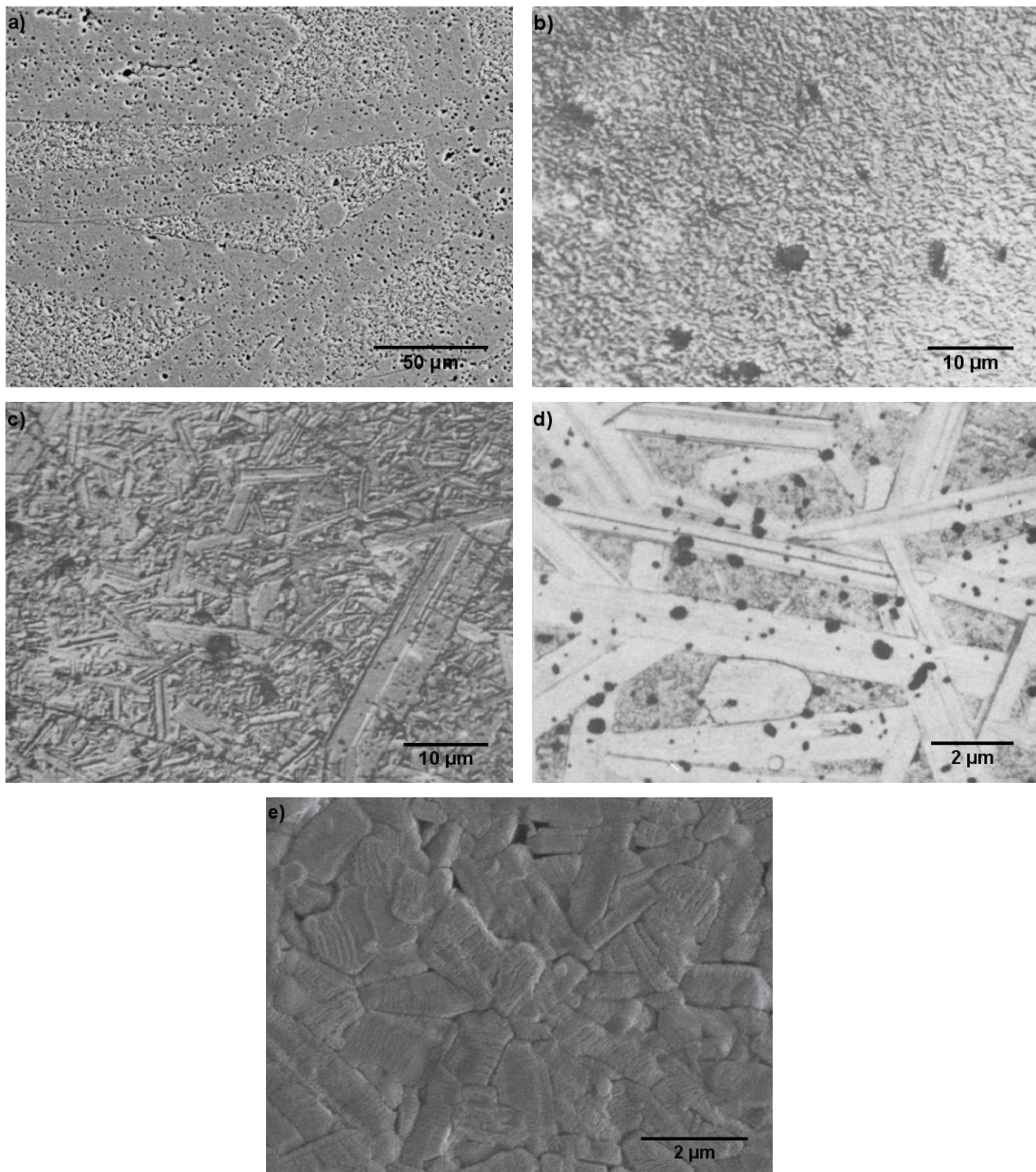


Figura 2.7: Imagens de microscopia eletrônica de varredura em superfície polida e termicamente atacada de diferentes amostras de β'' -alumina, sinterizadas a (a) 1600 °C – 30 min, adaptado de [8]; (b) rapidamente a alta temperatura, adaptado de [36]; (c) 1450 °C, adaptado de [36]; (d) 1550 °C, adaptado de [36]; (e) 1550 °C – 600 min, adaptado de [37].

Kim *et al.* [37] investigaram a β'' -alumina policristalina estabilizada com lítio, utilizando zircônia como aditivo, Figura 2.7e. A composição contendo

Na_2CO_3 , Li_2CO_3 e Al_2O_3 foi obtida através de mistura mecânica em moinho de bolas durante 24 h com etanol, pulverização mecânica em *spray-dryer* e calcinação a 1200 °C durante 5 h. Após pulverização utilizando um moinho de atrito durante 1 h, o pó calcinado foi misturado com aditivos de zircônia, submetido à moagem utilizando as mesmas condições iniciais e seco por pulverização. Os pós foram conformados isostaticamente e sinterizados a 1550 °C durante 10 h, em atmosfera controlada de sódio.

Virkar *et al.* [38] utilizaram a composição nominal de 8,8% Na_2O . 0,75% Li_2O . 90,45% Al_2O_3 (% em peso) para o desenvolvimento dos pós de β/β'' -alumina. A composição com Al_2O_3 , Na_2CO_3 e LiNO_3 foi calcinada a ~ 1250 °C durante 2 h. Após a calcinação, o pó apresentava β e β'' -alumina majoritárias, com pequenas quantidades de LiAlO_2 e NaAlO_2 . A prensagem a quente foi realizada ao vácuo, em moldes de grafite, entre 28 e 41 MPa, e de 15 a 60 min. As microestruturas após prensagem a quente constituíam de grãos uniformes com 3 a 5 μm , e resistência à fratura entre 170 e 240 MPa [39]. Em alguns casos, após prensagem a quente, foram realizados tratamentos térmicos nas amostras, a 1300 °C durante 22 h e a 1450 °C durante 20 h. O tratamento térmico a 1300 °C resultou na conversão adicional de β'' -alumina, com pouco ou nenhum crescimento de grãos. O tratamento a 1450 °C proveu a conversão completa para fase β'' -alumina, crescimento do grão (em alguns casos até 250 μm), e consequentemente a redução da resistência à fratura para 100 a 140 MPa.

2.6 Propriedades Mecânicas de Materiais

A resistência dos materiais pode ser descrita através das propriedades mecânicas, tais como elasticidade, plasticidade, resistência à tração, resistência à compressão, resistência à fratura, ductilidade e dureza. A mecânica da fratura é a área que envolve o processo de formação e propagação de fissuras e defeitos nos materiais, que diminuem a resistência do material, provocando a fratura do mesmo. Assim, esta se apresenta como importante ferramenta na avaliação da resistência de estruturas defeituosas, a fim de melhorar o desempenho mecânico dos materiais e componentes [40].

A tenacidade à fratura é uma propriedade que descreve a capacidade do material de resistir à propagação de fissuras e defeitos, quando submetido a uma carga. Se o material possui altos valores de tenacidade à fratura provavelmente sofrerá fratura dúctil, enquanto que a fratura frágil é característica de materiais com um valor de tenacidade à fratura baixo [41].

Os materiais cerâmicos são geralmente materiais com ligações iônicas ou covalentes, podendo estes ser cristalinos ou amorfos [42]. Um material mantido unido por um destes tipos de ligação tende a fraturar antes de qualquer deformação plástica, resultando na baixa resistência destes materiais. Além disso, materiais cerâmicos tendem a ser porosos; e poros e outras imperfeições microscópicas atuam como concentradores de tensão, diminuindo a tenacidade, e conseqüentemente reduzindo a resistência à tração [40]. Estes materiais apresentam deformação plástica, porém, devido à estrutura rígida dos materiais cristalinos, existem poucos sistemas de deslizamento disponíveis para deslocamentos, deformando-se muito lentamente. Assim, a deformação plástica é negligenciada em muitas aplicações de materiais cerâmicos [43].

A fratura frágil nos materiais cerâmicos é explicada pela existência de defeitos muito pequenos no material, diminutas trincas de superfície ou internas, poros internos e arestas de grãos, os quais servem como fatores de concentração de tensões, impossíveis de serem eliminados ou controlados. O crescimento da trinca em cerâmicas cristalinas se dá geralmente através dos grãos e ao longo de planos cristalográficos específicos de elevada densidade atômica [44].

2.6.1 Resistência Mecânica de β e β'' -Aluminas

As propriedades mecânicas de algumas β'' -aluminas fabricadas através do processo de prensagem isostática, em diferentes condições de sinterização estão apresentadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Propriedades físicas e mecânicas de β'' -aluminas fabricadas por prensagem isostática.

	Tamanho de grão (μm)	Densificação (%)	Resistência mecânica (MPa)	
$T_{\text{sinterização}} = 1585\text{ }^{\circ}\text{C}$ $t_{\text{sinterização}} = 30\text{ min}$	~ 3	~ 98	210	[45]
$T_{\text{sinterização}} = 1585\text{ }^{\circ}\text{C}$ $t_{\text{sinterização}} = 20\text{ min}$	40%: ~ 3 60%: ~ 90	~ 97	120	[45]
$T_{\text{sinterização}} = 1585\text{ }^{\circ}\text{C}$ $t_{\text{sinterização}} = 10\text{ min}$	65%: ~ 3 35%: ~ 22	95-97	140-170	[46]
$T_{\text{sinterização}} = 1605\text{ }^{\circ}\text{C}$ $t_{\text{sinterização}} = 20\text{ min}$	Estrutura <i>duplex</i> com tamanho máximo de ~120	~ 97	120	[39]

A resistência mecânica é fortemente afetada pelo tamanho dos grãos. β'' -aluminas densas, com tamanhos médios de grão inferiores, exibem maior resistência à fratura, enquanto que grãos grosseiros apresentam valores baixos de resistência mecânica. As resistências das estruturas *duplex* dependem do tamanho e da quantidade de grãos grandes na matriz.

Além de grãos anormalmente grandes, defeitos como poros, trincas e impurezas também podem afetar significativamente a resistência mecânica da β'' -alumina. Os poros discretos (grupos localizados de poros menores), micro e macro fraturas, bem como impurezas decorrentes de heterogeneidades locais nos pós, podem atuar como formadores e/ou propagadores de fraturas, causando falha na cerâmica muito abaixo de sua resistência à fratura [8].

Deve-se salientar que as propriedades termomecânicas são de vital importância no que diz respeito ao tempo de vida útil das β -aluminas. Davidge *et al.* [47] relataram um retardo no comportamento de fratura para a β -alumina, medido ao ar a 20 °C e em sódio a 300 °C. Comparada com outras cerâmicas de óxido, a β -alumina apresenta uma dependência anormalmente baixa no tempo de resistência sob tensão. A resistência da β -alumina medida em sódio a 300 °C apresenta uma redução de 25% da medida ao ar a 20 °C.

O controle dos defeitos de resistência mecânica em tubos de β -aluminas inclui grãos muito grandes, regiões porosas e regiões localizadas com elevados

teores de impurezas [48]. Normalmente, os tubos apresentam resistência à fratura de ~ 90 MPa, enquanto que pequenas amostras cortadas a partir do tubo, isentas dos defeitos principais, exibem resistência média de ~ 250 MPa, ilustrando a necessidade de eliminação das macro imperfeições.

Os coeficientes de expansão térmica de β -aluminas policristalinas foram medidos por May e Henderson [49], em temperaturas de 20 a 905 °C, tomando-se cuidado para evitar a distorção dos resultados por absorção de umidade ou perda de sódio. Os valores encontrados para a β -alumina foram de $8,0 \pm 0,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ no eixo a e $8,1 \pm 0,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ no eixo c, e para a β'' -alumina foram de $8,1 \pm 0,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ no eixo a e $7,0 \pm 0,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ no eixo c, indicando que as tensões internas como resultado da anisotropia na expansão térmica das duas fases, terão poucos efeitos adversos sobre a aplicação de β -aluminas em células eletroquímicas.

2.7 Condutividade Elétrica

Nas cerâmicas, a aplicação de um campo elétrico pode induzir a migração dos íons presentes. Assim, a condutividade elétrica em cerâmicas depende da difusão dos íons através da rede. Difusão e condutividade elétrica estão intrinsecamente ligadas, uma vez que as espécies iônicas irão se difundir através da rede sob a influência de um gradiente de potencial químico (difusão) ou um gradiente de potencial elétrico (condutividade elétrica). Em ambos os casos, o mecanismo atômico básico é o mesmo, a difusividade de uma determinada espécie é diretamente relacionada à sua condutividade [42].

A condutividade elétrica (σ) pode ser expressa como:

$$\sigma = n \cdot q \cdot \mu \quad (2.3)$$

onde n é a concentração de portadores de carga, q é a carga, e μ é a mobilidade dos portadores de carga. Esta pode possuir dois componentes principais: condutividade iônica (σ_i) e condutividade eletrônica (σ_e), que pode ser do tipo n (σ_n) e tipo p (σ_p), de forma que:

$$\sigma = \sigma_i + \sigma_e = \sum_j (n_j \cdot z_j \cdot q \cdot \mu_j) - n_n \cdot q \cdot \mu_n + n_p \cdot q \cdot \mu_p \quad (2.4)$$

onde z_j é a valência do tipo de íon, que pode ser positivo ou negativo.

A contribuição de cada portador de carga para a fração da condutividade total é dado por:

$$t_j = \frac{\sigma_j}{\sigma} \quad (2.5)$$

onde t_j é o número de transferência ou de transporte. Por definição a soma dos números de transporte individuais deve ser a unidade, ou seja, a soma da transferência iônica (t_i) e transferência eletrônica (t_e) é igual a 1.

Cinética e termodinamicamente, a condutividade elétrica em um óxido pode ser relacionada com a temperatura, pressão parcial de oxigênio na atmosfera de gás circundante, o tipo e a concentração de dopantes, e a microestrutura [50].

2.7.1 Condutividade Iônica

Para que um íon se mova através da rede, sob ação de um campo elétrico, ele deve possuir energia térmica suficiente para vencer uma barreira de energia situada no meio de duas posições da rede. A condutividade iônica (σ_i), um processo termicamente ativado, segue a equação de Arrhenius:

$$\sigma_i = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{k.T}\right) \quad (2.6)$$

onde T é a temperatura absoluta, E_a a energia de ativação e k a constante de Boltzmann.

Dessa forma, a condutividade iônica depende da concentração de portadores de carga e de sua mobilidade, ou seja, para se obter uma elevada condutividade iônica deve-se possuir uma elevada concentração de íons móveis, e a mobilidade desses íons deve ser facilitada [13].

2.7.2 Condutividade Iônica em Eletrólitos Sólidos

A condutividade iônica de eletrólitos sólidos é dependente do processamento cerâmico, bem como das propriedades intrínsecas do material, e pode ser influenciada por vários parâmetros. Composição química, concentração de dopantes e condições de processamento podem mudar as propriedades, tanto de grão quanto de contorno de grão, de forma inter-relacionada, e têm, por sua vez, forte influência nas propriedades elétricas

do material. Dessa forma, é importante distinguir as propriedades intrínsecas e as propriedades características, isto é, que dependem da microestrutura de uma cerâmica [50]. As propriedades intrínsecas são determinadas pela estrutura em escala atômica, como por exemplo: ponto de fusão, coeficiente de expansão térmica, e se o material é frágil, magnético, ferroelétrico ou semiconductor. Em contraste, muitas das propriedades fundamentais para as aplicações de engenharia de materiais são fortemente dependentes da microestrutura (tamanho de grão e fração de contornos de grão), como por exemplo: resistência mecânica, condutividade elétrica e constante dielétrica [15, 51].

As propriedades intrínsecas devem ser consideradas no momento da seleção de materiais e o papel do processamento é produzir uma microestrutura com as propriedades de engenharia desejadas.

As condições de processamento podem influenciar bastante a condutividade elétrica de eletrólitos. Estes incluem diferentes processos de conformação e sinterização para preparar cerâmicas com microestrutura controlada (tamanho de grão, pureza e densidade). Os desenvolvimentos mais recentes sobre a relação condutividade-microestrutura em materiais de eletrólitos sólidos cerâmicos estão centrados na otimização da microestrutura, condições de processamento e composição de materiais de eletrólitos sólidos, a fim de melhorar o seu desempenho. Otimização da composição do eletrólito, microestrutura e condições de processamento podem elevar de forma significativa a condutividade iônica [13, 50].

2.7.3 Condutividade Iônica em β e β'' -Alumina

Condutores superiônicos são materiais condutores que apresentam condutividade iônica superior a $5 \times 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, e condutividade eletrônica ao menos duas ordens de grandeza mais baixa que a condutividade iônica. Curvas de condutividade para alguns superiônicos e a condutividade elétrica para diferentes β -aluminas são mostradas na Figura 2.8 e Figura 2.9, respectivamente.

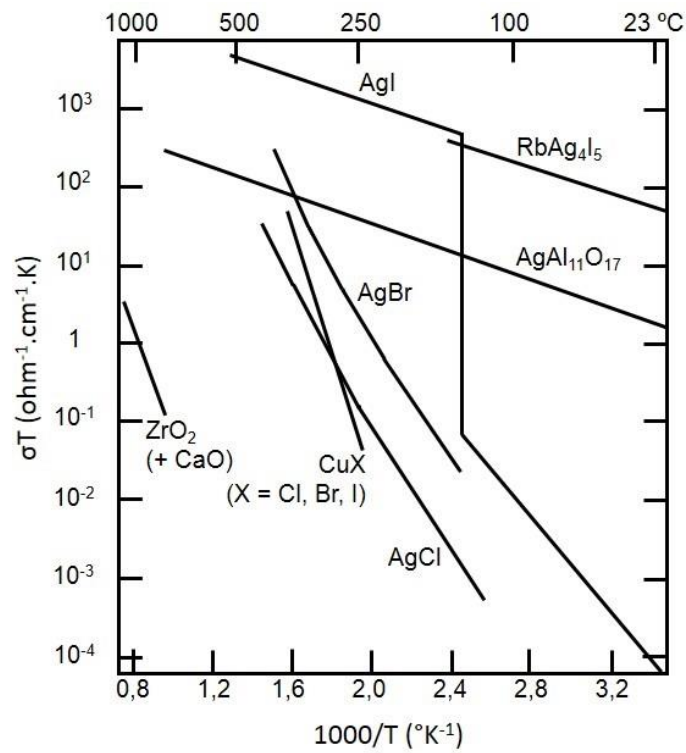


Figura 2.8: Condutividade de alguns eletrólitos sólidos altamente condutores.

Adaptado de [43].

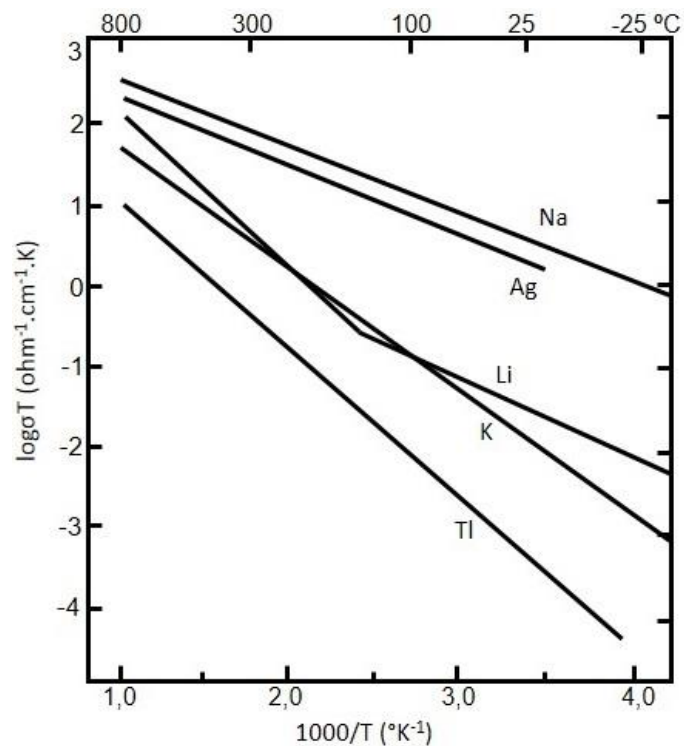


Figura 2.9: Condutividade elétrica para várias β -aluminas. Adaptado de [43].

Saalfeld [52], em 1956, foi o primeiro a relatar que a estrutura das β -aluminas resulta em íons Na^+ capazes de se mover livremente nos planos abertos sob a aplicação de um campo elétrico, ou seja, as β -aluminas são condutoras de íons Na^+ . Yao e Kummer [53], em 1967, descobriram que a Na- β -alumina possui excelente condutividade iônica, com coeficiente de difusão na ordem de $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a 600 K.

β e β'' -alumina são condutores iônicos anisotrópicos, com o movimento do íon restrito ao plano de condução. Íons com raio iônico grande possuem seu movimento retardado na difusão. Íons com raio iônico muito pequeno caem em buracos de potencial no plano de condução, tendo também seu movimento retardado. Íons com adequado raio iônico caminham através do plano de condução sofrendo pequenas variações de potencial, que é o caso específico do sódio [5].

2.7.4 Mecanismos de Condução na β e β'' -Alumina

Whittingham e Huggins [54, 55] calcularam a razão de Haven, definida como a razão entre o coeficiente de difusão do íon traçador e o coeficiente de difusão obtido a partir de medidas de condutividade iônica, para a Na^+ e Ag^+ - β -alumina, obtendo para ambos materiais um valor aproximado de 0,60. Este valor sugere um mecanismo intersticial para difusão de íons monovalentes em β -alumina, mas, ao invés deste mecanismo, Whittingham e Huggins [55] propuseram um mecanismo misto.

O mecanismo misto, definido primeiramente por Koch e Wagner [56], em 1937, consiste no movimento de um íon intersticial para uma posição regular da rede, deslocando o íon desta posição para um posição intersticial. Porém, este mecanismo envolve apenas as posições BR e aBR, deixando de explicar a existência dos $\frac{1}{3}$ de íons sódio situados na posição mO. Wang *et al.* [57] sugeriram um mecanismo semelhante, que envolvia a combinação das posições mO e BR, mas, deixando de considerar a posição aBR, que possui uma pequena ocupação de íons sódio.

A teoria proposta por Wolf [58] aborda problemas encontrados nos dois mecanismos anteriores, satisfazendo: (i) a falta de acordo com os níveis de

ocupação previamente observados para as posições BR, aBR e mO; (ii) a omissão dos defeitos associados com a presença de íons oxigênio intersticiais, sugeridos por Roth *et al.* [11] e McWhan *et al.* [59]; (iii) o valor da razão de Haven calculada por Whittingham e Huggins [55] não concorda com os valores experimentais de Kim *et al.* [60], sendo estes de 0,45 para 870 K e 0,35 para 370 K; e (iv) os mecanismos não explicam os dois valores obtidos para energia de ativação através de técnicas de migração com variação de frequência. Esta técnica mostra mais de um tipo de movimento, enquanto que técnicas de transporte fornecem apenas um valor para a energia de ativação.

No mecanismo de Wolf [58], os íons se movem em pares como nos dois mecanismos anteriores, porém são envolvidas as três posições disponíveis: BR, aBR e mO. A Figura 2.10 apresenta um esquema deste mecanismo.

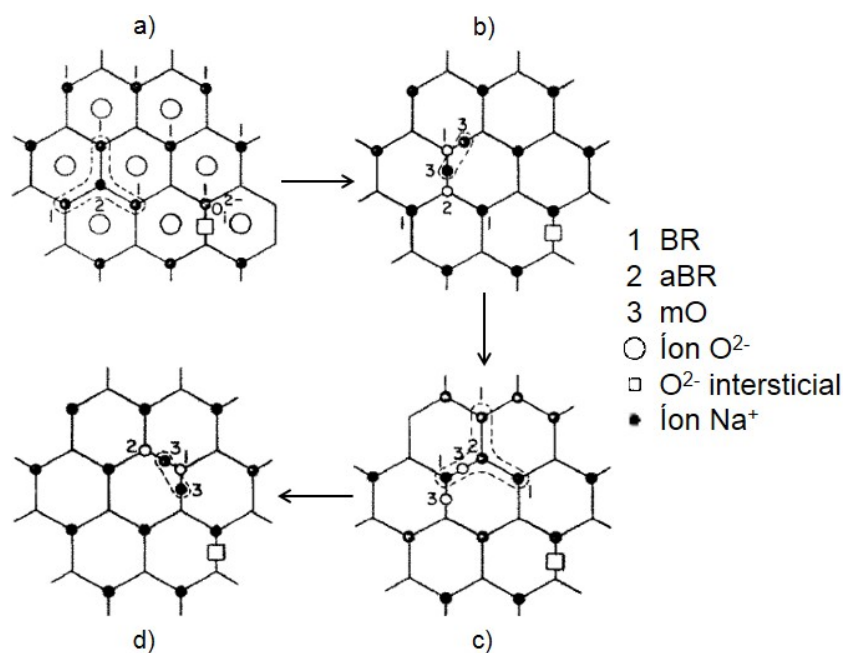


Figura 2.10: Mecanismo de condução em β -aluminas, segundo Wolf. Adaptado de [58].

Em (a), os íons sódio ocupam posições BR com um íon extra ocupando uma posição aBR. O íon aBR e um íon BR pulam juntamente para posições mO, cuja configuração é mostrada em (b). A etapa seguinte é retomar

a configuração BR-aBR, como mostrado em (c). Em (d) temos a configuração de reinício de ciclo.

Cálculos para a distribuição resultante dos cátions nas posições, para este mecanismo, estão de acordo com os resultados experimentais. Íons oxigênio intersticiais, descobertos por Roth *et al.* [11], são necessários para completar as ligações dos íons de sódio em excesso, formando uma “região associada” em torno do íon oxigênio compensador de carga. A razão de Haven foi determinada para vários tamanhos de região associada e os valores estão de acordo com as medidas experimentais de Kim *et al.* [60], com a razão aumentando com a temperatura, como consequência da diminuição do tamanho médio da região associada. Assim, foi concluído que em temperaturas mais baixas todos os íons Na^+ em excesso estão entorno de oxigênios intersticiais. Com o aumento da temperatura os íons se tornam livres da região associada, movendo-se para outras regiões do plano de condução, ocorrendo transporte de massa e carga de longo alcance. Esta conclusão está de acordo com os resultados determinados por Le Cars *et al.* [29].

O mecanismo de Wolf é ainda confirmado por resultados de espalhamento Raman, alcançados por Chase *et al.* [61], que obtiveram dois picos Raman bem definidos para a Na- β -alumina, nas frequências de $1,8 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ e $3,0 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$. Wolf [58] calculou as frequências de pulo para seu mecanismo misto e obteve $1,7 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ para os pulos $\text{mO-mO} \rightarrow \text{aBR-BR}$ e $2,8 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ para os pulos $\text{aBR-BR} \rightarrow \text{mO-mO}$, estando estes de acordo com os resultados de espalhamento Raman.

2.7.5 Condutividade em β e β'' -Alumina Policristalina

A Tabela 2.2 relaciona as condutividades iônicas típicas de amostras mono e policristalinas de β e β'' -alumina.

Tabela 2.2: Condutividade iônica para mono e policristais de β e β'' -alumina.

	σ (S.cm ⁻¹)		E_a (eV)	
	25 °C	300 °C		
β-alumina monocristalina	0,035	0,21	0,13	[62]
	0,03	0,27	0,14	[63]
	0,03	-	0,17	[53]
β''-alumina monocristalina	0,01	1	0,33 (< 200 °C)	[64]
	-	1	0,33 (25-150 °C) 0,10 (> 150 °C)	[65]
	0,04	-	0,22 (25-250 °C) 0,17 (250-650 °C)	[66]
β-alumina policristalina	0,0012	0,065	0,27 (25-200 °C) 0,15 (> 200 °C)	[62]
β''-alumina policristalina	-	0,21	0,24 (285-330 °C) 0,22 (330-375 °C)	[33]
	-	0,36	0,24 (285-330 °C) 0,22 (330-375 °C)	[33]
	-	0,22-0,35	0,25-0,26	[34]

Ormrod e Kirk [67] fizeram um estudo das propriedades de condução em β'' -alumina policristalina e determinaram que a condutividade obedece a lei de Arrhenius, no intervalo de temperatura de 25 a 800 °C, com energia de ativação média de 0,236 eV.

Em geral, os materiais monocristalinos apresentam maior condutividade quando comparados aos materiais policristalinos. Este fato ocorre devido à ausência do efeito dos contornos de grão e a condução anisotrópica do íon sódio em cristais de fase β e β'' .

Uma análise de impedância em corrente alternada permite a separação da condutividade do interior do grão e do contorno de grão. A medida da energia de ativação para a condução no interior do grão da β -alumina policristalina é semelhante à do monocristal, porém, o valor da resistência total para o policristal é muito maior do que para o monocristal, devido à condução anisotrópica em β -aluminas [8].

As diferenças nas condutividades entre as fases β e β'' também podem ser atribuídas à estrutura mais favorável do plano de condução da β'' -alumina para o movimento dos íons de sódio.

Vários fatores influenciam a condutividade da β e β'' -alumina policristalina, incluindo: (i) a composição, (ii) a proporção relativa das fases β e β'' presentes, (iii) a microestrutura (granulometria, porosidade, impurezas, entre outros), e (iv) a densidade do corpo cerâmico [68].

O efeito da composição na condutividade é o mais direto. Para β -aluminas dopadas ou não dopadas, a acomodação do excesso dos íons de sódio nos sítios intersticiais pode melhorar significativamente a condutividade. No caso da β -alumina dopada, a mudança da estrutura para β'' -alumina oferece acomodação de níveis mais elevados de sódio, aumentando ainda mais a condutividade [8].

Uma observação semelhante foi relatada por Youngblood *et al.* [34]. A fase β'' parece ser a fase mais desejada, no entanto, a resistência mecânica relativamente baixa e a sensibilidade à umidade, proíbem que o material seja usado unicamente como material eletrólito. Além disso, a conversão da fase $\beta \rightarrow \beta''$ durante a sinterização diminui a resistividade e a energia de ativação do material policristalino [5].

Whalen *et al.* [46] estudaram a resistividade e a resistência à fratura da β'' -alumina policristalina como uma função do tempo de sinterização. A microestrutura desenvolvida pela β e β'' -alumina é muito dependente da temperatura e do tempo de sinterização. Um tempo de patamar de 15 a 20 min a 1585 °C foi otimizado para a microestrutura, resistência mecânica e condutividade. A presença de impurezas também influencia a condutividade.

Temperatura muito alta ou tempo muito longo de sinterização cria uma microestrutura *duplex* com grãos grandes na forma de lâminas com aproximadamente 200x20 μm em uma matriz de grão finos de 5 μm [68]. Youngblood *et al.* [34] obtiveram, após adequada sinterização e tratamento térmico, uma microestrutura com grãos finos ($\sim 2 \mu\text{m}$) e outra com grãos grosseiros ($\sim 100 \mu\text{m}$). Essas amostras apresentaram resistividade de

4,45 e 2,84 Ω .cm, respectivamente. Isto é, aumentando o tamanho de grão 50 vezes, a resistividade diminui 1,6 vezes.

Microestruturas com grãos maiores fornecem maior condutividade iônica, porém provocam um decréscimo na resistência mecânica. Microestruturas com grãos finos fornecem maior energia de ativação, devido a condutividade do contorno de grão ser significativa quando o grão é muito pequeno [33].

Devido à natureza bidimensional dos planos de condução da β e da β'' -alumina, o efeito da tortuosidade é significativo na condutividade. Foi calculado um decréscimo na condutividade por um fator de $\frac{2}{3}$ para uma amostra com orientação completamente aleatória [69]. Este valor pode alterar no caso de cerâmicas onde o processamento influencia a orientação dos grãos.

A densidade relativa da amostra policristalina é um parâmetro que influencia severamente a condutividade, visto que poros podem ser considerados como uma fase não condutiva [4, 69].

2.8 Aplicações

2.8.1 Bateria ZEBRA

A bateria ZEBRA (*Zero Emission Battery Research Activity*) utiliza um eletrodo negativo de sódio, um eletrodo positivo com uma mistura de níquel, cloreto de níquel, cloreto de sódio e tetracloroaluminato de sódio, e um eletrólito separador sólido de β/β'' -alumina, que é uma cerâmica condutora de íons sódio, mas um isolante para elétrons. Entre o revestimento externo da célula e o eletrólito, há um compartimento negativo com sódio e no interior do eletrólito de cerâmica, que é um tubo com uma extremidade fechada, está localizado o eletrodo positivo. Uma tira de níquel localizada no meio do eletrodo positivo serve como coletor de corrente [70]. Um projeto básico da montagem da célula está demonstrado na Figura 2.11.

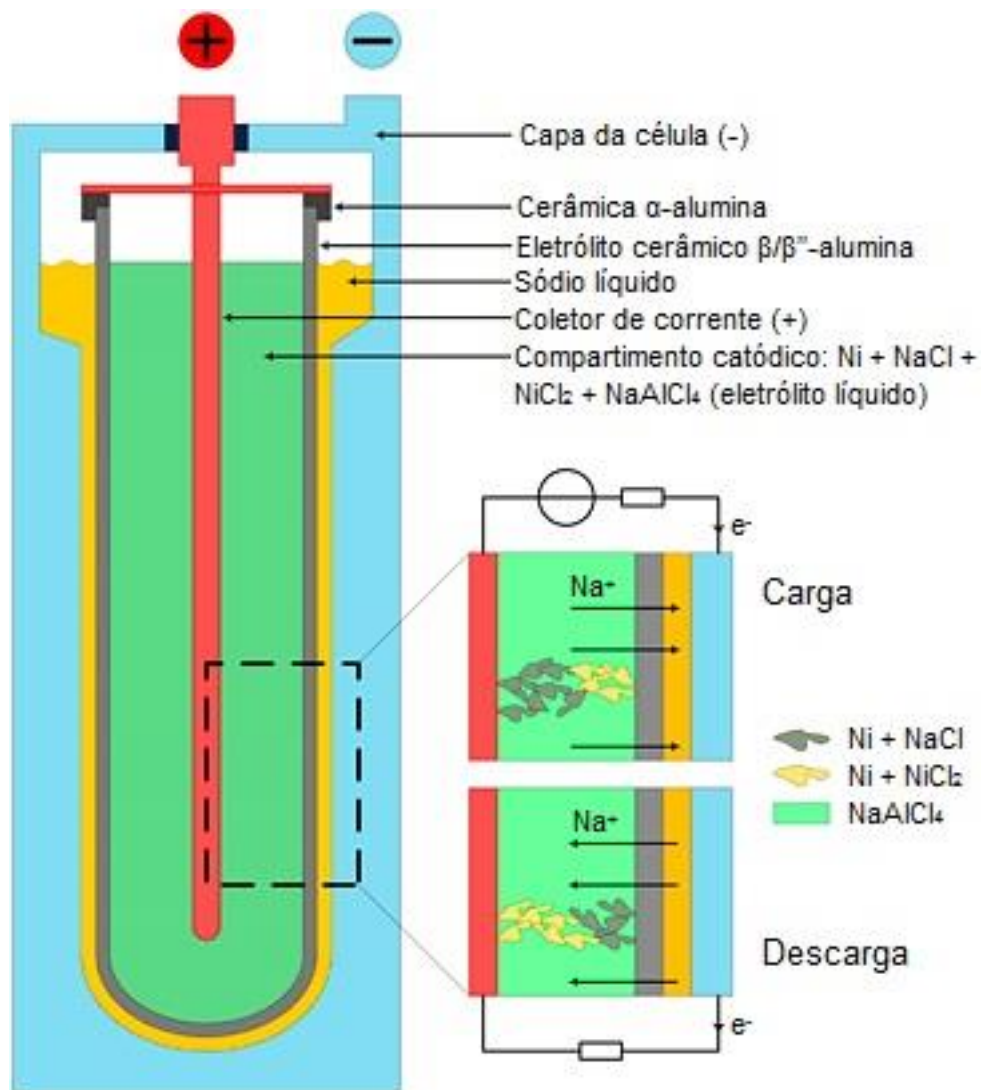
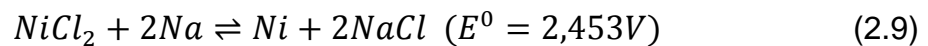
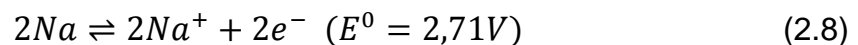


Figura 2.11: Projeto básico da célula da bateria ZEBRA. Adaptado de [71].

O sistema da bateria ZEBRA é baseado em reações simples:



onde a Equação 2.7 corresponde ao eletrodo positivo, a Equação 2.8 ao eletrodo negativo e a Equação 2.9 à reação global.

No estado carregado, sódio e cloreto de níquel estão disponíveis, e, durante a descarga, o sódio reage com o cloreto de níquel para formar níquel e cloreto de sódio. No carregamento a reação inversa ocorrerá. A fabricação das

células é simples, pois as células são montadas no estado completamente descarregado, ou seja, somente o níquel e o cloreto de sódio estarão presentes.

Devido ao eletrólito sólido, o qual exibe condutividade iônica ao sódio de $\geq 0,2 \times 10^{-1} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ a 260 °C, a temperatura de funcionamento das baterias ZEBRA está na faixa de 270-350 °C [71].

A ideia inicial da bateria foi a de obter alta densidade de energia e desempenho, como demonstrado anteriormente nas baterias sódio-enxofre, mas evitando os problemas de segurança que são causados pelo teor de enxofre. Isto levou à invenção do novo par eletroquímico de sódio-cloreto de níquel.

Algumas das vantagens associadas às baterias ZEBRA são: o sódio ser um elemento em abundância na natureza, constituindo 2,6% da composição da crosta terrestre; elevada densidade de energia; alto índice de segurança, pois não há a eliminação de materiais perigosos e/ou gases tóxicos, e risco de fogo; não possuir efeito memória; e ser três vezes mais leve e 30% menor que uma bateria chumbo-ácido com a mesma capacidade de armazenamento [72]. Esta é composta por 32% de sal, 22% de ferro, 20% de cerâmica, 20% de níquel, 4% de cobre e 2% de outros materiais [73], contudo possui 100% de reciclabilidade, sendo a cerâmica e o sal utilizados como substitutos para o calcário na pavimentação de estradas, e o níquel empregado na fabricação de aço inoxidável. Porém, as baterias ZEBRA também apresentam desvantagens como sua elevada resistência interna, custo e sua fabricação e distribuição mundial serem restritas à apenas uma indústria, denominada MES-DEA.

A MES-DEA S.A. é uma empresa fornecedora para indústrias automobilísticas e de eletrodomésticos, dedicada ao desenvolvimento, produção e comercialização de componentes para veículos elétricos, situada na região de Ticino, Suíça. O eletrólito cerâmico utilizado pela empresa é fabricado e importado pela Ionotec Ltd, empresa de consultoria e desenvolvimento de eletrocerâmicas, situada na Inglaterra. Os dados referentes às propriedades dos tubos de Na- β'' -alumina, fabricados por eletrodeposição, são de (i) fase β'' -alumina: 90-95%; (ii) tamanho máximo de

grão: 20 μm ; (iii) resistência mecânica (flexão a quatro pontos): 250-300 MPa; e (iv) condutividade elétrica a 300 °C: $2,4 \times 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ [74].

A bateria ZEBRA é formada por um sistema que inclui as células secundárias, a caixa da bateria com dispositivos de aquecimento interno e de arrefecimento, disjuntor principal bipolar que é integrado à caixa de interface, controlador da bateria e caixa de arrefecimento que compreende o trocador de calor, bomba de circulação e um vaso de expansão para o refrigeração líquida.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental está dividido em diferentes frentes de investigação, nas quais foram avaliados os efeitos do $\text{AlO}(\text{OH})$ e Al_2O_3 como fontes de alumínio, LiNO_3 e LiAl_5O_8 como fontes de lítio, e o Na_2CO_3 e NaNO_3 como fontes de sódio, em distintas condições de sinterização.

3.1 Preparação de Amostras

A composição nominal escolhida para o desenvolvimento dos pós de β/β'' -alumina foi de 8,85% Na_2O . 0,75% Li_2O . 90,4% Al_2O_3 (% em peso). As matérias-primas utilizadas na preparação dos pós cerâmicos estão apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Matérias-primas utilizadas na preparação dos pós cerâmicos.

Matéria-prima	Fornecedor	Pureza
$\text{AlO}(\text{OH})$ (Pural [®])	Condea Chemie	$\geq 99,9\%$
Al_2O_3	Sumitomo	$\geq 99,9\%$
LiNO_3	Montedison	98%
Li_2CO_3	Montedison	99%
Na_2CO_3	Ecibra	99,5%
NaNO_3	Merck	99%

3.1.1 Obtenção de Pós de β/β'' -Alumina

Composições preparadas com $\text{AlO}(\text{OH})$ ou Al_2O_3 como fonte de alumínio, LiNO_3 ou LiAl_5O_8 como fonte de lítio e Na_2CO_3 ou NaNO_3 como fonte de sódio, foram obtidas através de mistura mecânica em moinho vibratório durante 6 h, com álcool isopropílico em jarro de polietileno de alta densidade, contendo como elementos de moagem esferas de zircônia YTZ na proporção 20:1. As misturas foram secas com fluxo de ar quente ($T \sim 60\text{ }^\circ\text{C}$) e calcinadas a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h em cadinhos de alumina com tampa.

Pós resultantes da calcinação foram analisados por difração de raios X, a fim de investigar a conversão da fase $\beta \rightarrow \beta''$, e por microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, para averiguar a morfologia das partículas.

Após calcinação, as misturas foram submetidas à moagem em moinho vibratório durante 24 h, utilizando as mesmas condições iniciais, adicionando 2% em peso de ligante polivinil butiral (PVB). As suspensões foram secas em fluxo contínuo de ar e os pós desaglomerados em malha de *nylon* 80 Mesh.

O LiAl_5O_8 foi obtido através da mistura mecânica do Li_2CO_3 e Al_2O_3 , em moinho vibratório durante 6 h, com álcool isopropílico em jarro de polietileno. A mistura foi seca com fluxo de ar quente e calcinada a 1260 °C durante 2 h em cadinhos de alumina com tampa.

3.2 Prensagem Uniaxial e Isostática

Ambos os pós foram conformados uniaxialmente, na forma de pastilhas, em molde metálico com 10 mm de diâmetro. Para cada pastilha foram utilizados aproximadamente 0,160 g de pó. O molde foi lubrificado com ácido oléico, o pó foi disposto na cavidade do molde e pressão de 40 MPa foi aplicada à massa contida no molde. Após retirada do ar do molde, uma nova aplicação de pressão foi realizada, a 60 MPa. As pastilhas foram posteriormente embaladas a vácuo, em invólucro de polietileno e *nylon*, e prensadas isostaticamente a 200 MPa durante 2 min.

Após prensagem isostática, os corpos de prova apresentavam excelente resistência mecânica para manuseio. Estes receberam um acabamento superficial através de lixamento em grana 600.

Foi medida a densidade à verde das pastilhas após a conformação, através da massa e dimensões das mesmas.

3.3 Sinterização

A sinterização foi realizada ao ar, com perfis de aquecimento em um ou dois estágios. Para melhor visualização dos procedimentos de sinterização executados, a Tabela 3.2 indica as temperaturas e os tempos dos patamares x e y utilizados para cada fonte de alumínio, lítio e sódio.

Tabela 3.2: Dados dos patamares x e y para sinterização em um ou dois estágios em diferentes fontes de alumínio, lítio e sódio.

Fonte de alumínio	Fonte de lítio	Fonte de sódio	Temperatura e tempo patamar x (°C) - (min)	Temperatura e tempo patamar y (°C) - (min)	
AlO(OH)	LiNO ₃	Na ₂ CO ₃	1600 - 5	1475 - 120	
			1600 - 10	1475 - 120	
			1600 - 20	1475 - 600	
		NaNO ₃	1600 - 5	1475 - 120	
			1600 - 10	1475 - 120	
			1600 - 20	1475 - 600	
	Al ₂ O ₃	LiNO ₃	Na ₂ CO ₃	1600 - 20	1475 - 120
				1500 - 20	1475 - 120
				-	1475 - 120
			NaNO ₃	-	1450 - 120
				-	1400 - 120
				-	1300 - 120
LiAl ₅ O ₈		Na ₂ CO ₃	1600 - 20	1475 - 120	
			1500 - 20	1475 - 120	
			-	1475 - 120	
		NaNO ₃	-	1450 - 120	
			-	1400 - 120	
			-	1300 - 120	
Al ₂ O ₃	LiAl ₅ O ₈	Na ₂ CO ₃	1600 - 20	1475 - 120	
		NaNO ₃	1600 - 20	1475 - 120	

A Tabela 3.3 apresenta as composições das misturas dos pós de β/β'' -alumina e suas respectivas denominações.

Tabela 3.3: Denominação das misturas dos pós de β/β'' -alumina.

Fonte de alumínio	Fonte de lítio	Fonte de sódio	Denominação
AlO(OH)	LiNO ₃	Na ₂ CO ₃	Mistura 1
		NaNO ₃	Mistura 2
Al ₂ O ₃	LiNO ₃	Na ₂ CO ₃	Mistura 3
		NaNO ₃	Mistura 4
Al ₂ O ₃	LiAl ₅ O ₈	Na ₂ CO ₃	Mistura 5
		NaNO ₃	Mistura 6

Em todos os casos foi realizado um primeiro patamar a 400 °C por 30 min para eliminação dos constituintes voláteis, como os ligantes orgânicos. As taxas de aquecimento e resfriamento foram iguais em todos procedimentos, apresentando inércia térmica ao final do processo de sinterização (~ 400 °C). A Figura 3.1 mostra o esquema de sinterização em dois estágios utilizado neste trabalho.

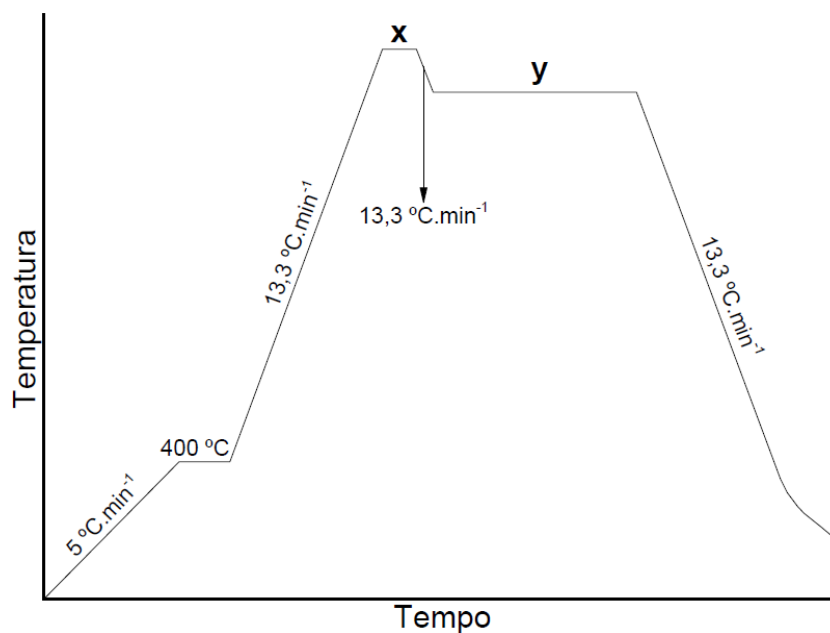


Figura 3.1: Desenho esquemático indicando a sinterização em dois estágios.

Para a sinterização, amostras foram colocadas em uma caixa de alumina e recobertas com pó de β/β'' -alumina. A caixa era então disposta dentro de um cadinho de alumina preenchido com pó de α -alumina, e fechada com outro

cadinho e tampa. A função dos pós de recobrimento e do fechamento é evitar a perda de sódio da amostra, que é muito acentuada nas temperaturas de sinterização. O esquema do recobrimento da amostra está representado na Figura 3.2.

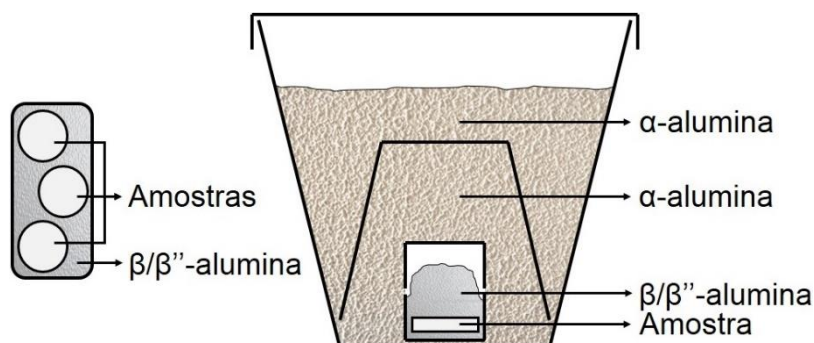


Figura 3.2: Esquema de disposição, recobrimento e fechamento das amostras para a sinterização.

Após sinterização, as amostras eram retiradas do forno a 150 °C e estocadas em dessecador a vácuo com sílica gel, para o controle da umidade atmosférica.

3.4 Cuidados com Pós e Amostras Sinterizadas

Durante o processamento da β'' -alumina, foram tomados cuidados especiais no manuseio dos pós e peças sinterizadas, a fim de evitar a absorção de água e a contaminação descontrolada por impurezas.

No que se refere às impurezas, os cuidados tomados foram com relação aos elementos de moagem e malhas. Durante a realização do trabalho, o uso destes materiais foi restrito por composição. Com relação à absorção de água, após as calcinações e sinterizações, as amostras eram retiradas dos fornos a aproximadamente 150 °C e transferidas para dessecador a vácuo que permanecia em temperatura ambiente com controle da umidade relativa.

3.5 Caracterização dos Pós e Corpos Sinterizados de β/β'' -Alumina

O intervalo de 2θ analisado nos difratogramas de raios X variou de 31 a 50°, com velocidade de varredura de 0,033°·s⁻¹. Neste intervalo, existem somente dois picos de β -alumina e dois picos de β'' -alumina que não se

superpõe, situados nos planos (1 0 7) e (2 0 6) para a fase β , e (0 0 13) e (2 0 10) para a fase β'' . A partir da densidade integrada destes picos, podemos determinar um fator $f(\beta)$ que é proporcional à concentração da fase β'' -alumina presente nos pós e corpos sinterizados. O fator $f(\beta)$ é dado pelas seguintes relações [75]:

$$f(\beta)_{1-2} = \frac{I_{\beta(1\ 0\ 7)}}{I_{\beta(1\ 0\ 7)} + 1,37 \cdot I_{\beta''(0\ 0\ 13)}} \quad (3.1)$$

$$f(\beta)_{1-4} = \frac{1,45 \cdot I_{\beta(1\ 0\ 7)}}{1,45 \cdot I_{\beta(1\ 0\ 7)} + I_{\beta''(2\ 0\ 10)}} \quad (3.2)$$

$$f(\beta)_{3-2} = \frac{1,14 \cdot I_{\beta(2\ 0\ 6)}}{1,14 \cdot I_{\beta(2\ 0\ 6)} + I_{\beta''(0\ 0\ 13)}} \quad (3.3)$$

onde I é a intensidade de cada pico medido no difratograma de raios X.

3.6 Caracterização dos Corpos de Prova

As amostras sinterizadas foram caracterizadas pelas seguintes técnicas: medida de densidade pelo princípio de Arquimedes, difração de raios X, microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão, medidas elétricas por espectroscopia de impedância ao ar, e medidas de resistência mecânica pela técnica de compressão diametral.

3.6.1 Medida de Densidade a Verde e Densidade do Corpo Sinterizado

A densidade das amostras antes da sinterização, chamada de densidade a verde, foi determinada a partir dos fatores geométricos das pastilhas (área superficial vezes a espessura) com dimensões medidas com paquímetro e pela determinação da massa utilizando uma balança analítica, com 4 algarismos de precisão (Mettler-Toledo AX204) no Laboratório de Preparação e Caracterização Elétrica de Cerâmicas (Departamento de Cerâmicas – DEMa/UFSCar).

As medidas de densidade do corpo sinterizado foram obtidas utilizando o princípio de Arquimedes. Inicialmente, as amostras foram mantidas imersas em álcool isopropílico durante 24 h, medindo-se então sua massa imersa (m_i) e a massa úmida (m_u), com o auxílio de porta-amostra específico. Após estas

medidas, as amostras foram mantidas em estufa a 120 °C durante 2 h, e então mediu-se a massa seca destas (m_s). O cálculo da densidade do corpo (ρ_c) de cada amostra foi efetuado através da Equação 3.4.

$$\rho_c = \left(\frac{m_s}{m_u - m_i} \right) \rho_l \quad (3.4)$$

onde ρ_l é a densidade do álcool, neste caso álcool isopropílico P.A., cuja densidade é 0,7860 g.cm⁻³ a 25 °C.

3.6.2 Difração de Raios X

A análise por difração de raios X foi realizada em difratômetro Siemens D5005 no Laboratório de Caracterização Estrutural (DEMa/UFSCar), empregando radiação CuK α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) e 2θ variando de 31 a 50°, com velocidade de varredura de 0,033°·s⁻¹, à temperatura ambiente. O ensaio foi realizado nas amostras sinterizadas, em três diferentes modos: (i) recém retirada do forno, sem lixamento da superfície; (ii) superfície lixada até grana 600, para retirada dos defeitos superficiais produzidos pelo contato amostra-atmosfera durante o processo de sinterização; e (iii) amostras moídas em almofariz e peneiradas em malha de *nylon* 80 Mesh, a fim de revelar o interior da amostra.

Os picos de difração foram identificados por comparação com as fichas do ICSD *Collection Code*, sendo elas 46-1212 para α -alumina, 72-0587 para β -alumina e 19-1173 para β'' -alumina, utilizando o *software* DiffracPlus EVA.

3.6.3 Microscopia Óptica

A microestrutura foi analisada em primeira instância por microscópio óptico Olympus BX41M-LED, no Laboratório de Análise Óptica (Departamento de Metais – DEMa/UFSCar), empregando aumento de 100 vezes.

Para a análise, as pastilhas foram fraturadas diametralmente para analisar o interior da amostra. Em seguida, metade da amostra fraturada foi embutida em resina poliéster para o polimento. As amostras foram preparadas manualmente, utilizando lixas de carbeto de silício com granulação 240, 320, 400 e 600, e, em seguida, em politriz automática Buehler MiniMet® 1000

utilizando feltro e pasta de diamante com granulometrias de 15, 6, 3, 1 e $\frac{1}{4}$ μm . Após o polimento, a amostra foi retirada da resina e termicamente atacada a uma temperatura 100 °C abaixo da temperatura máxima de sinterização, durante 5 min.

Algumas amostras não foram retiradas da resina após o polimento, a fim de preservar a sua microestrutura intacta, pois o ato de retirar a amostra da resina pode introduzir defeitos à peça. Estas amostras foram quimicamente atacadas com ácido fosfórico P.A. 85%, a 190 °C durante 1 min. Após o ataque, as amostras eram lavadas em água corrente e secas com fluxo contínuo de ar ($T \sim 60$ °C), a fim de remover o ácido fosfórico e a água presente na superfície da amostra.

As imagens de microscopia óptica foram analisadas pelo *software* ImageJ 1.47n, que, através das medidas de tamanho nos eixos x e y de cada grão, reproduz um histograma, sendo possível obter dados como o tamanho máximo e o tamanho médio de grãos na amostra.

3.6.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica muito útil para a caracterização microestrutural e análise superficial das amostras sinterizadas.

As análises foram realizadas em microscópio Philips XL30 FEG, Inspect S50 FEI e Magellan 400L FEI no Laboratório de Caracterização Estrutural (DEMa/UFSCar). Três tipos de amostras foram analisadas: (i) polidas e atacadas termicamente; (ii) polidas e atacadas quimicamente e (iii) fraturadas.

Para o ensaio de MEV, as amostras polidas e atacadas termicamente e quimicamente foram preparadas da maneira descrita na Seção 3.6.3. Após ataque térmico, as amostras foram coladas em porta-amostra específico de alumínio, contornadas com tinta de prata condutora e recobertas com fina camada de ouro para aterramento elétrico. O mesmo processo ocorre para as amostras fraturadas e para as atacadas quimicamente. No caso das amostras

atacadas quimicamente, a resina juntamente com a amostra, foram coladas no porta-amostra.

Por meio da técnica de espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS), realizada por dispositivo integrado ao MEV, é possível realizar o mapeamento químico da superfície da amostra analisada, determinando quais os elementos presentes e os pontos da superfície onde ocorre maior ou menor concentração destes elementos. Neste trabalho, foi analisada a presença de alumínio, oxigênio e sódio nas amostras.

Para os pós calcinados, a preparação se deu através da dispersão do pó em ultrassom com álcool isopropílico e posterior deposição da suspensão em fita de carbono dupla face aderida ao suporte para MEV.

3.6.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi utilizada para a caracterização morfológica dos pós calcinados.

A preparação se deu através da dispersão do pó em ultrassom com álcool isopropílico e posterior deposição da suspensão em telas de cobre recobertas com carbono. As amostras foram analisadas no MET Philips CM-120 no Laboratório de Caracterização Estrutural (DEMa/UFSCar).

3.6.6 Condutividade Elétrica

O eletrodo utilizado era constituído por uma folha de platina acoplada a um eletrodo reversível aos íons sódio, formado por uma mistura eutética com 40% NaNO_3 e 60% NaNO_2 (% em peso). Esta mistura foi aquecida em um béquer até ocorrer a fusão completa. Em seguida, círculos de fibra de vidro foram embebidos com a mistura e solidificados durante o resfriamento. Após solidificação, os círculos foram envolvidos em papel alumínio e prensados a 275 °C (temperatura do eutético), com pressão de 7 MPa, durante 2 min, para dar acabamento superficial.

A condutividade elétrica foi analisada por espectroscopia de impedância (EI), em impedancímetro HP 4192A LF *Impedance Analyzer* no Laboratório de Preparação e Caracterização Elétrica de Cerâmicas (Departamento de

Cerâmicas – DEMa/UFSCar). As amostras, no formato de pastilhas, foram lixadas até grana 600, para retirada da camada superficial, e então eram devidamente acopladas aos eletrodos e ao circuito, e colocadas dentro do forno. As impedâncias das amostras foram obtidas em atmosfera ambiente, entre 200 e 300 °C com intervalos de 10 °C, numa gama de frequências de 5 Hz a 13 MHz.

Os espectros de impedância foram analisados pelo *software* ZView® Versão 3.3, que calcula as resistências e capacitâncias elétricas do grão e do contorno de grão, separadamente, e a resistência total para cada temperatura, baseado no modelo de circuito equivalente mostrado na Figura 3.3.

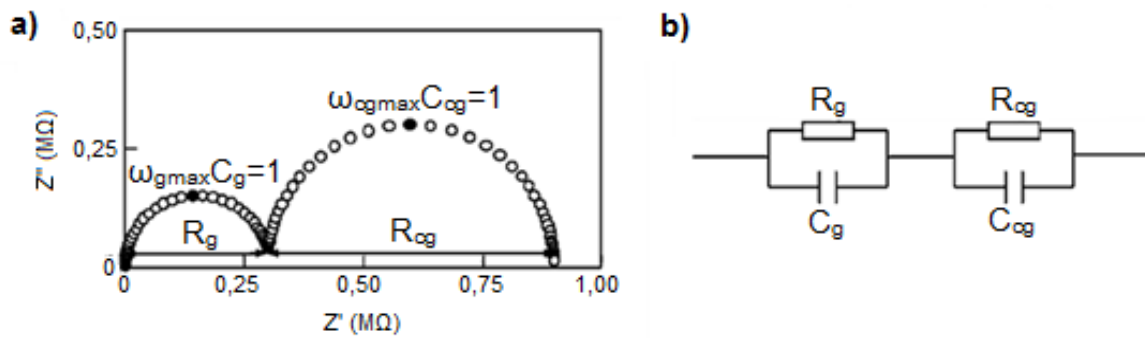


Figura 3.3: (a) Esquema de um espectro de impedância idealizado; (b) Circuito equivalente associado. Onde R_g é a resistência do interior do grão, R_{cg} a resistência do contorno de grão, C_g a capacitância do interior do grão, C_{cg} a capacitância do contorno de grão [76].

As condutividades das amostras foram calculadas de acordo com a Equação 3.5.

$$\sigma_x = \frac{1}{R_x} \cdot \frac{d}{A} \quad (3.5)$$

onde σ_x é a condutividade elétrica (x é o grão, o contorno de grão ou total), d a espessura da amostra, R_x a resistência elétrica (x é o grão, o contorno de grão ou total) e A a área do eletrodo.

A condutividade elétrica, um processo termicamente ativado, segue a equação de Arrhenius:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (3.6)$$

Portanto, traçando $\log\sigma T$ versus $1/T$, é obtida uma reta cujo coeficiente angular é igual a $-E_a/k$ e assim, é possível calcular a energia de ativação E_a para cada uma das amostras.

A análise da condutividade foi realizada considerando apenas a resistividade total, devido à não identificação do semicírculo relativo ao contorno de grão.

3.6.7 Resistência Mecânica

As dimensões (espessura e diâmetro) das amostras em formato de pastilhas, com lixamento da superfície até grana 600, foram medidas com paquímetro. Os ensaios foram realizados em máquina Instron 5500R no Laboratório de Ensaios Mecânicos (Departamento de Metais – DEMa/UFSCar), por compressão diametral, com velocidade da travessa móvel de $0,5 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, à temperatura ambiente. Foram ensaiadas 10 amostras de cada composição.

A resistência mecânica (σ_m) foi calculada a partir da Equação 3.7:

$$\sigma_m = \frac{2F}{\pi Dd} \quad (3.7)$$

onde F é a força aplicada, D é o diâmetro da amostra e d é a espessura da amostra.

3.7 Resumo do Procedimento Experimental

O procedimento experimental e a preparação do LiAl_5O_8 foram resumidos através dos diagramas de bloco apresentados na Figura 3.4 e Figura 3.5, respectivamente.

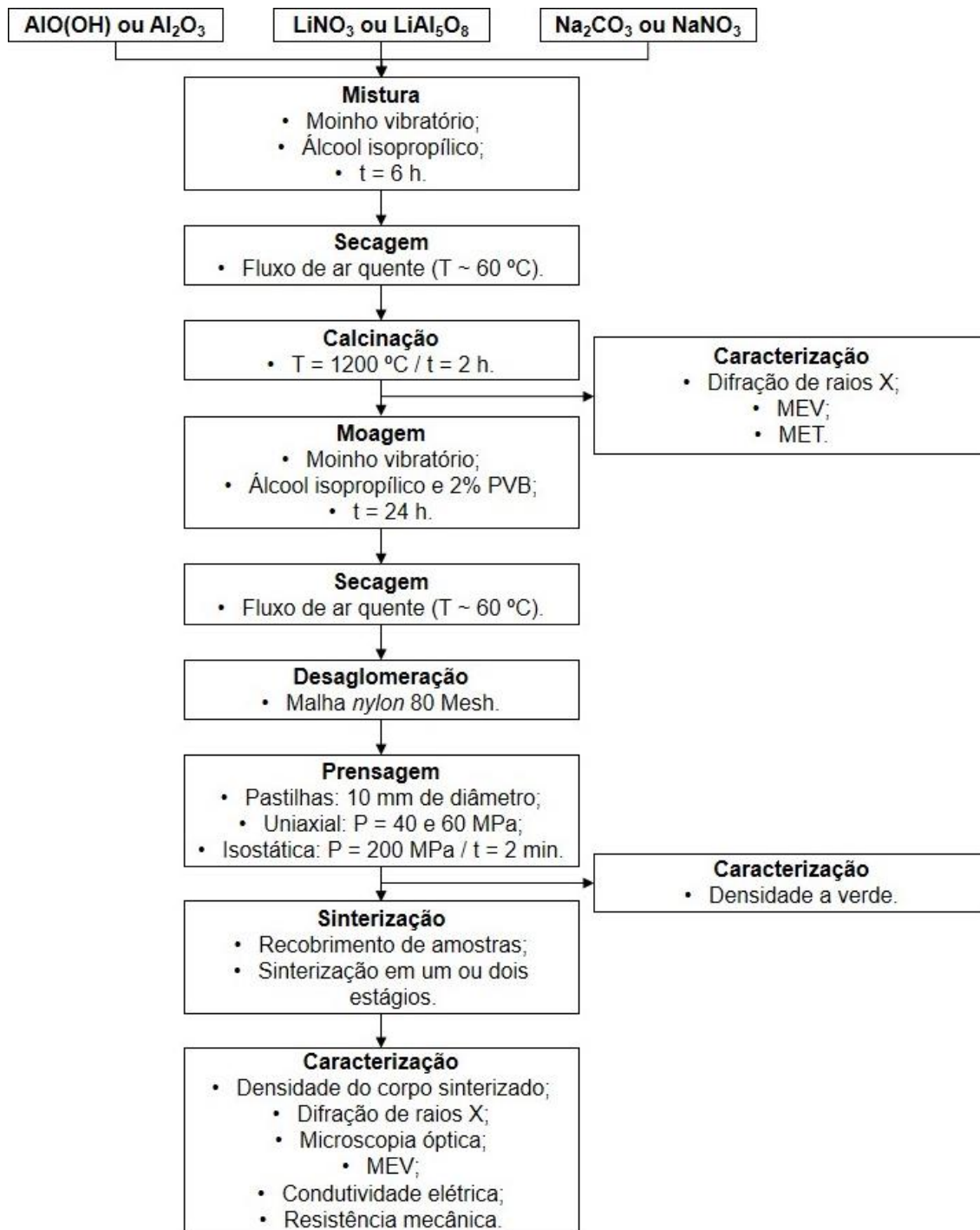


Figura 3.4: Diagrama de bloco do processamento da β'' -alumina.

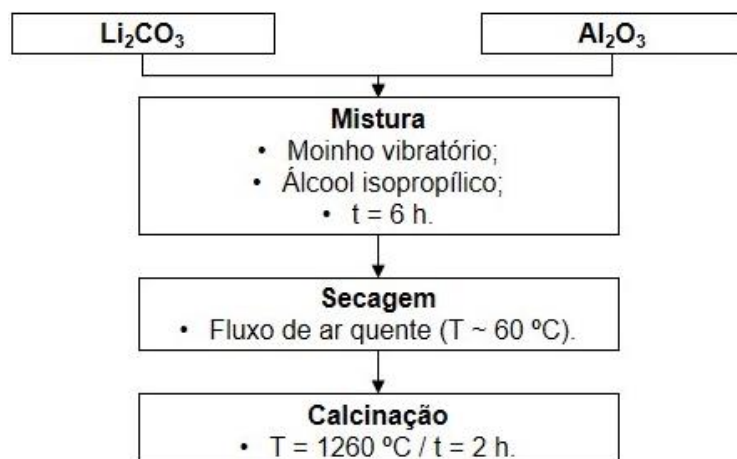


Figura 3.5: Diagrama de bloco da preparação do LiAl_5O_8 .

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização dos Pós Calcinaados

A Figura 4.1 e a Figura 4.2 mostram imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos pós calcinaados da Mistura 1 e Mistura 2, respectivamente. As imagens foram feitas em campo claro, onde nota-se uma certa aglomeração dos pós.

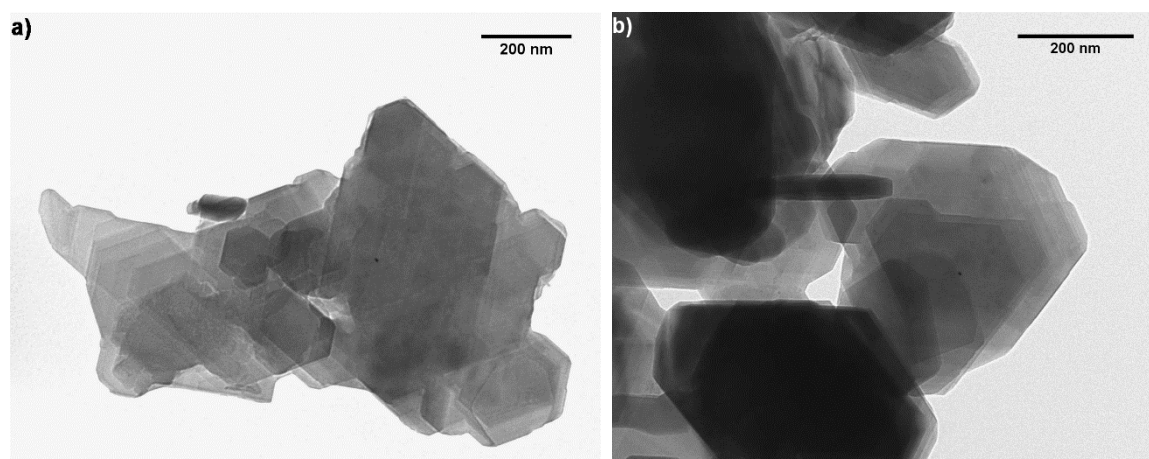


Figura 4.1: (a) e (b) Imagens de MET do pó calcinaado da Mistura 1.

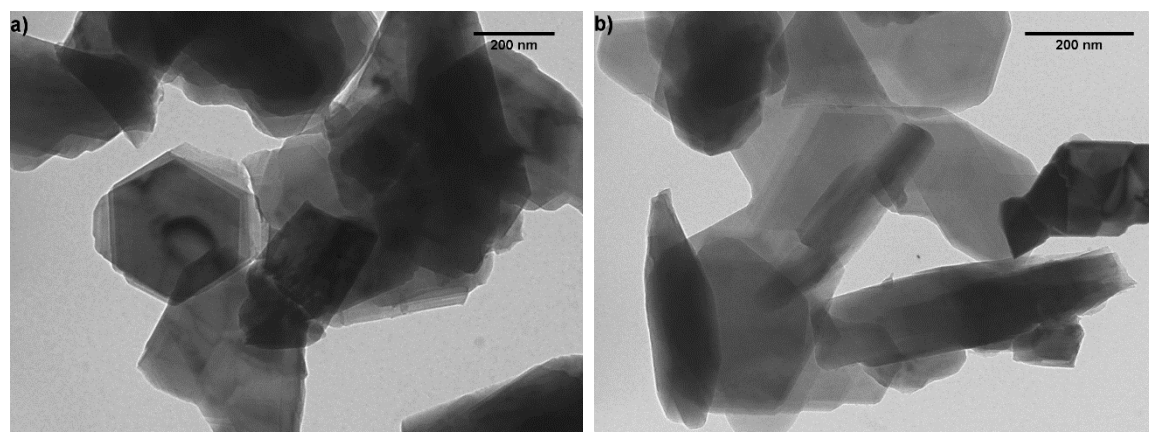


Figura 4.2: (a) e (b) Imagens de MET do pó calcinaado da Mistura 2.

Os pós calcinaados da Mistura 1 exibem partículas na faixa de 130 a 400 nm, enquanto os da Mistura 2 apresentam partículas de 140 a 450 nm. A mudança nas matérias-primas influencia o formato das partículas, sendo possível visualizar um maior número de partículas sextavadas no pó calcinaado da Mistura 1 e partículas alongadas no pó

calcinado da Mistura 2. A α e a β -alumina possuem estrutura cristalina hexagonal [3, 4].

As imagens de microscopia eletrônica de varredura dos pós calcinados da Mistura 1 e Mistura 2, exibem partículas com tamanho médio de 220 nm (Figura 4.3) e 420 nm (Figura 4.4). Novamente, nota-se um maior número de partículas sextavadas no pó calcinado da Mistura 1.

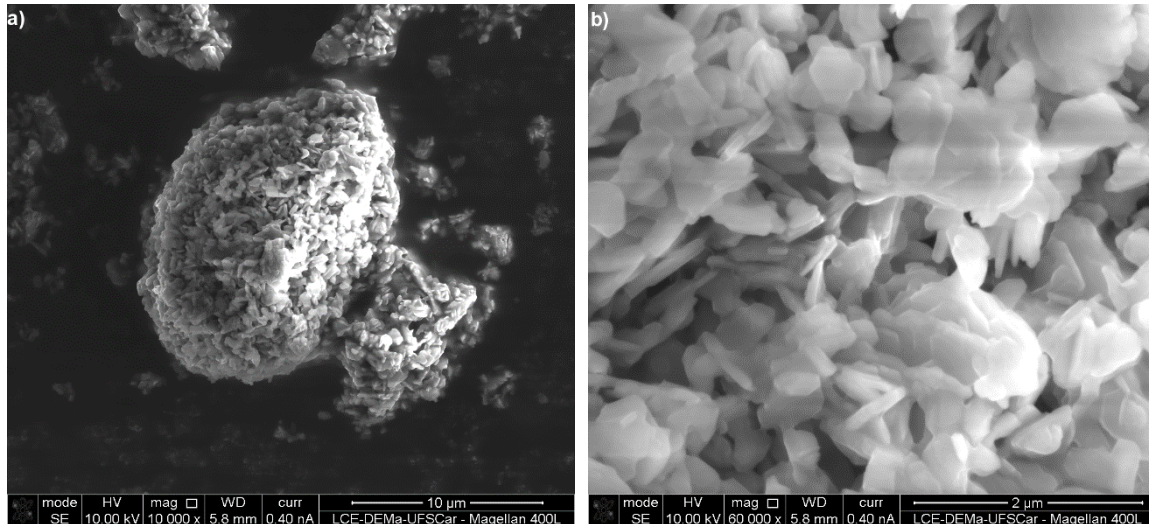


Figura 4.3: (a) e (b) Imagens de MEV do pó calcinado da Mistura 1.

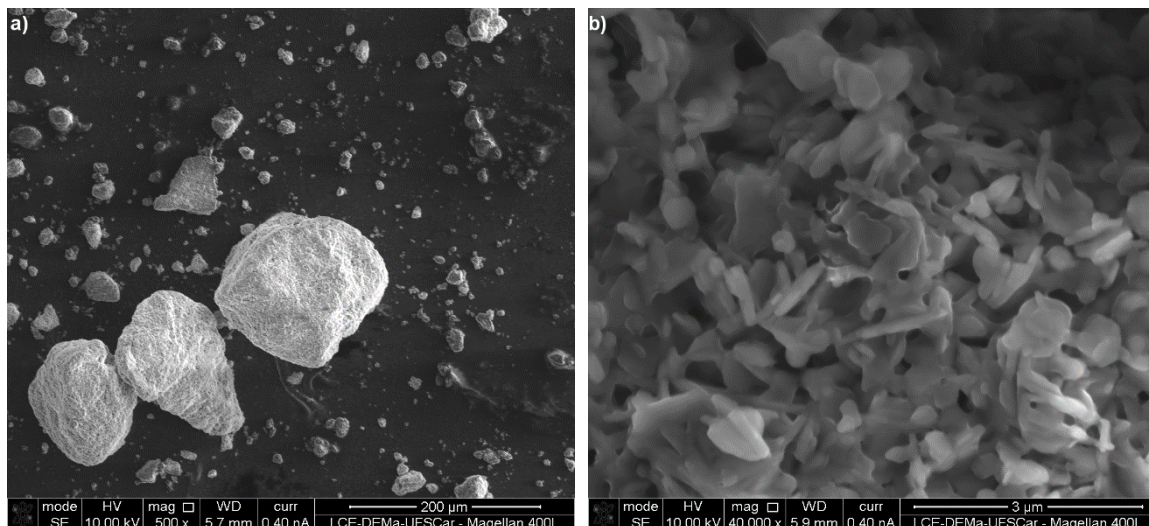


Figura 4.4: (a) e (b) Imagens de MEV do pó calcinado da Mistura 2.

A caracterização por difração de raios X foi efetuada nos pós calcinados da Mistura 1 e Mistura 2 (Figura 4.5), Mistura 3 e Mistura 4 (Figura 4.6), e Mistura 5 e Mistura 6 (Figura 4.7).

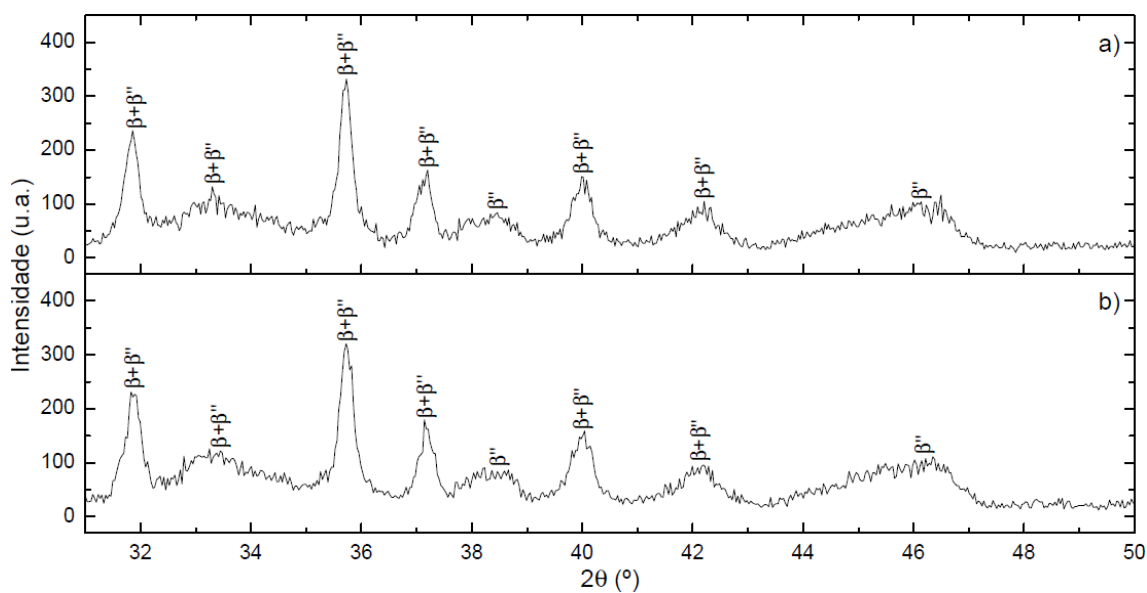


Figura 4.5: Difratomogramas de raios X dos pós calcinados da (a) Mistura 1; (b) Mistura 2.

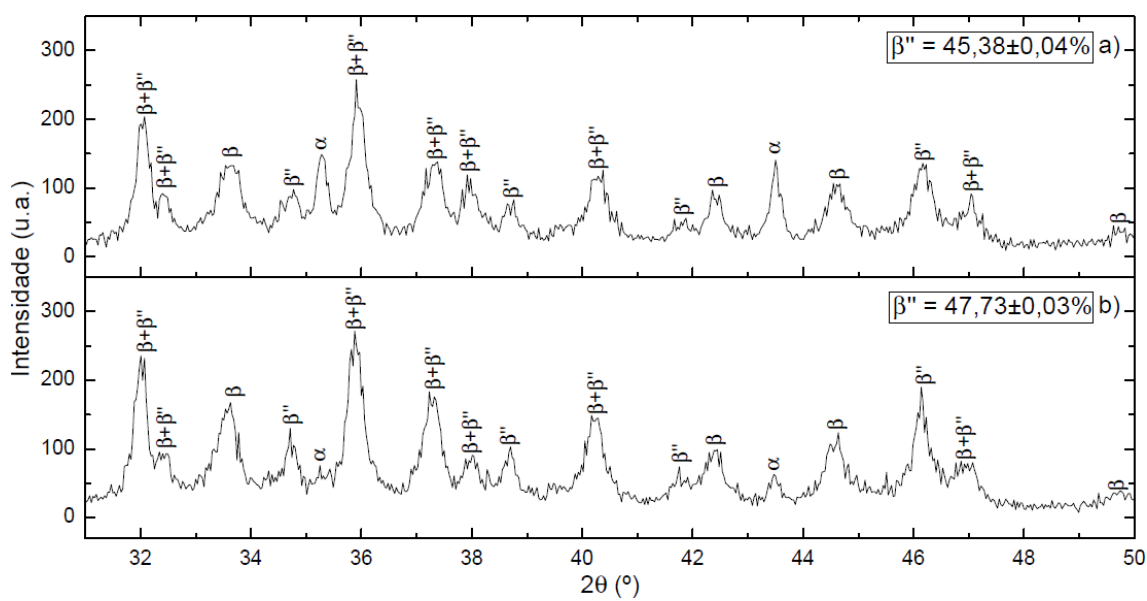


Figura 4.6: Difratomogramas de raios X dos pós calcinados da (a) Mistura 3; (b) Mistura 4.

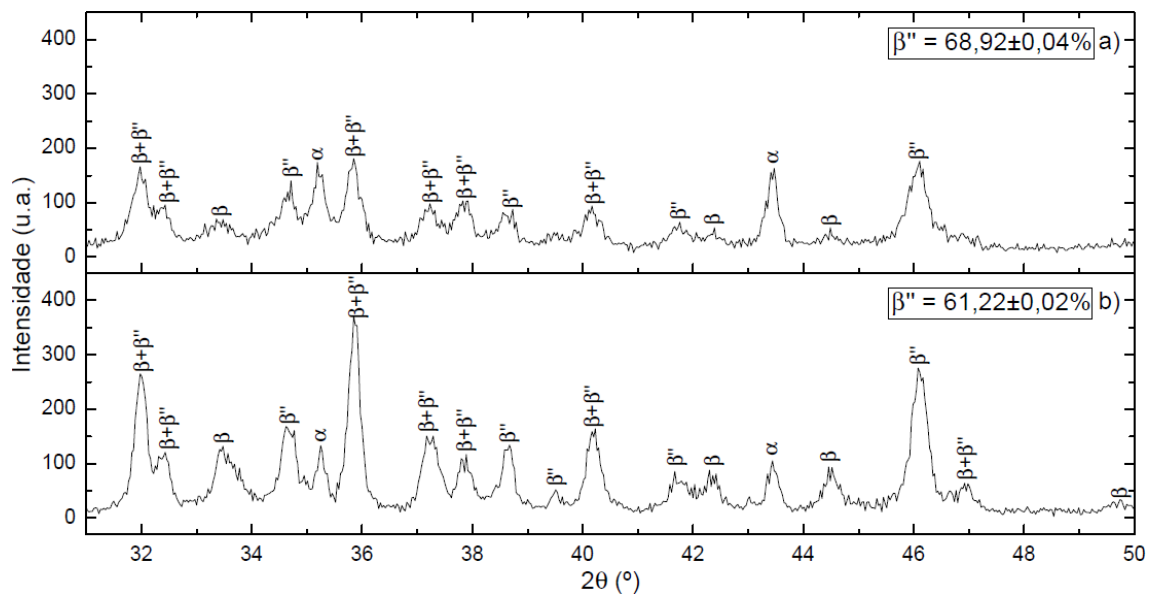


Figura 4.7: Difratomogramas de raios X dos pós calcinados da (a) Mistura 5; (b) Mistura 6.

Fazendo uma análise da Figura 4.5 é possível observar a presença de duas fases, β e β'' -alumina. Seus picos foram indicados em cada difratograma. Percebe-se que ambas amostras não estão completamente cristalizadas, visto a presença de picos largos e não intensos. Assim, não é possível calcular a composição relativa da fase β'' , pois os picos dos planos (1 0 7), (2 0 6), (0 0 13) e (2 0 10) não estão bem definidos. Comparando-se as amostras da Mistura 1 e Mistura 2 é perceptível a semelhança entre os difratogramas, tanto nos picos detectados quanto em suas intensidades.

Na Figura 4.6 e na Figura 4.7 os pós calcinados apresentam as fases β e β'' -alumina majoritárias. Também foram detectados picos de difração da fase α -alumina. Existem semelhanças entre os difratogramas (a) e (b), em ambas figuras, quando se trata dos picos detectados, porém as intensidades são ligeiramente diferentes, gerando amostras com $45,38 \pm 0,04\%$, $47,73 \pm 0,03\%$, $68,92 \pm 0,04\%$ e $61,22 \pm 0,02\%$ de fase β'' para a Mistura 3, Mistura 4, Mistura 5 e Mistura 6, respectivamente. Desta forma, nota-se que as diferentes fontes de lítio, LiNO_3 para as misturas da Figura 4.6 e LiAl_5O_8 para as misturas da Figura 4.7, têm influência nas reações que ocorrem durante a calcinação das misturas produzidas com Al_2O_3 como fonte de alumínio, visto que os pós calcinados com LiAl_5O_8 apresentaram maior conversão para fase β''

do que os pós produzidos com LiNO_3 , nas mesmas condições de composição nominal, mistura e calcinação.

4.2 Análise de Corpos Cerâmicos Sinterizados

4.2.1 Grau de Densificação: Mistura 1 e Mistura 2

A Tabela 4.1 e a Tabela 4.2 apresentam para a Mistura 1 e Mistura 2, respectivamente, a densidade dos corpos verdes e sinterizados, conforme os dados dos patamares apresentados na Tabela 3.2. A densidade teórica da β'' -alumina é de $3,26 \text{ g.cm}^{-3}$ [34].

Tabela 4.1: Densidade dos corpos verdes e dos corpos sinterizados das amostras da Mistura 1.

Condição de sinterização	Densidade do corpo verde (g.cm^{-3})	Densidade do corpo sinterizado (g.cm^{-3})
1600 - 5 / 1475 - 120	$1,741 \pm 0,007$	$3,255 \pm 0,002$
1600 - 10 / 1475 - 120	$1,795 \pm 0,002$	$3,249 \pm 0,008$
1600 - 10 / 1475 - 600	$1,794 \pm 0,006$	$3,221 \pm 0,004$
1600 - 20 / 1475 - 120	$1,810 \pm 0,003$	$3,21 \pm 0,02$
1600 - 20 / 1475 - 600	$1,792 \pm 0,007$	$3,193 \pm 0,003$

Tabela 4.2: Densidade dos corpos verdes e dos corpos sinterizados das amostras da Mistura 2.

Condição de sinterização	Densidade do corpo verde (g.cm^{-3})	Densidade do corpo sinterizado (g.cm^{-3})
1600 - 5 / 1475 - 120	$1,725 \pm 0,006$	$3,2550 \pm 0,0009$
1600 - 10 / 1475 - 120	$1,713 \pm 0,007$	$3,247 \pm 0,004$
1600 - 10 / 1475 - 600	$1,75 \pm 0,03$	$3,239 \pm 0,008$
1600 - 20 / 1475 - 120	$1,728 \pm 0,006$	$3,22 \pm 0,02$
1600 - 20 / 1475 - 600	$1,78 \pm 0,01$	$3,2162 \pm 0,0003$

Os dados de densidade dos corpos sinterizados das tabelas acima estão representados na Figura 4.8.

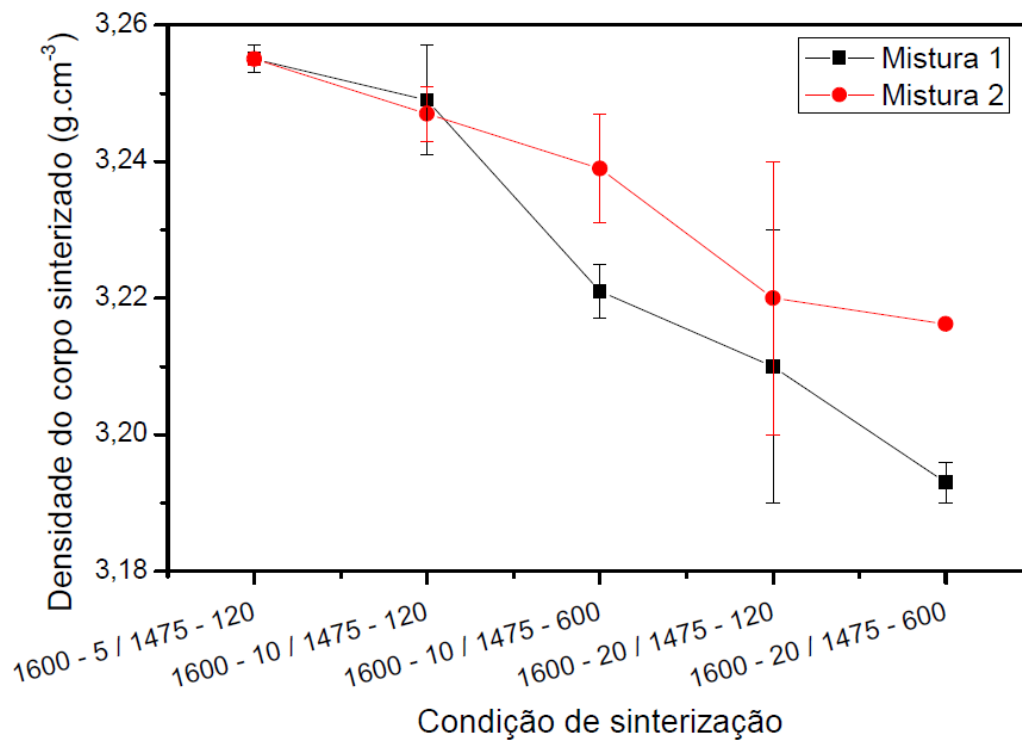


Figura 4.8: Comparação dos valores de densidade dos corpos sinterizados das Misturas 1 e 2 em função das condições de sinterização.

Ao analisar a Figura 4.8, observa-se uma tendência de decréscimo na densidade com o aumento dos tempos dos patamares x e y, sendo esta tendência mais forte para a Mistura 1 do que para a Mistura 2.

Uma interpretação para o comportamento da densificação pode ser feita através da análise da microestrutura desenvolvida nas várias condições de sinterização. As microestruturas foram primeiramente analisadas por microscopia óptica, em superfícies polidas e atacadas termicamente, e posteriormente por microscopia eletrônica de varredura.

4.2.2 Caracterização Microestrutural: Mistura 1

A Figura 4.9 compara as microestruturas das amostras da Mistura 1, sinterizadas a 1600 °C com patamares de 5, 10 ou 20 min, e posteriormente a 1475 °C durante 120 ou 600 min.

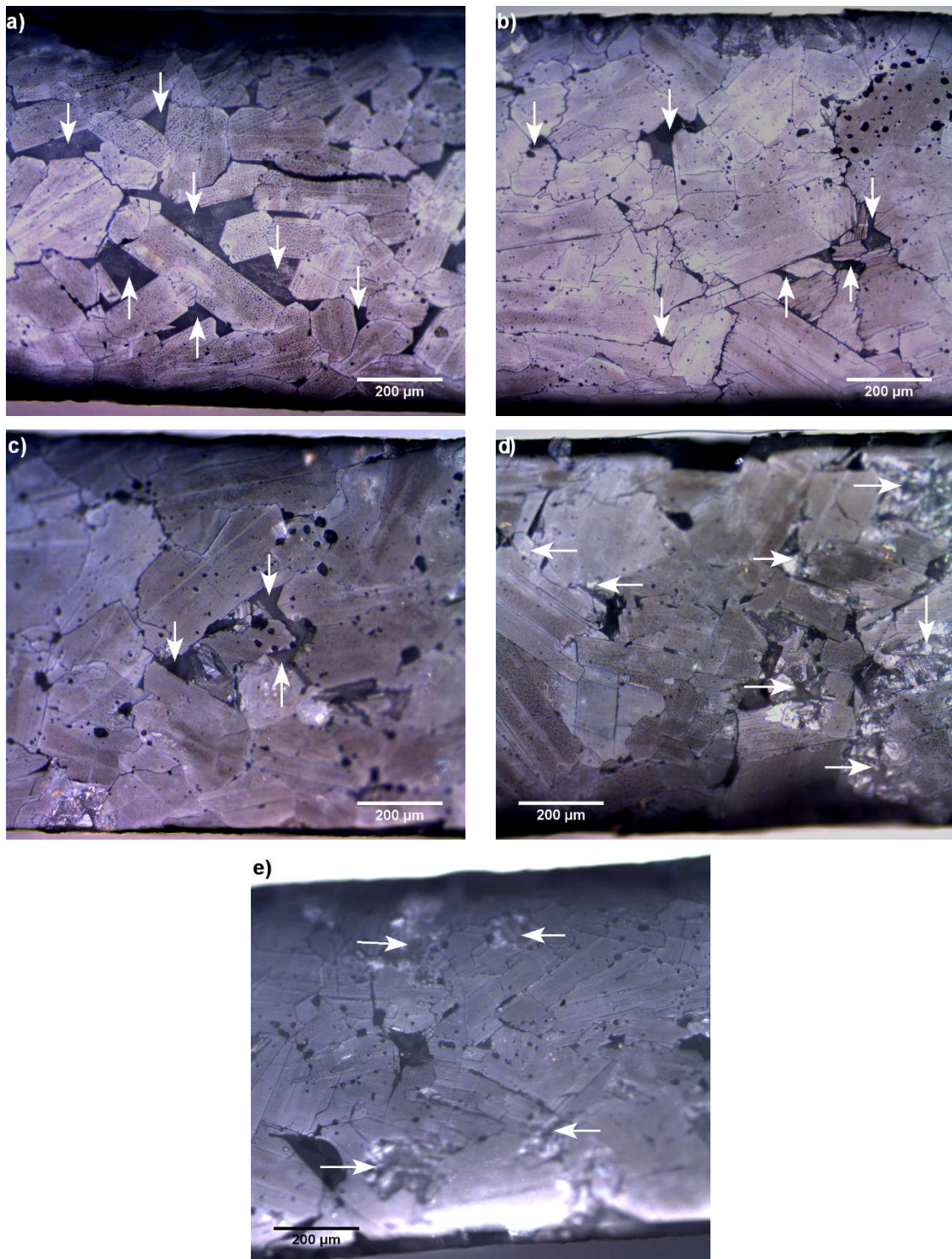


Figura 4.9: Imagens de microscopia óptica de superfície polida e termicamente atacada da Mistura 1, sinterizada a (a) 1600 °C – 5 min / 1475 °C – 120 min; (b) 1600 °C – 10 min / 1475 °C – 120 min; (c) 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min; (d) 1600 °C – 10 min / 1475 °C – 600 min; (e) 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 600 min.

A amostra sinterizada a 1600 °C – 5 min / 1475 °C – 120 min, Figura 4.9a, apresenta uma população de grãos na forma de placas levemente alongadas, com dimensões de até 430 µm. Grãos de menores dimensões, com tamanho médio de 90 µm, são minoria na amostra. No detalhamento desta superfície, Figura 4.10, percebe-se a orientação aleatória dos grãos, bem como os seus contornos. Em alguns destes contornos, nota-se a formação de trincas. Há a presença de poros intragranulares. A trinca ao lado esquerdo da imagem é típica de desembutimento de amostras.

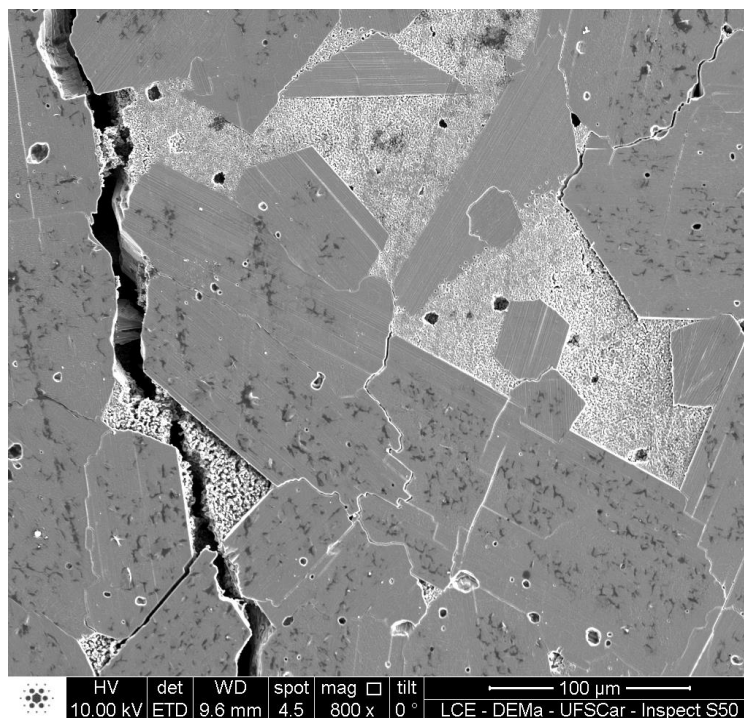


Figura 4.10: Imagem de MEV de superfície polida e termicamente atacada da Mistura 1 sinterizada a 1600 °C – 5 min / 1475 °C – 120 min.

As zonas escuras, indicadas por setas na Figura 4.9a, podem ser melhor visualizadas na Figura 4.11. Estas, são regiões com pequenos grãos de formato arredondado, com tamanho médio de 1,3 µm, distribuídos de forma aleatória na superfície. Verifica-se a formação de pescoços interpartículas de grãos, característicos das etapas inicial e intermediária de sinterização, sendo este um indicativo de que nestas regiões a sinterização não foi finalizada.

Em algumas regiões próximas aos grãos pequenos é possível visualizar grãos grandes aparentemente destacados da superfície, conforme constatado

na Figura 4.12. Detalhes a respeito deste efeito morfológico serão discutidos mais adiante neste trabalho.

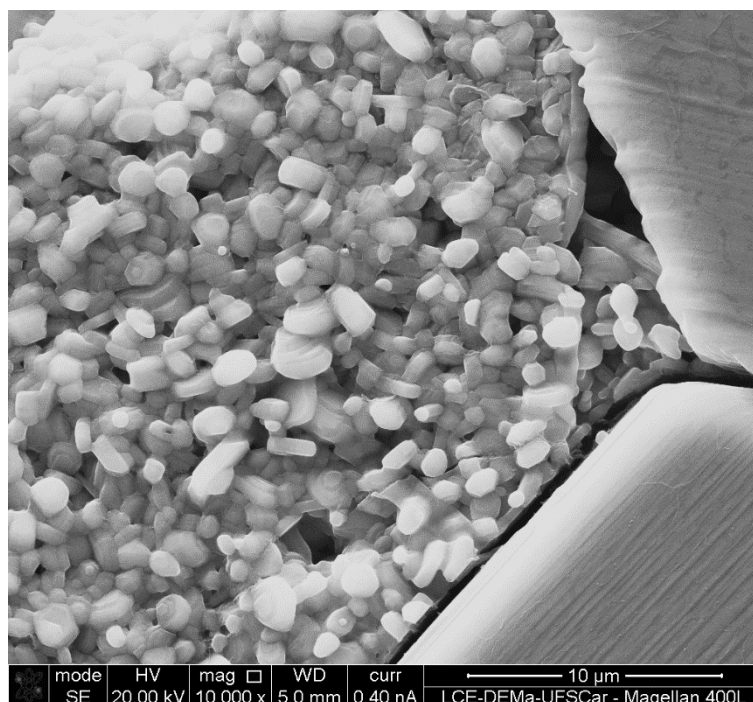


Figura 4.11: Imagem de MEV da região com pequenos grãos, da Mistura 1 sinterizada a 1600 °C – 5 min / 1475 °C – 120 min.

A fim de confirmar a composição química das diferentes regiões da amostra, foi realizado mapeamento químico e análise quantitativa por EDS dos elementos Na, Al e O. Não foi possível analisar o Li, pois o equipamento detecta elementos com massa atômica igual ou superior à do sódio. A Figura 4.12 mostra os resultados obtidos com o mapeamento, confirmando que os elementos mapeados estão distribuídos homogeneamente na superfície.

A análise quantitativa por EDS exibiu valores de 8,67% e 7,47% de Na₂O, para as regiões com grãos grandes e com grãos pequenos, respectivamente. A composição nominal inicial apresentava 8,85% de Na₂O. Assim, estas porcentagens indicam uma possível diferença de fases presentes nos diferentes tamanhos de grãos, além da ineficácia do recobrimento das pastilhas durante a sinterização, visto a perda de sódio na amostra.

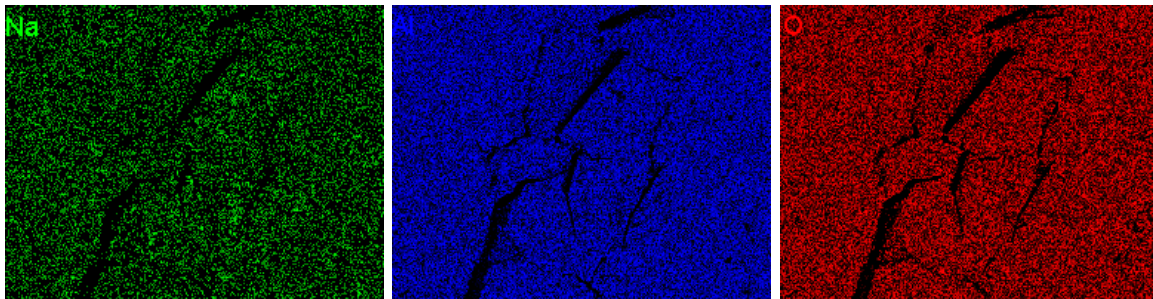
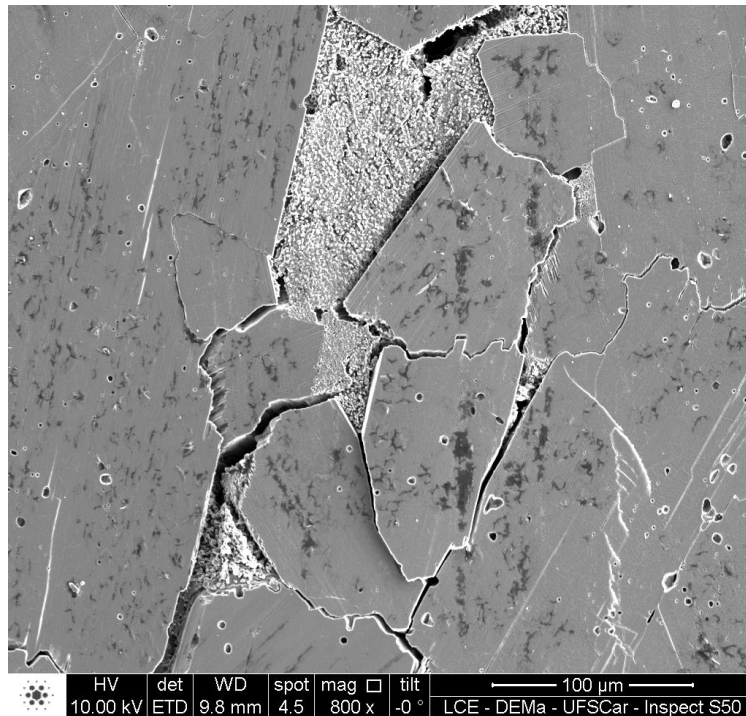


Figura 4.12: Mapeamento químico por EDS, da amostra da Mistura 1 sinterizada a 1600 °C – 5 min / 1475 °C – 120 min, polida e atacada termicamente.

A amostra da Figura 4.9b sinterizada a 1600 °C – 10 min / 1475 °C – 120 min, exibe grãos grandes na forma de placas com até 440 µm, e poucos grãos com menores tamanhos. A Figura 4.13 mostra o detalhamento da amostra. Há a presença de poros intragranulares e trincas em alguns contornos de grãos. Nota-se a existência de poros intergranulares, geralmente nos pontos triplos.

Nas zonas escuras, indicadas na Figura 4.9b, há o aparecimento de pequenos grãos arredondados com tamanho médio de 1,5 µm, e grãos de formato alongado, visualizados na Figura 4.14. Estes estão novamente

distribuídos de forma aleatória na superfície. Os grãos interligados apontam para a não completa sinterização das regiões com pequenos grãos.

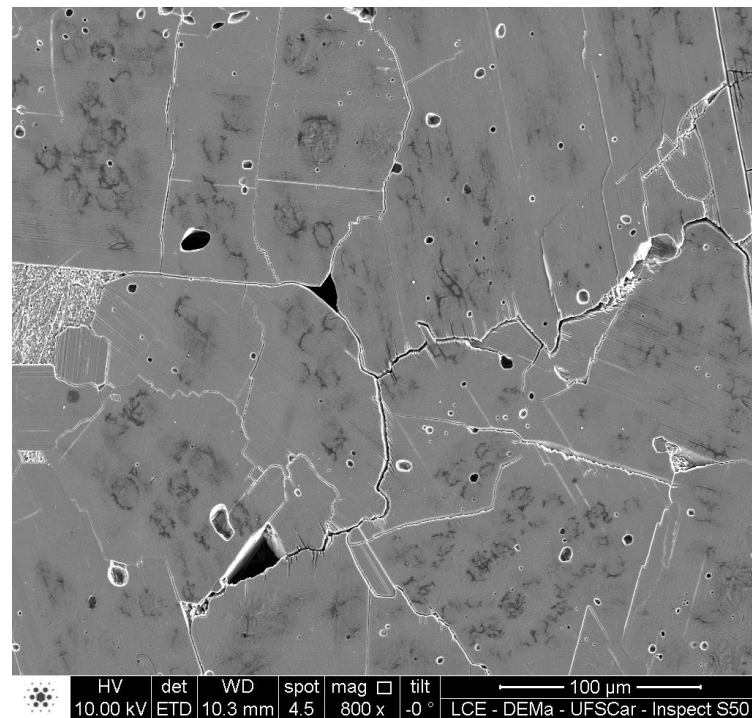


Figura 4.13: Imagem de MEV de superfície polida e termicamente atacada da Mistura 1 sinterizada a 1600 °C – 10 min / 1475 °C – 120 min.

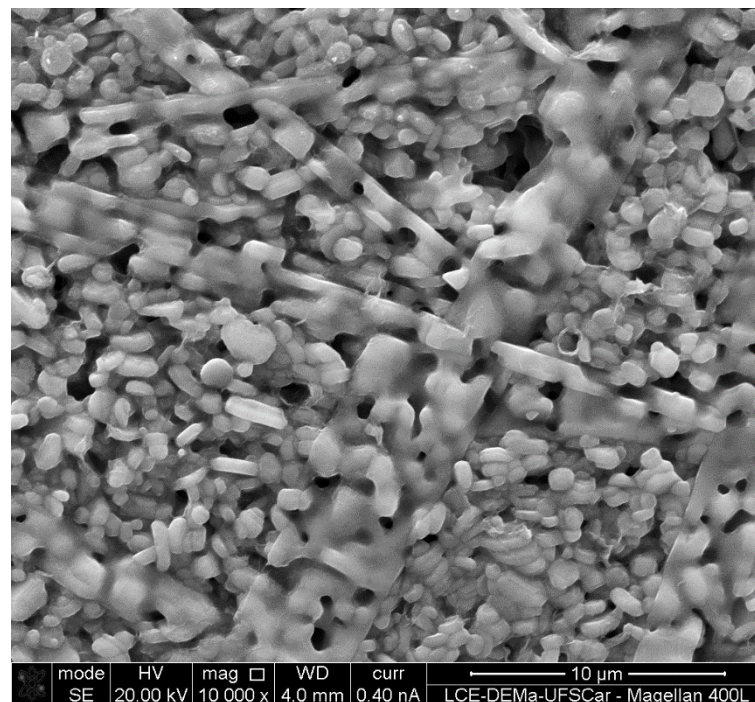


Figura 4.14: Imagem de MEV da região com pequenos grãos, da Mistura 1 sinterizada a 1600 °C – 10 min / 1475 °C – 120 min.

A Figura 4.15 confirma que os elementos mapeados, Na, Al e O, estão distribuídos homogeneamente na superfície.

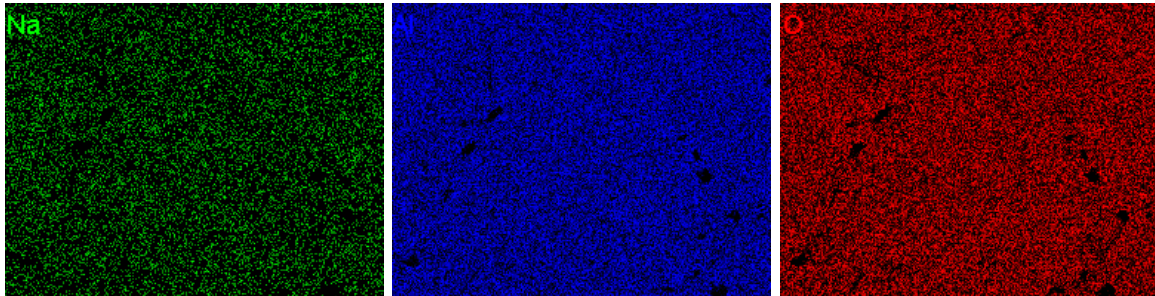
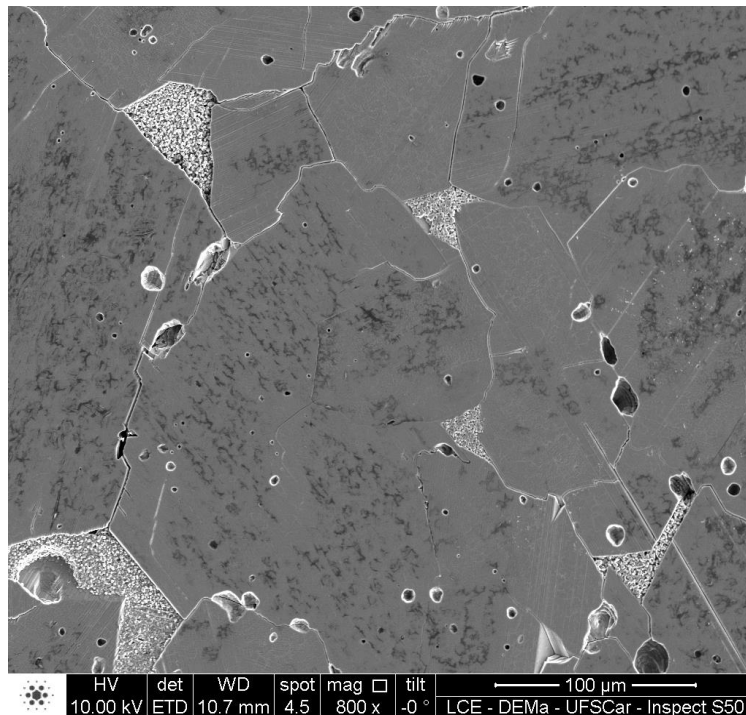


Figura 4.15: Mapeamento químico por EDS, da amostra da Mistura 1 sinterizada a 1600 °C – 10 min / 1475 °C – 120 min, polida e atacada termicamente.

Podemos observar na Figura 4.9c, amostra sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min, grandes placas com dimensões de 300 a 450 μm. Grãos com menores dimensões são escassos, assim como as zonas escuras indicadas por setas. A Figura 4.16 e a Figura 4.17 apresentam o detalhamento destas zonas, preenchidas com grãos ligeiramente alongados, de aproximadamente 5,4 μm. Há a presença de poros intragranulares, grãos

orientados aleatoriamente e de algumas trincas através dos contornos de grãos.

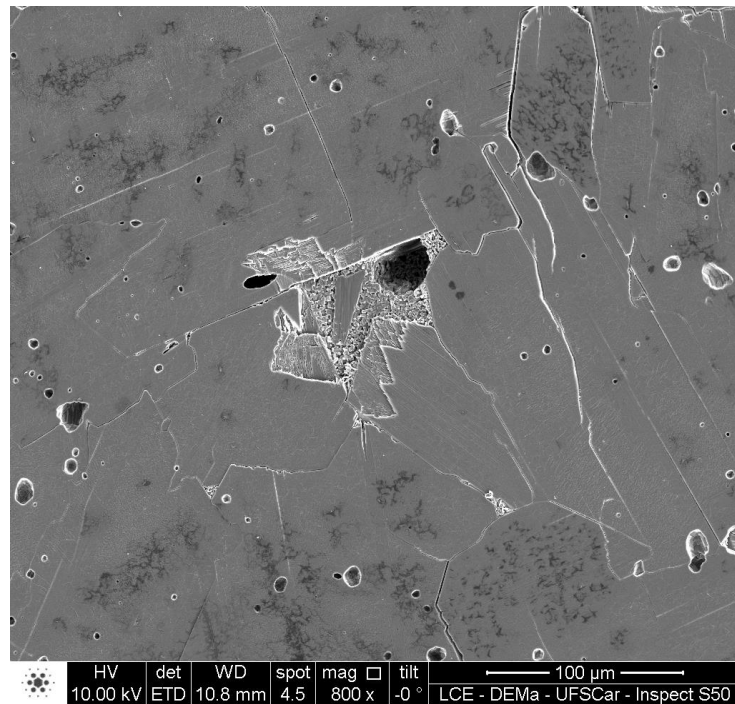


Figura 4.16: Imagem de MEV de superfície polida e termicamente atacada da Mistura 1 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min.

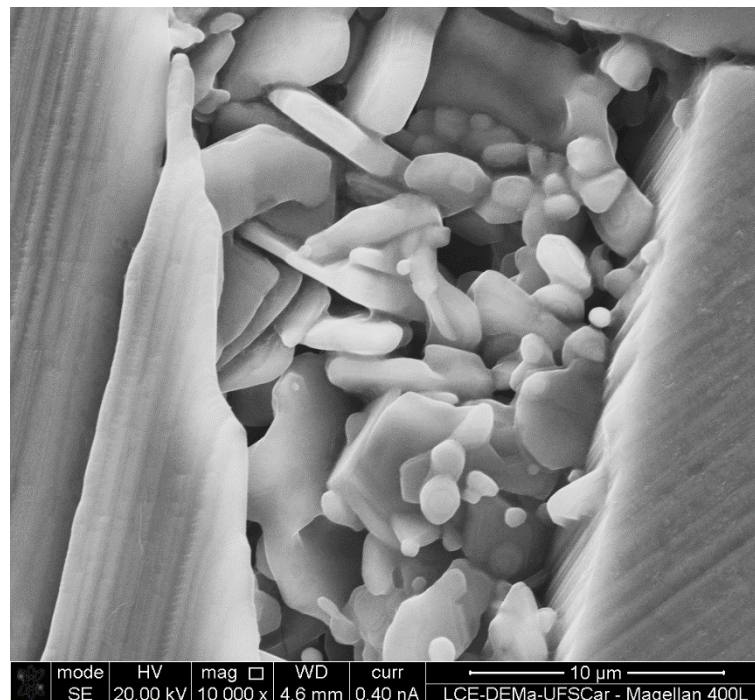


Figura 4.17: Imagem de MEV da região com pequenos grãos, da Mistura 1 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min.

Os elementos Na, Al e O estão distribuídos homogeneamente na superfície, conforme mostrado na Figura 4.18.

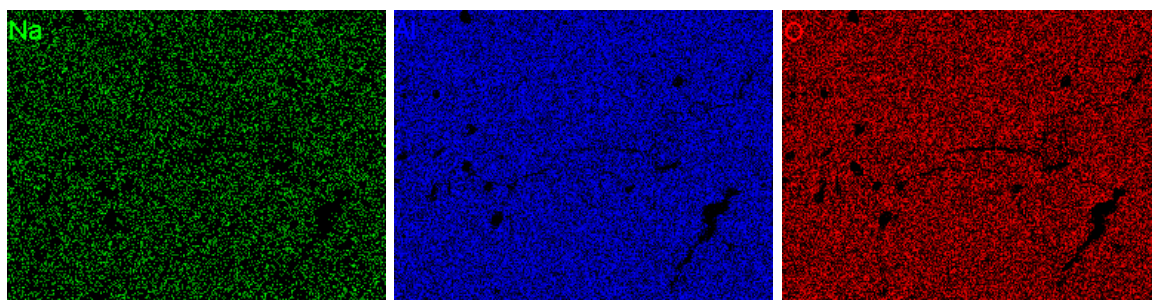
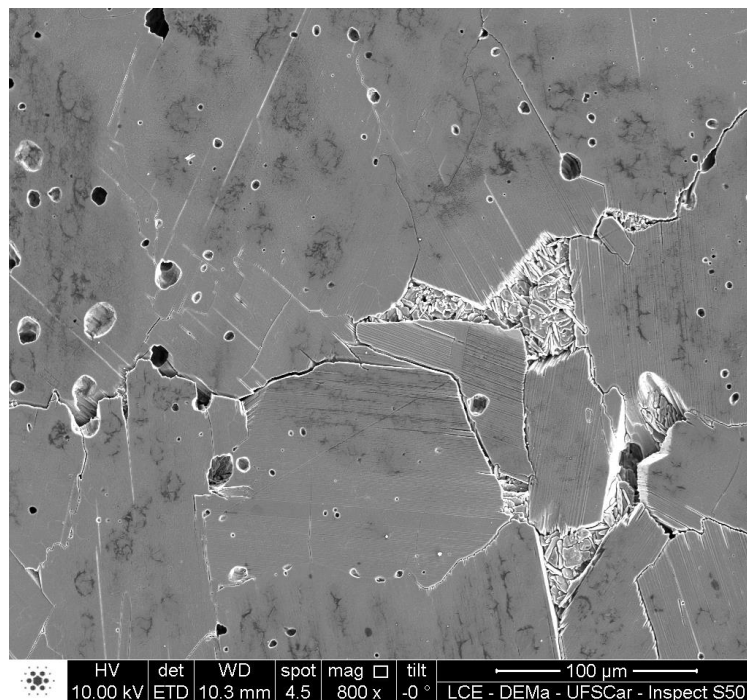


Figura 4.18: Mapeamento químico por EDS, da amostra da Mistura 1 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min, polida e atacada termicamente.

Observa-se nas amostras da Mistura 1, sinterizadas a 1600 °C – 5, 10 e 20 min / 1475 °C – 120 min, relações entre o tempo do patamar de sinterização e o tamanho dos grãos. Os grãos na forma de placas têm crescimento proporcional ao aumento do tempo no primeiro patamar de sinterização, apresentando tamanhos máximos de 430, 440 e 450 μm para 5, 10 e 20 min a 1600 °C, respectivamente.

As regiões com grãos pequenos diminuem com o aumento do tempo no primeiro patamar de sinterização, e os grãos destas regiões crescem, apresentando tamanhos médios de 1,3, 1,5 e 5,4 μm para 5, 10 e 20 min a 1600 $^{\circ}\text{C}$, nesta ordem.

A presença de interligações nos pequenos grãos, indicativa das etapas inicial e intermediária de sinterização, ocorre em ambos tempos de patamar, sendo estas mais acentuadas a 1600 $^{\circ}\text{C}$ – 20 min / 1475 $^{\circ}\text{C}$ – 120 min. Desta forma, apesar do mapeamento químico indicar os elementos Na, Al e O nestas regiões de grãos, sugerindo que estes pertencem à família da Na- β -alumina, a reação de formação da β ou β' -alumina ainda não sucedeu completamente, com exceção da amostra sinterizada a 1600 $^{\circ}\text{C}$ – 20 min / 1475 $^{\circ}\text{C}$ – 120 min onde há indícios desta reação, visto o aumento no tamanho dos grãos e seu formato levemente alongado (Figura 4.17).

A Figura 4.9d, amostra sinterizada a 1600 $^{\circ}\text{C}$ – 10 min / 1475 $^{\circ}\text{C}$ – 600 min, exibe grãos em uma ampla faixa de tamanhos, com tamanho máximo de 380 μm . É possível observar zonas claras na superfície, apontadas na imagem. Estas, são as mesmas regiões com grãos pequenos visualizadas nas amostras sinterizadas a 1600 $^{\circ}\text{C}$ – 5, 10 e 20 min / 1475 $^{\circ}\text{C}$ – 120 min, mas, em razão ao longo tempo no segundo patamar de sinterização (600 min à 1475 $^{\circ}\text{C}$), ocorre a completa sinterização dos grãos, acompanhada do crescimento dos mesmos.

Durante etapas de aquecimento, os contornos de grãos caminham para um raio de curvatura onde a variação da energia livre de Gibbs (ΔG) é igual a zero, ou seja, seus contornos tendem a ficar retos. Se analisarmos os grãos grandes na forma de placas da Figura 4.15 (sinterização a 1600 $^{\circ}\text{C}$ – 10 min / 1475 $^{\circ}\text{C}$ – 20 min), verifica-se que a maioria dos contornos de grãos próximos às regiões com grãos pequenos já estão retos e, os grãos pequenos possuem formato arredondado. Estes grãos pequenos, altamente reativos, com o longo tempo de sinterização no segundo patamar (600 min a 1475 $^{\circ}\text{C}$), continuarão as reações de formação de β e β' -alumina e a minimização de suas energias livres, crescendo e ficando tensionados.

Quando a amostra é atacada termicamente, Figura 4.20 e Figura 4.21, ocorre o reaquecimento desta e os grãos anteriormente tensionados se expandem. A anisotropia na expansão térmica dos eixos a e c da β'' -alumina é responsável pelas trincas catastróficas, que acontecem de maneira inter e intragranular na amostra.

A Figura 4.19 exhibe o mapeamento químico, onde Na, Al e O, estão distribuídos homogeneamente na superfície, porém, nas regiões onde a reação de formação de β e β'' -alumina é lenta, há a escassez do sódio.

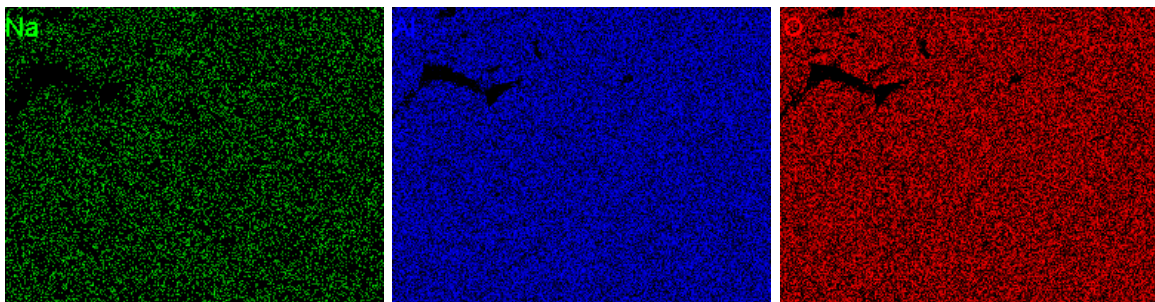
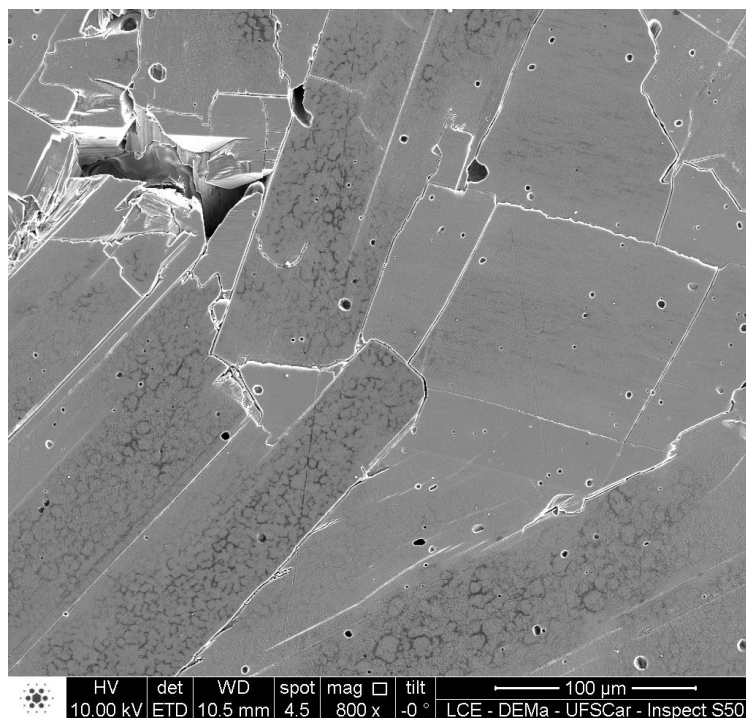


Figura 4.19: Mapeamento químico por EDS, da amostra da Mistura 1 sinterizada a 1600 °C – 10 min / 1475 °C – 600 min, polida e atacada termicamente.

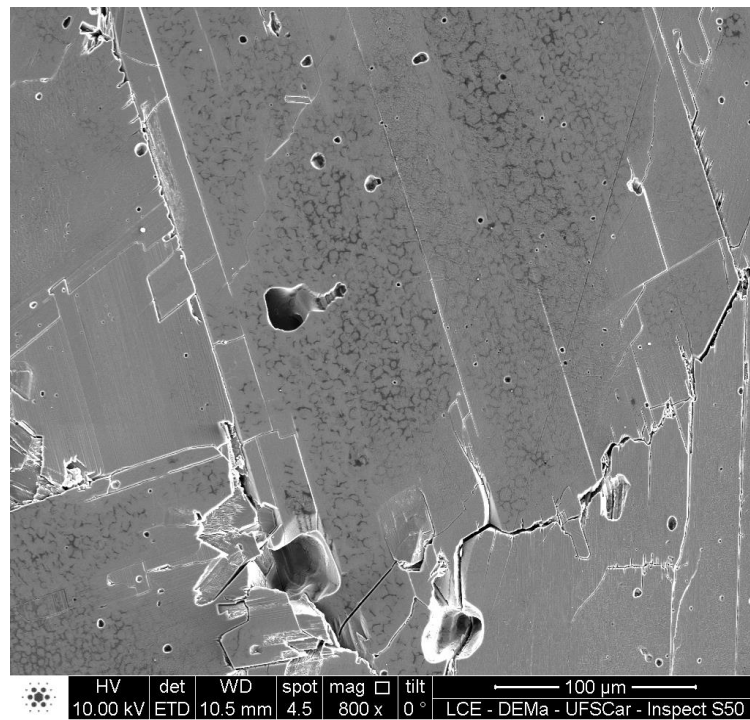


Figura 4.20: Imagem de MEV de superfície polida e termicamente atacada da Mistura 1 sinterizada a 1600 °C – 10 min / 1475 °C – 600 min.

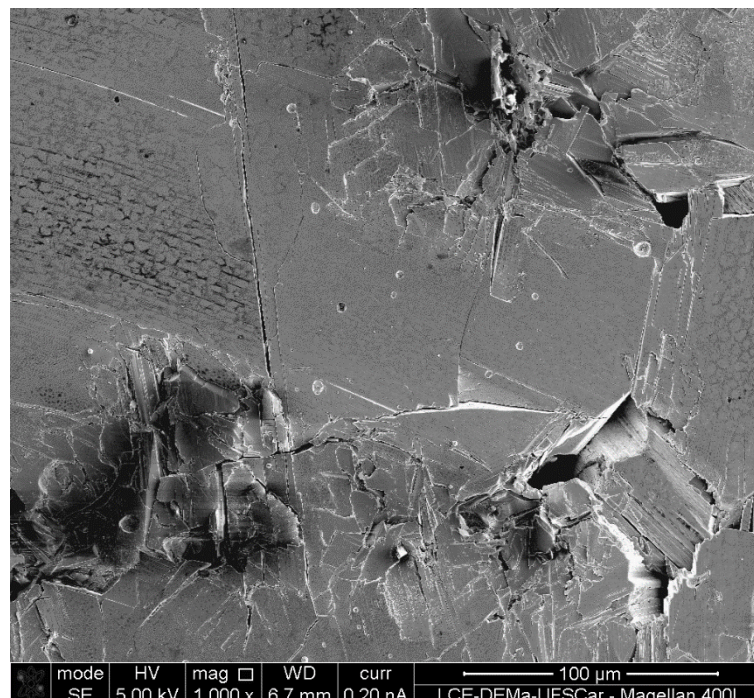


Figura 4.21: Imagem de MEV da região anteriormente com pequenos grãos, da Mistura 1 sinterizada a 1600 °C – 10 min / 1475 °C – 600 min.

O tamanho máximo de grãos da amostra sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 600 min, Figura 4.9e, é de 380 μm . Na Figura 4.23 há a presença de poros, trincas através dos contornos de grãos e trincas catastróficas; as trincas estão melhor detalhadas na Figura 4.24. Estas trincas, inter e intragranulares podem ser responsáveis pelo destacamento de grãos durante a preparação da amostra, nas etapas de lixamento e polimento.

Os elementos mapeados estão distribuídos homogêaneamente na superfície. Novamente, nas regiões onde a reação de formação de β e β' -alumina é lenta, há a escassez do sódio, Figura 4.22.

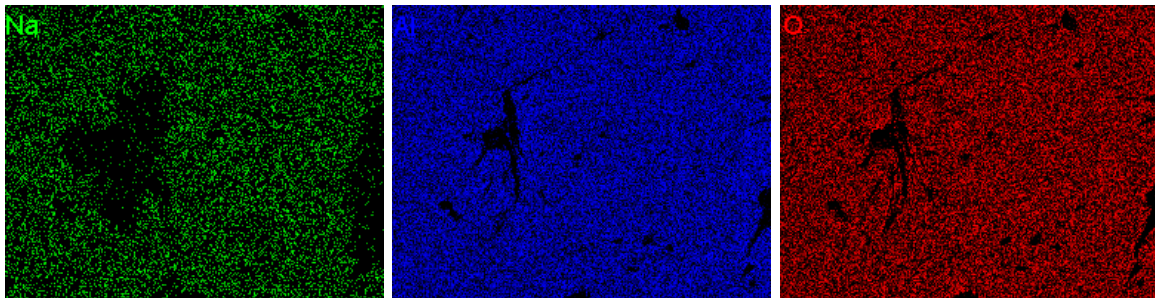
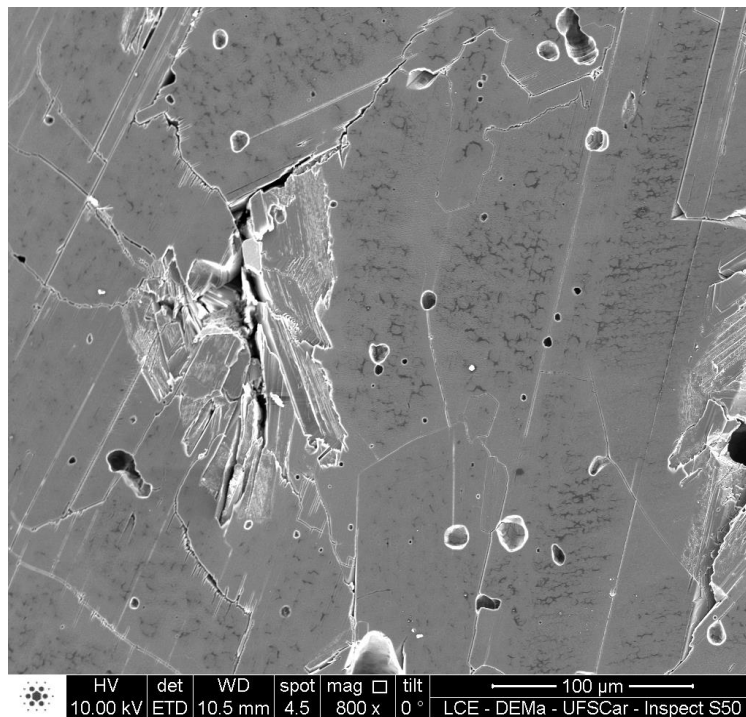


Figura 4.22: Mapeamento químico por EDS, da amostra da Mistura 1 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 600 min, polida e atacada termicamente.

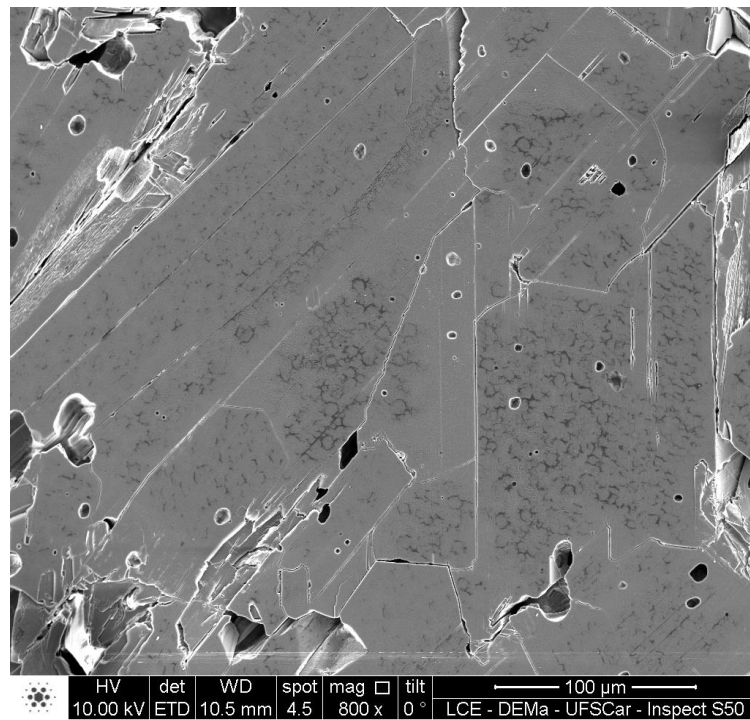


Figura 4.23: Imagem de MEV de superfície polida e termicamente atacada da Mistura 1 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 600 min.

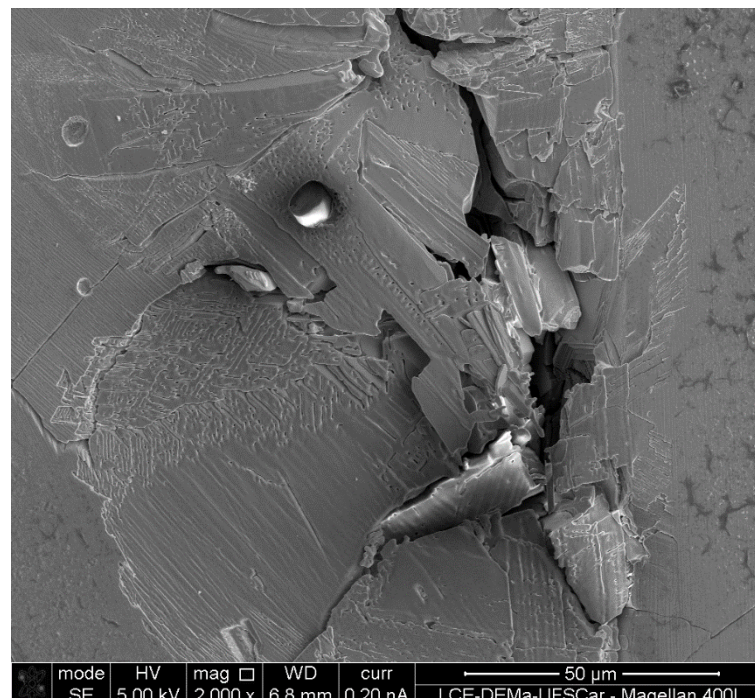


Figura 4.24: Imagem de MEV da região anteriormente com pequenos grãos, da Mistura 1 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 600 min.

As amostras sinterizadas durante 600 min à 1475 °C e atacadas termicamente, resultam em grãos com menores dimensões quando comparados àqueles sinterizados durante 120 min à 1475 °C, de mesma mistura (neste caso a Mistura 1). Este fato ocorre devido à anisotropia de expansão térmica da β'' -alumina, criando trincas catastróficas na amostra. Estas são mais intensas na amostra sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 600 min, pois os grãos das regiões com reação retardatória crescem mais, gerando mais defeitos. Assim, conforme mostrado nos mapeamentos químicos da Figura 4.19 e da Figura 4.22, nos locais com crescimento retardatório de grãos há a escassez do sódio, refletindo na baixa conversão para fase β'' exibida na Seção 4.3.

Nas amostras da Mistura 1, sinterizadas em quaisquer das condições, 1600 °C – 5, 10 ou 20 min / 1475 °C – 120 ou 600 min, há a formação de manchas escuras na superfície, mostradas em maior aumento na Figura 4.25. Esta, juntamente com a Figura 4.12, ajudam a solucionar uma peculiaridade da amostra. É importante ressaltar que a escolha da amostra sinterizada a 1600 °C – 5 min / 1475 °C – 120 min é arbitrária, e que o efeito morfológico discutido abaixo ocorre igualmente em todas as amostras.

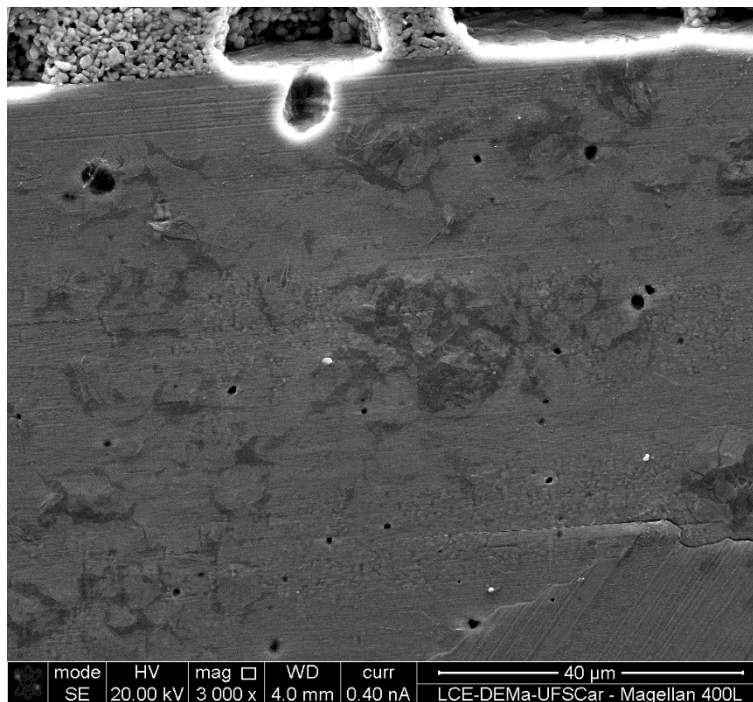


Figura 4.25: Imagem de MEV da região com manchas escuras, da Mistura 1 sinterizada a 1600 °C – 5 min / 1475 °C – 120 min.

Nas imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra sinterizada a 1600 °C – 5 min / 1475 °C – 120 min, Figura 4.10, Figura 4.11 e Figura 4.12, verifica-se o aparecimento de duas morfologias de grãos: (i) grãos arredondados, com tamanho médio de 1,3 μm e (ii) grãos na forma de placas, com tamanho máximo de 430 μm . A análise qualitativa por EDS destes dois tipos de grãos indica a presença de Na, Al e O, em ambas, e o difratograma de raios X da amostra (Seção 4.3.1) detectou fases cristalinas β e β'' -alumina majoritárias.

Microestruturas *duplex*, típicas de β/β'' -alumina, são constituídas por uma matriz de granulação muito fina, de 0,5 a 2,0 μm , e uma pequena porcentagem de grãos maiores (< 1% da amostra > 50 μm) [36]. No caso das amostras da Mistura 1 se observa o contrário; a quantidade de grãos grandes é muito maior do que a de grãos muito finos. Durante o processamento, na etapa de mistura, a Mistura 1 se apresenta com aspecto gelificado devido ao elevado grau de floculação. As microestruturas obtidas sugerem que a floculação pode estar ocorrendo de forma seletiva, promovendo separação dos reagentes e, por consequência, gerando um corpo bifásico. Em termos especulativos, os grãos pequenos podem ser atribuídos à β -alumina e os grãos grandes, na forma de placas, à β'' -alumina. Estas observações também são válidas para as amostras da Mistura 2.

Após a etapa de sinterização, as regiões com grãos de β -alumina e os grãos de β'' -alumina estão distribuídos de forma aleatória na amostra. Para a realização da microscopia eletrônica de varredura, procede-se as etapas de fratura, lixamento e polimento da amostra, com posterior ataque térmico. As manchas escuras, aleatórias na superfície, avistadas na Figura 4.25, Figura 4.26 e Figura 4.27, são resultantes do ataque térmico.

Durante o aquecimento da amostra, no ataque térmico, ocorre a expansão dos grãos e, devido ao coeficiente de expansão térmica anisotrópico da fase β'' , grãos são forçados uns contra os outros, causando danos à microestrutura e gerando trincas, melhor visualizadas na Figura 4.27. Em alguns casos, os grãos grandes são empurrados e destacados da amostra, Figura 4.12, exibindo a microestrutura abaixo da superfície.

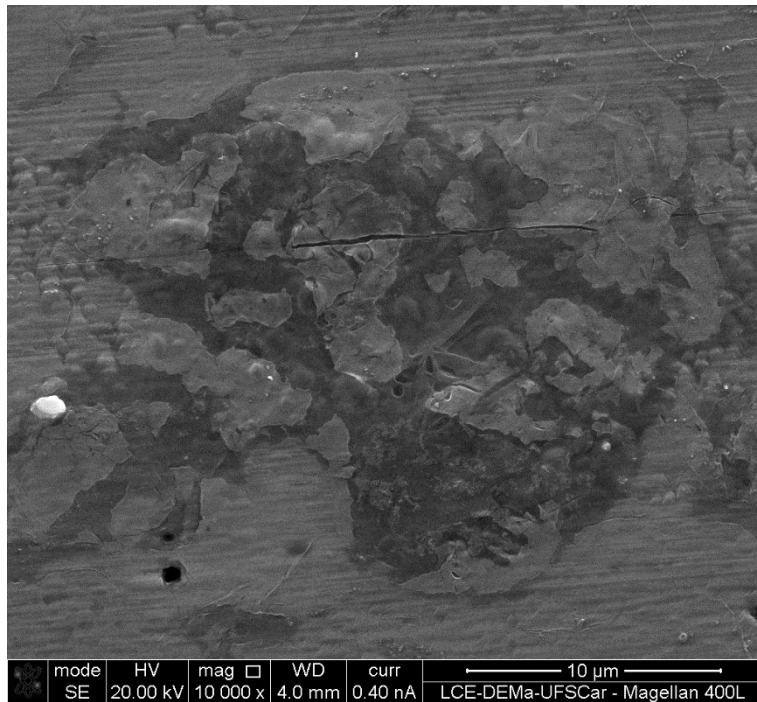


Figura 4.26: Imagem de MEV da região com manchas escuras, da Mistura 1 sinterizada a 1600 °C – 5 min / 1475 °C – 120 min.

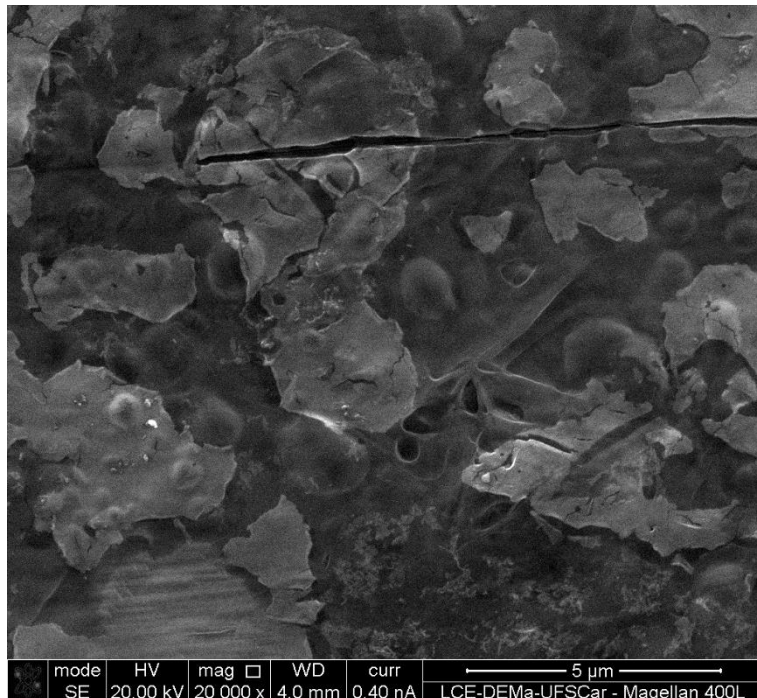


Figura 4.27: Imagem de MEV da região com manchas escuras, da Mistura 1 sinterizada a 1600 °C – 5 min / 1475 °C – 120 min.

Com o intuito de identificar a origem das trincas nas amostras da Mistura 1 e confirmar a formação das manchas escuras na superfície provocadas pelo ataque térmico das amostras, foi realizado novo embutimento das pastilhas sinterizadas a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 e 600 min. As amostras não foram desembutidas, a fim de manter a microestrutura intacta, e posteriormente foram atacadas quimicamente, conforme descrito na Seção 3.6.3. As microestruturas foram analisadas por microscopia óptica e por microscopia eletrônica de varredura.

As microestruturas das amostras da Mistura 1, sinterizadas a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 ou 600 min, polidas e sem ataque são exibidas na Figura 4.28, enquanto as amostras polidas e atacadas quimicamente são apresentadas na Figura 4.29.

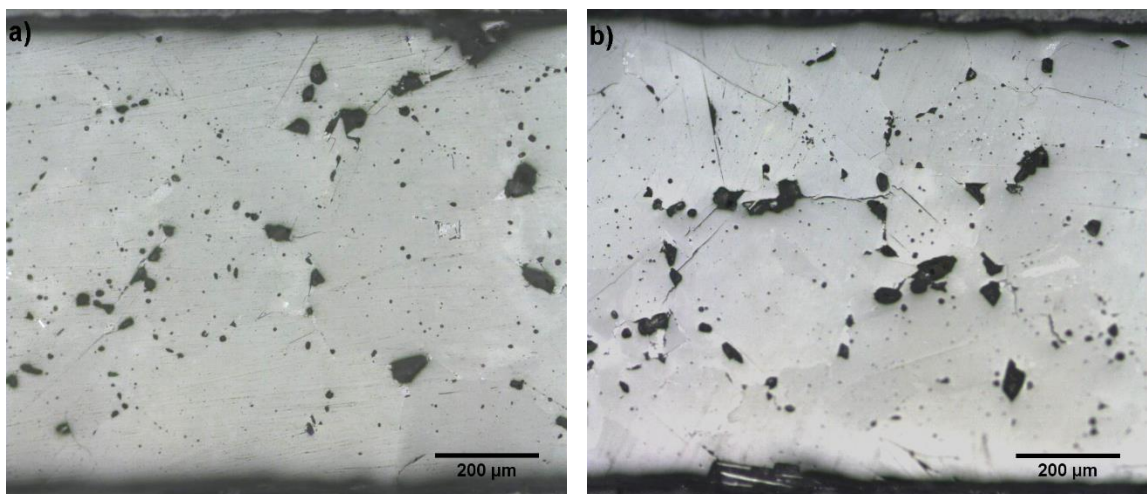


Figura 4.28: Imagens de microscopia óptica de amostra embutida com superfície polida e sem ataque da Mistura 1, sinterizada a (a) 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min; (b) 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 600 min.

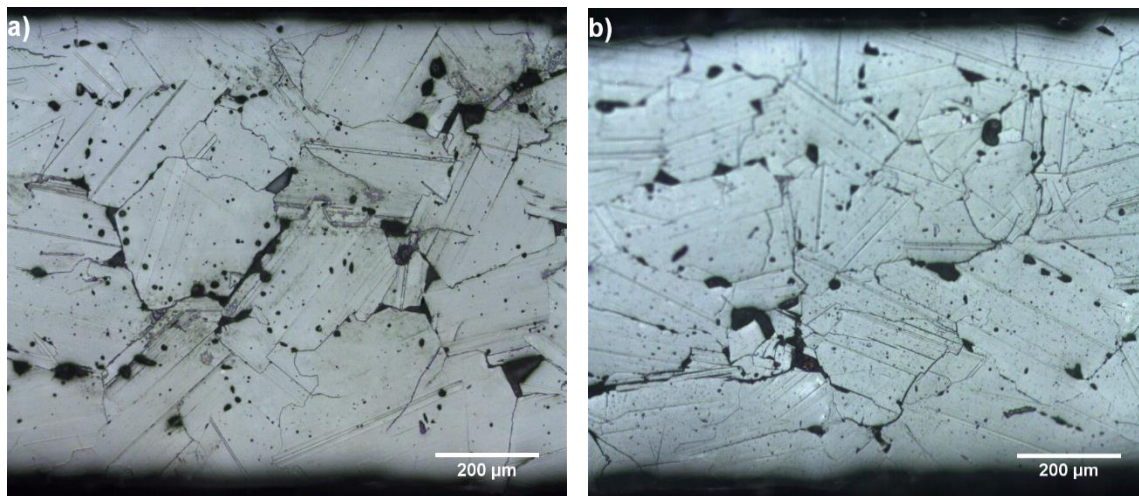


Figura 4.29: Imagens de microscopia óptica de amostra embutida com superfície polida e quimicamente atacada da Mistura 1, sinterizada a (a) 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min; (b) 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 600 min.

Nas imagens da Figura 4.28, percebe-se que antes de qualquer tipo de ataque (químico ou térmico) e desembutimento, trincas são visualizadas nas superfícies analisadas das amostras. Estas, estão presentes com maior frequência na amostra sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 600 min.

Na Figura 4.29 ambas amostras possuem grãos no formato de placas. Há riscos na superfície ocorridos durante o polimento da amostra. Os contornos de grãos estão mais evidenciados.

A Figura 4.30, a Figura 4.31 e a Figura 4.32, amostras sinterizadas a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min, mostram o detalhamento dos grãos, dos contornos de grão e de algumas trincas. É possível ver que os grãos possuem orientação diferenciada e que as trincas ocorrem preferencialmente através dos contornos de grão. Poucas trincas ocorrem de maneira intragranular, como a apresentada na Figura 4.32. Nesta imagem, canto superior direito, há uma esfera causada pela exsudação do sódio do interior do grão para a superfície da amostra, ao se deixar o feixe de elétrons do MEV, pontualmente, em tempos superiores a 5 s, sob uma mesma superfície.

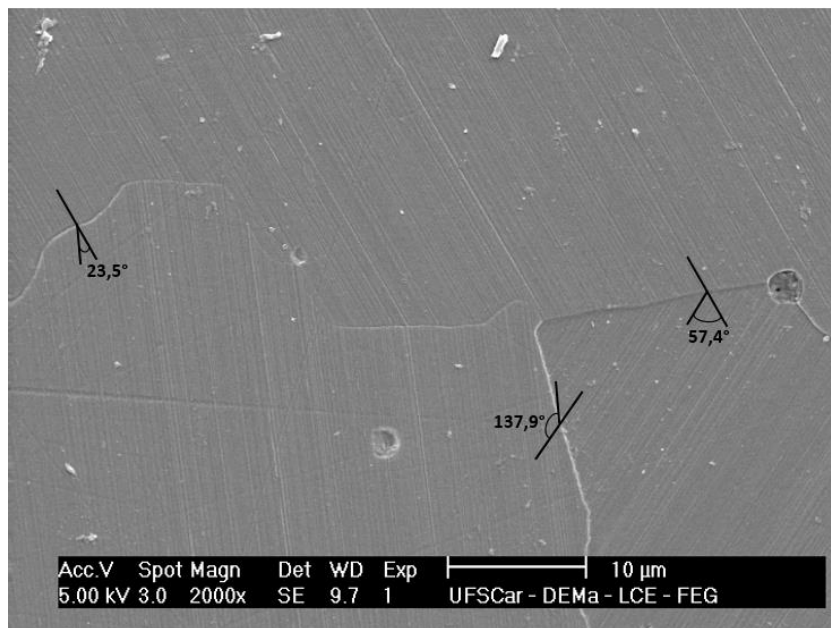


Figura 4.30: Imagem de MEV de amostra embutida com superfície polida e quimicamente atacada da Mistura 1 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min.

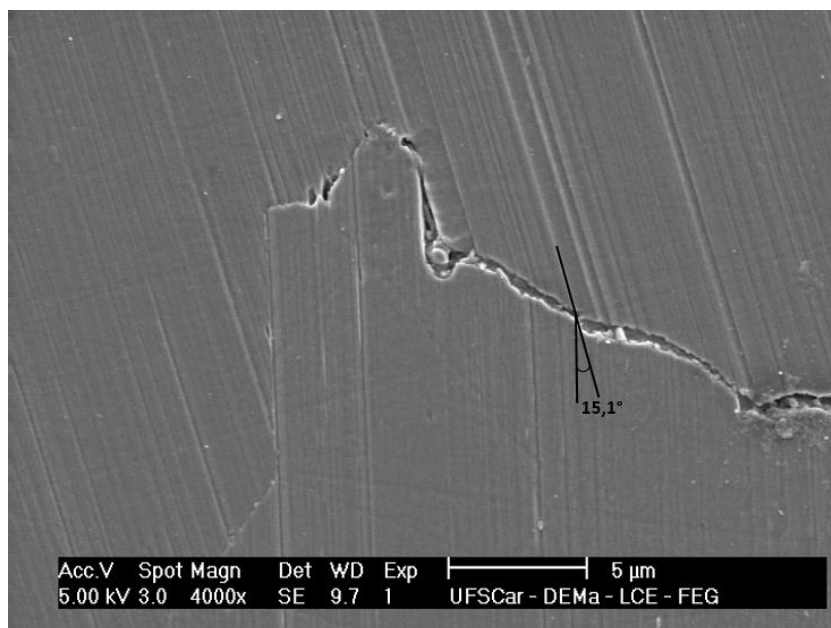


Figura 4.31: Imagem de MEV de amostra embutida com superfície polida e quimicamente atacada da Mistura 1 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min.

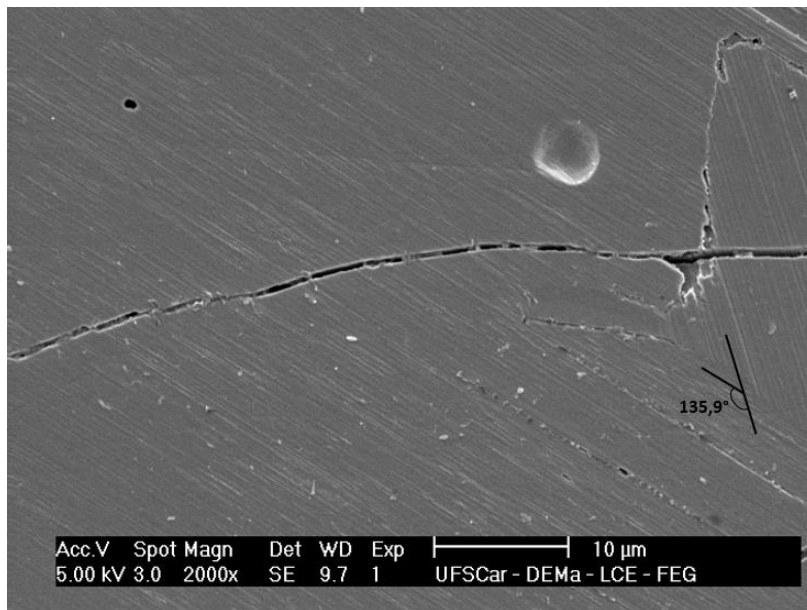


Figura 4.32: Imagem de MEV de amostra embutida com superfície polida e quimicamente atacada da Mistura 1 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min.

Analisando as imagens detalhadas da Figura 4.30, da Figura 4.31 e da Figura 4.32, conclui-se que há uma relação entre as trincas pelos contornos e a orientação cristalográfica de cada grão. Investigando o ângulo de desalinhamento das orientações dos grãos, os quais estão indicados nas imagens, percebe-se que para contornos de baixo ângulo, ou seja, pequeno desalinhamento da orientação, há maior presença de trincas intergranulares. Este fato está diretamente ligado à anisotropia do coeficiente de expansão térmica dos eixos *a* e *c* da Na-β''-alumina, sendo seus coeficientes $a = 8,1 \pm 0,3 \times 10^{-6}$ e $c = 7,0 \pm 0,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, entre 20 e 905 °C [49].

Durante o aquecimento das amostras, ocorre a expansão dos grãos. Se os grãos formam contornos de alto ângulo, como os mostrados na Figura 4.30, a tensão criada no contorno é menor do que a tensão crítica de ruptura, mas, se os grãos formam contornos de baixo ângulo, Figura 4.31, a tensão criada no contorno é maior que a tensão crítica de ruptura, ocasionando a trinca. Deste modo, se analisarmos as imagens de MEV das amostras atacadas quimicamente, a quantidade de trincas intergranulares é muito inferior às das amostras atacadas termicamente, pois as primeiras sofreram apenas o processo térmico de sinterização. As amostras atacadas termicamente

suportaram duas etapas de aquecimento, uma durante a sinterização e outra durante o ataque, introduzindo mais trincas na amostra.

As mesmas observações foram encontradas nas amostras sinterizadas a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 600 min, Figura 4.33, Figura 4.34 e Figura 4.35.

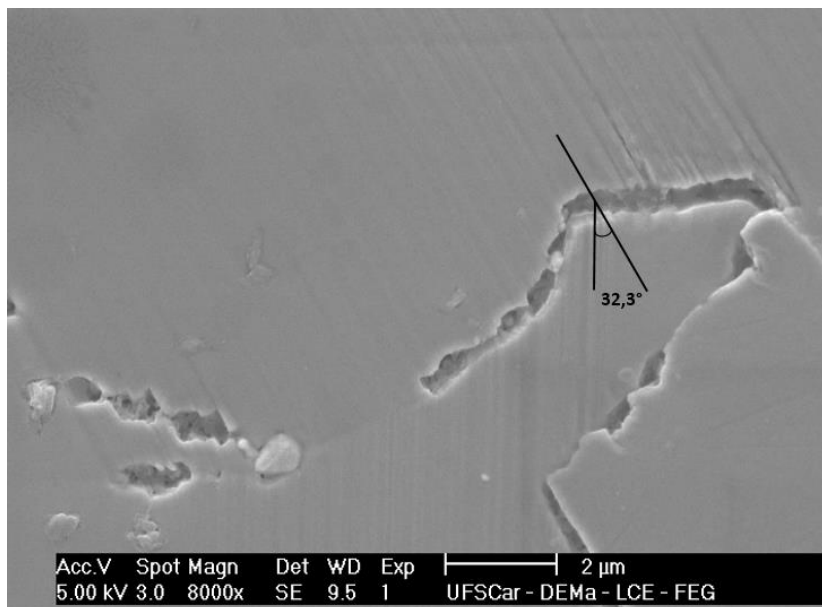


Figura 4.33: Imagem de MEV de amostra embutida com superfície polida e quimicamente atacada da Mistura 1 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 600 min.

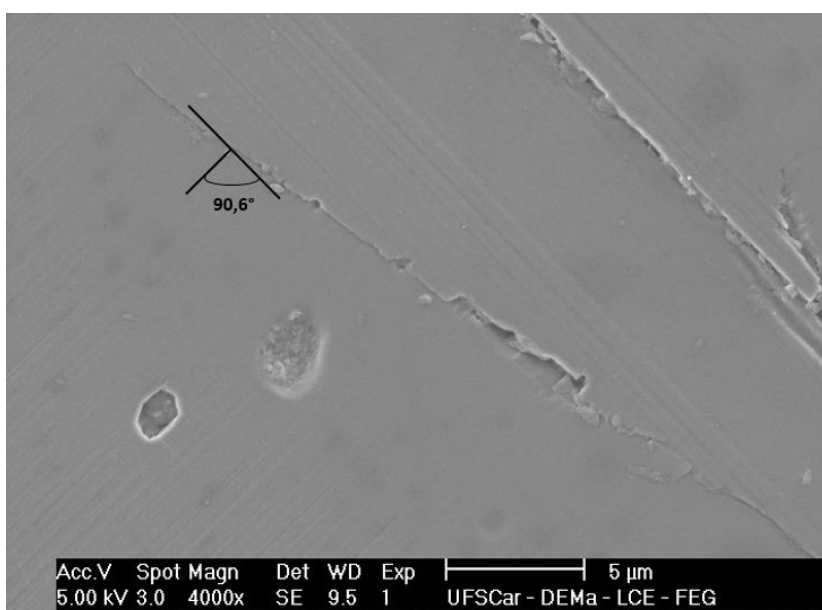


Figura 4.34: Imagem de MEV de amostra embutida com superfície polida e quimicamente atacada da Mistura 1 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 600 min.

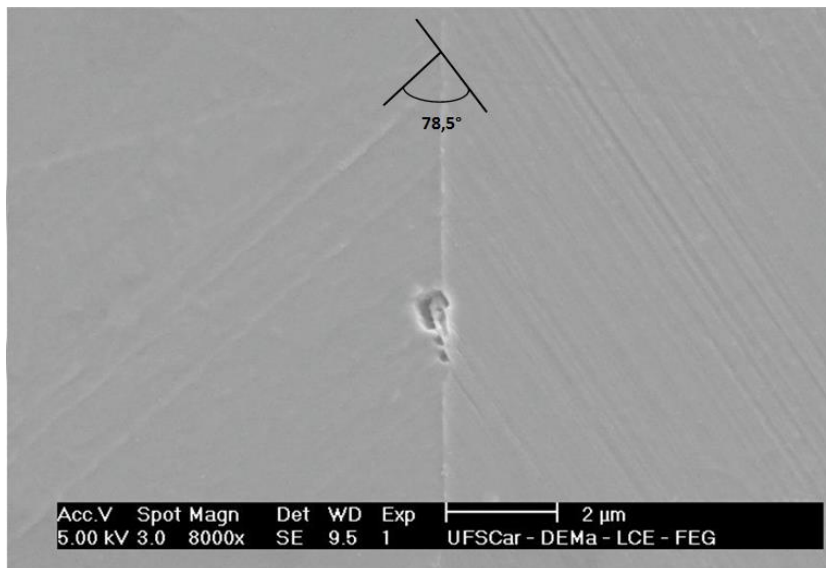


Figura 4.35: Imagem de MEV de amostra embutida com superfície polida e quimicamente atacada da Mistura 1 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 600 min.

Grãos pequenos de β -alumina e grãos grandes de β'' -alumina também estão presentes nas amostras sinterizadas a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 e 600 min, polidas e atacadas quimicamente, Figura 4.36 e Figura 4.37.

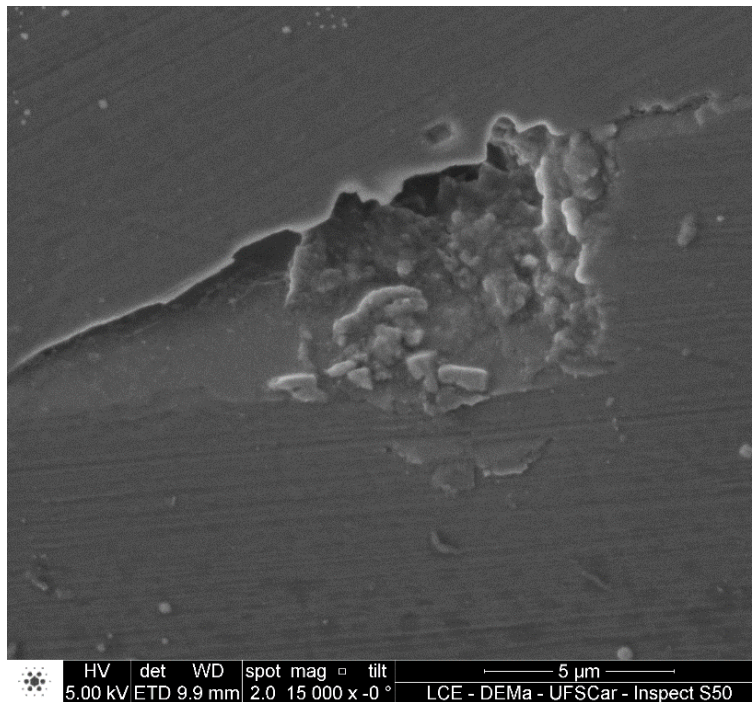


Figura 4.36: Imagem de MEV da região com pequenos grãos, da Mistura 1 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min (embutida).

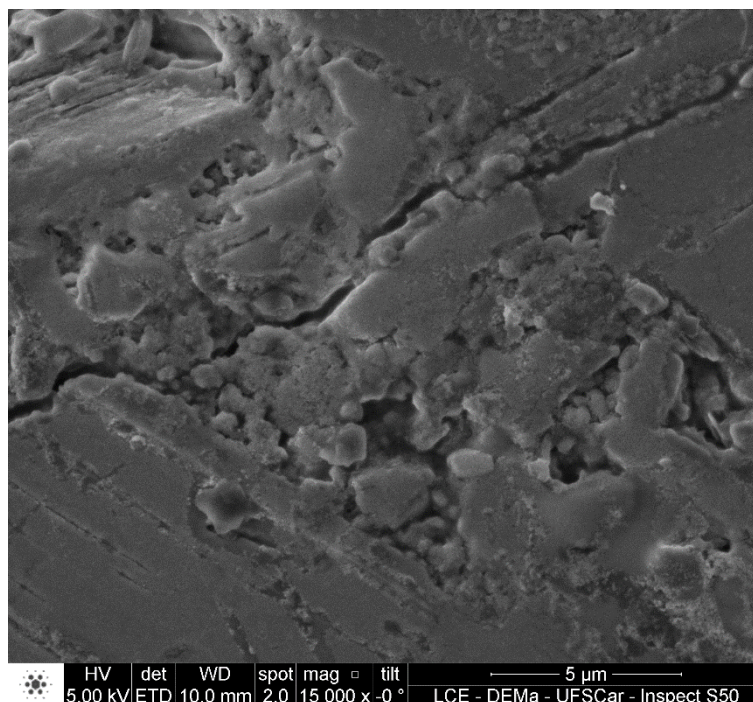


Figura 4.37: Imagem de MEV da região anteriormente com pequenos grãos, da Mistura 1 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 600 min (embutida).

As manchas escuras aleatórias na superfície, visualizadas anteriormente nas amostras submetidas ao ataque térmico, não estão presentes naquelas atacadas quimicamente, confirmando que a expansão dos grãos de β e β'' -alumina durante o reaquecimento da amostra no ataque térmico e o fato da β'' -alumina ser anisotrópica são responsáveis pelos danos causados na microestrutura.

4.2.3 Caracterização Microestrutural: Mistura 2

A Figura 4.38 compara as imagens de microscopia óptica das amostras da Mistura 2, sinterizadas em 1600 °C com patamares de 5, 10 ou 20 min, e posteriormente a 1475 °C durante 120 ou 600 min.

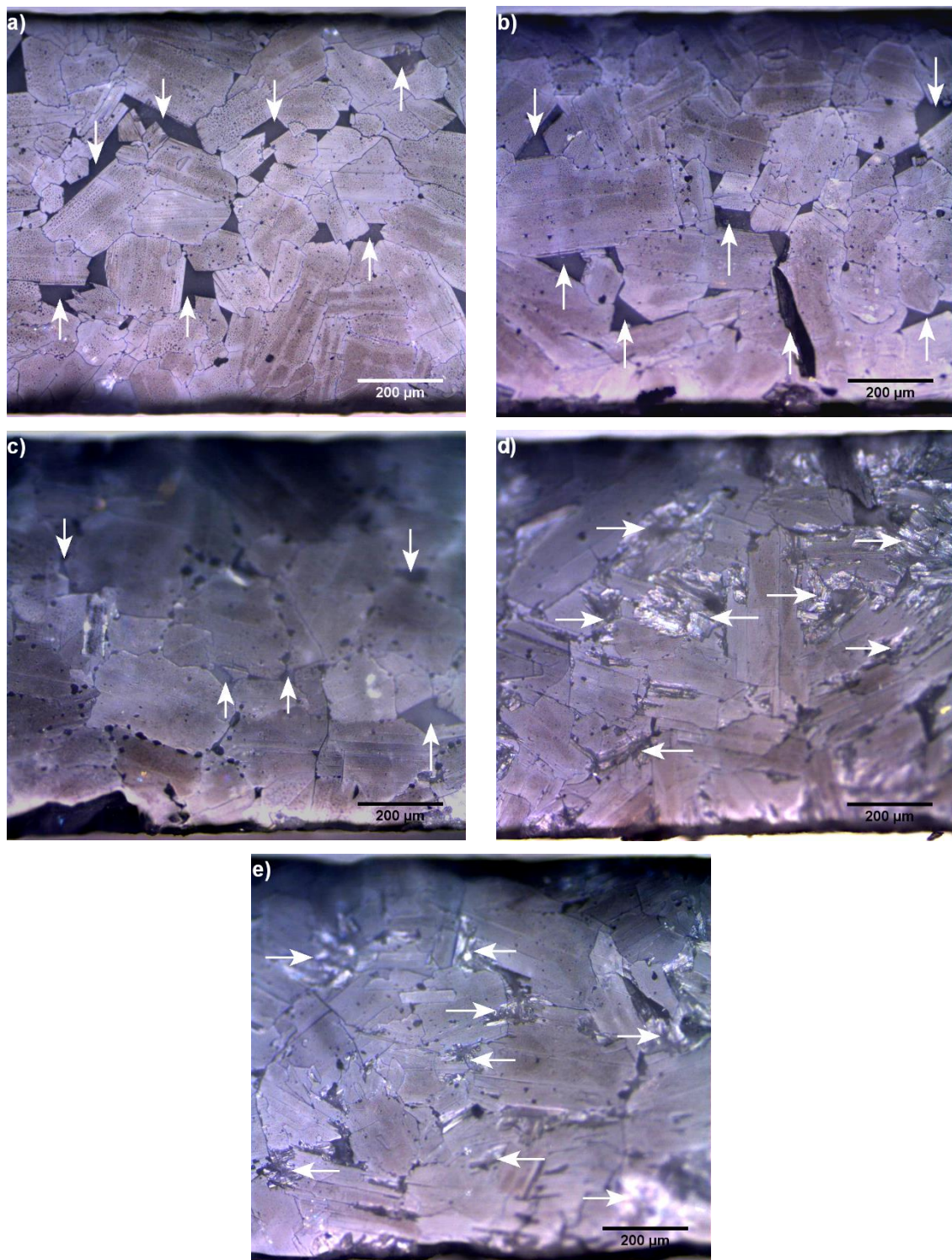


Figura 4.38: Imagens de microscopia óptica de superfície polida e termicamente atacada da Mistura 2: (a) 1600 °C – 5 min / 1475 °C – 120 min; (b) 1600 °C – 10 min / 1475 °C – 120 min; (c) 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min; (d) 1600 °C – 10 min / 1475 °C – 600 min; (e) 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 600 min.

Na amostra sinterizada a 1600 °C – 5 min / 1475 °C – 120 min, Figura 4.38a, visualiza-se grãos no formato de placas em uma ampla faixa de tamanhos, de 35 a 410 µm. As zonas escuras, indicadas por setas, são melhor visualizadas na Figura 4.40 e na Figura 4.41, onde observa-se pequenos grãos arredondados, com tamanho médio de 1,0 µm, e alguns no formato de agulhas. Constata-se a formação de pescoços interpartículas nos grãos arredondados, característicos das etapas inicial e intermediária de sinterização.

O mapeamento químico por EDS dos elementos Na, Al e O confirma que estes estão distribuídos homogeneamente na superfície, Figura 4.39.

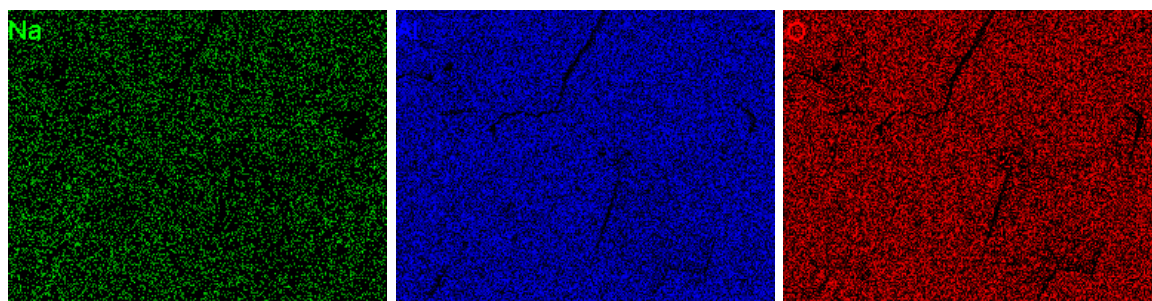
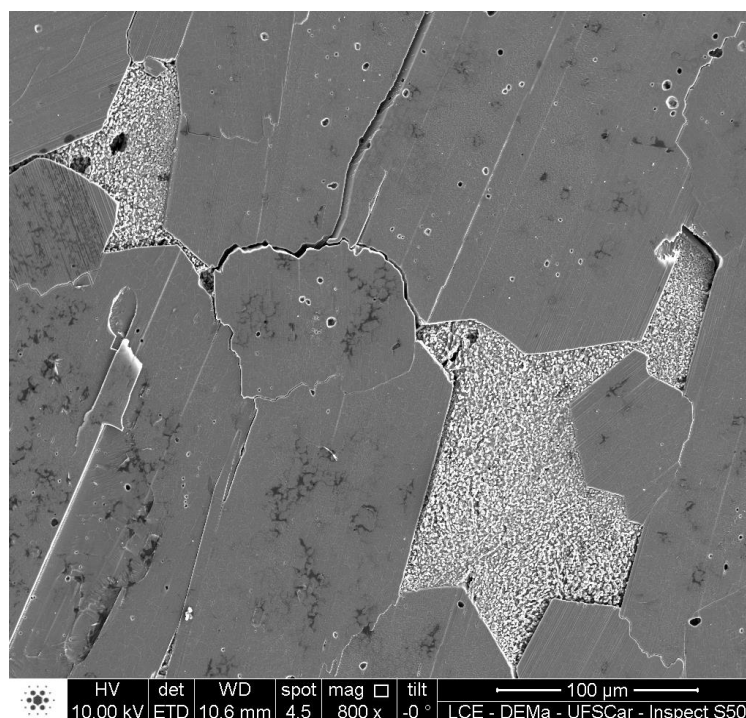


Figura 4.39: Mapeamento químico por EDS, da amostra da Mistura 2 sinterizada a 1600 °C – 5 min / 1475 °C – 120 min, polida e atacada termicamente.

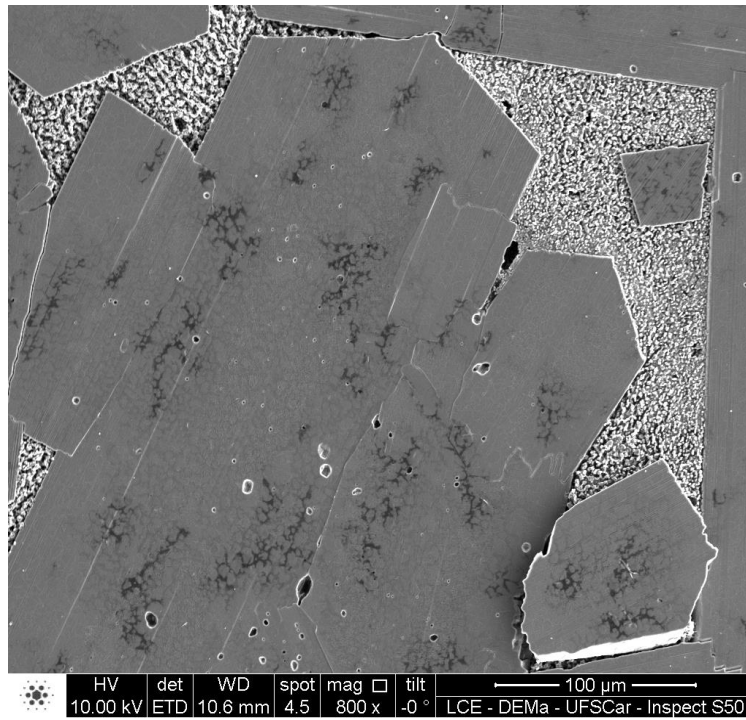


Figura 4.40: Imagem de MEV de superfície polida e termicamente atacada da Mistura 2 sinterizada a 1600 °C – 5 min / 1475 °C – 120 min.

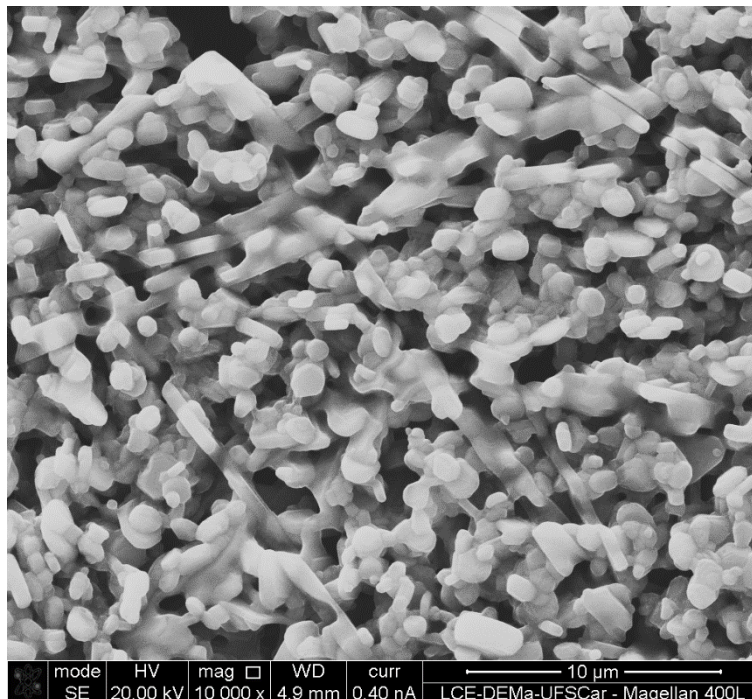


Figura 4.41: Imagem de MEV da região com pequenos grãos, da Mistura 2 sinterizada a 1600 °C – 5 min / 1475 °C – 120 min.

Na Figura 4.39 e na Figura 4.40, observa-se os contornos de grãos da amostra, e algumas trincas provocadas pela anisotropia do coeficiente de expansão dos eixos a e c da β'' -alumina. Há a presença de poros intragranulares e grãos grandes destacados da superfície.

A amostra sinterizada a 1600 °C – 10 min / 1475 °C – 120 min, Figura 4.38b, apresenta grãos na forma de grandes placas, com dimensões de até 430 μm . Os grãos pequenos possuem tamanho médio de 90 μm . No detalhamento da amostra, Figura 4.42, há a presença de poros intragranulares, contornos de grãos e trincas causadas pela anisotropia do coeficiente de expansão da β'' -alumina.

Nas zonas escuras, indicadas na imagem de microscopia óptica da Figura 4.38b, há o aumento na quantidade de grãos alongados, indicando maior conversão dessa região para a fase β'' . Os pequenos grãos arredondados, com tamanho médio de 1,2 μm , apresentam mais interligações, apontando etapa intermediária da sinterização, Figura 4.44.

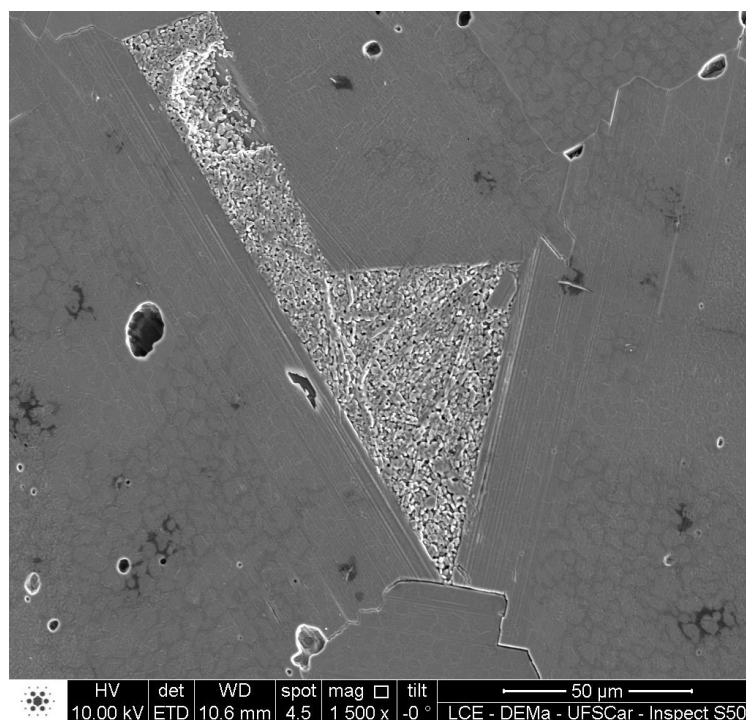


Figura 4.42: Imagem de MEV de superfície polida e termicamente atacada da Mistura 2 sinterizada a 1600 °C – 10 min / 1475 °C – 120 min.

O mapeamento químico mostrado na Figura 4.43, indica que o Na, Al e O estão distribuídos homogeneamente na superfície. Há uma trinca intragranular. A seta na imagem indica um grão grande de β'' -alumina abaixo de uma região com grãos pequenos, que foi revelada após o ataque térmico da amostra.

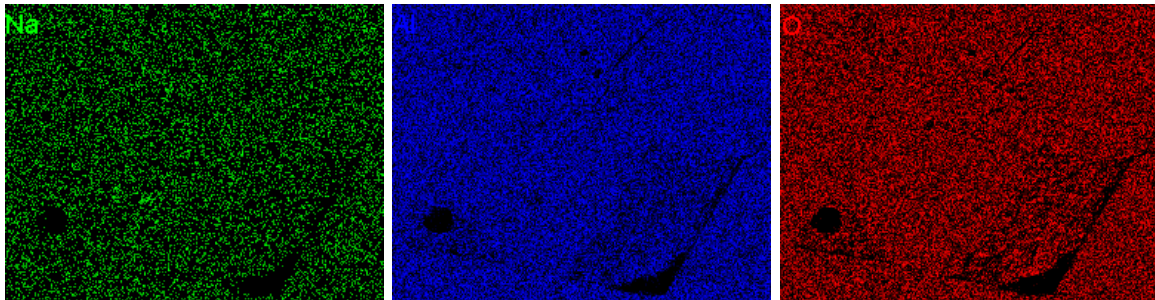
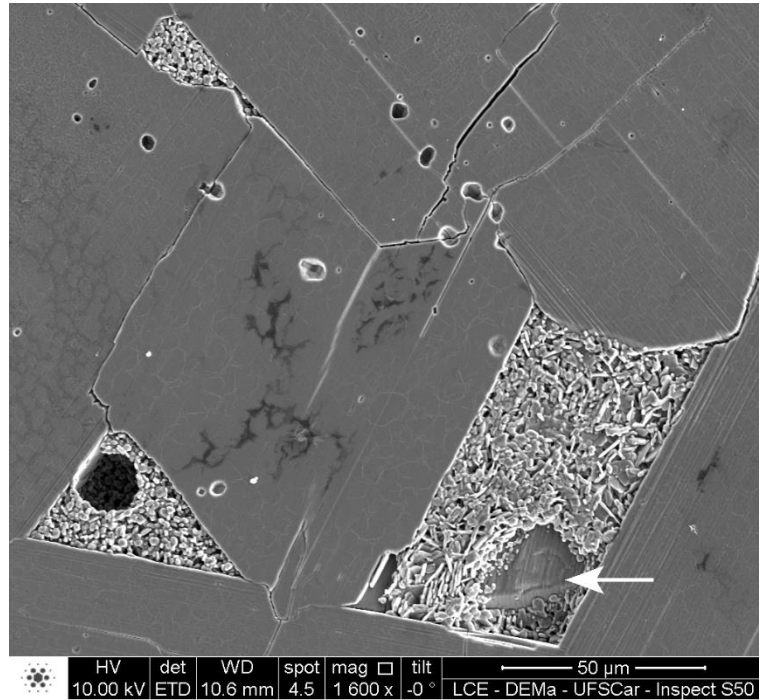


Figura 4.43: Mapeamento químico por EDS, da amostra da Mistura 2 sinterizada a 1600 °C – 10 min / 1475 °C – 120 min, polida e atacada termicamente.

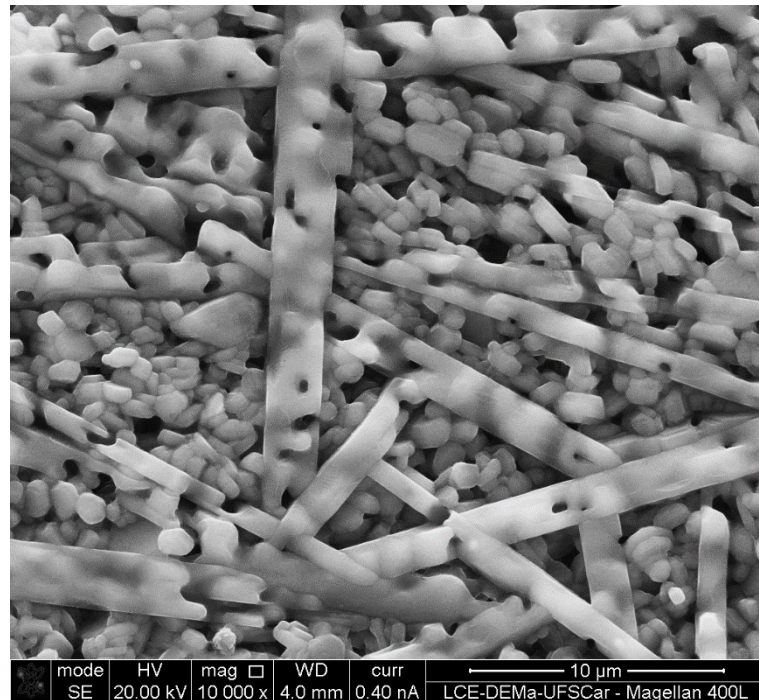


Figura 4.44: Imagem de MEV da região com pequenos grãos, da Mistura 2 sinterizada a 1600 °C – 10 min / 1475 °C – 120 min.

Podemos observar na Figura 4.38c, amostra sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min, grandes placas com dimensões de até 440 μm. As regiões escuras, escassas na amostra, estão indicada por setas e podem ser melhor visualizadas na Figura 4.45 e na Figura 4.46, onde nota-se grãos de formato arredondado, com tamanho médio de 1,6 μm e uma maior formação de grãos de formato alongado.

Na Figura 4.45 é possível visualizar detalhadamente a orientação dos grãos da amostra, com os seus planos cristalográficos, bem como os seus contornos de grão.

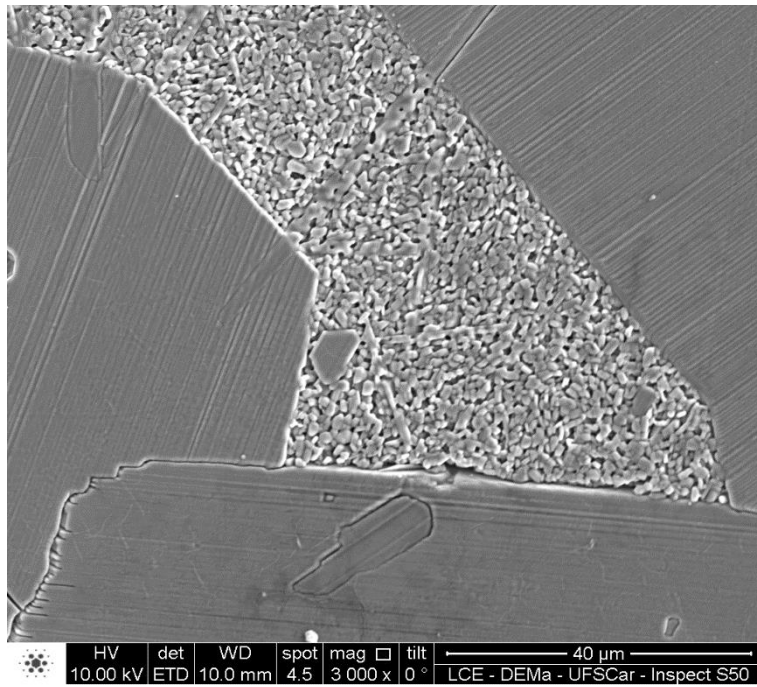


Figura 4.45: Imagem de MEV de superfície polida e termicamente atacada da Mistura 2 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min.

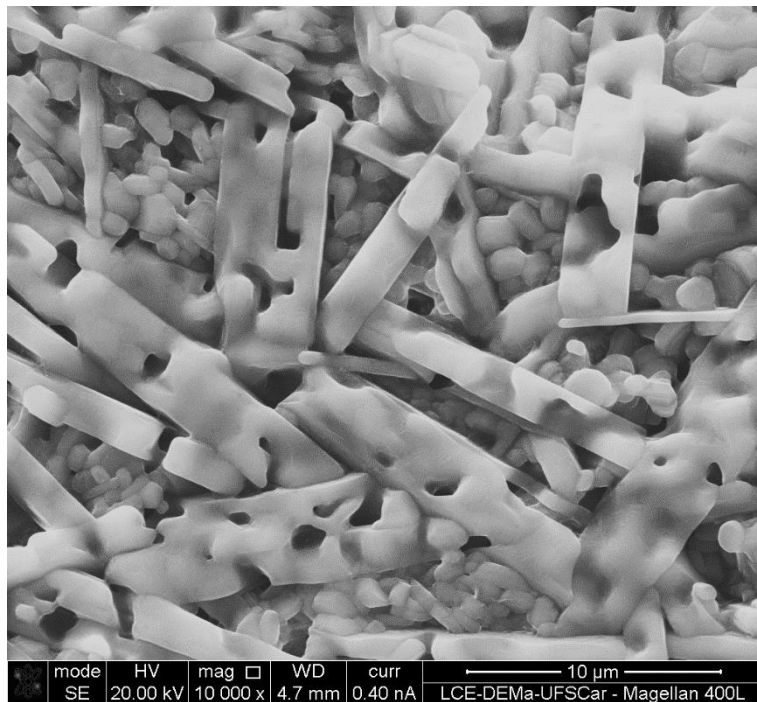


Figura 4.46: Imagem de MEV da região com pequenos grãos, da Mistura 2 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min.

Na Figura 4.47 há a presença de poros intragranulares, contornos de grãos e de algumas trincas através dos contornos de grãos. O mapeamento químico dos elementos Na, Al e O indica uma leve deficiência de sódio na região com pequenos grãos.

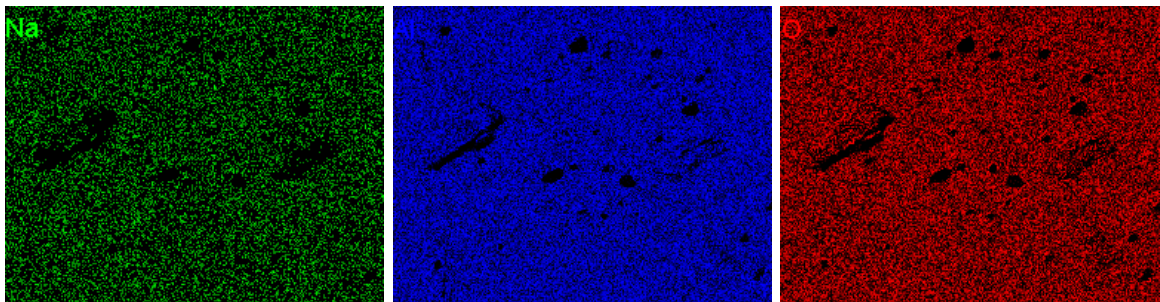
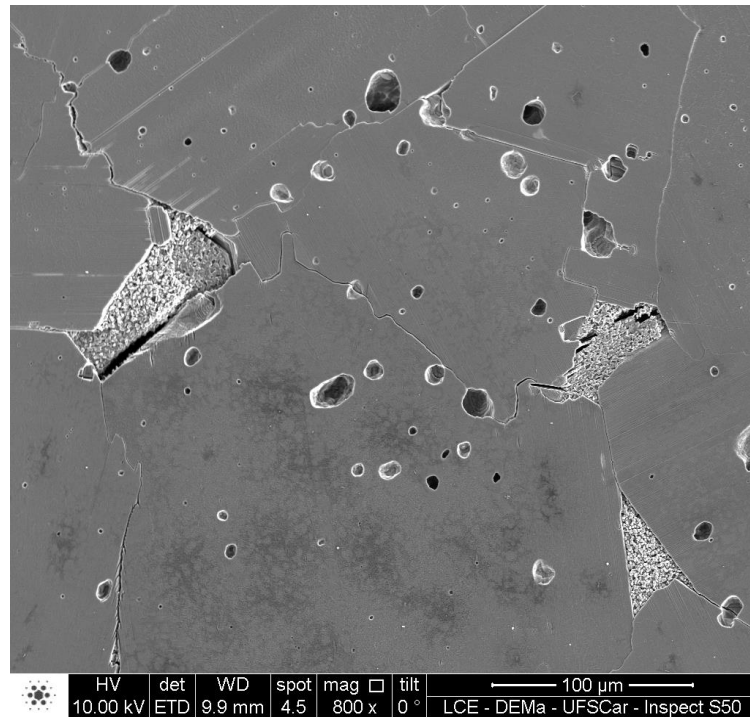


Figura 4.47: Mapeamento químico por EDS, da amostra da Mistura 2 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min, polida e atacada termicamente.

A Figura 4.38d, amostra sinterizada a 1600 °C – 10 min / 1475 °C – 600 min, exibe grãos em uma ampla faixa de tamanhos, com tamanho máximo de 340 µm. As zonas claras, apontadas na imagem por setas, são as regiões com grãos pequenos visualizadas anteriormente a 1600 °C – 5, 10 e 20 min / 1475 °C – 120 min, e, com o aumento do tempo no

segundo patamar de sinterização os grãos reagem, sinterizando completamente; o aumento do tamanho dos grãos provoca tensões na amostra, e, após ataque térmico e conseqüentemente a expansão dos grãos, o resultado é catastrófico. A Figura 4.48, a Figura 4.49 e a Figura 4.50 exibem trincas inter e intragranulares, poros e grãos arrancados da superfície.

O mapeamento químico mostra que o Na, Al e O estão distribuídos homogeneamente na superfície, porém, nas regiões onde a reação de formação de β e β'' -alumina é retardatária há a escassez do sódio.

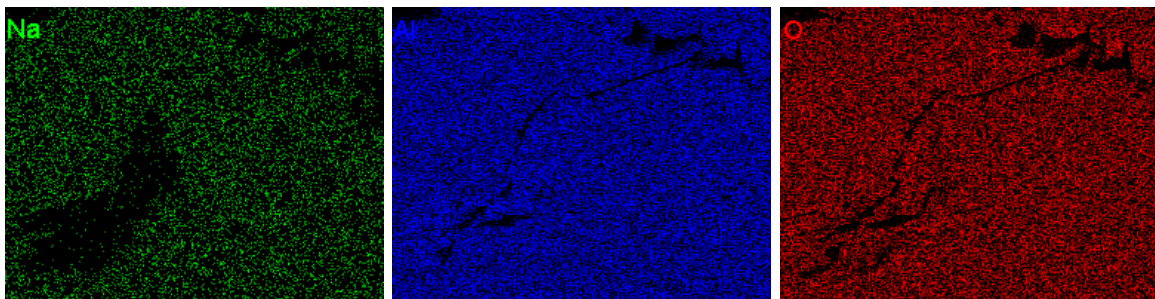
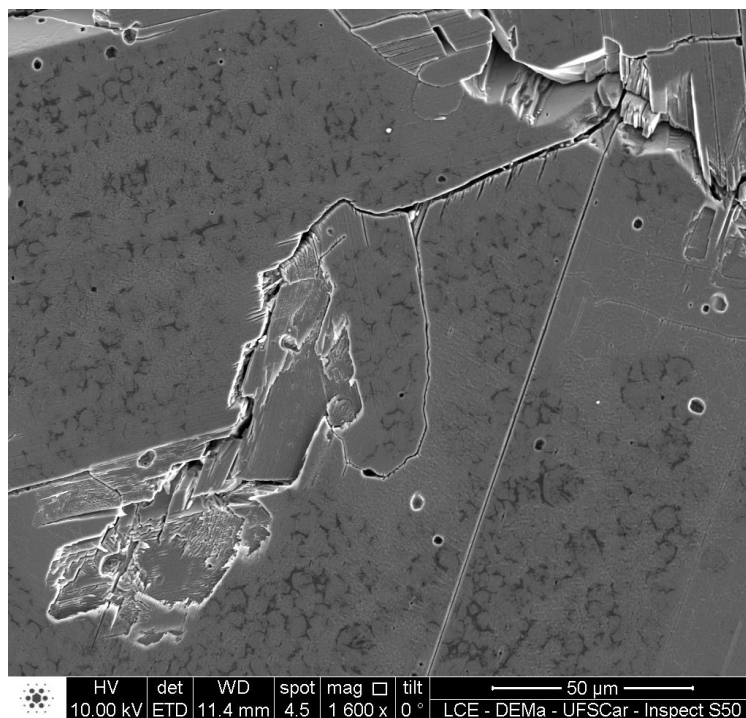


Figura 4.48: Mapeamento químico por EDS, da amostra da Mistura 2 sinterizada a 1600 °C – 10 min / 1475 °C – 600 min, polida e atacada termicamente.

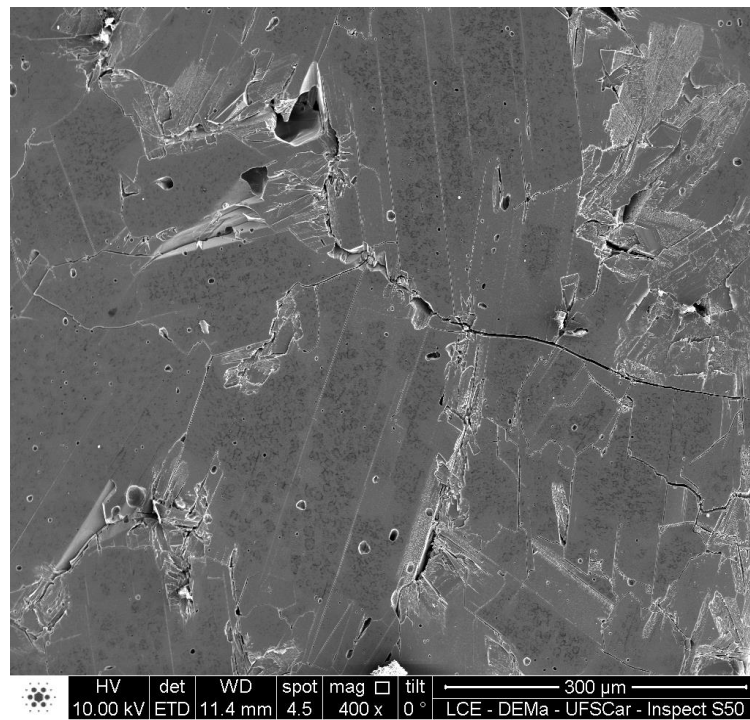


Figura 4.49: Imagem de MEV de superfície polida e termicamente atacada da Mistura 2 sinterizada a 1600 °C – 10 min / 1475 °C – 600 min.

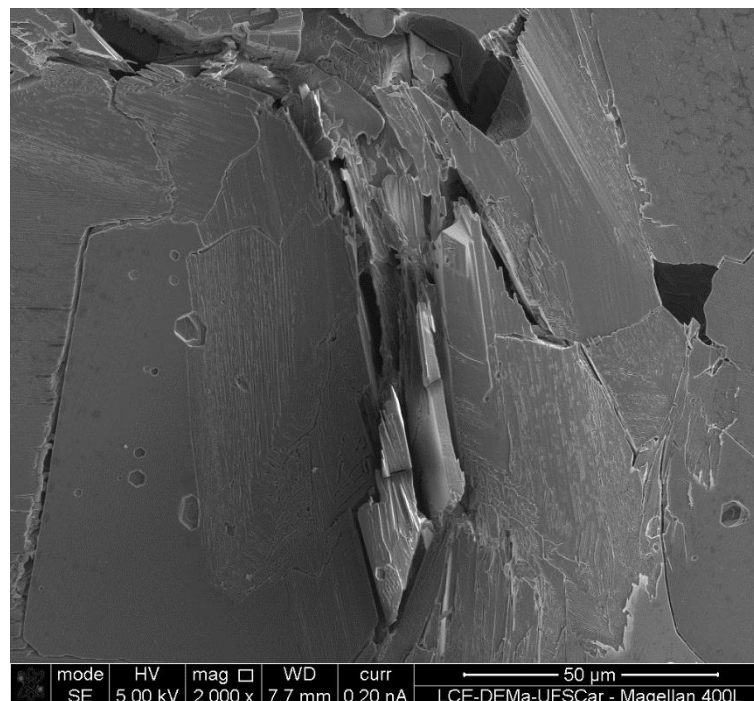


Figura 4.50: Imagem de MEV da região anteriormente com pequenos grãos, da Mistura 2 sinterizada a 1600 °C – 10 min / 1475 °C – 600 min.

O tamanho máximo de grãos encontrado na amostra sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 600 min, Figura 4.38e, é de 350 µm. Na Figura 4.52 há a presença de poros intragranulares e trincas através dos contornos de grãos, causadas pela anisotropia do coeficiente de expansão da β'' -alumina. As trincas catastróficas, melhor visualizadas na Figura 4.53, diminuem os valores das propriedades mecânicas e elétricas do corpo sinterizado.

Os elementos mapeados (Na, Al e O) estão distribuídos homogeneamente na superfície. Novamente, nas regiões onde a reação de formação de β e β'' -alumina é lenta, há a escassez do sódio, Figura 4.51.

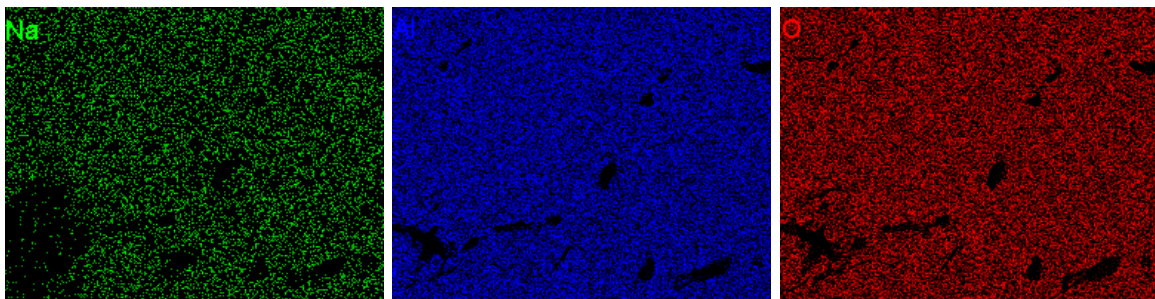
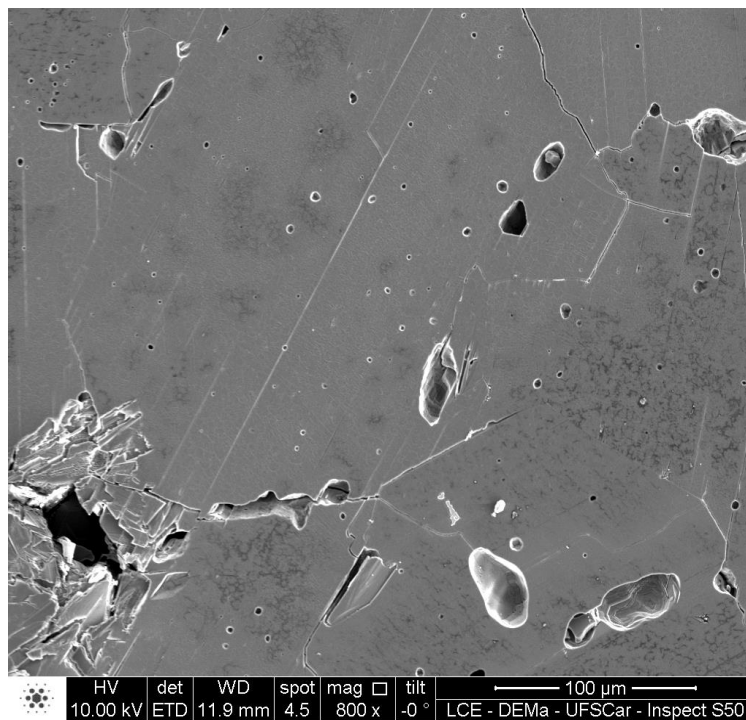


Figura 4.51: Mapeamento químico por EDS, da amostra da Mistura 2 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 600 min, polida e atacada termicamente.

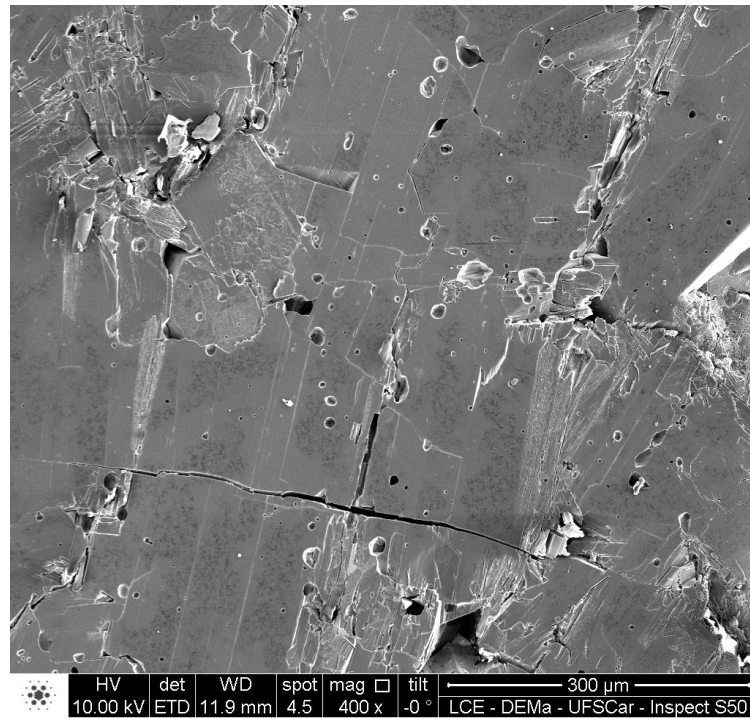


Figura 4.52: Imagem de MEV de superfície polida e termicamente atacada da Mistura 2 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 600 min.

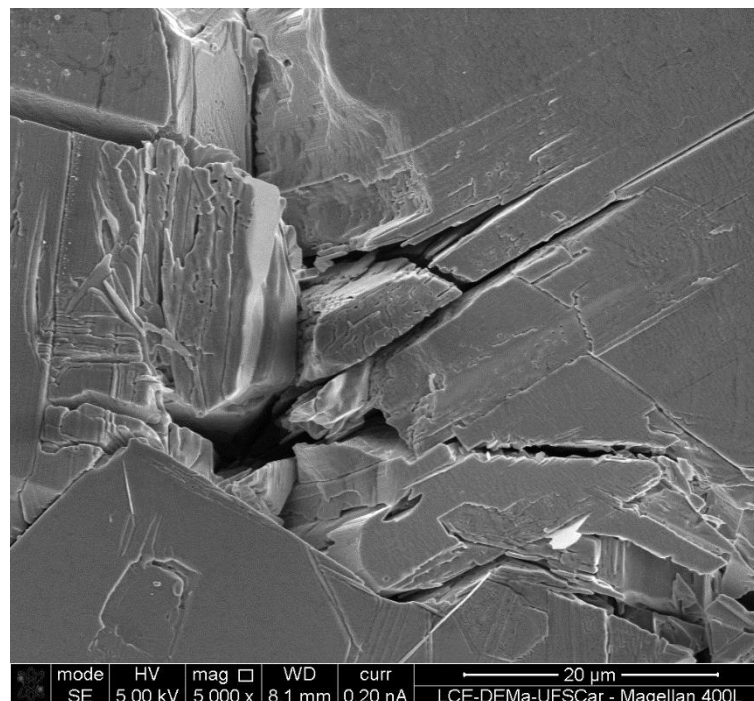


Figura 4.53: Imagem de MEV da região anteriormente com pequenos grãos, da Mistura 2 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 600 min.

As manchas na superfície ocasionadas pelo ataque térmico também estão presentes na Mistura 2, conforme pode ser visualizado na Figura 4.54.

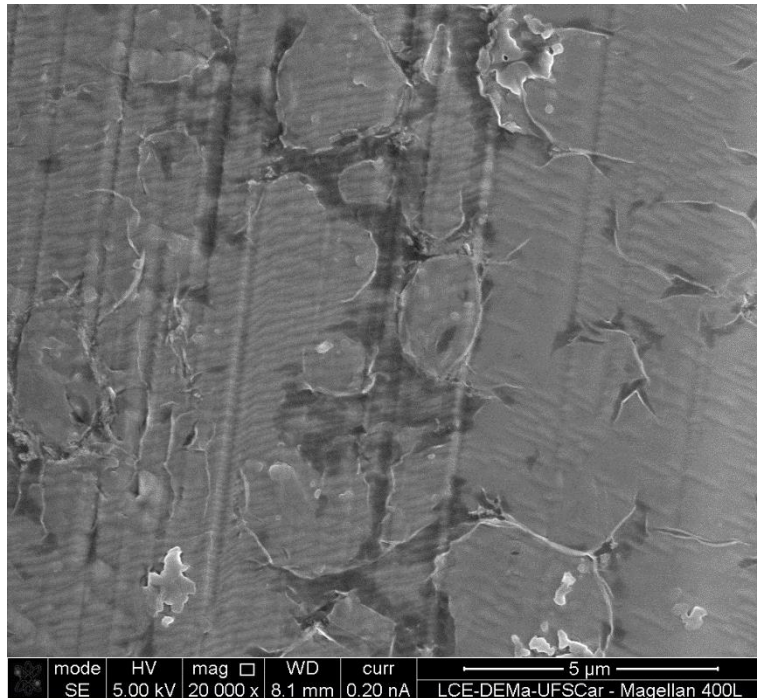


Figura 4.54: Imagem de MEV da região com manchas escuras, da Mistura 2 sinterizada a 1600 °C – 5 min / 1475 °C – 120 min.

As amostras da Mistura 2 possuem comportamento semelhante às amostras da Mistura 1. As pastilhas da Mistura 2, quando sinterizadas a 1600 °C – 5, 10 e 20 min / 1475 °C – 120 min, apresentam crescimento dos grãos na forma de placas proporcional ao aumento do tempo no primeiro patamar de sinterização, com tamanhos máximos de grãos de 410, 430 e 440 µm para 5, 10 e 20 min a 1600 °C, respectivamente. Estes valores são ligeiramente menores do que os obtidos com a Mistura 1, nas mesmas condições.

As regiões com grãos pequenos diminuem com o aumento do tempo no primeiro patamar de sinterização, porém, os grãos arredondados crescem, apresentando tamanhos médios de 1,0, 1,2 e 1,6 µm para 5, 10 e 20 min a 1600 °C, nesta ordem. A presença de interligações nos grãos arredondados, indicativa das etapas inicial e intermediária de sinterização, aumenta com maiores tempos no primeiro patamar, e, o aparecimento de grãos

alongados, indicativos de β'' -alumina, torna-se mais acentuado, confirmando a reação de formação de β e β'' -alumina.

A reação lenta de formação da β e β'' -alumina, em algumas regiões das amostras sinterizadas durante 600 min à 1475 °C, na Mistura 2, ocasiona o crescimento tardio dos pequenos grãos, e, devido ao reaquecimento da amostra durante o ataque térmico e à anisotropia de expansão térmica da β'' -alumina, há o surgimento de trincas catastróficas na amostra. O efeito catastrófico é visualmente mais intenso nas amostras da Mistura 2, Figura 4.49 e Figura 4.52, sendo este responsável pela menor resistência mecânica (Seção 4.4) entre todas as amostras realizadas neste trabalho.

A fonte de sódio influencia o crescimento de grãos nas amostras da Mistura 1 e da Mistura 2. Comparando os resultados obtidos para estas misturas, nota-se que as inclinações das curvas de densificação, Figura 4.8, estão relacionadas com a densidade das trincas nas amostras. Para as amostras com alta densidade de trincas, a densidade dos corpos sinterizados diminuiu, demonstrando que longos tempos nos patamares afetam esta variável. Nas Seções 4.3.1 e 4.3.2 deste trabalho, será comprovado que a relação de composição de β e β'' -alumina também influencia a densidade do corpo sinterizado, onde tempos curtos nos patamares geram maiores porcentagens de fase β'' , produzindo corpos mais densos.

4.2.4 Mistura 3 e Mistura 4

A Mistura 1 e a Mistura 2 obtiveram boa conversão da fase $\beta \rightarrow \beta''$ (Seções 4.3.1 e 4.3.2), mas, a formação de trincas entre os contornos de grão contribuíram para baixas resistências mecânicas (Seção 4.4) e condutividades elétricas (Seção 4.5). Com o intuito de reduzir a quantidade de trincas na microestrutura, equilibrando assim propriedades mecânicas e propriedades elétricas, foram realizadas novas misturas, modificando a fonte de alumínio para o Al_2O_3 .

A Tabela 4.3 apresenta a densidade dos corpos verdes e sinterizados para a Mistura 3 e Mistura 4, conforme os dados apresentados na Tabela 3.2 e na Tabela 3.3.

Tabela 4.3: Densidade do corpo verde e do corpo sinterizado das amostras da Mistura 3 e Mistura 4 sinterizadas a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min.

Amostra	Densidade do corpo verde (g.cm⁻³)	Densidade do corpo sinterizado (g.cm⁻³)
Mistura 3	1,914±0,002	3,11±0,02
Mistura 4	1,940±0,001	3,11±0,02

As amostras com AlO(OH) como fonte de alumínio, na mesma condição de sinterização, apresentaram densidade de 3,21±0,02 e 3,22±0,02 g.cm⁻³ para a Mistura 1 e Mistura 2, respectivamente. Para melhor interpretar a queda da densificação das amostras das Misturas 3 e 4, a análise da microestrutura desenvolvida foi realizada por microscopia óptica, em superfícies polidas e atacadas termicamente, e posteriormente por microscopia eletrônica de varredura.

A Figura 4.55 compara as microestruturas das amostras sinterizadas a 1600 °C durante 20 min, e posteriormente a 1475 °C durante 120 min, para a Mistura 3 e Mistura 4.

Para ambas as misturas da Figura 4.55, observa-se a presença de grande quantidade de grãos no formato de placas levemente alongadas. Estes grãos possuem dimensões na faixa de 30 a 130 μm para a Mistura 3 e de 30 a 200 μm para a Mistura 4. As microestruturas das amostras da Mistura 3 e da Mistura 4 estão detalhadas na Figura 4.56 e na Figura 4.57, respectivamente. Verifica-se a existência de buracos intragranulares, grãos com orientação aleatória e algumas trincas entre contornos de grão. Os elementos mapeados Na, Al e O estão distribuídos homogeneamente na superfície analisada.

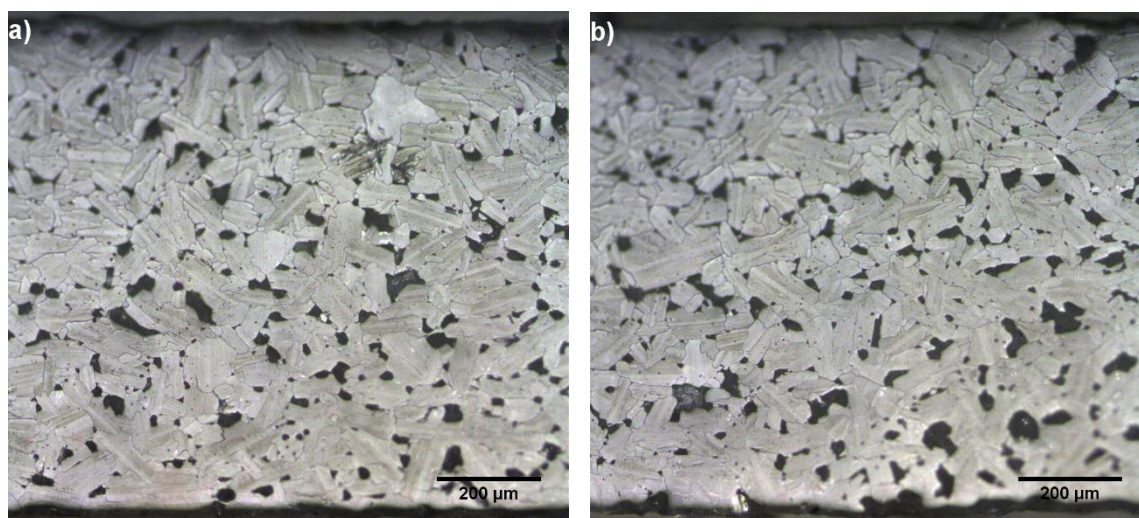


Figura 4.55: Imagens de microscopia óptica de superfície polida e termicamente atacada das amostras sinterizadas a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min de composição (a) Mistura 3; (b) Mistura 4.

A Figura 4.58, a Figura 4.59 e a Figura 4.60 mostram detalhes dos grãos, contornos de grãos e superfície das amostras da Mistura 3, enquanto a Figura 4.61, a Figura 4.62 e a Figura 4.63 mostram os detalhes para a Mistura 4.

Pode-se observar, em ambas misturas, que as trincas das amostras ocorrem preferencialmente através dos contornos dos grãos. Estas estão associadas com as tensões criadas nos contornos, sendo estas superiores à tensão crítica de ruptura, conforme explicado na Seção 4.2.2, envolvendo baixos ângulos de desalinhamento das orientações dos grãos e a anisotropia do coeficiente de expansão térmica dos eixos a e c da Na-β''-alumina. Observa-se a presença de poucos poros e trincas intragranulares.

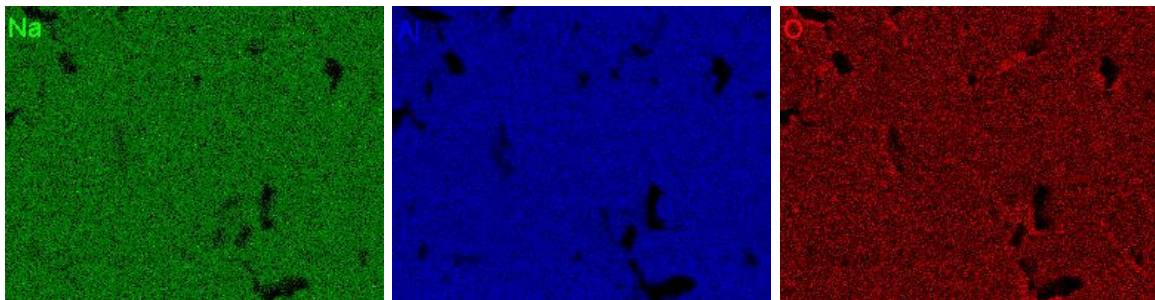
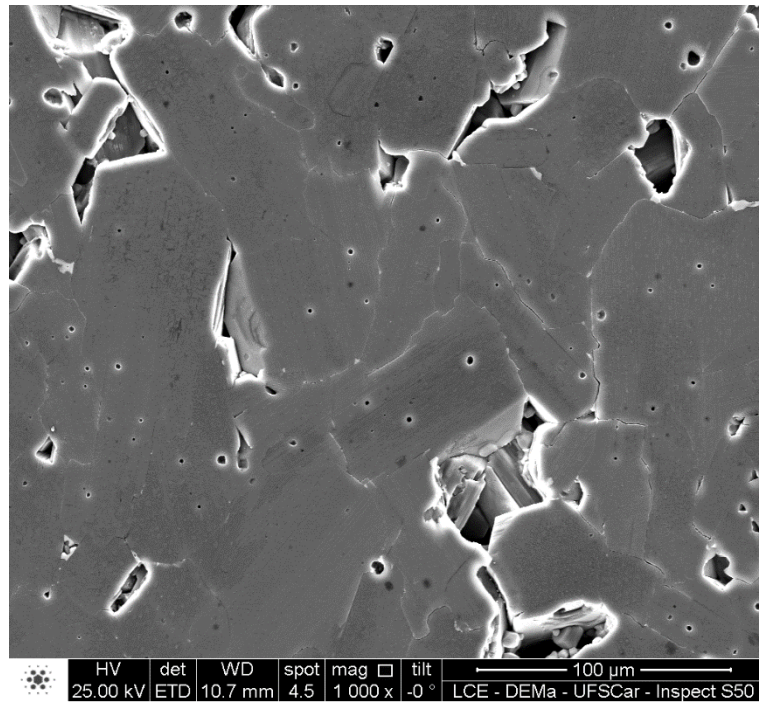


Figura 4.56: Mapeamento químico por EDS, da amostra da Mistura 3 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min, polida e atacada termicamente.

As superfícies das amostras da Mistura 3 e Mistura 4 estão melhor detalhadas na Figura 4.60 e na Figura 4.63, nesta ordem, exibindo uma microestrutura de formato arredondado, aleatória na amostra. A análise pontual qualitativa por EDS indica a presença de Na, Al e O.

É evidente a ausência dos pequenos grãos, existentes anteriormente nas amostras da Mistura 1 e Mistura 2. O aumento significativo das conversões para a fase β'' -alumina na Mistura 3 e Mistura 4 (Seção 4.3.3) está associado ao desaparecimento destes grãos.

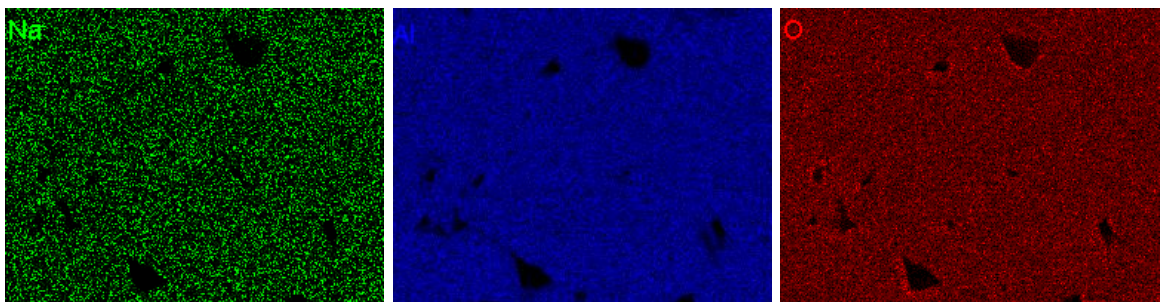
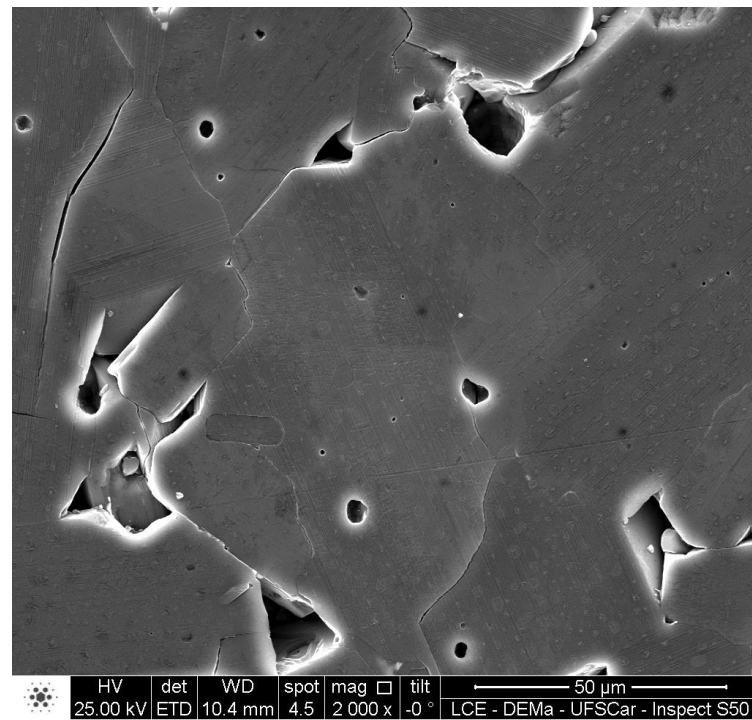


Figura 4.57: Mapeamento químico por EDS, da amostra da Mistura 4 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min, polida e atacada termicamente.

A Figura 4.62 exibe um buraco na superfície da amostra, aparentemente provocado pelo arrancamento do grão anteriormente ali localizado. Na imagem é possível visualizar um grão logo abaixo desta superfície.

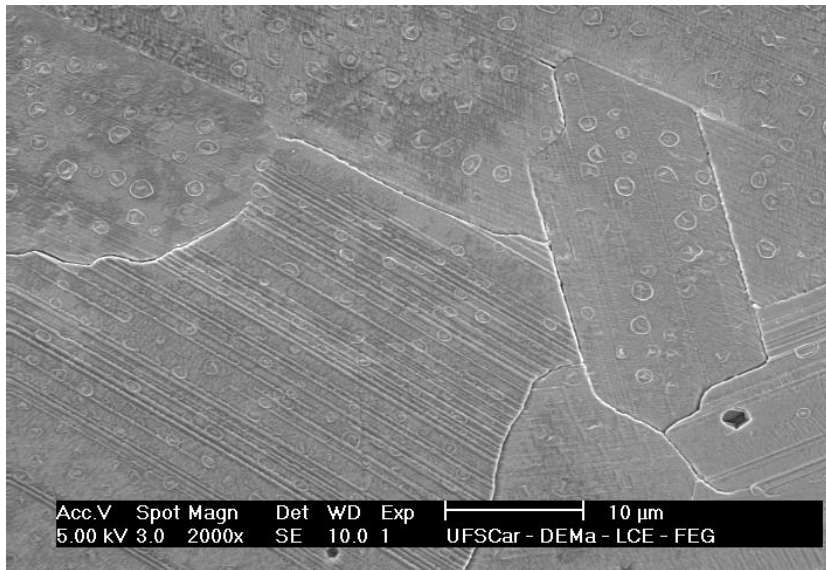


Figura 4.58: Imagem de MEV de superfície polida e termicamente atacada da Mistura 3 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min.

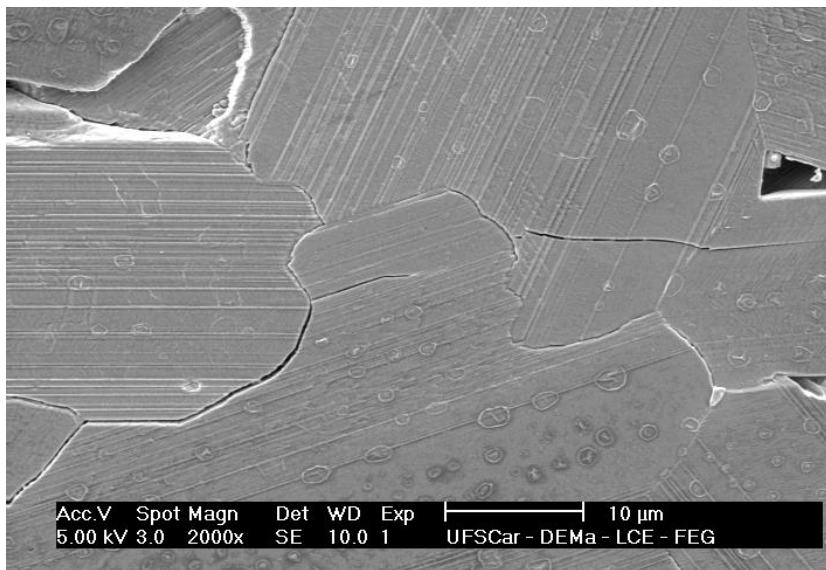


Figura 4.59: Imagem de MEV de superfície polida e termicamente atacada da Mistura 3 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min.

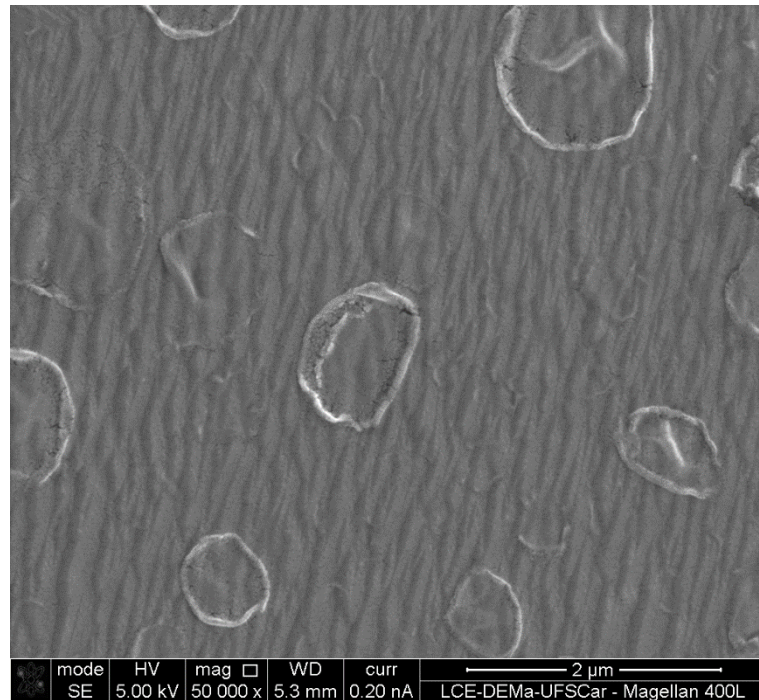


Figura 4.60: Imagem de MEV da textura na superfície da amostra da Mistura 3 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min.

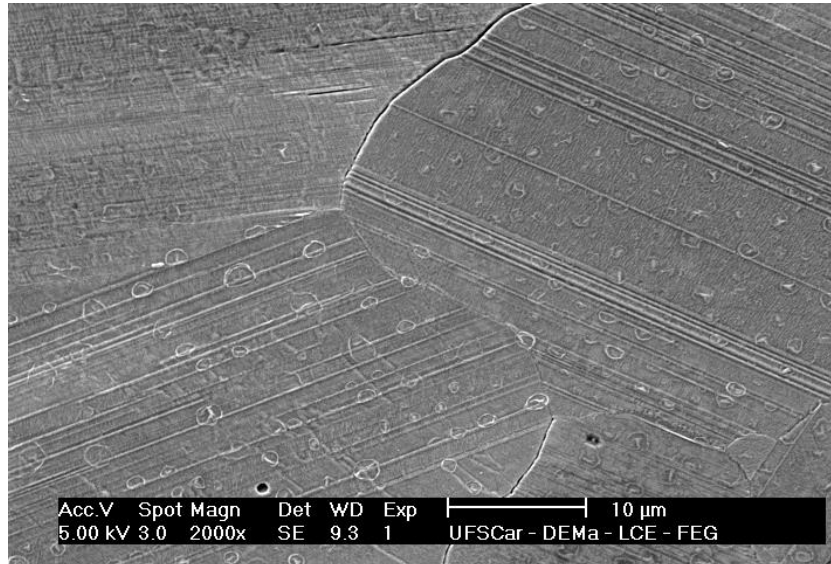


Figura 4.61: Imagem de MEV de superfície polida e termicamente atacada da Mistura 4 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min.

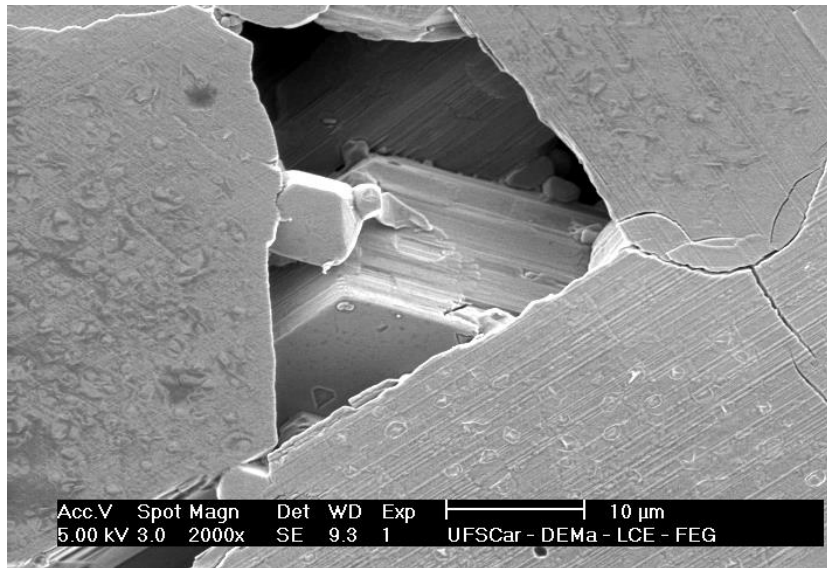


Figura 4.62: Imagem de MEV de superfície polida e termicamente atacada da Mistura 4 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min.

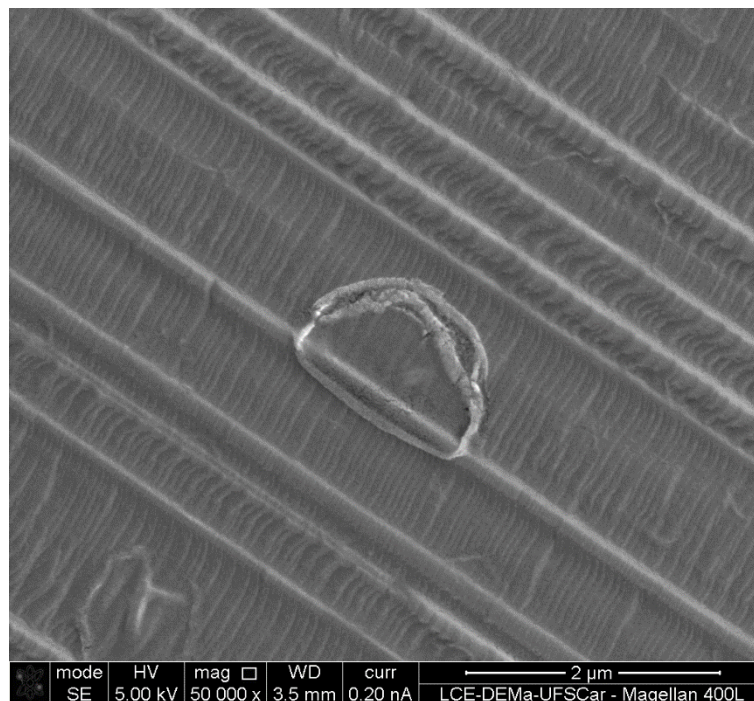


Figura 4.63: Imagem de MEV da textura na superfície da amostra da Mistura 4 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min.

A fim de melhor explorar a formação dos buracos na amostra, exibidos na Figura 4.55, Figura 4.56, Figura 4.57 e Figura 4.62, foram realizadas microscopias eletrônicas de varredura da superfície de fratura das amostras

das Misturas 3 e 4, Figura 4.64 e Figura 4.65. Nota-se a existência de buracos nas superfícies de fratura, com dimensões similares às encontradas nas imagens com superfície polida e termicamente atacada.

As regiões de formato arredondado observadas na Figura 4.60 e Figura 4.63 e os buracos observados nas imagens das Figura 4.55, Figura 4.56, Figura 4.57 e Figura 4.62 são aparentemente resultado da presença de aglomerados nos pós das Misturas 3 e 4, que não foram quebrados durante a prensagem. Na sinterização ocorre a densificação diferencial destes aglomerados, criando esta peculiar região dentro dos grãos que tiveram crescimento exagerado. Ao realizar as etapas de lixamento e polimento da superfície, alguns desses aglomerados são arrancados da superfície da amostra, conforme visto nas imagens de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura. O mesmo efeito pode ser visualizado nas amostras que sofreram fratura.

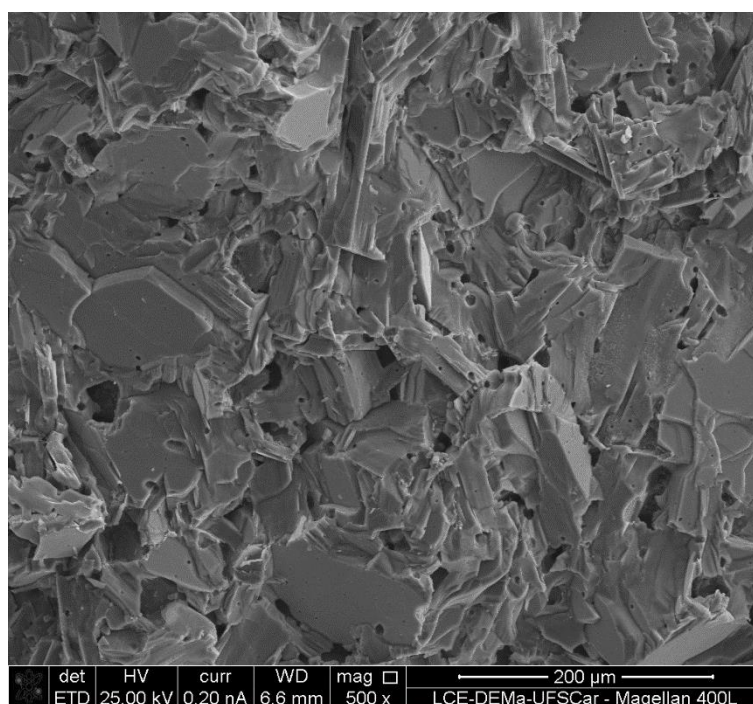


Figura 4.64: Imagem de MEV de superfície fraturada da Mistura 3 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min.

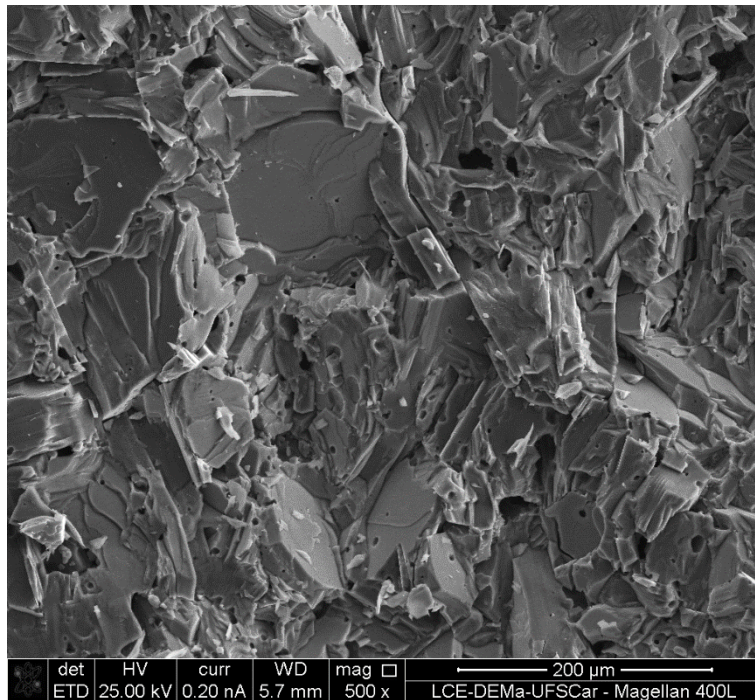


Figura 4.65: Imagem de MEV de superfície fraturada da Mistura 4 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min.

A menor densidade apresentada pelas amostras da Mistura 3 e Mistura 4 pode ser explicada pela baixa densificação das regiões provenientes dos aglomerados, como pode ser observado na Figura 4.60.

Quando comparadas as amostras das Misturas 3 e 4 às das Misturas 1 e 2, percebe-se uma redução significativa no tamanho dos grãos, o não aparecimento das regiões com grãos pequenos com reação retardatária de formação de β e β'' -alumina, e uma maior conversão da fase $\beta \rightarrow \beta''$ (Seção 4.3.3). Porém, ocorreu novamente a formação de trincas entre os contornos de grãos, mas com menor intensidade.

4.2.5 Mistura 5 e Mistura 6

A fim de obter uma microestrutura com ausência de trincas, as fontes de sódio e de alumínio foram alteradas, porém o resultado não foi alcançado com êxito. Como último recurso foi modificada a fonte de lítio de LiNO_3 para o LiAl_5O_8 .

A Tabela 4.4 apresenta a densidade dos corpos verdes e sinterizados para a Mistura 5 e Mistura 6, conforme os dados mostrados na Tabela 3.2 e na Tabela 3.3.

Tabela 4.4: Densidade do corpo verde e do corpo sinterizado das amostras da Mistura 5 e Mistura 6 sinterizadas a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min.

Amostra	Densidade do corpo verde (g.cm⁻³)	Densidade do corpo sinterizado (g.cm⁻³)
Mistura 5	1,939±0,007	3,08±0,03
Mistura 6	1,92±0,01	3,016±0,005

A densidade do corpo sinterizado preparado com LiAl₅O₈ como fonte de lítio, foi inferior às das amostras anteriores das Misturas 1, 2, 3 e 4, na mesma condição de sinterização. Para verificar a queda da densificação das amostras das Misturas 5 e 6, uma análise da microestrutura foi realizada por microscopias óptica e eletrônica de varredura, em superfícies polidas e atacadas termicamente.

A Figura 4.66 compara as microestruturas das amostras sinterizadas a 1600 °C durante 20 min, e posteriormente a 1475 °C durante 120 min, para a Mistura 5 e Mistura 6.

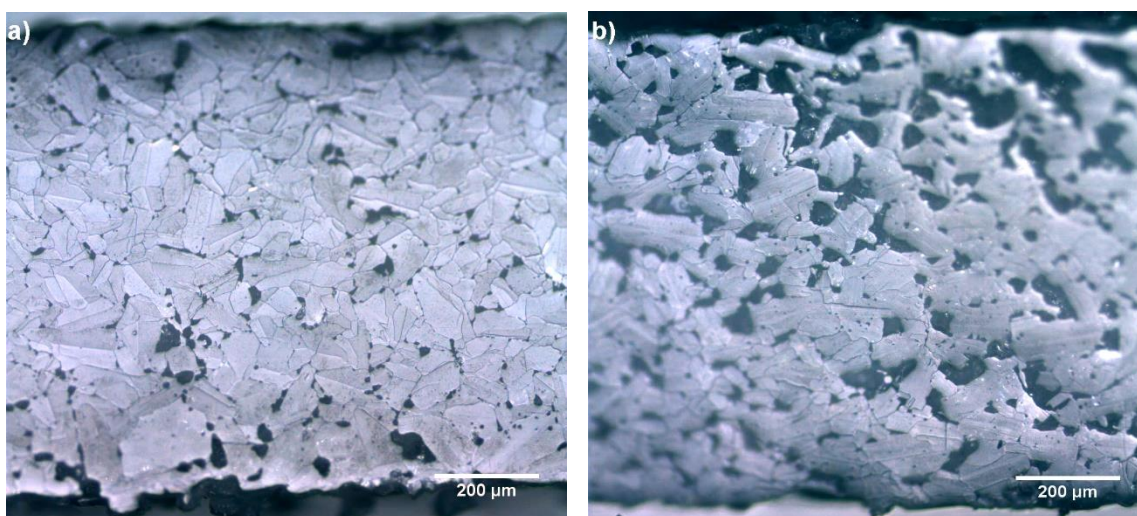


Figura 4.66: Imagens de microscopia óptica de superfície polida e termicamente atacada, amostras sinterizadas a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min de composição (a) Mistura 5; (b) Mistura 6.

A Figura 4.66a exibe grãos no formato de placas em uma ampla faixa de tamanhos, com tamanho médio de 90 μm e tamanho máximo de 180 μm . Grãos na forma de placas também são encontrados na Figura 4.66b, com tamanho médio de 85 μm , e tamanho máximo de 210 μm . Os buracos na superfície estão presentes em ambas amostras, porém em maior proporção na amostra da Mistura 6. As amostras da Mistura 5 e Mistura 6 podem ser melhor visualizadas na Figura 4.67 e na Figura 4.68, nesta ordem.

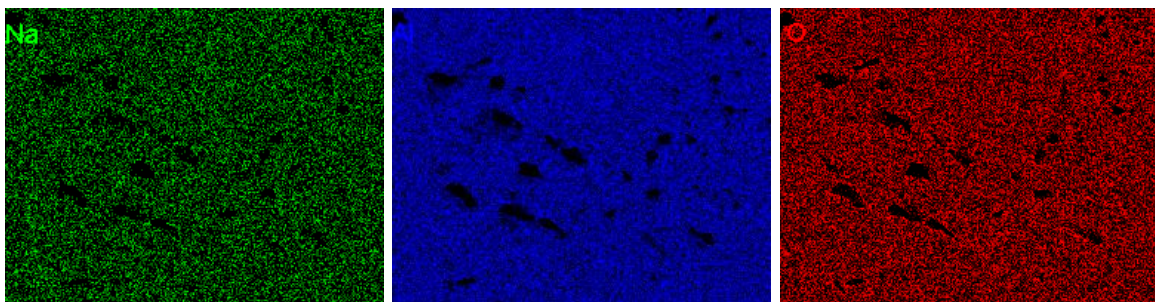
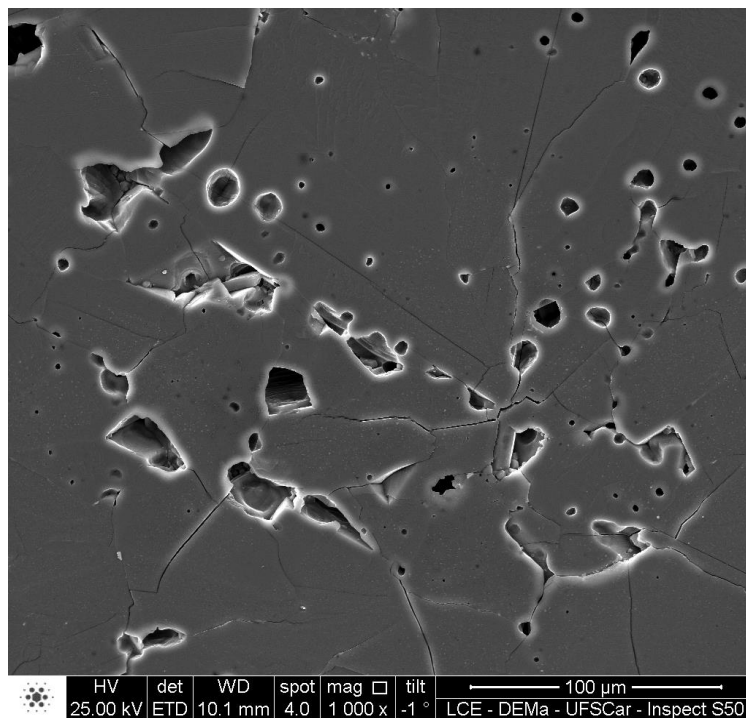


Figura 4.67: Mapeamento químico por EDS, da amostra da Mistura 5 sinterizada a 1600 $^{\circ}\text{C}$ – 20 min / 1475 $^{\circ}\text{C}$ – 120 min, polida e atacada termicamente.

Há a presença de poros intragranulares e de numerosos buracos na superfície. Não existem regiões com pequenos grãos nas amostras, onde as

reações de formação de β e β'' -alumina são retardatárias. As trincas ocorrem preferencialmente através dos contornos de grão, mas, trincas intragranulares estão igualmente presentes nas amostras, conforme visualizado na Figura 4.69, Figura 4.70, Figura 4.71 e Figura 4.72.

Atenta-se para o fato de que as trincas ocorrem principalmente nas regiões próximas aos buracos, assim acredita-se que grande parte delas foram introduzidas durante o processo de lixamento e polimento. A fim de melhor explorar a formação dos buracos e trincas nas amostras, foram realizadas microscopias eletrônicas de varredura da superfície de fratura das amostras das Misturas 5 e 6, Figura 4.73 e Figura 4.74.

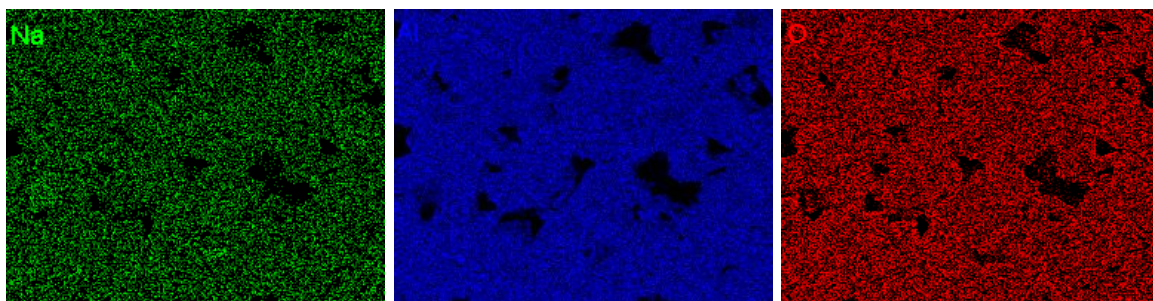
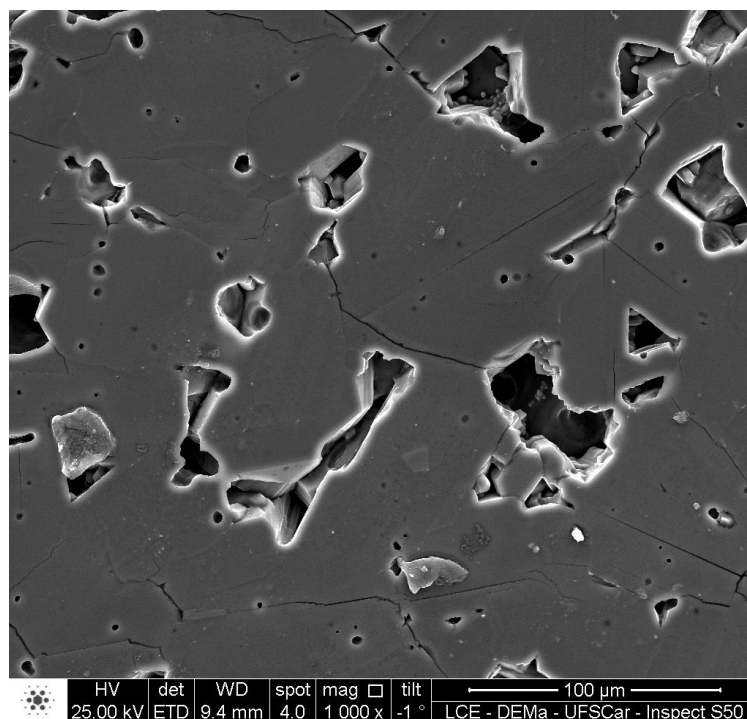


Figura 4.68: Mapeamento químico por EDS, da amostra da Mistura 6 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min, polida e atacada termicamente.

Os elementos mapeados (Na, Al e O) estão distribuídos homogeneamente na superfície.

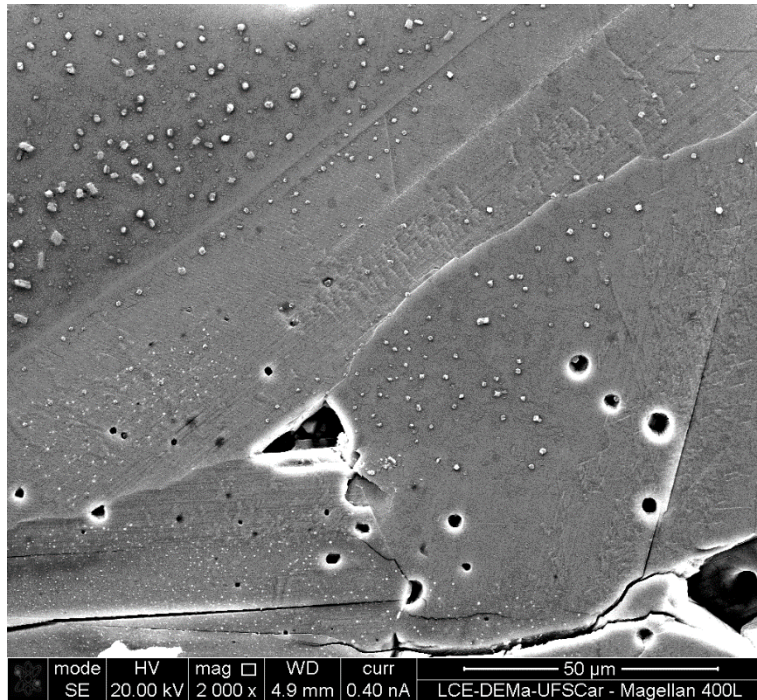


Figura 4.69: Imagem de MEV de superfície polida e termicamente atacada da Mistura 5 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min.

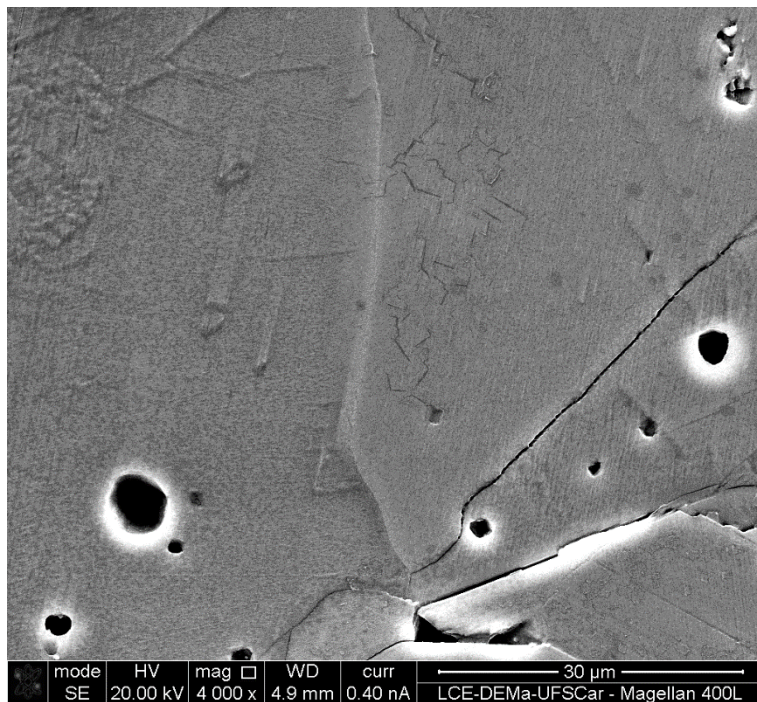


Figura 4.70: Imagem de MEV de superfície polida e termicamente atacada da Mistura 5 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min.

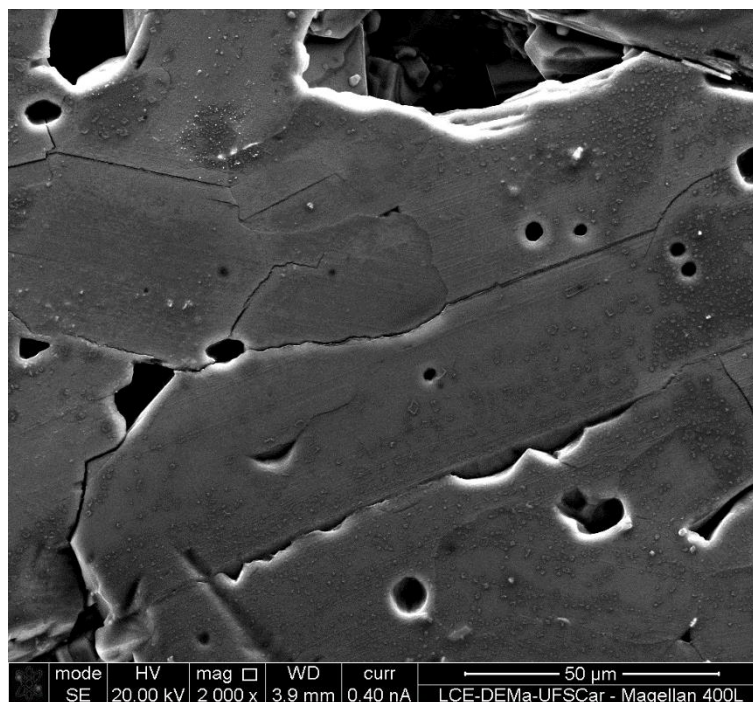


Figura 4.71: Imagem de MEV de superfície polida e termicamente atacada da Mistura 6 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min.

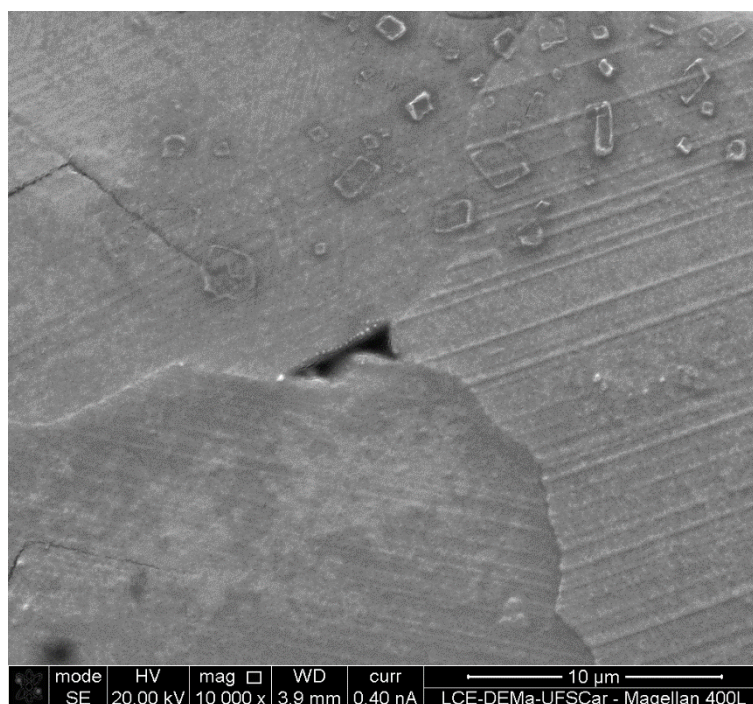


Figura 4.72: Imagem de MEV da textura na superfície da amostra da Mistura 6 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min.

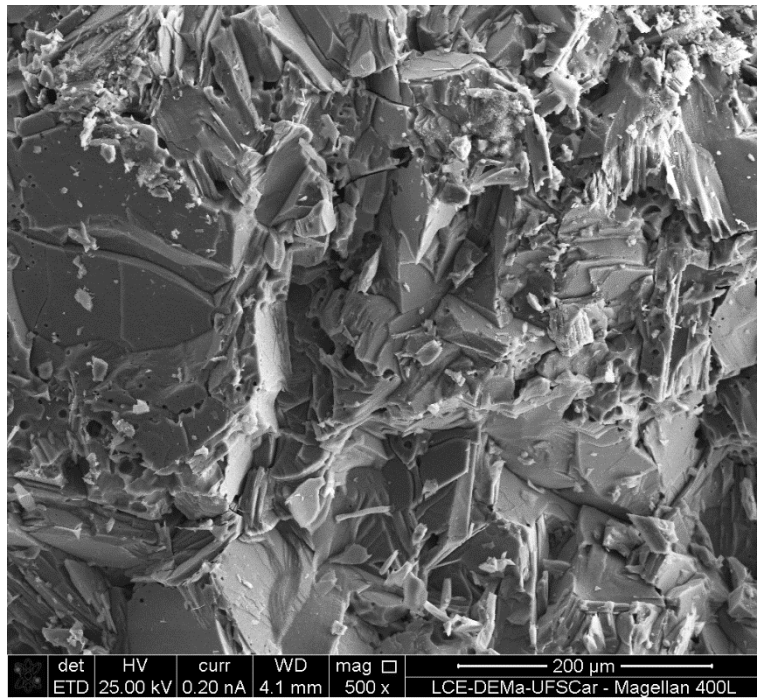


Figura 4.73: Imagem de MEV de superfície fraturada da Mistura 5 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min.

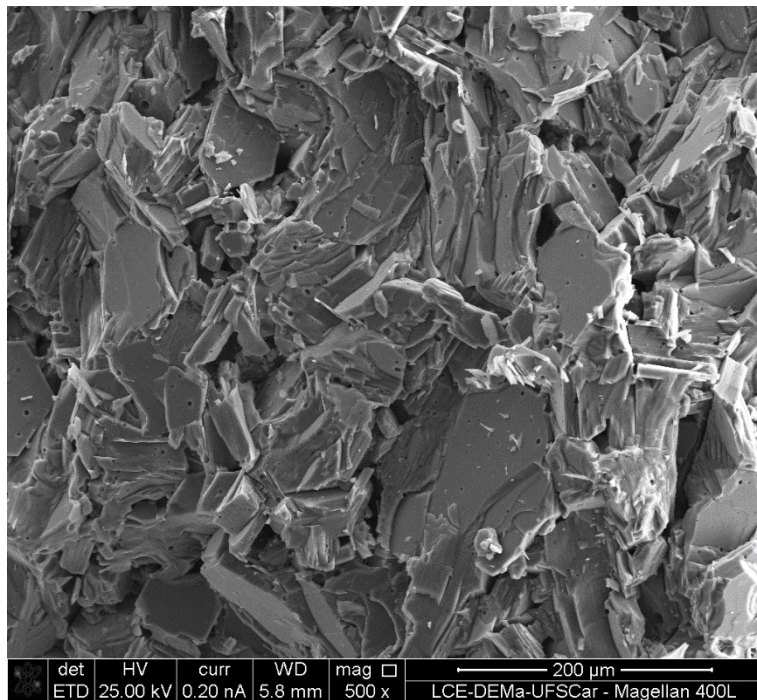


Figura 4.74: Imagem de MEV de superfície fraturada da Mistura 6 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min.

Uma análise pontual qualitativa por EDS na microestrutura superficial com formato de paralelogramo, apresentada no canto superior direito da Figura 4.72, indica a presença de Na, Al e O.

A Figura 4.73 e a Figura 4.74, superfície de fratura da Mistura 5 e Mistura 6, respectivamente, mostram buracos com dimensões próximas às encontradas nas imagens com superfície polida e termicamente atacada.

A microestrutura superficial em formato de paralelogramo (Figura 4.72) e os buracos na superfície (Figura 4.67, Figura 4.68, Figura 4.69 e Figura 4.71) são regiões de pós aglomerados durante o processamento das Misturas 5 e 6, e, durante as etapas de lixamento e polimento da superfície, alguns desses aglomerados são arrancados da superfície da amostra. O mesmo ocorre com as amostras que sofreram fratura.

A densidade reduzida das amostras da Mistura 5 e Mistura 6 se deve aos buracos e à alta densidade de trincas. Na amostra da Mistura 6 as dimensões dos buracos é maior, explicando sua menor densidade. Houve uma redução significativa no tamanho dos grãos das amostras, o não aparecimento das regiões de grãos pequenos com reação retardatória de formação de β e β'' -alumina, e maior conversão da fase $\beta \rightarrow \beta''$ (Seção 4.3.4). Porém, ocorreu novamente a formação de trincas inter e intragranulares.

4.3 Caracterização Estrutural

As amostras estudadas neste trabalho foram analisadas por difratometria de raios X, empregando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) e 2θ variando de 31 a 50° , com velocidade de varredura de $0,033^\circ \cdot \text{s}^{-1}$, à temperatura ambiente.

4.3.1 Mistura 1

Fazendo uma análise da Figura 4.75 é possível observar a presença das fases α , β e β'' -alumina. Percebe-se em (a) que a amostra não está completamente cristalizada, apresentando picos largos e não intensos, resultantes da difração de raios X na superfície de uma amostra recém retirada do forno e sem tratamento. Sua menor porcentagem de fase β'' dentre os três difratogramas, é consequência da perda de sódio da superfície da amostra para a atmosfera, em temperaturas elevadas.

O lixamento da amostra, mostrado em (b), revela o interior dos grãos, onde há grande quantidade de fase β'' , reproduzindo picos mais finos e intensos. Contudo, a relação entre as intensidades dos picos de cada fase não obedece às fichas ICSD, indicando uma orientação preferencial dos grãos, com destaque para o pico de difração em $2\theta = 40,29^\circ$.

Para confirmar a orientação de grãos, as pastilhas foram moídas em almofariz, e em seguida foi realizada a difração de raios X dos pós, cujos difratogramas estão apresentados em (c). Comparando (b) com (c), observa-se uma significativa diferença entre os difratogramas; houve a exclusão de alguns picos de fases α , β e β'' , mas novos picos com β'' -alumina foram revelados, e a diminuição da desigualdade entre as intensidades dos picos, confirmando a intensa orientação de grãos nas amostras sinterizadas, também observada na análise das microestruturas por MEV.

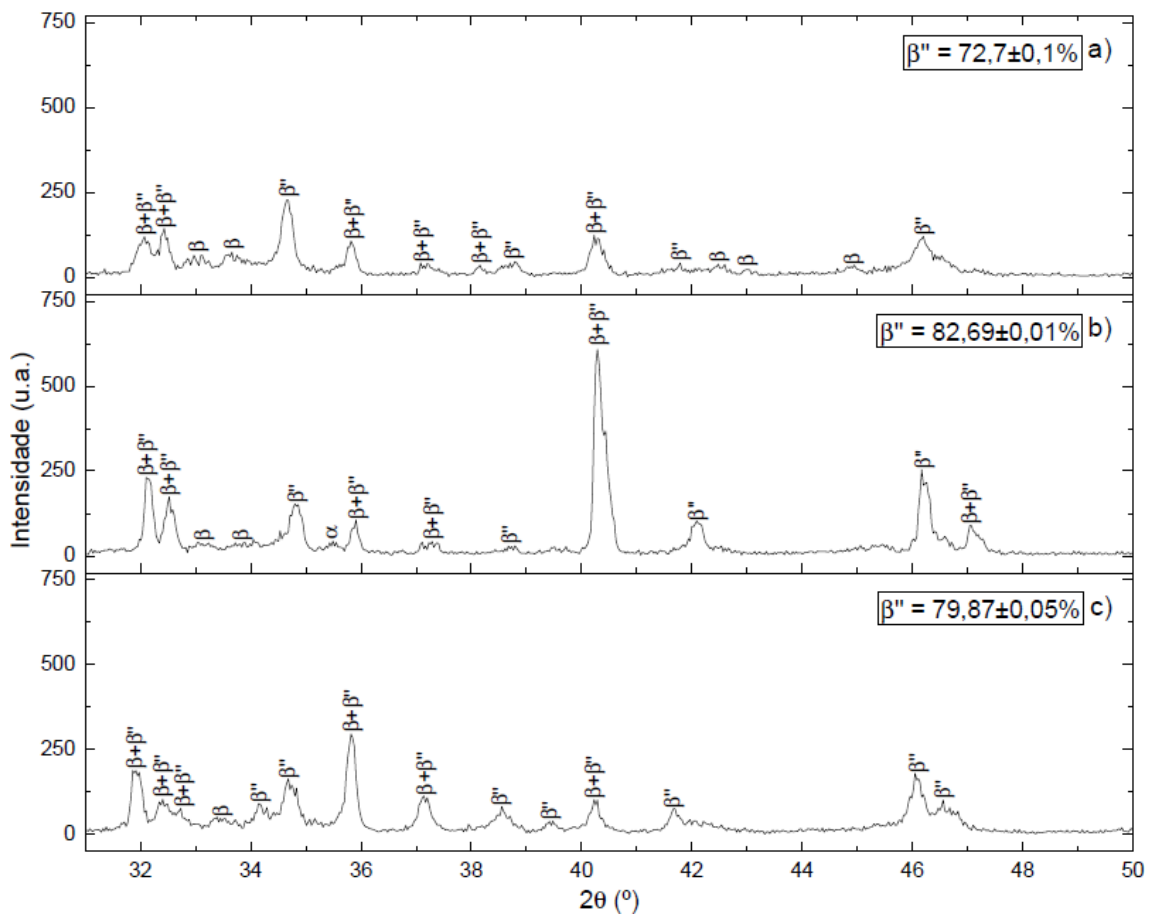


Figura 4.75: Difratogramas de raios X da Mistura 1 sinterizada a $1600^\circ\text{C} - 5\text{ min}$ / $1475^\circ\text{C} - 120\text{ min}$ para amostra (a) sem lixamento; (b) com lixamento; (c) moída.

Todas as observações anteriores sobre a perda de sódio na superfície da amostra recém retirada do forno, revelação e orientação dos grãos na amostra lixada, e igualdade nas intensidades dos picos da amostra moída, podem ser também visualizadas nos difratogramas de raios X das amostras seguintes da Mistura 1.

Os difratogramas da Figura 4.76 apresentam as fases β e β'' -alumina. Não há α -alumina na amostra. A porcentagem de β'' diminuiu em relação à amostra sinterizada a 1600 °C – 5 min / 1475 °C – 120 min, resultado que era esperado, visto que quanto maior o tempo em altas temperaturas, maiores as chances de perda de sódio da amostra para a atmosfera.

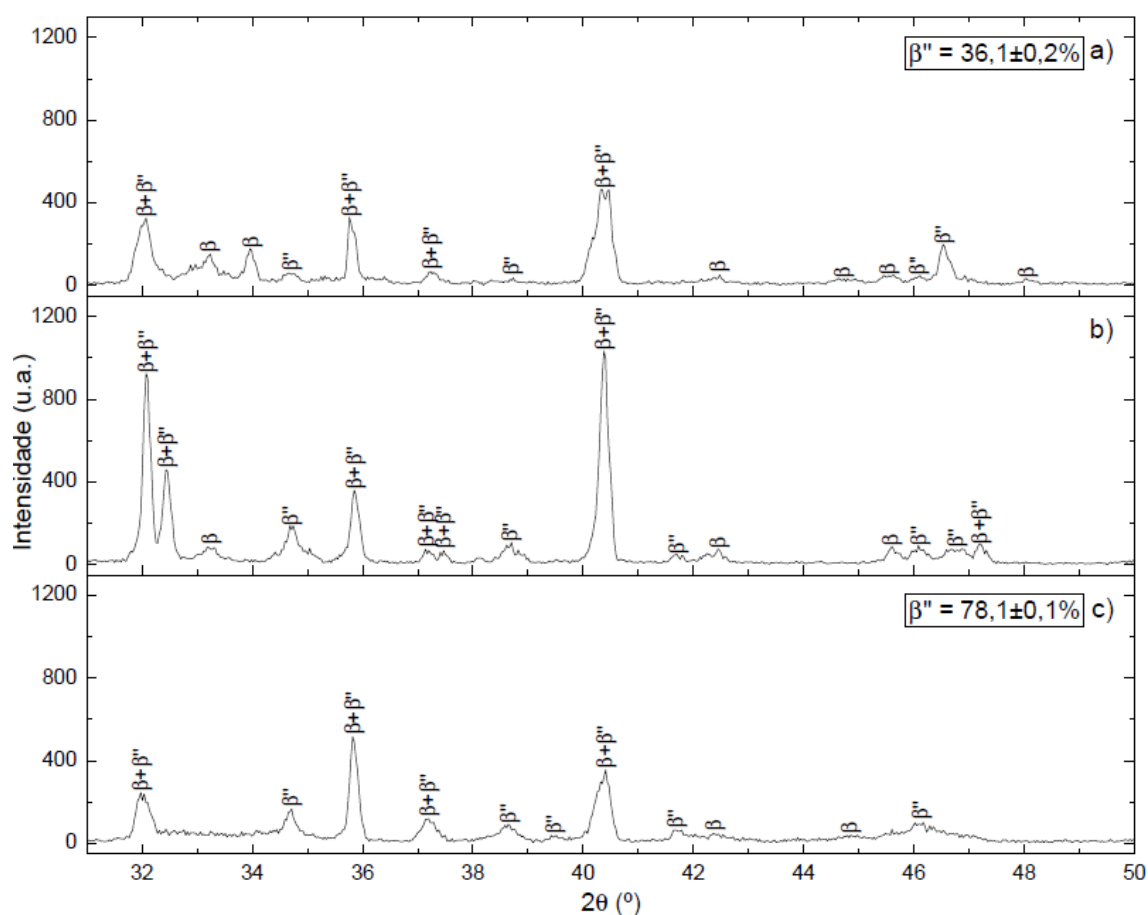


Figura 4.76: Difratogramas de raios X da Mistura 1 sinterizada a 1600 °C – 10 min / 1475 °C – 120 min para amostra (a) sem lixamento; (b) com lixamento; (c) moída.

Em (b) não há a presença dos picos puros de β -alumina dos planos (1 0 7) e (2 0 6), desta forma não é possível calcular a porcentagem da fase β''

das amostras pelas equações do fator $f(\beta)$. A ausência destes picos foi observada por Lu *et al.* [8], ao utilizar a boehmita como precursor, obtendo fase β'' pura em sinterizações de 1200 a 1600 °C durante 30 min. Porém, não é possível afirmar que no difratograma da Figura 4.76b temos fase β'' pura, pois há outros picos da fase β na amostra, o que não foi observado por Lu *et al.* [8]. Em (c) a ausência do pico puro da fase β em (1 0 7) não influencia o cálculo da fase β'' , sendo utilizada apenas uma das equações do fator $f(\beta)$, Equação 3.3.

Observa-se novamente na Figura 4.77, (b) e (c), a ausência dos picos puros da β -alumina. Em (b) o cálculo da porcentagem de fase β'' foi realizado através da Equação 3.1 e da Equação 3.2, pois há a presença do pico puro da fase β do plano (2 0 5).

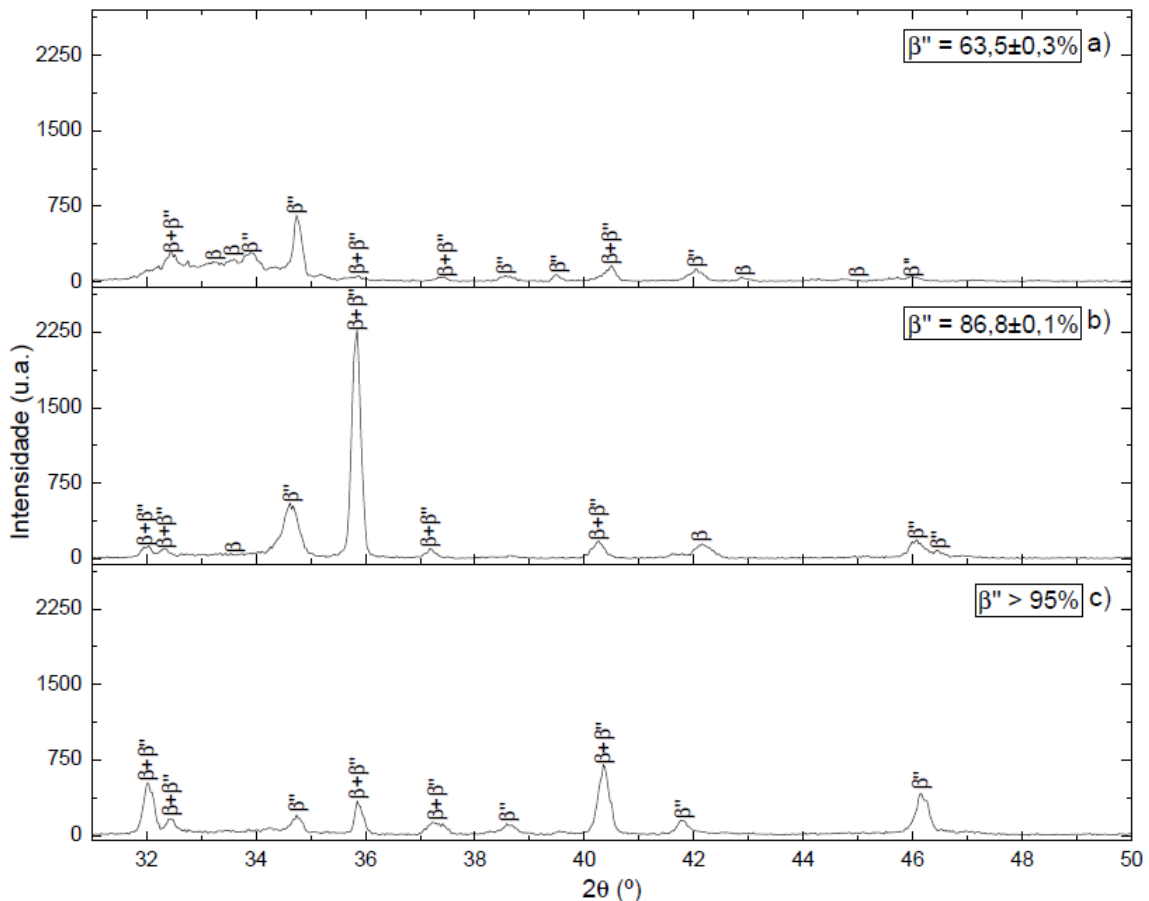


Figura 4.77: Difratogramas de raios X da Mistura 1 sinterizada a 1600 °C – 10 min / 1475 °C – 600 min para amostra (a) sem lixamento; (b) com lixamento; (c) moída.

Em (c), nota-se a ausência de ambos picos puros de β -alumina utilizados nas equações do fator $f(\beta)$, nos planos (1 0 7) e (2 0 6). Nos estudos de Lu *et al.* [8], os difratogramas obtidos para os corpos sinterizados de β'' -alumina a 1600 °C e com conversões acima de 99%, são idênticos aos apresentados em (c), em relação aos picos encontrados. Assim, considerou-se que a conversão de fase β'' na Figura 4.77c é superior a 95%, admitindo erros do difratômetro de raios X.

A Figura 4.78 não apresenta peculiaridades além das citadas previamente. Há a presença das fases α , β e β'' -alumina, além de uma fase não identificada. Em (b) há a orientação da amostra, que é removida em (c) após a moagem das pastilhas.

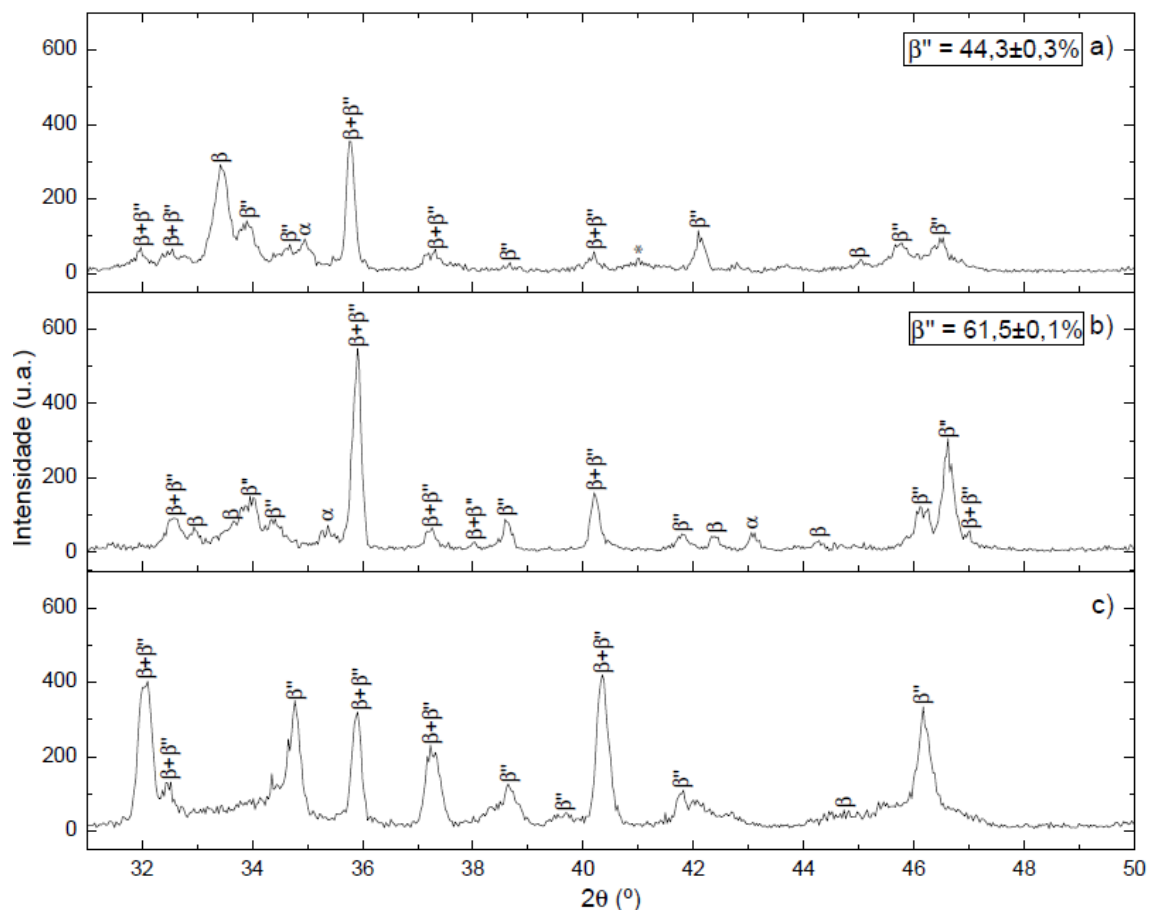


Figura 4.78: Difratogramas de raios X da Mistura 1 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min para amostra (a) sem lixamento; (b) com lixamento; (c) moída.

Não é possível calcular a porcentagem de fase β'' em (c), pois no difratograma há a presença de bandas, formadas pelo somatório das contribuições dos picos de β e β'' -alumina próximos aos ângulos de difração.

Na Figura 4.79, além da orientação preferencial dos planos dos picos em $2\theta = 35,92^\circ$ e $46,29^\circ$, temos que em (c) houve a degradação térmica da amostra. A porcentagem de fase β'' em (c) é de $61,92 \pm 0,07\%$, a mais baixa dentre todas as amostras moídas da Mistura 1, sugerindo que a sinterização a $1600^\circ\text{C} / 20 \text{ min}$, seguida de um longo tempo de sinterização no segundo patamar, não contribui para a conversão da fase $\beta \rightarrow \beta''$, afetando negativamente a amostra.

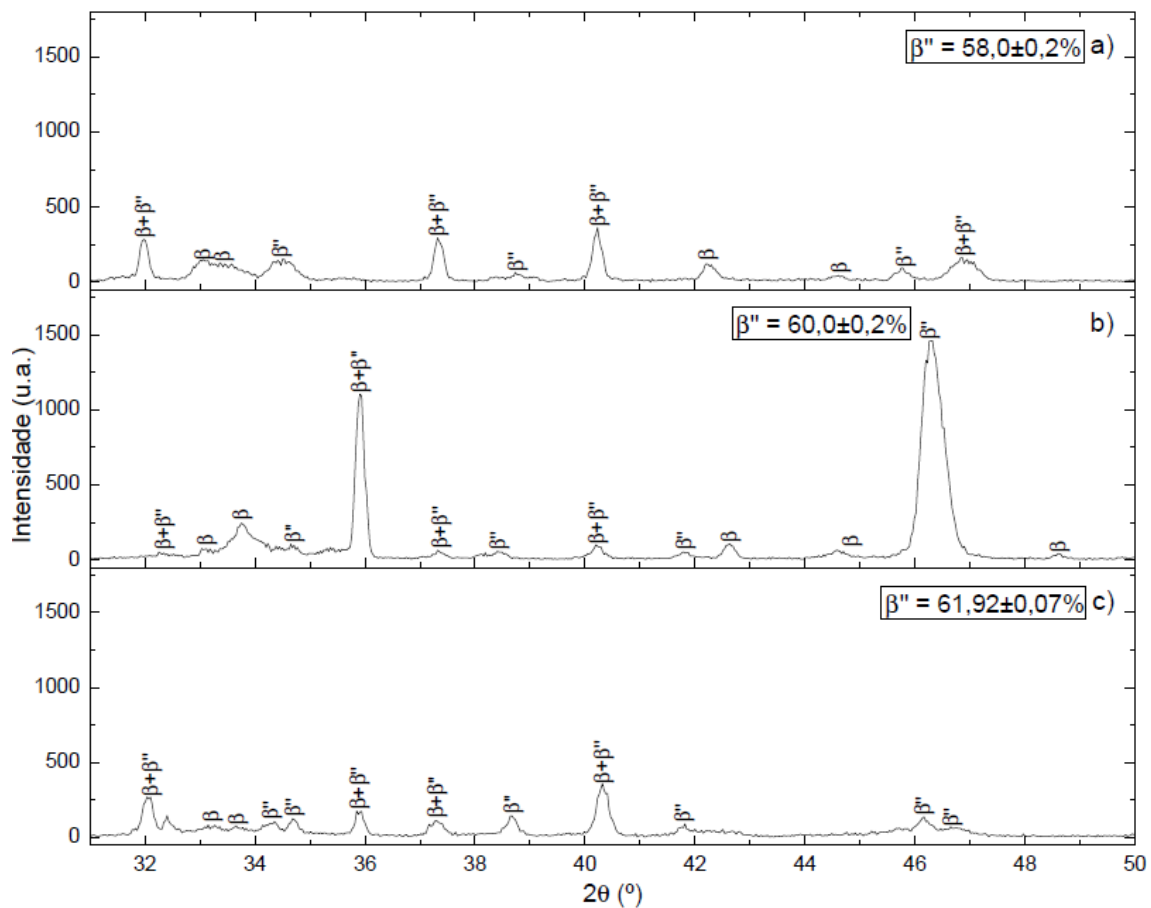


Figura 4.79: Difratogramas de raios X da Mistura 1 sinterizada a $1600^\circ\text{C} - 20 \text{ min} / 1475^\circ\text{C} - 600 \text{ min}$ para amostra (a) sem lixamento; (b) com lixamento; (c) moída.

Para melhor visualização, os dados de conversão para fase β'' -alumina das amostras sinterizadas e moídas dos difratogramas anteriores estão representados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Porcentagem de conversão para fase β'' -alumina dos corpos sinterizados e moídos das amostras da Mistura 1, em diferentes condições de sinterização.

Condição de sinterização	Fase β''-alumina (%)
1600 - 5 / 1475 - 120	79,87±0,05
1600 - 10 / 1475 - 120	78,1±0,1
1600 - 20 / 1475 - 120	-
1600 - 10 / 1475 - 600	> 95
1600 - 20 / 1475 - 600	61,92±0,07

Analisando os resultados das amostras da Mistura 1, sinterizadas a 1600 °C durante 5, 10 ou 20 min, posteriormente a 1475 °C durante 120 ou 600 min, é possível visualizar um padrão entre as condições de sinterização com a porcentagem de fase β'' calculada. Menores tempos de sinterização no primeiro patamar (T = 1600 °C) apresentaram maiores conversões de fase β'' .

Nas amostras sinterizadas durante 120 min a 1475 °C, como visto anteriormente na Seção 4.2.2, há a formação de dois tipos distintos de grãos, grãos grandes de β'' -alumina na forma de placas e grãos pequenos de β -alumina de formato arredondado. A formação de diferentes morfologias de grãos, possivelmente causada pela floculação seletiva da mistura, é responsável pela baixa conversão de fase β'' nestas amostras.

Quando as amostras permanecem durante 600 min a 1475 °C, tempo suficiente para ocorrer a reação de formação de β'' -alumina, há maior conversão para esta fase, como o caso da amostra sinterizada a 1600 °C – 10 min / 1475 °C – 600 min, com conversão acima de 95%. A densidade de trincas da amostra sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 600 min é elevada, ocorrendo uma queda brusca na porcentagem de fase β'' .

4.3.2 Mistura 2

As figuras seguintes apresentam os difratogramas de raios X para as amostras da Mistura 2, nas condições de sinterização 1600 °C – 5, 10 ou 20 min / 1475 °C – 120 ou 600 min. Assim como as amostras da Mistura 1, estas amostras possuem particularidades. Novamente, as amostras em (a) não estão completamente cristalizadas e possuem porcentagem de β'' -alumina baixa, devido à perda de sódio da superfície durante a sinterização. Em (b), após o lixamento da amostra, os picos aparecem cristalizados, pois o interior dos grãos está revelado, mas suas intensidades não obedecem às fichas ICSD, indicando uma orientação preferencial dos grãos. Em (c), as amostras moídas apresentam difratogramas com novos picos de β'' -alumina e com intensidades de picos semelhantes.

Na Figura 4.80b temos novamente a ausência dos picos dos planos (1 0 7) e (2 0 6) da β -alumina. Além de Lu *et al.* [8] outros autores relataram a ausência dos mesmos. Hu *et al.* [77] mostrou a ausência dos picos ao utilizar pós comercializáveis de β'' -alumina, com composição nominal 9,0% Na₂O . 0,72% Li₂O (% em peso). Os corpos sinterizados com este pó apresentaram 99% de fase β'' e densidade aparente superior a 99%. Lee *et al.* [78] produziram pós de Na- β/β'' -alumina, calcinados a 1300 °C durante 24 e 48h, com fase β'' superior a 99%. Como há a presença de um pico de fase β no difratograma (b), não é possível garantir apenas a presença de β'' -alumina na amostra, visto que nenhum dos difratogramas de raios X dos autores citados acima apresentavam picos de β -alumina.

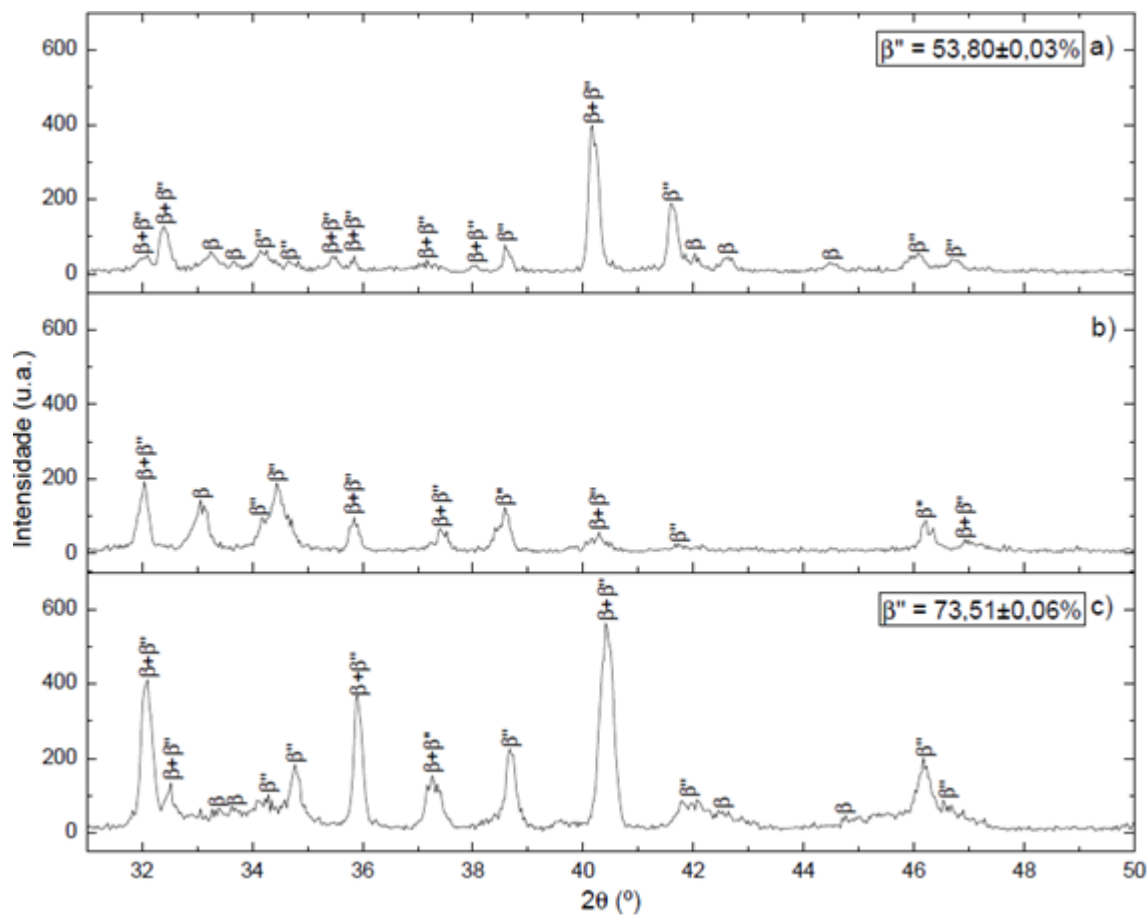


Figura 4.80: Difratogramas de raios X da Mistura 2 sinterizada a 1600 °C – 5 min / 1475 °C – 120 min para amostra (a) sem lixamento; (b) com lixamento; (c) moída.

Na Figura 4.81 há a presença das fases β , β'' e outra fase não identificada. A intensidade dos picos da amostra sem tratamento é baixa, sendo atenuada com o lixamento da amostra, mostrando uma orientação em $2\theta = 40,28^\circ$. Em (b) não foi possível calcular a porcentagem de fase β'' , pois apenas o pico de β'' em (2 0 10) está presente. Em (c) o cálculo foi realizado com a Equação 3.1 e a Equação 3.2.

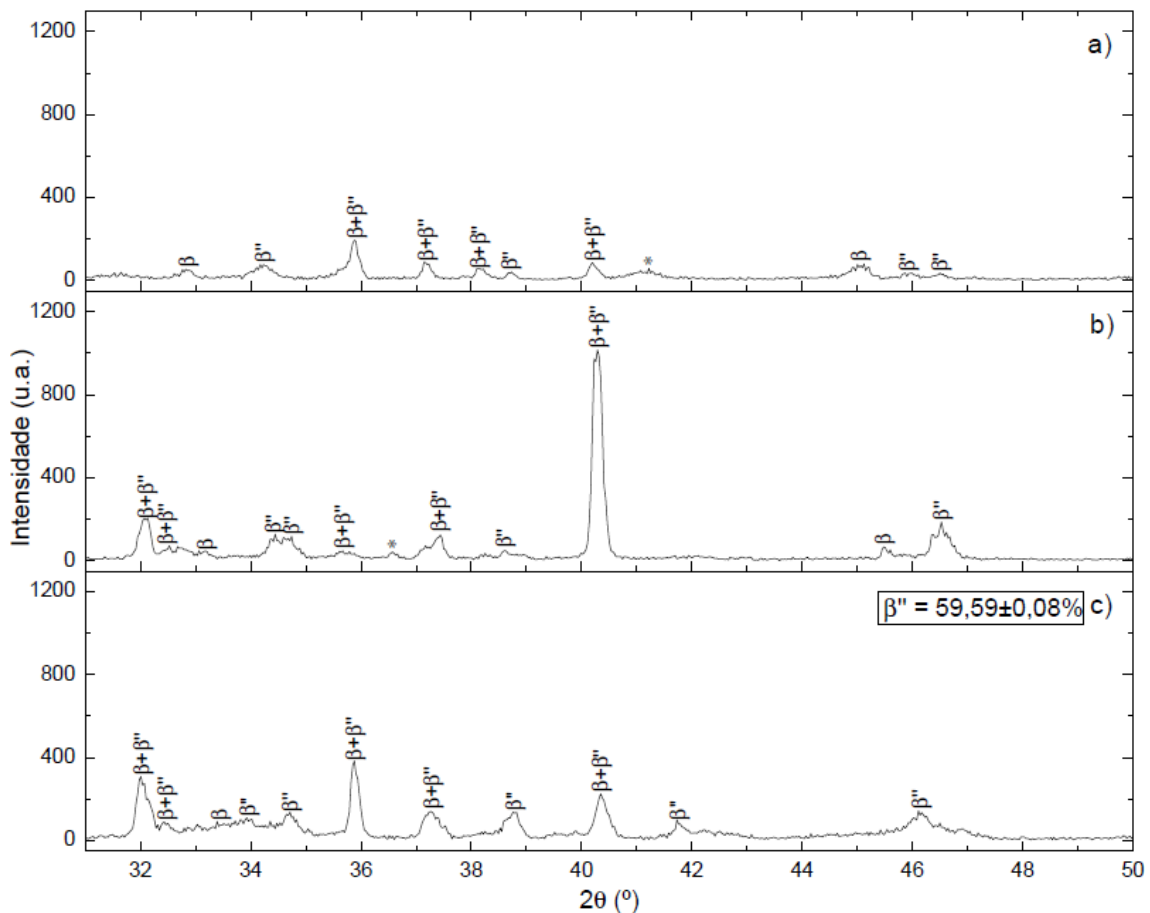


Figura 4.81: Difratoformas de raios X da Mistura 2 sinterizada a 1600 °C – 10 min / 1475 °C – 120 min para amostra (a) sem lixamento; (b) com lixamento; (c) moída.

A Figura 4.82 apresenta picos de α , β e β'' -alumina, além de uma fase não identificada. Todos os difratogramas de raios X foram passíveis de cálculo da conversão para fase β'' , com valores de $51,9 \pm 0,3\%$, $56,18 \pm 0,07\%$ e $65,79 \pm 0,06\%$, para a amostra sem lixamento, com lixamento e moída, nesta ordem.

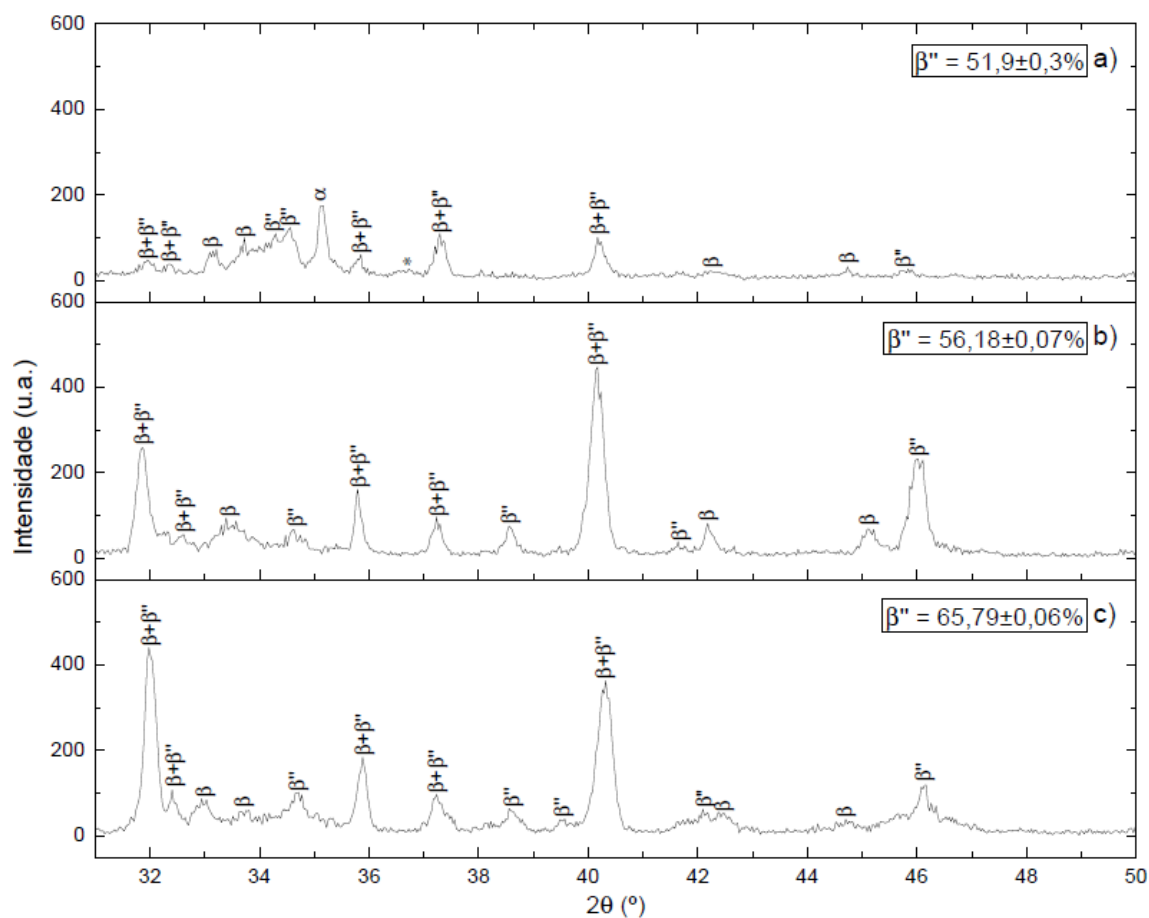


Figura 4.82: Difratogramas de raios X da Mistura 2 sinterizada a 1600 °C – 10 min / 1475 °C – 600 min para amostra (a) sem lixamento; (b) com lixamento; (c) moída.

A Figura 4.83 (a) e (b), e a Figura 4.84a não apresentam o pico puro de β'' -alumina do plano (2 0 10). Não há relatos na literatura sobre a ausência do mesmo. A falta deste pico nas amostras sem lixamento pode estar relacionada à intensa perda de sódio da superfície da amostra para a atmosfera, durante a etapa de sinterização. Analisando o mapeamento químico da amostra da Mistura 2, sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min (Seção 4.2.3), nas regiões que apresentam alta densidade de trincas há a diminuição da concentração do elemento sódio, podendo ser um dos motivos da ausência do pico da fase β'' .

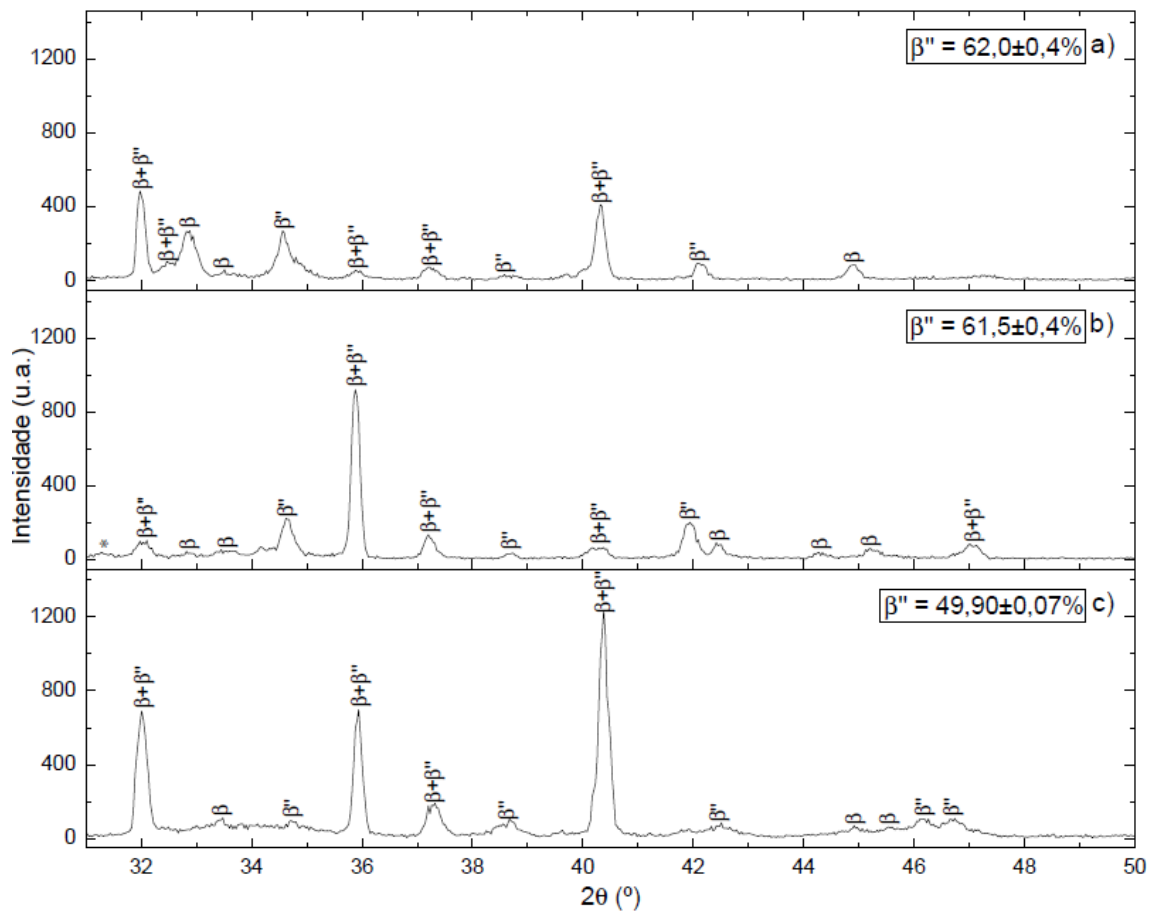


Figura 4.83: Difratomogramas de raios X da Mistura 2 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min para amostra (a) sem lixamento; (b) com lixamento; (c) moída.

Na Figura 4.84b não é possível calcular a conversão de fase β'' , pois no difratograma há a presença de uma banda na região dos picos puros da β e β'' -alumina dos planos (1 0 7) e (0 0 13), respectivamente, sendo esta banda o somatório das contribuições dos picos das fases β e β'' próximos aos ângulos de difração.

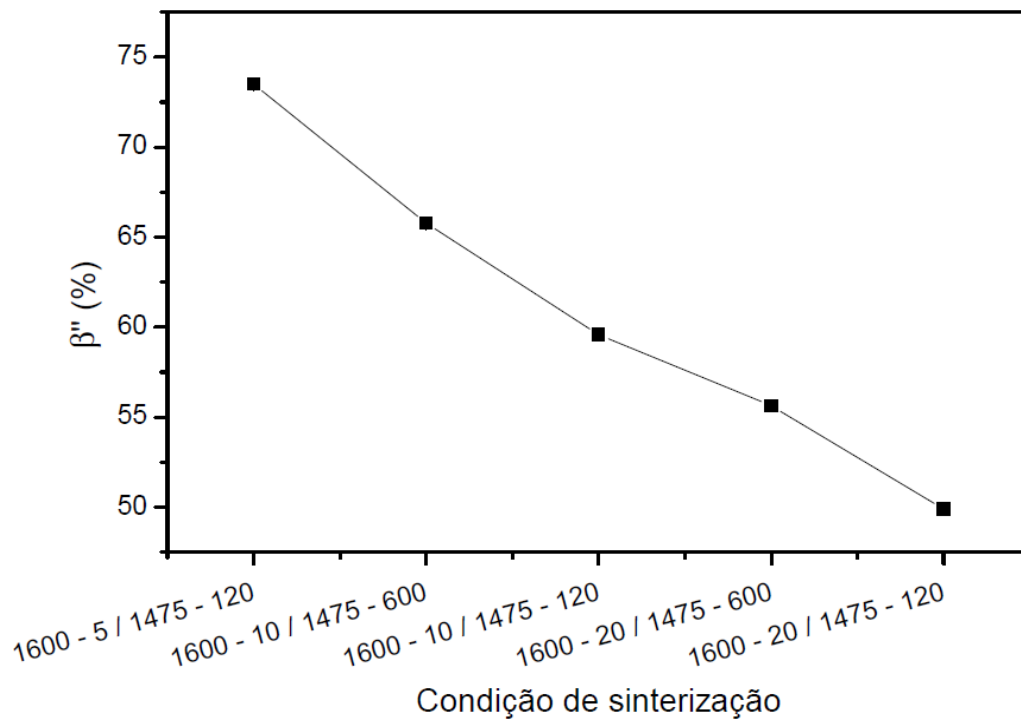


Figura 4.85: Valores de porcentagem de fase β'' -alumina dos corpos sinterizados moídos da Mistura 2 em função da condição de sinterização.

4.3.3 Mistura 3 e Mistura 4

A caracterização por difração de raios X foi efetuada nos corpos sinterizados da Mistura 3, Figura 4.86, e da Mistura 4, Figura 4.87.

Fazendo uma análise da Figura 4.86, observa-se a presença das fase β e β'' -alumina. Todas as amostras estão completamente cristalizadas, apresentando picos finos e intensos. A porcentagem de fase β'' pôde ser calculada em todas as situações, com um máximo de $85,34 \pm 0,04\%$ para a amostra moída. A orientação em (b) visualizada anteriormente nas amostras com $\text{AlO}(\text{OH})$ como fonte de alumínio, não ocorre para estas amostras de Al_2O_3 , apresentando picos semelhantes após a moagem.

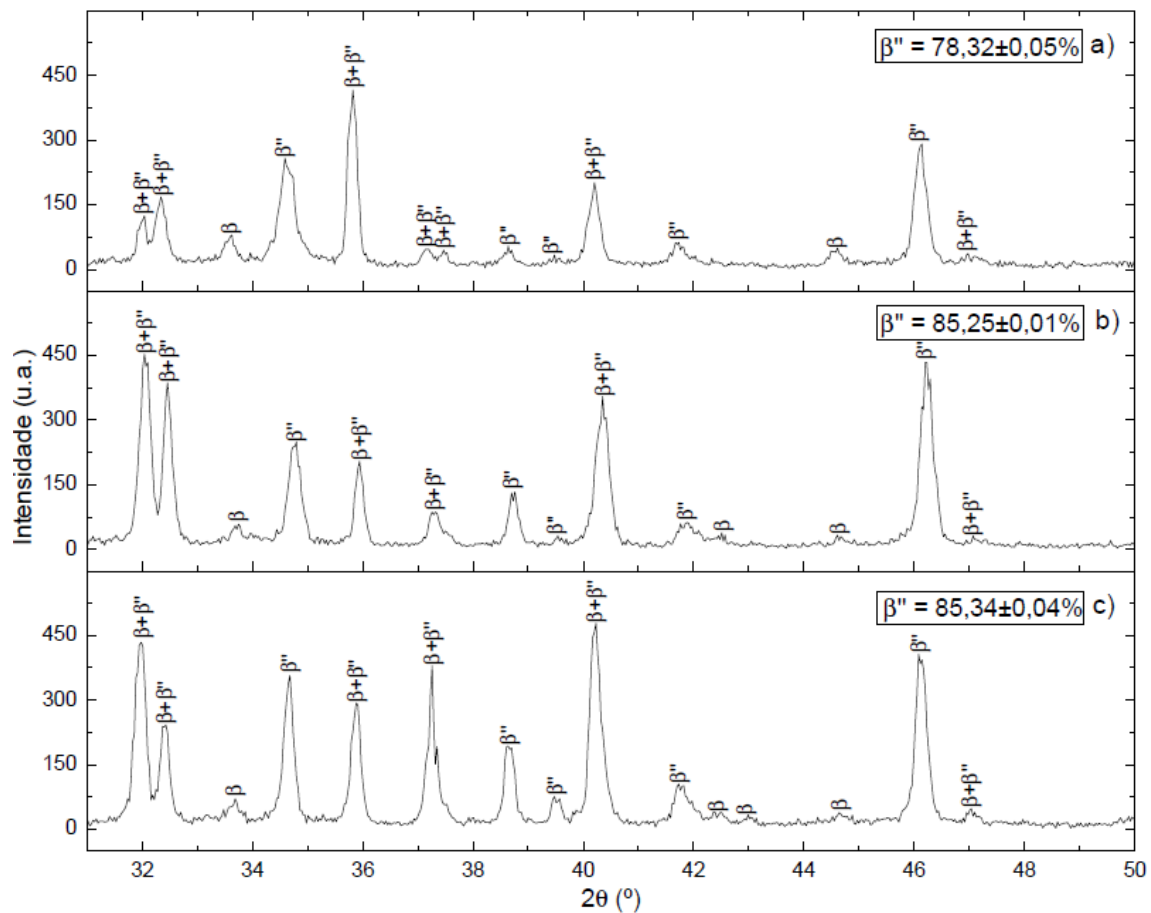


Figura 4.86: Difratogramas de raios X da Mistura 3 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min para amostra (a) sem lixamento; (b) com lixamento; (c) moída.

Ao investigar o difratograma da Figura 4.87b, nota-se novamente a ausência dos picos puros de β -alumina, dos planos (1 0 7) e (2 0 6). Este difratograma é idêntico, em relação aos picos identificados, àqueles apresentados nos estudos de Hu *et al.* [77] e Lu *et al.* [8], para os corpos sinterizados de β'' -alumina com conversões acima de 99%. Assim, considerou-se que a conversão de fase β'' na Figura 4.87b é superior a 95%, admitindo-se a sensibilidade da técnica de difração de raios X. Cabe lembrar que as imagens de MEV das amostras das Misturas 3 e 4, sinterizadas a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min e lixadas, exibem grãos orientados (Seção 4.2.4), e esta orientação dos grãos pode ser o motivo pela alta conversão para a fase β'' .

Comparando as amostras da Mistura 3 e Mistura 4 é perceptível a semelhança entre os picos detectados nos difratogramas (c), mas estes possuem intensidades ligeiramente diferentes, resultando em $85,34 \pm 0,04\%$ $90,16 \pm 0,04\%$ de fase β'' para a Mistura 3 e Mistura 4, respectivamente. Assim, a conversão para β'' é maior para as amostras da Mistura 4 do que as com a Mistura 3.

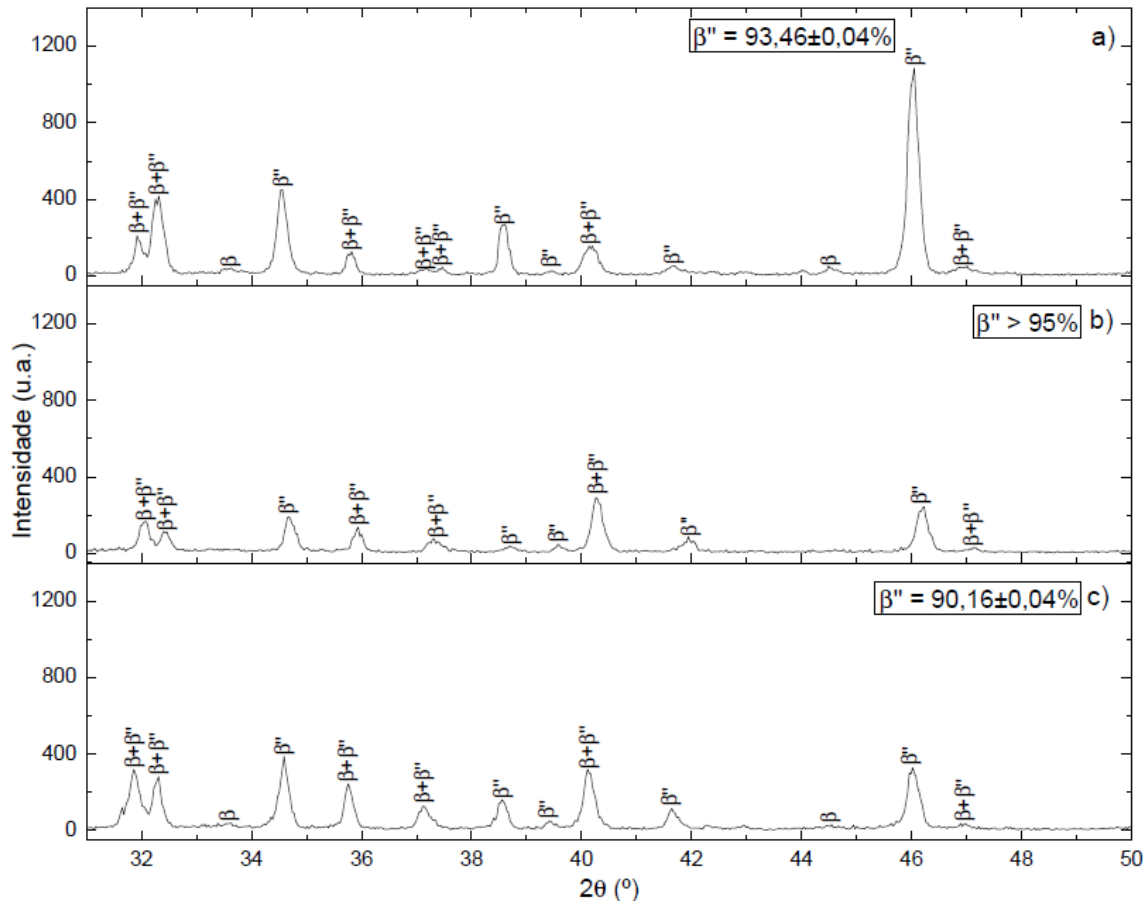


Figura 4.87: Difratogramas de raios X da Mistura 4 sinterizada a $1600\text{ }^{\circ}\text{C} - 20\text{ min}$ / $1475\text{ }^{\circ}\text{C} - 120\text{ min}$ para amostra (a) sem lixamento; (b) com lixamento; (c) moída.

Confrontando os resultados de caracterização estrutural obtidos até o momento, ambas as fontes de sódio das amostras de Al_2O_3 apresentaram conversões maiores de β'' -alumina, quando comparadas às de $\text{AlO}(\text{OH})$, na mesma condição de sinterização de $1600\text{ }^{\circ}\text{C} - 20\text{ min}$ / $1475\text{ }^{\circ}\text{C} - 120\text{ min}$.

4.3.4 Mistura 5 e Mistura 6

Ao investigar os difratogramas da Figura 4.88, nota-se novamente a ausência dos picos puros de β -alumina, dos planos (1 0 7) e (2 0 6). Em todos estes foi considerada conversão para fase β'' superior a 95%, conforme mencionado anteriormente.

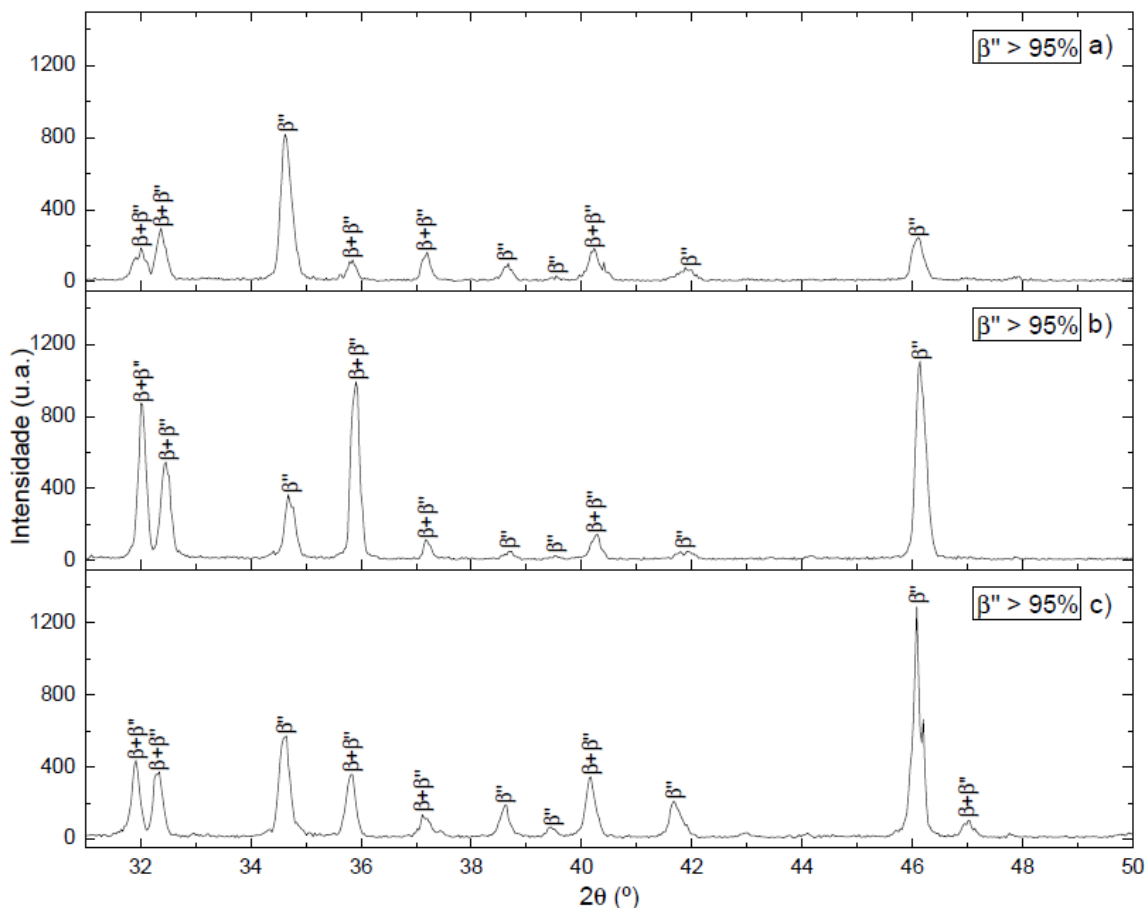


Figura 4.88: Difratogramas de raios X da Mistura 5 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min para amostra (a) sem lixamento; (b) com lixamento; (c) moída.

A Figura 4.89c mostra a formação de picos de α , β e β'' -alumina, obtendo uma conversão da fase β'' de $91,97 \pm 0,02\%$ para a amostra moída. Apesar do aparecimento da fase α , o cálculo do fator $f(\beta)$ através das Equações 3.1, 3.2 e 3.3 está correto. Lee *et al.* [78] propuseram fórmulas para o cálculo da porcentagem de β'' que levam em consideração apenas as intensidades das fases β e β'' .

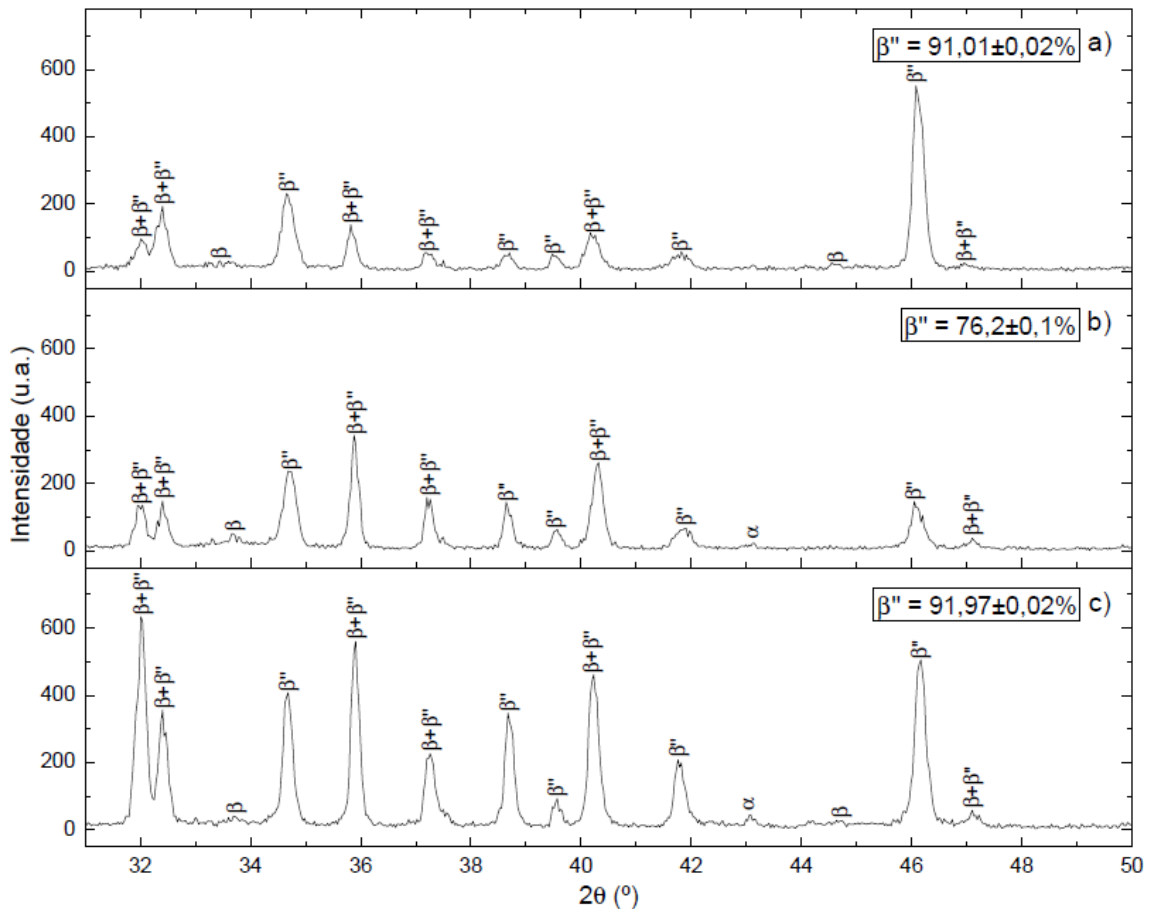


Figura 4.89: Difratomogramas de raios X da Mistura 6 sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min para amostra (a) sem lixamento; (b) com lixamento; (c) moída.

Confrontando todos os resultados obtidos para as amostras sinterizadas a 1600 °C durante 20 min seguido de 1475 °C durante 120 min e posteriormente moídas, percebe-se que os melhores resultados foram obtidos com a Mistura 5 e a Mistura 6. Em geral, Na_2CO_3 como fonte de sódio apresentou maiores conversões para as amostras moídas, exceto na comparação entre as amostras das Misturas 3 e 4.

4.4 Caracterização Mecânica

A Tabela 4.6 à Tabela 4.9 apresentam a resistência mecânica dos corpos sinterizados, conforme os dados dos patamares apresentados na Tabela 3.2 e Tabela 3.3.

Tabela 4.6: Resistência mecânica das amostras da Mistura 1, submetidas à compressão diametral.

Condição de sinterização	Resistência mecânica (MPa)	Tamanho máximo de grão (μm)
1600 - 5 / 1475 - 120	23 \pm 1	430
1600 - 10 / 1475 - 120	28,7 \pm 0,8	440
1600 - 20 / 1475 - 120	35 \pm 1	450
1600 - 10 / 1475 - 600	16 \pm 1	380
1600 - 20 / 1475 - 600	9,3 \pm 0,9	380

Tabela 4.7: Resistência mecânica das amostras da Mistura 2, submetidas à compressão diametral.

Amostra	Resistência mecânica (MPa)	Tamanho máximo de grão (μm)
1600 - 5 / 1475 - 120	19 \pm 1	410
1600 - 10 / 1475 - 120	16 \pm 1	430
1600 - 20 / 1475 - 120	13 \pm 1	440
1600 - 10 / 1475 - 600	7,5 \pm 0,3	340
1600 - 20 / 1475 - 600	7,9 \pm 0,5	350

Tabela 4.8: Resistência mecânica das amostras sinterizadas a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min, da Mistura 3 e Mistura 4, submetidas à compressão diametral.

Amostra	Resistência mecânica (MPa)	Tamanho máximo de grão (μm)
Mistura 3	44 \pm 1	130
Mistura 4	37 \pm 1	200

Tabela 4.9: Resistência mecânica das amostras sinterizadas a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min, da Mistura 5 e Mistura 6 submetidas à compressão diametral.

Amostra	Resistência mecânica (MPa)	Tamanho máximo de grão (μm)
Mistura 5	37,3 \pm 0,6	180
Mistura 6	31 \pm 1	210

Os dados de resistência mecânica da Tabela 4.6 e da Tabela 4.7 estão representados na Figura 4.90.

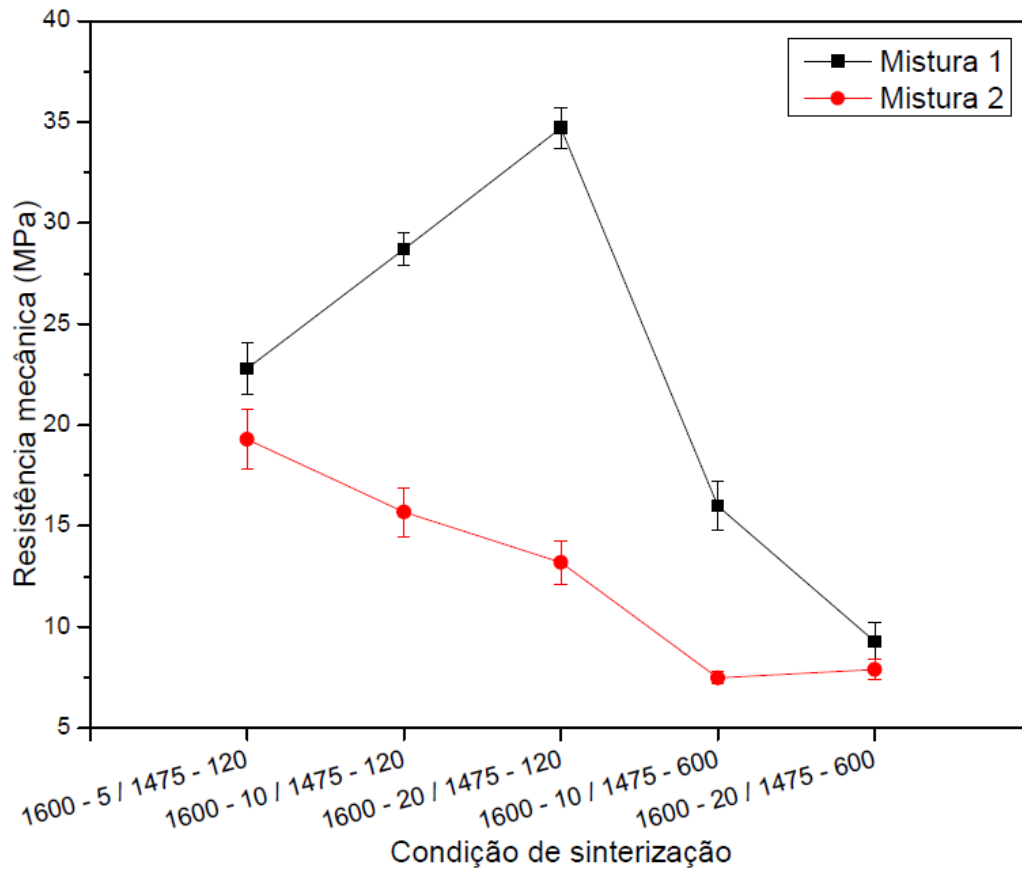


Figura 4.90: Comparação dos valores de resistência mecânica dos corpos sinterizados da Mistura 1 e da Mistura 2 em função da condição de sinterização.

Para a Mistura 1, nas amostras a 1475 °C – 20 min, tempos de sinterização maiores no primeiro patamar ($T = 1600$ °C) resultam no aumento da resistência mecânica, bem como no aumento do tamanho máximo de grãos da amostra. Quando o tempo do segundo patamar é longo (600 min), a amostra sofre uma redução na resistência mecânica, tornando-se mais frágil devido aos defeitos introduzidos na peça durante a sinterização, como a grande quantidade de trincas visualizadas nas imagens de MEV.

Nas amostras da Mistura 2 ocorre o inverso. O aumento no tempo de sinterização em 1600 °C, e 1475 °C durante 120 min, ocasionou a diminuição da resistência mecânica, com o aumento do tamanho máximo de grãos.

Novamente, longos tempos no segundo patamar diminuem a resistência mecânica das amostras.

Para as Mistura 3, 4, 5 e 6, apesar das densidades reduzidas das amostras, a presença de grãos menores influenciaram no aumento da resistência mecânica. Outro fator contribuinte para este aumento é a baixa densidade de trincas nas amostras.

Dados de resistência mecânica das amostras de diferentes misturas, mas na mesma condição de sinterização (1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min), foram reunidos na Tabela 4.10, provando que menores tamanhos de grãos contribuíram para o aumento da resistência mecânica, com exceção da amostra da Mistura 1.

Tabela 4.10: Resistência mecânica das amostras de diversas misturas, sinterizadas a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min.

Amostra	Resistência mecânica (MPa)	Tamanho máximo de grão (µm)
Mistura 3	44±1	130
Mistura 5	37,3±0,6	180
Mistura 4	37±1	200
Mistura 6	31±1	210
Mistura 2	13±1	440
Mistura 1	35±1	450

Virkar e Gordon [39] obtiveram uma resistência mecânica de 120 MPa, para amostras de β'' -alumina sinterizadas a 1605 °C – 10 min, com grãos de no máximo 120 µm. Whalen *et al.* [46] alcançaram de 140 a 170 MPa, para amostras com 65% dos grãos com 3 µm e 35% dos grãos com 22 µm, sinterizados a 1585 °C – 10 min. Virkar *et al.* [45] atingiram 210 MPa, com grãos de aproximadamente 3 µm, sinterizados a 1585 °C – 30 min. Souza [5] conseguiu 35 e 28 MPa, para grãos de 200 e 350 µm, respectivamente, sinterizados a 1600 °C – 20 min. May e Tan [36] obtiveram valores de 200-250 MPa para grãos menores que 5 µm, 150-175 MPa para grãos na faixa de 15 a 50 µm, e < 50 MPa para amostras com tratamento térmico com mais

de 25% em volume com grãos maiores que 200 μm . A Ionoted Ltd [74] produz Na- β '-aluminas com 250-300 MPa de resistência mecânica (flexão a quatro pontos) para grãos com tamanho máximo de 20 μm . Valores superiores de resistência mecânica na literatura foram obtidos para os menores tamanhos de grãos. Assim, os baixos valores de resistência mecânica obtidos até o momento neste trabalho estão relacionados ao tamanho de grão das amostras.

4.5 Caracterização Elétrica

As amostras estudadas neste trabalho foram analisadas por espectroscopia de impedância ao ar, em temperaturas entre 200 e 300 °C. Os espectros de impedância característicos para todas as composições apresentaram apenas o arco relativo ao grão.

A condutividade elétrica das amostras das Misturas 1 à 6 foi medida a 300 °C, e os valores obtidos estão apresentados na Tabela 4.11.

Tabela 4.11: Condutividade elétrica dos corpos cerâmicos das Misturas 1 à 6 sinterizados a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min.

Amostra	Condutividade elétrica (S.cm⁻¹)
Mistura 1	$2,10 \times 10^{-2}$
Mistura 2	$7,88 \times 10^{-2}$
Mistura 3	$6,36 \times 10^{-2}$
Mistura 4	$7,38 \times 10^{-2}$
Mistura 5	$3,71 \times 10^{-2}$
Mistura 6	$1,02 \times 10^{-1}$

O gráfico de Arrhenius para a condutividade das amostras das Misturas 1, 4 e 6, sinterizadas a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min, estão representados na Figura 4.91. As energias de ativação encontradas foram de 0,280, 0,167 e 0,170 eV, para a Mistura 1, Mistura 4 e Mistura 6, nesta ordem.

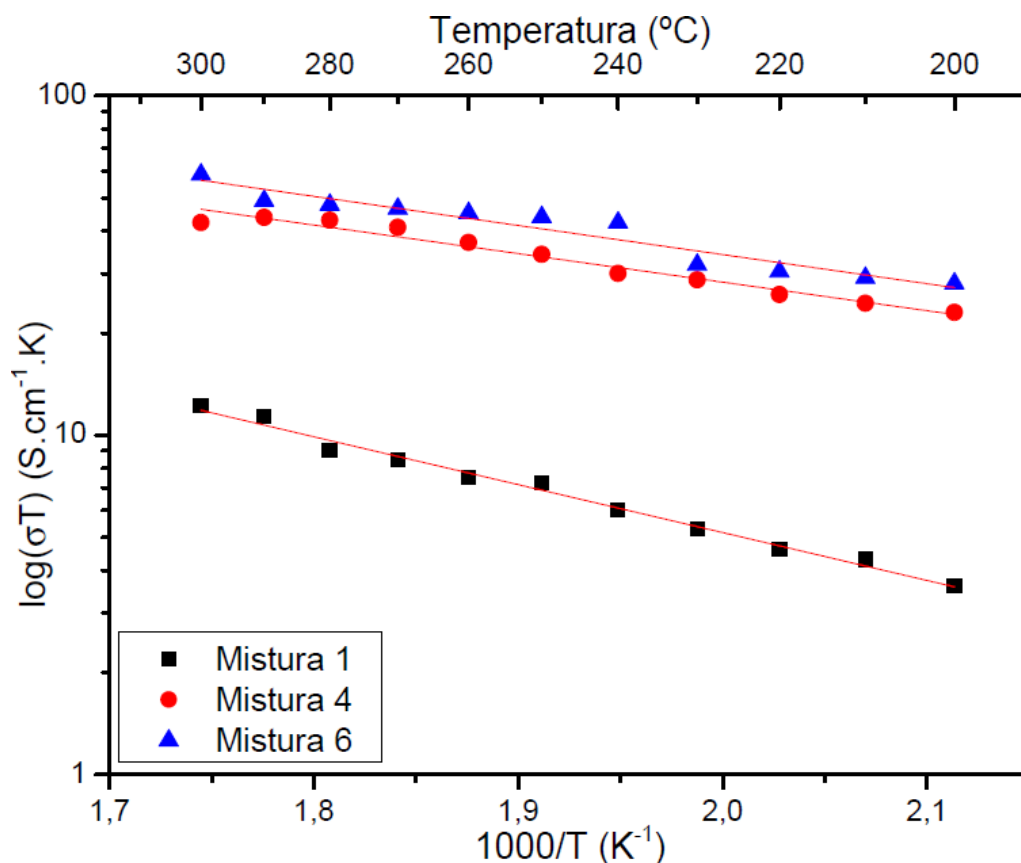


Figura 4.91: Comparação das curvas de Arrhenius da Mistura 1, Mistura 4 e Mistura 6, sinterizadas a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min.

Hooper [62] obteve condutividade elétrica para a β -alumina de $0,065 \text{ S.cm}^{-1}$ e energia de ativação de $0,15 \text{ eV}$, a 300 °C . Para a β'' -alumina, a 300 °C , Youngblood *et al.* [34] encontraram $0,22$ a $0,35 \text{ S.cm}^{-1}$ e $0,15$ a $0,16 \text{ eV}$, Virkar *et al.* [33] conseguiram $0,21 \text{ S.cm}^{-1}$ e $0,22 \text{ eV}$, Whalen *et al.* [46] $0,2 \text{ S.cm}^{-1}$, e Girija e Virkar [77] $0,25 \text{ S.cm}^{-1}$. A Ionoted Ltd [74] produz Na- β'' -aluminas com $0,24 \text{ S.cm}^{-1}$ a 300 °C .

Os valores de condutividade elétrica até este estágio do trabalho estão uma ordem de grandeza inferior aos da literatura, exceto para a amostra da Mistura 6. Alguns dos fatores que influenciam a condutividade da β'' -alumina policristalina são a composição, a proporção relativa das fases presentes e a microestrutura (tamanho de grão, porosidade, impurezas, defeitos, entre outros) [8].

Analisando os resultados em relação à composição, as amostras com NaNO_3 como fonte de sódio, apresentaram valores de condutividade elétrica

muito superiores aos obtidos com Na_2CO_3 . Apesar da mesma composição nominal inicial, pós de partida diferentes reproduziram condutividades elétricas diferentes, sendo esta mais alta para a Mistura 6.

Nota-se que as porcentagens de fase β'' obtidas nas amostras moídas não têm relação com a condutividade elétrica, visto que em geral as composições que utilizaram Na_2CO_3 como fonte de sódio apresentaram as maiores conversões para β'' -alumina, e, as maiores condutividades foram obtidas com as amostras com NaNO_3 como fonte de sódio. Este fato pode ser explicado pela densidade de trincas na amostra. A anisotropia do coeficiente de expansão térmica da β'' -alumina é muito maior do que o da β -alumina. Amostras com maiores porcentagens de fase β'' logicamente possuem maior quantidade de grãos de β'' -alumina, assim sendo, temos uma maior densidade de trincas entre contornos de grãos nas amostras com maior quantidade de fase β'' . Essas trincas criam descontinuidades na amostra, fazendo com que a condutividade elétrica seja reduzida.

A amostra da Mistura 6 obteve resultados na ordem de $10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$, estando de acordo com a literatura. Esta composição apresentou conversão de $91,97 \pm 0,02\%$ de fase β'' na amostra moída.

As condutividades elétricas não atingiram os valores esperados devido à grande presença de defeitos na amostra, como trincas e poros. As trincas, ocorridas principalmente através dos contornos de grão, são resultado da anisotropia do coeficiente de expansão térmico dos eixos a e c da β'' -alumina. Estes defeitos funcionam como uma barreira que bloqueia o fluxo de íons sódio, diminuindo a condutividade elétrica.

4.6 Otimização das Propriedades via Controle Microestrutural

Após realização de seis diferentes tipos de composição, Misturas 1 a 6, com diferentes fontes de sódio, lítio e alumínio, e em diferentes condições de sinterização (no caso das Misturas 1 e 2), o desaparecimento das trincas através dos contornos de grãos da microestrutura, resultados da anisotropia de expansão térmica dos eixos a e c da β'' -alumina, não foi atingindo.

A fim de reduzir ao máximo e eliminar a formação das trincas pelos contornos, e desta forma melhorar as propriedades mecânicas e elétricas das amostras, uma otimização via controle microestrutural da Mistura 3 e Mistura 4 foi realizada. Cabe lembrar que a escolha das Misturas 3 e 4 para o procedimento foi aleatória. Em primeira instância, sucedeu-se uma diminuição da temperatura no primeiro patamar de sinterização para 1500 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min.

A Figura 4.92 compara as microestruturas obtidas por microscopia óptica em amostras sinterizadas a 1500 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min, com superfícies polidas e atacadas termicamente, da Mistura 3 e Mistura 4.

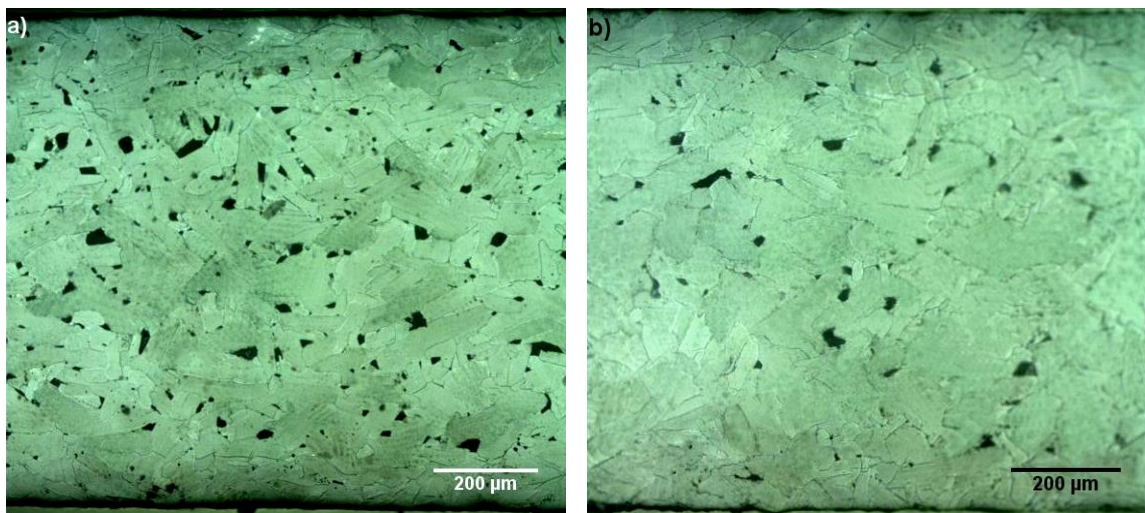


Figura 4.92: Imagens de microscopia óptica de superfície polida e termicamente atacada das amostras sinterizadas a 1500 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min de composição (a) Mistura 3; (b) Mistura 4.

Para ambas as misturas da Figura 4.92, observa-se a presença de grande quantidade de grãos no formato de placas levemente alongadas. Estes grãos possuem dimensões médias de 148 μm para a Mistura 3 e de 133 μm para a Mistura 4. As amostras da Mistura 3 estão detalhadas na Figura 4.93 e na Figura 4.94, e as da Mistura 4 na Figura 4.95 e na Figura 4.96. Verifica-se a existência de buracos, poros intragranulares, grãos com orientação aleatória e algumas trincas intragranulares.

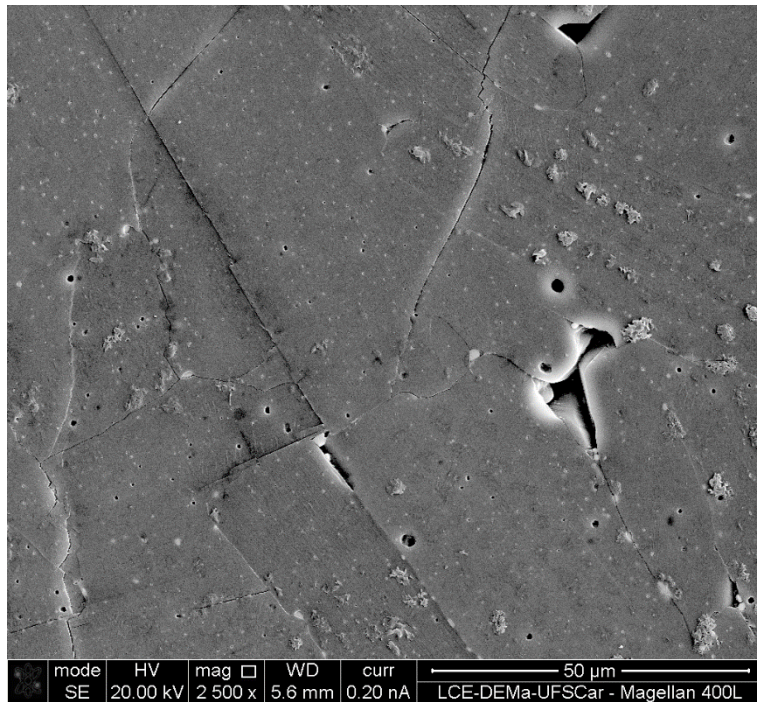


Figura 4.93: Imagem de MEV de superfície polida e termicamente atacada da Mistura 3 sinterizada a 1500 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min.

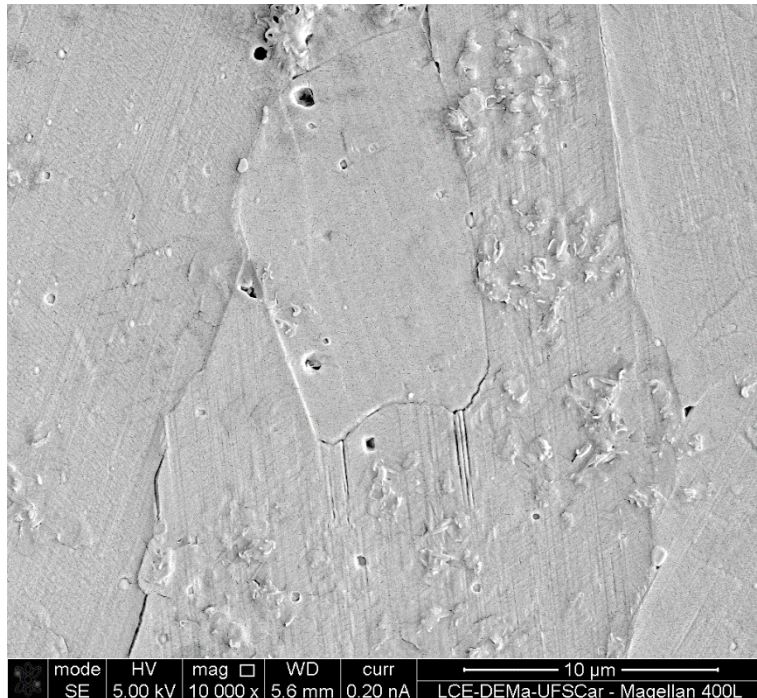


Figura 4.94: Imagem de MEV de superfície polida e termicamente atacada da Mistura 3 sinterizada a 1500 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min.

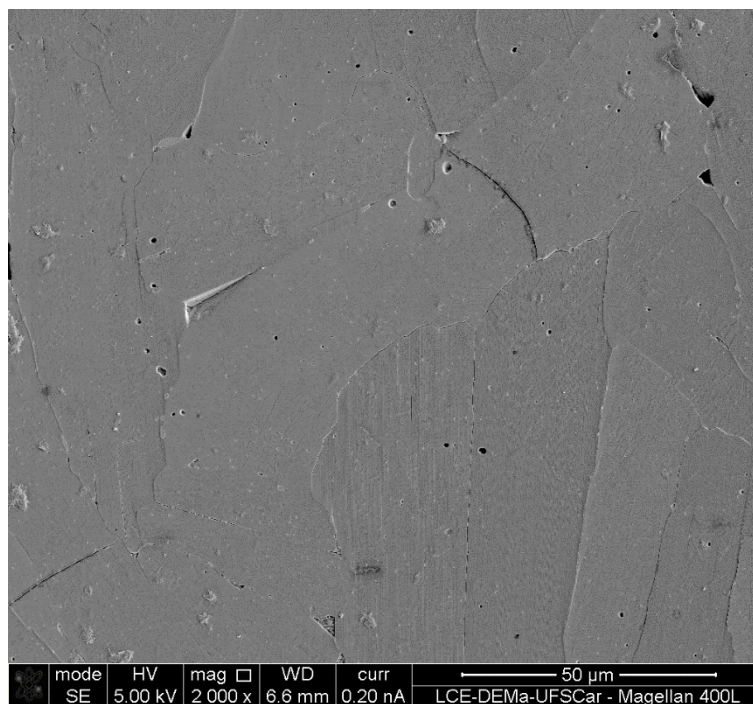


Figura 4.95: Imagem de MEV de superfície polida e termicamente atacada da Mistura 4 sinterizada a 1500 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min.

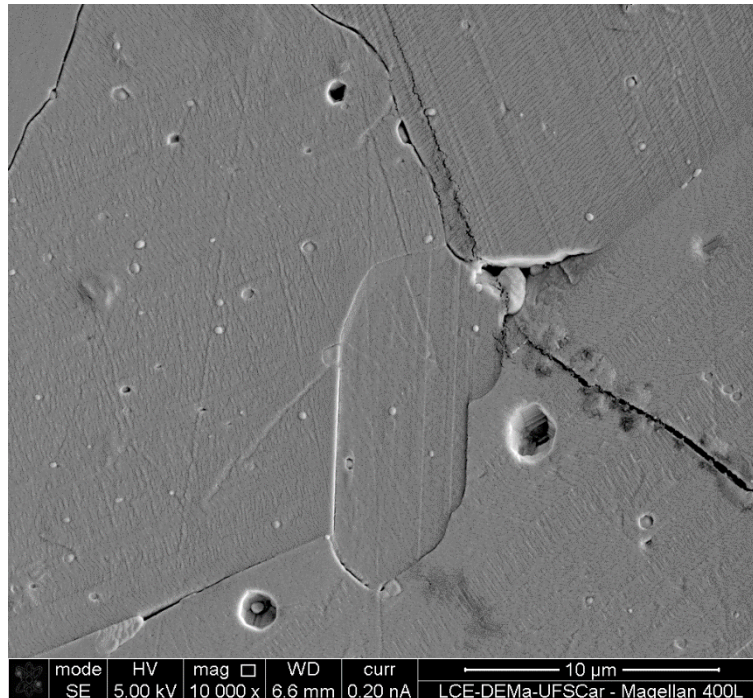


Figura 4.96: Imagem de MEV de superfície polida e termicamente atacada da Mistura 4 sinterizada a 1500 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min.

As trincas pelos contornos de grãos, devido a anisotropia de expansão térmica, ainda estão presentes na amostra sinterizada a 1500 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min, mas, estas não são tão catastróficas como as anteriormente apresentadas. Novas amostras foram sinterizadas, desta vez em diferentes temperaturas e tempos de patamar, em 1475 °C, 1450 °C, 1400 °C e 1300 °C, todas durante 120 min.

A Tabela 4.12 e a Tabela 4.13 apresentam para a Mistura 3 e Mistura 4, respectivamente, a densidade dos corpos sinterizados, conforme os dados dos patamares apresentados na Tabela 3.2 e Tabela 3.3. A densidade teórica da β'' -alumina é de 3,26 g.cm⁻³ [34].

Tabela 4.12: Densidade dos corpos cerâmicos da Mistura 3 sinterizados em diferentes temperaturas.

Condição de sinterização	Densidade do corpo sinterizado (g.cm⁻³)
1475 - 120	3,21±0,01
1450 - 120	3,247±0,003
1400 - 120	3,251±0,002
1300 - 120	2,76±0,03

Tabela 4.13: Densidade dos corpos cerâmicos da Mistura 4 sinterizados em diferentes temperaturas.

Condição de sinterização	Densidade do corpo sinterizado (g.cm⁻³)
1475 - 120	3,23±0,02
1450 - 120	3,250±0,004
1400 - 120	3,253±0,002
1300 - 120	2,79±0,03

Ao analisar os dados da Tabela 4.12 e da Tabela 4.13, observa-se um leve aumento na densidade com a diminuição das temperaturas dos patamares, seguida de um decréscimo brusco em 1300 °C – 120 min.

A interpretação para o comportamento da densificação pode ser feita através de análise microestrutural e estrutural nas várias condições de sinterização. As microestruturas foram primeiramente analisadas por

microscopia óptica, em superfícies polidas e atacadas termicamente, e posteriormente por microscopia eletrônica de varredura. Também foram investigadas as superfícies de fraturas.

A Figura 4.97, a Figura 4.98 e a Figura 4.99 comparam as microestruturas das amostras sinterizadas durante 120 min a 1475 °C, 1450 °C e 1400 °C, respectivamente, para a Mistura 3 e a Mistura 4.

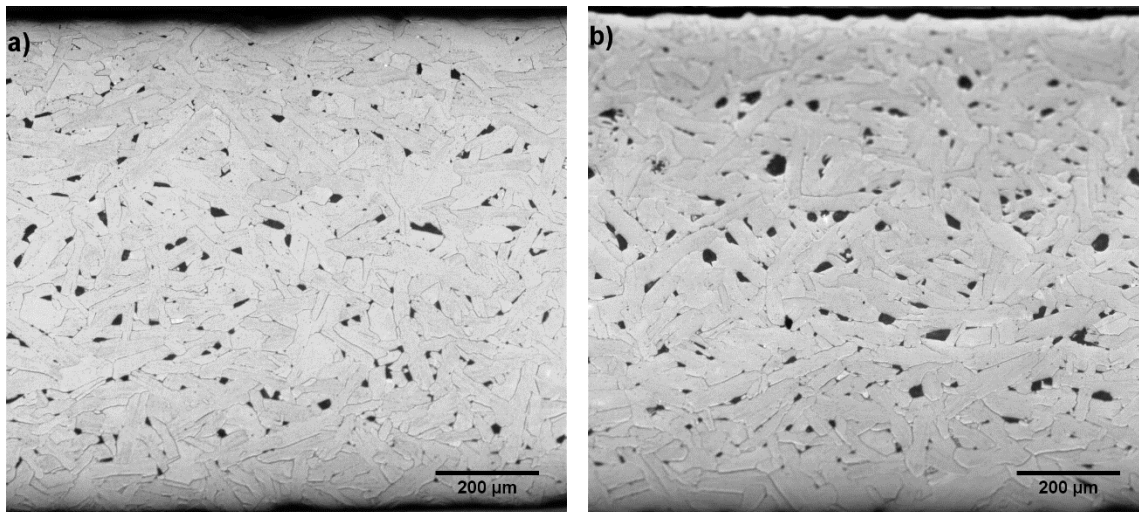


Figura 4.97: Imagens de microscopia óptica de superfície polida e termicamente atacada das amostras sinterizadas a 1475 °C – 120 min de composição (a) Mistura 3; (b) Mistura 4.

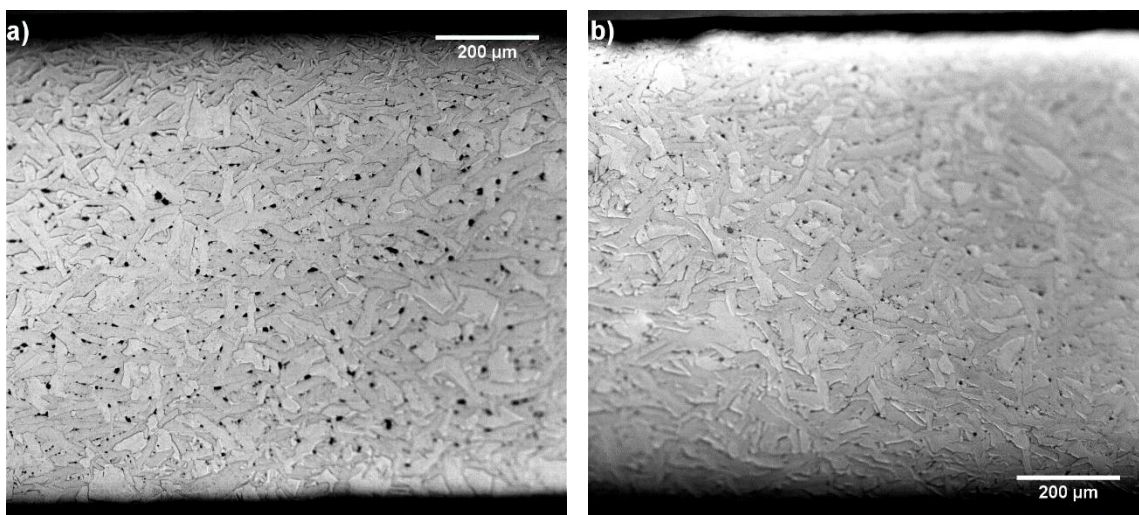


Figura 4.98: Imagens de microscopia óptica de superfície polida e termicamente atacada das amostras sinterizadas a 1450 °C – 120 min de composição (a) Mistura 3; (b) Mistura 4.

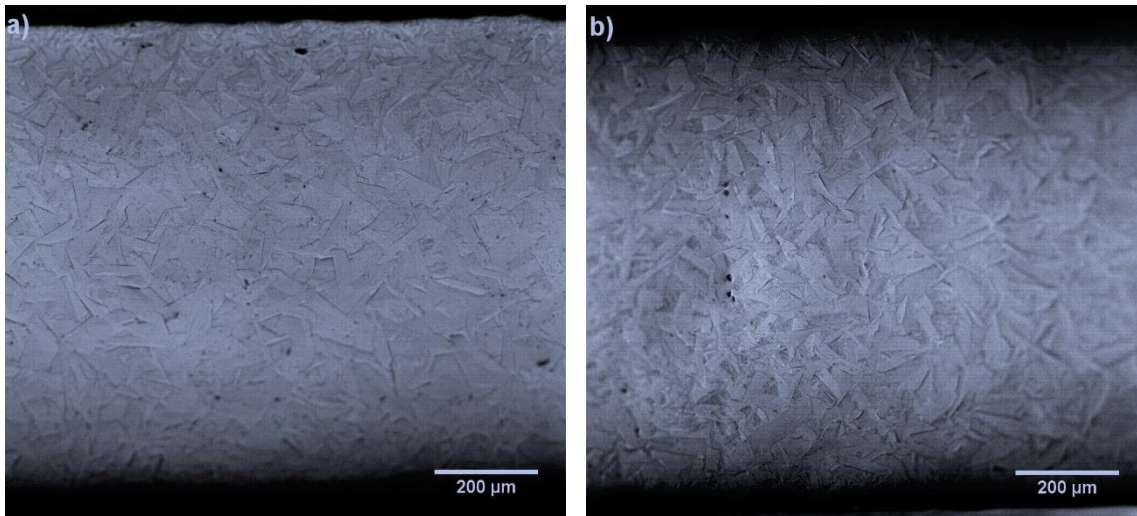


Figura 4.99: Imagens de microscopia óptica de superfície polida e termicamente atacada das amostras sinterizadas a 1400 °C – 120 min de composição (a) Mistura 3; (b) Mistura 4.

Não é possível visualizar as superfícies polidas e termicamente atacadas das amostras sinterizadas a 1300 °C – 120 min, das Misturas 3 e 4, através de microscopia óptica, visto que o ataque térmico é insuficiente para revelar os contornos de grãos.

A Figura 4.97, a Figura 4.98 e a Figura 4.99 exibem grãos de formato alongado. O tamanho médio de grãos para a Mistura 3 é de 100, 90 e 84 μm para sinterizações a 1475, 1450 e 1400 °C – 120 min, respectivamente. Na Mistura 4, o tamanho médio de grãos é de 99, 96 e 77 μm , para 1475, 1450 e 1400 °C – 120 min, nesta ordem. Nota-se que com a redução da temperatura no patamar de sinterização há a diminuição do tamanho médio de grãos, bem como dos buracos na superfície da amostra, sendo estes responsáveis pelo aumento da densidade do corpo sinterizado.

A Figura 4.100 e a Figura 4.101 mostram detalhes da amostra da Mistura 3, e, a Figura 4.102 e a Figura 4.103 da amostra da Mistura 4, ambas sinterizadas a 1475 °C – 120 min.

Há a presença de poucos poros intragranulares e de buracos na superfície. Estes buracos, bem visualizados na Figura 4.100, são aglomerados de pó que após sinterização diferencial e durante as etapas de fratura e/ou

lixamento e polimento da superfície são arrancados. As superfícies de fratura podem ser vistas na Figura 4.104 e na Figura 4.105. As regiões com grãos pequenos indicam a não completa conversão para fase β'' , fato que é confirmado através dos difratogramas de raios X destas amostras lixadas, que apresentam $83,93\pm 0,08\%$ e $88,53\pm 0,08\%$ de fase β'' para a Mistura 3 e Mistura 4, respectivamente. As trincas através dos contornos de grão estão evidentes nas amostras.

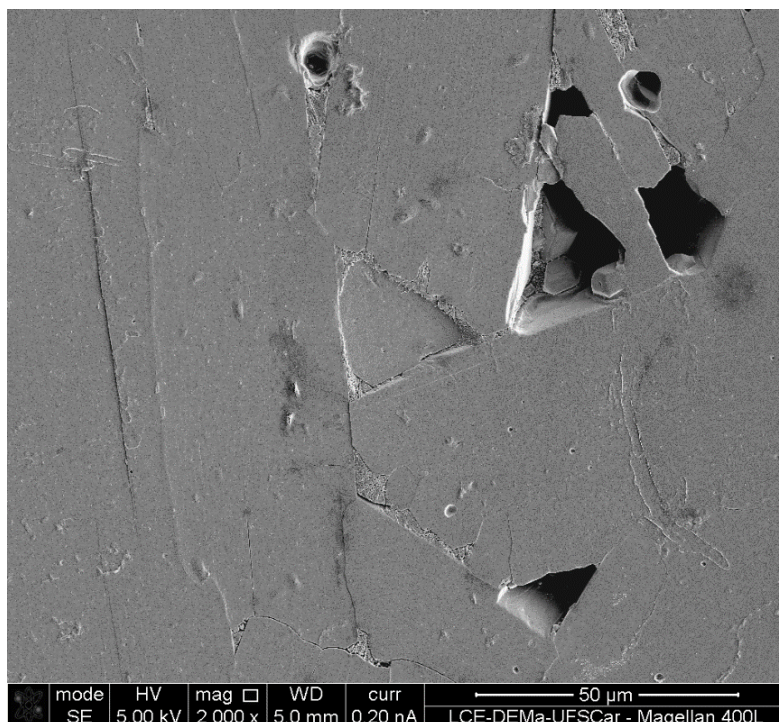


Figura 4.100: Imagem de MEV de superfície polida e termicamente atacada da Mistura 3 sinterizada a $1475\text{ }^{\circ}\text{C}$ – 120 min.

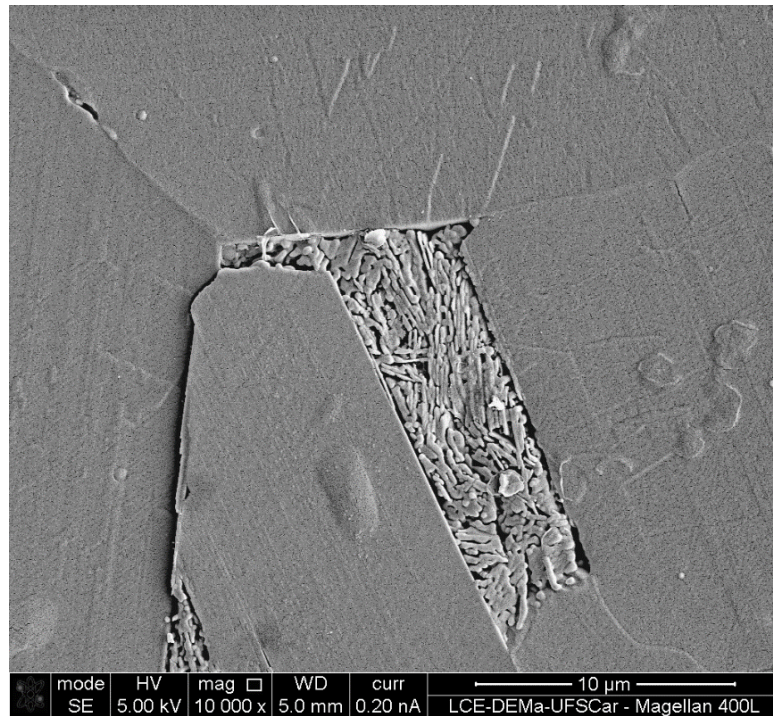


Figura 4.101: Imagem de MEV da região com pequenos grãos, da Mistura 3 sinterizada a 1475 °C – 120 min.

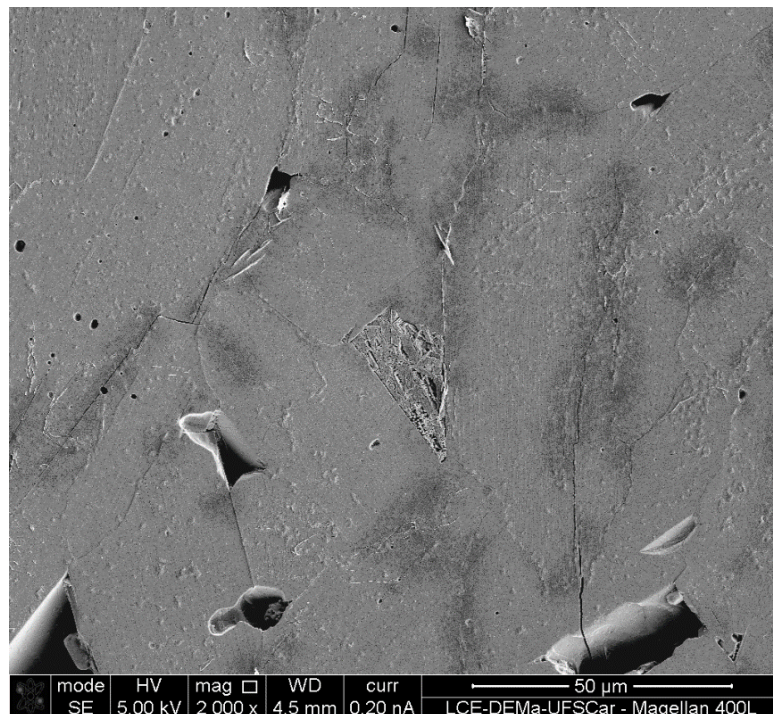


Figura 4.102: Imagem de MEV de superfície polida e termicamente atacada da Mistura 4 sinterizada a 1475 °C – 120 min.

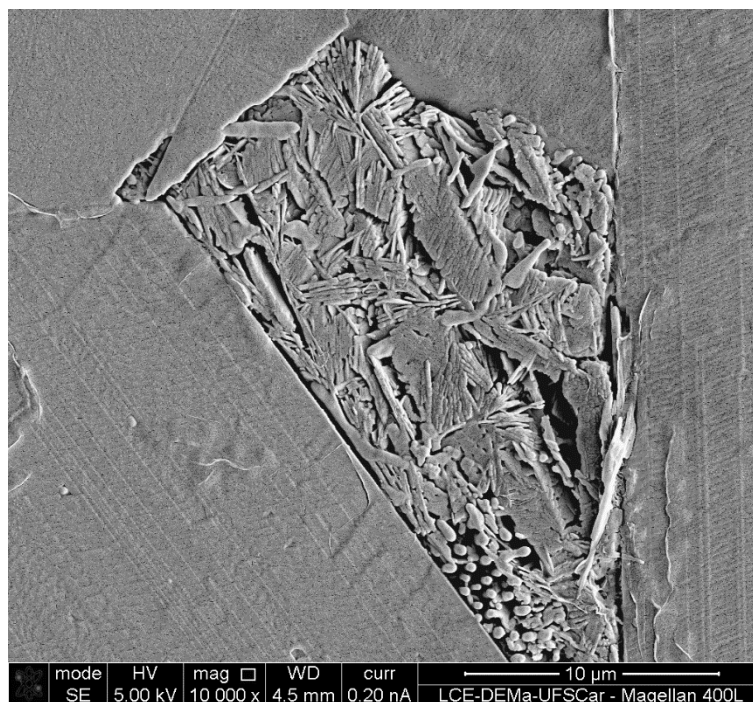


Figura 4.103: Imagem de MEV da região com pequenos grãos, da Mistura 4 sinterizada a 1475 °C – 120 min.

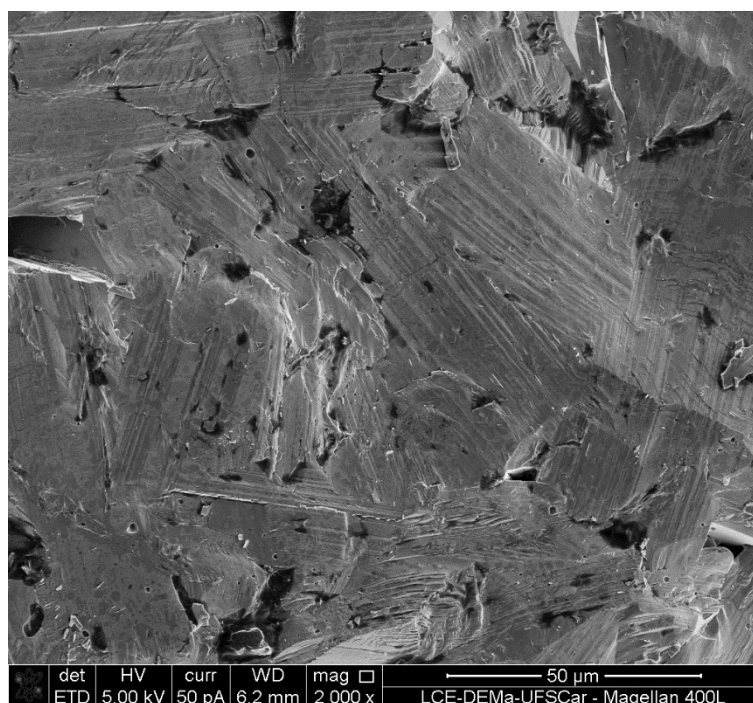


Figura 4.104: Imagem de MEV de superfície fraturada da Mistura 3 sinterizada a 1475 °C – 120 min.

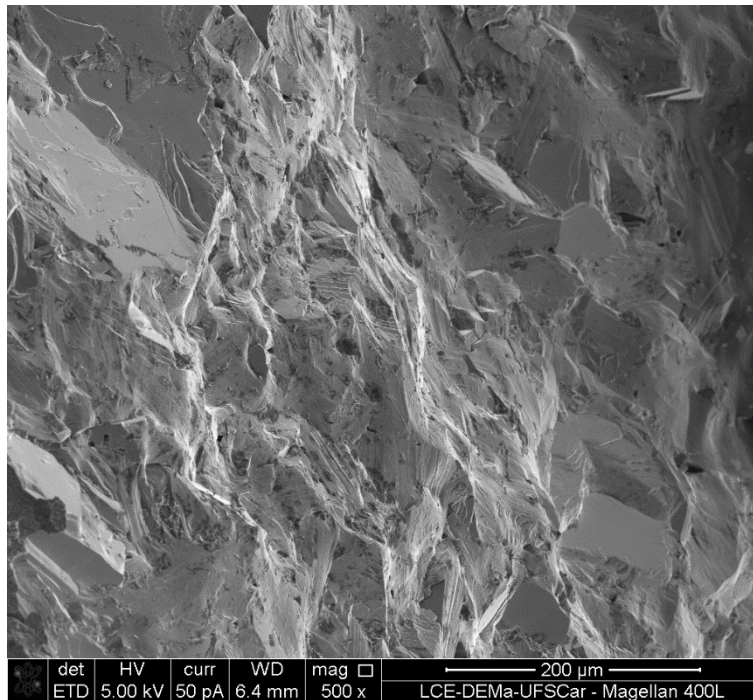


Figura 4.105: Imagem de MEV de superfície fraturada da Mistura 4 sinterizada a 1475 °C – 120 min.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras sinterizadas a 1450 °C – 120 min da Mistura 3 estão apresentadas na Figura 4.106 e na Figura 4.107, e, as da Mistura 4 na Figura 4.108 e na Figura 4.109. Poros intragranulares e buracos são visualizados nas superfícies de ambas amostras. Não há a presença de grãos pequenos, apesar da não completa conversão para a fase β'' das amostras com lixamento ($91,665 \pm 0,009\%$ para a Mistura 3 e $94,48 \pm 0,03\%$ para a Mistura 4). A amostra da Mistura 3 obteve uma redução das trincas pelos contornos, mas estas ainda estão presentes. As superfícies polidas das amostras da Mistura 3 e da Mistura 4 contém uma fase diferente, contudo, nota-se que as trincas pelos contornos de grãos são quase inexistentes.

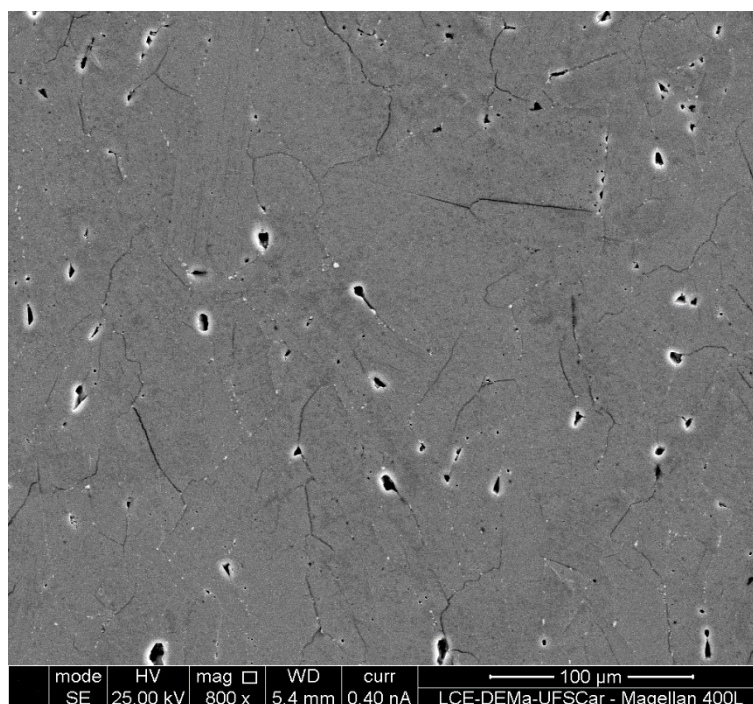


Figura 4.106: Imagem de MEV de superfície polida e termicamente atacada da Mistura 3 sinterizada a 1450 °C – 120 min.

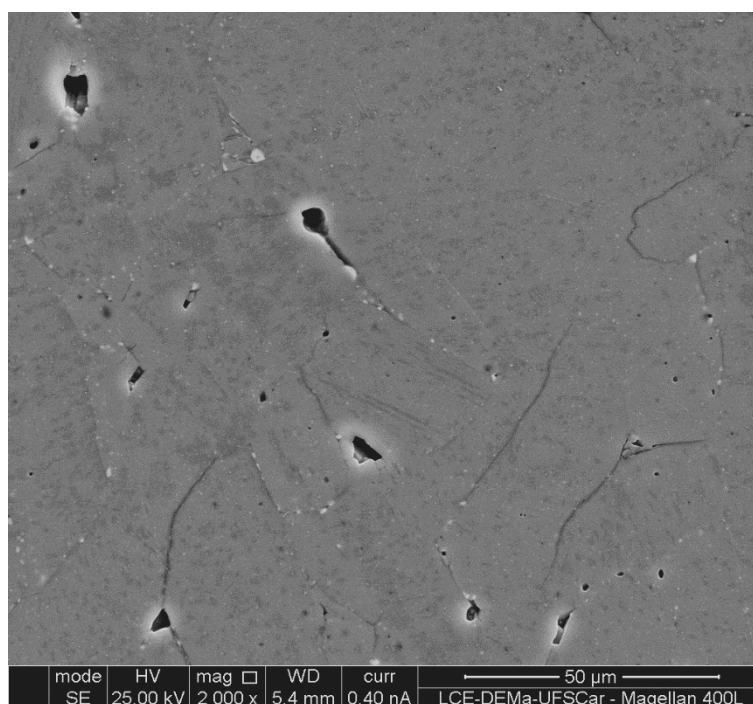


Figura 4.107: Imagem de MEV de superfície polida e termicamente atacada da Mistura 3 sinterizada a 1450 °C – 120 min.

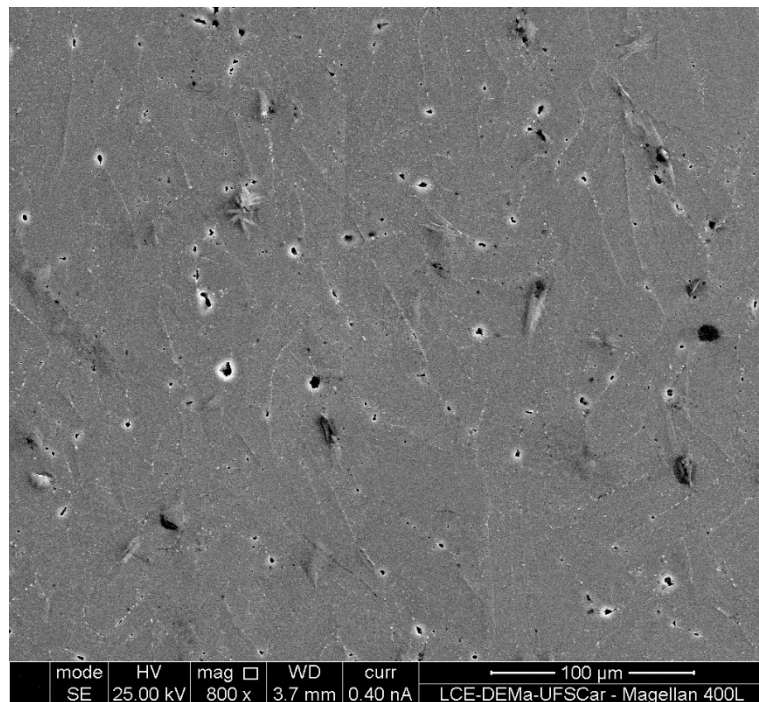


Figura 4.108: Imagem de MEV de superfície polida e termicamente atacada da Mistura 4 sinterizada a 1450 °C – 120 min.

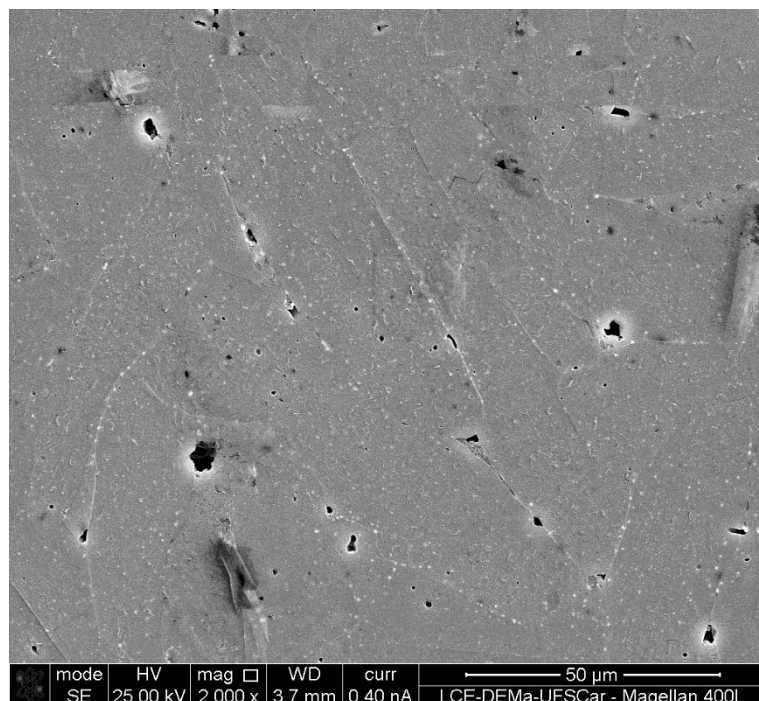


Figura 4.109: Imagem de MEV de superfície polida e termicamente atacada da Mistura 4 sinterizada a 1450 °C – 120 min.

A fim de eliminar as trincas pelos contornos da amostra da Mistura 3, uma nova sinterização foi realizada, desta vez a 1400 °C – 120 min. O detalhamento desta amostra está apresentado da Figura 4.110 à Figura 4.113. Não é possível ver os grãos e contornos de grãos da amostra, visto que o ataque térmico não foi suficiente para revelar estes, mas, a ausência de trincas é perceptível.

Apesar das amostras moídas da Mistura 3 e Mistura 4 exibirem conversões para a fase β'' de $90,34 \pm 0,05\%$ e $92,49 \pm 0,04\%$, nesta ordem, estas não estão completamente reagidas (pontos coloridos presentes na Figura 4.110 e na Figura 4.111), onde é possível visualizar algumas fases nitidamente na superfície e outras abaixo desta, em diferentes profundidades na amostra. Nas imagens de fratura, Figura 4.112 e Figura 4.113, também é possível ver a heterogeneidade da amostra. As mesmas observações anteriores são visíveis na amostra da Mistura 4 sinterizadas a 1400 °C – 120 min, e também nas amostras das Misturas 3 e 4 sinterizadas a 1450 e 1475 °C – 120 min, porém, com o aumento da temperatura, as diferentes fases reagem e as amostras ficam homogêneas.

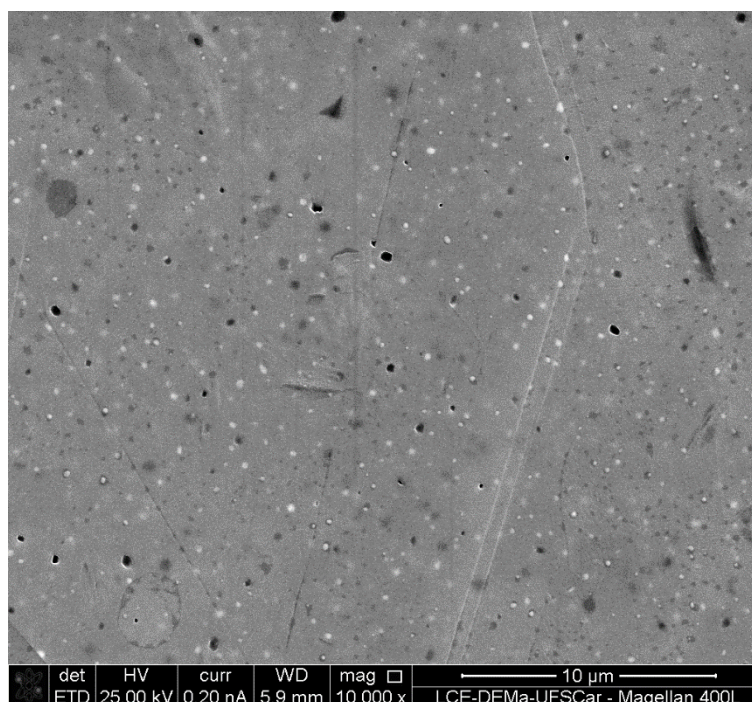


Figura 4.110: Imagem de MEV de superfície polida e termicamente atacada da Mistura 3 sinterizada a 1400 °C – 120 min.

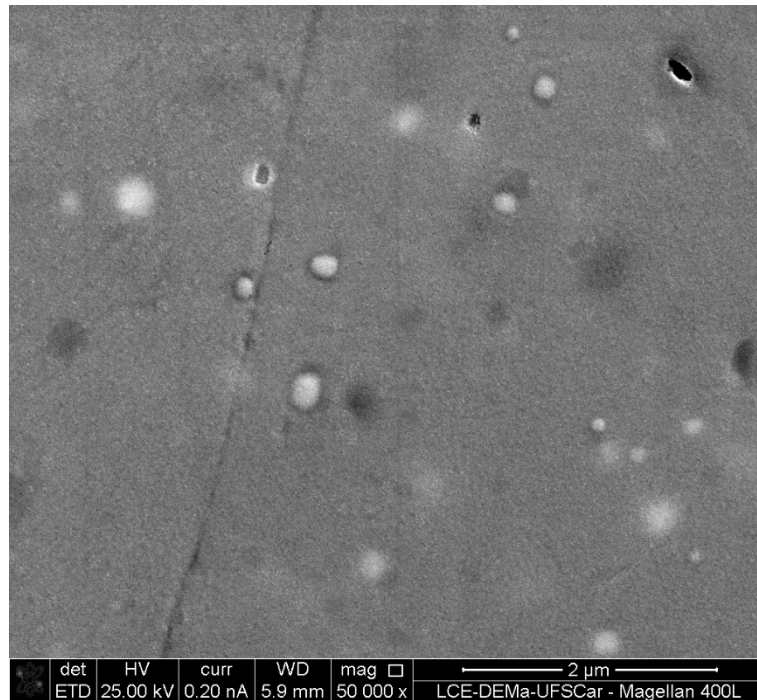


Figura 4.111: Imagem de MEV de superfície polida e termicamente atacada da Mistura 3 sinterizada a 1400 °C – 120 min.

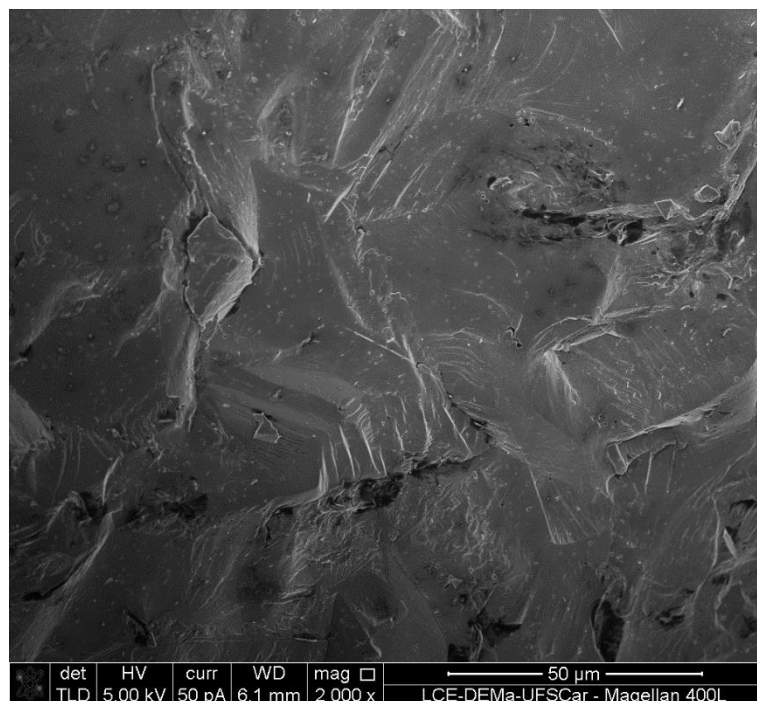


Figura 4.112: Imagem de MEV de superfície de fratura da Mistura 3 sinterizada a 1400 °C – 120 min.

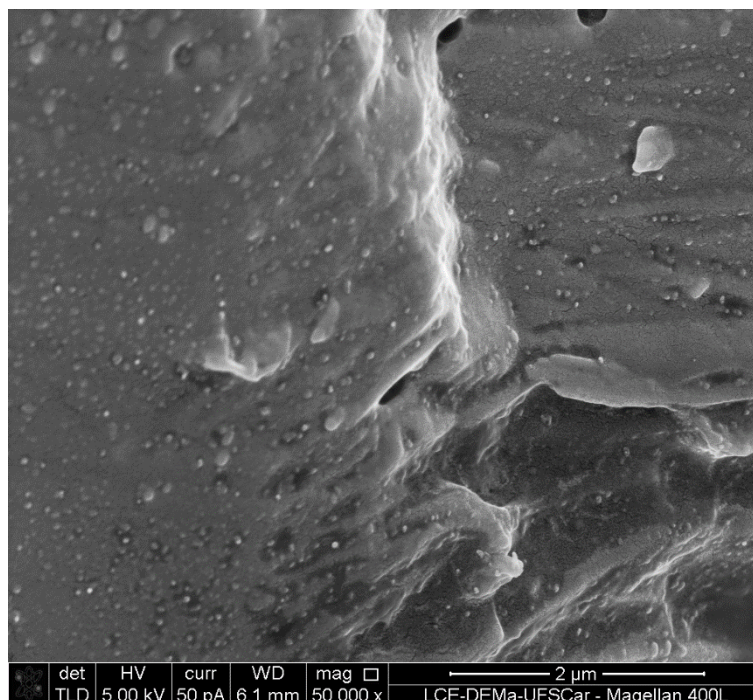


Figura 4.113: Imagem de MEV de superfície de fratura da Mistura 3 sinterizada a 1400 °C – 120 min.

As amostras sinterizadas a 1300 °C – 120 min e, com superfície polida e atacada termicamente das Mistura 3 e 4, não foram passíveis de serem visualizadas no MEV, pois a temperatura do ataque não é suficiente para revelar os sulcos dos contornos de grão. As superfícies de fratura estão apresentadas na Figura 4.114, na Figura 4.115 e na Figura 4.116. As amostras não estão completamente reagidas, exibindo algumas regiões mais densas onde os grãos estão reagindo. Estas são melhor visualizadas na Figura 4.115. Os difratogramas de raios X das amostras moídas indicam $62,98 \pm 0,02\%$ e $65,45 \pm 0,03\%$ de conversão para a fase β'' para a Mistura 3 e Mistura 4, respectivamente.

A presença de grande quantidade de grãos não reagidos e de baixa porcentagem de β'' -alumina na amostra contribuem para a baixa densidade dos corpos sinterizados das amostras.

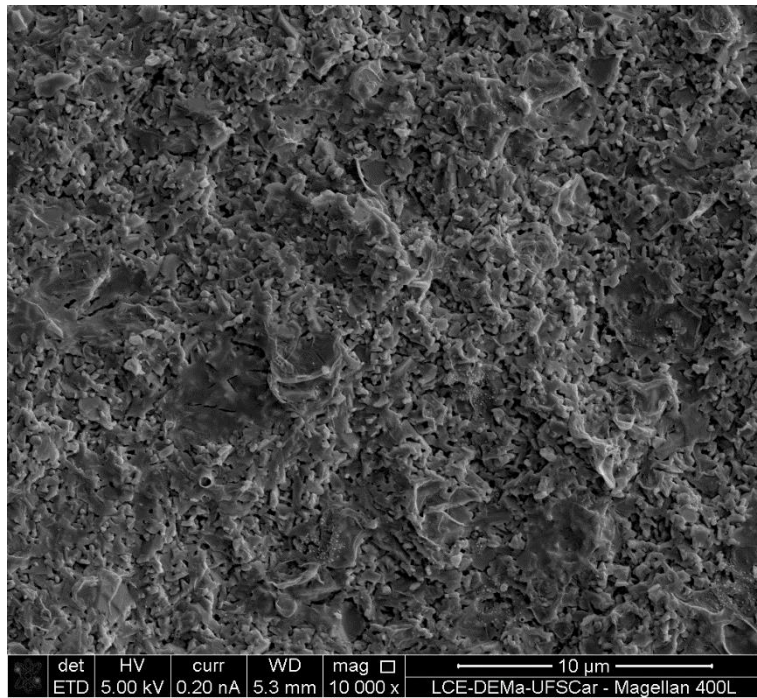


Figura 4.114: Imagem de MEV de superfície de fratura da Mistura 3 sinterizada a 1300 °C – 120 min.

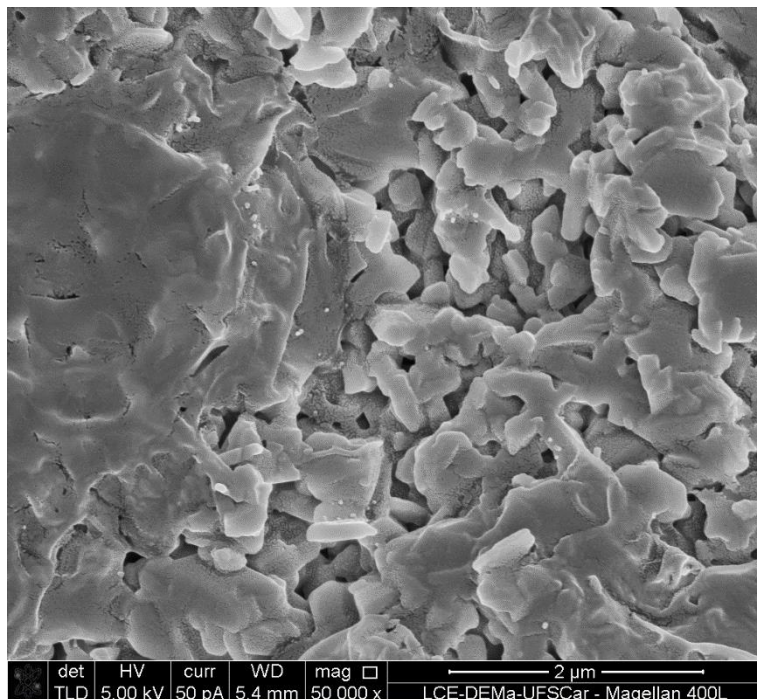


Figura 4.115: Imagem de MEV de superfície de fratura da Mistura 3 sinterizada a 1300 °C – 120 min.

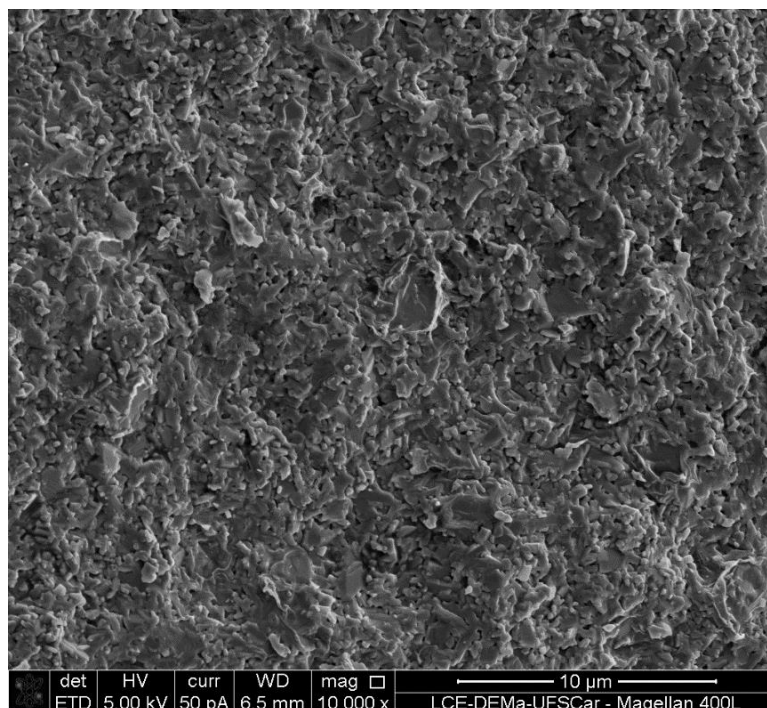


Figura 4.116: Imagem de MEV de superfície de fratura da Mistura 4 sinterizada a 1300 °C – 120 min.

Os difratogramas de raios X da Figura 4.117 e da Figura 4.118, Mistura 3 e Mistura 4, respectivamente, de amostras sinterizadas a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min; 1475, 1450, 1400 e 1300 °C – 120 min, e pó calcinado a 1200 °C – 120 min, apresentam fases β e β' -alumina majoritárias. Também foram detectados picos de difração da fase α -alumina nos difratogramas comparativos (f), de pó calcinado.

A Figura 4.119 e a Figura 4.120, Mistura 3 e 4, nesta ordem, revelam o interior dos grãos das amostras, reproduzindo picos mais finos e intensos. Alguns difratogramas apresentam picos que não obedecem às fichas ICDS, indicando uma orientação preferencial dos grãos, como por exemplo nos picos de difração da Figura 4.119b em $2\theta = 46,20^\circ$ e da Figura 4.120b em $2\theta = 34,86^\circ$.

Na Figura 4.117d, Figura 4.118d, Figura 4.119d e Figura 4.120a, a porcentagem de β'' -alumina das amostras é superior à 95%, visto a ausência dos picos puros de β -alumina dos planos (1 0 7) e (2 0 6).

Após a realização da difratometria de raios X das amostras lixadas, para confirmar a orientação dos grãos, as amostras foram moídas e peneiradas. Alguns difratogramas, como no caso de todos (a), houve a exclusão de alguns picos de β e β'' , mas novos picos de fase β'' foram revelados, com uma diminuição na desigualdade entre as intensidades. Em outros difratogramas, todos (b), (c) e (d), os picos sofreram um aumento em suas intensidades, com destaque para os picos do plano (2 0 10). Em todos os casos, as amostras moídas da Mistura 4 obtiveram maiores porcentagens de fase β'' -alumina.

Os difratogramas das amostras não completamente reagidas, (e), sinterizadas a 1300 °C – 120 min e moídas, apresentam $62,98 \pm 0,02\%$ e $65,45 \pm 0,03\%$ para a Mistura 3 e Mistura 4, respectivamente, valor ligeiramente superior aos pós calcinados à 1200 °C – 120 min, comprovando que as reações de formação de β e β'' -alumina não foram completamente realizadas. A Figura 4.121a e a Figura 4.122a, possuem uma redução na conversão de fase β'' , no valor de $85,34 \pm 0,04\%$ e $90,16 \pm 0,04\%$, respectivamente, indicativas da perda de sódio da amostra para a atmosfera em temperaturas elevadas de sinterização.

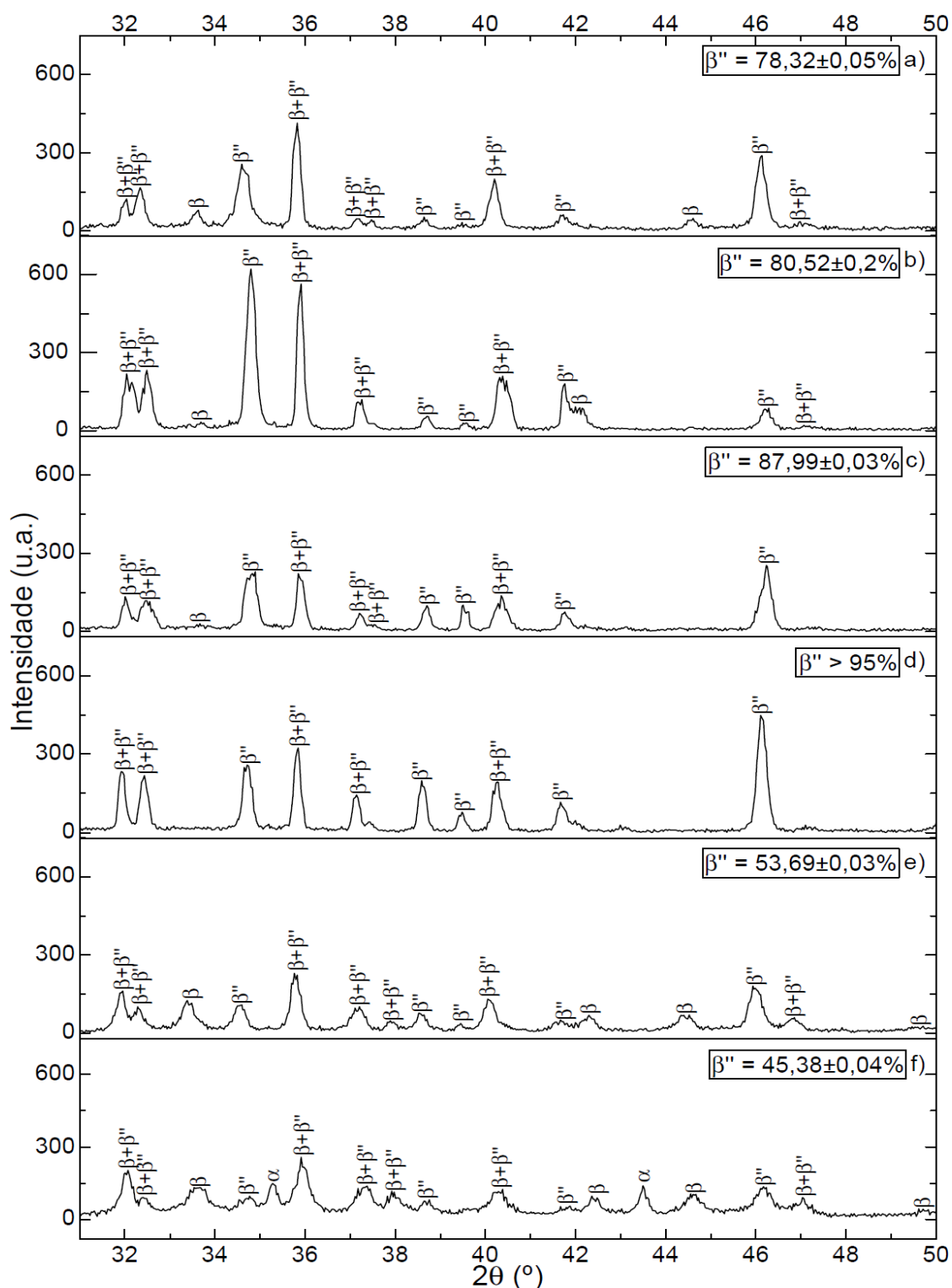


Figura 4.117: Difratoigramas de raios X da Mistura 3 das amostras sem lixamento sinterizadas a (a) 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min; (b) 1475 °C – 120 min; (c) 1450 °C – 120 min; (d) 1400 °C – 120 min; (e) 1300 °C – 120 min; (f) pó calcinado a 1200 °C – 120 min.

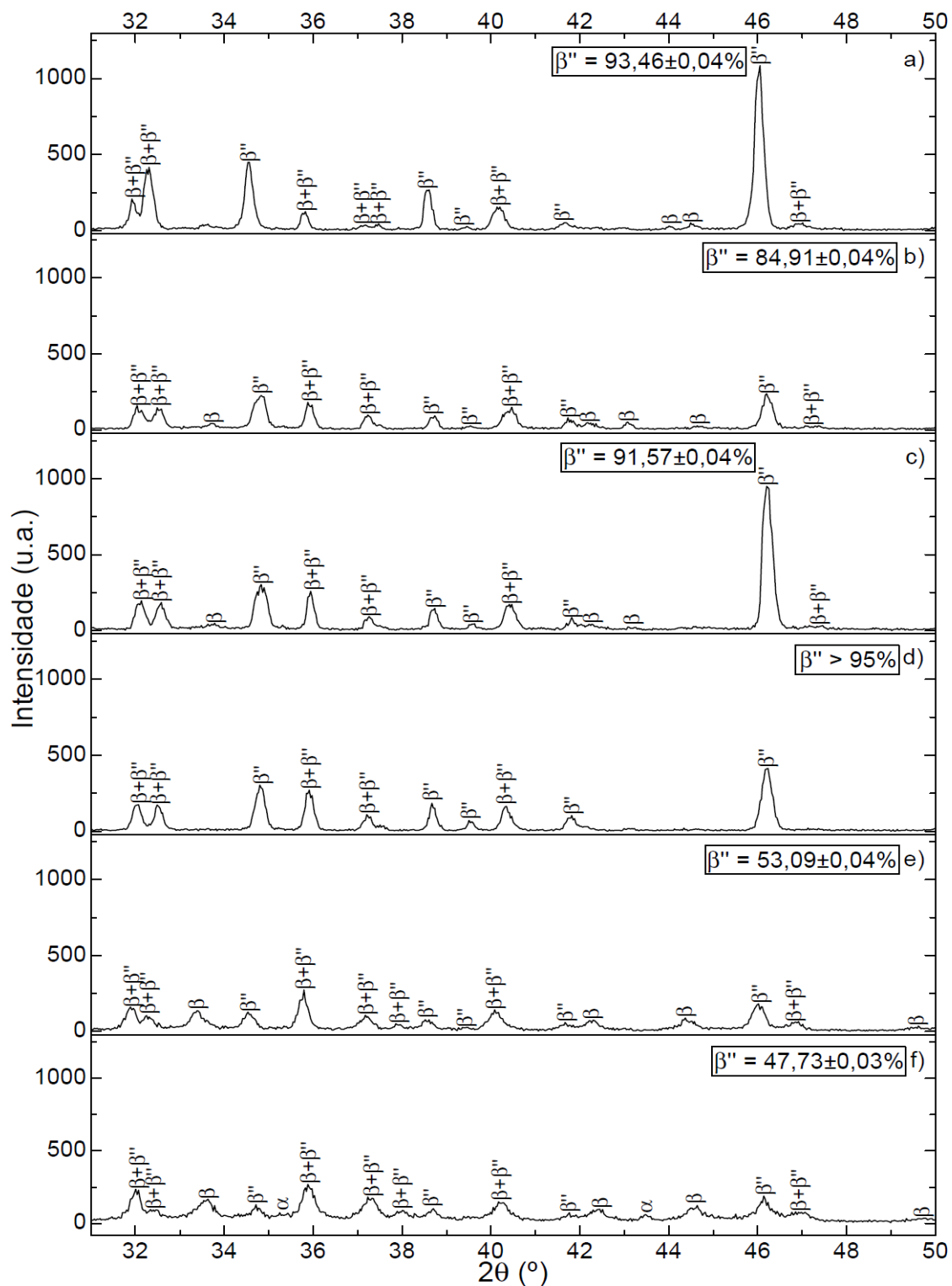


Figura 4.118: Difractogramas de raios X da Mistura 4 das amostras sem lixamento sinterizadas a (a) 1600 $^\circ\text{C}$ – 20 min / 1475 $^\circ\text{C}$ – 120 min; (b) 1475 $^\circ\text{C}$ – 120 min; (c) 1450 $^\circ\text{C}$ – 120 min; (d) 1400 $^\circ\text{C}$ – 120 min; (e) 1300 $^\circ\text{C}$ – 120 min; (f) pó calcinado a 1200 $^\circ\text{C}$ – 120 min.

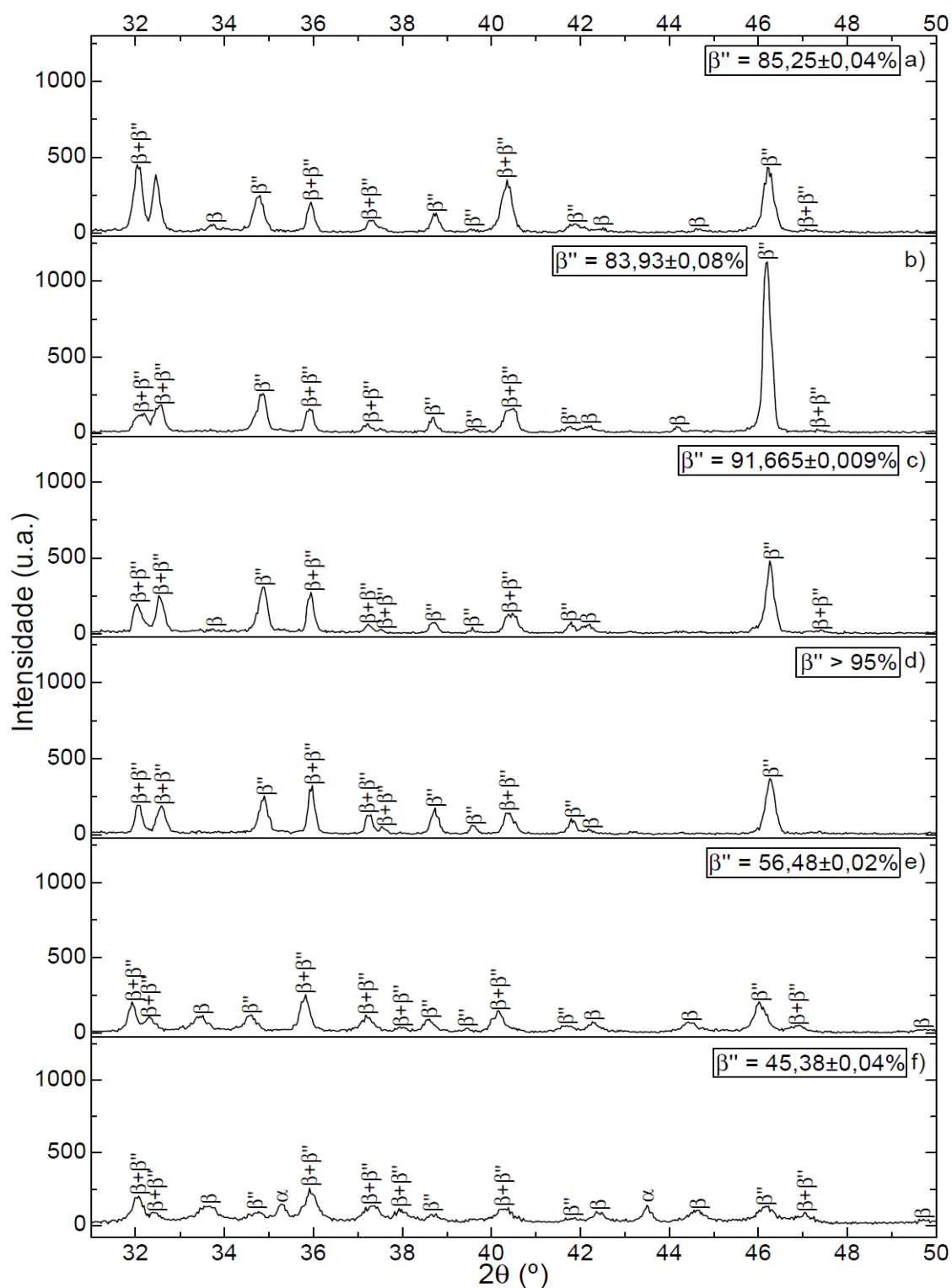


Figura 4.119: Difrátogramas de raios X da Mistura 3 das amostras com lixamento sinterizadas a (a) 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min; (b) 1475 °C – 120 min; (c) 1450 °C – 120 min; (d) 1400 °C – 120 min; (e) 1300 °C – 120 min; (f) pó calcinado a 1200 °C – 120 min.

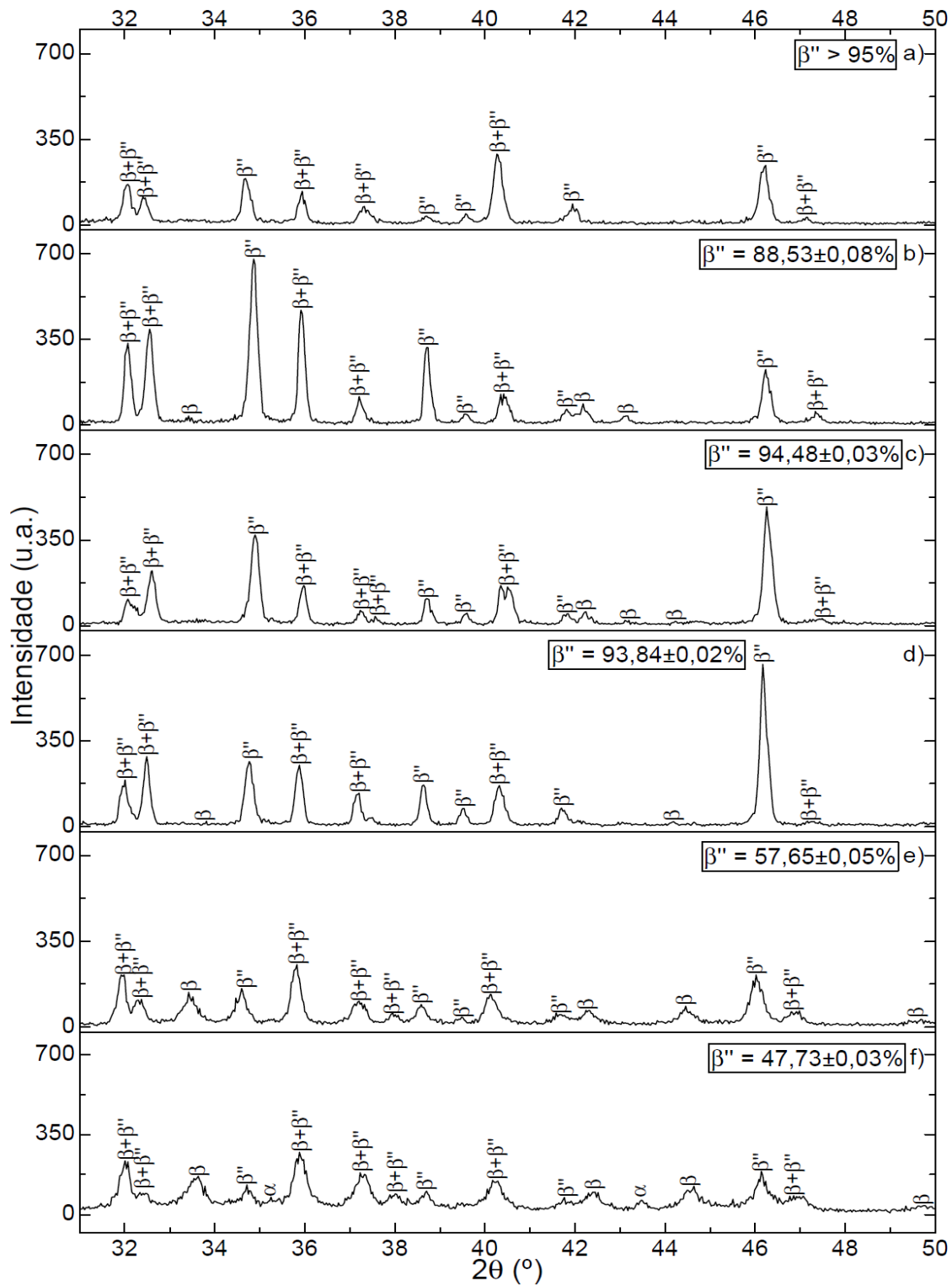


Figura 4.120: Difrátogramas de raios X da Mistura 4 das amostras com lixamento sinterizadas a (a) 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min; (b) 1475 °C – 120 min; (c) 1450 °C – 120 min; (d) 1400 °C – 120 min; (e) 1300 °C – 120 min; (f) pó calcinado a 1200 °C – 120 min.

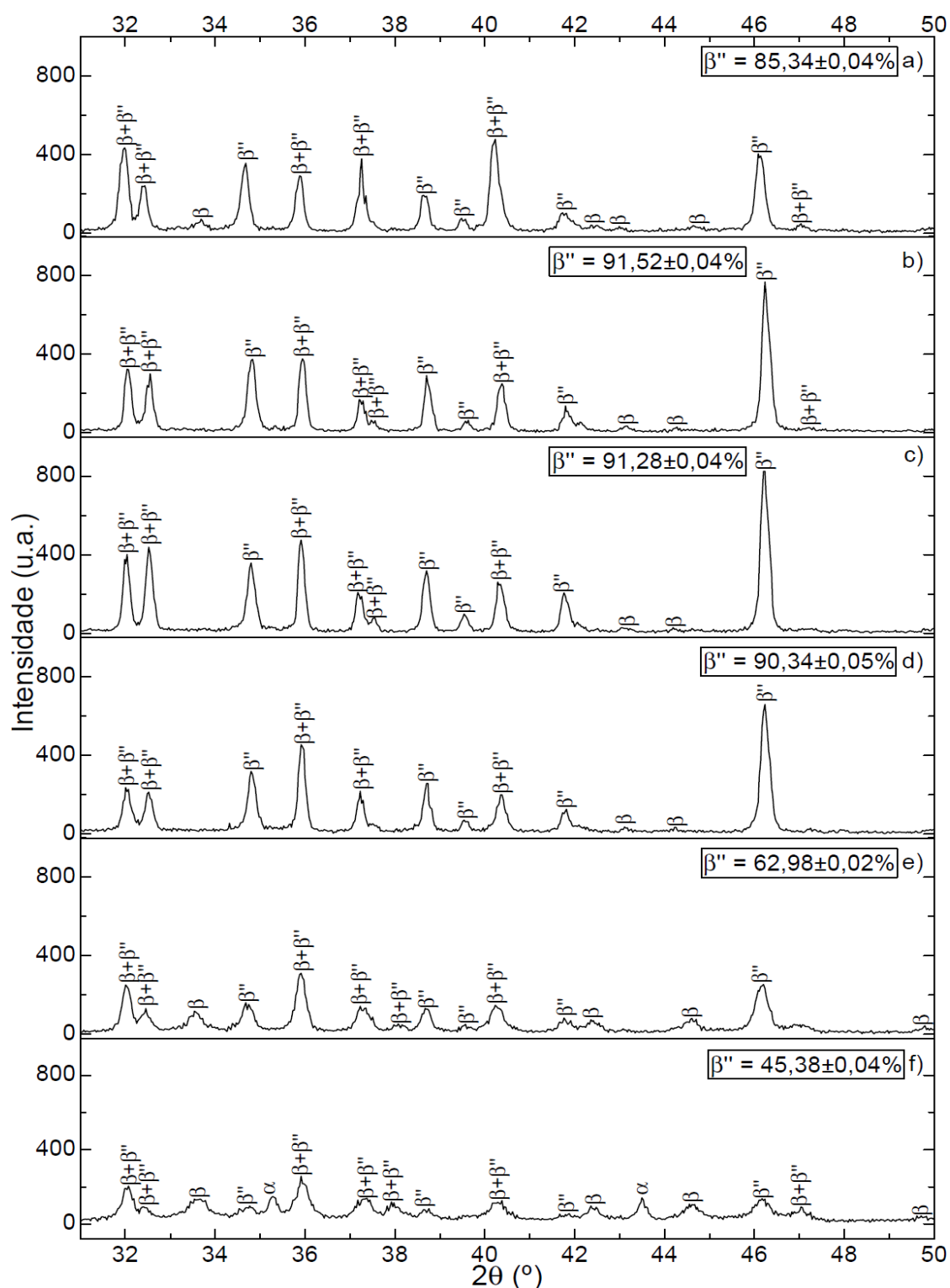


Figura 4.121: Difractogramas de raios X da Mistura 3 das amostras moídas sinterizadas a (a) 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min; (b) 1475 °C – 120 min; (c) 1450 °C – 120 min; (d) 1400 °C – 120 min; (e) 1300 °C – 120 min; (f) pó calcinado a 1200 °C – 120 min.

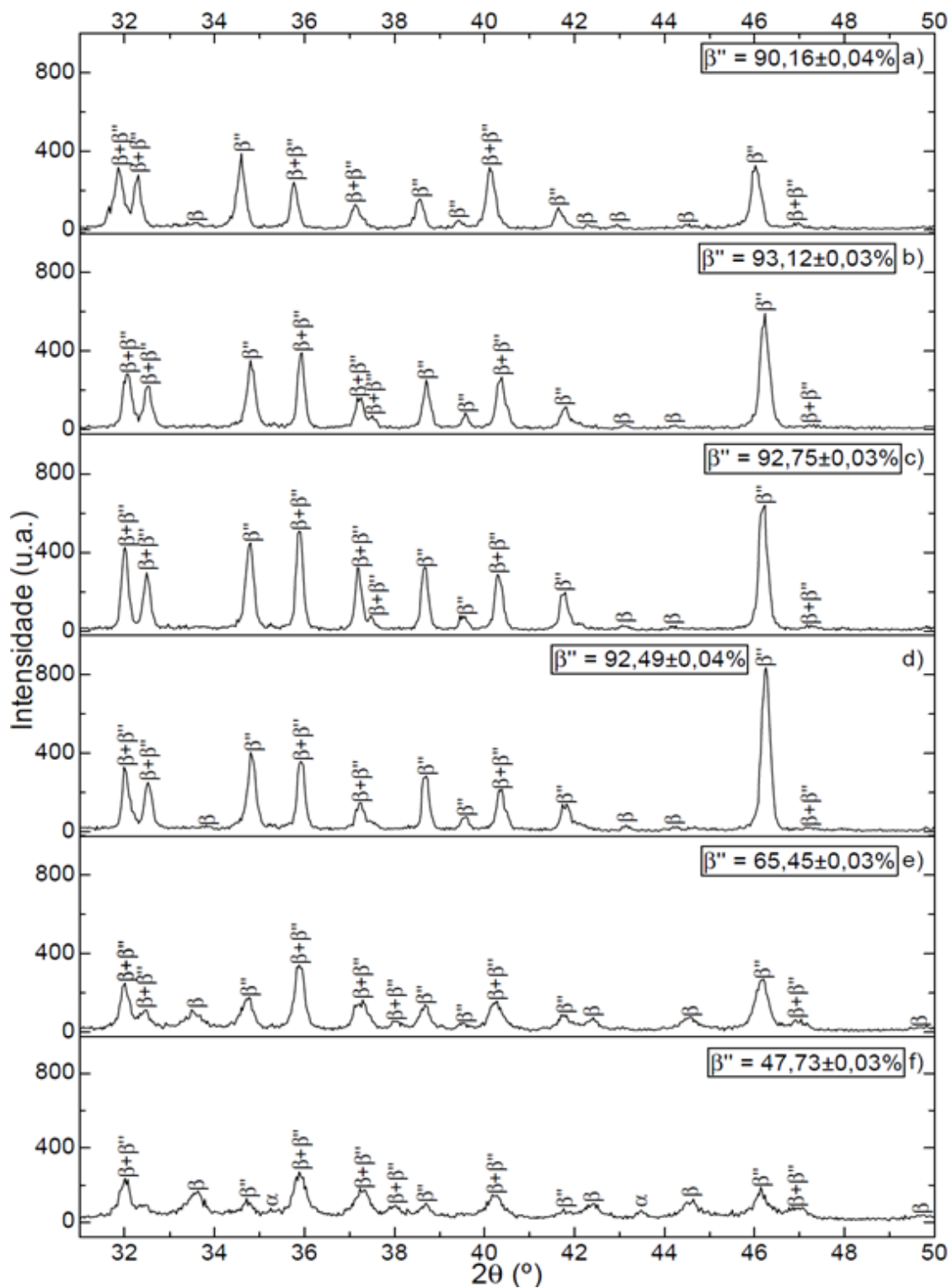


Figura 4.122: Difratogramas de raios X da Mistura 4 das amostras moídas sinterizadas a (a) 1600 $^{\circ}\text{C}$ – 20 min / 1475 $^{\circ}\text{C}$ – 120 min; (b) 1475 $^{\circ}\text{C}$ – 120 min; (c) 1450 $^{\circ}\text{C}$ – 120 min; (d) 1400 $^{\circ}\text{C}$ – 120 min; (e) 1300 $^{\circ}\text{C}$ – 120 min; (f) pó calcinado a 1200 $^{\circ}\text{C}$ – 120 min.

4.6.1 Mistura 3 e Mistura 4: 1400 °C – 120 min

Devido à ausência de trincas através dos contornos de grão, e também pela alta densificação e conversão de fase β'' -alumina, as amostras da Mistura 3 e 4 sinterizadas a 1400 °C durante 120 min foram as que apresentaram melhor desempenho estrutural e microestrutural. Assim, ensaios de caracterização mecânica e caracterização elétrica foram efetuados nestas amostras.

A condutividade elétrica das amostras das Misturas 3 e 4, sinterizadas a 1400 °C – 120 min, foi medida a 300 °C, e os valores obtidos estão apresentados na Tabela 4.14. Estas apresentaram as ordens de grandeza de acordo com a literatura.

Tabela 4.14: Condutividade elétrica dos corpos cerâmicos das Misturas 3 e 4 sinterizados a 1400 °C – 120 min.

Amostra	Condutividade elétrica (S.cm⁻¹)
Mistura 3	1,13x10 ⁻¹
Mistura 4	1,34x10 ⁻¹

O gráfico de Arrhenius para a condutividade de ambas amostras das Misturas 4, sinterizadas a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min e 1400 °C – 120 min, estão representados na Figura 4.123. A energia de ativação para a amostra sinterizada a 1400 °C – 120 min foi de 0,255 eV. Cabe lembrar que a condutividade elétrica e a energia de ativação para a amostra sinterizada a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min foram de 7,38x10⁻² S.cm⁻¹ e 0,167 eV.

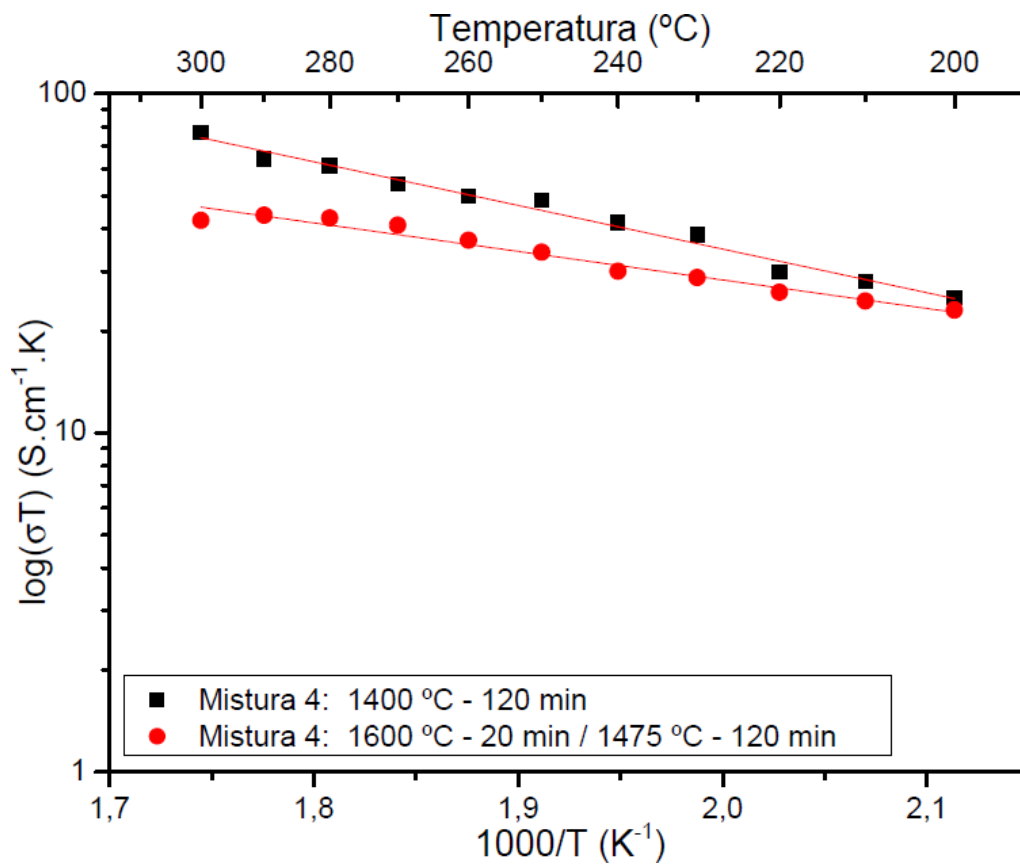


Figura 4.123: Comparação das curvas de Arrhenius da Mistura 4 sinterizadas a 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min e a 1400 °C – 120 min.

As resistências mecânicas dos corpos sinterizados a 1400 °C – 120 min foram medidas através de compressão diametral, e seus dados estão apresentados na Tabela 4.15.

Tabela 4.15: Resistência mecânica das amostras sinterizadas a 1400 °C – 120 min, da Mistura 3 e Mistura 4, submetidas à compressão diametral.

Amostra	Resistência mecânica (MPa)	Tamanho médio de grãos (µm)
Mistura 3	87±1	84
Mistura 4	111±1	77

Virkar e Gordon [39] obtiveram uma resistência mecânica de 120 MPa, para amostras de β''-alumina, com grãos de no máximo 120 µm. Os resultados obtidos na otimização estão compatíveis aos da literatura. Se comparados aos

valores anteriormente obtidos neste trabalho, houve um acréscimo significativo na resistência mecânica das amostras, pois, o resultado máximo anterior à otimização foi de $43,7 \pm 1,0$ MPa (Mistura 3 à 1600 °C – 20 min / 1475 °C – 120 min).

A otimização através da mudança das condições de sinterização influenciou a microestrutura do material de maneira positiva, criando amostras com alta densificação, menor tamanho de grão, boa conversão para a fase β'' e ausência de trincas pelos contornos devido à anisotropia do coeficiente de expansão térmica da β'' -alumina, contribuindo assim para a melhoria das propriedades elétricas e propriedades mecânicas.

5 CONCLUSÕES

Os resultados e discussão apresentados nesta dissertação levaram às seguintes conclusões:

- Caracterização dos pós calcinados: Os pós calcinados com Al_2O_3 , $\text{LiNO}_3/\text{LiAl}_5\text{O}_8$ e $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaNO}_3$ apresentaram conversões para a fase β'' superiores à 45%. Deste modo, a alta conversão para fase β'' das amostras sinterizadas está relacionada à conversão dos pós calcinados, como pôde ser visto na mistura com Al_2O_3 , LiAl_5O_8 e Na_2CO_3 , cujo pó calcinado apresentou a maior conversão (de $68,92 \pm 0,04\%$) e após a sinterização obteve acima de 95% de β'' -alumina.
- Análise de densificação e caracterização microestrutural: Nas misturas preparadas com $\text{AlO}(\text{OH})$, LiNO_3 e $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaNO}_3$ os grãos crescem proporcionalmente com o aumento do tempo no primeiro patamar. As interligações entre os grãos pequenos indicam o não término do processo de sinterização. A reação retardatária de formação de β e β'' -alumina, causada pelo processamento não adequado na etapa de mistura mecânica, foi responsável pela introdução de trincas catastróficas na amostra. As manchas na superfície surgem durante o ataque térmico das amostras, e são resultantes do coeficiente de expansão, causando defeitos na superfície.

Nas amostras com Al_2O_3 , $\text{LiNO}_3/\text{LiAl}_5\text{O}_8$ e $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaNO}_3$ a densidade reduzida é causada devido a presença de aglomerados nos pós não quebrados durante a prensagem, e que, após sinterização diferencial criam uma região peculiar, sendo arrancados durante o lixamento e polimento da amostra, formando buracos intragranulares. A mudança nas fontes de alumínio e lítio foram positivas, pois houve a redução significativa no tamanho dos grãos, minimizando as trincas.

Todas as amostras anteriormente citadas apresentam a formação de trincas pelos contornos de grão, resultantes da anisotropia de expansão térmica dos eixos a e c da β e β'' -alumina. A redução ao

máximo dos tamanhos dos grãos eliminou as trincas, contribuindo positivamente para as propriedades elétricas das amostras.

- Caracterização estrutural: Os resultados da análise estrutural estão diretamente ligados à caracterização microestrutural. O tamanho dos grãos e a densidade de trincas são os principais fatores que influenciam a conversão para a fase β'' .
- Caracterização mecânica: Grãos com grandes dimensões e alta densidade de trincas são prejudiciais às amostras, assim, foram obtidos baixos valores de resistência mecânica neste trabalho.
- Caracterização elétrica: A alta densidade de trincas foi responsável pela baixa condutividade elétrica das amostras. As amostras que apresentaram maior conversão para β'' foram as que obtiveram menores valores de condutividade elétrica, pois há maior presença de grãos de β'' -alumina, e assim a efeito da anisotropia do coeficiente de expansão é maior, causando defeitos, principalmente trincas, que funcionam como uma barreira que bloqueia o fluxo de íons sódio.

Como conclusão geral tem-se que a etapa de sinterização é a etapa crítica para a produção da Na- β'' -alumina com propriedades elétricas e mecânicas equilibradas, visto que o tamanho de grãos e a densidade de trincas são os principais fatores que influenciam para a obtenção destas. As matérias-primas das misturas também são de suma importância, em razão das diferentes conversões para a fase β'' em amostras com condições de sinterização iguais. As cinéticas de reações e sinterização são fortemente dependentes dos reagentes. A presença apenas da fase β'' nos corpos sinterizados é prejudicial, devido à sua anisotropia no coeficiente de expansão térmica. Em temperaturas elevadas de sinterização ($T \geq 1500$ °C), há a formação de fase β'' superior à 90%, mas com a presença de trincas através dos contornos de grão. Em temperaturas baixas de sinterização ($T < 1400$ °C), não visualiza-se a presença de trincas, mas a formação de fase β'' é comprometida. Em temperaturas intermediárias de sinterização ($T \sim 1400$ °C), o compromisso adequado entre as características desejáveis é obtido. Os

resultados obtidos após a otimização indicam que a condutividade elétrica pode ser manipulada através do controle das microestruturas das amostras, com a redução das trincas pelos contornos de grãos causadas pela anisotropia de expansão térmica dos eixos a e c da β'' -alumina. A condutividade elétrica total e a resistência mecânica das amostras otimizadas se mostrou coerente com os valores apresentados na literatura.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados obtidos neste trabalho e com o intuito de esclarecer alguns pontos que ficaram em aberto, são propostos alguns trabalhos futuros:

- Investigação sistemática da hipótese de floculação seletiva nas composições com $\text{AlO}(\text{OH})$;
- Estudo do comportamento térmico e aspectos morfológicos dos materiais utilizados;
- Medidas de viscosidade e comportamento reológico;
- Medidas de potencial zeta;
- Medidas de módulo de elasticidade;
- Processo de colagem de barbotina;
- Produção e análise de eletrólito sólido tubular para protótipo de bateria.

7 REFERÊNCIAS

- [1] K. WEFERS, C. MISRA, *Oxides and Hydroxides of Aluminum*: Alcoa Laboratories, 1987.
- [2] T. SHIRAI, H. WATANABE, M. FUJI, M. TAKAHASHI, "Structural properties and surface characteristics on aluminum oxide powders", *Annual Report of the Ceramics Research Laboratory Nagoya Institute of Technology*, vol. 9, pp. 23-31, 2009.
- [3] E. DÖRRE, H. HÜBNER, *Alumina: Processing, Properties, and Applications*: Springer-Verlag, 1984.
- [4] F. R. FERET, D. ROY, C. BOULANGER, "Determination of alpha and beta alumina in ceramic alumina by X-ray diffraction", *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 55, pp. 1051-1061, 2000.
- [5] D. P. F. SOUZA, "Preparação e caracterização de cerâmica condutora iônica alumina- β "Na", Doutorado em Ciência (Física Aplicada) Tese, Universidade de São Paulo, 1987.
- [6] R. M. DELL, P. T. MOSELEY, "Beta-alumina electrolyte for use in sodium/sulphur batteries: Part 1. Fundamental properties", *Journal of Power Sources*, vol. 6, pp. 143-160, 1981.
- [7] J. L. SUDWORTH, A. R. TILLEY, *The Sodium Sulfur Battery*: Kluwer Academic Publishers, 1985.
- [8] X. LU, G. XIA, J. P. LEMMON, Z. YANG, "Advanced materials for sodium-beta alumina batteries: Status, challenges and perspectives", *Journal of Power Sources*, vol. 195, pp. 2431-2442, 2010.
- [9] J. P. BOILOT, G. COLLIN, Ph. COLOMBAN, R. COMES, "X-ray-scattering study of the fast-ion conductor β "-alumina", *Physical Review B*, v. 22, pp. 5912-5925, 1980.
- [10] C. R. PETERS, M. BETTMAN, J. W. MOORE, M. D. GLICK, "Refinement of the structure of sodium β -alumina", *Acta Crystallographica B*, v. 27, pp. 1826-1834, 1971.
- [11] W. L. ROTH, F. REIDINGER, S. LA PLACA, "Studies of stabilization and transport mechanisms in beta and beta" alumina by neutron diffraction", *Physics of Solids and Liquids*, pp. 223-241, 1976.

- [12] G. YAMAGUCHI, K. SUZUKI, "On the structures of alkali polyaluminates", *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 41, pp. 93-99, 1968.
- [13] L. A. VILLAS-BOAS, "Nano céria dopada com gadolínia: Condutividade elétrica e correlação com a micro e nano-estrutura", Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais Tese, Universidade Federal de São Carlos, 2013.
- [14] R. CHAIM, M. LEVIN, A. SHLAYER, C. ESTOURNES, "Sintering and densification of nanocrystalline ceramic oxide powders: A review", *Advances in Applied Ceramics*, vol. 107, pp. 159-169, 2008.
- [15] J. S. REED, *Principles of Ceramics Processing*: John Wiley & Sons, 1995.
- [16] F. F. Y. WANG, *Ceramic Fabrication Processes*: Academic Press, 1976.
- [17] <http://cienciadosmateriais.org/index.php?acao=exibir&cap=22>, acessado em 28/07/2013.
- [18] C. C. KOCH, *Nanostructured Materials: Processing, Properties, and Applications*: William Andrew, 2007.
- [19] I. W. CHEN, X. H. WANG, "Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth", *Nature*, vol. 404, pp. 168-171, 2000.
- [20] G. A. RANKIN, H. E. MERWIN, "The ternary system CaO-Al₂O₃-MgO", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 38, pp. 568-588, 1916.
- [21] M. ROLIN, Ph. THANH, "Les diagrammes de phases des mélanges ne réagissant pas avec le molybdène", *Revue des Hautes Températures et Réfractaires*, vol. 2, pp. 175-185, 1965.
- [22] J. F. SCHAIRER, N. L. BOWEN, "The system Na₂O-Al₂O₃-SiO₂", *Journal of American Science*, vol. 254, pp. 129-195, 1956.
- [23] J. GALLUP, "The transformation of aluminum oxide from the beta to the alpha form", *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 18, pp. 144-148, 1935.
- [24] J. B. AUSTIN, "Linear thermal expansion of "beta-alumina"", *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 21, pp. 351-353, 1938.
- [25] L. PABLO-GALAN, W. R. FOSTER, "Investigation of role of beta alumina in the system Na₂O-Al₂O₃-SiO₂", *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 42, pp. 491-498, 1959.

- [26] J. THÉRY, D. BRIANÇON, "Structure et propriétés des aluminates de sodium", *Revue des Hautes Températures et Réfractaires*, vol. 1, pp. 221-227, 1964.
- [27] R. C. DE VRIES, W. L. ROTH, "Critical evaluation of the literature data on beta alumina and related phases: I, Phase equilibria and characterization of beta alumina phases", *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 52, pp. 364-369, 1969.
- [28] J. LIEBERTZ, "Bildung und existenzgebiet der bei den Na- β -Al₂O₃-phasen" *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft*, vol. 49, pp. 288-290, 1972.
- [29] Y. LE CARS, J. THÉRY, R. COLLONGUES, "Domaine d'existence et stabilité des aluminés β et β' dans le système Al₂O₃-Na₂O" *Revue des Hautes Températures et Réfractaires*, vol. 9, pp. 153-160, 1972.
- [30] A. IMAI, M. HARATA, "Ionic conduction of impurity-doped β -alumina ceramics", *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 11, pp. 180-185, 1972.
- [31] G. E. YOUNGBLOOD, A. V. VIRKAR, W. R. CANNON, R. S. GORDON, "Sintering processes and heat treatment schedules for conductive, lithia-stabilized β' -Al₂O₃", *American Ceramic Society Bulletin*, vol. 56, pp. 206-221, 1977.
- [32] B. J. McENTIRE, G. R. MILLER, R. S. GORDON, "Processing of metal and ceramic powders", *American Ceramic Society Bulletin*, v. 63, p. 792, 1984.
- [33] A. V. VIRKAR, G. R. MILLER, R. S. GORDON, "Resistivity-microstructure relations in lithia-stabilized polycrystalline β' -alumina", *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 61, pp. 250-252, 1978.
- [34] G. E. YOUNGBLOOD, G. R. MILLER, R. S. GORDON, "Relative effects of phase conversion and grain size on sodium ion conduction in polycrystalline, lithia-stabilized β' -alumina", *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 61, pp. 86-87, 1978.
- [35] J. H. DUNCAN, W. G. BUGDEN, "Two-peak firing of beta"-alumina", *Proceedings of the British Ceramic Society*, vol. 31, pp. 221, 1981.

- [36] G. J. MAY, S. R. TAN, "Recent progress in the development of beta-alumina for the sodium-sulphur battery", *Electrochimica Acta*, vol. 24, pp. 755-763, 1979.
- [37] J. H. KIM, E. C. SHIN, D. C. CHO, S. KIM, S. LIM, K. YANG, J. BEUM, J. KIM, S. YAMAGUCHI, J. S. LEE, "Electrical characterization of polycrystalline sodium β "-alumina: Revisited and resolved", *Solid State Ionics*, vol. 264, pp. 22-35, 2014.
- [38] A. V. VIRKAR, T. D. KETCHAM, R. S. GORDON, "Hot pressing of lithia-stabilized β "-alumina", *Ceramurgia International*, vol. 5, pp. 66-69, 1979.
- [39] A. V. VIRKAR, R. S. GORDON, "Fracture properties of polycrystalline lithia-stabilized β "-alumina", *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 60, pp. 58-61, 1977.
- [40] T. L. ANDERSON, *Fracture Mechanics: Fundamentals and Applications*: Taylor & Francis, 1995.
- [41] J. B. WACHTMAN, *Mechanical Properties of Ceramics*: Wiley-Interscience, 1996.
- [42] M. W. BARSOUM, *Fundamentals of ceramics*: Taylor & Francis, 2003.
- [43] W. D. KINGERY, H. K. BOWEN, D. R. UHLMANN, *Introduction to Ceramics*: Wiley-Interscience, 1976.
- [44] W. D. CALLISTER Jr., *Ciência e Engenharia de Materiais. Uma Introdução*: LTC, 2007.
- [45] A. V. VIRKAR, G. J. TENNENHOUSE, R. S. GORDON, "Hot-pressing of Li_2O -stabilized β "-alumina", *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 57, pp. 508-508, 1974.
- [46] T. J. WHALEN, G. J. TENNENHOUSE, C. MEYER, "Relation of properties to microstructure in a β "-alumina ceramics", *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 57, pp. 497-498, 1974.
- [47] R. W. DAVIDGE, G. TAPPIN, J. R. McLAREN, G. J. MAY, "Strength and delayed fracture of beta alumina", *American Ceramic Society Bulletin*, vol. 58, pp. 771-774, 1979.

- [48] R. M. DELL, P. T. MOSELEY, "Beta-alumina electrolyte for use in sodium/sulphur batteries - Part 2. Manufacture and use", *Journal of Power Sources*, vol. 7, pp. 45-63, 1981.
- [49] G. J. MAY, C. M. B. HENDERSON, "Thermal expansion behaviour of sodium-beta-alumina", *Journal of Materials Science*, vol. 14, pp. 1229-1237, 1979.
- [50] S. HUI, J. ROLLER, S. YICK, X. ZHANG, C. DECÈS-PETIT, Y. XIE, R. MARIC, D. GHOSH, "A brief review of the ionic conductivity enhancement for selected oxide electrolytes", *Journal of Power Sources*, vol. 172, pp. 493-502, 2007.
- [51] M. N. RAHAMAN, *Ceramic Processing and Sintering*: Taylor & Francis, 2003.
- [52] H. SAALFELD, "Zur thermischen umwandlung und kristallographie von petalit und spodumen", *Naturwissenschaften*, vol. 43, pp. 420-432, 1956.
- [53] Y. F. Y. YAO, J. T. KUMMER, "Ion exchange properties of and rates of ionic diffusion in beta-alumina", *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 29, pp. 2453-2475, 1967.
- [54] M. S. WHITTINGHAM, R. A. HUGGINS, "Measurement of sodium ion transport in beta alumina using reversible solid electrodes", *Journal of Chemical Physics*, vol. 54, pp. 414-416, 1971.
- [55] M. S. WHITTINGHAM, R. A. HUGGINS, "Transport properties of silver beta alumina", *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 118, pp. 1-6, 1971.
- [56] E. KOCH, C. WAGNER, "The mechanism of ionic conduction in solid salts on the basis of the disorder idea", *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. B38, pp. 275-324, 1937.
- [57] J. C. WANG, M. GAFFARI, S. CHOI, "On the ionic conduction in β -alumina: Potential energy curves and conduction mechanism", *Journal of Chemical Physics*, vol. 63, pp. 772-778, 1975.
- [58] D. WOLF, "On the mechanism of diffusion in sodium beta alumina", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 40, pp. 757-773, 1979.

- [59] D. B. McWHAN, P. D. DERNIER, C. VETTIER, A. S. COOPER, J. P. REMEIKA, "X-ray diffuse scattering from alkali, silver, and europium β -alumina", *Physical Review B*, vol. 17, pp. 4043-4060, 1978.
- [60] K. K. KIM, J. N. MUNDY, W. K. CHEN, "Diffusion and ionic conductivity in sodium beta alumina", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 40, pp. 743-755, 1979.
- [61] L. L. CHASE, C. H. HAO, G. D. MAHAN, "Raman scattering from sodium and silver in β -alumina", *Solid State Communications*, vol. 18, pp. 401-403, 1976.
- [62] A. HOOPER, "A study of the electrical properties of single-crystal and polycrystalline β -alumina using complex plane analysis", *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 10, pp. 1487-1496, 1977.
- [63] H. ENGSTROM, J. B. BATES, J. C. WANG, "Non-Debye capacitance in single-crystal sodium beta-alumina", *Solid State Communications*, vol. 35, pp. 543-546, 1980.
- [64] J. B. BATES, H. ENGSTROM, J. C. WANG, B. C. LARSON, N. J. DUDNEY, "Composition, ion-ion correlations and conductivity of beta"-alumina", *Solid State Ionics*, vol. 5, pp. 159-162, 1981.
- [65] H. ENGSTROM, J. B. BATES, W. E. BRUNDAGE, J. C. WANG, "Ionic conductivity of sodium beta"-alumina", *Solid State Ionics*, vol. 2, pp. 265-276, 1981.
- [66] N. BAFFIER, J. C. BADOT, Ph. COLOMBAN "Conductivity of ion rich β and β' alumina: Sodium and potassium compounds", *Materials Research Bulletin*, vol. 16, pp. 259-265, 1981.
- [67] S. E. ORMROD, D. L. KIRK, "The conduction properties of polycrystalline β' -alumina", *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 10, pp. 1769-1780, 1977.
- [68] R. STEVENS, J. G. P. BINNER, "Review: Structure, properties and production of β -alumina", *Journal of Materials Science*, vol. 19, pp. 695-715, 1984.
- [69] J. H. KENNEDY, "The β -aluminas", *Topics in Applied Physics: Solid Electrolytes*: Springer-Verlag, vol. 21, pp. 105-137, 1977.

- [70] C. H. DUSTMANN, "Advances in ZEBRA batteries", *Journal of Power Sources*, vol. 127, pp. 85-92, 2004.
- [71] *ZEBRA Battery Handbook for Vehicle Applications*: MES DEA s.a., rev. 1.3, pp. 1-67, 2006.
- [72] <http://www.fiammsonick.com>, acessado em 06/11/2014.
- [73] R. C. GALLOWAY, C. H. DUSTMANN, "ZEBRA battery - Material cost availability and recycling", *EVS-20*, pp. 1-9, 2003.
- [74] <http://ionotec.com>, acessado em 06/11/2014.
- [75] A. PEKARSKY, P. S. NICHOLSON, "The relative stability of spray-frozen / freeze-dried β -Al₂O₃ powders", *Materials Research Bulletin*, vol. 15, pp. 1517-1524, 1980.
- [76] E. J. ABRAM, D. C. SINCLAIR, A. R. WEST, "A strategy for analysis and modelling of impedance spectroscopy data of electroceramics: Doped lanthanum gallate", *Journal of Electroceramics*, vol. 10, pp. 165-177, 2003.
- [77] Y. HU, Z. WEN, X. WU, "Porous iron oxide coating on β -alumina ceramics for Na-based batteries", *Solid State Ionics*, vol. 262, pp. 133-137, 2014.
- [78] D. H. LEE, S. T. LEE, K. M. LEE, S. K. LIM, "Analysis of the crystal phases of Na⁺-beta-aluminas synthesized by infiltration of alkali molten salts", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 18, pp. 1801-1806, 2012.
- [79] T. C. GIRIJA, A. V. VIRKAR, "Low temperature electrochemichal cells with sodium β -alumina solid electrolyte (BASE)", *Journal of Power Sources*, vol. 180, pp. 653-656, 2008.