

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

ELETRÓLITO SÓLIDO β/β'' -ALUMINA PARA PROTÓTIPO DE
BATERIA SÓDIO-NÍQUEL

Juliane Franciele Nonemacher

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

ELETRÓLITO SÓLIDO β/β' -ALUMINA PARA PROTÓTIPO DE
BATERIA SÓDIO-NÍQUEL

Juliane Franciele Nonemacher

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
Agência Financiadora: Fundação Parque Tecnológico Itaipu

São Carlos

2014

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

N812es Nonemacher, Juliane Franciele.
Eletrólito sólido β/β'' -alumina para protótipo de bateria
sódio-níquel / Juliane Franciele Nonemacher. -- São Carlos :
UFSCar, 2015.
120 p.

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

1. Cerâmica. 2. Eletrólito sólido. 3. Microestrutura. 4.
Processamento cerâmico. 5. Protótipo tubular. I. Título.

CDD: 620.14 (20^a)

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Benvinda e José Romildo Nonemacher, que por uma vida de dedicação, amor e trabalho proporcionaram a oportunidade de realizar meus sonhos e conquistas.

VITAE DO CANDIDATO

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

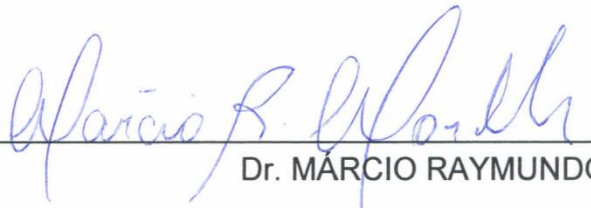
“Descobrir consiste em olhar para o que todo mundo está vendo
e pensar uma coisa diferente”. (Roger Von Oech)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
JULIANE FRANCIELE NONEMACHER
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 07 DE OUTUBRO DE 2014.

BANCA EXAMINADORA:



Dra. DULCINA MARIA PINATTI FERREIRA DE SOUZA
ORIENTADORA
UFSCar



Dr. MÁRCIO RAYMUNDO MORELLI
UFSCar



Dr. CARLOS ALBERTO FORTULAN
USP

AGRADECIMENTOS

Inicio agradecendo a DEUS, que esteve sempre ao meu lado durante esta caminhada, nos momentos de alegria e nos momentos mais difíceis. Ele me carregou quando faltaram às forças, me guiou, me fez persistente e determinada!

Agradeço a meus pais, José Romildo Nonemacher e Benvinda Nonemacher, que mesmo distantes estiveram sempre comigo, ensinando-me, apoiando-me, acreditando em meu potencial e amando-me incondicionalmente.

A toda minha família, meus irmãos, cunhadas, sobrinhos, pelo incentivo e força para alcançar meus objetivos, por entenderem a minha ausência em muitas datas comemorativas.

Meu muitíssimo obrigado a minha orientadora Dulcina M. P. F. S. por acreditar em mim e aceitar-me como orientanda, incentivar-me, apoiar-me sempre que precisei. Será sempre um exemplo que levarei comigo, como pessoa e como profissional.

Agradeço a presença amorosa, cumplicidade e carinho do Juliano Cesar Santorsula, por abrir mão de muitos finais de semana e me apoiar.

Ao Prof. Dr. Carlos Ventura D'Alkaine pela troca de experiências, apoio e colaboração e aos colegas de projeto do PPGQ/UFSCar.

Ao Prof. Dr. Carlos Alberto Fortulan pela contribuição na obtenção do molde tubular.

A minha colega de projeto e mestrado Daisy Catharina Rodrigues, pelo auxílio e compreensão, pela troca de experiências e pelos bons momentos que passamos juntas.

Aos meus colegas de laboratório, principalmente aqueles que colaboraram mais diretamente com este trabalho, Lucia Adriana Villas-Bôas, Edson Cesar Grezbielucka, Fábio Antunes, Élcio Liberato Pires, Celso Goulart, Francisco José Macambira e muitos outros, pela convivência harmoniosa,

pelas ansiedades e apreensões divididas, e principalmente pelos bons momentos que passamos juntos.

Aos meus amigos de Cascavel, que apesar da distância nunca saíram de meus pensamentos.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais-PPGCEM, pelo apoio e colaboração.

A Fundação Parque Tecnológico Itaipu-FPTI pelo incentivo a pesquisa e apoio financeiro.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

A Itaipu Binacional juntamente com a empresa suíça de geração de energia Kraftwerke Oberhasli AG/KWO estão desenvolvendo uma bateria de sal sódio-níquel (Na/NiCl_2), a qual utiliza a cerâmica $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ como eletrólito sólido, visando aplicação em veículos elétricos e bancos estacionários. Os principais desafios na obtenção da β/β'' -alumina são obter uma quantidade majoritária da fase $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$, a dificuldade em controlar a perda de sódio durante a sinterização e minimizar o crescimento anormal de grão que leva à uma microestrutura duplex, que compromete a resistência mecânica. O presente trabalho tem por objetivos: *i)* obter o eletrólito sólido β/β'' -alumina utilizando pós preparados pelo processo de mistura de óxidos (MO) e processo citrato (PC) e correlacionar a microestrutura com a condutividade elétrica e resistência mecânica, *ii)* obter eletrólito sólido tubular utilizando o pó que gerou as melhores amostras. Os corpos de prova obtidos com pó de MO não se mostraram sensíveis a atmosfera de sinterização. O teor de fase β'' foi de $\approx 75\%$ e a microestrutura obtida foi do tipo duplex com grãos de $\sim 150 \mu\text{m}$ dispersos em uma matriz de grãos inferiores a $5 \mu\text{m}$. O maior valor da resistência mecânica a compressão diametral foi $92 \pm 14 \text{ MPa}$, e o máximo valor da condutividade elétrica foi de $1,03 \times 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ a 300°C . Já o processo citrato processo gerou nanopó, foi mais sensível ao acondicionamento da amostra durante a sinterização e gerou microestrutura mais fina e homogênea com grãos $\leq 5 \mu\text{m}$. Os valores da condutividade elétrica, teor de fase β'' e resistência mecânica das amostras obtidas com estes pós foram inferiores àquelas obtidas pelo processo de MO. Os eletrólitos sólidos tubulares foram obtidos por prensagem isostática utilizando pó de MO, apresentam boa resistência mecânica a verde para manuseio e acabamento, boa densificação após sinterização, sinalizando a viabilidade da fabricação dos tubos para baterias.

SOLID ELECTROLYTE β/β'' -ALUMINA FOR SODIUM-NIQUEL BATTERY PROTOTYPE

ABSTRACT

Itaipu Binational along with the Swiss company power generation Kraftwerke Oberhasli AG/KWO, are developing a battery of nickel-sodium salt (Na/NiCl_2), which uses β/β'' - Al_2O_3 ceramic as solid electrolyte, to apply on electric vehicles and stationary banks. The main challenges in obtaining β/β'' -alumina are obtain more content β'' - Al_2O_3 phase, the difficulty in controlling the sodium loss during the sintering and minimize abnormal grain growth which leads to a duplex microstructure which compromises the mechanical strength. This paper aims to: i) develop ceramic solid electrolyte β/β'' -alumina using powders prepared by citrate process (CP) and mixed oxides process (MOP) and correlate the microstructure with electrical conductivity and mechanical properties, ii) obtain solid electrolyte tubular using the powder which generated the best samples. The samples obtained with MOP powder were not sensitive to sintering atmosphere. The amount of β'' phase was $\approx 75\%$, microstructure obtained was duplex form containing larger grains ($\approx 150 \mu\text{m}$) dispersed in a matrix of smaller grains ($\leq 5 \mu\text{m}$). The higher mechanical resistance value to radial compression was $92 \pm 14 \text{ MPa}$ and the maximum the electrical conductivity value was $1.03 \times 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ at $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Citrate process produced nano-powder, which was more sensitive to the samples stowage during sintering and generated a microstructure more thin and homogeneous with grain size about $\leq 5 \mu\text{m}$. Amount of β'' phase, electrical conductivity and mechanical strength were lower than those obtained by the MOP. The solid electrolytes tubular were obtained by isostatic pressing with powder prepared via MOP. The pipes have a good mechanical resistance to green body for handling and finishing with good densification after sintering, indicating the viability of manufacturing of tubes for batteries.

PUBLICAÇÕES

- NONEMACHER, J. F., SOUZA, D. P. F., Sódio Beta Alumina preparada por mistura de óxidos e pelo processo citrato: Caracterização elétrica e Microestrutural. In: 1º Mostra Tecnológica do PTI, Foz do Iguaçu-PR, 2012. Trabalho apresentado.

- NONEMACHER, J. F., SOUZA, D. P. F., Preparação de sódio β "- alumina por mistura de óxidos e processo citrato. In: 1º Congresso de Tecnologias, Engenharias e Ciências Exatas, Foz do Iguaçu-PR, 2013. Trabalho completo, Anais.

- NONEMACHER, J. F., SOUZA, D. P. F., Sódio β "-ALUMINA preparada por mistura de óxidos e por processo citrato: caracterização elétrica e microestrutural, Congresso Brasileiro de Cerâmica, Natal-RN, 2013. Trabalho completo, Anais.

- NONEMACHER, J. F., SOUZA, D. P. F., Effect of sodium atmosphere in Na⁺- β -alumina prepared by citrate process and oxide mixture. 6th International Conference on Electroceramics, João Pessoa-PB, 2013. Trabalho apresentado.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO	xi
LISTA DE TABELAS	xiv
LISTA DE FIGURAS	xvi
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Objetivo	3
1.1.1 Objetivo geral e motivação.....	3
2. CONCEITOS FUNDAMENTAIS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Projeto de Baterias e Funcionamento da bateria	5
2.2 Eletrólito sólido β/β'' -Alumina.....	8
2.3 Métodos de obtenção de pó.....	12
2.4 Sinterização, formação e equilíbrio de fases.....	14
2.5 Condutividade e mecanismos de condução	20
2.5.1 Condutividade da β/β'' - Al_2O_3 monocristalina e policristalina.....	23
2.6 Técnicas de medida de condutividade elétrica.....	26
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	29
3.1. Preparação das amostras	29
3.1.1. Preparação do pó por mistura de óxidos (MO).....	29
3.1.1.1. Obtenção do zeta aluminato de lítio (LiAl_5O_8)	30
3.1.2. Preparação do pó por processo citrato (PC)	30
3.1.3. Obtenção dos corpos de prova: prensagem e sinterização	31

3.1.4.	Acondicionamento da amostra durante sinterização	33
3.1.5.	Denominação dos corpos de prova	34
3.2.	Caracterização dos corpos de prova	35
3.2.1.	Medida de densidade	36
3.2.2.	Difração de Raios X.....	36
3.2.3.	Microscopia eletrônica de varredura.....	37
3.2.4.	Microscopia Eletrônica de Transmissão	38
3.2.5.	Microscopia ótica.....	38
3.2.6.	Medidas de condutividade elétrica.....	38
3.2.7.	Resistência Mecânica.....	41
3.3.	Conformação de tubos.....	41
3.4.	Cuidados com pós e amostras sinterizadas	44
3.5.	Resumo do procedimento experimental	45
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1.	Análise de densificação, caracterização estrutural e microestrutural... 49	
4.1.1.	Mistura de óxidos.....	52
4.1.1.1.	Resumo do processo mistura de óxidos.....	70
4.1.2.	Processo citrato	73
4.1.2.1.	Estudo do acondicionamento da amostra durante a sinterização....	73
4.1.2.2.	Estudo do teor de ácido cítrico	83
4.1.2.3.	Estudo do teor de sódio.....	85
4.1.2.4.	Resumo do processo citrato	90
4.2.	Caracterização elétrica	92
4.3.	Caracterização mecânica: Ensaio de compressão diametral	97
4.4.	Conformação de tubos.....	101
5.	CONCLUSÕES.....	110

6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	112
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	114

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1- Parâmetros estruturais da β/β'' -alumina.	9
Tabela 2.2-Condutividade iônica da β e β'' -alumina monocristalina e policristalina.....	26
Tabela 3.1- Matérias-primas utilizadas na preparação dos pós.	29
Tabela 3.2- Denominação das amostras, condição e acondicionamento durante sinterização e outras observações.	35
Tabela 4.1- Densidade das amostras obtidas por MO sinterizadas com diferentes programas e porcentagem de densificação.	52
Tabela 4.2- Teor de fases β e β'' do pó calcinado, superfície da pastilha sinterizada e pastilha moída da amostra MO1 obtido a partir de difratograma convencional.....	54
Tabela 4.3- Teor de fases β e β'' da amostra MO1, pó pastilha moída e pastilha inteira, a partir do difratograma <i>step scan</i>	55
Tabela 4.4- Região analisada por microanálise, elementos químicos e porcentagem do elemento.....	59
Tabela 4.5- Conteúdo de fases β e β'' do pó calcinado e das amostras MO1 e MO2 obtidos a partir de varreduras contínuas e <i>step scan</i>	64
Tabela 4.6- Condição de sinterização e densificações da amostra C1a, sinterizada a 1600 °C/20min-1475 °C/2h em atmosfera tipo A.....	75
Tabela 4.7- Teor de fases β e β'' obtidos no pó calcinado, pastilha inteira e pastilha moída, obtidos a partir de raios X de varredura convencional de amostras da composição C1a.	76
Tabela 4.8- Condições de sinterização, acondicionamento e densificações das amostras C1b e C1c.....	79
Tabela 4.9- Teor de fases β e β'' obtidos a partir da difração de raios X com varredura convencional das amostras C1b e C1c.	80
Tabela 4.10- Condição de sinterização, acondicionamento e densificações da amostra C2.....	83
Tabela 4.11- Teor de fases β e β'' do pó calcinado, pastilha inteira e pastilha moída da amostra C2 obtido a partir de difratograma convencional.	84

Tabela 4.12- Condições de sinterização, acondicionamento e densificação das amostras C3a e C3b	85
Tabela 4.13- Teor de fases β e β'' do pó calcinado a 900 °C/2h, e das pastilhas inteiras e moídas das amostras C3a e C3b.	87
Tabela 4.14- Dados de caracterização elétrica, densificação e conteúdo de fase β'' das pastilhas moídas obtido a partir do difratograma de raios X.	93
Tabela 4.15- Resistência à compressão e o máximo tamanho de grão das amostras obtidas por mistura de óxidos e processo citrato.	97
Tabela 4.16- Tamanho de grão, densificação e resistência mecânica da β/β'' alumina reportado na literatura.	100

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1- Perfil de empresas parceiras do projeto de VE's e baterias.....	5
Figura 2.2- Célula e reação básica de carga e descarga da bateria Zebra (adaptado de [2]).	7
Figura 2.3- Estrutura cristalina (a) β - Al_2O_3 (b) β'' - Al_2O_3 (adaptado de [15]).	10
Figura 2.4- Diferentes sítios no plano de condução na β -alumina [16].....	11
Figura 2.5 - Projeção 1120 da célula unitária de a) β -alumina e b) β'' -alumina (adaptado de [17]).	12
Figura 2.6- Esquema de dois caminhos possíveis que um conjunto de partículas pode diminuir sua energia, (a) densificação seguido de crescimento de grão (ocorre encolhimento), (b) engrossamento dos grãos grandes a custa dos menores (adaptado de [35])......	15
Figura 2.7 - Diagrama de equilíbrio do sistema $\text{Na}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Al}_2\text{O}_3$ proposto por De Vries e Roth.	17
Figura 2.8- Diagrama binário proposto por Weber (adaptado de [21]).	18
Figura 2.9- Diagrama de fases $\text{NaAlO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ segundo Le Cars et al (adaptado de ref. [14]).	19
Figura 2.10- Mecanismo de condução proposto por Wolf (adaptado de [47]). ..	23
Figura 2.11- Direção do fluxo de íons sódio (adaptado de [53]).	24
Figura 2.12- Resistividade da β -alumina em função da relação β/β'' (adaptado de [47]).	25
Figura 3.1 - Padrão de sinterização utilizado para amostras obtidas a partir de pó de mistura de óxidos e de processo citrato.	32
Figura 3.2- Esquema de sinterização com pó base: A) utilizando apenas cadinho e pó base; B) utilizando cadinhos, pó base e α -alumina.....	34
Figura 3.3- Representação esquemática da amostra e eletrodos.	39
Figura 3.4- Espectro de impedância característico da amostra em $T=200\text{ }^\circ\text{C}$..	40
Figura 3.5- Espectro de impedância característico da amostra para temperaturas mais altas ($300\text{ }^\circ\text{C}$).	40
Figura 3.6- Esquema de molde tubular utilizado neste trabalho.....	43
Figura 3.7- Diagrama de blocos do procedimento de obtenção do zeta aluminato de lítio (LiAl_5O_8).	45

Figura 3.8- Diagrama de blocos do processamento da β/β'' -alumina por mistura de óxidos.....	46
Figura 3.9- Diagrama de blocos do processamento da β/β'' -alumina por processo citrato.....	47
Figura 4.1- Densidade da peça verde e após sinterização de amostras obtidas com pó preparado por mistura de óxidos sinterizadas a diferentes temperaturas e patamares.	50
Figura 4.2- Imagem dos corpos de prova sinterizados à diferentes temperaturas.....	51
Figura 4.3- Difratoograma do pó MO1 calcinado a 1200 °C/2horas e da respectiva amostra sinterizada a 1600 °C/20 min-1475 °C/2 horas.	53
Figura 4.4- DRX <i>step scan</i> da amostra MO1 da amostra sinterizada inteira e do pó da amostra moída.	55
Figura 4.5- MEV da superfície polida e atacada termicamente da amostra MO1 com diferentes aumentos: A) aumento de 5000x; B) aumento de 3000x; C) aumento de 1000x; D) aumento de 500x.	56
Figura 4.6- Efeito do tempo de exposição, da amostra MO1, ao feixe de elétrons após: (A) 20 seg; (B) 40 seg.; (C) 60 seg; (D) após 60 seg. com aumento menor mostrando que a degradação é localizada na região do feixe.	58
Figura 4.7- MEV de superfície de fratura da amostra de MO1 em diferentes aumentos.	60
Figura 4.8- DRX do pó da amostra MO2 calcinada a 1200°C/2h e da pastilha inteira sinterizada a 1580 °C/20min-1475 °C/2h.	61
Figura 4.9- Difratoogramas da amostra MO2 da pastilha inteira e da pastilha moída.....	62
Figura 4.10- DRX <i>step scan</i> de 30° a 50° com passo de 0,02 °/5s da amostra MO2 inteira e do pó da amostra moída.....	62
Figura 4.11- Imagem de microscópio ótico da amostra MO2 polida e atacada termicamente mostrando a diferença entre o bulk e a superfície exposta durante a sinterização.....	65

Figura 4.12- MEV da superfície polida e atacada termicamente da amostra MO2 com diferentes aumentos: A) aumento de 20.000x; B) aumento de 10.000x; C) aumento de 5.000x; D) aumento de 1.000x.	66
Figura 4.13- MEV da amostra MO2 polida e atacada termicamente de região contendo grande concentração de grãos alongados com diferentes aumentos: A) aumento de 500x; B) aumento de 1000x.	67
Figura 4.14- Imagens de mapeamento químico por EDS em linha da amostra MO2 polida e atacada termicamente: A) microscopia antes do mapeamento químico; B) linha do mapeamento sobre o grão alongado; C) microscopia após o mapeamento; D) curvas dos elementos investigados no mapeamento.	68
Figura 4.15- Curvas do resultado do mapeamento químico por EDS em linha da amostra MO2 sinterizada a 1580 °C.....	69
Figura 4.16- MEV de superfície polida e atacada termicamente da amostra MO1 sinterizada a 1600 °C/20min-1476 °C/2h.....	70
Figura 4.17- MEV da superfície polida e atacada termicamente da amostra MO2 sinterizada a 1580 °C/20min-1476 °C/2h, mostrando a presença de grãos alongados bem distribuídos ao longo da amostra.	71
Figura 4.18- Imagem de MEV de superfície polida e atacada termicamente da amostra MO1 , com degradação do feixe de elétrons no centro da imagem da amostra MO1 sinterizada a 1600 °C/20min-1475 °C/2h.....	72
Figura 4.19- Difratoograma de raios X de pó precursor obtido pelo processo citrato amorfo seco em mufla.	73
Figura 4.20- Imagem de microscopia eletrônica de transmissão da amostra citrato calcinada a 800 °C/2 horas com fluxo de 2 L/min de O ₂	74
Figura 4.21- Difratoogramas de raios X de pó C1a obtido pelo processo citrato calcinado a 800 °C e amostra sinterizada 1600 °C/20min-1475 °C/2horas.....	76
Figura 4.22- Imagens de MEV da superfície polida e atacada termicamente de amostra da composição C1a sinterizada a 1600 °C/20min-1475 °C/2h obtidas em diferentes aumentos: A) aumento de 1.000 x; B) aumento de 5.000 x; C) aumento de 5.000 x.....	77

Figura 4.23- Efeito da exposição da amostra C1a ao feixe de elétrons após: (A) 20 seg.; (B) 40 seg.; (C) 60 seg.; (D) após 60 seg. com aumento menor mostrando que a degradação é localizada na região de incidência do feixe. ..	78
Figura 4.24 –DRX da amostra C1b moída e da C1c inteira e moída.	80
Figura 4.25 - MEV de amostras polidas e atacadas termicamente de C1b em diferentes aumentos: A) aumento de 1.000x; B) aumento 2.000x; C) aumento de 5.000x; D) aumento de 10.000x.	81
Figura 4.26- MEV de amostras polidas e atacadas termicamente de C1c em diferentes aumentos: A) aumento 2.000x; B) aumento de 5.000x; C) aumento de 10.000x.	82
Figura 4.27- Difrátogramas de raios X da amostra C2 do pó calcinado a 1000 °C e da pastilha inteira sinterizada a 1580 °C/20 min-1475 °C/2h.	84
Figura 4.28 - DRX do pó C3 calcinado a 900 °C, da pastilha C3a, sinterizada a 1580 °C/20min- 1475 °C /2h, inteira e moída.....	86
Figura 4.29- DRX do pó C3 calcinado a 900 °C, da pastilha C3b, sinterizada a 1580 °C/20min- 1475 °C /2h, inteira e moída.....	87
Figura 4.30- MEV das amostras polidas e atacada termicamente de C3a: A) aumento de 2.000x; B) aumento de 5.000x; C) aumento de 10.000x; D) aumento de 15.000x.	88
Figura 4.31- MEV da amostras polidas e atacadas termicamente de C3b sinterizada a 1600 °C/20min-1475 °C/2h: A) aumento de 5.000x B) aumento de 10.000x C) aumento de 20.000x.	89
Figura 4.32- MEV da superfície polida e atacada termicamente de amostra C1a sinterizada a 1600 °C/20min-1475 °C/2h.	90
Figura 4.33- MEV da amostra C3a sinterizada a 1580 °C/20min-1475 °C/2h com acondicionamento durante a sinterização tipo B.	92
Figura 4.34- Gráfico correlacionando o teor de fase β'' com a condutividade das amostras a 300 °C obtidas por processo de mistura de óxidos e processo citrato.	94
Figura 4.35- Gráfico de resistividade da β/β'' -alumina em função da relação de % do teor β'' -alumina.....	95

Figura 4.36- Espectros de impedância de amostras obtidas por processo citrato e sinterizadas com micro-ondas: a) 50 °C; b)150 °C; c)300 °C (adaptado de [62]).	96
Figura 4.37- Imagem de MEV da superfície polida e atacada termicamente da amostra C3a sinterizada a 1580 °C/20min-1475 °C/2h.	98
Figura 4.38- Imagem de MEV da superfície polida e atacada termicamente da amostra C3b sinterizada a 1600 °C/20min-1475 °C/2h.	99
Figura 4.39 - Uniformidade ao longo do comprimento tubular.	101
Figura 4.40- Retração e translucidez do tubo verde e tubo sinterizado.	102
Figura 4.41 - Imagem do molde modelo, tarugo de alumínio, tubo de inox e tubo de resina polimérica.	103
Figura 4.42- Imagem do molde fabricado e do molde modelo.	104
Figura 4.43- Imagem da peça pré-sinterizada e acabada e do tubo verde com rebarbas em ambas as extremidades.	105
Figura 4.44- Trincas na extremidade fechada dos tubos sinterizados a 1600 °C/20min-1475 °C/2h.	106
Figura 4.45- Translucidez dos tubos sinterizados observados com auxílio de uma lanterna.	107
Figura 4.46- Imagem dos tubos sinterizados a 1600 °C/20min-1475 °C/2h obtidos por prensagem isostática.	108

1. INTRODUÇÃO

A necessidade de reduzir a emissão de gases poluentes no meio ambiente através da melhoria da eficiência dos veículos tem motivado os fabricantes de automóveis a investir em alternativas ao motor de combustão interna e uma das alternativas viáveis é a propulsão elétrica. Os veículos elétricos podem usar uma variedade de fontes de energia para acionar o motor elétrico, sendo necessário que esta energia seja armazenada em sistemas eletroquímicos sob a forma de baterias.

Existem três tipos de baterias que disputam o estabelecimento de um padrão para a indústria automobilística: chumbo-ácido (PbA), níquel-hidreto metálico (NiMH) e de íon-lítio. Recentemente surgiu a bateria de sal fundido, um novo sistema que tem gerado grande interesse para aplicação em veículos elétricos e em bancos de armazenamento estacionário. As baterias de sal fundido são dispositivos que armazenam energia elétrica via transporte de íons sódio, através do eletrólito sólido de β/β'' -alumina. Também conhecida como bateria de sódio ou Sódio/Níquel, é denominada comercialmente de ZEBRA (Zeolite Battery Research Africa), tem um funcionamento adequado e é produzida com êxito, possui resultados práticos excelentes, porém, ainda não é totalmente entendida científica e tecnologicamente, ou seja, a literatura é bastante limitada. As questões que limitam a maior comercialização da tecnologia de baterias de sódio são relacionadas com os métodos de fabricação que impactam no custo, segurança e desempenho da bateria.

A Itaipu Binacional está desenvolvendo no Brasil veículos elétricos em parceria com a empresa suíça de geração de energia Kraftwerke Oberhasli AG/KWO, a montadora FIAT e mais recentemente a RENAULT, utilizando a bateria de sódio/níquel para impulsionar o seu motor elétrico. O maior obstáculo para tornar viável a produção dos carros elétricos tem sido o alto custo de suas baterias que podem atingir entre 50% e 70% do preço total do veículo. Os fabricantes e especialistas acreditam que a versão nacional de um carro elétrico economicamente viável será praticável com a utilização de uma

bateria nacional, e para isso a Itaipu, KWO e outras parceiras tem investido na pesquisa e desenvolvimento de bateria Sódio/Níquel nacional.

O projeto para desenvolver baterias de sódio no Brasil denominado “Absorção e Desenvolvimento de Tecnologia de Baterias Avançadas (Sódio)”, foi concebido pela Itaipu e pela empresa suíça de geração de energia Kraftwerke Oberhasli AG/KWO e conta com a parceria de outras *stakeholders*. Este projeto já está em andamento no Parque Tecnológico Itaipu (PTI) localizado em Foz do Iguaçu no Paraná.

As baterias sódio/níquel utilizam como eletrólitos corpos cerâmicos tubulares de β/β' -alumina e suas propriedades tais como resistência mecânica, condutividade iônica, resistência a choque térmico, entre outras, dependem diretamente do tamanho do grão, densidade, tamanho e distribuição dos poros, ou seja, são amplamente dependentes da sua microestrutura.

Beta-aluminas apresentam fórmula geral $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{XAl}_2\text{O}_3$ e ocorrem principalmente em duas formas cristalinas distintas β e β' - Al_2O_3 porém com uma estrutura unitária muito semelhante. Apresentam fórmulas estequiométricas $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ respectivamente. Sua principal característica é a elevada condutividade iônica (σ) para íons sódio e condutividade eletrônica próxima de zero. Como a fase β' - Al_2O_3 apresenta uma concentração de sódio mais elevada, conseqüentemente apresenta uma condutividade iônica maior que a fase β , $\sigma_{\beta'} > \sigma_{\beta}$, sendo assim é a fase de maior interesse para aplicação como eletrólito em dispositivos eletroquímicos.

Os principais desafios de obtenção das beta-aluminas são a dificuldade em controlar a perda de sódio durante a sinterização e minimizar o crescimento anormal de grão que leva à uma microestrutura duplex que compromete seriamente a resistência mecânica e obter uma quantidade majoritária da fase β' - Al_2O_3 , sendo esta fase instável em alta temperatura e fazendo-se necessário acrescentar um dopante para estabilizar sua estrutura cristalina.

Para obtenção do eletrólito sólido β/β' -alumina foram planejadas duas rotas de processamento, uma clássica pela mistura e moagem de óxidos e

outra pelo método citrato que se caracteriza pela mistura em nível atômico entre os componentes. Os corpos de prova foram conformados e sinterizados em diversas condições e analisados quanto a densificação, estabilização das fases, propriedades mecânicas e condutividade elétrica.

1.1. Objetivo

1.1.1 Objetivo geral e motivação

O presente trabalho tem por objetivo principal obter eletrólito sólido β/β' -alumina com a fase β' majoritária, utilizando pós preparados pelo processo de mistura de óxidos e processo citrato, e correlacionar a resistência mecânica e condutividade elétrica com a microestrutura. Como objetivo específico, preparar eletrólitos tubulares com o pó que apresentar melhores características elétricas e microestruturais.

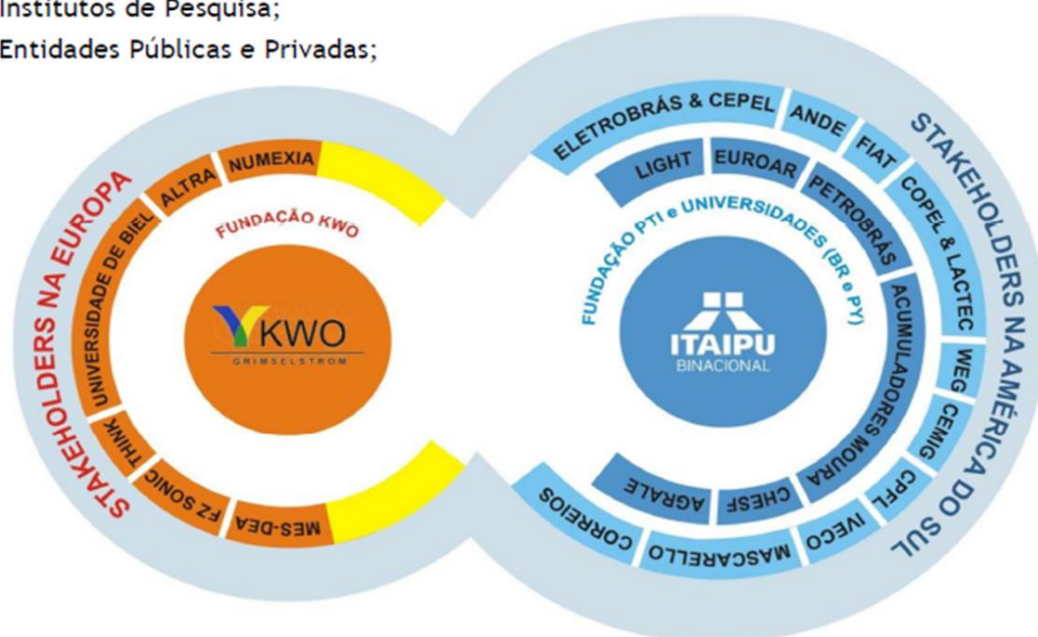
A motivação para este estudo é adquirir domínio dos processos cerâmicos para obtenção de peças densas de alumina β/β' , com fase β' majoritária e com condutividade iônica adequada, compatível com a desejada para aplicação em um protótipo da bateria de sódio/níquel visando contribuir de forma efetiva com o projeto nacional “Absorção e Desenvolvimento de Tecnologia de Baterias Avançadas (Sódio)” desenvolvido pelo Parque Tecnológico de Itaipu.

2. CONCEITOS FUNDAMENTAIS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Projeto de Baterias e Funcionamento da bateria

O projeto para desenvolver baterias de sódio no Brasil denominado “Absorção e Desenvolvimento de Tecnologia de Baterias Avançadas (Sódio)” foi concebido pela Itaipu e pela empresa suíça de geração de energia Kraftwerke Oberhasli AG/KWO e conta com a parceria de outras empresas como mostra a Figura 2.1. Este projeto já está em andamento no Parque Tecnológico Itaipu (PTI) localizado em Foz do Iguaçu no Paraná, e tem recursos da Financiadora de Estudos e Projetos (Finep), ligada ao Ministério da Ciência e Tecnologia brasileiro.

- Produtor de Baterias e Acessórios Eletrônicos;
- Montadoras Automotivas;
- Concessionárias de Energia Elétrica;
- Institutos de Pesquisa;
- Entidades Públicas e Privadas;



Fonte: 1º Congresso Paranaense de Veículos Elétricos 2011

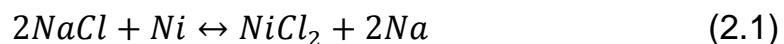
Figura 2.1- Perfil de empresas parceiras do projeto de VE's e baterias.

A bateria Zebra surgiu como uma alternativa à bateria de Sódio/Enxofre, pois ambas utilizam como eletrólito sólido a cerâmica β/β'' -alumina, sendo que na bateria Zebra não ocorre a degradação do eletrólito como no caso da bateria de sódio/enxofre. A β'' -Alumina é uma cerâmica condutora de íons sódio ($\sim 0,2 \text{ S.cm}^{-1}$ a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ policristalina) e apresenta condutividade eletrônica praticamente zero, sendo que a reação de carga e descarga se processa através deste eletrólito em temperaturas elevadas de trabalho ($300\text{-}350 \text{ }^\circ\text{C}$). A fase β tem uma condutividade menor que a β'' , e uma mistura dessas fases apresenta uma condutividade intermediária.

A Figura 2.2 mostra uma célula da bateria Zebra e a reação básica de carga e descarga através do eletrólito cerâmico de β/β'' -alumina. O catodo tem uma estrutura porosa de níquel (Ni) e sal (NaCl) que é impregnado com tetracloroaluminato de sódio (NaAlCl_4), uma mistura 50/50 de NaCl e AlCl_3 , este sal se liquefaz a $154 \text{ }^\circ\text{C}$ e no estado líquido é condutor de íons sódio [1]. O anodo é composto por sódio, introduzido como sal. As células da bateria Zebra são montadas no estado descarregado, para que não seja necessário o manuseio de sódio metálico.

O polo positivo é conectado a um coletor de corrente na forma de um fio muito fino. O tubo de beta alumina é preenchido com o material do cátodo, enquanto o material do anodo fica em contato com o lado externo do tubo, no compartimento dentro do invólucro da célula.

A reação de carga e descarga da bateria é baseada na reação química:



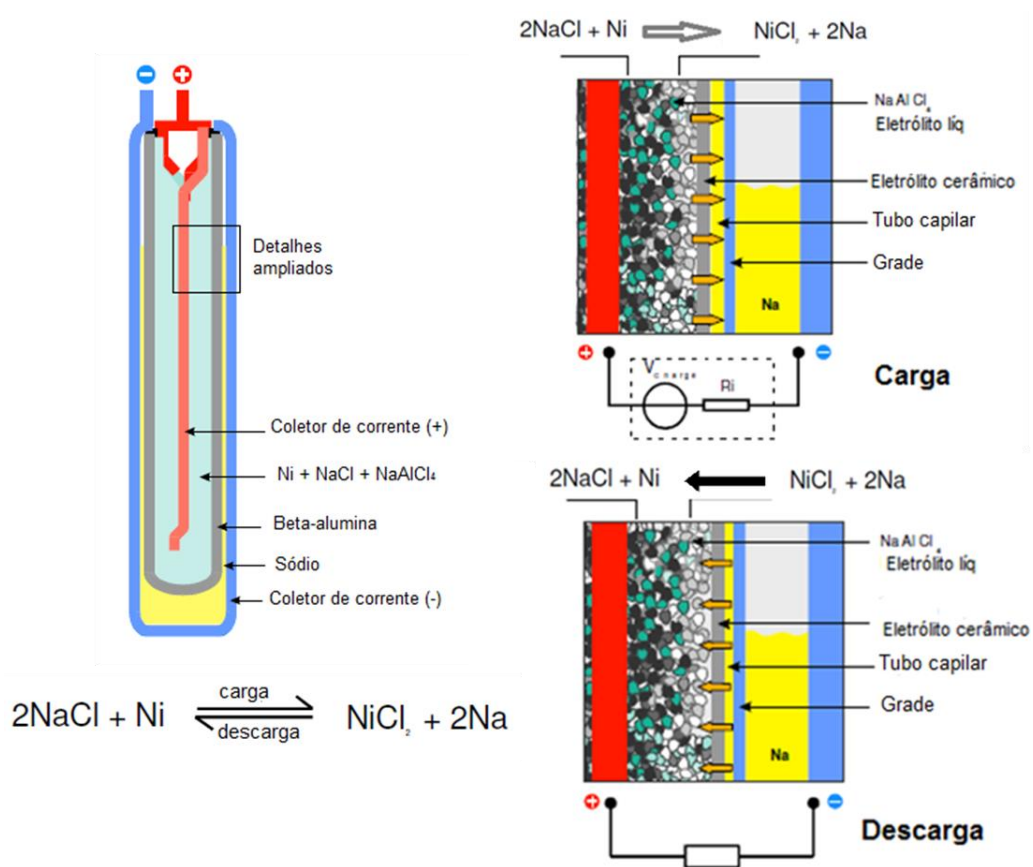


Figura 2.2- Célula e reação básica de carga e descarga da bateria Zebra (adaptado de [2]).

O tubo de β/β'' -alumina deve ter uma extremidade aberta e outra fechada, deve ter parede fina (1-2mm) e permitir a condução dos íons sódio para que ocorra a reação de carga e descarga. Entre o revestimento externo e o tubo está o anodo composto por sódio fundido, e no interior do tubo está o eletrodo positivo composto por cloreto de níquel, ou seja, o tubo também serve como separador dos compartimentos negativo e positivo, ou seja, separa o cátodo e o anodo.

A bateria ZEBRA é composta por diversas células unitárias ligadas em série e em paralelo. Durante a carga da bateria o sal (NaCl) e o níquel (Ni) são transformados em cloreto de níquel (NiCl_2) e sódio (Na), na descarga a reação ocorre no sentido inverso.

Para manter o sal eletrólito em estado líquido, as baterias precisam trabalhar a temperaturas que variam de 270 °C a 350 °C. Com um sistema de isolamento térmico a vácuo, semelhante ao utilizado em garrafas térmicas, a temperatura externa da bateria ZEBRA fica apenas entre 5 a 10 °C mais alto do que a do ambiente.

2.2 Eletrólito sólido β/β'' -Alumina

Beta-aluminas consiste em um termo geral que se refere à família de aluminatos de sódio que apresentam uma estrutura cristalina incomum que permite grande mobilidade de íons sódio. Os dois compostos mais importantes desta família são a β -alumina e β'' -alumina na forma hexagonal e romboédrica, respectivamente. Cada composto exibe uma composição química variável, determinada por um intervalo limitado, o que pode levar a uma confusão na literatura [3]. A fórmula empírica da β -alumina derivada da estrutura cristalina hexagonal é $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ podendo conter excesso de sódio, a fórmula da β'' -alumina é $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ podendo ser deficiente em sódio, esta variação na composição pode gerar defeitos na estrutura e por isso a β'' -alumina geralmente é estabilizada adicionando MgO e/ou Li_2O [4].

Em 1916 Rankin e Merwin [5] relataram o descobrimento de um material que se acreditava ser uma modificação cristalográfica da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e foi denominado $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, cujo nome persiste até os dias de hoje. Dez anos depois, em 1926, Stillwell [6] reconhecia a necessidade da presença de sódio na produção deste material, mas ainda não considerou o sódio como parte integrante da estrutura cristalina do composto. Ridgway et al em 1936 [7] realizou experimentos sobre a suposta modificação alotrópica e chegou a conclusão que a beta-alumina não é um polimorfismo da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, mas sim um aluminato alcalino constituído por 1 mol de óxido alcalino e 12 moles de óxido de alumínio, podendo ser um aluminato de sódio ou de potássio, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{Al}_2\text{O}_3$ ou $\text{K}_2\text{O} \cdot 12\text{Al}_2\text{O}_3$ respectivamente.

Trabalhos subsequentes também afirmaram a necessidade da presença de sódio no composto e foi apenas com a inclusão destes íons alcalinos que a primeira estrutura cristalina da β - Al_2O_3 foi finalmente estabelecida por Bragg et al [8] com fórmula estequiométrica $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$. A estrutura cristalina consistia de um bloco do tipo espinélio, sendo cada célula unitária constituída por dois blocos e separadas por planos onde os íons de sódio estariam aleatoriamente distribuídos [8-10]. Yamaguchi [11] investigou este material por métodos químicos e por difração de raios X e relatou a existência de duas fases com composições aproximadas $\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ designadas por β' - Al_2O_3 e β'' - Al_2O_3 respectivamente. A β'' - Al_2O_3 apresenta uma estrutura metaestável na mesma faixa de composição, e quando estabilizada com magnésio apresenta parâmetros $a''=5,59 \text{ \AA}$ $b''=a''$ e $c''= 33,95 \text{ \AA}$, sendo sua célula unitária constituída de três blocos do tipo espinélio separados pelo plano condutor de íons Na^+ de forma similar à β - Al_2O_3 [12,13] como mostra a Figura 2.3. A Tabela 2.1 resume os parâmetros estruturais da β - e β'' - Al_2O_3 .

Tabela 2.1- Parâmetros estruturais da β/β'' -alumina.

Composto	Tipo de rede	Parâmetros da rede (\AA)
β - Al_2O_3 .	Hexagonal	$a=5,59$; $b=5,59$ $c=22,53$
β'' - Al_2O_3 .	Romboédrica	$a''=5,59$; $b''=5,59$ $c''=33,95$

Resumindo, as sódio-beta-alumina apresentam fórmula geral $\text{Na}_2\text{O} \cdot X\text{Al}_2\text{O}_3$ e ocorre principalmente em duas formas cristalinas distintas β - e β'' - Al_2O_3 porém com estrutura cristalinas muito semelhantes [14]. A estrutura cristalina da sódio beta alumina é formada por blocos do tipo espinélio (MgAl_2O_4) constituídos de íons de alumínio e oxigênio sendo que o alumínio ocupa todas as posições destinadas ao magnésio e o alumínio no espinélio, estes blocos são separados por planos formados por íons sódio e oxigênio. Os íons de sódio estão situados exclusivamente nestes planos que são fracamente empacotados e perpendiculares ao eixo c. A condução iônica ocorre apenas nestes planos, denominados planos de condução, isto torna o material altamente anisotrópico em relação a condutividade iônica.

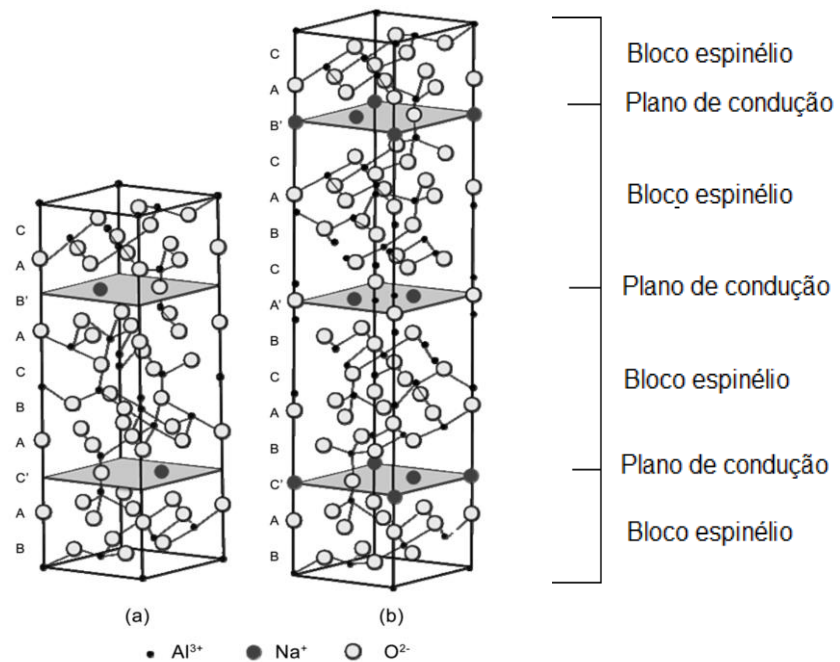


Figura 2.3- Estrutura cristalina (a) $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (b) $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ (adaptado de [15]).

Na β -alumina existem três lugares cristalograficamente distintos para o íon de sódio, sendo eles denominados:

- i) Beevers-Ross BR
- ii) Anti Beevers-Ross aBR
- iii) Entre oxigênios mO

Sendo a posição BR mais favorecida e aBR menos favorecida [9]. Na Figura 2.4 tem-se o arranjo de íons no plano de condução da β -alumina mostrando as posições cristalográficas BR, aBR e mO que o sódio pode ocupar.

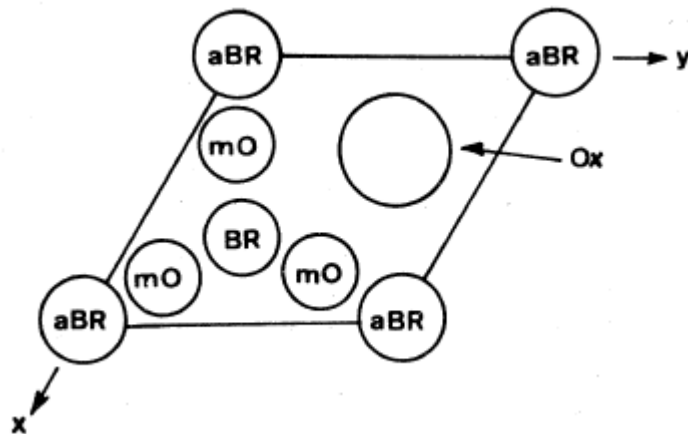


Figura 2.4- Diferentes sítios no plano de condução na β -alumina [16].

Na β -alumina estequiométrica um íon de sódio ocuparia cada posição BR, porém na β -alumina não estequiométrica de composição $(\text{Na}_2\text{O})_{1.27}.11\text{Al}_2\text{O}_3$, possui um excesso de íons sódio que estão distribuídos aproximadamente 75% na posição BR e 25% na posição mO [9]. O excesso de cargas elétricas é neutralizado por íons oxigênio situados em posições intersticiais entre a última camada do bloco tipo espinélio e o plano de condução. Estes íons são fixados por defeitos de Frenkel formados por íons de alumínio do bloco espinélio que ocupam posições intersticiais logo acima do plano de condução, deixando uma vacância no bloco espinélio formando um defeito linear com relação ao oxigênio intersticial.

Na β'' -alumina existem posições para o íon sódio correspondentes as da β -alumina, porém existem algumas diferenças no plano de condução entre a β - e β'' -alumina. A célula unitária da β -alumina é composta por dois blocos do tipo espinélio paralelos ao eixo c e os planos de condução são espelhados, enquanto que a β'' -alumina compreende três blocos do tipo espinélio e o plano de condução não é espelhado, isso faz com que a β'' -alumina tenha uma estrutura mais aberta facilitando o movimento de íons sódio. Na β -alumina existe um oxigênio intersticial no plano de condução dificultando o movimento do íon sódio, sendo que existe apenas um íon sódio no plano de condução, enquanto que na β'' -alumina existem dois átomos de sódio no plano de condução. como mostra a Figura 2.5.

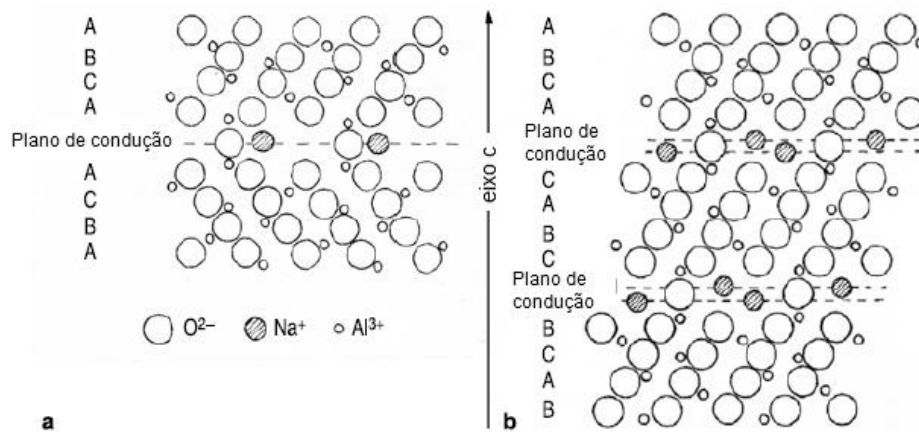


Figura 2.5 - Projeção 1120 da célula unitária de a) β -alumina e b) β'' -alumina (adaptado de [17]).

2.3 Métodos de obtenção de pó

Existem diferentes rotas para a produção da cerâmica β/β'' -alumina. A síntese da β/β'' -alumina é convencionalmente realizada por reação em estado sólido, reagindo carbonato de sódio e α -alumina adicionando uma pequena quantidade de dopante MgO e/ou Li_2O , como estabilizante da fase β'' , porém este método tem como desvantagem a formação de uma mistura de duas fases β/β'' -alumina. Geralmente repetidas moagens e calcinações são necessárias para obter uma única fase utilizando este método [18].

A mistura de carbonato de sódio e α -alumina é calcinada a $\sim 1250^\circ\text{C}$ para formação de um pó precursor. A adição de um dopante para estabilização e formação da fase β'' geralmente ocorre nesta etapa. Como o teor de dopante é muito pequeno, é necessário incorporá-lo ao pó de maneira que lhe confira maior distribuição dos íons, para garantir uma mistura mais homogênea.

Um diferente método de introduzir lítio como dopante foi descoberto por Youngblood et al em 1977 [19] que consiste em formar um ζ -aluminato de lítio (zeta aluminato de lítio $\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.5\text{Al}_2\text{O}_3$) por mistura de LiNO_3 e α -alumina calcinada a 1250°C por duas a três horas. Então o ζ -aluminato de lítio pode

ser adicionado na devida proporção ao carbonato de sódio e a α -alumina, resultando em uma mistura mais homogênea em relação à distribuição de lítio.

Atualmente vários autores reportaram a sintetização de β/β'' -alumina utilizando o método proposto por Youngblood et al e variantes deste método, como o denominado “double zeta” [20-22], visando conferir uma melhor distribuição de íons Li^+ na mistura e aumento na taxa de conversão de fase β para β'' [21].

Além da rota convencional de produção de cerâmicas, a síntese da β/β'' -alumina pode ocorrer através de rotas químicas, como por exemplo hidrólise de alcóxido [23], processo sol-gel [24-26], método de co-precipitação [27], entre outras. As técnicas de sol-gel e co-precipitação reportaram o resultado do material contendo uma única fase apenas depois de um prolongado tratamento térmico em temperatura superior a 1500 °C.

Comparado com o processo de reação no estado sólido, às rotas químicas, como processo citrato, são preferíveis, pois maximizam a formação de fase β'' . Corpos cerâmicos formados por nanopartículas podem ser densificadas em temperaturas de sinterização mais baixas, o que inibe o crescimento de grão e proporciona excelentes propriedades mecânicas. O pó resultante tem uma alta reatividade e baixa energia de ativação para crescimento de grão [28,29]. Porém, devido à elevada área superficial e atividade química das nanopartículas, a aglomeração e subsequente formação de aglomerados são os principais problemas enfrentados na obtenção de pós nanométricos. Pois os agregados duros são prejudiciais às etapas de compactação e sinterização.

Os principais objetivos das técnicas de síntese química de pó cerâmico são obter um pó precursor homogêneo, com estequiometria controlada e melhor morfologia das partículas, alta densidade e distribuição uniforme de tamanho de grão e conseqüentemente obter um material com propriedades superiores ao fabricado pela rota convencional [30].

A síntese de pó de sódio- β''/β - Al_2O_3 utilizando processo citrato amorfo foi reportado pela primeira vez em 2009, sendo o pó nanoparticulado obtido com sucesso. A alta reatividade do pó resultou em alta densificação cerâmica, com tamanho nanométrico e distribuição uniforme dos grãos [31].

No caso de fabricação de filmes finos de Na- β''/β - Al_2O_3 o método de deposição eletroforética é preferível por ser rápido e necessitar de equipamentos simples, além disso é necessária pouco ou nenhuma adição de aditivos orgânicos [32]. Outros autores também reportaram a fabricação de tubos com espessura inferior a 50 μm , e grãos orientados aleatoriamente utilizando slip casting [33].

2.4 Sinterização, formação e equilíbrio de fases

A sinterização consiste em um processo no qual o pó compacto é transformado em corpo cerâmico rígido e denso após submetido a alta temperatura. É um fenômeno complexo no qual vários processos simultâneos estão ocorrendo [34]. Existem muitos trabalhos na literatura de cerâmicas dedicadas a entender e modelar o processo de sinterização, a fim de se obter a maior densidade teórica com a menor temperatura possível.

A sinterização pode ocorrer na presença ou na ausência de fase líquida. A sinterização em fase líquida ocorre quando as composições e temperaturas de queima são escolhidas de tal forma que formarão um líquido durante o processamento. Na ausência de fase líquida, o processo é referido como sinterização em estado sólido.

O processo de densificação de pó convencional é bem conhecido, no entanto, a densificação de pó nanométrico apresenta alguns desafios, pois pode ser obtido em temperaturas mais baixas, porém são menos tolerantes a defeitos existentes nos compactos verde.

A força motriz para o processo de sinterização é a redução da energia superficial, isto pode ocorrer através da redução da área superficial total por um

aumento do tamanho médio das partículas, o que leva a coersão e/ou eliminação da interface sólido/vapor e a criação de contornos de grão, seguida do crescimento de grão que leva a densificação [35].

Se os processos atômicos que levam a densificação dominarem, os poros ficam menores e desaparecem com o tempo e a peça contrai e se compacta, como mostrado na Figura 2.6-a. Mas se o processo atômico que leva a coerção (engrossamento) for muito rápido, tanto os poros como os grãos ficarão maiores com o tempo, Figura 2.6-b.

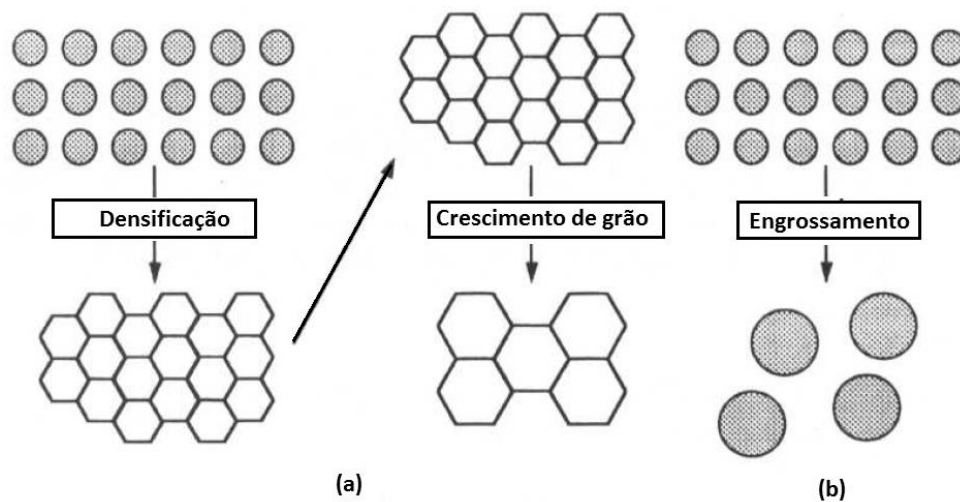


Figura 2.6- Esquema de dois caminhos possíveis que um conjunto de partículas pode diminuir sua energia, (a) densificação seguido de crescimento de grão (ocorre encolhimento), (b) engrossamento dos grãos grandes a custa dos menores (adaptado de [35]).

O maior problema da sinterização é que o processo de crescimento de grão reduz a força motriz para a densificação. Pode ocorrer uma competição entre a densificação e crescimento de grão que disputam pela migração dos átomos, se o transporte ocorre através do crescimento de grão, então a densificação é limitada e vice-versa.

Sabe-se que a fase β'' apresenta baixa sinterabilidade em temperaturas abaixo de ~ 1550 °C, portanto é produzida em temperaturas elevadas

(> 1550 °C) e apresenta grande sensibilidade a taxa de aquecimento, o que sugere a existência de uma fase líquida transiente [18]. A elevada temperatura de sinterização ocasiona perda de sódio e uma variação na composição, conseqüentemente diminuindo a condutividade da mesma e prejudicando a aplicação da β'' -alumina como eletrólito sólido. O tempo de sinterização também exige um controle rigoroso, visto que a presença de líquido favorece um crescimento do grão exagerado, sendo necessário tempos curtos de sinterização. Curto tempo de sinterização são suficientes para a densificação devido ao rearranjo, porém não são suficiente 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 1580 °C, na qual não existe mais fase líquida e a transformação ocorre através de difusão no estado sólido. Estes fatos, juntamente com a sua existência ao longo de um intervalo de estequiometria, e a tendência de formar estados metaestáveis e diferentes formas de cristais são fatores que complicam a determinação experimental do diagrama de fases.

Para compreender a sinterização da β -alumina é necessário conhecer o equilíbrio de fases do sistema $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$. O diagrama de fases para o sistema binário $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$ foi proposto por Rolin em 1965 [36], examinado e pesquisado por De Vries e Roth [37] e modificado por Weber e Venero 1970 [38,39].

De Vries e Roth [37] realizaram uma revisão com os dados da literatura e propuseram o diagrama de equilíbrio de fases para o sistema $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$. Eles sugeriram que a fase β'' existe na faixa de composição de $\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,5,33\text{Al}_2\text{O}_3$ a $\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,7\text{Al}_2\text{O}_3$ e se dissocia em fase β e $\delta\text{-NaAlO}_2$ a 1550 °C, e apenas acima dessa temperatura a fase β é estável apresentando a fórmula $\text{Na}_2\text{O} \cdot 1,1\text{Al}_2\text{O}_3$. Entretanto a temperaturas abaixo de 1550 °C eles foram incapazes de decidir se a $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ era estável ou metaestável com relação a $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$. Assim eles construíram dois diagramas, o primeiro que considera a alumina β estável abaixo de 1550 °C e o outro que considera metaestável com relação a β'' .

A partir do diagrama de fases proposto por De Vries e Roth , Figura 2.7, tem-se 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.

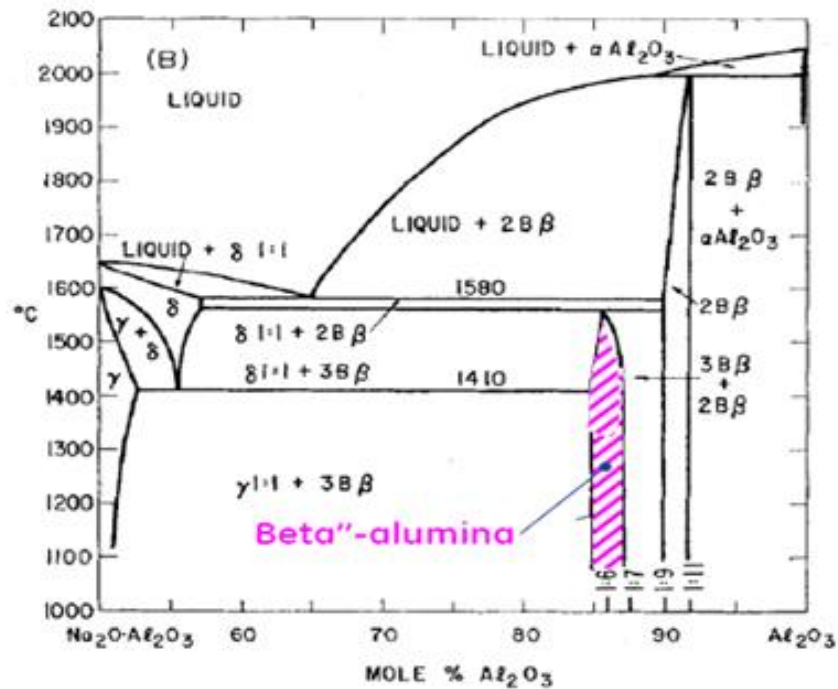


Figura 2.7 - Diagrama de equilíbrio do sistema $\text{Na}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ proposto por De Vries e Roth.

O diagrama de fases segundo Weber [38] é dado na Figura 2.8. Segundo Weber, três pontos importantes foram observados: 1) a existência de um ponto eutético em 1585 °C entre β -alumina e aluminato de sódio, 2) aumento de quantidade de sódio na estequiometria da β -alumina e 3) a ausência de uma região do diagrama correspondente a $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Na}_2\text{O}.5\text{Al}_2\text{O}_3$) acima de 1585 °C. Ele também mostrou que o equilíbrio da β -alumina a 1700 °C contendo 6,2-6,8% Na_2O é estável em um pequeno intervalo de composição e conduz a uma estrutura cristalina mais defeituosa. Também

mostrou que a β -alumina em equilíbrio com Al_2O_3 tem um teor de sódio ligeiramente inferior à β -alumina em equilíbrio com o aluminato de sódio.

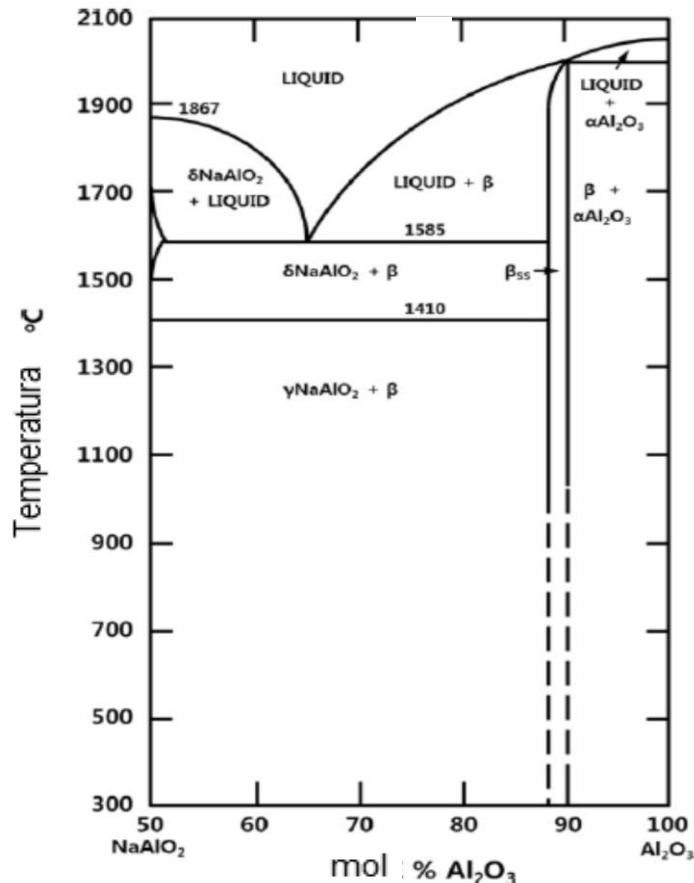


Figura 2.8- Diagrama binário proposto por Weber (adaptado de [21]).

Liebertz, citado por Souza 1987 [40], encontrou que ambas as fases β - Al_2O_3 e β'' - Al_2O_3 existem na faixa de 85-90% mol de Al_2O_3 , sendo a fase β estável acima de 1550 °C e a fase β'' instável abaixo dessa temperatura. Le Cars et al [41] concluíram que acima de 1550 °C a transformação de β'' para β é completa, não sendo reversível sob resfriamento e que a fase β é estável abaixo de 1550 °C, a fase β'' é metaestável em todas as temperaturas do sistema binário puro $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ - Al_2O_3 . O seu diagrama é mostrado na Figura 2.9. O sistema tem um eutético entre β -alumina e δ - NaAlO_2 em 1585 °C e um peritético entre β -alumina e α -alumina a ~2000 °C.

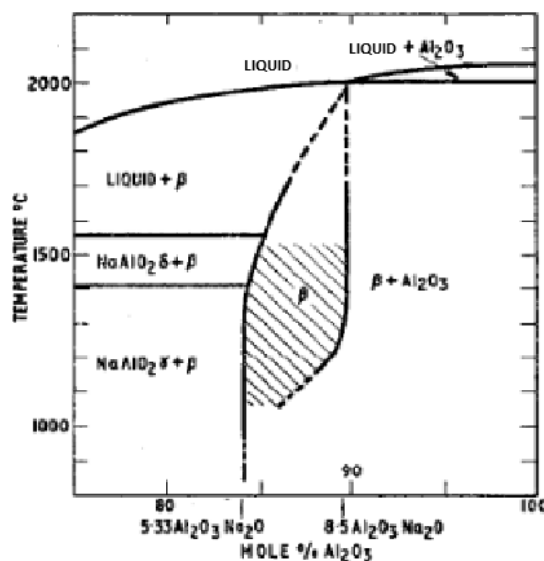


Figura 2.9- Diagrama de fases NaAlO₂-Al₂O₃ segundo Le Cars et al (adaptado de ref. [14]).

A questão da β"-alumina ser metaestável no sistema Na₂O-Al₂O₃ não apresenta grande importância prática pois a fase é normalmente produzida na presença de aditivos como MgO e Li₂O que atuam como estabilizantes, até mesmo em temperaturas elevadas como 1700 °C [42].

Diferentes autores sugeriram que a instabilidade da β/β"-alumina é devido a uma grande saída de cargas e que cátions monovalentes Li⁺ e cátions bivalentes como Mg⁺², Ni⁺², Co⁺², Zn⁺² entre outros, favorecem a estabilização da estrutura da β"-alumina e por isso ocorre um aumento da condutividade na cerâmica β/β"-alumina, como foi revisada por Dell e Moseley em 1981 [14]. O fator significativo dos aditivos é que os cátions que são capazes de estabilizar a estrutura da β"-alumina são aqueles que são capazes de ocupar sítios octaédricos e tetraédricos na estrutura do espinélio.

Em 1976 Boilot e Théry [43] mostraram que cátions com raio menor que 0,97 Å substituem íons de Al³⁺ no bloco espinélio e estabilizam a β"-alumina, enquanto que cátions com raio maiores não mostram esta tendência. Todos os cátions divalentes de tamanho menor que 0,97 Å são metais de transição, podendo apresentar variação na valência exceto o Mg⁺², e é por esta razão que

MgO é um dopante usado para preparar um bom condutor iônico de Na⁺-β/β"-alumina que não apresente contribuição eletrônica.

O teor de fases pode ser calculado a partir do difratograma de raios X. Analisando o difratograma no intervalo 2θ de 5 a 70° existem somente dois picos de β-alumina e dois de β"-alumina que não se superpõe situados nos seguintes valores para 2θ: β-alumina 33,4° e 44,4° e β"-alumina em 34,3° e 45,9°. A partir da intensidade destes picos pode-se determinar um fator (β) que é proporcional a concentração de fase β presente no pó ou na peça sinterizada e conseqüentemente determinar a concentração da fase β"-alumina. O fator (β) é dado pelas relações mostradas na Equações 2.2, Equações 2.3 e Equações 2.4 [27]:

$$f(\beta)_{1-2} = \frac{I_{\beta(33,3)}}{I_{\beta(33,3)} + 1,37 \cdot I_{\beta''(34,3)}} \quad (2.2)$$

$$f(\beta)_{1-4} = \frac{1,45 \cdot I_{\beta(33,3)}}{1,45 \cdot I_{\beta(33,3)} + I_{\beta''(45,9)}} \quad (2.3)$$

$$f(\beta)_{3-2} = \frac{1,14 \cdot I_{\beta(44,4)}}{1,14 \cdot I_{\beta(44,4)} + I_{\beta''(34,3)}} \quad (2.4)$$

Onde I é a intensidade de cada pico que pode ser medida em centímetros no difratograma. O valor do fator (β) é a média dos valores obtidos nas Equações 2.2, 2.3 e 2.4.

2.5 Condutividade e mecanismos de condução

O aspecto mais importante das β/β"-aluminas, que a faz ser tão interessante do ponto de vista científico e tecnológico, é a elevada mobilidade de íons sódio. É possível obter uma corrente iônica de algumas centenas de mA/cm², ao mesmo tempo que o material é praticamente um isolante eletrônico [14]. A estrutura cristalina das β/β"-aluminas permite que os íons Na⁺ sejam capazes de se movimentar livremente no plano de condução, ou seja, em uma camada menos empacotada, sob a aplicação de um campo elétrico.

No caso das β/β'' -aluminas, como resultado das diferentes estruturas cristalinas entre β - e β'' -aluminas e a diferente geometria dos locais de íons Na^+ , os dois materiais têm diferentes condutividades. Hooper [44] encontrou valores de resistividade 4,7 $\Omega\cdot\text{cm}$ para $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ e 1 $\Omega\cdot\text{cm}$ $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 300 °C. O valor de resistividade mais baixo da $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ é devido à estrutura dos planos de condução mais favorável, resultando portanto numa menor energia de ativação para a condução. A variação da condutividade com o teor de sódio da amostra pode ser prevista considerando o plano de condução da estrutura da β/β'' -aluminas.

Whittingham e Huggins [45,46] realizaram estudos sobre as propriedades de transporte dos íons Na^+ e Ag^+ em β -aluminas e calcularam a razão D_t/D_σ , onde D_t é o coeficiente do íon traçador e D_σ o coeficiente de difusão obtido a partir de medidas de condutividade iônica (essa razão é conhecida como razão de Haven H_r), e chegaram ao valor de aproximadamente 0,6. Tal valor fez com que eles descartassem um mecanismo intersticial para difusão de um íon monovalente na β -aluminas e propusessem um mecanismo misto.

O mecanismo misto foi deduzido primeiramente por Kock e Wagner em 1937 e consistia no movimento de um íon na posição intersticial para um lugar regular da rede deslocando o íon dessa posição para outra posição intersticial da rede. Assim esse mecanismo misto assume a posição Beevers-Ross BR (posição normal na rede), anti-Beevers-Ross aBR (posição intersticial), porém não explica a existência de cerca de um terço dos íons Na^+ situados em posições entre oxigênios mO como foi revisado por Stevens e Binner [47].

Em 1975 Wang et al [48] propuseram um mecanismo semelhante ao do Kock e Wagner, envolvendo as posições nas configurações mO-mO combinadas com as posições normais BR. Aplicando este modelo eles construíram curvas de energia potencial para o caminho do íon móvel da posição BR para posição mO. Também calcularam a energia de ativação primeiramente considerando 2 e depois considerando 6 íons M^+ , ajustando suas posições para minimizar a energia potencial total. Os valores calculados

ajustaram-se com os valores medidos experimentalmente e o mecanismo também coincidiu muito bem com as ocupações dos cátions nas posições mO e BR. Entretanto o mecanismo proposto por eles não considerou uma pequena ocupação dos íons sódio nas posições aBR na Na⁺-β-alumina e uma grande ocupação de íons Ag⁺ na Ag⁺-β-alumina [49].

Wolf [50] criticou os mecanismos propostos anteriormente por várias razões. Isto incluía i) falta de acordo com níveis de ocupação previamente observados para as três posições dos íons móveis, ii) exclusão dos efeitos associados com a presença dos íons oxigênio intersticiais O⁻² que haviam sido reportados na literatura e revisado por Stevens e Binner [47], iii) o valor calculado de $H_f=0,6$ [46] não concorda com os valores experimentais de Kim et al [51] entre outros.

Então Wolf propôs uma teoria que tentava satisfazer todos os fatores acima. Em seu mecanismo os íons se moviam aos pares como nos dois mecanismos anteriores, mas as três posições estavam envolvidas: BR, aBR e mO. A Figura 2.10 mostra o esquema do mecanismo proposto por Wolf, sendo que em a) são íons de sódio ocupando posições BR com um íon extra ocupando uma posição aBR; em b) íon aBR e íon BR pulam juntamente para posições mO e em c) retomam a configuração do início do ciclo; em d) mostra a configuração do reinício do ciclo.

Como mostrado na Figura 2.10 o movimento de íons Na⁺ ocorre utilizando as três posições. Íons de oxigênio intersticiais são necessários para completar a ligação dos íons Na⁺ em excesso, formando uma região associada em torno do íon de oxigênio compensador de carga.

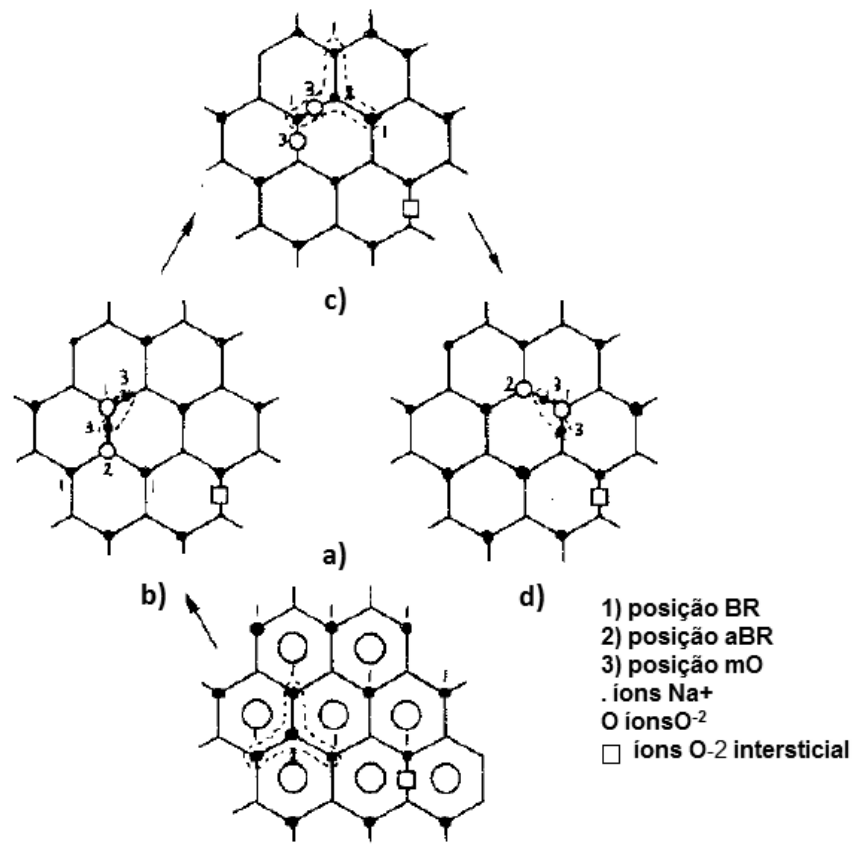


Figura 2.10- Mecanismo de condução proposto por Wolf (adaptado de [47]).

Então pelo mecanismo de Wolf [50] tem-se duas diferentes regiões em que os íons Na⁺ podem ser encontrados: na primeira delas, os íons Na⁺ podem estar presos em “regiões associadas” e também pode ser encontrado completamente móvel em outras regiões no plano de condução. Na primeira situação a difusão mista resulta em movimento fortemente localizado enquanto que na segunda ocorre transporte de massa e carga de longo alcance.

2.5.1 Condutividade da β/β'' -Al₂O₃ monocristalina e policristalina

As β e β'' -Al₂O₃ monocristalinas geralmente apresentam uma condutividade maior comparada com a policristalina, devido a ausência do efeito do contorno de grão e condução de íons sódio ser altamente anisotrópica

nos cristais das β/β'' -aluminas [52]. A difusão dos íons sódio ocorre exclusivamente no plano de condução perpendicular ao eixo C como pode ser observado na Figura 2.11.

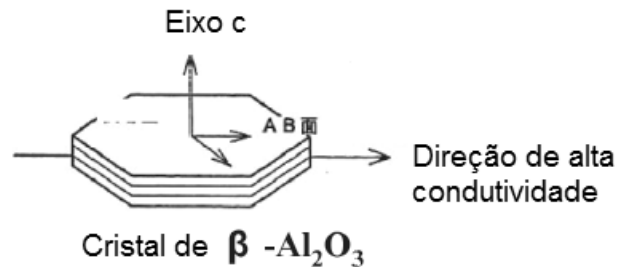


Figura 2.11- Direção do fluxo de íons sódio (adaptado de [53]).

Foi reportada a condutividade de 1 S.cm^{-1} para β'' - Al_2O_3 monocristalina [54,55], o que representa uma condutividade aproximadamente cinco vezes maior que na β'' -alumina policristalina. Vários fatores influenciam a condutividade na β/β'' -alumina policristalina como foi revisado por Stevens e Binner [47], entre eles a proporção relativa das fases β e β'' , a microestrutura (tamanho de grão), a proximidade com a densidade teórica, a presença de dopantes e a existência de defeitos nos planos de condução.

As propriedades da β/β'' -alumina policristalina são muito dependentes das condições de sinterização visto que a microestrutura da β/β'' -alumina é dependente da temperatura e do tempo de sinterização [22,56,57]. Youngblood et al [56] reportaram que a completa conversão de fase da $\beta \rightarrow \beta''$ durante a sinterização tem grande influência sobre a resistividade iônica e sua dependência com a temperatura. A Figura 2.12 mostra uma relação aproximadamente linear entre a resistividade e a proporção das duas fases presentes.

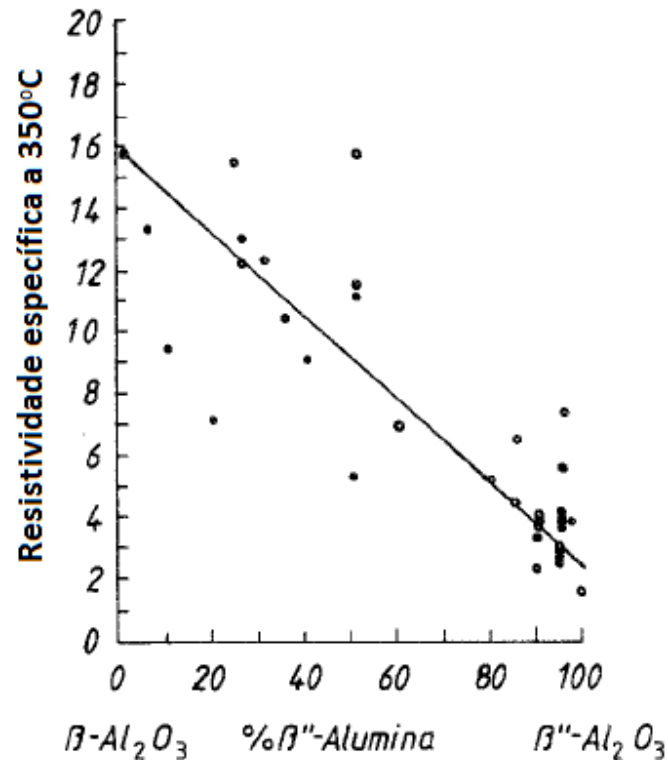


Figura 2.12- Resistividade da β -alumina em função da relação β/β'' (adaptado de [47]).

Altas temperaturas ou tempos muito prolongas criam uma estrutura duplex, com grãos largos em uma matriz de grãos finos. Devido à natureza bidimensional dos planos de condução na β/β'' -alumina, os tamanhos de grão e a tortuosidade afetam diretamente a condutividade. Uma diminuição da condutividade foi calculada para amostras que estavam aleatoriamente orientadas [3], entretanto este valor pode variar entre diferentes cerâmicas, devido à rota de fabricação, que em alguns casos pode ter uma influência considerável na orientação [58].

Ohta et al [58] e Youngblood e Gordon encontraram diferentes valores de condutividade em direções perpendiculares em suas amostras, Youngblood et al [56] encontrou que a resistividade aumenta de 2,84 para 4,45 $\Omega \cdot \text{cm}$ quando o tamanho de grão diminui de ~ 100 para 2 μm . Microestruturas que

apresentam grãos finos fornecem maior energia de ativação para o movimento de íons sódio enquanto que microestruturas com grãos grandes fornecem maior condutividade iônica porém provoca uma diminuição na resistência mecânica [57].

A resistividade do contorno de grão é determinada pelo número de contornos de grãos, a distribuição dos tamanhos de grão e a resistividade de cada contorno de grão individualmente. Geralmente a resistência ao íon Na^+ diminui conforme aumenta o tamanho de grão da cerâmica β -alumina policristalina, entretanto grãos maiores podem levar a possíveis fraquezas na microestrutura e conseqüentemente diminuição da resistência mecânica [53]. A Tabela 2.2 lista resultados de condutividade iônica para β - e β'' -alumina monocristalina e policristalina.

Tabela 2.2-Condutividade iônica da β e β'' -alumina monocristalina e policristalina.

		σ a 300 °C (S.cm ⁻¹)	Referência
β -Al ₂ O ₃	monocristalina	0,21	Hooper [44]
	policristalina	0,065	Hooper [44]
β'' -Al ₂ O ₃	monocristalina	1	Bates et al [55]
	policristalina	0,22-0,35	Youngblood et al [56]
		0,21	Virkar et al [57]

2.6 Técnicas de medida de condutividade elétrica

A medida da condutividade elétrica pode ser realizada por duas técnicas básicas quando se lida com eletrólitos sólidos. A primeira é a utilização de uma corrente contínua com eletrodos reversíveis, sendo a resistência calculada a partir da lei de Ohm. A técnica de corrente contínua DC de medição de dados de condutividade elétrica para condutores iônicos apresenta certos problemas

experimentais. É necessário prover uma fonte de íons sódio no eletrodo positivo e um dissipador no eletrodo negativo sem que haja efeito de polarização. Para medidas na faixa de 300-400 °C a fonte de íons de sódio devem ser um sal fundido ou sódio metálico [14]. O uso da técnica de medida de quatro pontos evita o efeito de polarização, sendo a única restrição a forma geométrica da amostra que deve ser na forma de barra ao invés de pastilha.

A segunda abordagem é a utilização de eletrodos irreversíveis e corrente alternada AC contorna todos os problemas acima. Esta abordagem também permite que a contribuição dos diversos efeitos de capacitância sejam separados da resistência electrolítica. Um resultado particularmente importante que pode ser obtido por esta separação é a contribuição do grão e dos contornos de grão para a condutividade total de uma amostra policristalina [47].

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Preparação das amostras

Para obtenção do eletrólito sólido β/β'' -alumina foram planejadas duas rotas de processamento, uma clássica pela mistura e moagem de óxidos e outra pelo método citrato que se caracteriza pela mistura em nível atômico entre os componentes. Corpos de prova foram conformados e sinterizados em diversas condições e analisados quanto à densificação, teor das fases, condutividade elétrica e resistência mecânica.

A seguir são mostradas as matérias primas utilizadas e os métodos de preparação de pós. As matérias primas utilizadas para preparação dos pós cerâmicos de β/β'' -alumina por mistura de óxidos e processo citrato são mostradas na Tabela 3.1.

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

Matéria-Prima	Fornecedor	Pureza (%)
Na_2CO_3	Ecibra	99,5
Al_2O_3	Almatis USA	99,9
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$	Synth	99,0
Li_2NO_3	Montedison	99,0
Li_2CO_3	Montedison	99,9
NaNO_3	Merck	99,0
Ácido cítrico	Synth	99,5
Hidróxi-etil celulose (HEC)	Aldrich	99,0

3.1.1. Preparação do pó por mistura de óxidos (MO)

Pós de composição nominal $8,85\%\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,75\%\text{Li}_2\text{O} \cdot 90,4\%\text{Al}_2\text{O}_3$ (% em peso) foram obtidos por mistura de carbonato de sódio (Na_2CO_3), zeta aluminato de lítio ($\text{Li}_1\text{Al}_5\text{O}_8$) e óxido de alumínio (Al_2O_3). Esta composição nominal foi escolhida de acordo com a literatura [27] por fornecer peças sinterizadas com melhor desempenho. Os reagentes foram misturados em

quantidades apropriadas com álcool isopropílico em jarro de polietileno de alta densidade (Nalgene) contendo esferas de zircônia como elemento de moagem. A mistura mecânica foi realizada em moinho vibratório durante 6 horas, a suspensão foi seca sob fluxo de ar ($T \sim 60 \text{ }^\circ\text{C}$) e o pó foi desaglomerado em malha de nylon 80 mesh e calcinado a $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas em cadinho de alumina com tampa. Após calcinação o pó foi moído seguindo o mesmo procedimento da mistura com a adição de 2% em peso de ligante polivinilbutiral (PVB). A suspensão foi seca novamente sob o fluxo de ar e o pó granulado em malha de nylon 80 mesh.

3.1.1.1. Obtenção do zeta aluminato de lítio (LiAl_5O_8)

Carbonato de lítio (Li_2CO_3) e α -alumina (Al_2O_3) foram misturadas na proporção de 1:5 mol em meio alcoólico num recipiente de nalgene contendo esferas de zircônia como elemento de moagem. A mistura mecânica foi realizada em moinho vibratório durante 6 horas, a suspensão foi seca sob fluxo de ar e o pó foi desaglomerado em malha de nylon 80 mesh e calcinado a $1260 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas em cadinho de alumina com tampa. Após calcinação foi obtido pó de zeta alumina de lítio ($\text{Li}_1\text{Al}_5\text{O}_8$) para ser utilizado no processo de mistura de óxidos.

3.1.2. Preparação do pó por processo citrato (PC)

A maioria das sínteses envolvendo o método Pechini usa ácido cítrico como agente quelador de íons metálicos e etileno glicol como o poliálcool, porém existem variações do método relacionadas principalmente com agentes queladores alternativos. Neste caso utilizou-se o ácido cítrico como agente quelador e hidroxietilcelulose (HEC) como estabilizante.

Foram preparados pós partindo da composição nominal $8,85\%\text{Na}_2\text{O}.0,75\%\text{Li}_2\text{O}.90,4\%\text{Al}_2\text{O}_3$ (% em peso). A quantidade apropriada de nitrato de alumínio nonahidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3.9(\text{H}_2\text{O})$), nitrato de lítio (Li_2NO_3), e nitrato de sódio (NaNO_3) foram dissolvidos em água destilada sob agitação magnética. Em seguida foi adicionado ácido cítrico e hidróxi-etil celulose (HEC) e foi mantido em agitação até completa dissolução do HEC, aproximadamente

24 horas, formando uma solução viscosa que foi seca a 400 °C em pequenas porções em mufla formando uma esponja porosa.

A esponja porosa foi desaglomerada e o pó precursor obtido foi calcinado inicialmente a 800 °C com fluxo de O₂ por 2 horas. O fluxo de O₂ foi utilizado visando aumentar a pressão parcial de oxigênio e favorecer a formação de CO e CO₂. Outras temperaturas de calcinação utilizadas foram 900 °C e 1000 °C. As temperaturas de calcinação foram variadas de acordo com a necessidade e aspecto de cada pó. O pó calcinado foi moído em moinho vibratório em álcool isopropílico contendo 2% em peso de polivinilbutiral (PVB). Após secagem o pó foi granulado em malha de nylon 80 mesh.

Para investigar se a presença de carbono residual, proveniente do ácido cítrico, estava influenciando na densificação do processo citrato, variou-se a quantidade de ácido cítrico. Utilizou-se aproximadamente 24% em peso de ácido cítrico tendo como base de cálculo a mistura dos reagentes secos. Em outro ensaio foi utilizada metade da quantidade de ácido cítrico usada anteriormente, resultando em aproximadamente 14% de ácido adicionado à mistura total de reagentes secos.

Também foi variada a quantidade em peso de nitrato de sódio, adicionando nitrato de sódio (NaNO₃) em excesso, a fim de obter maior teor de fase β". Foram feitos testes com a composição nominal mostrada acima e testes com composição contendo 10% em peso de excesso de sódio da composição base.

3.1.3. Obtenção dos corpos de prova: prensagem e sinterização

Após a síntese dos pós a partir de mistura de óxidos e processo citrato os pós secos obtidos foram conformados uniaxialmente em molde metálico com 10 mm de diâmetro. Para cada pastilha foram utilizadas aproximadamente 0,2 g de pó. O molde foi lubrificado com ácido oléico, o pó foi entornado na cavidade do molde, aplicou-se uma pressão uniaxial de 60 MPa no molde utilizando prensa hidráulica. As pastilhas foram posteriormente encapsuladas

sob vácuo em embalagem plástica adequada e prensadas isostaticamente a 200 MPa durante 1 minuto utilizando prensa isostática AIP CP 360.

Foi realizado uma investigação inicial utilizando amostras feitas a partir de pó de mistura de óxido para estudo temperatura de sinterização que seria utilizada como padrão. Foram feitos testes com as seguintes temperaturas e patamares sendo a taxa de aquecimento e resfriamento 800 °C/h:

- 1) 1600 °C por 20 minutos
- 2) 1550 °C por 2 horas
- 3) 1600 °C por 20 minutos e 1475 °C por 2 horas

Após selecionado o melhor programa de sinterização para o ponto de partida do trabalho, foram feitas pequenas variações ao longo dos experimentos. Foram realizadas sinterizações em diferentes temperaturas, porém todas as sinterizações partiram um padrão em comum, mostrado na Figura 3.1.

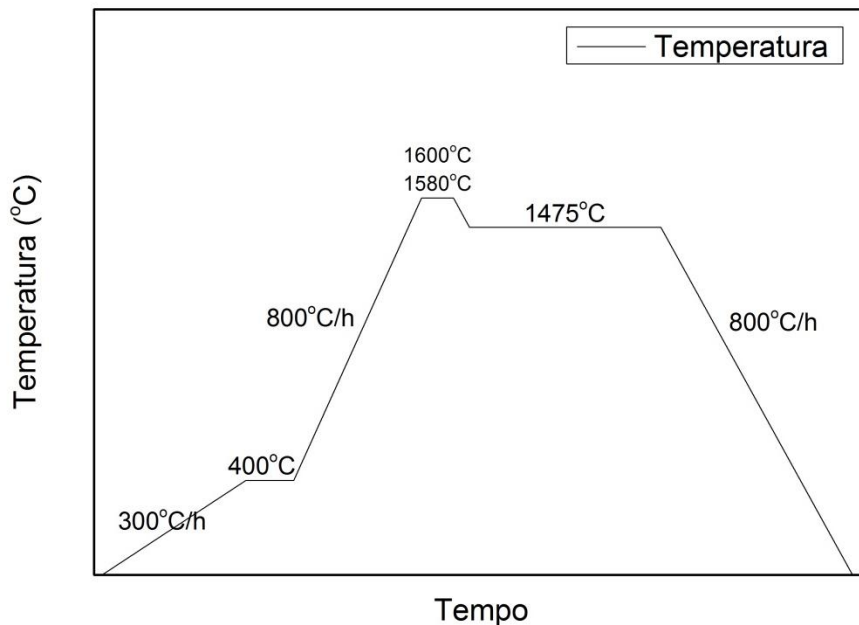


Figura 3.1 - Padrão de sinterização utilizado para amostras obtidas a partir de pó de mistura de óxidos e de processo citrato.

A rampa de aquecimento teve taxa inicial de 300 °C/h, com um primeiro patamar a 400 °C por 0,5 h para a eliminação dos constituintes voláteis, como os ligantes orgânicos. Após este primeiro patamar a taxa de aquecimento utilizada foi de 800 °C/h até 1600 °C ou 1580°C, foi permanecido na temperatura de sinterização por 20 minutos, seguido por um tratamento térmico a 1475°C durante 2 horas e taxa de resfriamento de 800 °C/h.

3.1.4. Acondicionamento da amostra durante sinterização

Para evitar a perda excessiva de sódio das amostras durante a sinterização, estas foram envoltas em um pó denominado pó base, que continha sódio na composição. O pó base foi disposto dentro do cadinho formando uma camada, em seguida as amostras eram colocadas sobre esta camada e então foi disposto mais pó base sobre as amostras, até que elas ficassem totalmente cobertas, como mostra a Figura 3.2-A). O cadinho de alumina era então fechado com uma tampa do mesmo material e levado ao forno para sinterização.

O pó base utilizado foi composto por uma mistura de 15% em peso de carbonato de sódio (Na_2CO_3) e 85% em peso de óxido de alumínio (Al_2O_3). Os reagentes foram misturados em moinho vibratório por 6 horas em meio alcoólico, secos com fluxo de ar e calcinados a 1300 °C por 2 horas.

Os cadinhos e o pó base foram dispostos de duas maneiras distintas, que estão apresentados na Figura 3.2. A primeira maneira foi utilizada para queimas de amostras obtidas por mistura de óxidos e também para processo citrato. Todavia, as amostras obtidas por pó do processo citrato, por ser pó nanométrico, estavam apresentando uma perda excessiva de sódio devido a elevada área superficial e não estavam alcançando uma densidade elevada, então foi desenvolvida outra forma que permitia um vedação mais eficiente mostrada no tipo B.

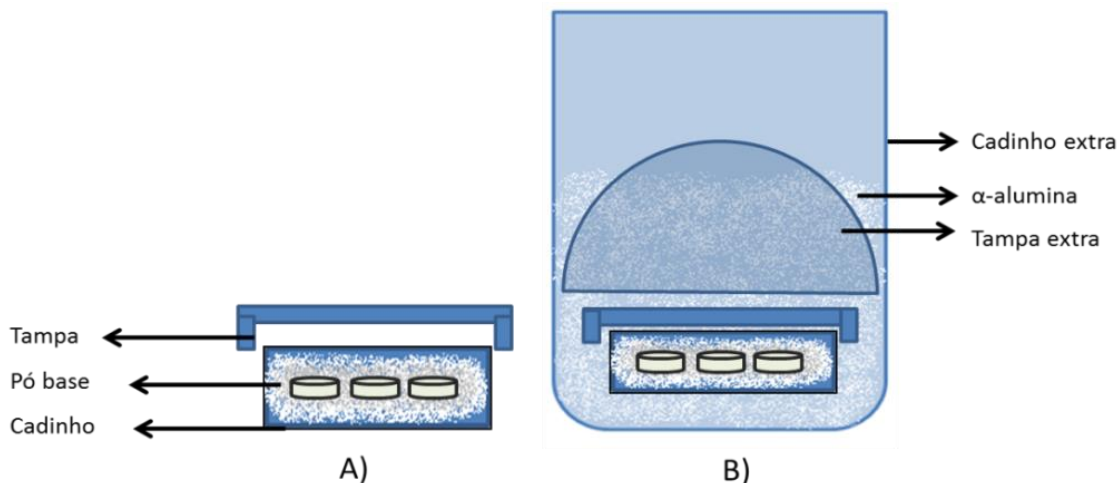


Figura 3.2- Esquema de sinterização com pó base: A) utilizando apenas cadinho e pó base; B) utilizando cadinhos, pó base e α -alumina.

No tipo A as pastilhas eram totalmente recobertas com pó base e a barquinha era então tampada. Da segunda maneira utilizada, tipo B, a primeira forma era disposta dentro de um cadinho extra maior, e totalmente recoberta com α -alumina e era tampada com um cadinho extra, garantindo assim uma vedação mais eficiente visando a menor perda de sódio da amostra para a atmosfera. Apesar da vedação mais eficiente, o tipo B pode gerar um armazenamento mais isolante com relação ao tipo A.

3.1.5. Denominação dos corpos de prova

A Tabela 3.2 apresenta as amostras obtidas por diferentes métodos, sua denominação, a condição de sinterização, acondicionamento da amostra durante a sinterização e observações sobre a composição. As amostras preparadas com pó de mistura de óxidos foram denominadas MO e as preparadas com pó obtido por processo citrato foram denominadas C.

Tabela 3.2- Denominação das amostras, condição e acondicionamento durante sinterização e outras observações.

Denominação	Condição de sinterização (°C)	Acondicionamento da amostra**	Observações
MO1	1600/20min- 1475/2h	Tipo A	Composição nominal
MO2	1580/20min- 1475/2h	Tipo A	Composição nominal
C1a	1600/20min- 1475/2h	Tipo A	Composição nominal
C1b	1580/20min- 1475/2h	Tipo B	Composição nominal
C1c	1580/20min	Tipo B	Composição nominal
C2	1580/20min- 1475/2h	Tipo B	14% Ác. Cítrico
C3a	1580/20min- 1475/2h	Tipo B	14% Ác. Cítrico 10% excesso de sódio
C3b	1600/20min- 1475/2h	Tipo B	14% Ác. Cítrico 10% excesso de sódio

** Ver tipo A e tipo B na Figura 3.2

3.2. Caracterização dos corpos de prova

O pós foram analisados por difração de raios X. As amostras sinterizadas foram caracterizadas pelas seguintes técnicas: medida de densidade a verde e densidade do corpo sinterizado, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, medida de condutividade eletrônica que são descritas detalhadamente a seguir.

3.2.1. Medida de densidade

A densidade das amostras à verde foi determinada a partir das dimensões geométricas das pastilhas (diâmetro e espessura) utilizando paquímetro e pela determinação da massa utilizando uma balança analítica de precisão (Mettler-Toledo AX204).

As amostras sinterizadas foram caracterizadas quanto à determinação da densidade aparente baseado no Princípio de Arquimedes. As amostras foram mantidas imersas em álcool isopropílico por 24h, medindo-se então seu peso imerso P_i , em seguida foi medido o peso úmido P_u , e depois a amostra foi seca em estufa e foi medido o seu peso seco P_s . Calculou-se a densidade aparente do corpo com base no princípio de Arquimedes, de acordo com a Equação 3.5.

$$\rho_a = \frac{P_s}{P_u - P_i} \times \rho_l \quad (3.5)$$

Onde ρ_l é a densidade do álcool isopropílico, cuja valor é $0,79 \text{ g/cm}^3$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.2.2. Difração de Raios X

A identificação estrutural das amostras foi realizada por difratometria de raios X em superfícies das pastilhas lixadas com lixas de carbeto de silício (granos #240, #320). Os ensaios de difração de raios X de corpos sinterizados foram realizados com radiação $\text{Cu K}\alpha$ e 2θ variando de 5° a 70° , com velocidade de varredura de $0,033 \text{ }^\circ/\text{segundos}$ para todas as composições em difratômetro Siemens D 5005 no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE - DEMa- UFSCar). E para algumas composições foi empregada a técnica de difratogramas de raios X obtido passo a passo (*step scan*), realizados com radiação $\text{K}\alpha$ do Cu, em um intervalo de varredura 2θ variando de 30° a 50° , utilizando passo de $0,02^\circ$ e tempo de contagem de 5 segundos.

Os picos de difração foram identificados utilizando o *software* DiffracPlus EVA 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.

O teor de fases β e β'' pode ser calculado a partir da intensidade dos picos do difratogramas de raios X. Analisando o difratograma de raios X no intervalo 2θ de 5° a 70° existem somente dois picos de β -alumina e dois de β'' -alumina que não se superpõe situados nos seguintes valores para 2θ :

- β -alumina: $33,4^\circ$ e $44,4^\circ$
- β'' -alumina: $34,3^\circ$ e $45,93^\circ$

A partir da intensidade destes picos pode-se determinar um fator (β) que é proporcional à concentração de fase β -alumina presente no pó ou na peça sinterizada e conseqüentemente determinar a concentração da fase β'' -alumina. O fator (β) pode ser calculado utilizando as Equações 1, 2 e 3 [27].

3.2.3. Microscopia eletrônica de varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para caracterização microestrutural e análise superficial das amostras sinterizadas. Para o ensaio de MEV foram preparadas amostras para a observação tanto da superfície polida e atacada termicamente como de superfícies de fraturas. Para essas análises foi feita uma pequena fissura na pastilha com disco de diamante e a partir desta fissura a amostra foi fraturada. A superfície fratura foi recoberta com fina de camada de ouro e analisada diretamente no MEV. A outra metade foi embutida em resina poliéster para o polimento. Inicialmente foram utilizadas lixas de carbetto de silício (granadas #240, #320, #400 e #600) seguidas de polimento em uma 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, as amostras foram desembutidas da resina e termicamente atacadas em temperatura 100°C abaixo da temperatura de sinterização por 5 minutos para revelar contornos de grãos. As amostras polidas e fraturadas foram então coladas em suportes de alumínio e recobertas com fina camada de ouro para aterramento elétrico.

As análises foram realizadas em microscópios Philips XL30 FEG, Inspect S50 FEI e Magellan 400L FEI no Laboratório de Caracterização Estrutural (DEMa/UFSCar).

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 carbono, alumínio, oxigênio e sódio nas amostras.

3.2.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi utilizada para a caracterização morfológica do pó calcinado.

Para preparação da amostra, o pó foi disperso 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).

3.2.5. Microscopia ótica

As imagens de micrografia ótica das amostras foram realizadas em microscópio Olympus BX41M-Led, sendo as imagens capturadas por uma câmera CCD modelo Infinity 1 através do software Infinity Capture, no Laboratório de Análise Ótica (Departamento de Metais – DEMa/UFSCar)

As amostras observadas eram polidas e tiveram preparação semelhante à microscopia eletrônica de varredura, sendo lixadas, polidas e atacadas termicamente.

3.2.6. Medidas de condutividade elétrica

As medidas de espectroscopia de impedância (EI) foram efetuadas em amostras no formato de pastilha, sendo o eletrodo formado por uma folha de platina acoplada a um eletrodo reversível de sódio como mostra a Figura 3.3.

A impedância foi medida com corrente alternada na faixa de frequência de 13MHz a 5Hz, tensão de oscilação 0,5 Volts, utilizando um Impedance Analyser HP 4192A variando a temperatura de 200 a 300 °C.

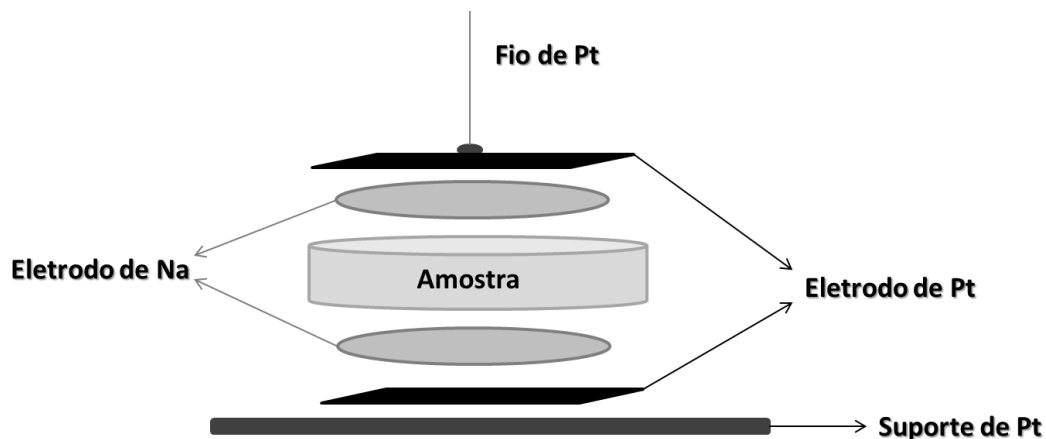


Figura 3.3- Representação esquemática da amostra e eletrodos.

O eletrodo reversível de sódio foi composto da mistura eutética NaNO_3 – NaNO_2 (40-60% em peso respectivamente). Essa mistura foi aquecida em um béquer até ocorrer à fusão completa, em seguida círculos de fibra de vidro foram embebidos com esta mistura e solidificados durante o resfriamento. Em seguida os círculos foram colocados em envelope de papel alumínio e prensados em molde quente a 275 °C sem aplicação de pressão, apenas com o peso do molde para dar acabamento superficial, formando um eletrodo mais fino e homogêneo.

A Figura 3.4 mostra um espectro característico da amostra obtido a 200 °C, onde pode ser observado a presença de um semicírculo como resposta elétrica da amostra e efeito de eletrodo. Conforme a temperatura aumenta durante a medida de impedância o gráfico de espectroscopia apresenta um comportamento totalmente diferente. Os espectros de impedância medidos em baixas temperaturas (200 °C) formam um semi círculo enquanto que os espectros medidos a temperaturas mais elevadas (300 °C), apresentam efeito de indutância e contribuição de eletrodo. A Figura 3.5 mostra o espectro em 300 °C, onde não existe a presença de semicírculos apenas a contribuição do eletrodo e efeito de indutância.

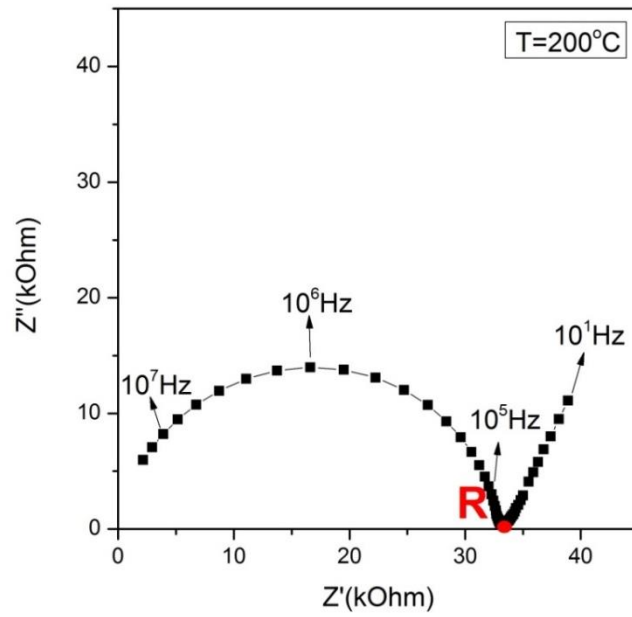


Figura 3.4- Espectro de impedância característico da amostra em $T=200^{\circ}\text{C}$.

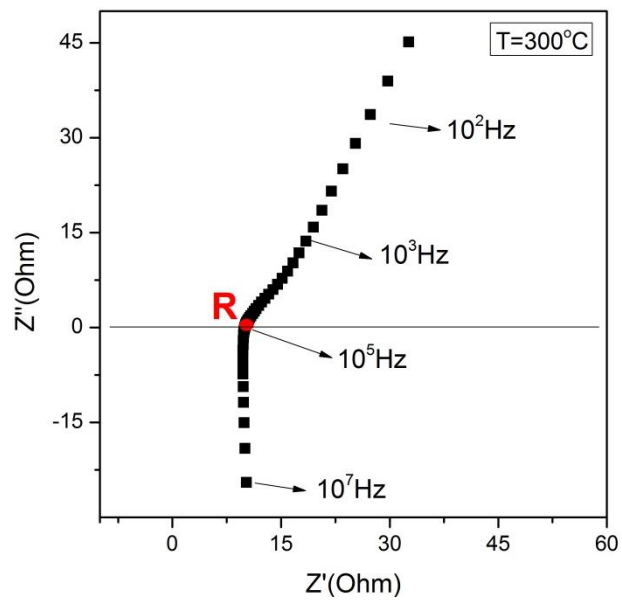


Figura 3.5- Espectro de impedância característico da amostra para temperaturas mais altas (300°C).

A resistência obtida em aproximadamente 250 kHz (onde cruza o eixo x) foi tomada a resistência da amostra. A partir dos valores de resistência foi possível calcular a condutividade elétrica da amostra utilizando a Equação 3.6:

$$\sigma = \frac{L}{R.A} \quad (3.6)$$

Onde A e L são a área do eletrodo e a espessura da amostra, respectivamente.

3.2.7. Resistência Mecânica

Amostras em forma de pastilhas com diâmetro de aproximadamente 10 mm e espessura de 1,3 mm foram ensaiadas com compressão diametral em máquina universal de ensaios Instron modelo 5500R. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente, com célula de carga de 500 kg e utilizando velocidade de 0,5 mm por minuto. Os dados foram obtidos e analisados utilizando software Bluehill. As amostras sinterizadas foram lixadas (#450, #600, #1200) para retirada de excesso de pó base e foram ensaiadas 10 amostras de cada composição.

O cálculo da resistência mecânica (σ_m) foi obtido através da Equação (3.7):

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

Onde F é a força aplicada em Newtons, D e h são o diâmetro e espessura da amostra respectivamente, em metros e σ_m é dado em MPa.

3.3. Conformação de tubos

O processo de conformação de materiais cerâmicos por prensagem é um dos mais simples e mais amplamente usado na indústria cerâmica devido à sua habilidade de conformar rapidamente com boa tolerância dimensional, e pode ser dividida em dois tipos de prensagem: uniaxial e isostática.

A prensagem uniaxial consiste em verter o pó em uma matriz, geralmente metálica, e a compactação se dá 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 se dá todas as direções assegurando uma distribuição homogênea da pressão. Dessa forma, a prensagem isostática resulta numa compactação mais uniforme.

Neste caso, os tubos foram obtidos através de prensagem isostática utilizando um molde especificamente preparado. Na Figura 3.6 tem-se um esquema do molde onde o mandril interno e a camisa metálica são de alumínio e a camada flexível é um elastômero de poliuretano.

Um dos pontos mais importantes na prensagem é o preenchimento uniforme do molde. Para isso é necessário um pó com 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 deformações da peça e regiões com heterogeneidades.

Industrialmente, os grânulos geralmente são produzidos por atomização. Porém, quando se trabalha em pequena escala a granulação pode ser feita manualmente fazendo com que o pó passe pela rede de uma peneira de abertura de malha adequada, de acordo com o tamanho do grânulo que se deseja obter. Neste caso o pó foi granulado em malhas de 50 e 80 mesh.

Outro fator que afeta a fluidez e a compactação do pó é a adição de lubrificantes antes da compactação, no pó utilizado foram adicionados 1% em peso de etileno glicol (lubrificante) e 2% de polivinil butiral (ligante e defloculante), estes aditivos podem levar a um melhor deslizamento e rearranjo de partículas durante a compactação. É importante levar em conta o tipo e a quantidade de ligante a ser adicionado para que este seja compatível com o veículo e o defloculante e que durante a sinterização, a peça não frature, uma vez que a remoção do ligante durante a sinterização é acompanhada pela liberação de gases.

O pó fluído foi inserido na cavidade entre a borracha e o mandril através de um funil com alimentação contínua e foi levemente vibrado até o máximo preenchimento possível. Após o preenchimento completo o funil foi retirado da extremidade aberta do molde e foi então fechado com uma tampa de material elastomérico.

O molde preenchido foi colocado na prensa isostática e prensado a 200 MPa durante 1 minutos. Durante a prensagem isostática o fluído hidráulico entra através dos orifícios da gaiola suporte e promove uma prensagem de maneira uniforme em toda a superfície elastomérica, fazendo com o que o pó seja pressionado contra o mandril interno, realizando assim a conformação de uma peça tubular. Um esquema do molde tubular utilizado é mostrado na Figura 3.6.

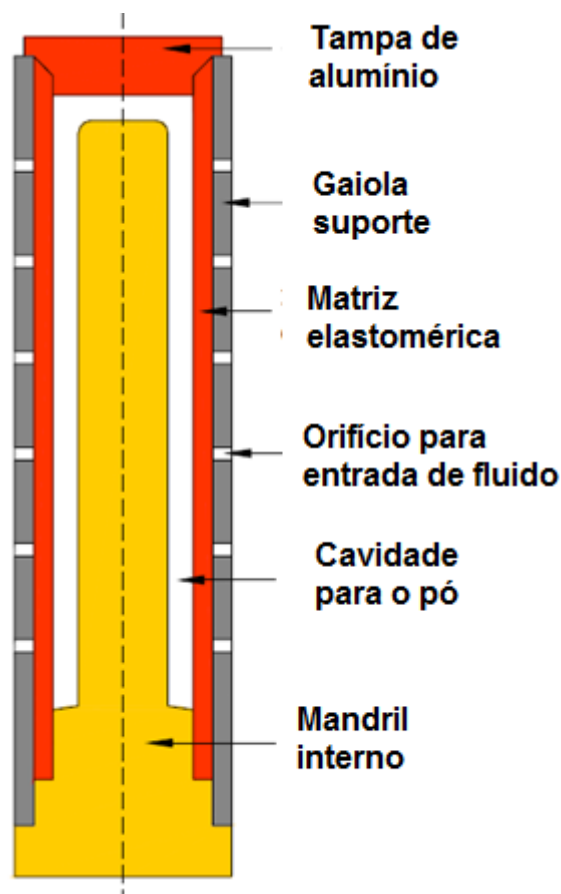


Figura 3.6- Esquema de molde tubular utilizado neste trabalho.

Após prensado, o corpo a verde não deve aderir ao molde e deve ser suficientemente forte para extração e manipulação posterior. Após a prensagem a tampa foi retirada e o molde colocado com a extremidade aberta para baixo quando então o tubo escorregou para fora do molde, e a peça apresentou excelente resistência mecânica para manuseio.

A sinterização dos tubos foi realizada em duas etapas: pré-sinterização e sinterização. A pré-sinterização foi feita a 1000 °C/2horas, em seguida foi feita a usinagem da peça pré-sinterizada. A sinterização foi feita a 1600 °C/20min seguida de tratamento térmico a 1475 °C por duas horas.

3.4. Cuidados com pós e amostras sinterizadas

Como os aluminatos de sódio são higroscópicos, foram necessários cuidados especiais no manuseio e armazenamento dos pós e das peças sinterizadas para evitar absorção de água e manter o material seco. Após as calcinações e sinterizações as amostras eram retiradas do forno, embaladas em saco plástico com fecho zíper e armazenadas em dessecador á vácuo com sílica gel.

Para evitar contaminação dos pós e peças sinterizadas, o manuseio dos mesmos foi realizado com luvas de látex, e o uso de materiais como malhas de granulação, bolas de moagem e jarros foram restritos ao processamento do material.

3.5. Resumo do procedimento experimental

A preparação do zeta aluminato de lítio LiAl_5O_8 e o procedimento experimental do processamento da β/β'' -alumina por mistura de óxidos e processo citrato foram resumidos através dos diagramas de bloco apresentados nas Figura 3.7, Figura 3.8 e Figura 3.9.

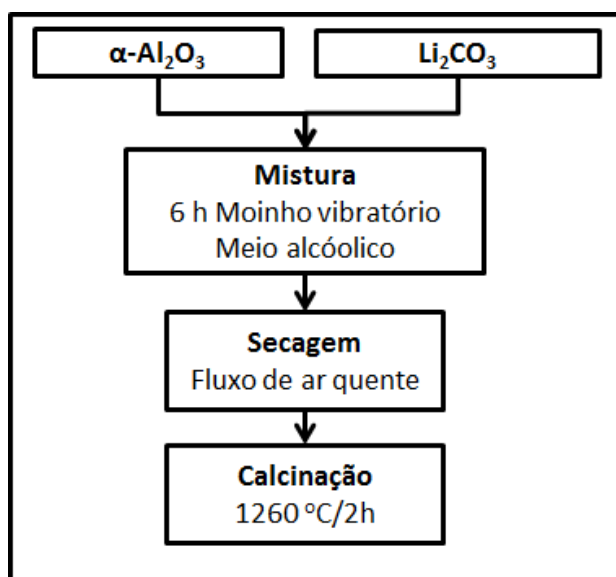


Figura 3.7- Diagrama de blocos do procedimento de obtenção do zeta aluminato de lítio (LiAl_5O_8).

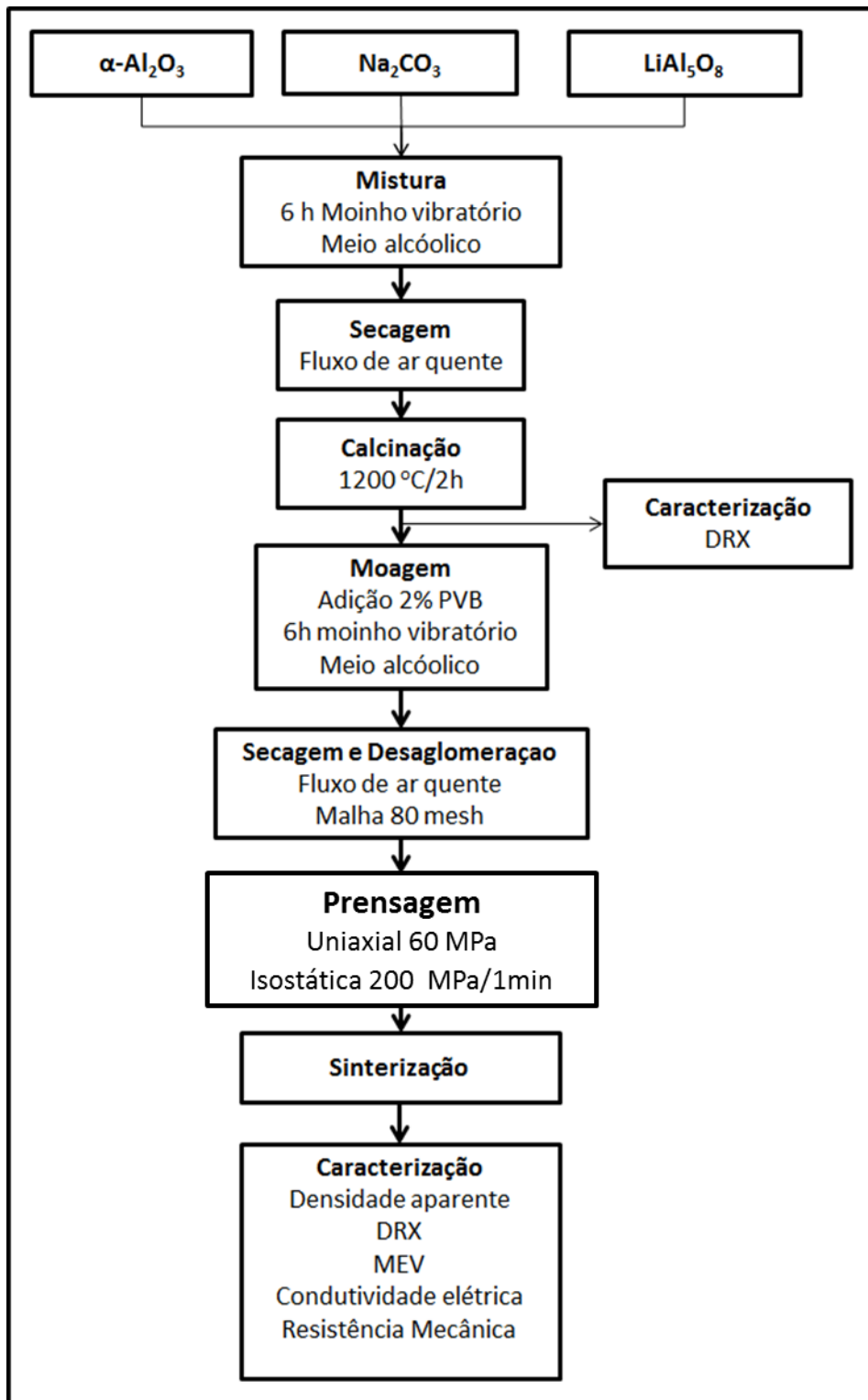


Figura 3.8- Diagrama de blocos do processamento da β/β'' -alumina por mistura de óxidos.

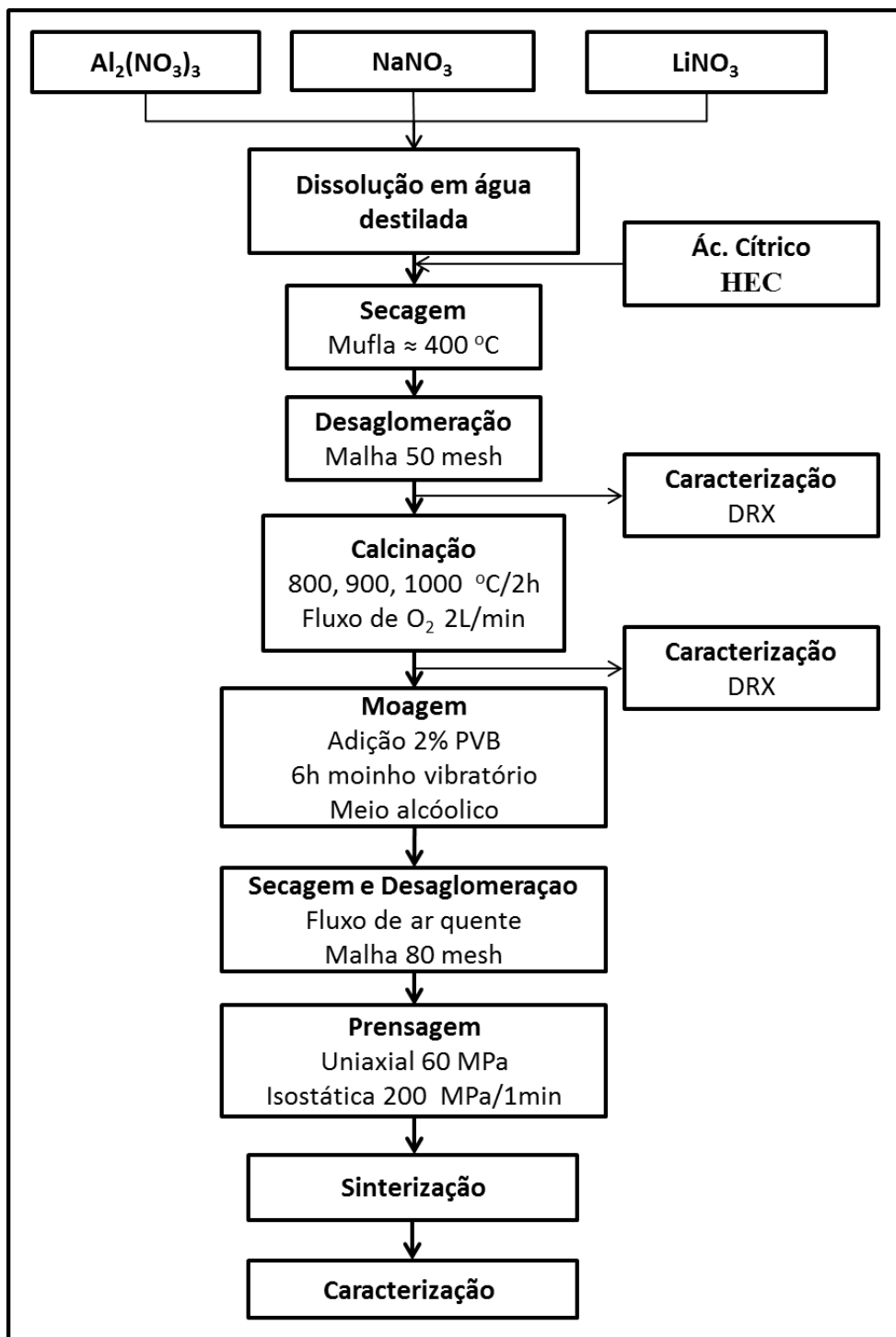


Figura 3.9- Diagrama de blocos do processamento da β/β'' -alumina por processo citrato.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados das caracterizações realizadas das amostras obtidas por processo de mistura de óxidos e por processo citrato. O capítulo está dividido em quatro seções:

- Análise de densificação, caracterização estrutural e microestrutural
 - Mistura de óxidos
 - Processo citrato
- Caracterização elétrica
- Caracterização mecânica
- Conformação de tubos

4.1. Análise de densificação, caracterização estrutural e microestrutural

Inicialmente foi realizada uma investigação da temperatura de sinterização e patamar de queima na densificação para estabelecer um ponto de partida para o trabalho. Os corpos de prova utilizados obtidos por prensagem utilizando pó obtido por mistura de óxidos. Foram estipulados três diferentes programas de sinterização com base na literatura:

- 1) 1600 °C por 20 minutos
- 2) 1550 °C por 2 horas
- 3) 1600 °C por 20 minutos e 1475°C por 2 horas

Escolheu-se esses programas de sinterização baseados na literatura e também de acordo com o diagrama de fases. Se a amostra for deixada a temperatura elevada por muito tempo, ocorre um crescimento anormal de grãos e excessiva perda de sódio, se fazendo necessária aplicação de um tratamento térmico a uma temperatura mais baixa para que ocorra a completa conversão de fase de $\beta \rightarrow \beta''$. As amostras foram acondicionadas durante a sinterização de acordo com o tipo A de mostrado na Figura 3.2.

A Figura 4.1 mostra os valores de densificação da peça verde e após a sinterização. Todas as amostras apresentaram densificação a verde em torno de 55%. A sinterização a 1600 °C por 20 minutos gerou uma densificação de \cong 97, enquanto que a 1550 °C por 2 horas gerou densificação de apenas 89%. O terceiro programa sinterização de 1600 °C por 20 minutos e 1475 °C por 2 horas, foi o que promoveu a máxima densificação (\cong 99%), mostrando-se assim o mais adequado com relação à densificação.

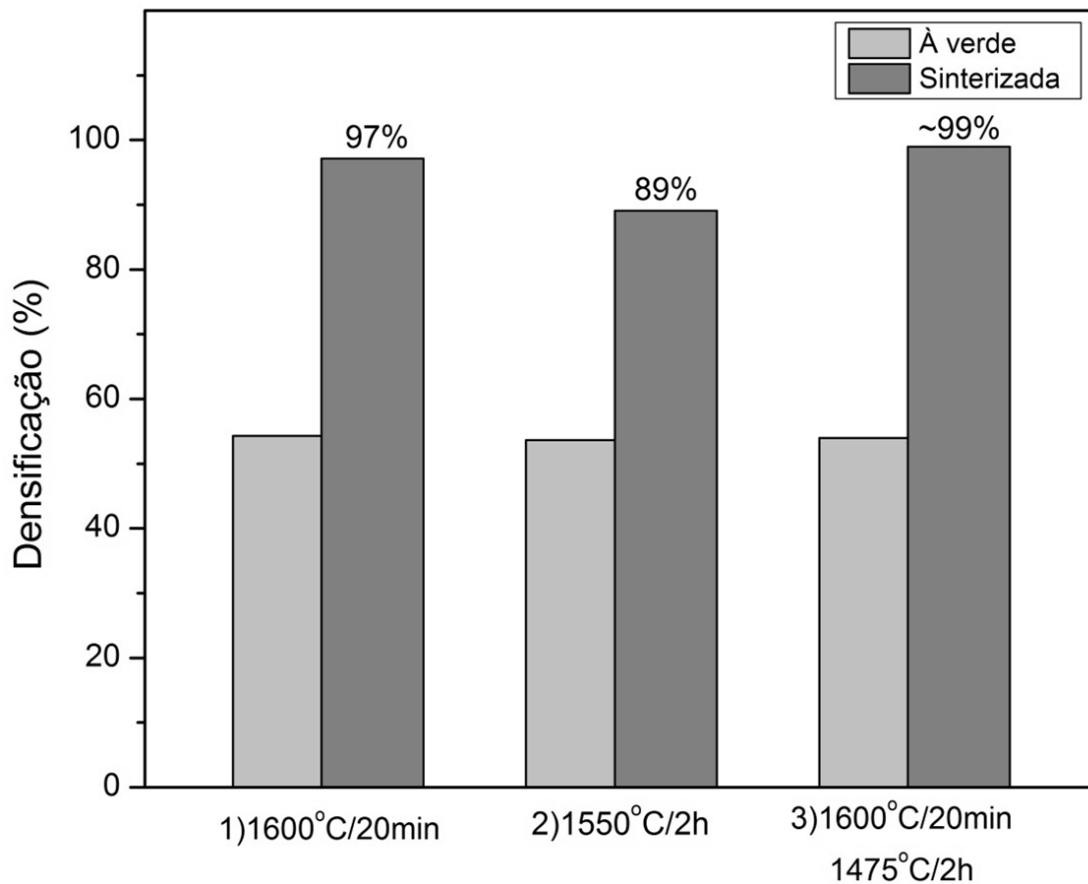


Figura 4.1- Densidade da peça verde e após sinterização de amostras obtidas com pó preparado por mistura de óxidos sinterizadas a diferentes temperaturas e patamares.

A Figura 4.2 mostra a imagem dos corpos de prova obtidos a partir dos três programas de sinterização. Embora o programa 1) tenha gerado amostras com \cong 97% de densificação, observou-se que os corpos de prova ficaram

fortemente acinzentados, indicando que o ainda havia presença de carbono proveniente do PVB.

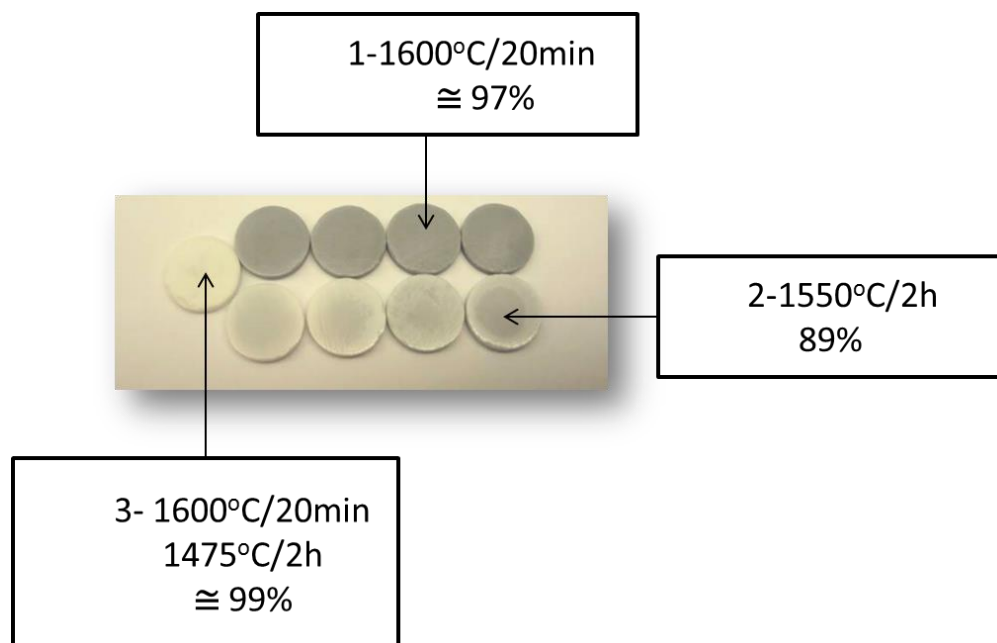


Figura 4.2- Imagem dos corpos de prova sinterizados à diferentes temperaturas.

O programa 2) 1550 °C/2h gerou densificação de 89%, isto é, menor que o programa 1, porém mostrou-se mais eficiente com relação eliminação de carbono devido ao maior tempo de patamar, porém as amostras ainda permaneceram levemente acinzentadas. Destacamos que a densificação superior a 95% são necessárias para garantir a impermeabilidade da cerâmica a gases e líquidos. Já o programa 3 apresentou densificação de \approx 99% e mostrou-se mais eficiente em comparação com o 1 e 2, pois ficou 20 minutos a temperatura de 1600 °C para nucleação da fase de interesse e seguiu para um tratamento térmico por 2 horas a 1475 °C para ocorrer a completa conversão de fase, possibilitando a formação de uma amostra translúcida, que é a característica da Na- β/β' -Al₂O₃ densa. Sendo assim o programa 3 foi o mais adequado e foi escolhido como ponto de partida para o trabalho, sendo

utilizado tanto para sinterização das amostras obtidas com pós preparados por mistura de óxidos quanto por processo citrato.

4.1.1. Mistura de óxidos

Foram obtidos novos corpos de prova para a caracterização estrutural e microestrutural. As densidades dos corpos de prova sinterizados em 1600 °C por 20 minutos seguido de tratamento térmico a 1475 °C por 2 horas obtidos com pós preparados por mistura de óxidos foi $3,22 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$ correspondendo a $\cong 99\%$ de densificação. Como a sinterização gerou uma densificação muito alta, isto indicou que poderiam ser realizadas outras sinterizações utilizando temperaturas inferiores. A fim de verificar se haveria alta densificação utilizando temperaturas inferiores, foi realizado outro ensaio de sinterização a 1580 °C por 20 minutos seguido de tratamento térmico a 1475 °C, que gerou densidade aparente de $3,17 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$ correspondendo a $\cong 97\%$ de densificação. Os dados estão mostrados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1- Densidade das amostras obtidas por MO sinterizadas com diferentes programas e porcentagem de densificação.

Amostra	Programa de sinterização	ρ_{aparente} (g/cm^3)	% Densificação após sinterização
MO1	1600 °C/20min-1475 °C/2h	$3,22 \pm 0,01$	98,6
MO2	1580 °C/20min-1475 °C/2h	$3,17 \pm 0,02$	97,3

A Figura 4.3 mostra os difratogramas de raios X do pó MO1 calcinado a 1200 °C por 2 horas e o difratograma do corpo de prova sinterizado 1600 °C por 20 minutos seguida de tratamento térmico a 1475 °C por 2 horas. No intervalo 2θ de 30° a 50° é onde se localizam os principais picos de β e β'' , então esta região do difratogramas foi colocado em destaque com um “zoom” no canto superior direito da figura.

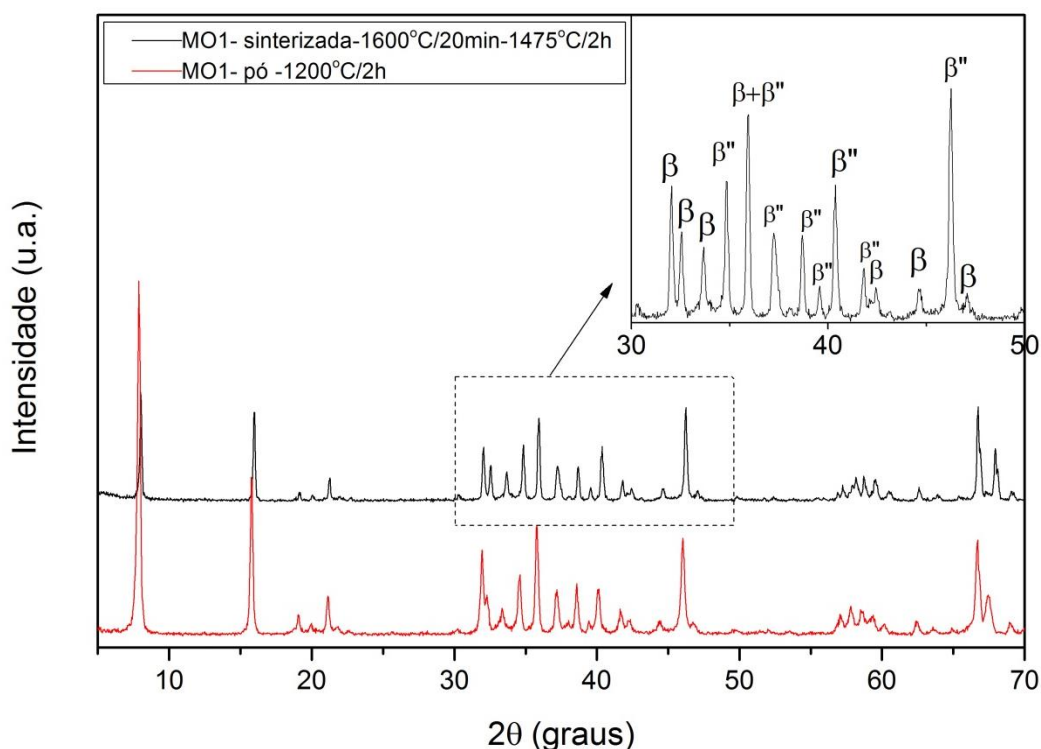


Figura 4.3- Difratoograma do pó MO1 calcinado a 1200 °C/2horas e da respectiva amostra sinterizada a 1600 °C/20 min-1475 °C/2 horas.

A partir da intensidade dos picos de β e β'' presentes no difratograma de raios X é possível calcular o teor das fases no pó e na amostra sinterizada utilizando as Equações 2.2, 2.3 e 2.4 apresentadas na revisão bibliográfica. O valor médio do teor de fases obtido para amostra MO1 é mostrado na Tabela 4.2.

Fazendo a análise de DRX da amostra sinterizada foi possível analisar somente a superfície da mesma e não o bulk, devido a intensidade do feixe gerar uma bolha de interação muito pequena. A superfície da amostra pode ter características diferentes do bulk, como por exemplo, menor teor de sódio devido perda durante a sinterização e conseqüentemente formar menor teor de fase β'' . A fim de investigar o bulk, a amostra sinterizada foi moída em almofariz de ágata, e o pó obtido foi submetido à análise de difração de raios X.

Tabela 4.2- Teor de fases β e β'' do pó calcinado, superfície da pastilha sinterizada e pastilha moída da amostra MO1 obtido a partir de difratograma convencional

Amostra	Descrição Amostra	% de fase β	% de fase β''	Desvio
MO1	Pó calcinado	26	74	± 3
MO1	Pastilha inteira	27	73	± 4
MO1	Pastilha moída	24,6	75,4	$\pm 0,9$

O teor de fase β'' em porcentagem obtida no pó calcinado a 1200°C foi de 74 ± 3 , na amostra sinterizada foi de 73 ± 4 e na amostra moída $75,4 \pm 0,9$. O processo de mistura de óxidos formou uma mistura de fases β/β'' como já era esperado, sendo o teor de fase β'' majoritária tanto no pó calcinado como na amostra inteira e moída foram muito próximos. Esses resultados mostram que: 1- durante o processo de calcinação o carbonato de sódio presente na mistura do pó precursor foi decomposto liberando CO_2 e o íon Na^+ foi incorporado na estrutura cristalina formando as fases β e β'' -alumina, 2- não houve perda de sódio significativa na superfície da amostra durante a sinterização o que resultaria na diminuição da concentração da fase β'' .

As intensidades dos picos de difração são fundamentais na análise quantitativa de fases na β -alumina, pois as intensidades de cada fase são proporcionais à quantidade presente na mistura, por isso é necessário um refinamento nos métodos de obtenção dos difratogramas. A fim de obter um difratograma mais refinado, foi realizada uma varredura passo a passo (*step scan*) em um intervalo de varredura 2θ variando de 30° a 50° , utilizando passo de $0,02^\circ$ e tempo de contagem por ponto de 5 segundos. A Figura 4.4 mostra o difratogramas de raios X *step scan* da amostra MO1 feito na pastilha inteira e do pó da pastilha moída.

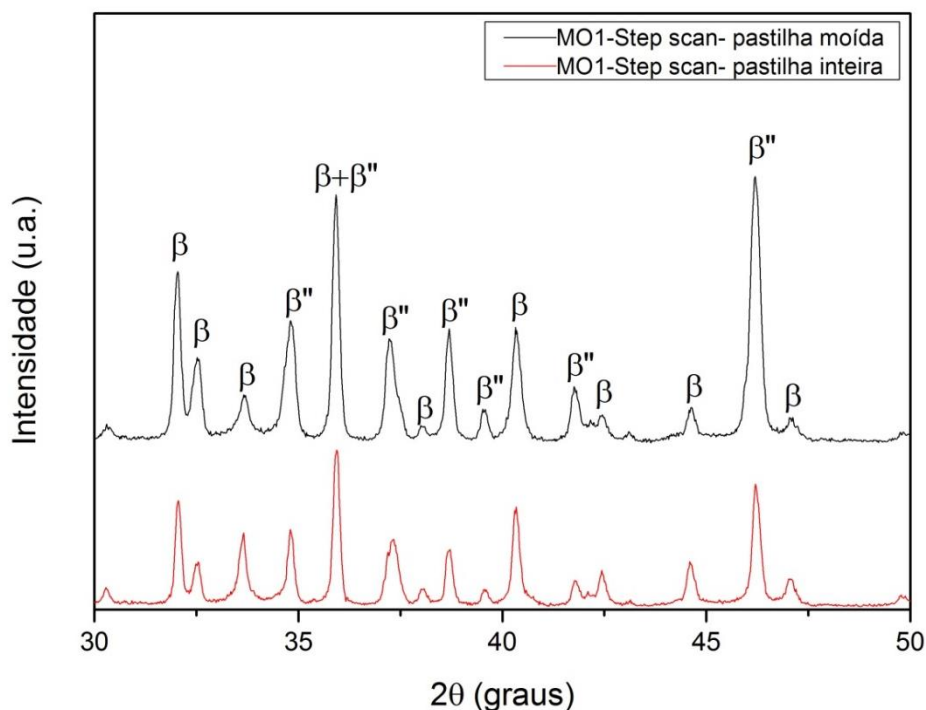


Figura 4.4- DRX *step scan* da amostra MO1 da amostra sinterizada inteira e do pó da amostra moída.

Os teores de fases calculados a partir dos difratogramas são mostrados na Tabela 4.3. Destacando que a comparação entre os valores permaneceram dentro do desvio padrão.

Tabela 4.3- Teor de fases β e β'' da amostra MO1, pó pastilha moída e pastilha inteira, a partir do difratograma *step scan*.

Amostra	Descrição Amostra	% de fase β	% de fase β''	Desvio
MO1	Pastilha moída	23	77	± 2
MO1	Pastilha inteira	25	75	± 3

A Figura 4.5 mostra as microestruturas obtidas por MEV de amostras polidas e atacadas termicamente preparadas com pó obtido do processo mistura de óxidos. A β/β'' -alumina apresenta uma microestrutura duplex formada por uma matriz de grãos finos, com tamanho $\leq 5 \mu\text{m}$, na qual estão

inseridos grãos grandes em forma de placas alongadas com dimensões de 150 μm . As placas alongadas podem gerar vários problemas como a redução na resistência mecânica do material.

Nos estágios finais da sinterização ocorre um rápido crescimento de grão, então é necessário fazer modificações nos ciclos de sinterização e nas condições envolvidas durante a sinterização convencional para obter êxito no desenvolvimento de corpos densos com uma microestrutura homogênea.

Vários autores reportaram a formação de estrutura duplex após a sinterização convencional, formada por grãos alongados (50-500 μm) dispersos em uma matriz de grãos finos (tamanho de grão menor que 10 μm) [56,57].

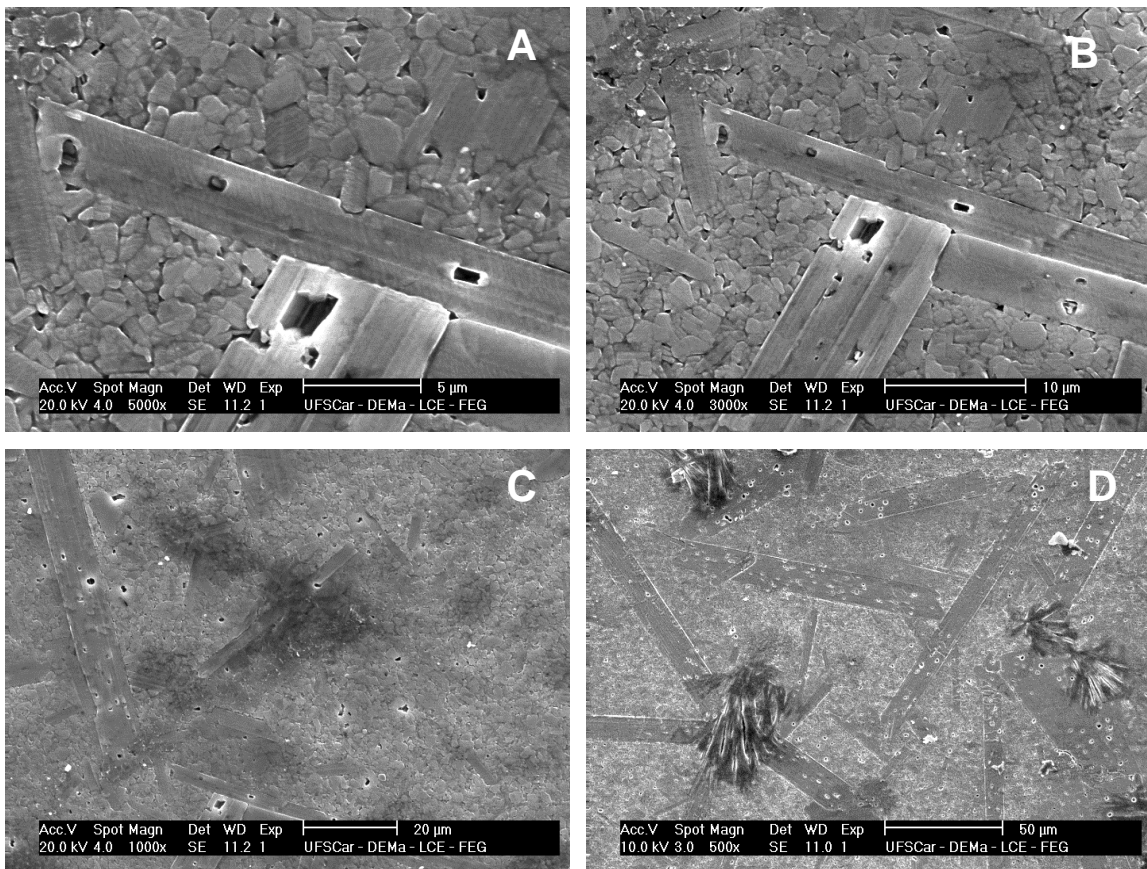


Figura 4.5- MEV da superfície polida e atacada termicamente da amostra MO1 com diferentes aumentos: A) aumento de 5000x; B) aumento de 3000x; C) aumento de 1000x; D) aumento de 500x.

Vários aspectos precisam ser abordados durante o processo de sinterização da β/β' -alumina:

1. A necessidade de elevadas temperaturas de sinterização para alcançar altas densidades, boas propriedades elétricas e resistência mecânica adequada. Porém em altas temperaturas ocorre um aumento na evaporação de sódio e crescimento de grão exagerado.

2. A perda de sódio pode ser reduzida através do encapsulamento das amostras visando criar uma atmosfera de sódio durante a sinterização, através de um pó base com composição contendo sódio.

3. A formação da microestrutura duplex. Uma forma de se inibir o crescimento das partículas é encurtar o tempo em temperatura elevada, e passar pelo regime de difusão de superfície tão rapidamente quanto possível e ir diretamente para as temperaturas onde os mecanismos de densificação ocorrem. Para isso a amostra é aquecida a uma alta temperatura, no caso 1600 °C por 20 minutos, para atingir uma densidade intermediária e depois é resfriada e mantida a uma temperatura mais baixa, 1475 °C por 2 horas, até que se atinja a completa densificação e a máxima conversão de fase de $\beta \rightarrow \beta'$. 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 supressão de crescimento de grãos.

Durante a análise das microestruturas por MEV foi observado que a área analisada sofreu degradação com o tempo de aplicação do feixe de elétrons. Pequenos cristais se formaram na superfície da amostra e cresceram de tamanho rapidamente. A Figura 4.6 ilustra este comportamento sendo que a degradação se constitui na evaporação de sódio como determinado por microanálise.

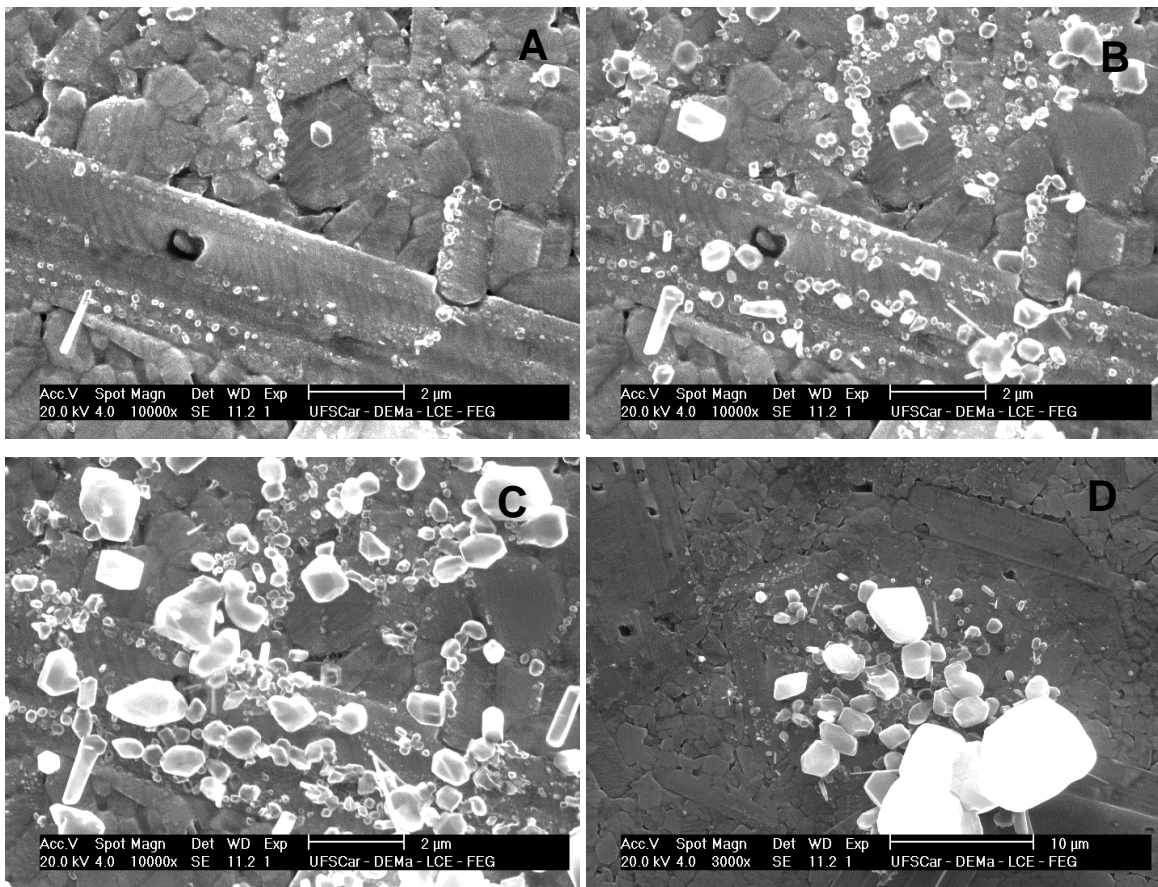


Figura 4.6- Efeito do tempo de exposição, da amostra MO1, ao feixe de elétrons após: (A) 20 seg; (B) 40 seg.; (C) 60 seg; (D) após 60 seg. com aumento menor mostrando que a degradação é localizada na região do feixe.

Enquanto era ajustado o foco das lentes do microscópio em uma determinada região, a mesma se degradava rapidamente e não podia mais ser utilizada para ser fotografada, pois os grãos estavam cobertos pelos cristais e sua morfologia não podia mais ser observada, ou seja, a região estava “queimada”. As imagens de MEV sem a degradação foram obtidas com dificuldades, pois tão logo o feixe incidia sobre a amostra os cristais começavam a exudar como pequenas manchas brancas, e cresciam rapidamente de tamanho.

A microanálise dos cristais foi realizada na superfície polida e atacada termicamente utilizando voltagem de 20 Kv e aumento de 20.000 vezes e foi feita de duas formas diferentes. A primeira análise foi realizada na imagem inteira (*frame*) antes da amostra sofrer degradação, e a segunda microanálise foi realizada uma após a degradação, no ponto que exudou da amostra (*spot*), para determinar qual o principal elemento da bolha exudada.

A Tabela 4.4 mostra os resultados obtidos da microanálise da amostra MO1 antes da microanálise (*frame*), antes de sofrer degradação, e após a microanálise, depois de sofrer degradação (*spot*).

Tabela 4.4- Região analisada por microanálise, elementos químicos e porcentagem do elemento.

Região Analisada	Elementos	% Presente do elemento	Desvio
<i>Frame</i>	Na	10,2	± 0,2
	Al	43,9	± 0,4
	O	45,8	± 0,4
<i>Spot</i>	Na	43,8	± 0,3
	Al	27,6	± 0,3
	O	28,6	± 0,3

O pó inicial apresentava uma composição em peso de 8,85% de Na₂O, a análise de *frame* mostrou 10,2% do elemento de sódio e microanálise feito em *spot* de 43,8% do elemento de sódio, comprovando que as bolhas que exudavam apresentaram alto teor de sódio na composição.

A Figura 4.7 mostra a imagem da superfície de fratura da pastilha de MO1 sinterizada a 1600 °C/20min-1475 °C/2h. Pode-se observar que a coexistência de dois tipos distintos de grãos, os maiores com comprimento superior a 100 µm e dispersos em uma matriz de grãos menores.

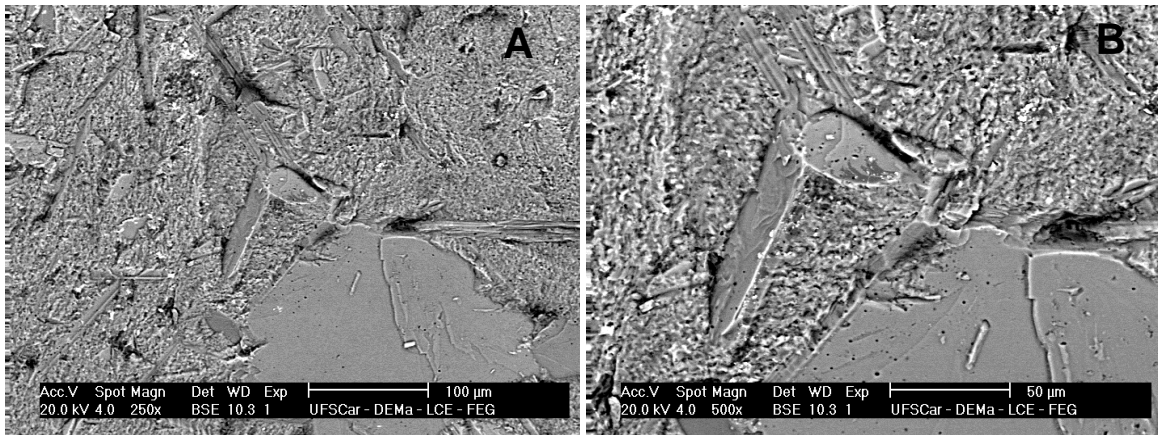


Figura 4.7- MEV de superfície de fratura da amostra de MO1 em diferentes aumentos.

Como as amostras sinterizadas a 1600 °C por 20 minutos seguida de tratamento térmico a 1475 °C por 2 horas apresentaram alta densificação, e grãos na forma de placas do tamanho de 150 µm dispersos numa matriz de grãos inferiores a 5 µm. Foi realizada outra sinterização a temperatura mais baixa, 1580 °C por 20 minutos seguida de tratamento térmico a 1475 °C por 2 horas, visando obter alta densificação, menor perda de sódio e menor crescimento de grão.

A Figura 4.8 compara os difratogramas de raios X do pó da amostra MO2 calcinado a 1200 °C por 2 horas e o difratograma do corpo de prova sinterizado 1580 °C por 20 minutos seguida de tratamento térmico a 1475 °C por 2 horas. Observa-se na Figura 4.8 um *zoom* no difratogramas no intervalo 2θ de 30 a 50°, onde os principais picos de β e β" estão identificados.

Na amostra MO2 picos de β estão mais intensos enquanto que os picos de β" estão menos intensos, comparados a amostra MO1 sinterizada a 1600 °C. Isto indica que a amostra MO2 perdeu sódio na superfície.

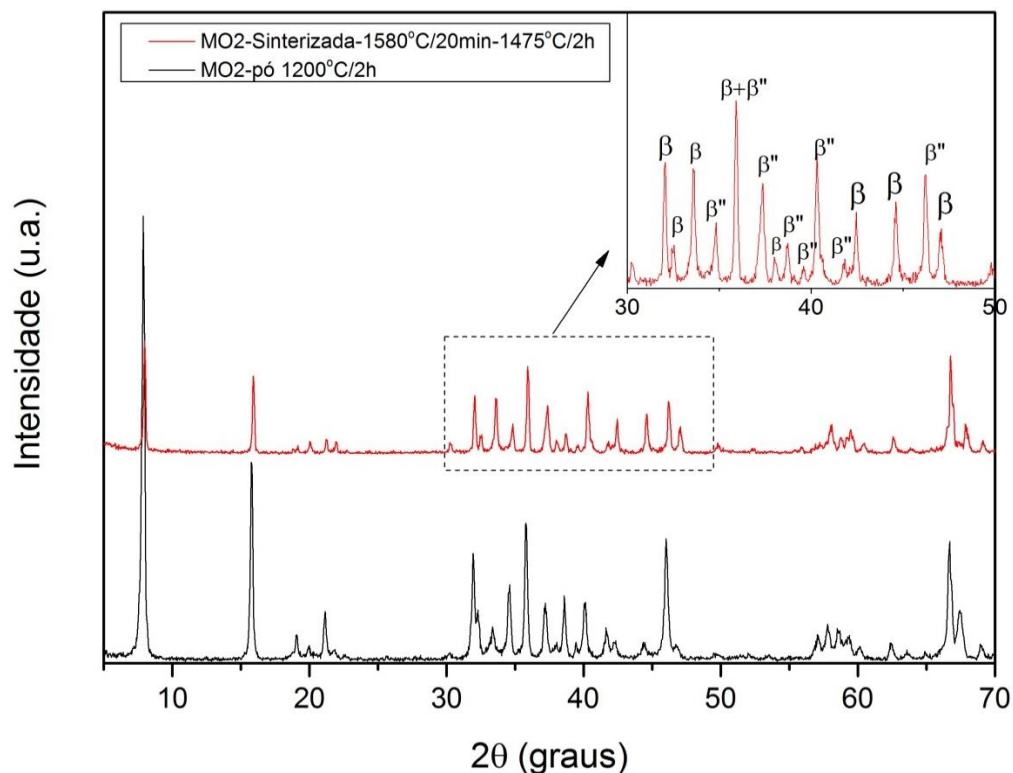


Figura 4.8- DRX do pó da amostra MO2 calcinada a 1200°C/2h e da pastilha inteira sinterizada a 1580 °C/20min-1475 °C/2h.

Para investigar o teor de fases no bulk da amostra, a mesma foi moída e foi realizado a análise de difração de raios X do pó da amostra sinterizada a 1580 °C.

Na Figura 4.9 pode ser observada a comparação dos difratogramas da pastilha inteira e do pó da pastilha moída sinterizada a 1580 °C/20min-1475 °C/2h. Pode-se observar que ocorreu variação de intensidade de alguns picos do difratogramas da amostra moída que pode ser atribuído à orientação preferencial de alguns planos na superfície da amostra inteira. A Figura 4.10 mostra o DRX *step scan* de 30° a 50° com passo de 0,02° e tempo de contagem de 5 segundos da amostra MO2 inteira e do pó da amostra moída.

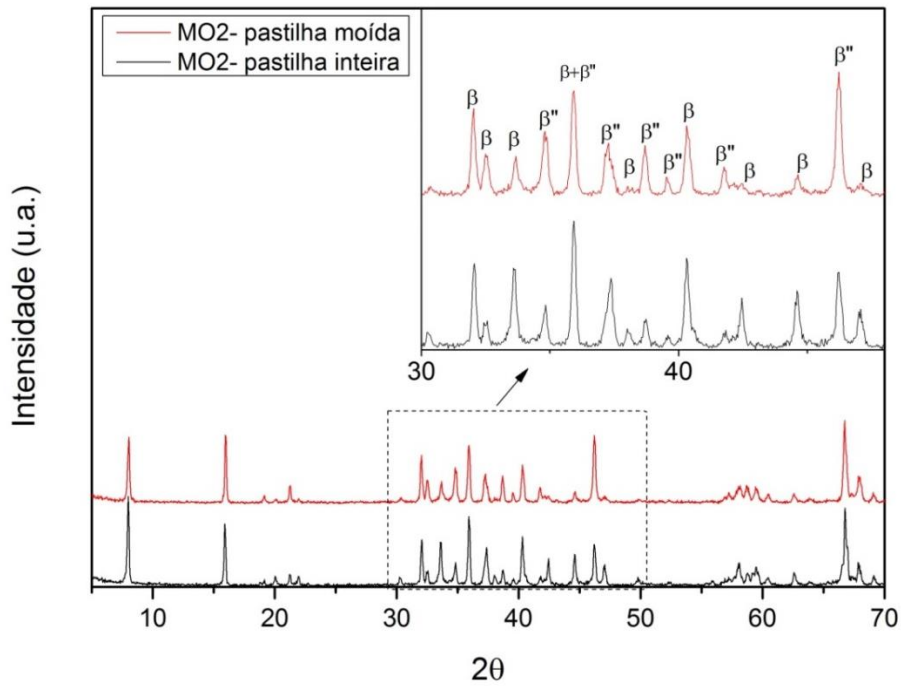


Figura 4.9- Difratomogramas da amostra MO2 da pastilha inteira e da pastilha moída.

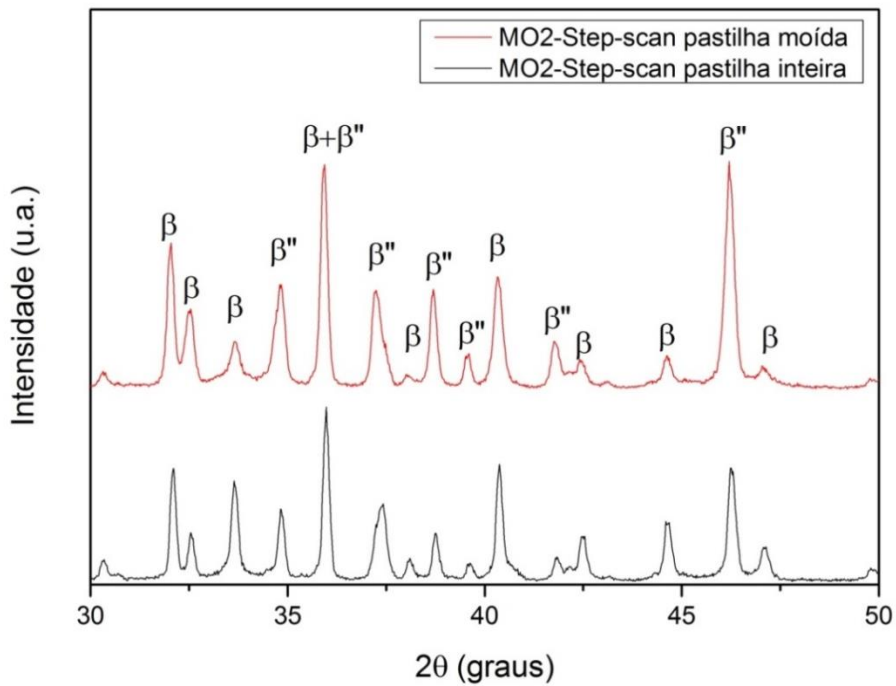


Figura 4.10- DRX *step scan* de 30° a 50° com passo de 0,02 °/5s da amostra MO2 inteira e do pó da amostra moída.

O difratograma obtido com passo de $0,02^\circ$ com tempo de contagem por ponto de 5 segundos apresentou picos mais intensos com relação à difração contínua convencional, pois esta é uma técnica mais refinada de aquisição de dados. Como a contagem é maior, a contribuição do ruído do equipamento é menor, formando um *background* menor. Também houve variação na intensidade dos picos com as amostras na forma de pastilha e pó. Esta variação na intensidade dos picos pode indicar uma orientação preferencial de planos, que pode ser observada na formação de grãos alongados com crescimento preferencial em uma direção aleatória, sendo que o grau de orientação aumenta com o aumento do crescimento de grão. Quando a análise de difração de raios X é feita com a amostra inteira a chance de ocorrer um alinhamento preferencial de grãos é maior do que quando feita em pó, por isso a análise em pó é preferencial. A variação na intensidade dos picos que pode ocorrer devido o alinhamento preferencial, afeta diretamente o cálculo da quantidade de fases β e β'' .

Como a β/β'' -alumina apresenta uma célula unitária assimétrica diferentes coeficientes de expansão térmica dos eixos a e c da β'' -alumina [59], isto gera uma suscetibilidade a anisotropia, porém nem sempre a anisotropia é maléfica para as propriedades do material. Um caminho possível para o aumento das propriedades elétricas, químicas e mecânicas deste material cerâmico, seria processar o material com um alinhamento preferencial de grãos através da aplicação de campo magnético [60] ou ainda exposição a micro-ondas [61].

A

Tabela 4.5 mostra os valores médios do conteúdo das fases obtidos a partir da varredura de raios X convencional e *step scan*. O pó de mistura de óxido calcinado a 1200°C apresentou teor de fase β'' . Analisando os teores de fase β'' da amostra MO1, não houve grande variação nos teores calculados a partir das varreduras contínua e *step scan*, e das amostras inteira e moída, a média dos valores foi de 75% de fase β'' .

Tabela 4.5- Conteúdo de fases β e β'' do pó calcinado e das amostras MO1 e MO2 obtidos a partir de varreduras contínuas e *step scan*.

Amostra	Descrição amostra	% de fase β	% de fase β''	Desvio
	Pó calcinado	26	74	± 3
MO1	Pastilha inteira	27,2	72,8	± 5
	Pastilha moída	24,6	75,4	$\pm 0,9$
	<i>Step scan</i> inteira	25	75	± 3
	<i>Step scan</i> moída	23	77	± 2
MO2	Pastilha inteira	59,2	40,8	$\pm 1,4$
	Pastilha moída	31,0	69,0	$\pm 1,4$
	<i>Step scan</i> inteira	51,5	48,5	± 3
	<i>Step scan</i> moída	25,7	74,3	± 1

Os valores obtidos por DRX *step scan* e convencional da pastilha inteira e pastilha moída, estão dentro dos valores de desvio padrão, ou seja o teor de fase β'' estava muito similar entre eles e entre o pó precursor calcinado a 1200 °C.

Para a amostra MO2 os teores de fase β'' para a pastilha inteira obtidos por varredura convencional e *step scan* foram inferiores a 50% indicando que a análise de difração de raios X pode ter sido realizada em uma direção preferencial de planos. Porém a varredura *step scan* da pastilha moída de MO2 gerou valor muito próximo ao pó calcinado a 1200 °C e das amostras MO1, indicando ser um valor mais adequado.

A Figura 4.11 mostra uma imagem de microscópio ótico da amostra MO2 polida e atacada termicamente onde pode ser observado a micrografia de uma região transversal da amostra. Nota-se que a imagem é de um corte transversal da amostra, a superfície que ficou em contato com o pó base e atmosfera reagiu de maneira diferente que o bulk, formando uma camada na

superfície da amostra que apresenta uma microestrutura diferenciada do bulk, que não entrou em contato direto com o pó base e com a atmosfera durante a sinterização.

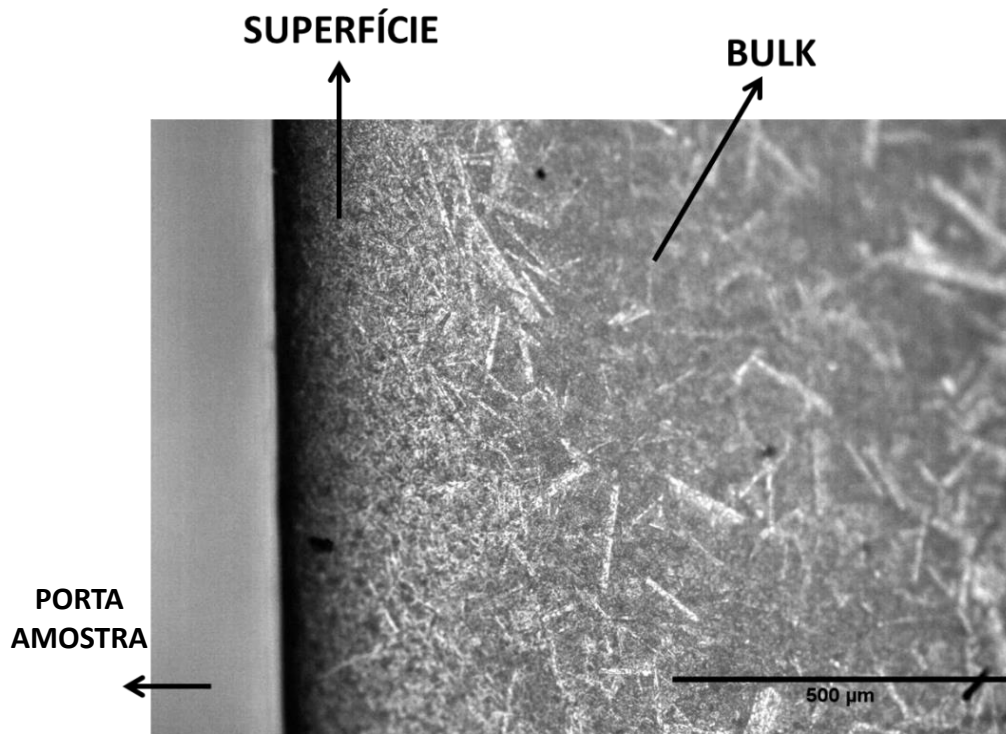


Figura 4.11- Imagem de microscópio óptico da amostra MO2 polida e atacada termicamente mostrando a diferença entre o bulk e a superfície exposta durante a sinterização.

A Figura 4.12 mostra imagens de MEV da amostra MO2 onde pode ser observada uma microestrutura duplex, similar a MO1, de grãos grandes dispersos em uma matriz de grãos menores. Entretanto, como a amostra MO2 foi sinterizada em temperatura mais baixa que MO1, nota-se que os grãos maiores apresentam tamanho inferior a 100 µm, e os grãos pequenos inferiores a 5 µm.

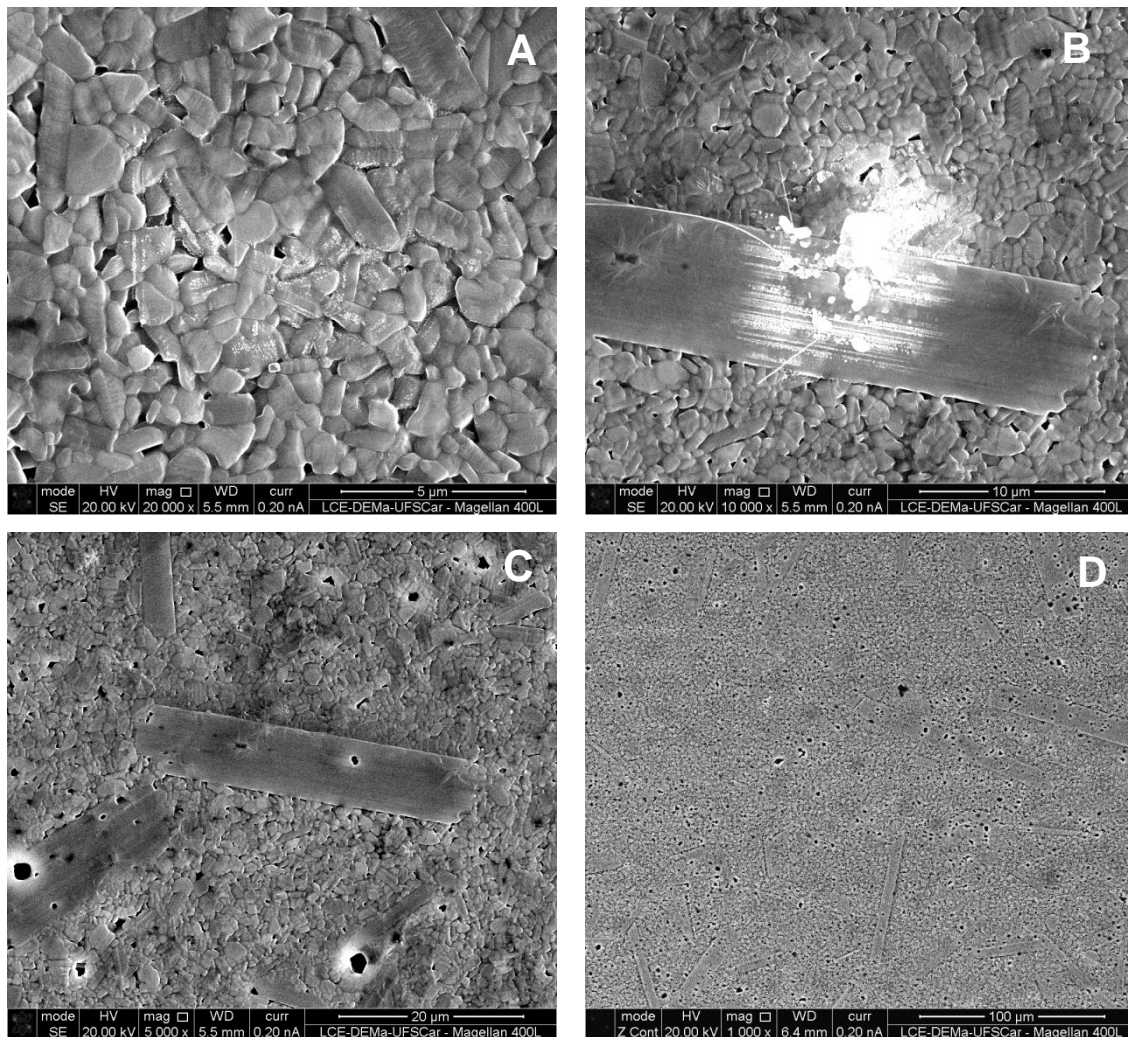


Figura 4.12- MEV da superfície polida e atacada termicamente da amostra MO2 com diferentes aumentos: A) aumento de 20.000x; B) aumento de 10.000x; C) aumento de 5.000x; D) aumento de 1.000x.

A amostra MO2 também sofreu degradação durante a incidência do feixe de elétrons durante a análise MEV. Nas imagens de MEV de MO2 observaram-se algumas regiões com grande concentração de placas alongadas enquanto que ao longo da amostra notou-se uma menor quantidade de placas longas comparado com a MO1. Isso pode ter ocorrido devido a temperatura de sinterização de MO2 ser menor que MO1 (1580 °C e 1600 °C respectivamente) e portanto ter favorecido menos o crescimento de grãos

alongados. As regiões com grande concentração de grãos alongados podem ser observadas na Figura 4.13.

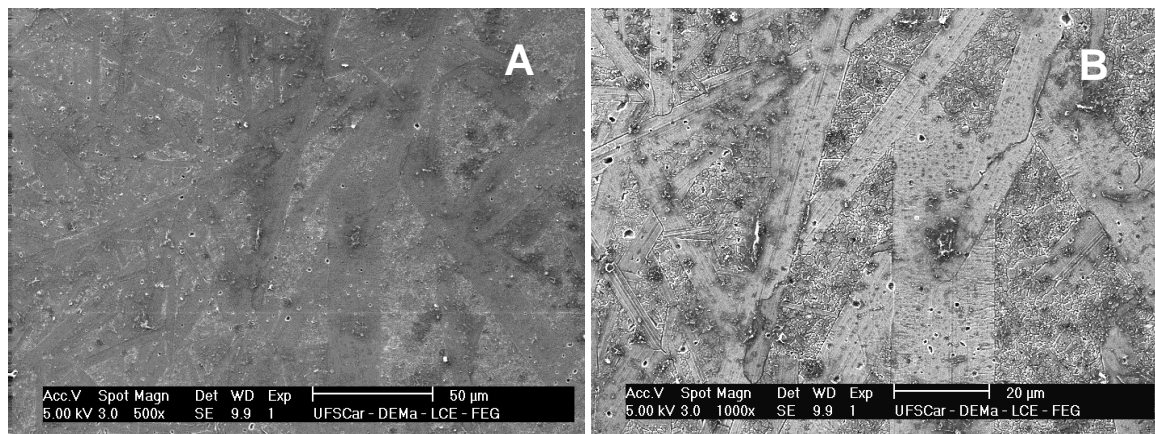


Figura 4.13- MEV da amostra MO2 polida e atacada termicamente de região contendo grande concentração de grãos alongados com diferentes aumentos: A) aumento de 500x; B) aumento de 1000x.

Regiões que apresentam uma grande concentração de grãos alongados podem formar regiões com concentração de tensões devido a dilatação térmica anisotrópica da fase β'' , o que pode resultar em formação e propagação e de trincas.

O mapeamento químico por EDS da amostra MO2 foi realizado para investigar a composição química, em especial a presença de sódio nos grãos alongados e nos grãos menores, pois durante as análises de MEV observou-se que com o aquecimento do feixe de elétrons o sódio exudava principalmente nos grãos alongados. Isto poderia indicar que os grãos alongados podem ser compostos pela fase β'' , que apresenta maior teor de sódio na composição. A Figura 4.14 mostra a imagem em que foi realizado um mapeamento químico de linha. É mostrada uma imagem antes da análise, outra após a análise onde pode ser observada a amostra degradada.

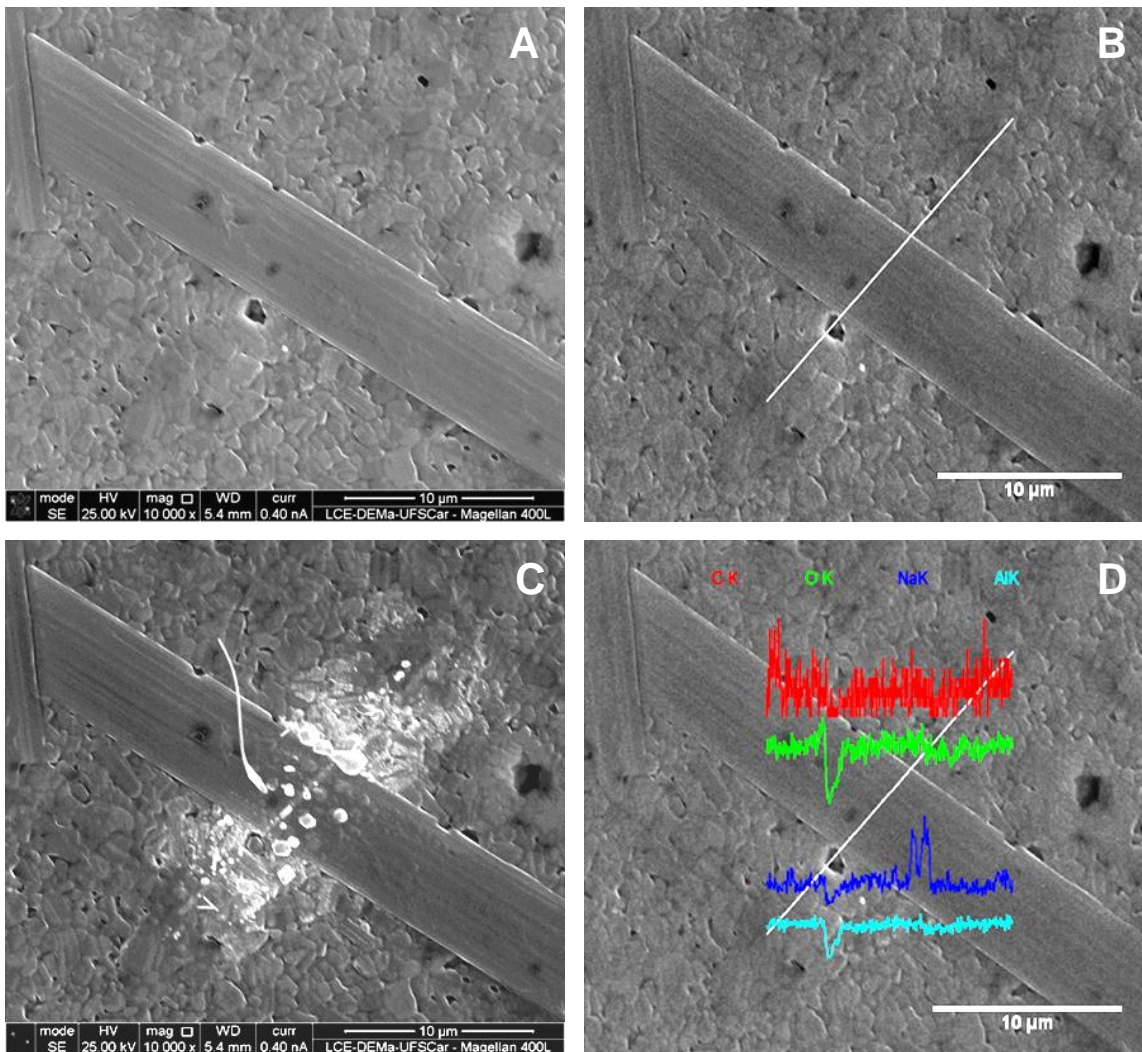


Figura 4.14- Imagens de mapeamento químico por EDS em linha da amostra MO₂ polida e atacada termicamente: A) microscopia antes do mapeamento químico; B) linha do mapeamento sobre o grão alongado; C) microscopia após o mapeamento; D) curvas dos elementos investigados no mapeamento.

A Figura 4.15 mostra as curvas obtidas para cada elemento investigado no mapeamento químico em linha ao longo do grão alongado e grãos menores da amostra MO₂. O grão alongado está compreendido entre 5 a 12 μ na régua

de escala, enquanto que os grãos menores estão localizados anterior e posteriormente a região do grão alongado.

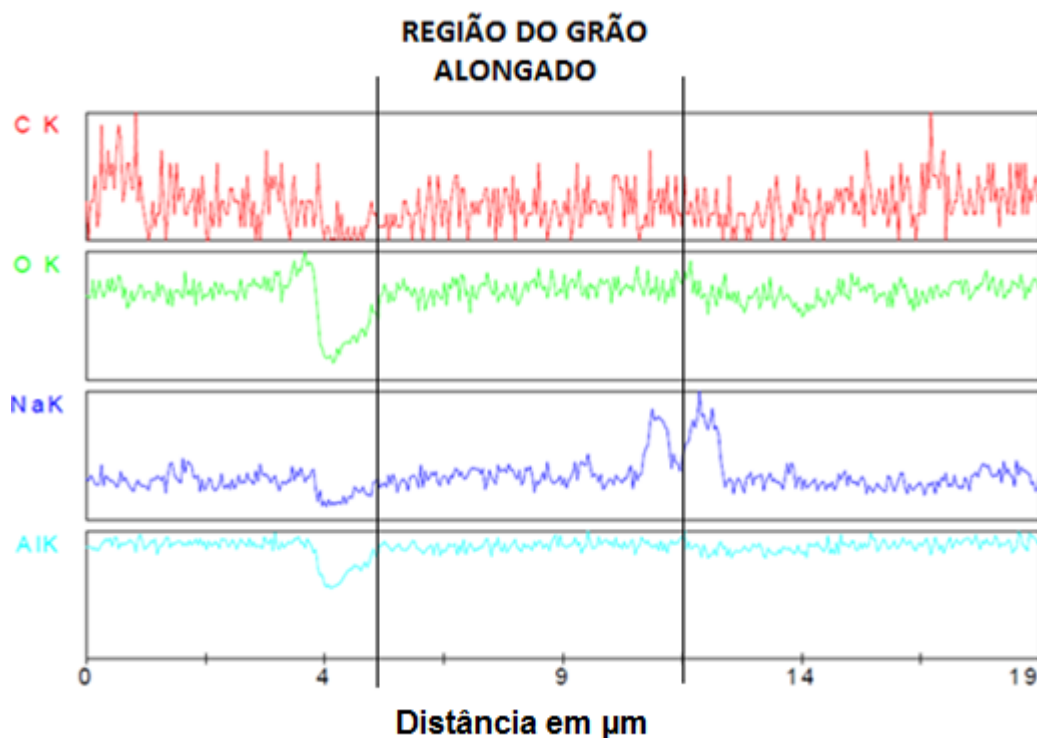


Figura 4.15- Curvas do resultado do mapeamento químico por EDS em linha da amostra MO₂ sinterizada a 1580 °C.

Observa-se que não houve grande alteração nas informações de sódio, exceto na distância de aproximadamente 12 μm , onde observa um aumento da quantidade de sódio. Este aumento pode ser atribuído à degradação do feixe durante a análise, que criou uma bolha de sódio na região de contorno de grão do grão alongado.

A partir do mapeamento químico pode-se concluir que não houve variação na composição química entre os grãos alongados e os grãos menores, indicando que ambos apresentam a mesma composição. Ou seja, mesmo os grãos alongados sofrendo maior degradação do que os menores, eles não apresentam maior teor de sódio e portanto não indicam que são compostos pela fase β'' que tem mais sódio na composição.

4.1.1.1. Resumo do processo mistura de óxidos

Pó de β/β'' -alumina foi obtido a partir de mistura de óxido, calcinado a 1200 °C por 2 horas, contendo aproximadamente 74% de teor de fase β'' . A sinterização foi realizada em duas diferentes temperaturas, e o acondicionamento das amostras durante a sinterização foi do tipo A (ver Figura 3.2).

As amostras denominadas MO1 foram sinterizadas a 1600 °C por 20 minutos seguido de tratamento térmico a 1475 °C por duas horas e apresentaram \cong 99% de densificação. O teor de fase β'' obtido a partir de raios X com varredura convencional da amostra inteira foi de \approx 73% e da amostra moída foi de \approx 75%. Utilizando a varredura de raios X *step scan* os valores ficaram muito próximos, 75% para amostra inteira e 77% para amostra moída. Com relação à microestrutura, apresentou-se de maneira duplex de grãos alongados de tamanho máximo 150 μm , como pode ser observado na Figura 4.16, distribuídos em uma matriz de grãos menores de tamanho inferior a 5 μm .

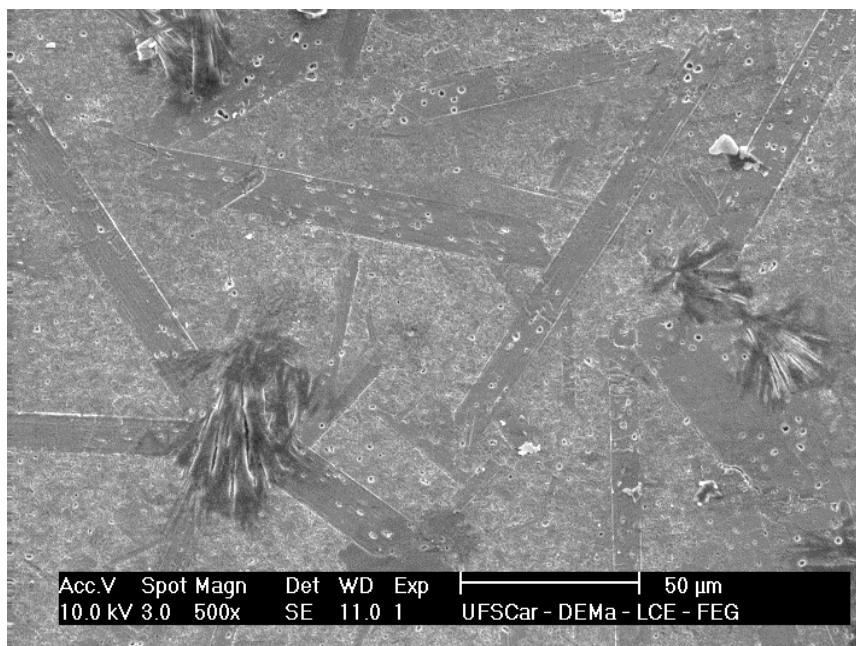


Figura 4.16- MEV de superfície polida e atacada termicamente da amostra MO1 sinterizada a 1600 °C/20min-1476 °C/2h.

Para as amostras denominadas MO2, a sinterização foi a 1580 °C por 20 minutos seguido de tratamento térmico a 1475 °C gerou \cong 97% de densificação. O teor de fase β'' obtido a partir de raios X com varredura convencional da amostra MO2 inteira foi de \approx 41% e da amostra moída foi de \approx 69%, ambas inferiores a MO1. Utilizando a varredura de raios X *step scan* o teor fase β'' foi de 49% para amostra inteira e 74% para amostra moída. A amostra MO2 originou uma microestrutura duplex de grãos alongados, como pode ser visto na Figura 4.17, de no máximo 100 μ m distribuídos em uma matriz de grãos menores de tamanho inferior a 5 μ m, porém com menor concentração de grãos alongados e de tamanho inferior a MO1.

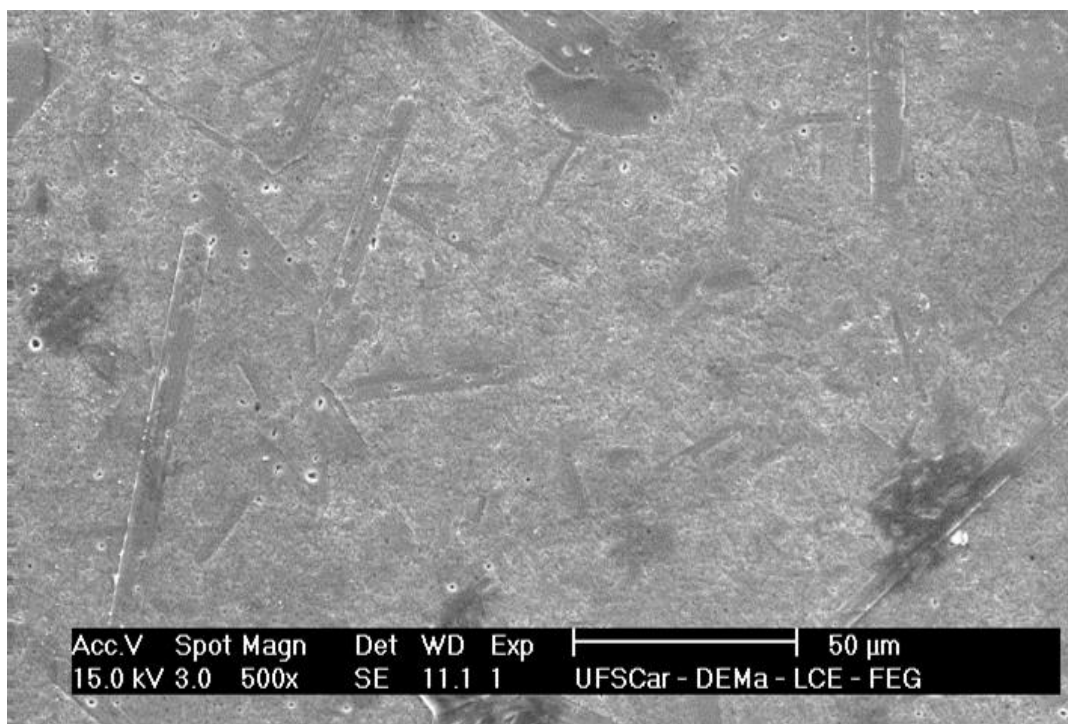


Figura 4.17- MEV da superfície polida e atacada termicamente da amostra MO2 sinterizada a 1580 °C/20min-1476 °C/2h, mostrando a presença de grãos alongados bem distribuídos ao longo da amostra.

Durante as análises de MEV ambas as amostras sofreram degradação ao longo do tempo devido o aquecimento causado pela incidência do feixe de elétrons, como ilustra a Figura 4.18.

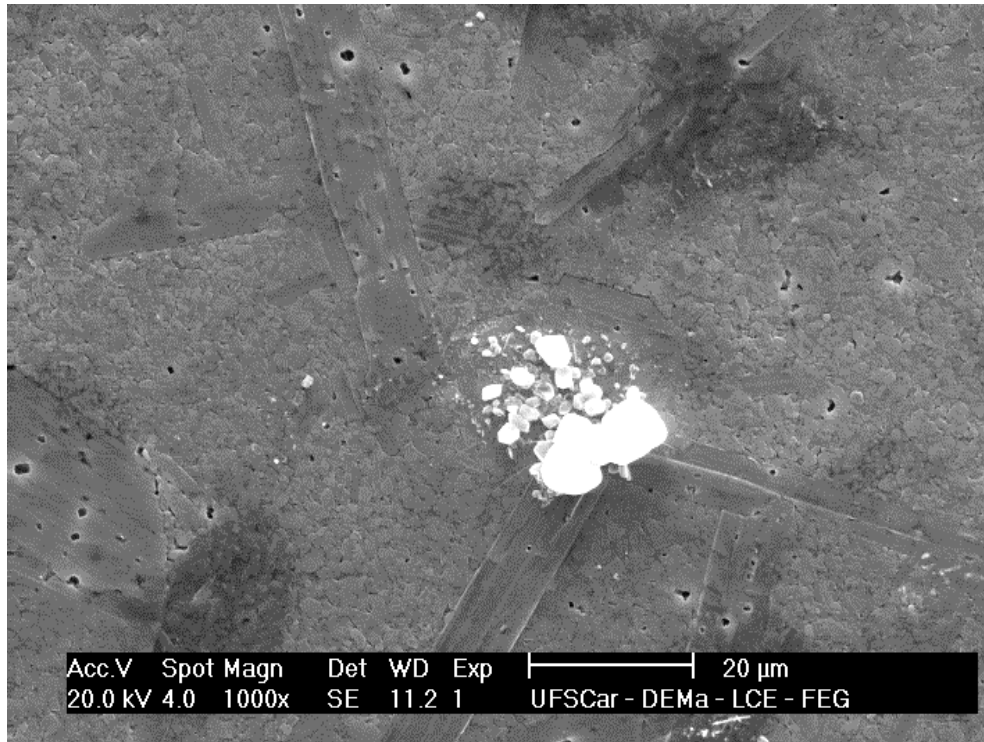


Figura 4.18- Imagem de MEV de superfície polida e atacada termicamente da amostra MO1 , com degradação do feixe de elétrons no centro da imagem da amostra MO1 sinterizada a 1600 °C/20min-1475 °C/2h.

A composição dos cristais exudados foi determinada por microanálise e é formada majoritariamente por sódio. Através de uma microanálise de linha foi possível confirmar que os grãos alongados apresentam a mesma composição química que os grãos pequenos de 5 μm, indicando que os grãos grandes não são necessariamente compostos pela fase β”.

4.1.2. Processo citrato

A seguir serão mostrados os resultados obtidos com pós preparados pelo processo citrato. As principais variáveis do processamento cerâmico foram: acondicionamento da amostra durante sinterização, teor de ácido cítrico e teor de sódio na composição.

4.1.2.1. Estudo do acondicionamento da amostra durante a sinterização

Inicialmente foi realizada a caracterização do pó precursor Durante a etapa de secagem da mistura homogeneizada dos reagentes no processo citrato, ocorre à formação de uma espuma, denominada pó precursor. A Figura 4.19 mostra o difratograma de raios X do pó precursor obtido por processo citrato, ainda amorfo.

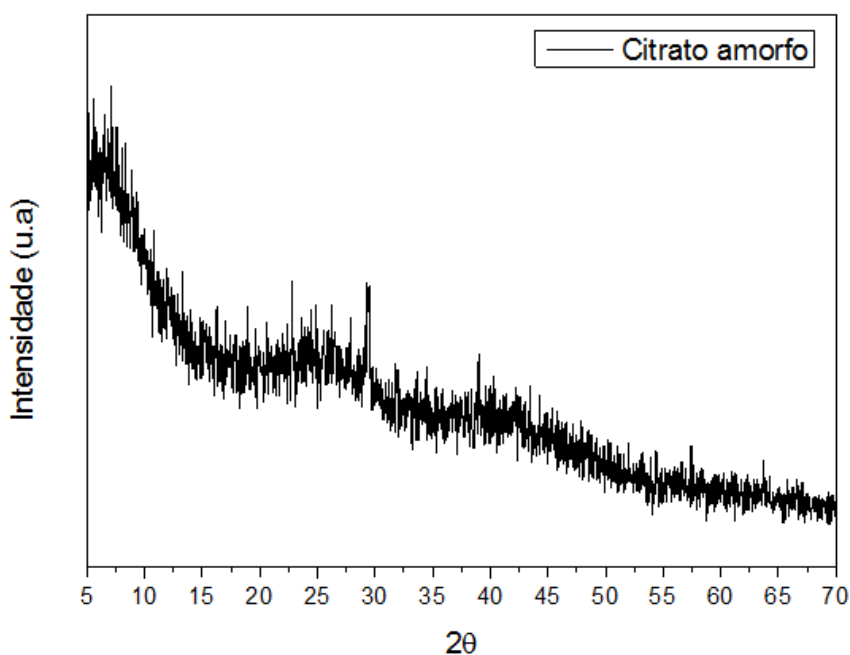


Figura 4.19- Difratograma de raios X de pó precursor obtido pelo processo citrato amorfo seco em mufla.

O pó precursor do processo citrato foi calcinado a 800 °C/2h com fluxo de 2 L/min de O₂. Esta temperatura de calcinação é inferior a temperatura utilizada para calcinar o pó obtido por mistura de óxidos (1200 °C), pois os pós

nanoparticulados de maior área superficial e tendem a formar agregados facilmente que comprometem a homogeneidade de empacotamento durante a prensagem. Então, a grande vantagem da utilização de nanopartículas é perdida, já que as heterogeneidades introduzidas no compacto verde irão comprometer a evolução final da microestrutura durante a sinterização, conduzindo a um corpo sinterizado com variações locais de densidade. Com variações de densidade, produz-se retração e densificação diferenciadas, originando tensões internas que podem provocar a formação de trincas no corpo sinterizado.

A Figura 4.20 mostra uma imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão (MET) do pó obtido pelo processo citrato calcinado a 800 °C/2 horas com fluxo de 2 L/min de O₂. O tamanho médio das partículas está na faixa de 60-100 nm. Outros autores encontraram valores de 60-70 nm calcinando o pó precursor do processo citrato a 700 °C por 2 horas [31], valores muito próximos aos obtidos neste trabalho.

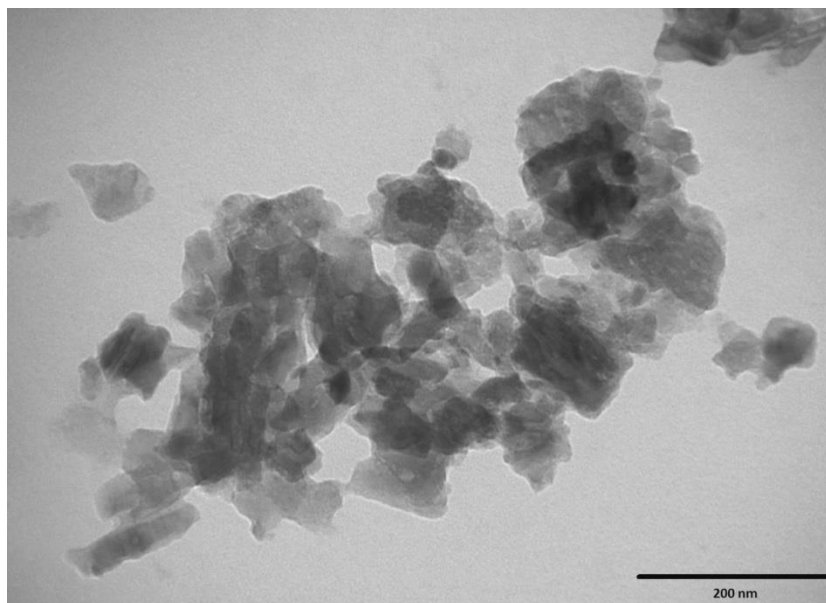


Figura 4.20- Imagem de microscopia eletrônica de transmissão da amostra citrato calcinada a 800 °C/2 horas com fluxo de 2 L/min de O₂.

A primeira composição utilizada para preparar o pó pelo processo citrato, denominada C1a, foi a mesma composição utilizada na mistura de óxidos. As

amostras verdes foram submetidas à sinterização em 1600 °C por 20 minutos seguido de tratamento térmico a 1475 °C por 2 horas. O acondicionamento da amostra durante a sinterização foi a do tipo A como mostrado na Figura 3.2. Os resultados obtidos como densificação, difratogramas de raios X, quantidade de fases e microestrutura são apresentados a seguir.

Um dos fatores que controlam a sinterização e máxima densificação é a densificação à verde, pois quanto maior a densidade a verde menor o volume de poros a serem eliminados. A densidade da peça verde neste caso foi de 54% da teórica, e a densidades dos corpos de prova sinterizados em 1600 °C por 20 minutos seguido de tratamento térmico a 1475 °C por duas horas obtidos com pós preparado por processos citrato foi de $3,22 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$ correspondendo a 98,8% de densificação como mostra a Tabela 4.6.

Tabela 4.6- Condição de sinterização e densificações da amostra C1a, sinterizada a 1600 °C/20min-1475 °C/2h em atmosfera tipo A.

Amostra	Condição de sinterização	Acondicion. da amostra	% Densific. a verde	% densific. após Sinterização
C1a	1600 °C/20 min-1475°/2h	Tipo A	54±1	98,8±0,7

O alto valor de densificação deve-se ao fato do tamanho das partículas do processo citrato ser nanopartículas, e apresentarem maior área superficial inicial, visto que a força motriz da densificação é a redução da área superficial então, maior será a força motriz para iniciar o processo.

A Figura 4.21 mostra o difratograma do pó obtido por processo citrato calcinado a 800 °C com fluxo de 2 L/min de O₂, da superfície da pastilha inteira sinterizada a 1600 °C/20min-1475 °C/2h e do pó da pastilha sinterizada moída, a fim de observar se houve ou não um alinhamento preferencial de grãos.

A Tabela 4.7 mostra o teor de fases presente da pastilha inteira e do pó da pastilha moída da composição C1a, bem como o desvio padrão de cada valor.

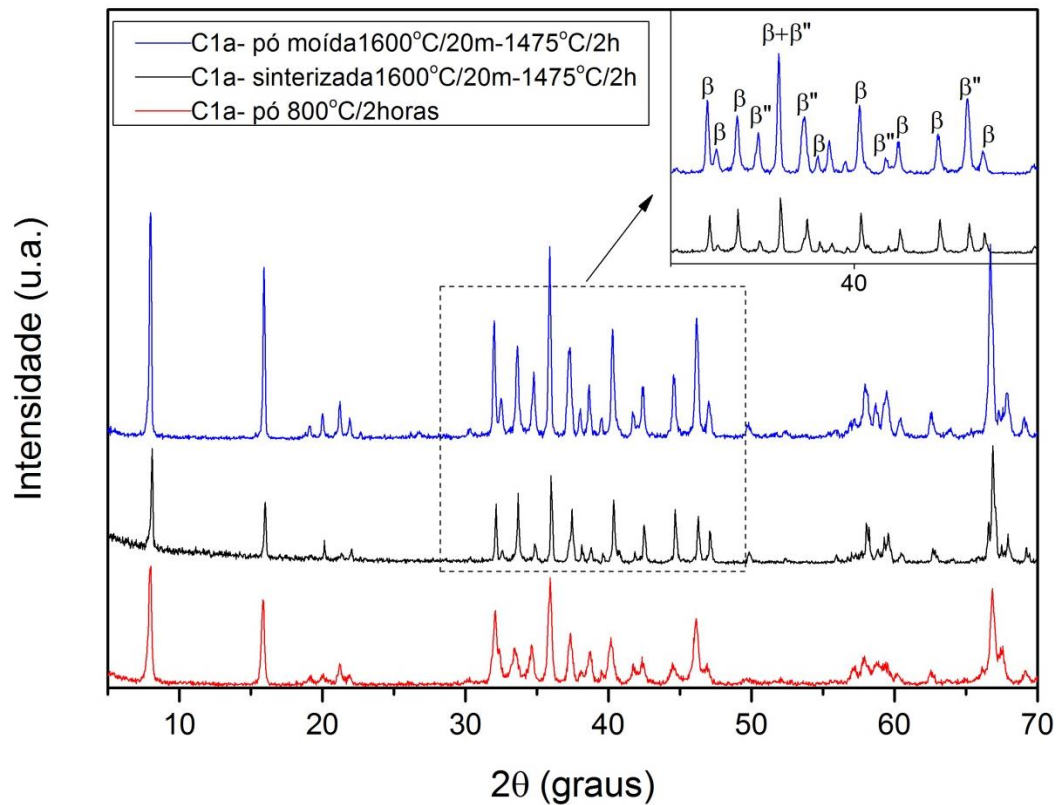


Figura 4.21- Difratomogramas de raios X de pó C1a obtido pelo processo citrato calcinado a 800 °C e amostra sinterizada 1600 °C/20min-1475 °C/2horas.

Tabela 4.7- Teor de fases β e β'' obtidos no pó calcinado, pastilha inteira e pastilha moída, obtidos a partir de raios X de varredura convencional de amostras da composição C1a.

Amostra	Descrição Amostra	% de fase β	% de fase β''	Desvio
C1a	Pó calcinado	41	59	± 2
	Pastilha inteira	68	32	± 5
	Pastilha moída	51	49	± 4

O pó calcinado a 800 °C por 2 horas apresentou teor de fase β'' de 59%, enquanto a pastilha inteira e a pastilha moída apresentaram 32% e 49%, respectivamente. Apesar de este processo resultar em um alto valor de densificação o teor de fase β'' foi muito inferior ao obtido através do processo

de mistura de óxidos, o que não era esperado. Isso pode ser atribuído à elevada área superficial do pó, que quando em alta temperatura de sinterização, favorece a maior volatilização de sódio da amostra para a atmosfera.

A Figura 4.22 mostra imagens de MEV da amostra C1a sinterizada a 1600 °C/20min-1475 °C/2h, polida e atacada termicamente, que mostra uma microestrutura de grãos finos na forma de placas com dimensão inferior 1-5 µm e livre de grãos alongados na faixa de 100-150 µm como na microestrutura duplex obtida por mistura de óxidos.

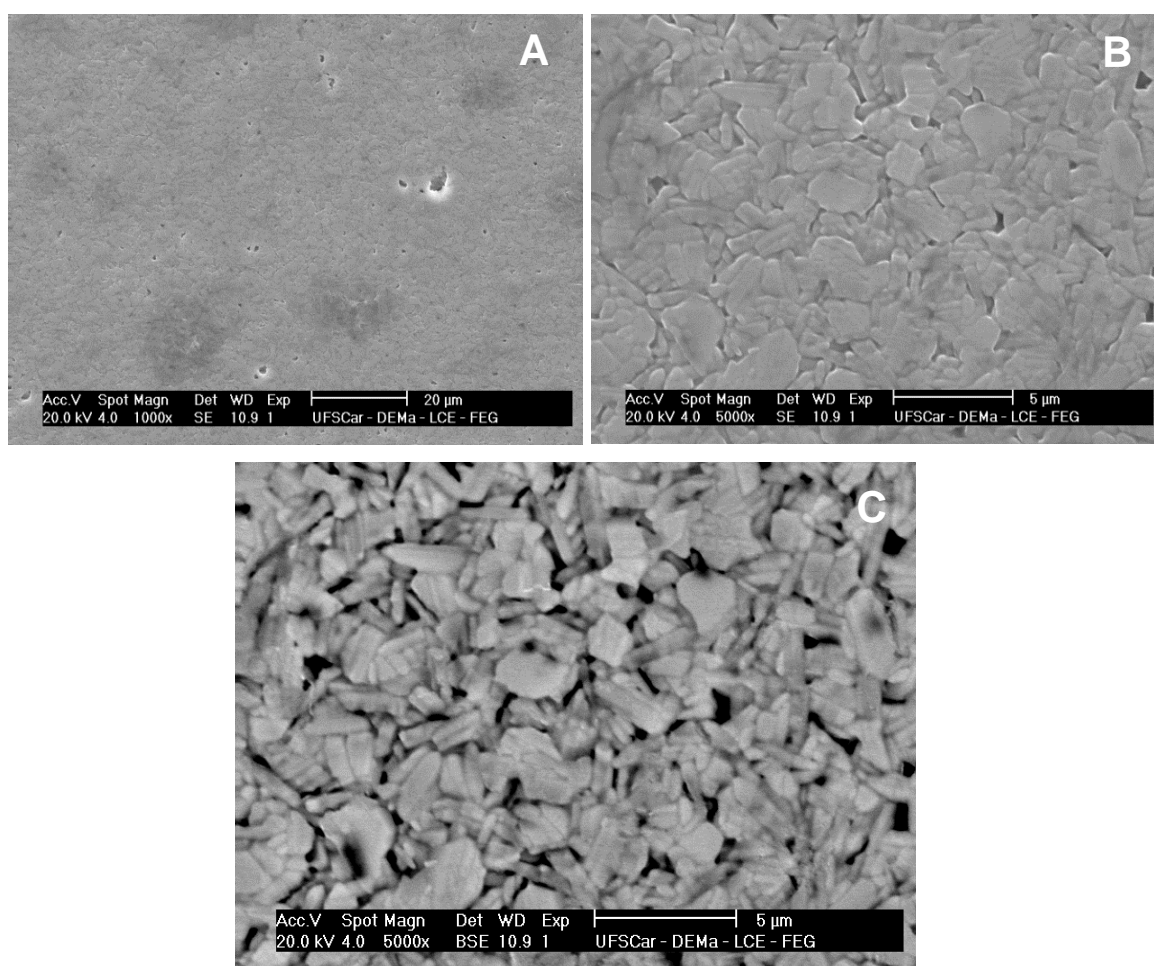


Figura 4.22- Imagens de MEV da superfície polida e atacada termicamente de amostra da composição C1a sinterizada a 1600 °C/20min-1475 °C/2h obtidas em diferentes aumentos: A) aumento de 1.000 x; B) aumento de 5.000 x; C) aumento de 5.000 x.

Amostras da composição C1a também apresentaram degradação durante a análise da microestrutura por MEV como já comentado para as amostras preparadas pelo processo de mistura de óxidos. A Figura 4.23 ilustra este comportamento para a amostra C1a.

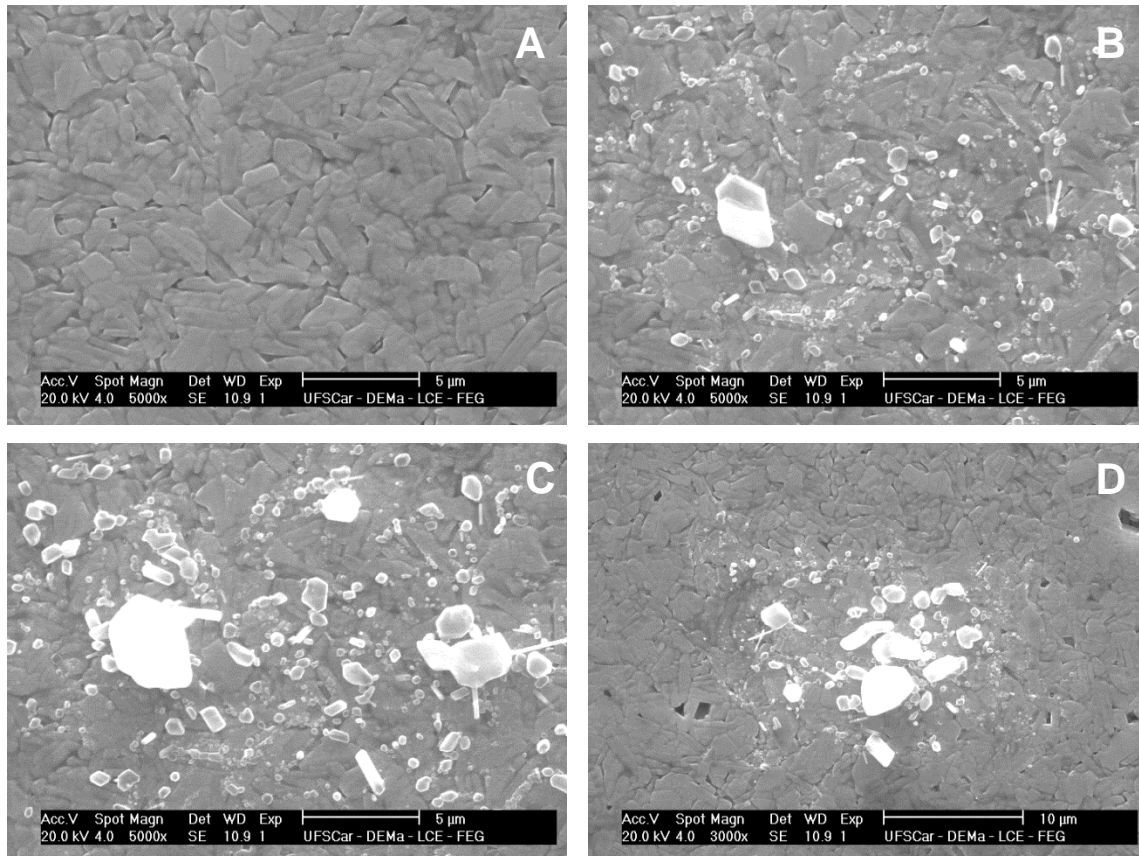


Figura 4.23- Efeito da exposição da amostra C1a ao feixe de elétrons após: (A) 20 seg.; (B) 40 seg.; (C) 60 seg.; (D) após 60 seg. com aumento menor mostrando que a degradação é localizada na região de incidência do feixe.

Portanto, as amostras C1a calcinadas a 800 °C/2h e sinterizadas a 1600 °C/20min-1475 °C/2h com acondicionamento simples da amostra durante a sinterização (tipo A, ver Figura 3.2), apresentaram boa densificação (>98%), microestrutura fina e homogênea, com tamanho de grão inferior a 5 μm. Porém a amostra C1a sinterizada apresentou baixo teor de fase β” comparado a MO1 e MO2, o que pode ser atribuído à perda de sódio durante as altas

temperaturas de sinterização devido a elevada área superficial do compactado verde.

A fim de reduzir a volatilização de sódio, visando aumentar o teor de fase β da amostra, a temperatura de sinterização foi reduzida para 1580 °C e o acondicionamento da amostra durante a sinterização foi modificado, sendo utilizado uma camada de pó de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ sobre o cadinho de sinterização para melhor vedação. este esquema está no procedimento experimental e é denominado tipo B. Também foi investigada a influência do segundo patamar durante a sinterização na densificação, microestrutura e teor de fases.

Foram realizadas sinterizações a 1580 °C / 20min-1475 °C / 2h e apenas a 1580 °C / 20min, ambas acondicionando a amostra com o tipo B. Estas amostras foram denominadas C1b e C1c respectivamente. A Tabela 4.8 mostra as condições de sinterização, acondicionamento das amostras e as densificações obtidas na peça verde e após a sinterização. A densidade das amostras C1b e C1c sinterizadas foram inferiores a obtida para a amostra C1a que foi de >98%. A supressão do segundo patamar a 1475 °C/2h contribuiu de forma negativa para a densificação.

Tabela 4.8- Condições de sinterização, acondicionamento e densificações das amostras C1b e C1c.

Amostra	Condição de sinterização	Acondicionamento da amostra	% Densificação a verde	% Densificação após sinterização
C1b	1580 °C/20 min- 1475 °C/2h	Tipo B	52±2	92,2±0,4
C1c	1580 °C/20min	Tipo B	52,5±0,3	90,5±0,3

A seguir serão mostrados os difratogramas de raios X, imagens de microscopia eletrônica de varredura e a quantidade de fases β e β' presentes

nas amostras C1b e C1c. A Figura 4.24 mostra os difratogramas de raios X da amostra C1b moída e C1c e inteira e moída.

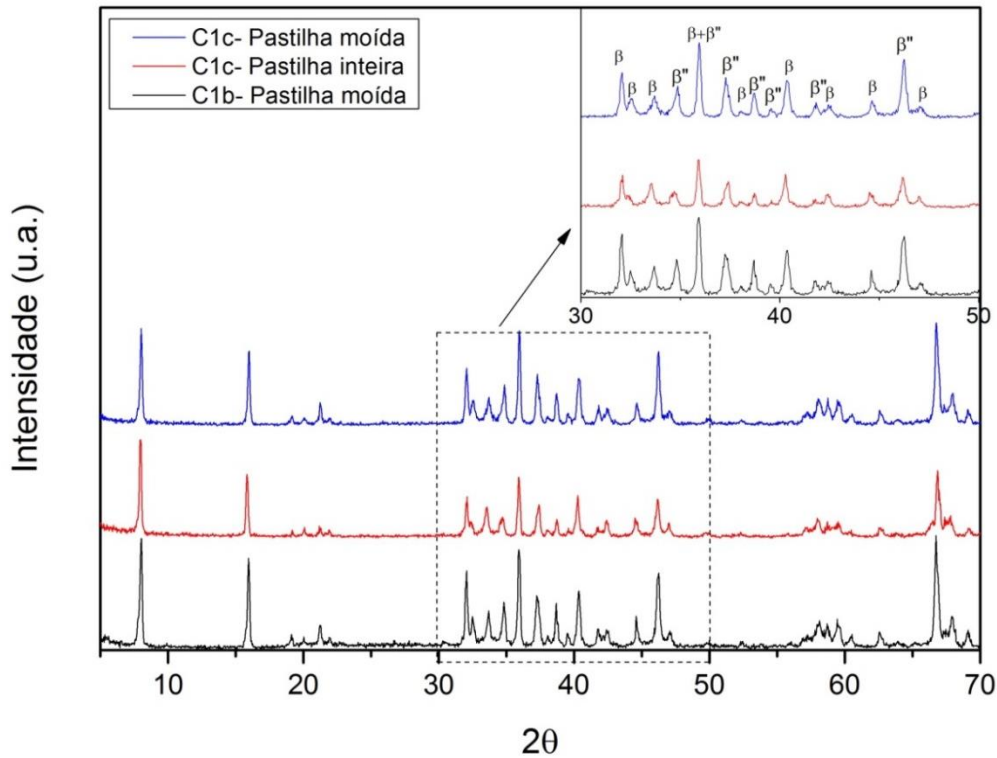


Figura 4.24 –DRX da amostra C1b moída e da C1c inteira e moída.

A partir dos difratogramas foi calculada a quantidade de fases presente em cada amostra. Os resultados obtidos estão na Tabela 4.9.

Tabela 4.9- Teor de fases β e β'' obtidos a partir da difração de raios X com varredura convencional das amostras C1b e C1c.

Amostra	Descrição Amostra	% de fase β	% de fase β''	Desvio
C1b	Pastilha inteira	43	57	± 2
	Pastilha moída	36	64	± 2
C1c	Pastilha inteira	51	49	± 1
	Pastilha moída	42	58	± 3

Observando o teor de fases das amostras pode-se notar que a quantidade de fase β foi maior em C1b e C1c comparadas a C1a da Tabela 4.7, indicando que a melhor vedação da amostra (tipo B) e a menor temperatura de sinterização minimizaram a perda de sódio. Todavia, a mudança de acondicionamento das amostras durante a sinterização não favoreceu a densificação das amostras.

Na Figura 4.25 é mostrada a microestrutura da amostra C1b que apresenta poros intergranulares e grãos finos com comprimentos inferiores a $5\ \mu\text{m}$.

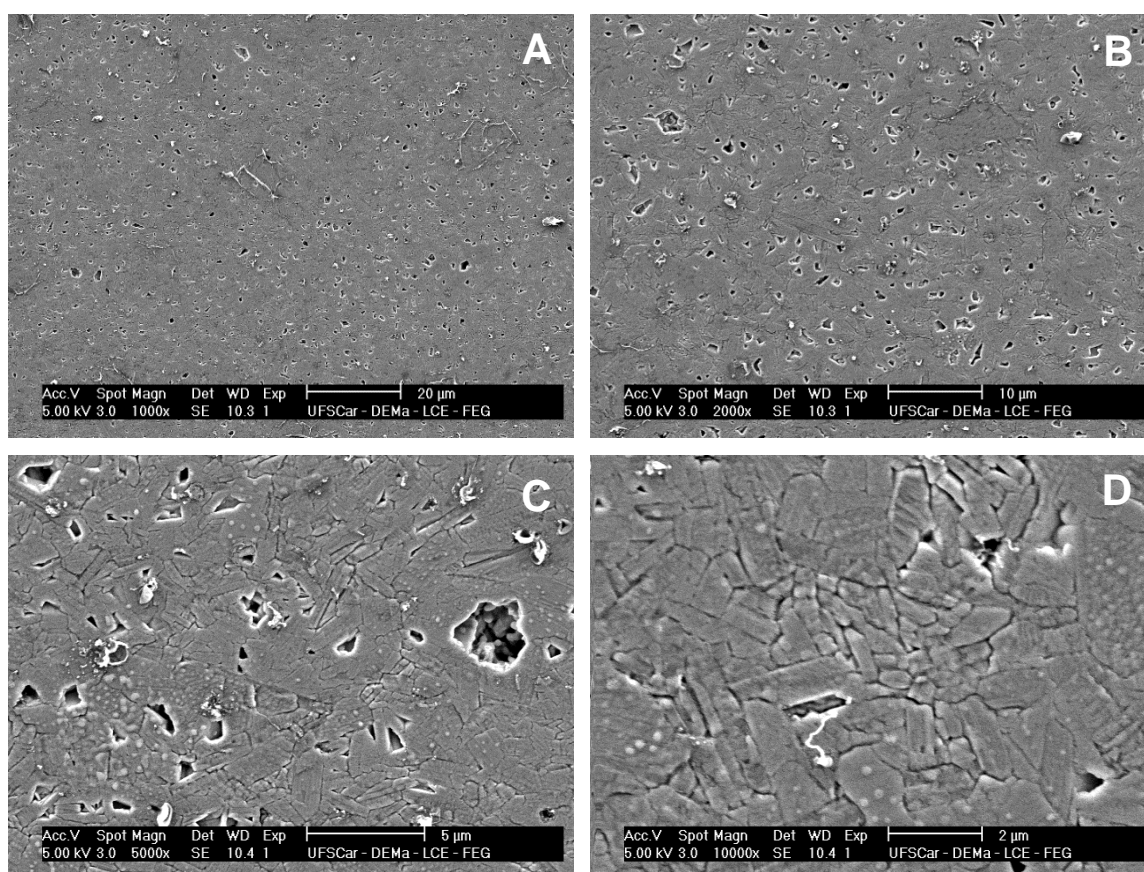


Figura 4.25 - MEV de amostras polidas e atacadas termicamente de C1b em diferentes aumentos: A) aumento de 1.000x; B) aumento 2.000x; C) aumento de 5.000x; D) aumento de 10.000x.

A Figura 4.26 mostra as imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra C1c polida e atacada termicamente. Observa-se novamente a presença de poros intergranulares, bem como uma microestrutura de grãos finos similar a C1b.

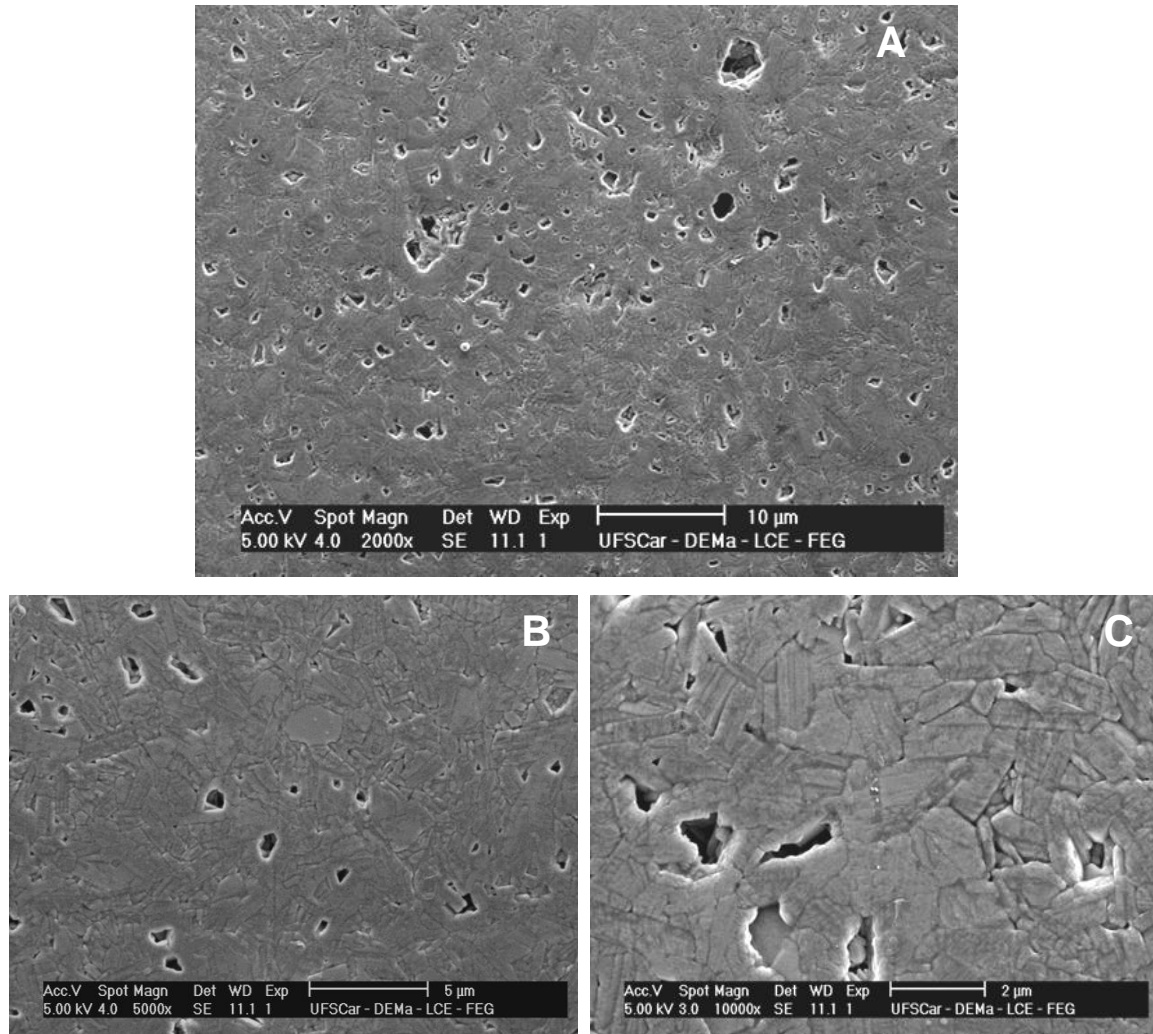


Figura 4.26- MEV de amostras polidas e atacadas termicamente de C1c em diferentes aumentos: A) aumento 2.000x; B) aumento de 5.000x; C) aumento de 10.000x.

Nas amostras C1b e C1c o conteúdo de fase β'' aumentou com relação a C1a, porém a densificação foi mais baixa como pode ser observado nas microestruturas a presença de muitos poros intergranulares. A fim de investigar se a presença de carbono residual proveniente do ácido cítrico estava afetando

a densificação destas amostras, foi reduzido o teor do mesmo na etapa de preparação do pó .

4.1.2.2. Estudo do teor de ácido cítrico

Para investigar se a quantidade de carbono proveniente do ácido cítrico estava influenciando na densificação das amostras obtidas por processo citrato, variou-se a quantidade de ácido cítrico. Inicialmente utilizou-se aproximadamente 24% em peso de ácido cítrico tendo como base de cálculo a mistura dos reagentes secos. Nesta etapa foi utilizada a metade da quantidade de ácido cítrico utilizada anteriormente, resultando em aproximadamente 14% de ácido adicionado à mistura total de reagentes secos. Estas amostras foram denominadas C2. O pó precursor deste processo foi calcinado a 1000 °C, pois mesmo contendo metade do teor de ácido cítrico, quando foi calcinado a 800 °C ainda apresentou um aspecto escuro com vestígios de fuligem. Portanto para garantir que todos os voláteis fossem devidamente eliminados durante a calcinação, a temperatura foi aumentada para 1000 °C.

As amostras C2 apresentaram densificação à verde de 57% da densidade teórica, um valor mais alto que as anteriores C1a, C1b e C1c. Em seguida as amostras foram sinterizadas a 1580 °C/20 min-1475 °C/2h utilizando acondicionamento com melhor vedação durante a sinterização (tipo B), para evitar ao máximo a perda de sódio. As amostras atingiram densificação após sinterização de 97% da teórica, ou seja, a redução de ácido cítrico na composição favoreceu a densificação como mostra a Tabela 4.10.

Tabela 4.10- Condição de sinterização, acondicionamento e densificações da amostra C2.

Amostra	Condição de sinterização	Acondicionamento da amostra	% Densificação verde	% Densificação após sinterização
C2	1580 °C/20 min- 1475 °C/2h	Tipo B	57±2	97±1,0

A Figura 4.27 mostra os difratogramas do pó calcinado a 1000 °C da amostra C2 sinterizada a 1580 °C/20 min-1475 °C/2h. A Tabela 4.11 mostra os teores das fases β e β'' encontrados para cada caso.

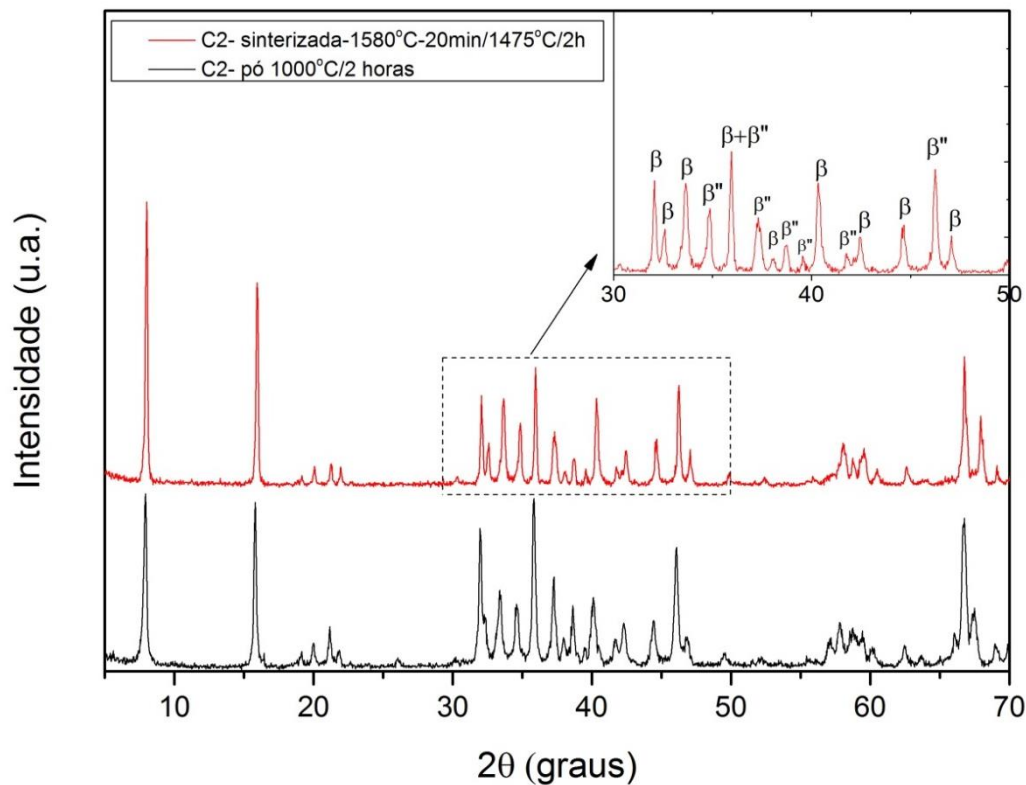


Figura 4.27- Difratogramas de raios X da amostra C2 do pó calcinado a 1000 °C e da pastilha inteira sinterizada a 1580 °C/20 min-1475 °C/2h.

Tabela 4.11- Teor de fases β e β'' do pó calcinado, pastilha inteira e pastilha moída da amostra C2 obtido a partir de difratograma convencional.

Amostra	Descrição da amostra	% fase β	% fase β''	Desvio
	Pó calcinado	47	53	± 1
C2	Pastilha inteira	57	43	± 2
	Pastilha moída	50	50	$\pm 0,97$

A redução do teor de ácido cítrico favoreceu a densificação das amostras, porém a quantidade de fase β ” reduziu com relação a C1b e C1c. Na tentativa de aumentar a quantidade de fase β ” foi colocado 10% de excesso de sódio sobre a composição nominal cujos resultados são mostrados no tópico a seguir.

4.1.2.3. Estudo do teor de sódio

As amostras denominadas C3 contêm metade da quantidade de ácido cítrico e 10% de excesso de sódio com relação à composição nominal. As condições de sinterização e densificação são mostradas na Tabela 4.12. As amostras C3a foram sinterizadas a 1580 °C/20min-1475 °C/2h e C3b foram sinterizadas a 1600 °C/20min-1475 °C/2h.

Tabela 4.12- Condições de sinterização, acondicionamento e densificação das amostras C3a e C3b

Amostra	Condição de sinterização	Acondicion. da amostra	Densific. verde	Densific. Sinteriz.
C3a	1580 °C/20 min-1475 °C/2h	Tipo B	49±2	97,6±0,3
C3b	1600 °C/20min-1475 °C/2h	Tipo B	42±1	97±1

As amostras C3a e C3b apresentaram densificação a verde de 49% e 42% da teórica, respectivamente. Ambas apresentaram uma densificação a verde inferior a 55%, o que poderia afetar no processo de densificação, porém as densidades dos corpos de prova sinterizados foram superiores a 95%. Apesar do baixo empacotamento das partículas a verde obteve-se uma densificação elevada, o que mostra que a redução de ácido cítrico associado com a adição de excesso de sódio foi favorável ao processo de densificação após sinterização.

Neste caso a calcinação a 800 °C gerou um pó levemente acinzentado, então foi realizada uma nova calcinação a 900 °C por 2 horas com fluxo de O₂ o que gerou pó totalmente branco.

As densidades obtidas para C3a e C3b foram muito próximas, apesar das temperaturas de sinterizações terem sido diferentes 1580 °C e 1600 °C respectivamente.

Na Figura 4.28 e Figura 4.29 mostram os difratogramas de raios X do pó C3 calcinado a 900 °C, e das amostras C3a e C3b inteiras sinterizadas e moídas, respectivamente. A Tabela 4.13 mostra os teores das fases β e β'' obtidos para o pó C3 calcinado e nas amostras C3a e C3b.

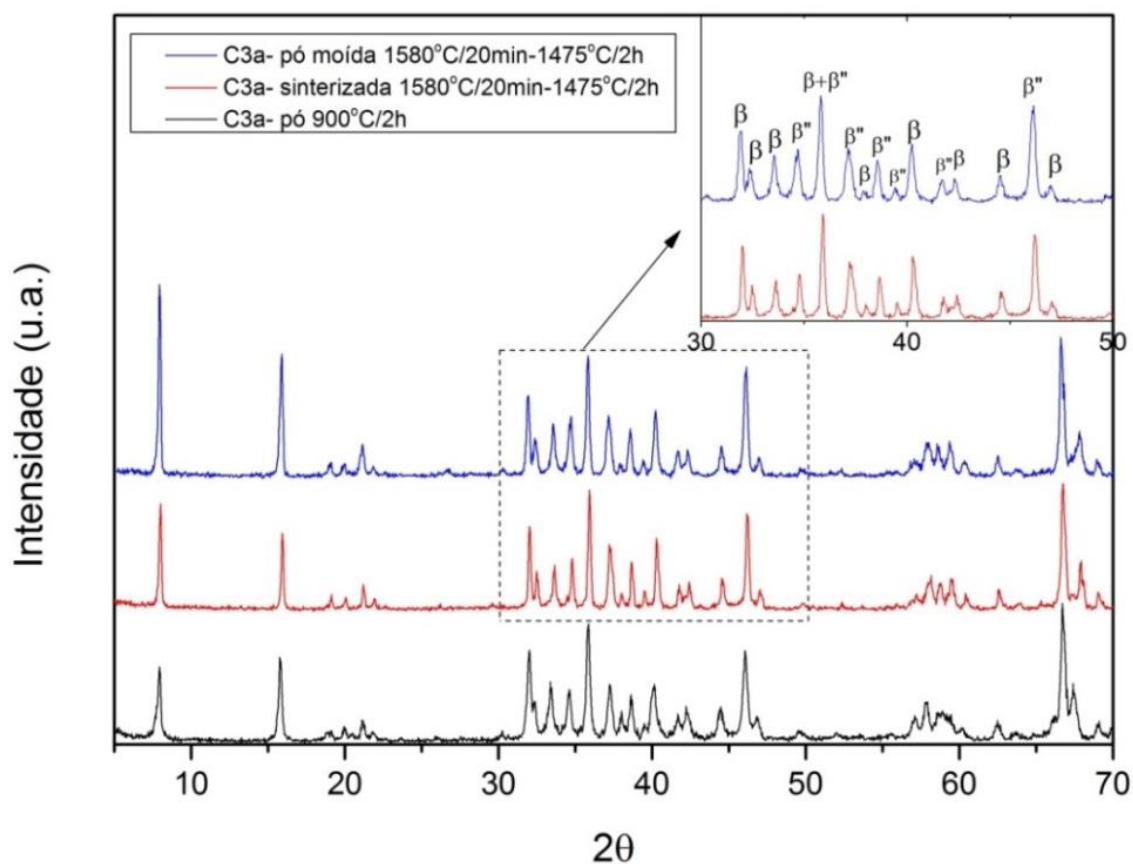


Figura 4.28 - DRX do pó C3 calcinado a 900 °C, da pastilha C3a, sinterizada a 1580 °C/20min- 1475 °C /2h, inteira e moída.

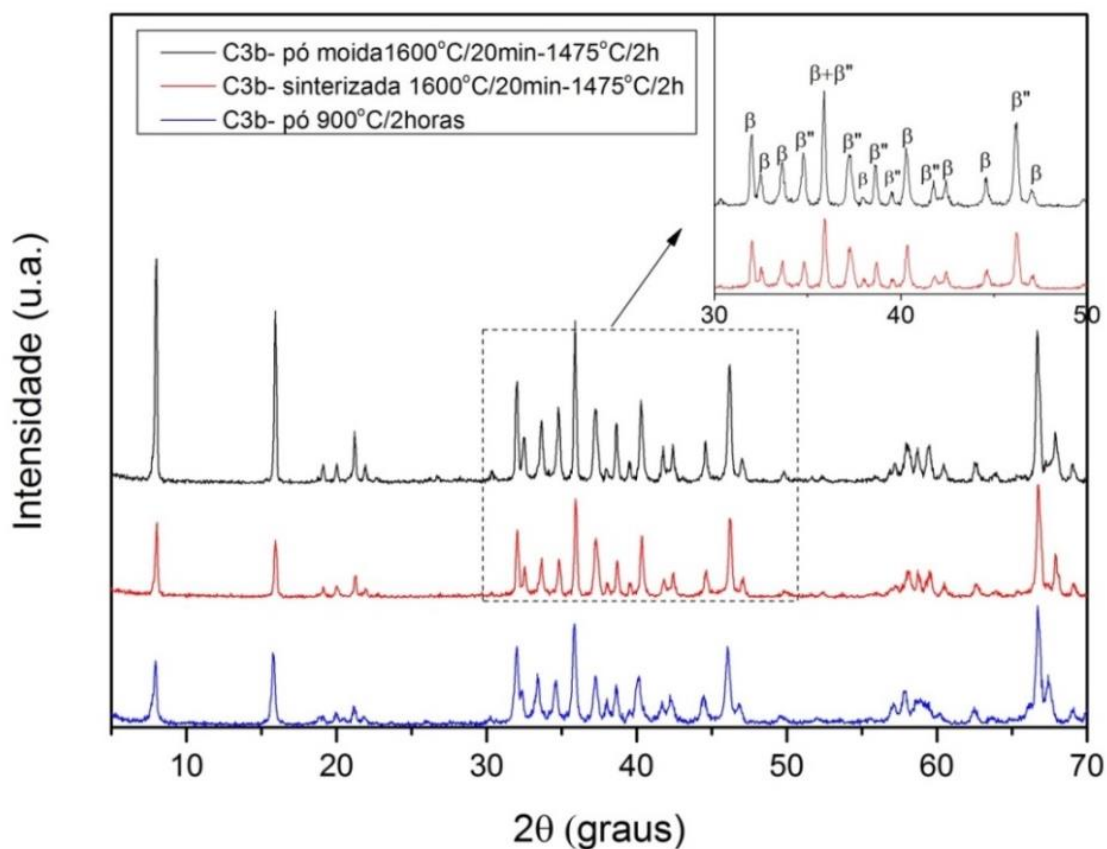


Figura 4.29- DRX do pó C3 calcinado a 900 °C, da pastilha C3b, sinterizada a 1580 °C/20min- 1475 °C /2h, inteira e moída.

Tabela 4.13- Teor de fases β e β'' do pó calcinado a 900 °C/2h, e das pastilhas inteiras e moídas das amostras C3a e C3b.

Amostra	Descrição Amostra	Teor β (%)	Teor β'' (%)	Desvio
C3a	Pó calcinado	38	62	± 2
	Pastilha inteira	48	52	± 4
	Pastilha moída	40	60	± 1
C3b	Pastilha inteira	44	56	± 1
	Pastilha moída	47	53	± 4

Com relação ao teor de fases, C3a obteve 60% de fase β'' enquanto que C3b obteve 53%. A Figura 4.30 mostra as micrografias de C3a.

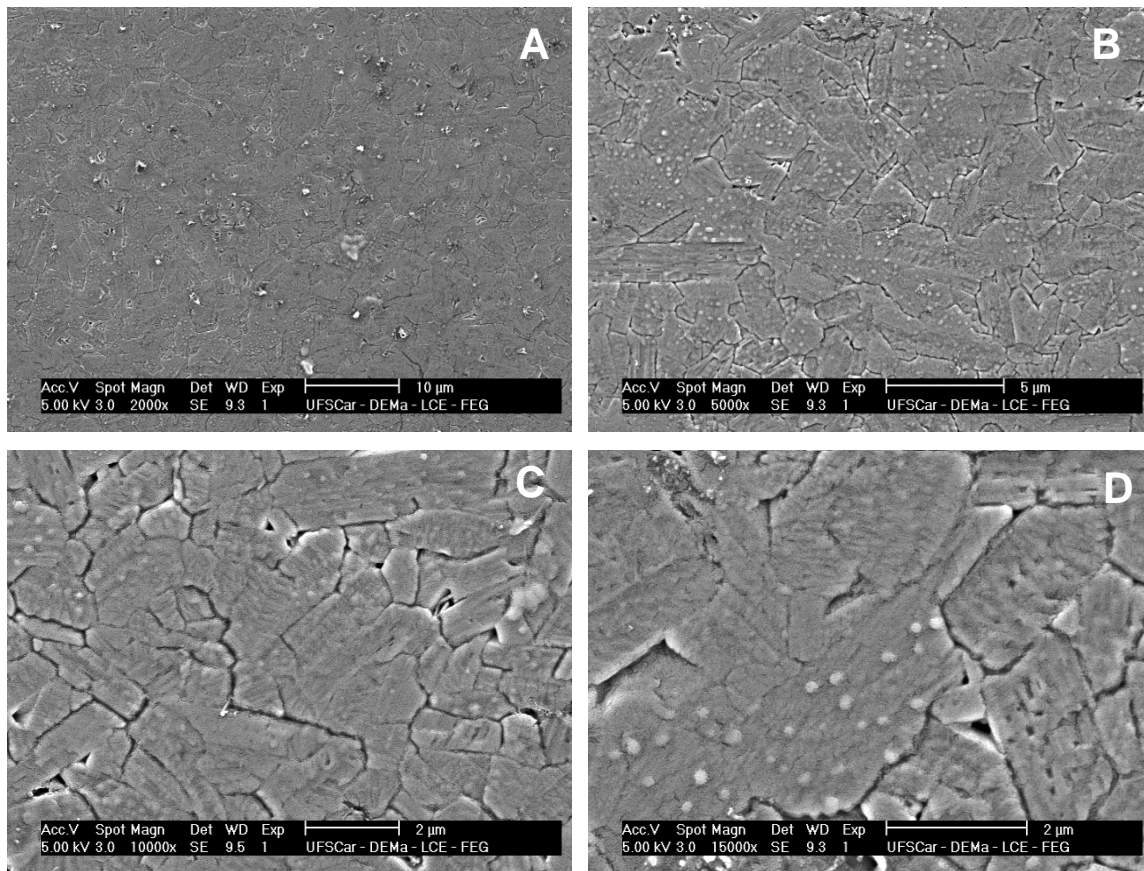


Figura 4.30- MEV das amostras polidas e atacada termicamente de C3a: A) aumento de 2.000x; B) aumento de 5.000x; C) aumento de 10.000x; D) aumento de 15.000x.

A amostra C3a apresentou tamanho de grão $\leq 5 \mu\text{m}$. Na Figura 4.31 mostradas microestruturas da amostra C3b. Não é observada diferença significativa na microestrutura comparando com a micrografia da C3a.

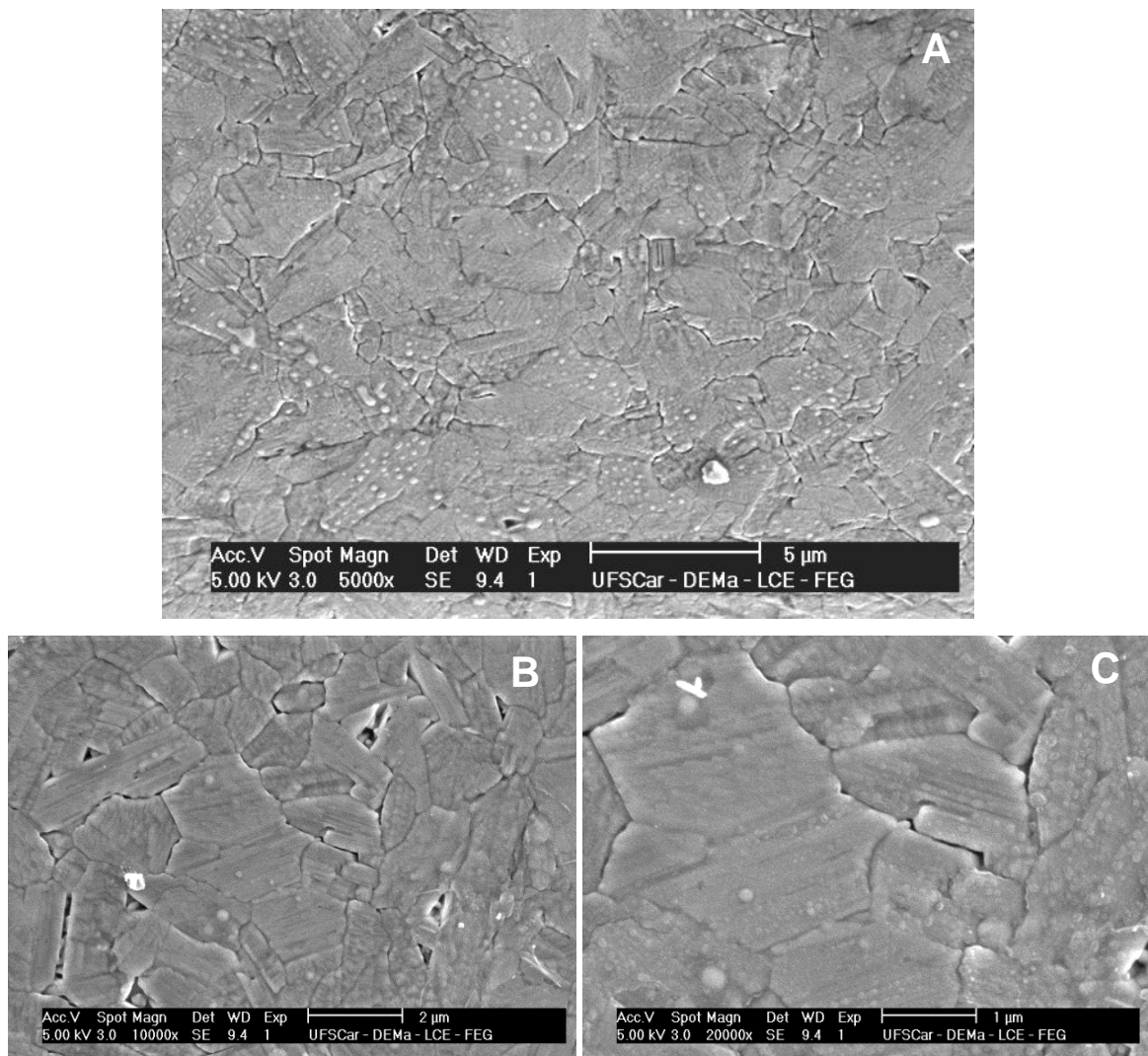


Figura 4.31- MEV da amostras polidas e atacadas termicamente de C3b sinterizada a 1600 °C/20min-1475 °C/2h: A) aumento de 5.000x B) aumento de 10.000x C) aumento de 20.000x.

4.1.2.4. Resumo do processo citrato

Pó de Na- $\beta\beta$ "-alumina foi obtido a partir do processo citrato partindo da composição nominal 8,85%Na₂O.0,75%Li₂O.90,4%Al₂O₃ (% em peso). O pó precursor amorfo foi calcinado a 800°C. As amostras denominadas C1a, sinterizadas a 1600 °C/20min-1475 °C/2h com acondicionamento tipo A, atingiram densificação de \approx 99% da densidade teórica após a sinterização. O maior teor de fase β " encontrado foi 49%. A microestrutura obtida foi uniforme, sem crescimento de grão, especialmente crescimento anormal de grãos, com tamanho de grão inferior a 5 μ m, como mostra a Figura 4.32.

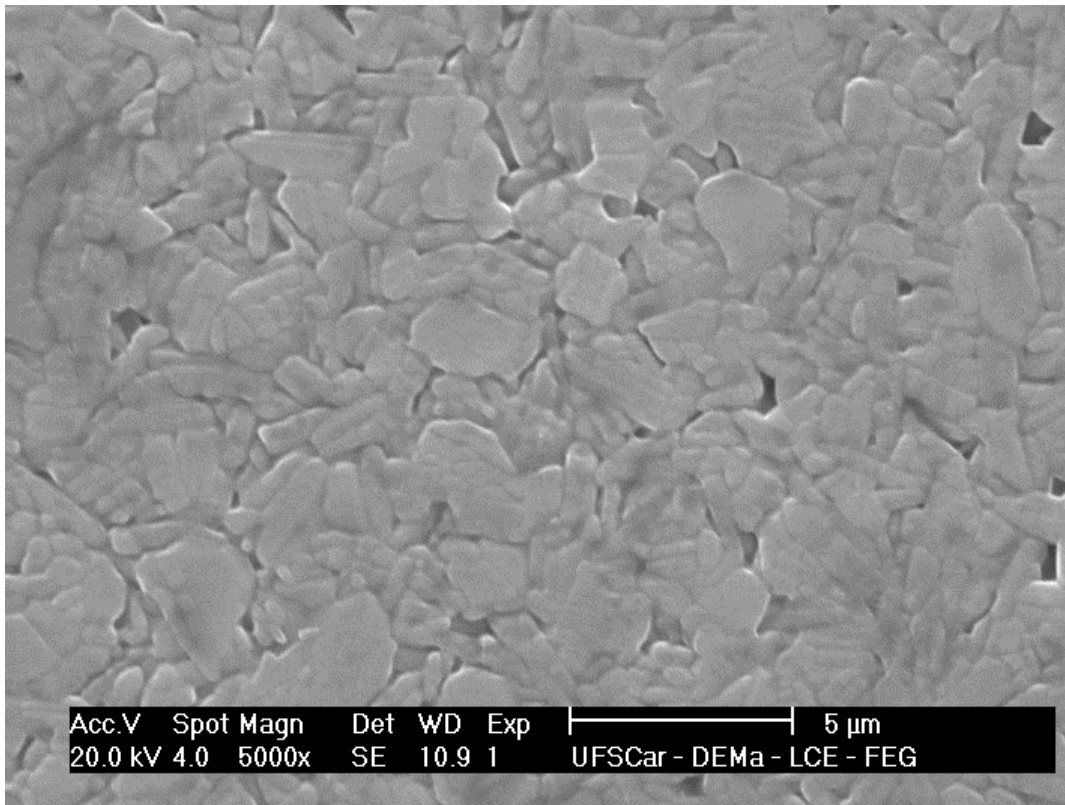


Figura 4.32- MEV da superfície polida e atacada termicamente de amostra C1a sinterizada a 1600 °C/20min-1475 °C/2h.

Em seguida as amostras C1b e C1c foram sinterizadas a 1580 °C/20min-1475 °C/2h e 1580 °C/20min, respectivamente, com

acondicionamento tipo B. A amostra C1b gerou densificação após a sinterização de 92% da densidade teórica e o teor de fase β'' foi de 64%.

A amostra C1c apresentou baixa densificação após sinterização tendo atingido $\approx 90\%$ da densidade teórica e o teor de fase β'' foi de 58%. A redução da temperatura e aumento da vedação no acondicionamento da amostra favoreceu o aumento do teor de fase β'' e gerou uma microestrutura parecida com C1a, porém com a presença de muitos poros.

A fim de aumentar a densificação, foi reduzida a quantidade de ácido cítrico na etapa inicial de preparação do pó o que aumentou a densificação, porém o teor de fase β'' foi reduzido.

Uma nova composição contendo a metade da quantidade em peso de ácido cítrico e 10% de excesso de sódio foi preparada gerando o lote de amostras denominadas C3. As amostras C3a e C3b foram sinterizadas a 1580 °C/20min-1475 °C/2h e 1600 °C/20min-1475 °C/2h respectivamente, com acondicionamento tipo B. Ambas apresentaram densificação de $\approx 97\%$. A amostra C3a apresentou teor de fase β'' de 60% e C3b de 53%. Ambas apresentaram uma microestrutura com grãos em forma de placas com baixa razão de aspecto quando comparada com as placas de amostra MO, com tamanho de grãos $\leq 5 \mu\text{m}$, como mostra a Figura 4.33.

O processo citrato gerou uma microestrutura mais uniforme, sem crescimento de grão, especialmente crescimento anormal de grãos, como no caso de mistura de óxidos. Porém mostrou-se mais sensível a atmosfera de sinterização e formou baixa porcentagem de fase β'' .

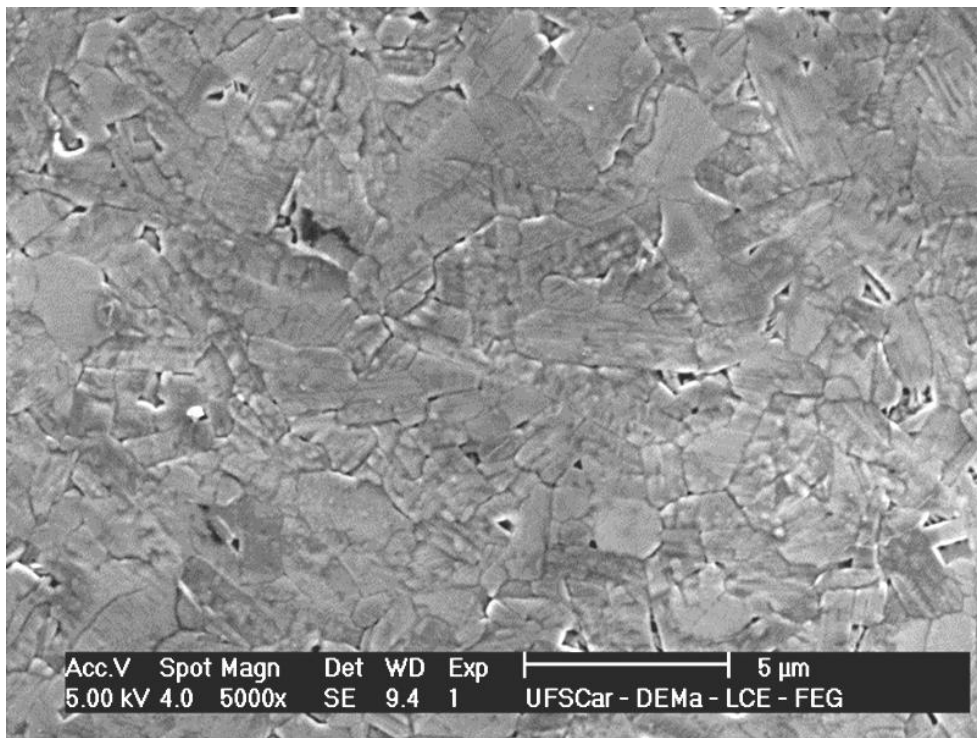


Figura 4.33- MEV da amostra C3a sinterizada a 1580 °C/20min-1475 °C/2h com acondicionamento durante a sinterização tipo B.

4.2. Caracterização elétrica

O valor da condutividade da beta-alumina é dependente de três fatores principais: a relação de fase β/β'' , densidade aparente e microestrutura. Os valores de resistência elétrica das amostras foram obtidos a partir do espectro de impedância e então foi calculada a condutividade como mostrado no procedimento experimental (ver equação (5)). A Tabela 4.14 compara os resultados de densificação após a sinterização, teor da fase β'' e condutividade elétrica (σ). O teor de fase β'' foi obtido dos difratogramas de raios X de varredura contínua utilizando as pastilhas moídas.

Tabela 4.14- Dados de caracterização elétrica, densificação e conteúdo de fase β'' das pastilhas moídas obtido a partir do difratograma de raios X.

Amostra	Densificação (%)	Teor fase β''	σ (S.cm ⁻¹)
MO1	98,6	75	10,3x10 ⁻²
MO2	97,3	69	6,21x10 ⁻²
C1a	98,8	49	2,47x10 ⁻²
C1b	92,2	64	9,6x10 ⁻²
C1c	90,5	58	7,81x10 ⁻²
C3a	97,6	60	3,91x10 ⁻²
C3b	97,2	53	5,31x10 ⁻²

A β/β'' -alumina obtida por processo de mistura de óxidos apresentou uma microestrutura duplex, formada por uma matriz de grãos finos na qual estão inseridos grãos grandes em forma de placas alongadas. A amostra MO1 sinterizada a 1600 °C/20min-1475 °C/2h apresentou grãos de 150 μm e teor de fase β'' elevada (superior a 75%), enquanto que MO2 sinterizada a 1580 °C/20min-1475 °C/2h apresentou grãos grandes de no máximo 100 μm e fase β'' inferior a 75%, sendo que ambas apresentaram densificação superior a 97%.

A microestrutura das amostras MO1 apresentou maior teor de fase β'' e uma quantidade de grãos alongados maior que MO2, favorecendo a interconexão entre eles criando caminhos preferenciais para o íon de sódio, conseqüentemente aumentando a condutividade iônica. Isto poderia explicar a maior condutividade da amostra MO1 com relação a MO2.

Já as amostras feitas de pó obtido por processo citrato, apresentaram uma microestrutura fina (menor que 5 μm) e apresentaram maiores problemas de densificação. A amostra que obteve maior teor de fase β'' foi C1b com 64% e também maior condutividade 9,6x10⁻² S.cm⁻¹ entre as amostras obtidas por processo citrato. A presença de poros fechados observados nas

microestruturas das amostras obtidas por processo citrato sugere que maior condutividade poderia ser obtida com o aumento da densificação.

A Figura 4.34 mostra a relação entre a condutividade iônica obtida a 300 °C e o teor de fase β'' das amostras obtidas por processo de mistura de óxidos e por processo citrato.

A curva obtida mostra que quanto maior o teor de fase β'' maior é a condutividade, exceto pelas amostras C3a e MO2 que tiveram um comportamento anormal.

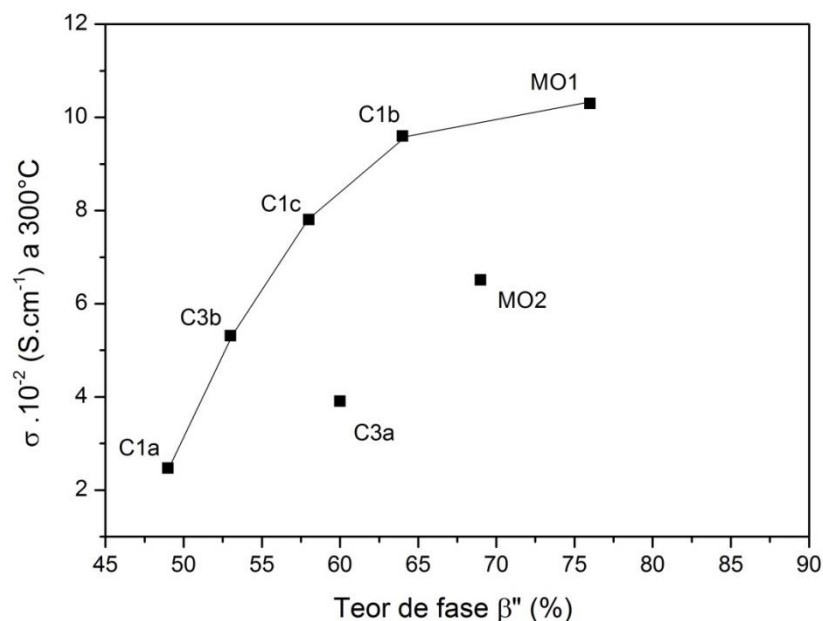


Figura 4.34- Gráfico correlacionando o teor de fase β'' com a condutividade das amostras a 300 °C obtidas por processo de mistura de óxidos e processo citrato.

Youngblood et al, reportou condutividade para β'' -Al₂O₃ policristalina de 0,22-0,35 S.cm⁻¹ a 300 °C [56], e para β'' -Al₂O₃ monocristalina Bates et al [55] encontrou o valor de 1 S.cm⁻¹ a 300 °C. Como a β'' -alumina é um material anisotrópico, as propriedades elétricas e mecânicas dependem da orientação dos grãos, portanto se os planos de condução estão orientados aleatoriamente, a condutividade iônica do material policristalino é menor que de um monocristal.

Os valores de condutividade elétrica obtidos neste trabalho foram próximos aos da literatura. Os resultados inferiores de condutividade elétrica podem ser resultantes da orientação aleatória dos grãos e ainda da formação de uma mistura de fases, sendo que a rota de fabricação pode ter influência no grau de orientação e formação de fases. No caso da utilização de uma rota de fabricação com grãos orientados preferencialmente, poderia ocorrer um aumento nas propriedades elétricas.

Stevens e Binner [47] plotaram o gráfico de resistividade específica a 350 °C em função da % de fase β'' -alumina. O gráfico é mostrado na Figura 4.35 no qual foram inseridos os valores obtidos nesta dissertação, que correspondem aos pontos em vermelho. É observado que a resistividade das amostras obtidas nesta dissertação está em perfeito acordo com os resultados Stevens e Binner exceto a amostra MO2. A grande dispersão dos valores de resistividade elétrica entre amostras com o mesmo teor da fase β'' é devida a diferença de microestrutura, especialmente arranjo e tamanho de grãos.

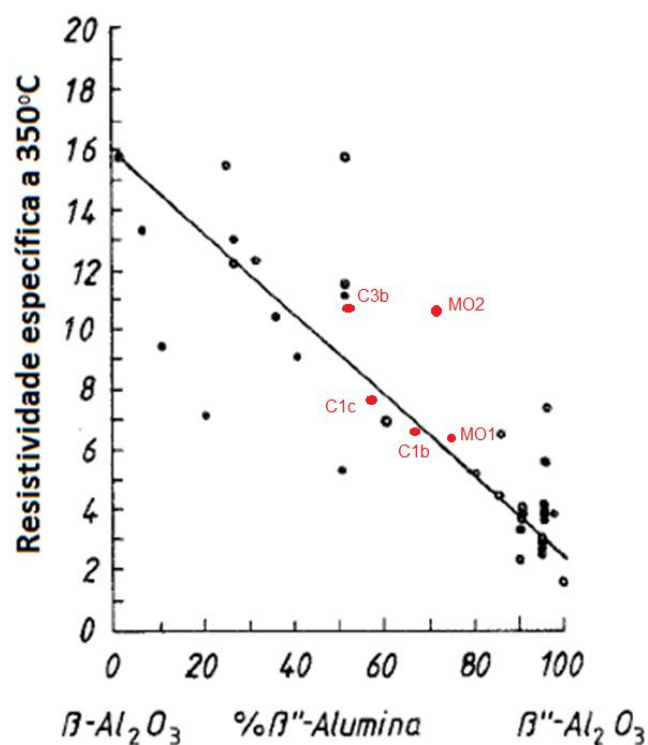


Figura 4.35- Gráfico de resistividade da β/β'' -alumina em função da relação de % do teor β'' -alumina.

Recentemente J. Wang et al, obtiveram condutividade iônica de amostras de β "-alumina obtida com pó preparado por processo citrato e sinterizada por micro-ondas [62]. A condutividade foi medida por espectroscopia de impedância, utilizando eletrodo de prata. Os espectros obtidos por J. Wang foram muito similares aos obtidos neste trabalho. A Figura 4.36 mostra os espectros obtidos por J. Wang et al. Em seu trabalho ele chegou a conclusão que em baixas temperaturas a condutividade total diminui significativamente, pois a resistência do contorno de grão domina o transporte iônico. Em temperaturas mais altas, pode ser observado que a condutividade iônica total parece convergir para um valor onde a resistência próxima a fronteira do contorno de grão tem um papel mais importante do que a resistência do próprio contorno de grão.

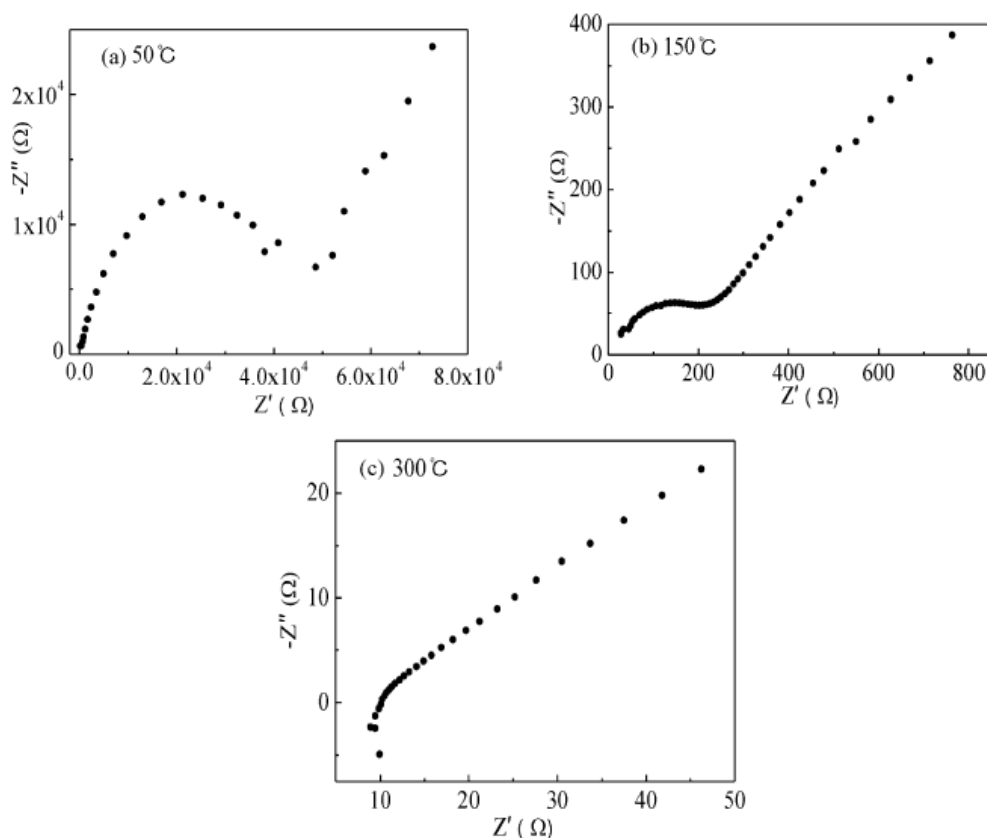


Figura 4.36- Espectros de impedância de amostras obtidas por processo citrato e sinterizadas com micro-ondas: a) 50 °C; b)150 °C; c)300 °C (adaptado de [62]).

O valor de condutividade elétrica que J. Wang encontrou a 300 °C foi de $1,085 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ para amostra que tinha 94,4% de teor de fase β'' , inferior ao valor encontrado nesta dissertação, cuja condutividade foi de $9,6 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ para amostra citrato C1b que continha 64% de fase β'' e 92,2% de densificação.

4.3. Caracterização mecânica: Ensaio de compressão diametral

O ensaio de compressão é mais utilizado para materiais frágeis, nele é avaliado o limite de resistência à compressão. As variáveis que influenciam a compressão são: temperatura, anisotropia do material, tamanho de grão, entre outras.

O ensaio de compressão diametral foi efetuado em pastilhas lixadas (até grana #1200) em temperatura ambiente. Os resultados de resistência mecânica são mostrados na Tabela 4.15 juntamente com o máximo tamanho de grão de cada amostra.

Tabela 4.15- Resistência à compressão e o máximo tamanho de grão das amostras obtidas por mistura de óxidos e processo citrato.

Amostra	Máximo tamanho de grão (μm)	Resist. Mec. σ_m (MPa)
MO1	150 (duplex)	75 \pm 14
MO2	100 (duplex)	92 \pm 13
C3a	≤ 5	80 \pm 16
C3b	≤ 5	85 \pm 14

Para amostras MO1 que resultaram em microestrutura duplex e apresentou máximo tamanho de grãos de 150 μm , a resistência mecânica foi de 75 \pm 14 MPa enquanto que para MO2 com máximo tamanho de grão de 100 μm a resistência mecânica foi 92 \pm 25 MPa. Esses valores da resistência mecânica podem ser considerados semelhantes, pois estão dentro da margem de erro. Portanto, a diferença microestrutural entre as duas amostras não foi significativa de modo a afetar a resistência mecânica.

Já as amostras obtidas a partir de processo citrato apresentaram resistência mecânica inferior às obtidas por mistura de óxidos, o que não era esperado, pois apresentaram uma microestrutura uniforme, sem crescimento de grão, especialmente crescimento anormal de grãos. Contudo, uma observação mais cuidadosa da microestrutura mostra a presença de trincas ao longo do contorno de grão nas amostras C3a e C3b. A Figura 4.37 e Figura 4.38 comparam as microestruturas dessas amostras que mostram com clareza a presença das microtrincas.

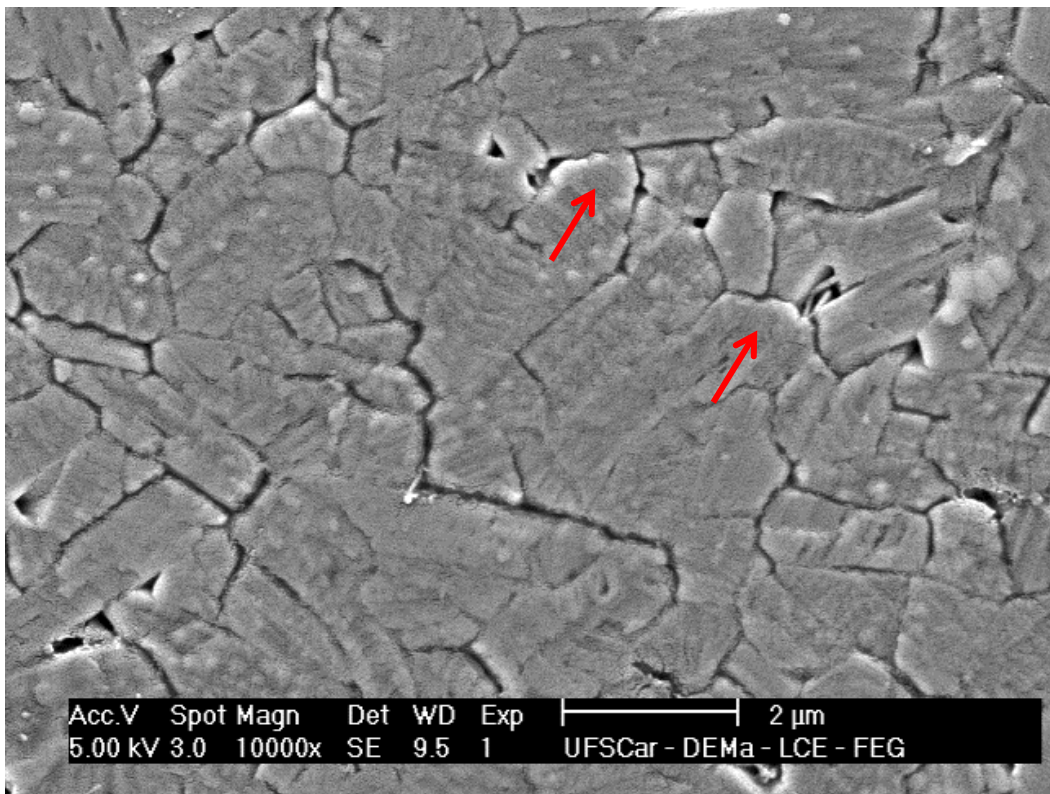


Figura 4.37- Imagem de MEV da superfície polida e atacada termicamente da amostra C3a sinterizada a 1580 °C/20min-1475 °C/2h.

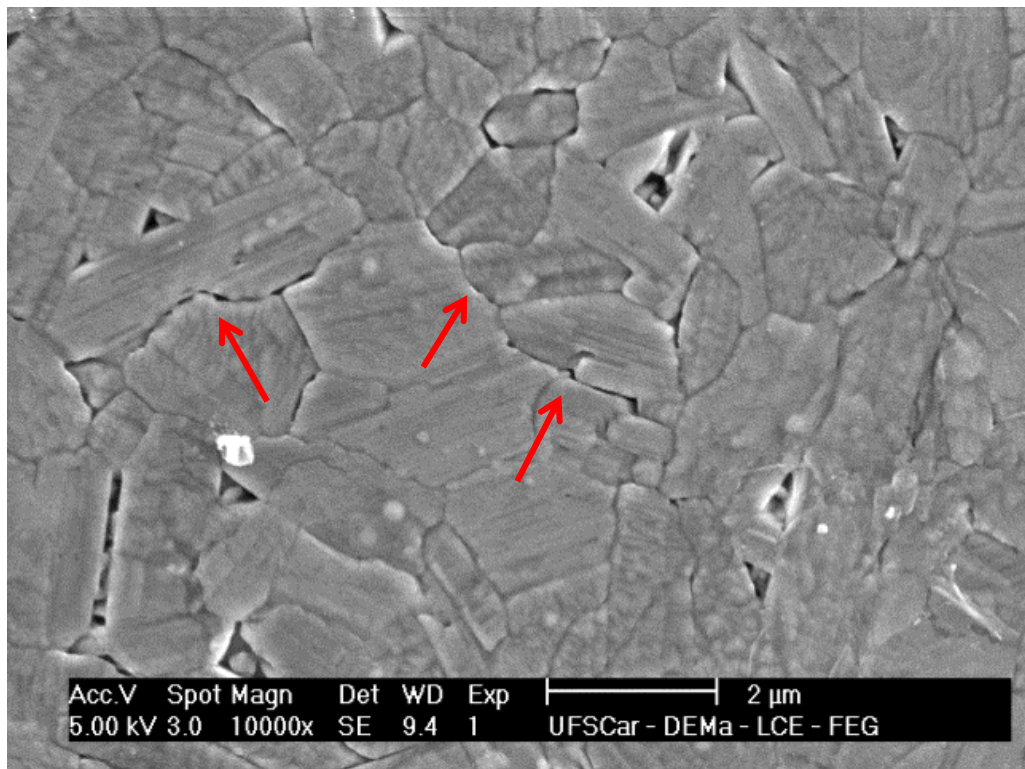


Figura 4.38- Imagem de MEV da superfície polida e atacada termicamente da amostra C3b sinterizada a 1600 °C/20min-1475 °C/2h.

A causa da presença das trincas não foi investigada nesta dissertação mas pode estar correlacionada com a expansão térmica anisotrópica da fase β'' . Os valores de expansão térmica para a β -alumina encontrados por May e Henderson [59] são 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 dão 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 são resultado da anisotropia na expansão térmica das duas fases. Provavelmente a forma das partículas obtidas pelo processo citrato pode estar levando a um arranjo dos grãos diferente do obtido por mistura de óxidos e estar criando concentração de tensão em determinados pontos da microestrutura que levaram à nucleação das trincas. Contudo, uma investigação detalhada é necessária para a determinação dos fenômenos que levaram à nucleação das trincas.

A Tabela 4.16 compara as propriedades mecânicas e outras características da β/β'' -alumina reportada na literatura.

Tabela 4.16- Tamanho de grão, densificação e resistência mecânica da β/β'' alumina reportado na literatura.

Propriedades	Prensagem isostática 1585 °C/30min	Prensagem isostática 1585 °C/20min
Tamanho de grão (μm)	≈ 3	40% ≈ 3 60% ≈ 90
Densificação	≈ 98	≈ 97
Resistência Mecânica(MPa)	210	120
Referência	[63]	[63]

Amostras obtidas com prensagem isostática sinterizadas a 1585 °C/30min, com densificação de $\approx 98\%$ e tamanho de grão de $\approx 3 \mu\text{m}$ apresentaram elevada resistência mecânica, 210 MPa. Enquanto que amostras que apresentaram crescimento anormal de grão, com tamanho de grão entre 30-90 μm apresentaram resistência mecânica inferior, 120 μm . As resistências mecânicas das amostras MO1 e MO2, com microestrutura duplex, obtidas nesta dissertação foram inferiores a 120 MPa, pois o tamanho de grão das amostras foi superior a 90 μm .

A presença de grãos alongados com dimensões grandes tendem a formar caminhos preferenciais para propagação de trincas, o que prejudica a resistência mecânica do material. Um método que tem sido estudado para aumentar a resistência mecânica é formar um compósito entre β/β'' -alumina e zircônia [20,64].

Autores reportaram que a formação de um compósito de β/β'' -alumina e dióxido de zircônio ZrO_2 tem sido usada com sucesso para endurecer e fortalecer a microestrutura da β/β'' -alumina. A adição de diferentes teores zircônia forneceram valores de resistência mecânica na faixa de 240-330 MPa. A microestrutura deste compósito é melhorada substancialmente pois a adição de uma segunda fase inerte inibe o crescimento anormal de grão

4.4. Conformação de tubos

A aplicação do eletrólito cerâmico de beta-alumina geralmente ocorre na forma de tubos na bateria Zebra, portanto efetuou-se a conformação e sinterização de tubos para avaliar o comportamento do pó durante esta conformação especial.

Após estudados os diferentes métodos de obtenção de pó, temperaturas de sinterização e acondicionamento das amostras, analisadas as melhores condições de processamento, estabeleceu-se que o pó obtido por mistura de óxidos sinterizado a 1600 °C apresentou as melhores propriedades correlacionadas. Portanto, este pó foi escolhido para ser conformado através de prensagem isostática na forma tubular.

Inicialmente foi utilizado um molde tubular que havia no laboratório, e os tubos prensados apresentaram excelente uniformidade na seção reta bem como ao longo do comprimento. Também apresentaram boa resistência mecânica à verde possibilitando manuseio e armazenamento. Na Figura 4.39 podemos observar fotos dos tubos.

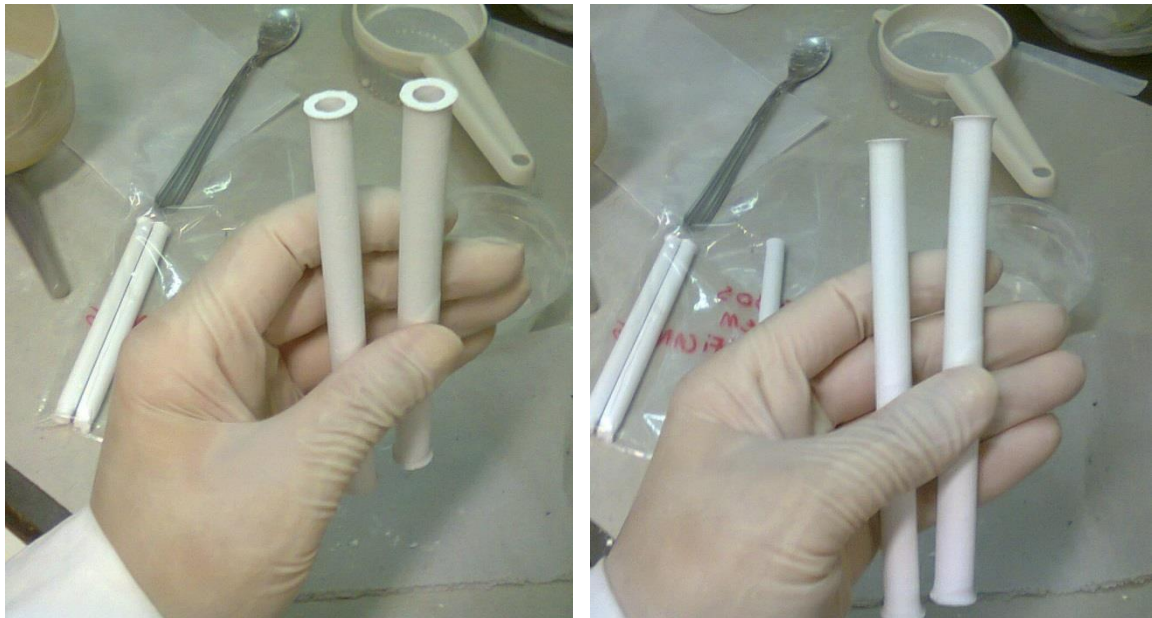


Figura 4.39 - Uniformidade ao longo do comprimento tubular.

A Figura 4.40 mostra a translucidez da parede cerâmica que esta associada a alta densificação da β/β'' -alumina. Mostra também a retração de queima da peça cerâmica sinterizada



Figura 4.40- Retração e translucidez do tubo verde e tubo sinterizado.

A fim de obter tubos com dimensões apropriadas para a construção de um protótipo de bateria sódio-níquel, foi desenvolvido um molde com dimensões específicas para atender as necessidades propostas. O protótipo de bateria será construído pelo Grupo de Eletroquímica e Polímeros (GEP) do Departamento de Química (DQ), em parceria com o professor Calor Ventura D'alkaine, utilizando como eletrólito sólido os tubos obtidos neste trabalho.

Inicialmente foi adquirida uma resina elastomérica de poliuretano RenCast® 6410-1, foi preparada a mistura com catalisador e vertido em molde de PVC. Após 7 dias de cura foi obtido um tubo de resina polimérica de diâmetro externo 4,7 cm e diâmetro interno de 3,3 cm e espessura 0,7 cm.

Foi adquirido um tarugo de alumínio, um tubo de inox e com o desenho técnico do molde, as peças foram usinadas na oficina mecânica do DEMA-UFSCar. O tarugo de alumínio foi usado para a fabricação da base e do

mandril do molde, bem como a tampa do mesmo. O tubo de inox foi usado como gaiola suporte, e a resina polimérica em forma de tubo foi encaixada dentro da gaiola, um desenho esquemático do molde é mostrado no procedimento experimental, na Figura 3.6. A Figura 4.41 mostra uma foto do molde que foi utilizado como modelo para a fabricação, o tarugo de alumínio, o tubo de inox e o tubo de resina polimérica. A Figura 4.42 mostra a imagem do molde fabricado pronto, ao lado do molde utilizado como modelo.



Figura 4.41 - Imagem do molde modelo, tarugo de alumínio, tubo de inox e tubo de resina polimérica.

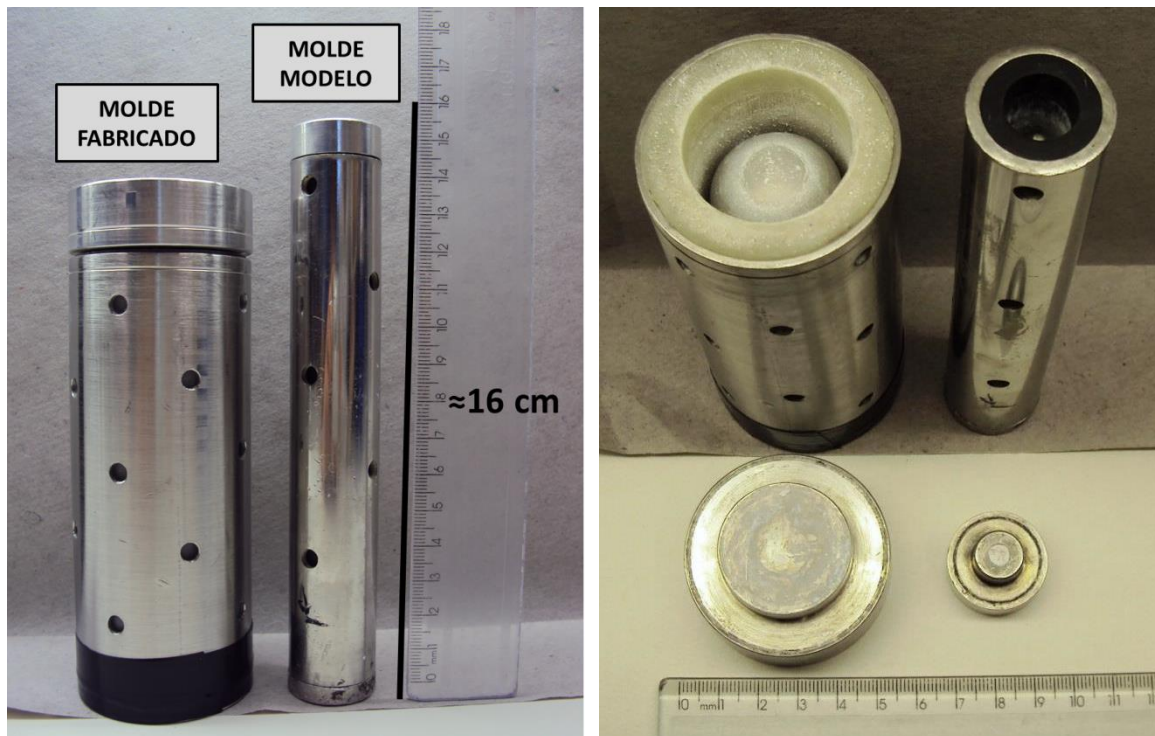


Figura 4.42- Imagem do molde fabricado e do molde modelo.

O molde novo foi preenchido através de alimentação contínua e com pó fluído obtido por mistura de óxidos para preenchimento homogêneo das cavidades do molde. Então o molde foi fechado e prensado isostaticamente a 200 MPa por 1 min. Após a prensagem o molde foi invertido de cabeça para baixo, e o tubo escorregou para fora do molde. A peça verde apresentou algumas rebarbas nas extremidades devido à forma do molde, então a peça foi pré-sinterizada a 1000 °C por duas horas para melhorar as propriedades mecânicas para manuseio e acabamento. O acabamento externo foi feito com lixas de carbeto de silício. A Figura 4.43 mostra a imagem da peça verde com rebarbas e a peça pré-sinterizada e usinada.



Figura 4.43- Imagem da peça pré-sinterizada e acabada e do tubo verde com rebarbas em ambas as extremidades.

Após a etapa de pré-sinterização e acabamento, os tubos foram sinterizados. Os tubos foram colocados com a extremidade aberta para baixo e foram sinterizados a 1600 °C/20min-1475 °C/2h em recipiente fechado contendo pó base. Após a sinterização houve a densificação da peça e pode ser observado trincas na extremidade fechada do tubo, como pode ser visto na Figura 4.44. Nesta mesma figura é possível observar algumas ranhuras ao longo das paredes externas do tubo. Estas ranhuras são resultado da superfície irregular da resina polimérica, que quando submetida à pressão isostática comprime o polímero contra o pó, e o pó contra o mandril e deixa os

defeitos frisados na superfície externa do tubo. Estas ranhuras podem ser benéficas, pois aumentam a área superficial de contato com o anodo, favorecendo a reação de carga e descarga através do eletrólito. Um estudo mais aprofundado seria necessário para investigar a influência destas ranhuras na velocidade de reação.



Figura 4.44- Trincas na extremidade fechada dos tubos sinterizados a 1600 °C/20min-1475 °C/2h.

A presença de trincas na extremidade fechada do tubo pode ter sido causada pela falta de pó durante a prensagem, ou ainda, por um gradiente de pressão durante a prensagem isostática, ocasionado pela tampa de alumínio no fundo do molde. Outro fator importante que deve ser levado em consideração é que a extremidade fechada do tubo é o lugar que mais

concentra tensões ao longo da peça, e durante a sinterização pode ocorrer regiões com gradientes de retração o que pode levar a propagação de trincas.

O corpo cerâmico apresentou retração diametral e de espessura de aproximadamente 20%, e após densificado o corpo apresentou-se translúcido ao longo de todo o comprimento, indicando que houve a densificação uniforme na peça e formação de β/β'' -aluminas. Com o auxílio de uma lanterna, foi possível observar a translucidez da peça, a Figura 4.45 mostra um tubo sinterizado ao lado de um verde, contrastando a diferença das peças antes e após sinterização, e em seguida a translucidez do tubo no escuro.

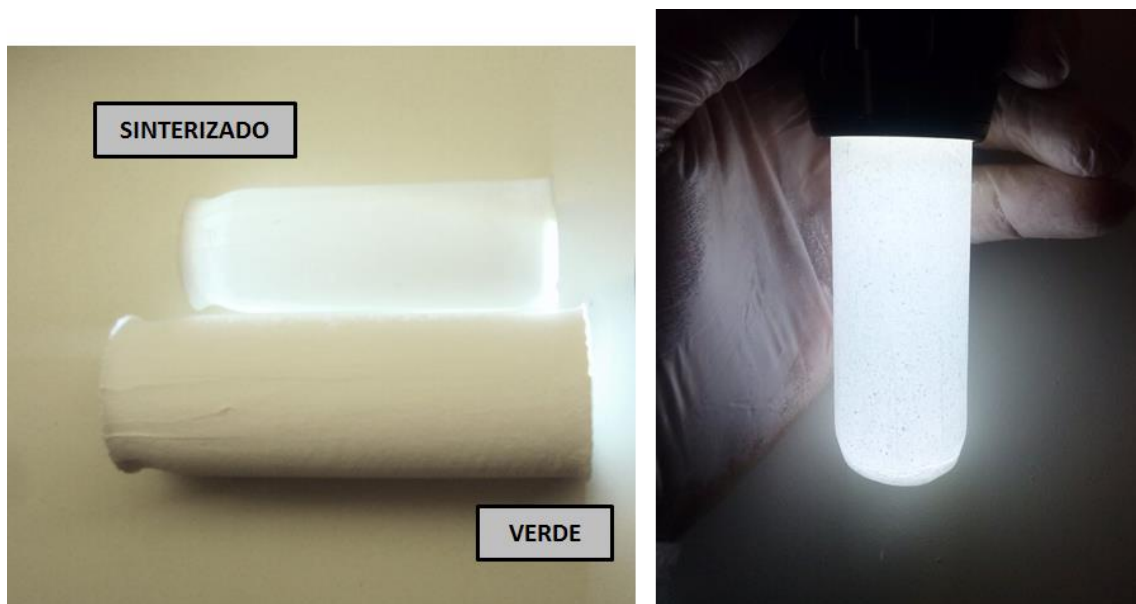


Figura 4.45- Translucidez dos tubos sinterizados observados com auxílio de uma lanterna.

A Figura 4.46 mostra uma imagem de vários tubos sinterizados obtidos por prensagem isostática. As dimensões finais dos tubos sinterizados foram de em torno de:

- 2,7 cm de diâmetro externo
- 1,5 mm de espessura
- 7 cm de altura



Figura 4.46- Imagem dos tubos sinterizados a 1600 °C/20min-1475 °C/2h obtidos por prensagem isostática.

5. CONCLUSÕES

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

Eletrólitos sólidos β/β'' -alumina foram obtidos com pós preparados por mistura de óxidos e por processo citrato. Em ambos os processos a fase de interesse β'' - Al_2O_3 foi majoritária.

Peças obtidas por pós procedentes de mistura de óxidos apresentaram-se mais estáveis e menos suscetíveis ao acondicionamento da amostra durante a sinterização, formando $\approx 75\%$ de fase β'' . A microestrutura sofreu crescimento anormal de grãos formando uma microestrutura duplex com grãos na forma de placas alongadas distribuídos em uma matriz de grãos menores. Estes grãos alongados estavam aleatoriamente orientados, devido à anisotropia do material, o que pode ter prejudicado as propriedades elétricas e mecânicas do material.

Pós obtidos por processo citrato apresentaram partículas nanométricas e de elevada área superficial e reatividade. Devido alta reatividade do pó, as amostras apresentaram-se muito sensíveis a atmosfera de sinterização e foi mais difícil controlar a perda de sódio durante a sinterização, o que afetou diretamente a densificação e a conversão de fase β'' , sendo o teor máximo de fase β'' alcançando neste método de $\approx 64\%$.

A microestrutura apresentou-se fortemente dependente do processo de preparação de pó. O processo de mistura de óxidos formou uma microestrutura duplex com grãos de tamanhos máximo de $150 \mu\text{m}$, neste processo, elevadas temperaturas de sinterização afetaram diretamente a microestrutura, pois favorecem o crescimento anormal de grãos alongados. Enquanto o processo citrato formou uma microestrutura mais fina e homogênea com grãos de tamanho $\leq 5 \mu\text{m}$ e não apresentou variação no tamanho de grão com a variação da temperatura de sinterização. Porém, trincas em contorno de grão foram detectadas.

A formação de fase β'' das amostras sinterizadas mostrou-se dependente da conversão de fases do pó calcinado. Pós calcinados a temperaturas mais elevadas favorecerem a maior formação de fase β'' , não sofriam com perda de sódio durante a sinterização e mantiveram o elevado teor de fase β'' na amostra final.

As amostras que apresentaram maior condutividade iônica foram as que tinham maior teor de fase para β'' . A amostra obtida com pó preparado por mistura de óxidos com teor de $\approx 75\%$ de fase β'' foi a que apresentou maior condutividade elétrica, $10,3 \times 10^{-2}$ (S.cm⁻¹) que está de acordo com a literatura.

Amostras com microestrutura duplex com máximo tamanho de grão de até 100 μm apresentaram resistência mecânica à compressão de 92 ± 13 MPa, inferior a literatura, o que permite concluir que a presença de grãos alongados com grandes dimensões são prejudiciais a resistência mecânica das amostras. Já análise de resistência mecânica das amostras obtidas com pó preparados por processo citrato, apresentaram baixa resistência mecânica devido a presença de microtrincas em contorno de grão.

A amostra denominada MO1, foi a que apresentou melhores características elétricas e microestruturais. Foi obtida por pó preparado por mistura de óxidos, calcinado a 1200 °C e sinterizado a 1600 °C/20 min-1475 °C/2h. Este pó foi utilizado para conformação de eletrólitos sólidos tubulares. Os tubos apresentaram excelentes propriedades mecânicas a verde e após a sinterização apresentaram excelente densificação.

Como conclusão geral o processo de mistura de óxidos apresentou melhores resultados nas condições deste trabalho. Já para a β/β'' -alumina obtida com pó preparado por processo citrato, apesar da excelente homogeneidade, seriam necessárias investigações mais aprofundadas antes de descartar este método.

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:

Calcinar o pó citrato em temperaturas superiores a aquelas utilizadas neste trabalho, a fim de reagir o pó antes da sinterização. Este procedimento pode levar à maior teor da fase β e também contribuir para eliminação das em contorno de grão.

Formar um compósito adicionando ZrO_2 , que inibe o crescimento anormal de grãos e promove uma aumento na resistência mecânica.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] VAN ZYL, A. "Review of the zebra battery system development" *Solid State Ionics*, vol. 86–88, Part 2, pp. 883-889, 1996.
- [2] DUSTMANN, C.-H. "Advances in ZEBRA batteries" *Journal of Power Sources*, vol. 127, pp. 85-92, 2004.
- [3] KENNEDY, J. H. "The β -aluminas," in *Solid Electrolytes*. vol. 21, GELLER, S., Ed., ed: Springer Berlin Heidelberg, 1977, pp. 105-141.
- [4] KUMMER, J. T. " β -Alumina electrolytes" *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 7, pp. 141-175, 1972.
- [5] RANKIN, G. A. and MERWIN, H. E. "The ternary system CaO-Al₂O₃-MgO" *Journal of the American Chemical Society*, vol. 38, pp. 568-588, 1916.
- [6] STILLWELL, C. W. "The Color of the Ruby" *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 30, pp. 1441-1466, 1926.
- [7] RIDGWAY, R. R., KLEIN, A. A., and O'LEARY, W. J. "The Preparation and Properties of So Called "Beta Alumina"" *Transactions of The Electrochemical Society*, vol. 70, pp. 71-88, January 1, 1936.
- [8] BRAAG, W. L., GOTTFRIED, C., and WEST, J. "The structure of β -alumina" *Z. Kristallogr*, vol. 77, pp. 255-274, 1931.
- [9] PETERS, C. R., BETTMAN, M., MOORE, J. W., and GLICK, M. D. "Refinement of the structure of sodium β -alumina" *Acta Crystallographica Section B*, vol. 27, pp. 1826-1834, 1971.
- [10] BEEVERS, C. A. and ROSS, M. A. S. "The crystal Structure of "Beta Alumina" Na₂O.11Al₂O₃" *Z. Kristallogr*, vol. 97, pp. 59-66, 1937.
- [11] YAMAGUCHI, G. *J. Electrochem. Soc. Japan*, vol. 18, pp. 260-264, 1943.

- [12] BETTMAN, M. and PETERS, C. R. "Crystal structure of $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ [sodium oxide-magnesia-alumina] with reference to $\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ and other isotypal compounds" *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 73, pp. 1774-1780, 1969.
- [13] YAMAGUCHI, G. and SUZUKI, K. "On the Structures of Alkali Polyaluminates" *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 41, pp. 93-99, 1968.
- [14] DELL, R. M. and MOSELEY, P. T. "Beta-alumina electrolyte for use in sodium/sulphur batteries: Part I. Fundamental properties" *Journal of Power Sources*, vol. 6, pp. 143-160, 1981.
- [15] LEE, S.-T., KIM, S.-G., JANG, M.-H., HWANG, S.-H., HAW, J.-R., and LIM, S.-K. "The phase relationship of Na^+ -beta-aluminas synthesized by a sol-gel process in the ternary system $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{O}$ " *Journal of Ceramic Processing Research*, vol. 11, p. 86, 2010.
- [16] COLLONGUES, R., KAHN, A., and MICHEL, D. "SUPERIONIC CONDUCTING OXIDES " *Ann. Rev. Mater. Sci.*, vol. 9, pp. 123-150, 1979.
- [17] LU, X., LEMMON, J., SPREngle, V., and YANG, Z. "Sodium-beta alumina batteries: Status and challenges" *JOM*, vol. 62, pp. 31-36, 2010.
- [18] SUBASRI, R., MATHEWS, T., SREEDHARAN, O. M., and RAGHUNATHAN, V. S. "Microwave processing of sodium beta alumina" *Solid State Ionics*, vol. 158, pp. 199-204, 2003.
- [19] YOUNGBLOOD, G. E., VIRKAR, A. V., CANNON, R. M., and GORDON, R. S. "Sintering process and heat treatment schedules for conductive, Lithia-Stabilized β "- Al_2O_3 " *American Ceramic Society Bulletins* vol. 56, pp. 206-210, 1977.

- [20] WEN, Z., CAO, J., GU, Z., XU, X., ZHANG, F., and LIN, Z. "Research on sodium sulfur battery for energy storage" *Solid State Ionics*, vol. 179, pp. 1697-1701, 2008.
- [21] LEE, K.-M., LEE, S.-T., LEE, D.-H., LEE, S.-M., and LIM, S.-K. "Phase formation of Na⁺-beta-aluminas synthesized by double zeta process" *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 19, pp. 829-834, 2013.
- [22] WHALEN, T. J., TENNENHOUSE, G. J., and MEYER, C. "Relation of Properties to Microstructure in β"-Alumina Ceramic" *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 57, pp. 497-498, 1974.
- [23] MORGAN, P. E. D. "Low temperature synthetic studies of beta-aluminas" *Materials Research Bulletin*, vol. 11, pp. 233-241, 1976.
- [24] CHOWDHRY, U. and CANNON, R. M. "Microstructural Evolution During the Processing of Sodium β-Alumina," in *Processing of Crystalline Ceramics*. vol. 11, PALMOUR, H., III, DAVIS, R. F., and HARE, T. M., Eds., ed: Springer US, 1978, pp. 443-455.
- [25] MALI, A. and PETRIC, A. "Synthesis of sodium β"-alumina powder by sol-gel combustion" *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 32, pp. 1229-1234, 2012.
- [26] SARTORI, S., MARTUCCI, A., MUFFATO, A., and GUGLIELMI, M. "Sol-gel synthesis of Na⁺ beta-Al₂O₃ powders" *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 24, pp. 911-914, 2004.
- [27] PEKARSKY, A. and NICHOLSON, P. S. "The relative stability of spray-frozen/freeze-dried β"-Al₂O₃ powders" *Materials Research Bulletin*, vol. 15, pp. 1517-1524, 1980.
- [28] RYU, J. H., YOON, J.-W., and SHIM, K. B. "Microwave-assisted synthesis of BaMoO₄ nanocrystallites by a citrate complex method and

- their anisotropic aggregation" *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 413, pp. 144-149, 2006.
- [29] ZHOU, W., SHAO, Z., and JIN, W. "Synthesis of nanocrystalline conducting composite oxides based on a non-ion selective combined complexing process for functional applications" *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 426, pp. 368-374, 2006.
- [30] REED, J. S., *Principles of Ceramics Processing* Wiley, 1995.
- [31] LI, N., WEN, Z., WU, X., ZHANG, J., and LIU, Y. "Synthesis of nano-Na- β "/ β -Al₂O₃ powders by a citrate complex process" *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 479, pp. 648-651, 2009.
- [32] WEI, X.-L., XIA, Y., LIU, X.-M., YANG, H., and SHEN, X.-D. "Preparation of sodium beta"-alumina electrolyte thin film by electrophoretic deposition using Taguchi experimental design approach" *Electrochimica Acta*, vol. 136, pp. 250-256, 2014.
- [33] MALI, A. and PETRIC, A. "Fabrication of a thin walled β "-alumina electrolyte cells" *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp. 5191-5196, 2011.
- [34] RAHAMAN, M. N., *Ceramic Processing and Sintering*: Taylor & Francis, 2003.
- [35] BARSOUM, M. and BARSOUM, W., *Fundamentals of Ceramics*: Taylor & Francis, 2002.
- [36] ROLIN, M. and THANH PHAM, H. "Phase Diagrams of Mixtures not Reacting with Molybdenum" *Rev. Hautes Temp. Refract.*, vol. 2, pp. 175-185, 1965.
- [37] DE VRIES, R. C. and ROTH, W. L. "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.
- [38] WEBER, N. and VENERO, A. F. "Subsolidus relations in the system $\text{NaAlO}_2\text{-Al}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{O}$ " *Am. Ceram. Soc. Bull.* , vol. 49, 1970.
- [39] WEBER, N. and VENERO, A. F. "Revision of the phase diagram $\text{NaAlO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{O}$ " *Am. Ceram. Soc. Bull.*, vol. 49, pp. 491–492, 1970.
- [40] SOUZA, D. M. P. F. D. "Preparação e Caracterização de Cerâmica Condutora Iônica-Alumina- β "_{Na}," Tese Doutorado em Ciências (Física Aplicada) Departamento de Física e Ciência dos Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1987.
- [41] LE CARS, Y., THERY, J., and COLLONGUES, R. *C.R. Acad. Sci. Paris*, vol. 274, 1972.
- [42] IMAI, A. and HARATA, M. "Ionic conduction of impurity-doped beta-alumina ceramics " *Japanese Journal of Applied Physics* vol. 11, 1972.
- [43] BOILOT, J. P. and THERY, J. *Materials Research Bulletin*, vol. 11, 1976.
- [44] HOOPER, A. "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, p. 1487, 1977.
- [45] WHITTINGHAM, M. S. and HUGGINS, R. A. "Measurement of Sodium Ion Transport in Beta Alumina Using Reversible Solid Electrodes" *Journal of Chemical Physics*, vol. 54, 1971.
- [46] WHITTINGHAM, M. S. and HUGGINS, R. A. "Transport Properties of Silver Beta Alumina" *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 118, pp. 1-6, January 1, 1971.

- [47] STEVENS, R. and BINNER, J. G. P. "Structure, properties and production of β -alumina" *Journal of Materials Science*, vol. 19, pp. 695-715, 1984.
- [48] WANG, J. C., GAFFARI, M., and CHOI, S.-I. "On the ionic conduction in beta-alumina: Potential energy curves and conduction mechanism" *The Journal of Chemical Physics*, vol. 63, pp. 772-778, 1975.
- [49] ROTH, W. L. "Stoichiometry and structure of the super ionic conductor silver beta-alumina" *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 4, pp. 60-75, 1972.
- [50] WOLF, D. "On the mechanism of diffusion in sodium beta alumina" *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 40, pp. 757-773, 1979.
- [51] LEE, D.-D., KIM, J.-H., and KIM, Y.-H. "The relative stability of β and β' -phases in $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ beta alumina" *Journal of Materials Science*, vol. 25, pp. 2897-2900, 1990.
- [52] LU, X., XIA, G., LEMMON, J. P., and YANG, Z. "Advanced materials for sodium-beta alumina batteries: Status, challenges and perspectives" *Journal of Power Sources*, vol. 195, pp. 2431-2442, 2010.
- [53] OSHIMA, T., KAJITA, M., and OKUNO, A. "Development of Sodium-Sulfur Batteries" *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 1, pp. 269-276, 2004.
- [54] ENGSTROM, H., BATES, J. B., BRUNDAGE, W. E., and WANG, J. C. "Ionic conductivity of sodium β' -alumina" *Solid State Ionics*, vol. 2, pp. 265-276, 1981.
- [55] BATES, J. B., ENGSTROM, H., WANG, J. C., LARSON, B. C., DUDNEY, N. J., and BRUNDAGE, W. E. "Composition, ion-ion correlations and conductivity of beta"-alumina" *Solid State Ionics*, vol. 5, pp. 159-162, 1981.

- [56] YOUNGBLOOD, G. E., MILLER, G. R., and GORDON, R. S. "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.
- [57] VIRKAR, A. V., MILLER, G. R., and GORDON, R. S. "Resistivity-Microstructure Relations in Lithia-Stabilized Polycrystalline β -Alumina" *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 61, pp. 250-252, 1978.
- [58] OHTA, T., HARATA, M., and IMAI, A. "Preferred orientation on beta-alumina ceramics " vol. 11, 1976.
- [59] MAY, G. J. and HENDERSON, C. M. B. "Thermal expansion behaviour of sodium-beta-alumina" *Journal of Materials Science*, vol. 14, pp. 1229-1237, 1979.
- [60] SAKKA, Y., HONDA, A., SUZUKI, T. S., and MORIYOSHI, Y. "Fabrication of oriented β -alumina from porous bodies by slip casting in a high magnetic field" *Solid State Ionics*, vol. 172, pp. 341-347, 2004.
- [61] SUBASRI, R. and NÄFE, H. "Texture in Na- β -Al₂O₃ due to microwave processing" *Materials Chemistry and Physics*, vol. 112, pp. 16-19, 2008.
- [62] WANG, J., JIANG, X.-P., WEI, X.-L., YANG, H., and SHEN, X.-D. "Synthesis of Na- β -Al₂O₃ electrolytes by microwave sintering precursors derived from the sol-gel method" *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 497, pp. 295-299, 2010.
- [63] VIRKAR, A. V., TENNENHOUSE, G. J., and GORDON, R. S. "Hot-Pressing of Li₂O-Stabilized β -Alumina" *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 57, pp. 508-508, 1974.
- [64] WEN, Z., GU, Z., XU, X., CAO, J., ZHANG, F., and LIN, Z. "Research activities in Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences on the solid electrolytes for sodium sulfur batteries" *Journal of Power Sources*, vol. 184, pp. 641-645, 2008.