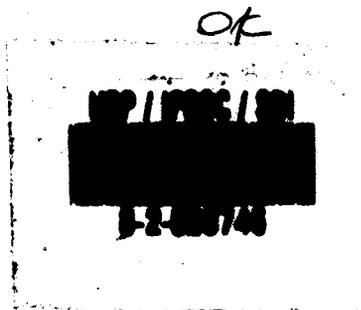


PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE  
CERÂMICA CONDUTORA IÔNICA-ALUMINA- $\beta$ "<sub>Na</sub>

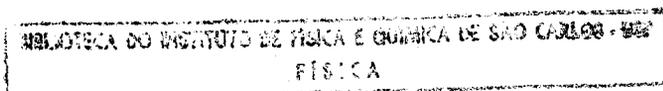
Dulcina M. Pinatti Ferreira de Souza



Tese apresentada ao Instituto de Física e Química de São Carlos, para obtenção do título de Doutor em Ciências (Física Aplicada).

Departamento de Física e Ciência dos Materiais

São Carlos - 1987.



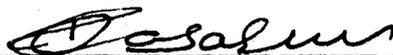
167

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE \_\_\_\_\_

Dulcina Maria Pinatti Ferreira de Souza

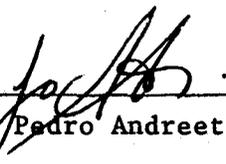
APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA  
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 20 DE julho DE 1987.

COMISSÃO JULGADORA:

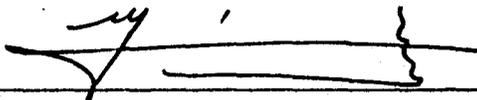


Dr. José Roberto Casarini

- Orientador



Dr. José Pedro Andreetta



Dr. Ernesto Rafael Gonzalez



Dr. Armando Lopes de Oliveira.



Dr. Carlos Ventura D'Alkaine

Aos meus filhos

Milton e Bruno

e ao meu esposo

Milton

#### AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. José Roberto Casarini pela dedicação durante orientação deste trabalho e pelos valiosos ensinamentos que me foram transmitidos.

Ao Prof. Dr. Gerald R. Miller pelo estímulo, sugestões e discussões que muito contribuíram para elaboração deste trabalho.

Ao Dr. José Octávio Paschoal pelas valiosas análises químicas e discussões que muito contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar, pelo carinho e colaboração que recebi.

Ao laboratório de cristalografia do IFQSC-USP pelos ensaios realizados.

À Judite pelo carinho dedicado aos meus filhos durante o período de realização deste trabalho.

À FAPESP, (proc. nº 80/1742-5), FINEP, proc. nº 53.85.0737.00, e CNPq, proc. nº 40.6291/84, pelo apoio financeiro.

## ÍNDICE

Lista de ilustrações .....	I
Lista de tabelas .....	V
Resumo .....	VII
Abstract .....	VIII
Capítulo I - INTRODUÇÃO .....	1
Capítulo II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	4
2.1 - Estrutura cristalina da alumina- $\beta$ e $\beta''$ ..	4
2.2 - Equilíbrio de fases no sistema $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ .....	8
2.3 - Sinterização da mistura de alumina- $\beta/\beta''$ ..	10
2.4 - Condutividade iônica na alumina- $\beta$ e $\beta''$ ...	12
2.4.1- Mecanismos de condução na alumina- $\beta$ e $\beta''$ ..	14
2.4.2- Condutividade na alumina- $\beta/\beta''$ policristalina .....	19
2.4.3- Efeito de impurezas na condutividade iônica .....	20
2.4.4- Influência de $\text{H}_2\text{O}$ na condutividade da alumina- $\beta/\beta''$ .....	23
2.5 - Redução Carbotérmica .....	24
2.6 - Aplicações .....	27
2.7 - Resumo da Revisão Bibliográfica .....	30
Capítulo III - MATERIAIS E MÉTODOS .....	33
3.1 - Preparação da alumina- $\alpha$ .....	34
3.1.1- Preparação da mistura do hidróxido de alumínio com negro de fumo .....	34
3.1.2- Redução carbotérmica do hidróxido de alumínio .....	35

3.1.3	- Calcinação da mistura (hidróxido de alumínio + negro de fumo) .....	37
3.1.4	- Calcinação do hidróxido de alumínio moido .....	37
3.2	- Caracterização das aluminas .....	37
3.2.1	- Distribuição granulométrica .....	37
3.2.2	- Difração de raios-x .....	38
3.2.3	- Medida da área específica .....	38
3.2.4	- Distribuição dos poros .....	38
3.2.5	- Análise química do cálcio e silício ....	39
3.2.6	- Análise das microestruturas .....	40
3.3	- Preparação do pó de alumina- $\beta/\beta''$ .....	40
3.3.1	- Obtenção do zeta aluminato de lítio ....	41
3.3.2	- Obtenção do pó de alumina- $\beta/\beta''$ .....	41
3.3.3	- Dopagem do pó de alumina- $\beta/\beta''$ com Ca, Si e Fe .....	42
3.3.4	- Denominação das misturas .....	42
3.4	- Caracterização do pó de alumina- $\beta/\beta''$ ...	44
3.5	- Preparação do pó de alumina- $\beta/\beta''$ para prensagem isostática .....	45
3.6	- Prensagem isostática .....	45
3.7	- Sinterização do pó de alumina- $\beta/\beta''$ .....	47
3.8	- Cuidados com pós e amostras sinterizadas de alumina- $\beta''$ .....	48
3.9	- Caracterização dos corpos de prova de alumina- $\beta''$ sinterizados .....	49
3.9.1	- Densidade aparente .....	49
3.9.2	- Difração de raios-x .....	49
3.9.3	- Condutividade iônica .....	49
3.9.4	- Análise das microestruturas da alumina- $\beta''$ .....	51

3.9.5	- Resistência mecânica .....	51
3.9.6	- Resumo do procedimento experimental ..	52
3.9.6.1	- Diagrama de bloco da obtenção de alumina- $\alpha$ .....	52
3.9.6.2	- Diagrama de bloco do processamento de alumina- $\beta$ " .....	53
3.9.6.3	- Diagrama de bloco das composições de alumina- $\beta$ " .....	54
Capítulo IV	- RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO .	55
4.1	- Alumina- $\alpha$ .....	55
4.1.1	- Distribuição granulométrica e microscopia eletrônica de varredura .....	55
4.1.2	- Medida de área específica .....	62
4.1.3	- Porosimetria de mercúrio .....	63
4.1.4	- Análise química .....	67
4.1.5	- Microestruturas da alumina- $\alpha$ .....	69
4.2	- Alumina- $\beta/\beta$ " .....	72
4.2.1	- Conversão de fase alumina- $\beta \rightarrow \beta$ " .....	72
4.2.1.1	- Influência da presença de cálcio e silício .....	73
4.2.1.2	- Influência da presença de ferro ....	76
4.2.1.3	- Influência da redução carbotérmica .	77
4.2.1.4	- Influência da calcinação da mistura $ \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NF} $ sem gás de arraste ....	81
4.2.1.5	- Efeito do tratamento térmico após sinterização .....	84
4.2.2	- Condutividade iônica e microestruturas	86
4.2.2.1	- Influência do cálcio e silício .....	86
4.2.2.2	- Influência do ferro .....	94
4.2.2.3	- Influência da redução carbotérmica do hidróxido de alumínio .....	99

4.2.2.4 - Influência da calcinação da mistura .. (Al(OH) <sub>3</sub> +NF) sem gás de arraste .....	105
4.2.2.5 - Influência do tratamento térmico, após a sinterização, na condutividade iônica ca .....	107
4.2.3 - Energia de ativação para o processo de condução iônica para alumina-β <sub>Na</sub> .....	111
4.2.4 - Ensaio mecânico: Compressão Diametral ..	112
4.2.5 - Parâmetros do processamento cerâmico ...	114
4.2.6 - Conformação de tubos .....	114
Capítulo V - CONCLUSÕES .....	117
Referências Bibliográficas .....	120

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1	- Estrutura cristalina da alumina- $\beta$ e $\beta''$ ...	5
Figura 2.2	- Arranjo dos íons no plano de condução da alumina- $\beta$ .....	5
Figura 2.3	- Projeção 11 $\bar{2}$ 0 das estruturas cristalinas da alumina- $\beta_{Na}$ e $\beta''_{Na}$ .....	7
Figura 2.4	- Diagrama de fase para o sistema $Na_2O : Al_2O_3-Al_2O_3$ segundo a versão de De Vries e Roth .....	9
Figura 2.5	- Condutividade iônica do AgI, $RbAg_4I_5$ e alumina- $\beta$ com diferentes íons condutores .	12
Figura 2.6	- Entalpia de movimento para íons com diferentes raios iônicos na alumina- $\beta$ .....	13
Figura 2.7	- Mecanismo de condução em alumina- $\beta$ segundo Wolf .....	16
Figura 2.8	- Estrutura bi-dimensional do plano de condução da alumina- $\beta''$ .....	18
Figura 2.9	- Diagrama de Ellingham para alguns óxidos ..	26
Figura 2.10	- Esquema da célula Na/S .....	28
Figura 2.11	- Esquema do purificador de sódio com membrana de alumina- $\beta''_{Na}$ .....	29
Figura 2.12	- Conversor termo-elétrico com membrana de alumina- $\beta''_{Na}$ .....	30
Figura 3.1	- Esquema do forno usado para redução carbotérmica .....	36
Figura 3.2	- Esquema do molde para prensagem isostática de tubos .....	47
Figura 3.3	- Esquema da montagem da amostra para medida da condutividade dos íons $Na^+$ .....	50

Figura 4.1	- Efeito da temperatura de redução carbotérmica na distribuição granulométrica da alumina alfa .....	56
Figura 4.2	- Microscopia eletrônica de varredura da alumina- $\alpha$ obtida através de redução carbotérmica a 1400°C .....	57
Figura 4.3	- Efeito da redução carbotérmica na granulometria das partículas da alumina-alfa ....	58
Figura 4.4	- Influência da presença do negro de fumo durante a calcinação do hidróxido de alumínio na distribuição granulométrica da alumina-alfa .....	60
Figura 4.5	- Microscopia de varredura da alumina- alfa obtida através da calcinação: (A) do hidróxido de alumínio; (B) da mistura(hidróxido de alumínio + negro de fumo) .....	61
Figura 4.6	- Esquema dos agregados formados na alumina $\alpha$ -R-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e $\alpha$ -I-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	63
Figura 4.7	- Distribuição de poros para aluminas obtidas através de redução carbotérmica .....	65
Figura 4.8	- Partícula primária da alumina gama e alfa mostrando os poros antes e depois da transformação de fase .....	64
Figura 4.9	- Distribuição de poros de alumina obtida a partir da calcinação do hidróxido de alumínio em atmosfera oxidante .....	66
Figura 4.10	- Efeito da redução carbotérmica na microestrutura da alumina-alfa .....	70
Figura 4.11	- Microestrutura de alumina obtida através de redução carbotérmica com baixo fluxo de gás de arraste .....	71

Figura 4.12 - Microestrutura de alumina obtida através da calcinação da mistura $(Al(OH)_3+NF)$ .....	71
Figura 4.13 - Influência do cálcio e/ou silício no espectro de difração de raios-x da alumina- $\beta/\beta''$ .	75
Figura 4.14 - Influência da presença de ferro na conversão de fase alumina- $\beta \rightarrow \beta''$ . (A) após calcinação; (B) após sinterização .....	78
Figura 4.15 - Influência da redução carbotérmica do hidróxido de alumínio na conversão de fase alumina- $\beta \rightarrow \beta''$ . (A) após calcinação; (B) após sinterização .....	79
Figura 4.16 - Influência da calcinação da mistura $(Al(OH)_3+NF)$ sem gás de arraste, na formação do pó de alumina- $\beta/\beta''$ . (A) após calcinação; (B) após sinterização .....	83
Figura 4.17 - Influência do tratamento térmico após sinterização na conversão de fase alumina- $\beta \rightarrow \beta''$ ..	85
Figura 4.18 - Influência da presença de cálcio e silício na condutividade iônica da alumina- $\beta''_{Na}$ ...	87
Figura 4.19 - Microscopia ótica da $\beta_B$ (A), $\beta_{B+0,1\%Ca}$ (B) e $\beta_{B+0,05\%Si}$ (C) .....	88
Figura 4.20 - Microestrutura fina típica da alumina- $\beta''$ ..	89
Figura 4.21 - Microscopia ótica da alumina- $\beta'$ : $\beta_{B+0,1\%Ca + 0,05\%Si}$ (A); $\beta_{B+0,05\%Ca+0,05\%Si}$ (B) .....	91
Figura 4.22 - Microscopia eletrônica de vareedura da amostra de alumina- $\beta''$ dopada com 0,1% de cálcio e 0,05% de silício .....	92
Figura 4.23 - Influência do ferro na condutividade iônica da alumina- $\beta''_{Na}$ .....	95
Figura 4.24 - Microscopia ótica da (A) $\beta_B$ ; (B) $\beta_{B+0,05\%Fe}$ .	96

Figura 4.25 - Microscopia fina para:	(A) $\beta_B$ ;	(B)	
	$\beta_{B+0,05\%Fe}$ .....		97
Figura 4.26 - Microscopia ótica para a amostra	$\beta_{B+0,1\%Ca}$		
	$+0,05\%Si+0,05\%Fe$ .....		97
Figura 4.27 - Microscopia eletrônica de varredura da:	(A)		
	$\beta_{B+0,1\%Ca+0,05\%Si+0,05\%Fe}$ ;	(B) $\beta_{B+0,1\%Ca}$	
	$+0,05\%Si$ .....		98
Figura 4.28 - Influência da redução carbotérmica do hidró			
	xido de alumínio na condutividade iônica		
	da alumina- $\beta''_{Na}$ .....		100
Figura 4.29 - Microscopia ótica das amostras:	(A) $\beta_B$ ;		
	(B) $\beta_I$ .....		101
Figura 4.30 - Microestrutura da amostra $\beta_{R-1300^\circ C-3h}$ .	(A)		
	microscopia ótica; (B) microscopia eletrô		
	nica .....		102
Figura 4.31 - Microestrutura da amostra $\beta_{R-1400^\circ C-4h}$ .	(A)		
	microscopia ótica; (B) microscopia eletrô		
	nica .....		103
Figura 4.32 - Influência da calcinação da mistura			
	$(Al(OH)_3+NF)$ sem gás de arraste na condu		
	tividade iônica da alumina- $\beta''_{Na}$ .....		104
Figura 4.33 - Microscopia ótica para amostras de alumi			
	na- $\beta''$ . (A) $\beta_{I+NF}$ ; (B) $\beta_{B+0,1\%Ca+0,05\%Si}$ ; (C) $\beta_I$		106
Figura 4.34 - Microscopia eletrônica da amostra $\beta_{I+NF}$ ..			107
Figura 4.35 - Influência do tratamento térmico após sin			
	terização na condutividade iônica da alu		
	mina- $\beta''_{Na}$ .....		109
Figura 4.36 - Distribuição granulométrica do pó de alumi			
	na- $\beta/\beta''$ antes da prensagem isostática ....		115
Figura 4.37 - Tubos de alumina- $\beta''$ sinterizados obtidos			
	através de prensagem isostática .....		116

Tabela	IV-XI - Resistividade e energia de ativação com parada com densidade aparente e máximo tamanho de grão para aluminas- $\beta$ " .....	111
Tabela	IV-XII - Resistência mecânica das amostras subme tidas à compressão diametral comparada com o máximo tamanho de grão.....	113

## R E S U M O

Neste trabalho estudamos vários fatores que tem uma forte influência sobre o comportamento da alumina- $\beta''$ , um condutor iônico para íons de sódio com composição  $8,85\%Na_2O+0,75\%Li_2O + 90,40\%Al_2O_3$  (% em peso). O papel das impurezas frequentemente encontradas na alumina- $\alpha$  obtida pelo processo Bayer, tais como cálcio, silício e ferro, é estudado na alumina- $\beta''$ . Dopagem destas impurezas, separadas e em conjunto, na alumina- $\beta''$  mostram a forte influência que exercem sobre a conversão de fase alumina- $\beta \rightarrow \beta''$ , condutividade iônica, resistência mecânica e microestrutura da alumina- $\beta''$ .

Os resultados obtidos indicam claramente que a presença simultânea de cálcio e silício tem forte efeito negativo sobre as propriedades da alumina- $\beta''$ , devido a presença de uma nova fase intergranular. A presença simultânea de ferro, cálcio e silício deprime a formação dessa fase causando um efeito positivo sobre as propriedades da alumina- $\beta''$ .

O uso da técnica de redução carbotérmica do hidróxido de alumínio produz uma alumina- $\alpha$  com excelentes características para a preparação de alumina- $\beta''$ , que quando comparada à alumina- $\beta''$  preparada com a alumina Baikowski, mostrou ser superior. A redução carbotérmica reduz consideravelmente os teores de impureza da alumina pelo sódio, silício, cálcio e ferro, além de produzir uma alumina livre de aglomerados que conduz à uma melhor conversão de fase alumina- $\beta \rightarrow \beta''$ .

A alumina obtida através da redução carbotérmica, além de possuir características desejáveis para a preparação da alumina- $\beta''$ , também é própria para outras aplicações especiais.

## ABSTRACT

The ionic conductor for sodium ions known as  $\beta''$  alumina with composition 8,85%  $\text{Na}_2\text{O}$  + 0,75%  $\text{Li}_2\text{O}$  + 90,40%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (% wt) , was studied considering the influence of several variables on its ceramic processing. The effect of impurities frequently found on the raw material used for the preparation of this ionic conductor such as silicon, calcium and iron were studied isolated and mixed together on such properties as phase conversion  $\beta \rightarrow \beta''$  - alumina, ionic conductivity, mechanical properties and microstructure.

The results of the experiments clearly indicates that calcium and silicon generates a new phase when present simultaneously in the  $\beta''$ -alumina. This new phase, located at the grain boundary, has a strong negative effect on the ionic conductivity. Addition of iron destroys this new phase improving the properties of the impure material.

The carbothermal reduction of the aluminum hidroxide gives a  $\alpha$ - alumina that is excelent for  $\beta''$ -alumina preparation when compared with Baikowski alumina. The carbothermal reduction decreases the impurification of  $\alpha$ -alumina as calcium, iron, silicon and sodium and a fine particle size distribution, without aggregates, that makes the phase conversion  $\beta \rightarrow \beta''$ -alumina very efficient due to a better distribution of the  $\text{Li}^+$  ion.

The  $\alpha$ -alumina obtained by carbothermal reduction of the aluminum hidroxide is also adequate for others special applications of  $\alpha$ -alumina alone.

## CAPÍTULO I

### INTRODUÇÃO

Alumina- $\beta_{Na}$  e  $\beta''_{Na}$  diferentes aluminatos de sódio e possuem elevada condutividade para os íons de sódio  $|\sigma_{\beta} = 8,3 \times 10^{-2} (\Omega\text{cm})^{-1}$  e  $\sigma_{\beta''} = 2,0 \times 10^{-1} (\Omega\text{cm})^{-1}$  para  $300^{\circ}\text{C}$  e condutividade iônica próxima de zero, o que permite classificar esses materiais como superiônicos.

A alumina- $\beta_{Na}$  possui fórmula estequiométrica  $\text{Na}_2\text{O} : 11 \text{Al}_2\text{O}_3$ . Sua estrutura cristalina é constituída de blocos do tipo espinélio formado de íons de alumínio e oxigênios separados por planos formados por íons de sódio e oxigênio chamados planos de condução. O movimento do íon de sódio é restrito à estes planos o que torna o material anisotrópico com relação a condutividade iônica.

A alumina- $\beta''_{Na}$  com fórmula estequiométrica  $\text{Na}_2\text{O} : 5\text{Al}_2\text{O}_3$  é uma fase instável em alta temperatura ( $T > 1300^{\circ}\text{C}$ ). Sua estrutura cristalina é semelhante a da alumina- $\beta_{Na}$  sendo que a célula unitária possui três blocos do tipo espinélio e a alumina- $\beta_{Na}$  possui apenas dois. A estrutura cristalina da fase- $\beta''$  pode ser estabilizada em toda faixa de temperatura através de íons tais como  $\text{Li}^+$  e  $\text{Mg}^+$  que substituem íons de alumínio no bloco espinélio. A neutralidade elétrica é mantida pela presença de íons de sódio extras no plano de condução. A maior concentração de íons de sódio e a estrutura mais favorável do plano de condução faz com que a alumina- $\beta''_{Na}$  seja de 3 a 5 vezes mais condutiva que a fase- $\beta$ .

Esses materiais são de interesse em dispositivos eletroquímicos onde se necessita de condutores de íons de sódio com condutividade eletrônica praticamente zero. As aplicações que tem

despertado maior interesse são: bateria Na/S, que é uma bateria secundária de alta densidade de energia e potência, dispositivos termoelétricos para conversão de energia e membranas para purificação de sódio metálico.

Nas aplicações reais esses eletrólitos são corpos cerâmicos policristalinos devido ao tamanho e forma que devem ter. Nos materiais cerâmicos policristalinos, propriedades tais como resistência mecânica, condutividade iônica, resistência à choque térmico, etc, são amplamente dependente de sua microestrutura, isto é, tamanho e distribuição dos grãos, densidade, tamanho e distribuição dos poros, etc, que por sua vez são amplamente dependentes das matérias primas usadas.

Para a sintetização da alumina- $\beta$  e  $\beta''$  a matéria prima que merece maior destaque é a alumina- $\alpha$  ( $Al_2O_3$ ) visto que contribui com aproximadamente 90% em peso da composição química das fases  $\beta$  e  $\beta''$ .

A literatura mostra que a presença de cálcio ou silício na microestrutura da  $\beta_{Na}$  e  $\beta''_{Na}$ -alumina diminuem a condutividade do íon de sódio e testes em células Na/Na de eletrólitos com elevados teores de cálcio e silício revelaram que a presença dessas impurezas diminuem o tempo de vida do eletrólito. Porém a literatura não é clara com relação aos mecanismos que regem a influência dessas impurezas na condutividade dos íons de sódio e também com relação às concentrações de cada uma dessas impurezas ou a relação entre elas que tem forte influência na condutividade iônica.

Os óxidos de alumínio derivados do processo Bayer, que é o método mais usado para a produção de alumina, possuem teores variados de cálcio e silício encontrando-se os mais baixos teores na faixa de 100 a 200 ppm tanto para o cálcio como para o silício. Existem métodos químicos para a produção de óxido de alu

mínio de altíssima pureza, porém de custos elevadíssimos.

Neste trabalho estudamos os efeitos de cálcio e silício na conversão de fase  $\beta + \beta''$  e na condutividade iônica da alumina- $\beta''$  policristalina quando estão presentes de maneira independentes e de maneira combinada e determinamos que a situação crítica é quando temos cálcio e silício que juntos formam uma fase não condutiva no contorno de grão não permitindo a densificação do material. Determinamos que a presença de ferro dificulta a formação da fase não condutiva fornecendo uma alumina- $\beta''_{Na}$  com elevada condutividade apesar da presença do cálcio e silício. Neste estudo mostramos também que o óxido de alumínio obtido através de redução carbotérmica do hidróxido de alumínio Bayer gera alumina- $\beta''_{Na}$  com excelente condutividade iônica e resistência mecânica.

## CAPÍTULO II

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1 Estrutura cristalina

Em 1916 foi descoberto por Rankin e Merwin (1) um composto que acreditava-se ser uma fase polimórfica da  $\alpha - Al_2O_3$ . que foi chamado de  $\beta - Al_2O_3$ . Stillwell (2), em 1926, sentiu necessidade da presença de sódio na produção desse material mas ainda não acreditava que o sódio tivesse uma participação intensa na estrutura cristalina do composto. Esse reconhecimento ocorreu quando Bragg et al. (3), em 1931 publicaram a primeira estrutura cristalina da alumina- $\beta$  com fórmula estequiométrica  $Na_2O:11Al_2O_3$

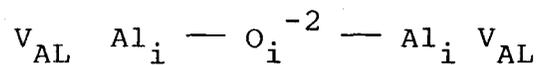
A estrutura da alumina- $\beta$  é formada por blocos semelhantes ao espinélio ( $Mg Al_2 O_4$ ) constituídos de íons de alumínio e oxigênio sendo que o alumínio ocupa todas as posições destinadas ao magnésio e alumínio no espinélio. Esses blocos são separados por um plano formado por íons de sódio e oxigênio, chamado plano de condução, como mostra a Fig. 1-a.

Na alumina- $\beta$  existem três lugares cristalográficamente distintos para o íon de sódio sendo eles denominados de BR (Beever-Ross), aBR (anti Beever-Ross) e mO (entre oxigênios). A posição mais favorecida é a posição BR e a menos favorecida é a aBR (4 5). Na figura 2 temos o arranjo dos íons no plano de condução da alumina- $\beta$  mostrando as posições BR, aBR e mO.



Na alumina- $\beta$  estequiométrica, um íon de sódio ocuparia cada posição BR porém Peters et al. (4) descobriram que o cristal de alumina- $\beta$  não é estequiométrico, possuindo um excesso de íons de sódio. Em cada plano de condução 1,3 íons de sódio por célula unitária são distribuídos nas posições disponíveis.

O excesso de carga elétrica é neutralizada por íons de oxigênio situados em posições intersticiais entre a última camada do bloco tipo espinélio e o plano de condução (5). Esses intersticiais estão ligados a defeitos 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 que pode ser representado por:



aonde  $V_{AL} \quad Al_i$  representa o defeito Frenkel conectado ao oxigênio intersticial com sua imagem de espelho no próximo bloco espinélio

Yamaguchi (6) encontrou um segundo composto dentro da família dos aluminatos de sódio e denominou-o alumina- $\beta$ ", que possui fórmula estequiométrica  $Na_2O: 5.33 Al_2O_3$ . A estrutura cristalina da alumina- $\beta$ " foi determinada por Yamaguchi e Suzuki (7) sendo constituída de blocos tipo espinélio como na alumina- $\beta$  ligados ao plano de condução através de ligações Al-O-Al como mostra a figura 1-b. A célula unitária possui três blocos do tipo espinélio enquanto a alumina- $\beta$  possui dois blocos.

Para estabilizar a estrutura da alumina- $\beta$ " íons de  $Mg^{+2}$  ou  $Li^+$  substituem íons de alumínio no bloco espinélio. A maior eficiência de  $Li_2O$  na estabilização da alumina- $\beta$ " pode ser explicado pelo fato que, no espinélio de lítio ( $Li \quad Al_5O_8$ ) contém somente 5,5% em peso de  $Li_2O$  enquanto que no espinélio Magnésio ( $Mg \quad Al_2O_4$ ) contém 28% em peso de  $MgO$ . Para manter a neutralidade elétrica devido a substituição de um íon  $Al^{+3}$  por  $Mg^{+2}$  ou  $Li^+$ , íons de sódio extra entram no plano de condução (8). Esta substi

tuição estabiliza a estrutura por aliviar tensões localizadas no bloco espinélio.

Na alumina- $\beta''$  existem as posições para o íon de sódio correspondentes às da alumina- $\beta$ . Porém as posições BR e aBR são cristalográficamente equivalentes possuindo igual probabilidade de ocupação e contem todos os íons de sódio (9).

Existem três diferenças básicas no plano de condução entre a alumina- $\beta$  e  $\beta''$ :

- na alumina- $\beta$  o plano de condução é um plano de espelho. Na alumina- $\beta''$  os blocos tipo espinélio possuem uma rotação de  $120^\circ$  com relação uns aos outros e o plano de condução não é um plano de espelho como podemos observar na figura 2-3. O resultado disso é que a alumina- $\beta''$  tem uma estrutura mais aberta que favorece o movimento iônico.

- na alumina- $\beta$  existe o oxigênio intersticial no plano de condução dificultando o movimento do íon de sódio.

- na alumina- $\beta$  existe apenas um átomo de sódio em cada plano de condução na célula unitária enquanto que na alumina- $\beta''$  existem dois átomos de sódio como podemos observar na figura 2-3

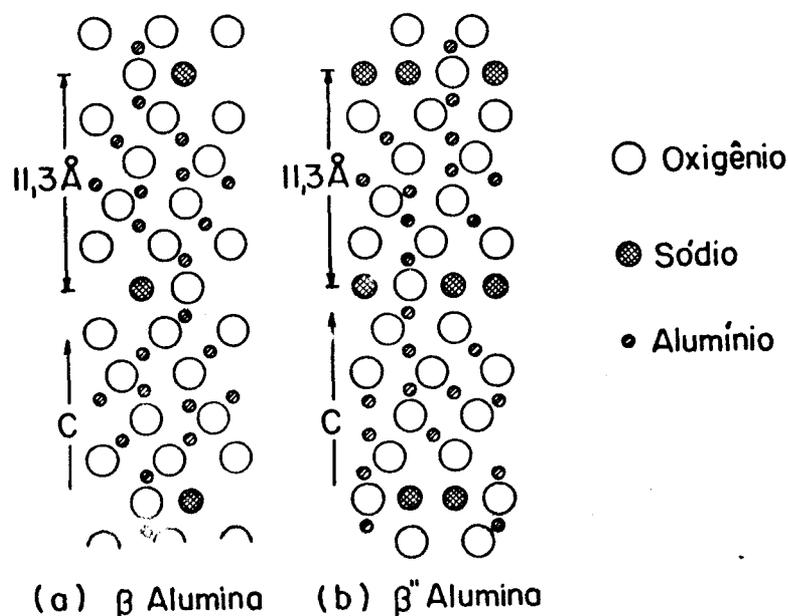


Figura 2.3 - Projeção  $11\bar{2}0$  das estruturas cristalinas da alumina- $\beta_{Na}$  e  $\beta''_{Na}$ . (Ref. 72).

Na tabela II-I temos os parâmetros estruturais para as aluminas  $\beta_{Na}$  e  $\beta''_{Na}$ .

Existem outros compostos do tipo alumina- $\beta$  (alumina- $\beta$  tem sido um nome genérico bem como nome específico de uma fase) (10) denominados aluminas  $\beta'$ ,  $\beta'''$  e  $\beta''''$ . A  $\beta'$  e  $\beta'''$  possuem estrutura semelhante a  $\beta$  e a  $\beta''''$  possui estrutura semelhante à  $\beta''$ .

Tabela II-I - Parâmetros estruturais para aluminas- $\beta_{Na}$  e  $\beta''_{Na}$ .

Composto	Tipo de rede	Parâmetros de rede (Å)
$Al_2O_3 - \beta$	Hexagonal	$a = 5,59; c \approx 22,6$
$Al_2O_3 - \beta''$	Romboedrica	$a = 5,59; c \approx 33,9$

## 2.2 - Equilíbrio de fases no sistema $Na_2O \cdot Al_2O_3 - Al_2O_3$ .

Para a sintetização de alumina- $\beta$  e  $\beta''$  é necessário o conhecimento do equilíbrio das fases do sistema.  $Na_2O \cdot Al_2O_3 - Al_2O_3$ .

Desde a descoberta por Rankin e Merwin (1) do composto  $\beta - Al_2O_3$  várias investigações foram feitas no sentido de descobrir a verdadeira participação do sódio na estrutura cristalina e a estabilidade do composto em temperaturas elevadas.

Gallup (11) demonstrou que ocorre a perda de  $Na_2O$  aquecendo alumina- $\beta$  ao ar, em vácuo e em atmosferas de hidrogênio e argônio favorecendo a formação de alumina- $\alpha$  o que foi confirmado por Austin (12) em temperaturas tão baixas quanto  $900^\circ C$ . O controle da vaporização se constitui num problema experimental crítico para a obtenção do sistema alcali-alumina em equilíbrio. Entretanto experimentos realizados entre  $1600^\circ C$  e  $1700^\circ C$  com várias misturas do sistema  $Na_2O - Al_2O_3$  (13, 14) demonstraram a estabilidade da alumina- $\beta$  em temperaturas elevadas.

Théry e Briacon (15), reagindo  $\text{NaAlO}_2$  ou  $\text{Na}_2\text{C}_3$  com  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  em temperaturas superiores a  $1050^\circ\text{C}$ , demonstraram existência do composto  $\text{Na}_2\text{O} : 5 \text{Al}_2\text{O}_3$ , denominado alumina- $\beta''$ .

Muitos outros investigadores traçaram diagramas de fase (16,17,18) para o sistema  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$ , existindo sempre uma incoerência entre eles. De Vries e Roth (19) elaboraram todos os dados disponíveis na literatura e traçaram dois diagramas de equilíbrio sendo que um considerava a alumina- $\beta$  estável abaixo de  $1550^\circ\text{C}$  e o outro considerava metaestável com relação a alumina- $\beta$ . Liebertz (20) investigou essas incertezas e encontrou que alumina- $\beta$  e  $\beta''$  existem entre 85 e 90% mol de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , com a fase  $\beta$  estável acima de  $1550^\circ\text{C}$  e a  $\beta''$  estável abaixo dessa temperatura. Le Cars et al. (21) concluíram que a transformação  $\beta''$  para  $\beta$  é completa acima de  $1550^\circ\text{C}$ , não sendo reversível no resfriamento sendo a fase- $\beta''$  metaestável em todas as temperaturas do sistema binário  $\text{Na}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ . Na figura 2-4 temos o diagrama de equilíbrio proposto por De Vries e Roth (19).

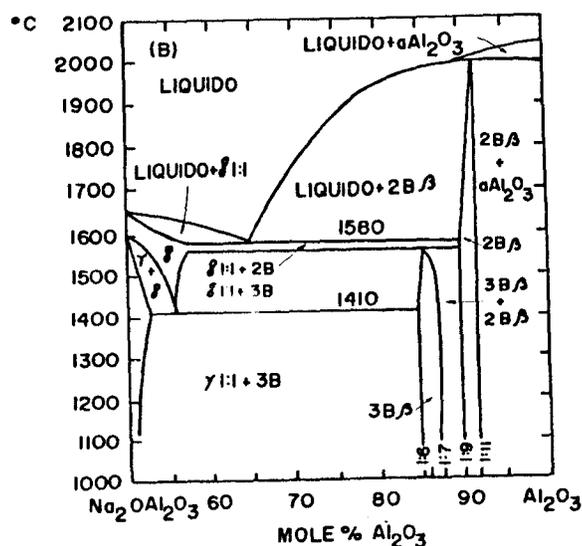


Figura 24 - Diagrama de fase para o sistema  $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$  segundo a versão de De Vries e Roth (Ref. 19).

A partir desse diagrama concluímos que:

- a temperatura do eutético entre o composto  $\delta$  Na AlO<sub>2</sub> e  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é em torno de 1580°C. Na secção 2-3 abordaremos a importância desse eutético na sinterização da alumina- $\beta$ ".
- alumina- $\beta$  funde incongruentemente em torno de 2000°C.
- não existe uma região no diagrama correspondente a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- $\beta$ " + líquido.

O fato da alumina- $\beta$ " ser metaestável no sistema Na<sub>2</sub>O - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não tem grande importância prática desde que ela pode ser produzida pela adição de MgO ou Li<sub>2</sub>O que atuam como estabilizantes mesmo em temperaturas tão altas quanto 1700°C (22).

### 2.3. - Sinterização da mistura de alumina- $\beta$ / $\beta$ " \*

Desde que a alumina- $\beta$ " possui maior condutividade iônica após a sinterização procura-se obter 100% dessa fase.

A mistura a ser sinterizada geralmente é um pó parcialmente convertido onde estão presentes  $\gamma$ - Na AlO<sub>2</sub>, alumina- $\beta$  e  $\beta$ ". Neste caso a alumina- $\beta$ " é estável devido a presença de Li<sup>+</sup> ou Mg<sup>+2</sup> substituindo íons de alumínio no bloco espinélio.

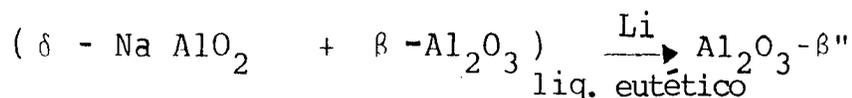
A grande sensibilidade da sinterização com a taxa de aquecimento sugere a existência de uma fase líquida transiente. No diagrama de fase da figura 2-4 temos a presença de um eutético a 1580°C entre o aluminato de sódio ( $\delta$ - Na AlO<sub>2</sub>) e a alumina- $\beta$  que forma uma fase líquida transiente que promove a densificação da alumina- $\beta$ " provavelmente por um rápido processo de rearranjo (23).

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

---

\* Alumina- $\beta$ / $\beta$ " = pó no qual coexistem as fases  $\beta$  e  $\beta$ ".

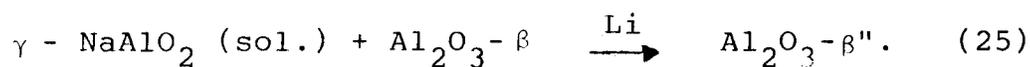
pela reação:



e a inexistência de líquido na temperatura de sinterização não permite o rearranjo dos grãos de alumina- $\beta''$ .

O tempo de sinterização também exige um controle rigoroso visto que a presença de líquido favorece um crescimento exagerado do grão, sendo necessário tempo curto de sinterização (entre 10 e 20 minutos). Outra razão para tempo curto de sinterização é evitar a volatilização do sódio que é muito acentuada na temperatura de sinterização ( $T \approx 1600^\circ\text{C}$ ) favorecendo a variação de composição (24). Para evitar a perda de sódio a amostra a ser sinterizada deve estar em atmosfera de sódio que pode ser conseguido efetuando a sinterização em recipiente fechado de platina estando a amostra recoberta com pó de alumina- $\beta/\beta''$ .

Tempo curto de sinterização é suficiente para a densificação devido ao rearranjo porem não é 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  $1580^\circ\text{C}$ , na qual não existe mais fase líquida e a transformação ocorre através de difusão no estado sólido de acordo com a reação:



A presença de aluminato de lítio no pó a ser sinterizado favorece o aparecimento de fase líquida em temperaturas menores que  $1500^\circ\text{C}$  devido a existência de um eutético no sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na AlO}_2 - \text{Li AlO}_2$  e esta situação permite sinterização em temperaturas tão baixa quanto  $1520^\circ\text{C}$  para uma taxa de aquecimento de  $800^\circ\text{C}/\text{min}$ . Para atingir densidade equivalente com uma taxa de aquecimento de  $30^\circ\text{C}/\text{min}$ , é necessário  $1590^\circ\text{C}$ , o que mos

tra a influência da taxa de aquecimento (23).

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

#### 2.4 - Condutividade iônica em alumina- $\beta/\beta''$ .

A condutividade iônica em sólidos foi anunciada primeiramente por Faraday (26) em 1839. Em 1889 Nernst descobriu alta condutividade em óxidos em alta temperatura (27). Em 1914, Tubandt e Lorenz (28) detectaram a extraordinária condutividade de íons de prata em  $\alpha$ -AgI acima de 147°C.

Condutores com alta condutividade iônica são conhecidos na literatura como condutores superiônicos. Para um condutor iônico pertencer ao grupo dos superiônicos é necessário que sua condutividade iônica seja maior que  $5 \cdot 10^{-2} (\Omega\text{cm})^{-1}$  e sua condutividade eletrônica seja pelo menos, duas ordens de grandeza mais baixa. Na figura 2.5 temos curvas de condutividade para alguns superiônicos.

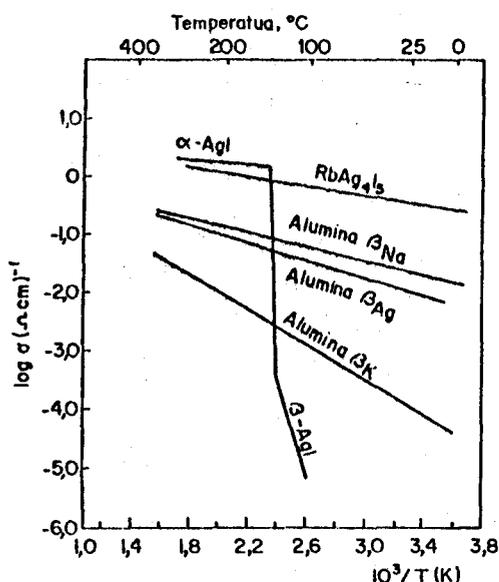


Figura 2.5 - Condutividade iônica do AgI, RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> e alumina- $\beta$  com diferentes íons condutores.

Em 1967 Yao de Kummer (29) descobriram a excelente condutividade iônica da alumina- $\beta_{Na}$  com coeficiente de difusão de aproximadamente  $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  para 600 K. Alumina- $\beta$  e  $\beta''$  são condutores iônicos anisotrópicos com o movimento do íon restrito ao plano de condução formado pelos íons de sódio e oxigênio (figura 1.1).

Os íons de sódio podem ser facilmente trocados por outros íons tais como  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Ag}^+$  ou  $\text{Tl}^+$  (30). A condutividade da alumina- $\beta$  e  $\beta''$  depende do íon condutor como mostra a figura 2.5 Huggins (31) mediu a entalpia de ativação para diferentes íons na alumina- $\beta$  e encontrou um mínimo pronunciado para o íon de sódio como mostra a figura 2.6.

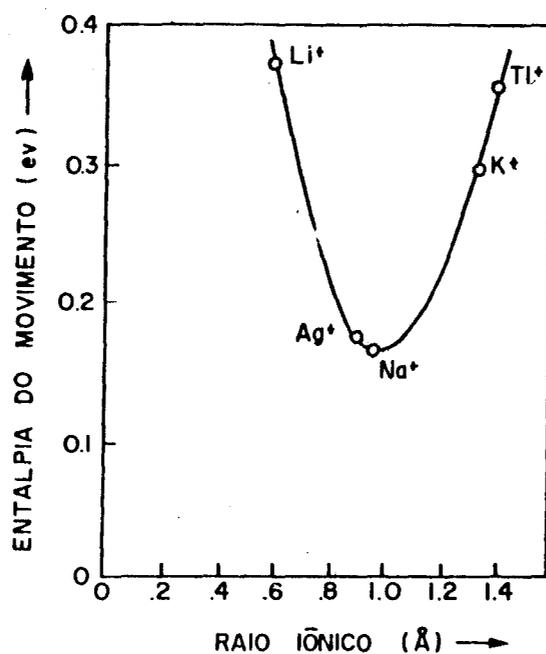


Figura 2.6 - Entalpia de movimento para íons com diferentes raios iônicos na alumina- $\beta$ .

Repetição da medida de entalpia sob pressão isostática mostrou um deslocamento da curva acima sendo que a entalpia de movimento do  $\text{Li}^+$  diminuiu enquanto que a do  $\text{Tl}^+$  aumentou (32). Esse resultado permitiu concluir que o íon móvel se ajusta nas dimensões geométricas do caminho de condução. Íons com raio iô

nico grande possuem seu movimento retardado. Íons com raio muito pequeno caem em buracos de potencial no plano de condução, tendo também seu movimento retardado. Íons com adequado raio iônico caminham através do plano de condução sofrendo pequenas variações de potencial que é o caso específico do sódio.

#### 2.4.1 - Mecanismos de condução na alumina- $\beta$ e $\beta''$ .

Estudos de propriedades de transporte dos íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ag}^+$  em alumina- $\beta$  levaram Whittingham e Huggins (33,34) a calcular a razão de Haven ( $H_R$ ) encontrando aproximadamente 0,60 para ambos os íons. A razão de Haven é definida como a razão entre o coeficiente de difusão do íon traçador ( $D_t$ ) e o coeficiente de difusão obtidos a partir de medidas de condutividade iônica ( $D_\sigma$ ).

O valor de  $H_R$  igual a 0,60 sugere um mecanismo intersticial para difusão de íons monovalentes em alumina- $\beta$ . Ao invés desse mecanismo, Whittingham e Huggins (34) sugeriram um mecanismo misto. Esse mecanismo foi deduzido por Kock e Wagner (35) em 1937 e consiste no movimento de um íon intersticial para um lugar regular da rede deslocando o íon dessa posição para uma posição intersticial. Este mecanismo misto entretanto envolve apenas as posições BR (posição normal) e aBR (posição intersticial) e deixa de explicar a existência de aproximadamente 1/3 dos íons de sódio situados na posição m0.

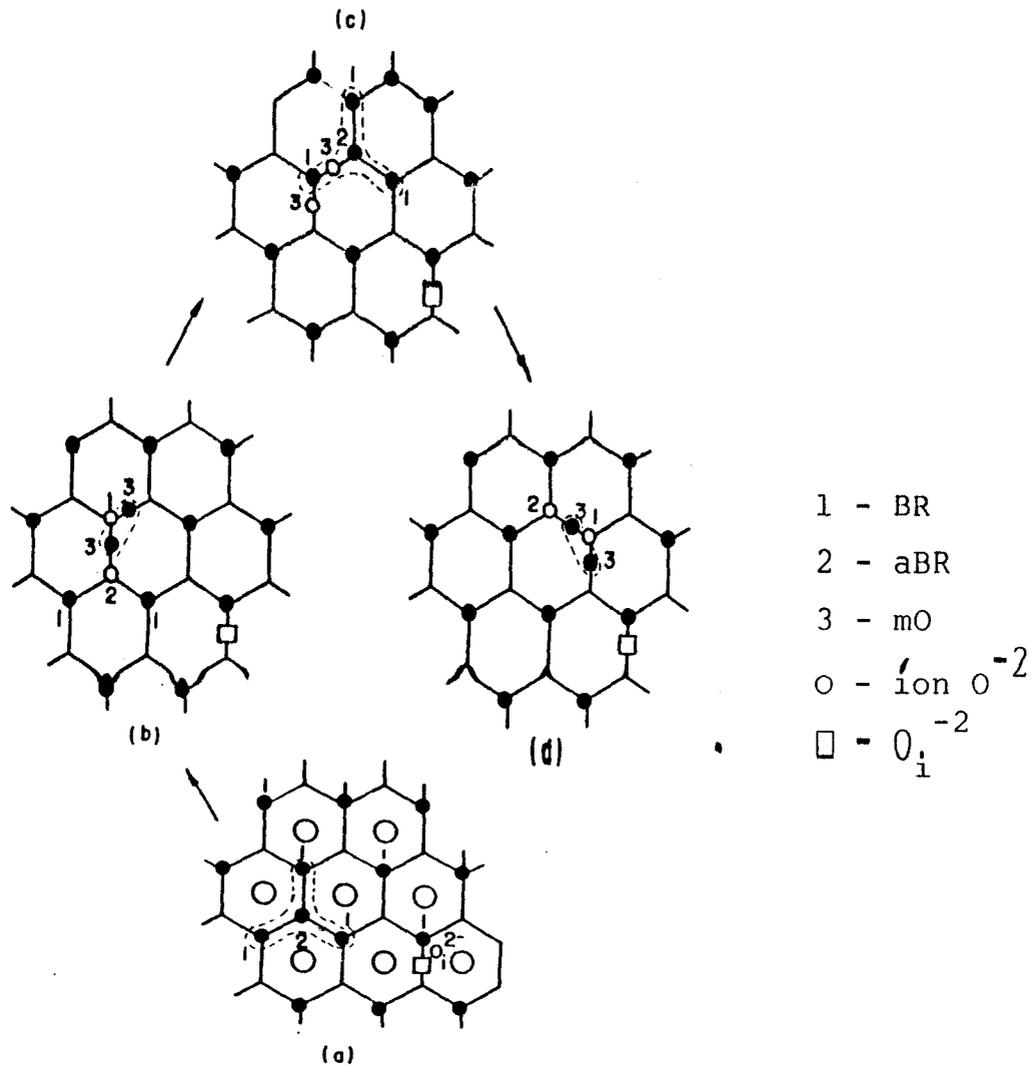
Wang et al (36) sugeriram um mecanismo semelhante que envolvia a combinação de posições m0 com posições BR. Usando este modelo eles construíram curvas de energia potencial para o caminho do íon móvel da posição BR para m0. Calcularam também a energia de ativação considerando 6 íons  $\text{M}^+$  e ajustando suas posições para minimizar a energia potencial total. Os valores calculados concordaram muito bem com os valores medidos experimental

mente. Porém este mecanismo deixou de considerar a posição aBr, que possui uma pequena ocupação pelos íons de sódio (5).

Wolf (37) criticou os dois mecanismos mencionados acima por várias razões:

- falta de acordo com os níveis de ocupação previamente observados para as posições aBR, BR e mO.
- omissão dos efeitos associados com a presença de íons de oxigênio intersticial que tem sido sugerido por Roth et al (5) e Mcwhan et al (38).
- O valor de  $H_R = 0,6$  calculado por Whittingham e Huggins (34) não concordam com os valores experimentais de Kim et al (39) que são de 0,45 para 870 K e 0,35 para 370 K.
- os mecanismos não explicam os dois valores obtidos para energia de ativação através de técnicas de migração com variação de frequência. Essa técnica mostra mais de um tipo de movimento, enquanto que técnicas de transporte fornecem apenas um valor para energia de ativação.

A teoria proposta por Wolf (37) tenta satisfazer todos os fatores abordados acima. No seu mecanismo os íons se movem em pares como nos dois mecanismos anteriores, porém são envolvidas as três posições disponíveis: BR, aBR e mO. Na figura 2.7 temos um esquema para o mecanismo de Wolf. Em "a" temos íons de sódio ocupando posições BR com um íon extra ocupando uma posição aBR. O íon aBR e um íon BR pulam juntamente para posições mO cuja configuração é mostrada em "b". O passo seguinte é retomar a configuração BR-aBR como mostrado em "c". Em "d" temos a configuração de reinício do ciclo. Então o movimento do íon de  $Na^+$  ocorre usando as três posições disponíveis. Cálculos para a distribuição resultante dos cations nas posições para este mecanismo estão em acordo com resultados experimentais (5). Íons de oxigênios intersticiais, descobertos por Roth (5) são necessários



**Figura 2.7** - Mecanismo de condução em alumina- $\beta$  segundo Wolf (Ref. 37).

para completar as ligações dos íons de sódio em excesso, formando uma "região associada" em torno do íon de oxigênio compensador de carga. A razão Haven foi determinada para vários tamanhos dessa "região associada" e os valores estão de acordo com medidas experimentais de Kim et al (39) com  $H_R$  aumentando com a temperatura como consequência da diminuição do tamanho médio da "região associada". Foi concluído que enquanto em temperaturas mais baixas todos os íons de  $Na^+$  em excesso estão em torno de oxigênios intersticiais, com o aumento da temperatura cada vez mais íons de sódio se tornam livres da "região associada" se movendo para outras regiões do plano de condução. Essa conclusão está de acordo com os resultados determinado por Le Cars et al (40).

Esse mecanismo é confirmado ainda por resultados de es

palhamento Raman obtidos por Chase et al (41). Eles obtiveram dois picos Raman bem definidos para alumina- $\beta_{Na}$  para as frequências de  $1,8 \times 10^{12} \text{ seg}^{-1}$  e  $3,0 \times 10^{12} \text{ seg}^{-1}$ . Wolf (37) calculou as frequências de pulo para seu mecanismo misto e obteve  $1,7 \times 10^{12} \text{ seg}^{-1}$  e  $2,8 \times 10^{12} \text{ seg}^{-1}$  para os pulos  $mO-mO \rightarrow aBR-BR$  e  $aBR-BR \rightarrow mO-mO$  respectivamente, o que está em perfeito acordo com os resultados de espalhamento Raman.

Então pelo mecanismo de Wolf (37) temos duas regiões diferentes onde podemos encontrar os íons de  $Na^+$ : presos em "regiões associadas" ou completamente móveis em outras regiões do 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. Ambos tipos de movimento são detectáveis através de espectroscopia enquanto que técnicas de transporte detecta apenas o movimento médio dos íons

Ormrod e Kirk (42) fizeram um estudo das propriedades de condução em alumina- $\beta$  policristalina e determinaram que a condutividade obedece a lei de Arrhenius no intervalo de temperatura de 25 a  $800^\circ C$  o que sugere que a condução é ativada por um processo simples com energia de ativação média de 0,236 eV. As medidas efetuadas por eles não permitiram indicar claramente se o mecanismo de condução é atribuído à vacâncias ou mecanismo misto. Porém a estrutura cristalográfica única da alumina- $\beta$  sugere que o transporte de íons nesse material acontece através de mecanismo de vacância. Na figura 2.8 temos a estrutura bi-dimensional do plano de condução da alumina- $\beta$ .

Briant e Farrinton (43) efetuaram medidas de condutividade em mono-cristais de aluminas- $\beta$  no intervalo de  $-100$  a  $500^\circ C$  e determinaram que:

- para temperaturas inferiores a  $25^\circ C$ , os valores da condutividade e energia de ativação variam com o método de crescimento do

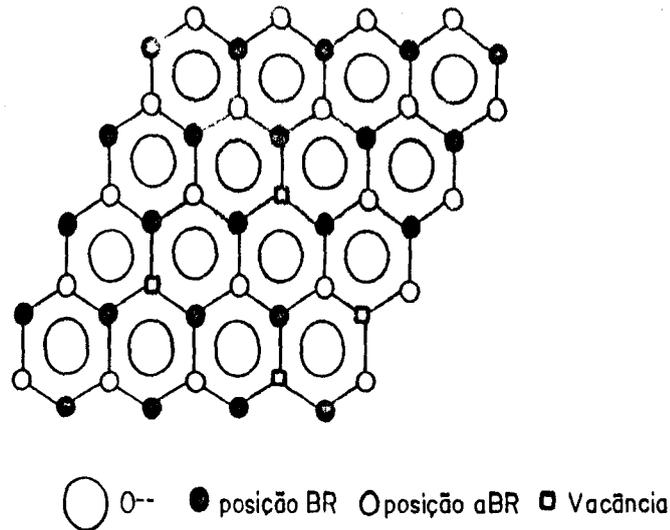


Figura 2.8 - Estrutura bi-dimensional do plano de condução da alumina- $\beta$ ".

mono-cristal. Essas diferenças foram atribuídas à mecanismos extrínsecos que dependem da composição, defeitos ou impurezas introduzidas durante o crescimento do mono cristal.

- para temperaturas maiores que  $25^\circ$ , a condutividade não depende do método de crescimento do mono-cristal, porém não é caracterizada por uma única energia de ativação e fator pré-exponencial. Uma possível explicação para esse comportamento é a existência de uma transição ordem-desordem que ocorre em 400k aproximadamente.

A repulsão eletrostática dos íons móveis pode estabelecer uma configuração ordenada para baixas temperaturas, maximizando a distância entre os íons. Em temperaturas maiores que 400k o termo entrópico de desordem da rede se torna mais efetiva que a energia eletrostática colocando o sistema num estado desordenado. Essa situação foi confirmada por Colin et al (44) através do uso de espalhamento difuso de raios-X.

Recentemente, Alden et al (45) mostraram que monocristais de alumina- $\beta$ " estabilizada com  $Mg^+$  quando resfriados

bruscamente de 1350°C congelam os íons de  $Al^{+3}$  e  $Mg^{+2}$  no bloco espinélio nas posições ocupadas em alta temperatura fazendo com que ocorra um aumento do eixo C. Esta alteração do eixo C modifica o potencial efetivo a que os íons de sódio são submetidos abaixando a energia de ativação para o movimento do íon no plano de condução.

#### 2.4.2 - Condutividade em alumina- $\beta/\beta''$ policristalina.

Hooper (46) determinou experimentalmente que para 300°C a condutividade de amostras monocristalinas de alumina- $\beta$  e  $\beta''$  possuíam valores distintos sendo  $\sigma_{\beta} = 2,13 \times 10^{-1} (\Omega \text{ cm})^{-1}$  e  $\sigma_{\beta''} = 1,0 (\Omega \text{ cm})^{-1}$  com energia de ativação  $E_{a\beta} = 0,15 \text{ eV}$  e  $E_{a\beta''} = 0,10 \text{ eV}$ . Essas diferenças são atribuídas à estrutura mais favorável do plano de condução da alumina- $\beta''$  para o movimento do íon de sódio.

Existem fatores que influenciam a condutividade de alumina- $\beta$  e  $\beta''$  policristalina. Entre eles podemos destacar: proporção relativa das fases  $\beta$  e  $\beta''$ , microestrutura e densidade aparente sendo que os valores típicos da condutividade para amostras cristalinas se tornam  $\sigma_{\beta} = 8,3 \times 10^{-2} (\Omega \text{ cm})^{-1}$  e  $\sigma_{\beta''} = 2,0 \times 10^{-1} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ .

Youngblood et al (23,25) determinaram que a conversão de fase  $\beta \rightarrow \beta''$  durante a sinterização diminui a resistividade e a energia de ativação do material policristalino.

A microestrutura desenvolvida em alumina- $\beta/\beta''$  é muito dependente da temperatura e tempo de sinterização (25,47,48). Temperatura muito alta ou tempo muito longo de sinterização cria uma microestrutura duplex com grãos grandes na forma de lâminas com aproximadamente (200x20)  $\mu\text{m}$  em uma matriz de grãos finos (5  $\mu\text{m}$ ).

Com adequada sinterização e tratamento térmico após sin

terização, Youngblood et al (23) obtiveram uma microestrutura com grãos finos ( $\approx 2 \mu\text{m}$ ) e outra com grãos grosseiros ( $\approx 100 \mu\text{m}$ ). Essas amostras apresentaram resistividade de 4,45 e 2,84 ( $\Omega\text{cm}$ ), respectivamente, isto é, aumentando o grão 50 vezes, a resistividade diminui 1,6 vezes.

As microestruturas de grãos finos fornecem maior energia de ativação para o movimento do íon de sódio devido a condutividade no contorno de grão que é bastante significativa quando o grão é muito pequeno (48). Microestruturas com grãos maiores fornecem maior condutividade iônica porém provoca um decréscimo na resistência mecânica (23,49).

Devido a natureza bi-dimensional dos planos de condução da alumina- $\beta$  e  $\beta''$  (29,50), o efeito da tortuosidade é significativo na condutividade. Foi calculado um decréscimo na condutividade por um fator de 2/3 para uma amostra com orientação completamente aleatória (51). Porém esse valor é um pouco diferente para cerâmicas onde o processo de fabricação influencia consideravelmente a orientação dos grãos (52,53).

A densidade relativa da amostra policristalina é um parâmetro que influencia severamente na condutividade (51,54), visto que poros podem ser considerados como uma fase não condutiva.

#### 2.4.3 - Efeito de Impurezas na Condutividade Iônica.

A presença de impurezas presentes na alumina- $\beta$  e  $\beta''$  afetam a condutividade dos íons de sódio e a origem das impurezas está principalmente na matéria prima. Outra fonte de impurezas, principalmente Ca e Si ocorre durante a moagem da matéria prima com meio de moagem de baixa pureza (55).

Aluminas provenientes do processo Bayer (56) possuem impurezas características do processo. Durante um determinado está

gio do processo Bayer, sódio e outras impurezas alcalinas e alcalinas terrosas são incorporados nos cristais de gbsita durante os longos tempos de precipitação antes do processo de calcinação. Lavagem não elimina essas impurezas e elas permanecem no produto final (57). Aluminas provenientes de outros processos são superiores em alguns aspectos mas contem outras impurezas, tais como Fe e Ti.

Uma alumina- $\alpha$  que gera alumina- $\beta$  e  $\beta''$  com excelentes propriedades é a Baikowski CR 30\* cuja análise química é mostrada na tabela II-II. Essa alumina não é obtida pelo processo Bayer. Ela é obtida a partir do alumínio metálico.

Tabela II-II- Análise Química da alumina Baikowski CR-30.

$Al_2O_3$	$Na_2O$	$SiO_2$	$CaO$	$TiO_2$	$Cr_2O_3$	$Fe_2O_3$
99,99%	0,003	0,002	0,001	0,008	0,001	0,003

% em peso

A presença de impurezas localizadas dentro do bloco espinélio ou dentro do plano de condução podem aumentar significativamente a resistividade da alumina- $\beta$  e  $\beta''$ . Boilot et al (58) mostraram que a presença de íons  $M^{+2}$  com raio  $> 0,97 \text{ \AA}$  não podem substituir íons de  $Al^{+3}$  e favorecem a formação de alumina- $\beta$  preferencialmente à alumina- $\beta''$ . Os íons  $Ca^{+2}$  ( $r= 0,99 \text{ \AA}$ ),  $Sr^{+2}$  ( $r=1,12\text{\AA}$ )  $Pb^{+2}$  ( $r= 1,20 \text{ \AA}$ ) e  $Ba^{+2}$  ( $r= 1,34 \text{ \AA}$ ) estão incluídos nesse grupo. Cations monovalentes e divalentes com raio iônico  $< 0,97 \text{ \AA}$  tende a favorecer a formação de  $\beta''$ . Íons desse grupo podem ser incorporados na estrutura da alumina- $\beta$  e  $\beta''$  por substituição dos íons

\* Baikowski International, Charlotte, NC.

de  $\text{Na}^+$  no plano de condução se íons adicionais  $\text{O}^{-2}$  também são incorporados (59,60).

Vários pesquisadores tem mostrado que a presença de certos cations divalentes tendem a aumentar a resistividade da alumina- $\beta$  e  $\beta''$ . Alumina- $\beta$  contendo 1% CaO possui sua resistividade aumentada de dez vezes (61,62). Esse aumento é atribuído a presença de uma segunda fase não condutiva no contorno de grão (63)

Buechele e De Jonghe (64) estabeleceram que concentrações de cálcio maior que 400 ppm promove crescimento anormal de grão e permite a formação de aluminato de cálcio intergranular impedindo a passagem do íon móvel.

Hsieh e De Jonghe (65) mostraram que alumina- $\beta$  dopada com sílica em torno de 3 a 7% em peso apresentaram aumento na resistividade devido a formação de uma fase vítrea no contorno de grão.

Yassui e Doremus (66) determinaram que pequena concentração de cálcio (0,5% em peso) aumenta a impedância da alumina- $\beta''$  e a concentração de cálcio no contorno de grão. Yassui e Hattori (67) estudaram os efeitos do  $\text{Ca}^{+2}$  na condutividade de alumina- $\beta''$  policristalina e determinaram que a resistividade do contorno de grão aumenta levemente com o aumento da concentração de cálcio enquanto que a resistência do grão não foi alterada. Nesse experimento o cálcio foi introduzido na alumina- $\beta''$  através da toca de íons.

Ni et al (68) estudaram alumina- $\beta''$  mono e policristalina e determinaram que a presença do cálcio altera a conversão de fase  $\beta \rightarrow \beta''$  alterando também a condutividade iônica com segregação de cálcio no contorno de grão preferencialmente. Para os monos cristais encontraram fortes evidências para a presença do cálcio dentro da estrutura cristalina visto que a condutividade iônica diminui duas ordens de grandeza para uma amostra com 1% em

peso de cálcio em relação a amostra não dopada.

Akridge et al (69) determinaram que o ferro pode estar na alumina- $\beta$  no estado de oxidação 2 ou 3 depois de sinterização ao ar. Kennedy et al (70) estudaram a condutividade de alumina- $\beta$  dopada com ferro através de medida de impedância complexa e observaram aumento tanto na condutividade do grão como do contorno do grão em concentração tão alta quanto 4% em peso de ferro. Esse aumento foi atribuído a dois mecanismos de compensação de cargas quando  $\text{Fe}^{+2}$  substitui  $\text{Al}^{+3}$  no bloco espinélio:

- incorporação de sódio adicional no plano de condução.
- decréscimo de íons de oxigênio intersticial no plano de condução.

Kennedy e Stuber (71) efetuaram dopagem no intervalo de 10 a 30% de Fe em alumina- $\beta$  e observaram um máximo na condutividade do grão com 10% Fe. Acima desse valor começa a aparecer a alumina- $\beta''$  como consequência da estabilização da estrutura pelo  $\text{Fe}^{+2}$ .

#### 2.4.4 - Influência da $\text{H}_2\text{O}$ na condutividade da alumina- $\beta/\beta''$ .

A família alumina- $\beta$  é bastante higroscópica sendo que a alumina- $\beta''$  é mais resistente a atmosferas úmidas (72).

Foi determinado que a resistência ao ataque da alumina- $\beta$  à ambientes úmidos aumenta com a concentração do íon estabilizante (73). Porém Harbach (74) mostrou usando difração de raios-X de alta resolução que a resistência ao ataque de atmosfera úmida está associado a porcentagem de fase- $\beta$  presente e não a porcentagem de dopantes. Harbach mostrou também que ocorre a formação de uma camada de carbonato hidratado ( $\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) quando alumina- $\beta''$  foi exposta à umidade e ao  $\text{CO}_2$ . Os íons de sódio são removidos dos planos de condução formando o carbonato e

entra íons  $H_3O^+$  em sua posição (75).

Heavens (76) observou um aumento no eixo  $c$  da alumina- $\beta_{Na}$  exposta ao ar e atribuiu esta expansão à troca de íons  $Na^+$  por  $H_3O^+$  de acordo com a reação  $Na^+ + 2H_2O = H_3O^+ + NaOH$ .

Will (77) estudou a influência da água na condutividade iônica da alumina- $\beta$  policristalina e encontrou que contato da alumina- $\beta$  com atmosfera úmida aumenta a resistividade do grão.

Bates et al (77) mostraram através de medidas de absorção no infravermelho que quando alumina- $\beta_{Na}$  é exposta a atmosfera úmida moléculas de água difunde rapidamente através do plano de condução ocupando as posições  $mO$  e as vacâncias de íons de sódio. A  $25^\circ C$  a concentração de moléculas de água no plano de condução é próxima à razão do número de posições  $mO$  e vacâncias de sódio por célula unitária.

Essa fácil difusão de moléculas de água em alumina- $\beta$  exige que o material não tenha contato com atmosfera úmida durante o processamento cerâmico bem como em sua forma final devendo estar permanentemente estocados em atmosferas secas.

Recentemente, Garbarczyk et al (78) propuseram um modelo simples para a interação das moléculas de água com os íons  $M^+$  ( $M^+ = Li^+, Na^+, Ag^+, K^+, Rb^+, Tl^+$ ) em alumina- $\beta$  e os resultados estão em perfeito acordo com resultados experimentais. Nesse modelo é suposto que o dipolo de  $H_2O$  interage com o íon móvel mais próximo desprezando qualquer outra interação como por exemplo as ligações entre prótons de  $H_2O$  com íons  $O^{-2}$  do bloco espinélio.

## 2.5 - Redução Carbotérmica.

O processo mais usado para a produção de óxido de alumínio é o processo Bayer que tem como matéria prima o bauxito (56, 79). O processo consiste em formar  $NaAlO_2$  através de digestão em

autoclave do bauxito misturado com hidróxido de sódio e hidróxido de cálcio. A sílica presente no bauxito reage com o hidróxido de sódio formando zeólita de sódio que precipita. O aluminato de sódio ( $\text{Na AlO}_2$ ) é filtrado e a partir da solução saturada é efetuada a precipitação da gbsita ( $\text{Al(OH)}_3$ ) através de nucleação. Após a primeira nucleação a gbsita geralmente contém elevado teor de impurezas. Esses teores podem ser diminuídos através de sucessivas dissoluções e re-precipitações da gbsita.

Então, a gbsita obtida através do processo Bayer possui impurezas características da matéria prima, o bauxito (Si, Fe, Ti) e impurezas características do processo Bayer (Na e Ca). Na tabela II-III temos teores característicos de algumas impurezas no óxido de alumínio obtido através do processo Bayer.

**Tabela II-III-Teores característicos de impurezas presentes no  $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtido através do processo Bayer.**

	Na	Ca	Si	Fe
% em peso	0,38 - 0,6	0,13 - 0,15	0,12- 0,15	0,06 - 0,08

A redução carbotérmica é uma técnica que tem se mostrado eficiente para a purificação de óxidos de alumínio derivados do processo Bayer (80). Esta técnica consiste do aquecimento da mistura do óxido ou hidróxido de alumínio com carbono sob um fluxo de gás inerte. O mecanismo da redução carbotérmica está baseado no diagrama de Ellingham que fornece a variação de energia livre de formação dos óxidos como uma função da temperatura. Na figura 2.9 temos o diagrama de Ellingham para alguns óxidos (81). Esse diagrama nos mostra as temperaturas mínimas de redução carbotérmica para cada óxido que corresponde a temperatura na qual a curva de formação do óxido fica acima da curva de formação do

CO (monóxido de carbono), que passa a ser o óxido mais estável.

O carbono é um agente redutor eficiente visto que quando aumentamos a temperatura favorecemos a formação de CO diminuindo então a pressão parcial de oxigênio na atmosfera.

Nono et al (82) encontraram que as temperaturas mínimas de redução carbotérmica do  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  e  $\text{K}_2\text{O}$  estão abaixo da prevista termodinamicamente sendo que a temperatura mínima de redução do  $\text{Na}_2\text{O}$  está em razoável acordo com a previsão termodinâmica. Os resultados relativos a análise química do cálcio para as várias temperaturas de redução devem ser analisados com cuidado visto que a brusca queda no valor da concentração de cálcio encontrado por Nono quando a temperatura variou de 1000 para 1100° C pode estar associado com problemas de dissolução da amostra e não devido a real eliminação do cálcio.

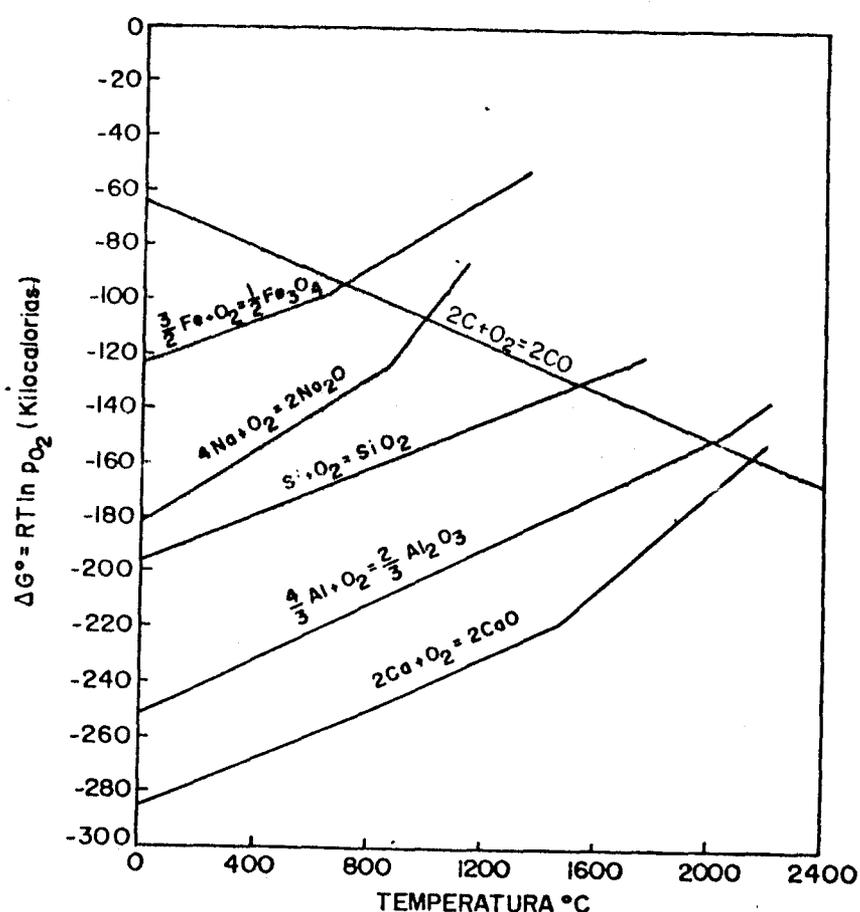


Figura 2.9 - Diagrama de Ellingham para alguns óxidos.  
(Ref. 81).

## 2.6 - Aplicações

Alumina- $\beta''_{Na}$  satisfaz as aplicações que necessitam de cerâmica com alta condutividade de íons de sódio e condutividade eletrônica próxima de zero. Existem pelo menos três aplicações para membranas de alumina- $\beta''$ .

### A - Bateria Sódio/Enxofre

A possibilidade de uso da bateria Na/S em veículos elétricos gerou um grande número de pesquisas na área (23,54,83).

Na figura 2.10 temos um desenho esquemático da célula Na/S. Íons de sódio atravessam a parede do tubo de alumina- $\beta''$  e os elétrons são coletados por circuito externo formando polissulfetos de sódio na câmara onde contém o enxofre. A célula deve operar entre 300 e 350°C, temperatura na qual a alumina- $\beta''$  possui condutividade iônica adequada. Na temperatura de operação o sódio e o enxofre estão no estado líquido.

Na célula Na/S a matéria prima ocupa 44% do custo total\* sendo portanto necessário o uso de matéria prima alumina- $\alpha$  de baixo custo. Porém aluminas de baixo custo possuem teores elevados de Ca e Si que como abordado na seção 2.4.3, prejudicam a condutividade iônica de alumina- $\beta''$  além de diminuir o tempo de vida do eletrólito quando testados em célula Na/Na (66,84).

Eletrólitos de alumina- $\beta''_{Na}$  processados com óxidos de alumínio obtido através do processo Bayer (seção 2.5), aluminas do tipo A-15, A-15 SG e A-16 SG, apresentam dificuldades de passarem nos testes de qualificação em célula Na/Na e esta dificuldade

---

\* Fonte: Ceramatec Inc.-Salt Lake City - USA.

está associada ao alto teor de cálcio e silício (84). Os eletrólitos que obtiveram sucesso durante os testes em célula Na/Na foram procesados com alumina- $\beta$ " cujo custo por quilo varia de 8 a 50 dólares, sendo que para a célula Na/S ser comercialmente viável a  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  deve custar no máximo 4 dólares o quilo.

Alumina- $\beta$ " processada através de aluminas obtidas pela redução carbotérmica do hidróxido de alumínio Bayer tem apresentado consideráveis melhoras nas propriedades elétricas quando comparadas com as obtidas através de aluminas provenientes do processo Bayer sem a redução carbotérmica (85).

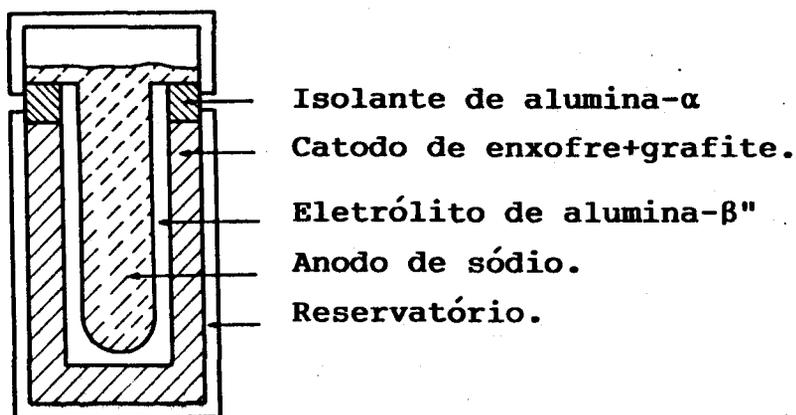


Figura 2.10 - Esquema da célula Na/S.

#### B - Purificação de Sódio. (86)

Desde que a alumina- $\beta$ " conduz apenas íons de sódio, ela forma uma membrana seletiva que pode ser usada para purificação de sódio metálico. Na figura 2.11 temos um esquema desse sistema. Todas as impurezas são retidas do lado esquerdo da membrana enquanto que o sódio migra através da alumina- $\beta$ ".

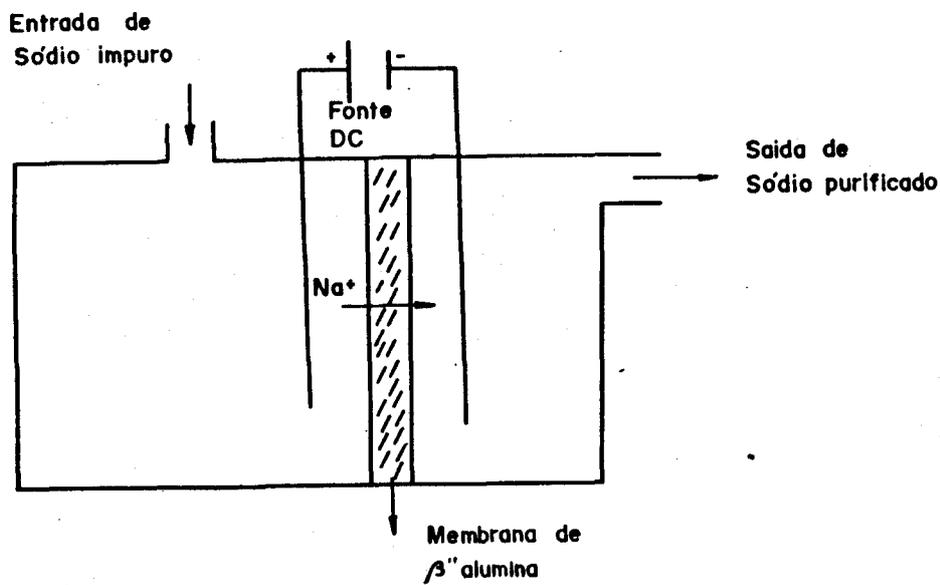
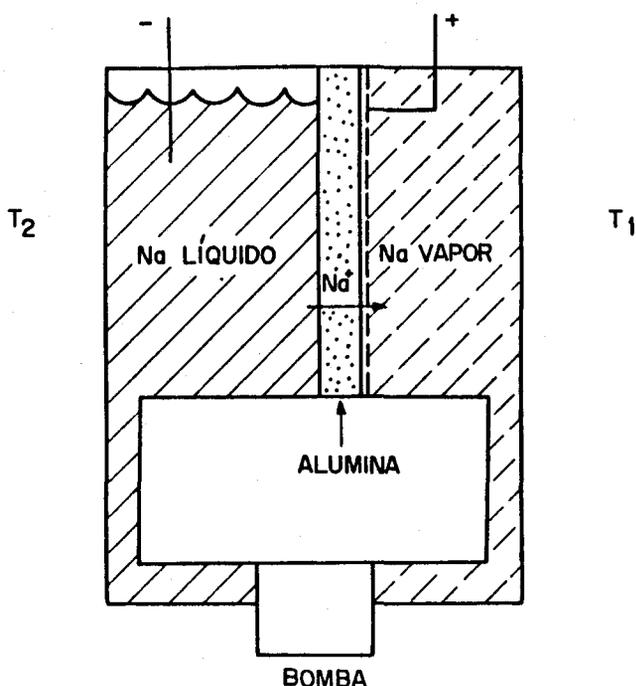


Figura 2.11 - Esquema do purificador de sódio com membrana de alumina- $\beta''$ Na.

### C - Conversor Termo-Elétrico (87).

Na figura 2.12 temos um esquema de um conversor termo-elétrico. O sódio líquido preenche uma câmara que é separada de outra câmara vazia por uma parede de alumina- $\beta''$ Na. A diferença de pressão favorece a passagem do sódio através da cerâmica enquanto que os elétrons migram por um circuito externo. O sódio que evapora da cerâmica recondensa na parede fria da câmara ( $T_1 < T_2$ ) e uma bomba recircula o sódio líquido. Esse dispositivo fornece rendimento adequado em temperaturas maiores que  $800^\circ\text{C}$ .



**Figura 2.12** - Conversor termo-elétrico com membrana de alumina- $\beta''$  Na.

### 2.7 - Resumo da Revisão Bibliográfica.

Alumina- $\beta$  e  $\beta''$  são diferentes aluminatos de sódio que devido às suas estruturas cristalinas favoráveis apresentam excelente condutividade iônica para os íons de  $\text{Na}^+$  com a fase  $\beta''$  até cinco vezes mais condutiva que a fase- $\beta$ .

Alumina- $\beta$  com vários íons condutores ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ ) foram estudadas e a que apresentou maior condutividade iônica foi a alumina- $\beta_{\text{Na}}$  devido ao tamanho ideal do íon de sódio que caminha através do plano de condução sem sofrer grandes alterações de potencial.

Na alumina- $\beta$  existem três posições cristalograficamente possíveis para o íon de sódio denominados BR, aBR e mO. As posições BR e aBR são posições normais de rede e mO é posição intersticial. O mecanismo de condução da alumina- $\beta$  se constitui em pulos concomitantes dos íons de  $\text{Na}^+$  das posições BR e aBR para duas posições mO e em seguida ocupam posições BR e aBR novamente,

sendo portanto um mecanismo misto. Na alumina- $\beta''$  somente as posições BR e aBR são ocupadas por íons de  $\text{Na}^+$  e são cristalográficamente equivalentes. O mecanismo de condução é através de vacâncias.

Alumina- $\beta''$  policristalina é obtida através da sinterização da mistura de aluminato de sódio ( $\text{NaAlO}_3$ ), alumina- $\beta$  e  $\beta''$  sendo que a sinterização ocorre através de fase líquida transitória formada pelo eutético entre o aluminato de sódio e a alumina  $\beta$ .

Experiências com mono e policristais de alumina- $\beta$  e  $\beta''$  mostraram que a condutividade dos mono cristais é mais que uma ordem de grandeza maior do que dos policristais devido a tortuosidade e contorno de grão. Nos policristais a condutividade iônica é dependente da relação entre as fases  $\beta$  e  $\beta''$  e da microestrutura que por sua vez são determinadas pela pureza da matéria prima (alumina- $\alpha$ ), da temperatura e tempo de sinterização bem como da taxa de aquecimento para a temperatura de sinterização.

Vários autores mostraram que a presença de cálcio e silício alteram tanto a transformação de fase  $\beta \rightarrow \beta''$  como a condutividade iônica. As alterações na condutividade iônica foram atribuídas à presença de cálcio e silício no contorno de grão. No caso do cálcio, foi estabelecido também que ele pode estar dentro do grão. Alguns autores determinaram que o ferro auxilia a condutividade iônica da alumina- $\beta$ .

Estudos foram feitos para determinar a estabilidade da alumina- $\beta$  e  $\beta''$  em atmosferas com alto teor de umidade e encontraram que os íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  difundem rapidamente no plano de condução tanto da  $\beta$  como na  $\beta''$  diminuindo a condutividade iônica.

Aluminas- $\alpha$  do processo Bayer fornecem alumina- $\beta$  e  $\beta''$  que não apresentam bom desempenho quando testadas em célula Na/Na devido ao alto teor de cálcio e silício que são característicos

do processo Bayer. Porém, alumina- $\alpha$  obtida a partir da redução carbotérmica do hidróxido de alumínio ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) Bayer tem fornecido alumina- $\beta/\beta''$  com excelente conversão de fase  $\beta \rightarrow \beta''$ .

Devido a elevada condutividade iônica dos íons de sódio a alumina- $\beta''$  pode ser usada como eletrólito sólido na bateria sódio/enxofre, em conversor termo-elétrico e em purificadores de sódio metálico.

Consta na literatura resultados de alumina- $\beta$  e  $\beta''$  obtidas de alumina- $\alpha$  provenientes de vários processos porém o uso de alumina- $\alpha$  obtida através do processo de redução carbotérmica não foi abordado.

Também não constam da literatura estudos da influência do (cálcio + silício) e (cálcio + silício + ferro) quando presentes na alumina- $\beta''$ .

## CAPÍTULO III

### MATERIAIS E MÉTODOS

Com o objetivo de estudar a influência de impurezas (Ca Si e Fe) nas características tanto do pó de alumina- $\beta/\beta''$  como na amostra sinterizada de alumina- $\beta''$ , adotamos o seguinte procedimento: produzir pó de alumina- $\beta/\beta''$  partindo de:

- matéria prima de alta pureza, a alumina Baikowski CR-30\* que possui os seguintes teores para Na, Si, Ca e Fe.

	Na	Si	Ca	Fe
ppm	30	20	10	30

- alumina Baikowski CR-30 e efetuar dopagem com Ca, Si e Fe independentemente e de maneira combinada
- alumina obtida através da redução carbotérmica do hidróxido de alumínio C-30\*\* que possui os seguintes teores de Na, Si, Ca e Fe

	Na	Si	Ca	Fe
ppm	5000	1300	1500	500

- alumina obtida através da calcinação ao ar do hidróxido de alumínio C-30 previamente moído.
- alumina obtida a partir da calcinação do hidróxido de alumínio C-30 misturado com negro de fumo

\* Baikowski International, Charlotte, NC, USA.

\*\* Alcoa Alumínio S.A. - Poços de Caldas-MG.

### 3.1 Preparação da alumina- $\alpha$

#### 3.1.1 Preparação da mistura do hidróxido de alumínio com negro de fumo <sup>+</sup>

O hidróxido de alumínio C-30 foi moído em moinho vibratório durante 30 horas na proporção 20:1 (meio de moagem: material) com 1% em peso de Darvan C (poliacrilato de amônia) usado como defloculante. O meio de moagem era constituído de cilindros de alumina com 12 mm de diâmetro e 13 mm de comprimento. A quantidade de água usada na moagem foi a suficiente para fornecer uma barbotina de densidade 1.30 g/cm<sup>3</sup>.

A moagem foi controlada através da distribuição granulométrica do material com um analizador de partículas, Sedigraph 5000 D fabricado pela Micromeritics Instrument Corporation. Basicamente, a análise é efetuada a partir da combinação da Lei de Stokes com absorção de raios-X.

Após moagem, a barbotina era retirada do moinho vibratório passando-a através de uma malha com abertura de 38  $\mu$ m para reter as possíveis partículas que ficaram sedimentadas no fundo do moinho não sofrendo moagem. À esta barbotina foi adicionado 2% em peso de negro de fumo e misturado com agitador mecânico durante duas horas formando uma pasta homogênea. Usando um jarro revestido de alumina com 5 quilos de bolas de alumina de 20mm de diâmetro, a pasta foi misturada em lotes de 2 quilos durante 16 horas com 0.5% em peso de defloculante (Darvan C) para obtermos uma mistura íntima das partículas de hidróxido de alumínio com as partículas de negro de fumo. Após as 16 horas de mistura foi

---

<sup>+</sup> Tipo Statex 125 SAF (Nº 220) Copebrás

Teor de cinzas = 0.2% em peso.

adicionado 2% em peso de polivinil álcool (PVA) como ligante e homogeneizada durante 2 horas. A pasta era seca a 80°C e transformada em grânulos de aproximadamente 30 mm<sup>3</sup>

Este procedimento foi efetuado com um lote de 20 quilogramas de hidróxido de alumínio que foi estocado para ser usado em todas as experiências de redução carbotérmicas feitas durante este trabalho.

### 3.1.2 Redução Carbotérmica do hidróxido de alumínio.

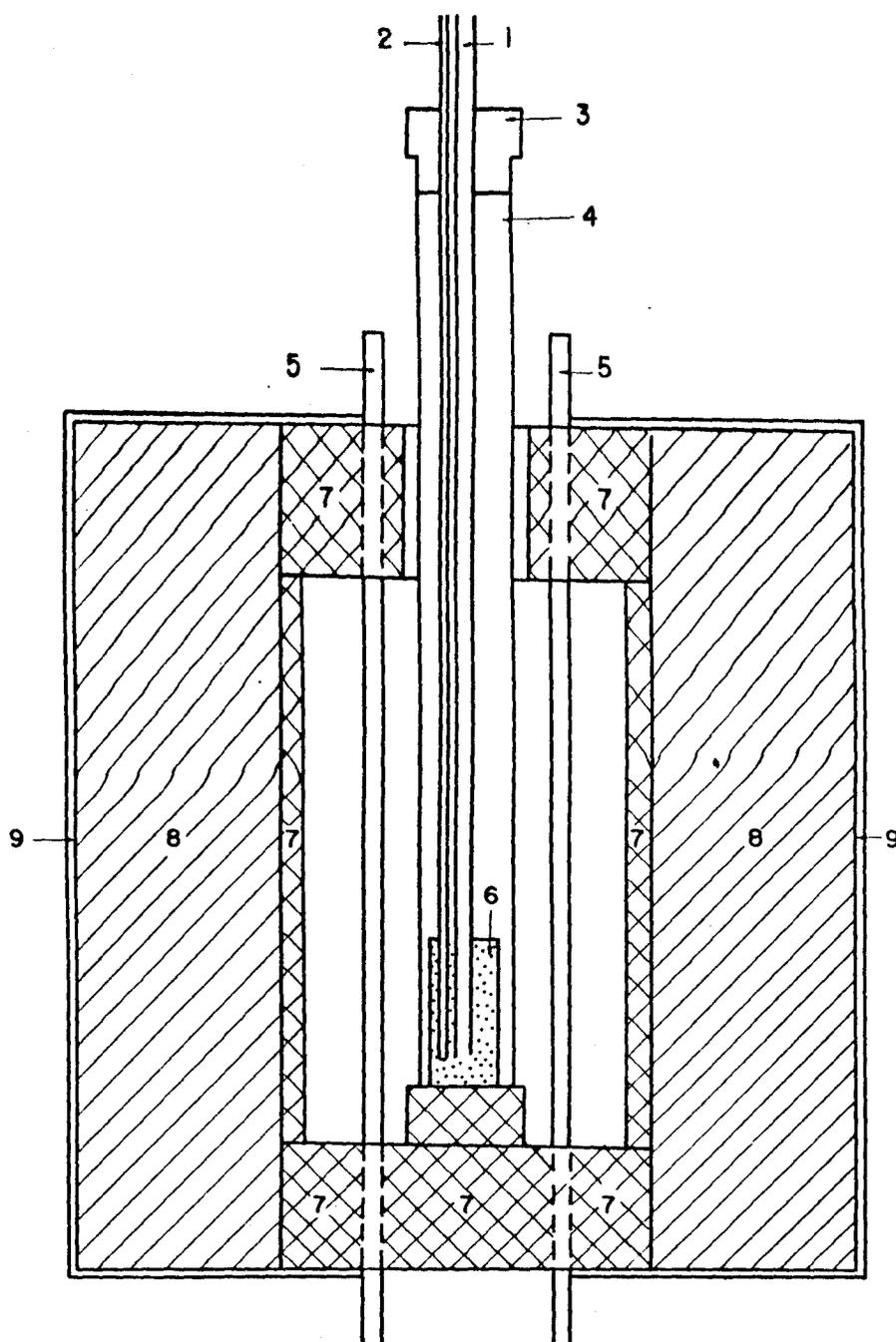
Na figura 3-1 temos o esquema do forno usado para a redução carbotérmica. A câmara onde ocorria a redução era formada por um tubo de alumina impermeável. O aquecimento do forno e o gás de arraste\* eram ligados simultaneamente, sendo o fluxo de gás constante de 3 litros/minuto e a taxa de aquecimento de 300°C/hora. Atendida a temperatura desejada, o patamar era mantido após o qual a câmara de redução era resfriada para 800°C quando então era desligado o gás de arraste. O fluxo de gás era mantido até 800°C para que o negro de fumo não oxidasse em alta temperatura favorecendo a formação de agregados entre as partículas de alumina.

Após atingir a temperatura ambiente o material granulado ainda continha negro de fumo. Era então desaglomerado em malha sintética com abertura de 150 µm e calcinado em cadinho de alumina a 800°C ao ar durante 8 horas para completa eliminação do negro de fumo.

Foram efetuadas reduções carbotérmicas nas seguintes temperaturas e tempos: 1100, 1200 e 1300°C durante 3 horas, 1300°C durante 6 horas e 1400°C durante 4 horas.

---

\* Argônio tipo S - Oxigênio do Brasil.



**Figura 3.1** - Esquema do forno usado para redução carbotérmica.

1. Tubo de alumina ( $\phi = 10$  mm) para entrada do gás de arraste.
2. Termopar Pt/Pt - 10% Rd.
3. Rolha de material isolante.
4. Tubo impermeável de alumina ( $\phi = 60$  mm;  $l = 600$  mm).
5. Resistências de carbeto de silício (6 elementos).
6. Cadinho de alumina com parede perfurada preenchido com amostra
7. Camisa refratária em alumina globular.
8. Manta isolante.
9. Carcaça metálica.

### 3.1.3 - Calcinação da mistura (hidróxido de alumínio + negro de fumo).

A mistura de hidróxido de alumínio com negro de fumo preparada da maneira descrita na secção 3.1.1., foi desaglomerada em malha sintética com abertura de 150  $\mu\text{m}$  e calcinada em cadinho de alumina com tampa a 1200 e 1300°C durante 3 horas.

### 3.1.4 - Calcinação do hidróxido de alumínio moído.

Após a moagem descrita na secção 3.1.1, a barbotina foi seca a 110°C e desaglomerada em malha sintética com abertura de 150  $\mu\text{m}$  e calcinada em cadinho de alumina a 1200, 1300 e 1400°C durante 3 horas.

## 3.2 - Caracterização das aluminas.

Após a obtenção das aluminas ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) de acordo com os três processos descritos em 3.1.2, 3.1.3 e 3.1.4. foi feita a caracterização através de medida da distribuição granulométrica, difração de raios-X, área específica, distribuição de poros, microestruturas e análise química.

### 3.2.1 - Distribuição Granulométrica.

Análise da distribuição granulométrica foi efetuada no aparelho Sedigraph 5000 D. A amostra, cerca de 3 gramas, é colocada em água com 0,1% em peso de Darvan 7 (poliacrilato de sódio) usado como defloculante e feito dispersão das partículas com ultrassom. A intensidade do ultrassom é suficiente para romper ligações fracas entre as partículas, mantendo as pontes sólidas geradas durante o processo de calcinação. Esta suspensão é analisada no intervalo de 100 a 0,1  $\mu\text{m}$ .

### 3.2.2 - Difração de raios-X.

A fim de acompanhar as transformações de fase da alumina durante a calcinação e determinar se ocorria a formação de outros compostos durante a redução carbotérmica, os óxidos de alumínio obtidos da maneira descrita em 3.1.2, 3.1.3 e 3.1.4 eram desaglomerados em malha com abertura de 75  $\mu\text{m}$  e analisados por difração de raios-X usando a radiação  $\text{CuK}\alpha$  com velocidade do goniômetro de 1 /min.

### 3.2.3 - Medida da área específica.

A área específica de um pó cerâmico é um parâmetro importante de ser analisado visto que fornece informações a respeito do estado de aglomeração do pó e/ou das fases presentes o que por sua vez exerce um papel determinante no comportamento do material durante o processamento cerâmico. O método usado para determinar a área específica neste trabalho foi Absorção de Gás (BET) (88). Esta técnica consiste em medir a variação que ocorre numa mistura dos gases de nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) e Hélio (He) quando em contato com a amostra sob pressão na temperatura do nitrogênio líquido. A área específica do material é relacionada com o número de moléculas de  $\text{N}_2$  adsorvida pela amostra. É considerada que toda a superfície disponível da amostra é ocupada por uma monocamada de moléculas de nitrogênio que ocupam uma área de  $16,2 \text{ \AA}^2$  cada.

### 3.2.4 - Distribuição dos poros.

Porosimetria de mercúrio é um método no qual o mercúrio é forçado a penetrar na amostra ocupando os espaços disponíveis. No caso de pós cerâmicos os espaços disponíveis são os poros inter e intraglomerados que possuem comunicação com a superfície. O diâmetro do poro é fornecido pela equação de Washburn (89).

$$D = \frac{-4 \delta \cos \theta}{P} \quad \text{onde}$$

D = diâmetro do poro ( $\mu\text{m}$ ).

$\delta$  = tensão superficial do mercúrio.

$\theta$  = ângulo de contato do mercúrio com a amostra.

A distribuição dos poros é feita variando a pressão e medindo o volume de mercúrio penetrado na amostra e traçando um gráfico monologarítimo tendo na ordenada o volume de mercúrio penetrado por unidade de massa e na abcissa a pressão correspondente.

Porosimetria de mercúrio tem sido usada para determinar a transformação da fase gama para alfa em alumina (90,91).

### 3.2.5 - Análise química do cálcio e silício.

O método usado para dissolução da amostra de alumina foi em HCl sob pressão (92). Era colocado 0,5 grama em cadinho de teflon e adicionado 5 ml de HCl diluído 1:1. O cadinho era tampado com tampa de teflon e colocado dentro de uma camisa de aço inoxidável com tampa rosqueada que garantia completa vedação do cadinho de teflon. Este sistema era colocado em estufa a 200°C onde permanecia durante 10 horas. A amostra era dissolvida completamente não necessitando de filtragem para leitura da concentração das impurezas.

O cálcio foi analisado em espectrometro de chamas<sup>+</sup> e o silício em espectrometro a plasma<sup>\*</sup> sendo que em ambos os casos

\* CENA - Piracicaba - SP.

+ IFQSC - Departamento de Química - USP.

foi usado o método de adição de padrão.

### 3.2.6 - Análise das microestruturas.

A microestrutura de um material cerâmico após a sinterização é dependente da matéria prima tanto do ponto de vista de pureza quanto do estado de aglomeração.

Com o objetivo de acompanhar o efeito do método de preparação do pó de alumina- $\alpha$  foi analisado a microestrutura após a sinterização dos óxidos de alumina obtidos de maneira descrita em 3.1.2, 3.1.3 e 3.1.4.

Foi adicionado ao pó 0.15% em peso de MgO que foi introduzido na forma de nitrato de magnésio. Após a homogenização via umida a mistura foi seca sob agitação em base magnética aquecida. Em seguida era adicionada 3% de trietileno glicol como ligante e pastilhas eram prensadas isostaticamente com 230 MPa e sinterizadas a 1650°C durante 2 horas. Após sinterização, foi medido a densidade aparente através do método de imersão. As amostras foram polidas com pasta de diamante até 1  $\mu\text{m}$  e atacadas termicamente a 1550°C durante 5 minutos (93). As microestruturas foram analisadas através de microscopia eletrônica de varredura.

### 3.3 - Preparação do pó de alumina- $\beta/\beta''$ .

As matérias primas usadas para a produção de alumina  $\beta/\beta''$  são: alumina- $\alpha$ , carbonato de sódio e carbonato de lítio. A composição usada foi 8,5%  $\text{Na}_2\text{O}$  + 0,75%  $\text{Li}_2\text{O}$  + 90,40  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (23).

Devido a baixa concentração de óxido de lítio na mistura, o mesmo foi introduzido na forma de zeta aluminato de lítio ( $\text{Li}_2\text{O}: 5 \text{Al}_2\text{O}_3$ ).

### 3.3.1 - Obtenção do zeta aluminato de lítio.

Carbonato de lítio pró-análise e alumina de alta pureza (Baikowski CR-30) foram misturados na proporção 1:5 em mol em moinho de bolas com acetona durante 8 horas. O moinho usado foi jarro de nalgene carregado na proporção 10:1 bola:material sendo as bolas de alumina de alta densidade. Após a mistura o material foi desaglomerado em malha sintética com abertura de 150  $\mu\text{m}$  e calcinada em cadinho de alumina a 1260°C durante 2 horas.

Foram preparados dois quilogramas de zeta aluminato de lítio e estocados para ser usado em todas as composições estudadas.

### 3.3.2 - Obtenção do pó de alumina- $\beta/\beta'$ .

Carbonato de sódio pró-análise, zeta aluminato de lítio e alumina- $\alpha$  eram misturadas em quantidades adequadas para fornecer a composição 8,85%  $\text{Na}_2\text{O}$  + 0,75%  $\text{Li}_2\text{O}$  + 90,40  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . As misturas eram feitas em moinho de bolas na proporção 10:1 bola:material com acetona durante 8 horas. Após o descarregamento do moinho as misturas eram secadas rapidamente com fluxo de ar quente para não permitir segregação de componentes da mistura. As misturas foram feitas com acetona e não com água por duas razões básicas:

- apesar do carbonato de sódio ser solúvel em água, o que forneceria uma mistura homogênea com relação ao sódio, a mistura após secagem ficava com aglomerados fortes que dificultava sua desaglomeração gerando um pó de granulação grosseira após calcinação.
- com água a secagem da mistura é demorada quando feita em estufa, favorecendo a separação dos componentes da mistura.

Após secagem as misturas eram desaglomeradas em malha sintética com abertura de 150  $\mu\text{m}$  e calcinadas a 1260 °C durante 1,2 e 3 horas em cadinhos de alumina com tampa revestido com uma camada de alumina- $\beta''$ .

### 3.3.3 - Dopagem do pó de alumina- $\beta/\beta''$ com Ca, Si e Fe.

A dopagem foi efetuada durante o processo de mistura da alumina- $\alpha$  com carbonato de sódio e zeta aluminato de lítio.

O cálcio foi introduzido na forma de carbonato de cálcio P.A., o ferro na forma de sulfato ferroso P.A. e o silício na forma de sílica amorfa\*

Devido a baixa concentração das impurezas introduzidas (vide secção 3.3.4) inicialmente era misturado com acetona no moinho de bolas a impureza a ser adicionada com o zeta aluminato de lítio e o carbonato de sódio durante 4 horas. Em seguida era adicionado a alumina- $\alpha$  Baikowski CR-30 e misturado durante 8 horas. Em seguida a mistura era secada rapidamente com fluxo de ar quente, desaglomerada em malha sintética com abertura de 150  $\mu\text{m}$  e calcinada como descrita em 3.3.2.

### 3.3.4 - Denominação das misturas.

A denominação genérica  $\beta_B + X\% \text{ Ca} + Y\% \text{ Si} + Z\% \text{ Fe}$  corresponde ao pó de alumina- $\beta/\beta''$  ou a alumina- $\beta''$  sinterizada preparada com alumina- $\alpha$  Baikowski CR-30 dopada com X% cálcio, Y% silício e Z% de ferro, sendo percentagem em peso. Para as misturas que possuem esta denominação genérica podemos escrever:

---

\* CABOSIL - Amorphus fume silica. CABOT - Boston - M.S.

Mistura	x	y	z	
M-1	0	0	0	
M-2	0,1	0	0	
M-3	0	0,05	0	
M-4	0	0	0,05	$\beta_B + x\%Ca + y\%Si + z\%Fe$
M-5	0,05	0,05	0	
M-6	0,1	0,05	0	
M-7	0,1	0,05	0,05	

A denominação genérica  $\beta_{R-T(C)-t(h)}$  corresponde ao pó de alumina- $\beta/\beta''$  ou à alumina- $\beta''$  sinterizada preparada com alumina- $\alpha$  obtida a partir da redução carbotérmica, como descrito em 3.1.2, efetuada na temperatura T com t horas de patamar. Para estas misturas temos:

Mistura	T(C)	t(h)	
M- 8	1300	3	
M- 9	1300	6	$\beta_{R- T(C) - t(h)}$
M-10	1400	3	

A mistura preparada com alumina- $\alpha$  obtida através da calcinação do hidróxido de alumínio moido (secção 3.1.4) obteve a denominação  $\beta_I$  e aquela preparada com alumina- $\alpha$  obtida através da calcinação do hidróxido de alumínio misturado com negro de fumo (secção 3.1.3) foi denominado por  $\beta_{I+NF}$ . Temos então:

M-11	$\beta_I$
M-12	$\beta_{I+NF}$

### 3.4 - Caracterização do pó de alumina- $\beta/\beta''$ .

Como descrito em 3.3.2, as misturas foram calcinadas a 1260°C durante 1,2 e 3 horas. O objetivo dessas calcinações era estudar a conversão de fase alumina- $\beta \rightarrow \beta''$ .

Após a calcinação o pó era analisado por difração de raios-X com a radiação Cuk com a velocidade do goniômetro de 2°/minuto com  $2\theta$  variando de 5 a 80°. Dentro deste intervalo de  $2\theta$  existem somente dois picos de alumina- $\beta$  e dois de alumina- $\beta''$  que não se superpõe situados nos seguintes valores para  $2\theta$ : a alumina- $\beta$  em 33,4 e 44,4 e a alumina- $\beta''$  em 34,3 e 45,93. A partir da intensidade integrada destes picos podemos determinar um fator  $f(\beta)$  que é proporcional à concentração da fase alumina- $\beta$  presente no pó. O fator  $f(\beta)$  é dado pelas relações (94).

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

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

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

onde  $I$  é a área sob cada pico que foi medida com planimetro\* em difratograma expandido com a velocidade do goniômetro de 0,2°/minuto com  $2\theta$  variando de 30 a 36 e de 44 a 46. Os resultados de  $f(\beta)$  calculados a partir de cada fórmula possuem um desvio não maior que  $\pm 0,02$ .

---

\* Polar Compensating Planimeter J A. PAT. 890067.

### 3.5 - Preparação do pó de alumina- $\beta/\beta$ " para prensagem isostática.

Após calcinação da mistura a 1260°C durante 2 horas como descrito em 3.3.2 foi efetuado moagem a seco em moinho de bolas na proporção 20:1 bola:material durante 16 horas usando 0,8% em peso com relação ao pó, de etileno glicol como lubrificante. Após moagem era retirada amostra para análise da distribuição granulométrica e adicionado ao moinho 2% em peso de polivinil butiral (PVB), previamente dissolvido em acetona, e homogenizado durante 2 horas. A função do PVB é de ligante durante a prensagem.

A distribuição granulométrica foi efetuada no aparelho "Sedigraph" como descrito em 3.2.1. O líquido usado foi álcool-n-propílico e o defloculante foi 0,5% em peso de ácido cítrico.

Após a homogeneização do ligante o material era retirado do moinho e a acetona era eliminada em capela com um fluxo de ar quente. Em seguida o material era colocado em estufa a 80°C onde permanecia durante 24 horas. O material seco era desaglomerado em malha sintética com abertura de 212  $\mu\text{m}$  e estocado em dessecador enquanto não era submetido à prensagem. Este procedimento fornecia um pó adequadamente fluido para prensagem isostática.

### 3.6 - Prensagem isostática.

Vários métodos são usados para conformação de alumina- $\beta$ " (95,96), porém a prensagem isostática é o método mais usado. Prensagem isostática (97) é uma técnica de conformação que usa a lei de Pascal, isto é, quando a pressão em um líquido num reservatório fechado é aumentada ou diminuída, a variação de pressão é uniforme através do líquido.

A prensagem isostática de barrinhas e pastilhas foi efe

tuada da seguinte maneira: barrinhas e pastilhas eram prensadas uniaxialmente em moldes de aço com pressão de 7,0 MPa. Em seguida eram retiradas do molde, colocadas em luvas de borracha tipo cirúrgica e efetuado vácuo na luva. A luva com as amostras era colocada dentro do cilindro da prensa isostática previamente preenchido com líquido constituído de água com 10% em volume de óleo solúvel. O líquido era pressionado até 230 MPa e esta pressão era mantida durante 2 minutos.

As barrinhas possuíam dimensões de (3,5x1,0x0,4)cm e as pastilhas, 1 cm de diâmetro e 0,3 cm de espessura.

A prensagem isostática de tubos foi efetuada em molde especificamente preparado. Na figura 3.2 temos o esquema do molde onde o mandril é de latão polido, a camada flexível é de borracha vulcanizada e a camisa metálica é de alumínio.

A cavidade entre a borracha e o mandril era preenchida com pó e levemente socado durante 3 minutos. A alimentação de pó era contínua através de um funil colocado na extremidade aberta do molde. Após o preenchimento do molde, o funil era retirado e colocado a rolha de borracha. O molde preenchido era colocado na prensa isostática e prensado com 230 MPa durante 2 minutos. Após prensagem, a rolha era retirada e o molde colocado com a extremidade aberta para baixo quando então o tubo escorregava facilmente para fora do molde.

Após prensagem isostática os corpos de prova (barrinhas e pastilhas) e os tubos apresentavam excelente resistência mecânica para manuseio. As barrinhas e pastilhas recebiam um acabamento superficial através de lixamento em lixa 600 (20  $\mu$ m).

Foi medido a densidade das barrinhas e pastilhas após a conformação através das dimensões. O controle deste parâmetro é importante para o processo de sinterização.

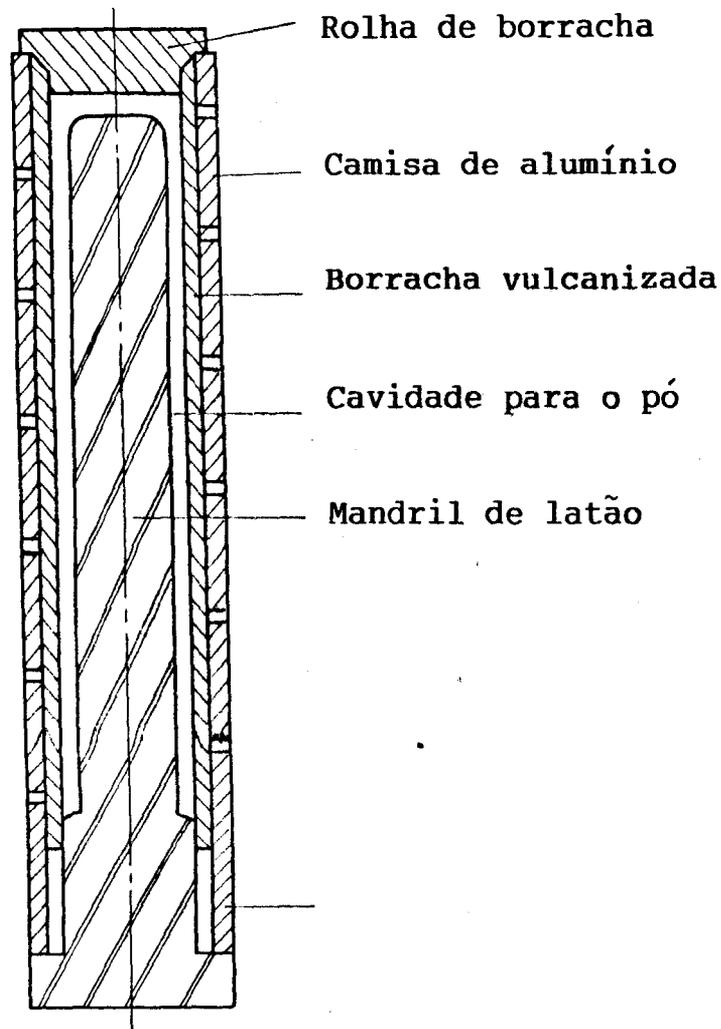


Figura 3.2 - Esquema do molde para prensagem isostática de tubos.

### 3.7 - Sinterização do pó de alumina- $\beta/\beta''$

Após a conformação e acabamento superficial as amostras em forma de barrinhas e pastilhas recebiam uma pré-queima com baixa taxa de aquecimento (aproximadamente  $100^\circ\text{C}/\text{hora}$ ) até  $700^\circ\text{C}$  onde permaneciam durante 3 horas. A finalidade da pré-queima é eliminação lenta do ligante (PVB) e lubrificante (Etileno Glicol)

Para a sinterização os corpos de prova eram colocados em uma caixa de platina e recobertos com pó de alumina- $\beta''$ . A caixa de platina era recoberta com uma folha de platina.

O pó de recobrimento deve possuir granulação grosseira ( $\approx 300\ \mu\text{m}$ ) para não sofrer grande retração volumétrica durante a sinterização acompanhada de grandes trincas desprotegendo a amostra. A função do pó de recobrimento é evitar a perda de sódio da

amostra que é muito acentuada na temperatura de sinterização.

A sinterização foi efetuada em um forno com resistência de Pt + 6% Rd que fornecia controle de  $\pm 1^\circ$ \*. A taxa de aquecimento foi de 650°C/hora e foram usados dois programas de sinterização: 1600°C durante 20 minutos após o qual o forno era desligado e 1600°C durante 20 minutos com pós tratamento a 1475°C durante duas horas.

Após sinterização as amostras eram retiradas do forno a 200°C e estocadas em estufas a 110°C em ambiente com controle de umidade, com umidade relativa não excedendo 35%.

Os tubos foram prensados e sinterizados na Ceramatec Inc.† e durante a sinterização foram encapsulados em tubos de alumina revestidos com folha de platina.

### 3.8 - Cuidados com pós e amostras sinterizadas de alumina-β".

Durante o processamento da alumina-β" foi tomado cuidado especial no manuseio dos pós e peças sinterizadas para evitar contaminação descontrolada de impurezas e absorção de água.

Com relação às impurezas os cuidados tomados foram com relação as bolas, moinhos, malhas e estufa. Durante a realização do trabalho o uso dos materiais acima foram restritos a alumina-β". Com relação a absorção de água após calcinações e sinterizações as amostras eram retiradas dos fornos a aproximadamente 200°C e transferidos para estufa a 110°C que permanecia em ambiente com controle da umidade relativa. O manuseio dos pós e peças sinterizadas eram efetuados neste ambiente.

---

\* Harrop Laboratories

† Ceramatec Inc. Salt Lake City - USA.

### 3.9-Caracterização dos corpos de prova de alumina- $\beta$ " sinterizados

#### 3.9.1 - Densidade Aparente

Foi usado o método de imersão em isobutanol. As amostras permaneciam durante 24 horas em isobutanol em recipiente fechado. Após este período era medido o peso das amostras imersas em isobutanol ( $P_i$ ) e peso úmido das amostras, isto é, o peso com os possíveis poros abertos preenchidos com isobutanol. O peso seco das amostras ( $P_s$ ) era tomado logo que as amostras eram retiradas do forno de sinterização. A densidade aparente (DA) é dada pela relação:

$$DA = \frac{P_s}{P_u - P_i} \rho_1, \text{ onde } \rho_1 \text{ é a densidade do isobutanol que é de } 0,783 \text{ g/cm para } 25^\circ\text{C.}$$

#### 3.9.2 - Difração de raios-X.

As amostras eram submetidas a difração de raios-X com a radiação  $\text{CuK}\alpha$  da maneira descrita na secção 3.4.

#### 3.9.3 - Condutividade Iônica.

##### 3.9.3.1 - Preparação dos Eletrodos.

O eletrodo usado era formado por uma folha de platina acoplada a um eletrodo reversível aos íons de sódio formado por uma mistura eutética de 40% em peso de nitrato de sódio com 60% de nitrito de sódio. Essa mistura era aquecida em um bequer até ocorrer a fusão completa. Em seguida círculos de fibra de vidro (glass microfiber paper) eram embebidos com esta mistura e solidificados durante o resfriamento. Depois de solidificados os círculos eram colocados em envelopes de papel alumínio e prensados a

275°C (temperatura do eutético) com pressão de 7 MPa durante 2 minutos para dar acabamento superficial.

### 3.9.3.2 - Medida da Condutividade.

As amostras, em forma de barrinhas com dimensões de (3,0 x 0,9 x 0,3)cm eram polidas até 20  $\mu\text{m}$  e montadas como mostra a figura 3.3.

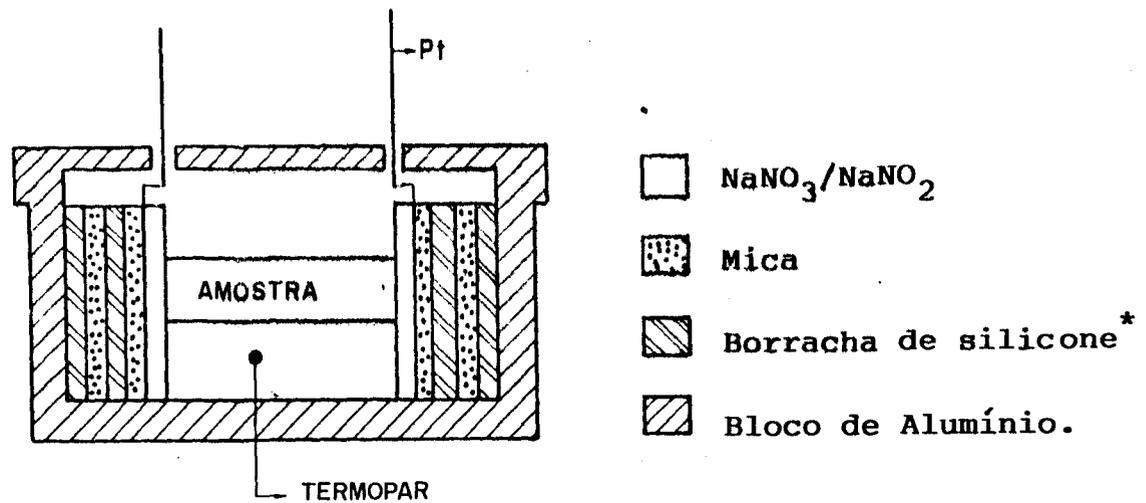
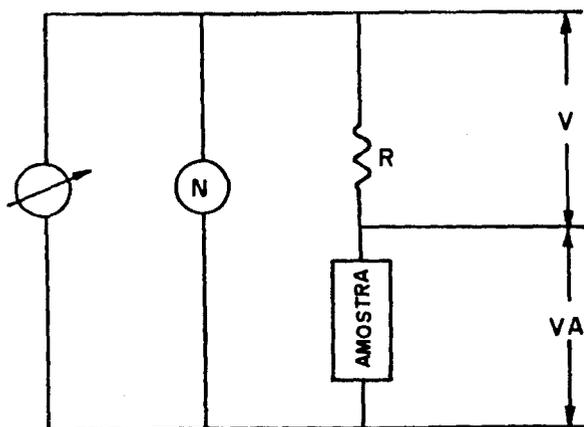


Figura 3.3 - Esquema da montagem da amostra para medida da condutividade dos íons  $\text{Na}^+$

A amostra devidamente acoplada aos eletrodos era colocada dentro de um forno que permitia controle de  $\pm 1^\circ$ . Os terminais da amostra eram acoplados a um circuito da seguinte maneira



$V$  e  $V_A$  eram medidos usando Lock-In Amplifier. O valor da resistência da amostra é dado por

$$R_A = R \frac{V_A}{V} \cos \varphi, \text{ onde}$$

$\varphi$  é o ângulo entre  $V_A$  e  $I$ .

\* RTV Rubber 106 - General Eletric.

A resistividade da amostra é dada por  $\rho = (R_A \cdot A) / L$  onde  $R_A$  é a resistência da amostra,  $A$  é a área da secção reta da amostra e  $L$  o comprimento da amostra.

O sinal do gerador possuía amplitude de 1,0 V pico a pico e a frequência de 50 KHZ.

A condutividade foi medida variando a temperatura de 280 a 400°C.

#### 3.9.4 - Análise das microestruturas da alumina- $\beta$ ".

Após sinterização as amostras foram polidas com pasta de diamante até 1  $\mu$ m.

Dois tipos de ataques foram realizados: ataque com ácido fosfórico a 170°C durante 40 segundos e ataque térmico a 1450°C durante 5 minutos. Cada tipo de ataque revela grãos em faixa granulométrica diferente.

Após os ataques as microestruturas foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura e microscópio ótico.

#### 3.9.5 - Resistência mecânica

As amostras em forma de pastilhas foram ensaiadas em máquina Instron modelo 1127 com compressão diametral com velocidade da travessa de 0,5 mm/minuto. Foram ensaiadas 10 amostras de cada composição.

A resistência mecânica ( $\sigma$ ) é calculada a partir da equação:

$$\sigma = \frac{2F}{\pi D E}, \text{ onde}$$

F= força aplicada em Kg

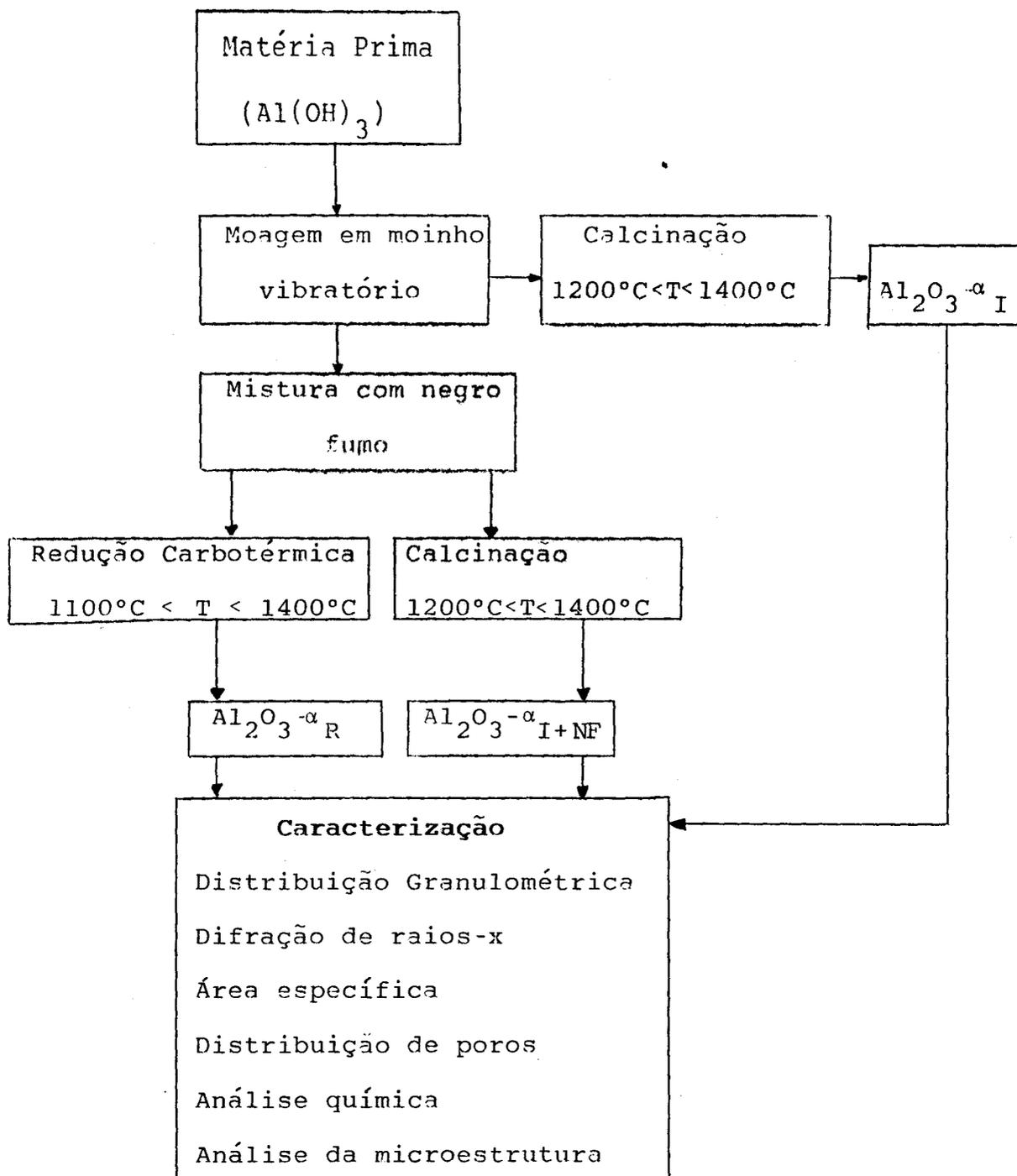
D= diâmetro da amostra em cm.

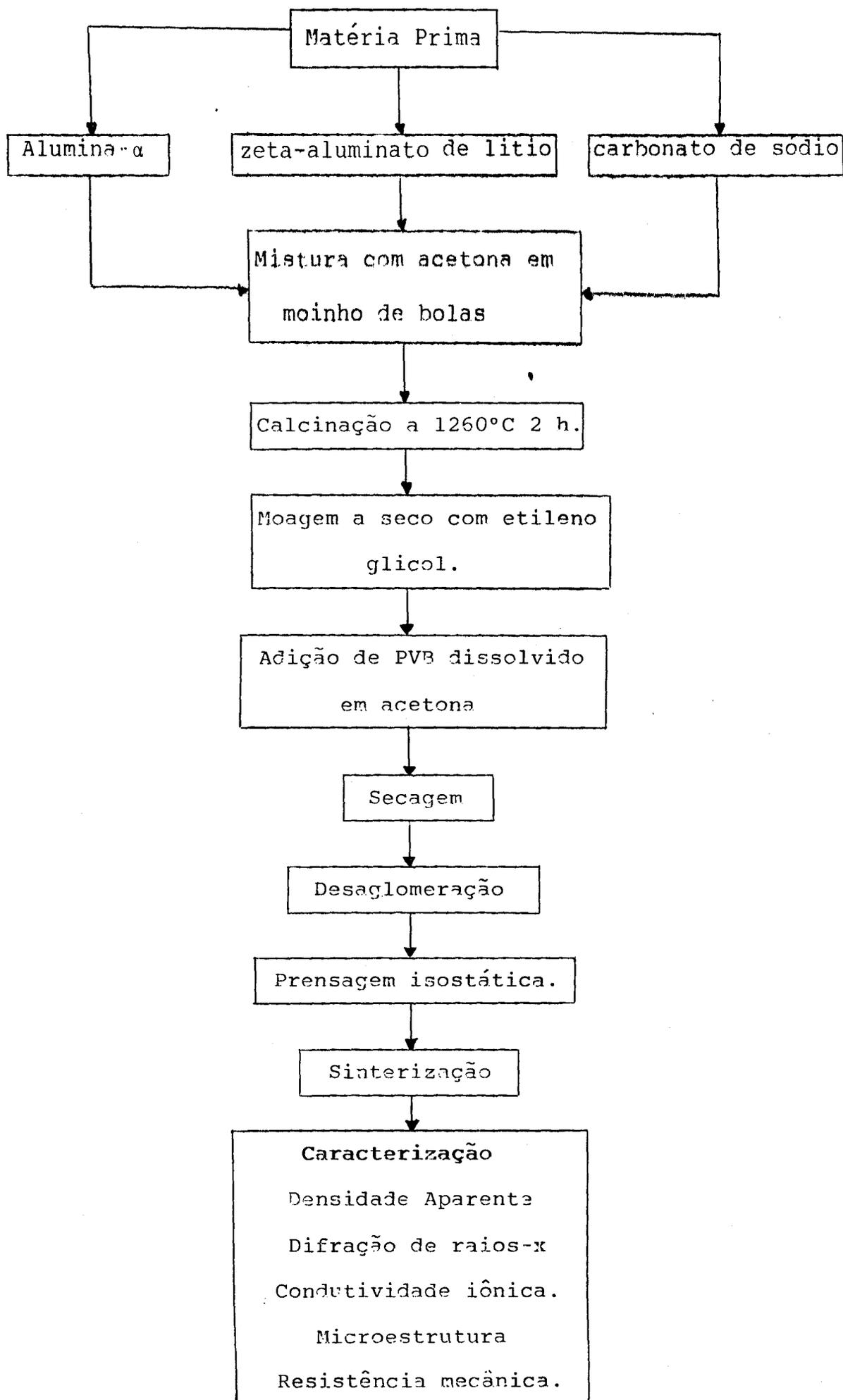
E= espessura da amostra em cm.

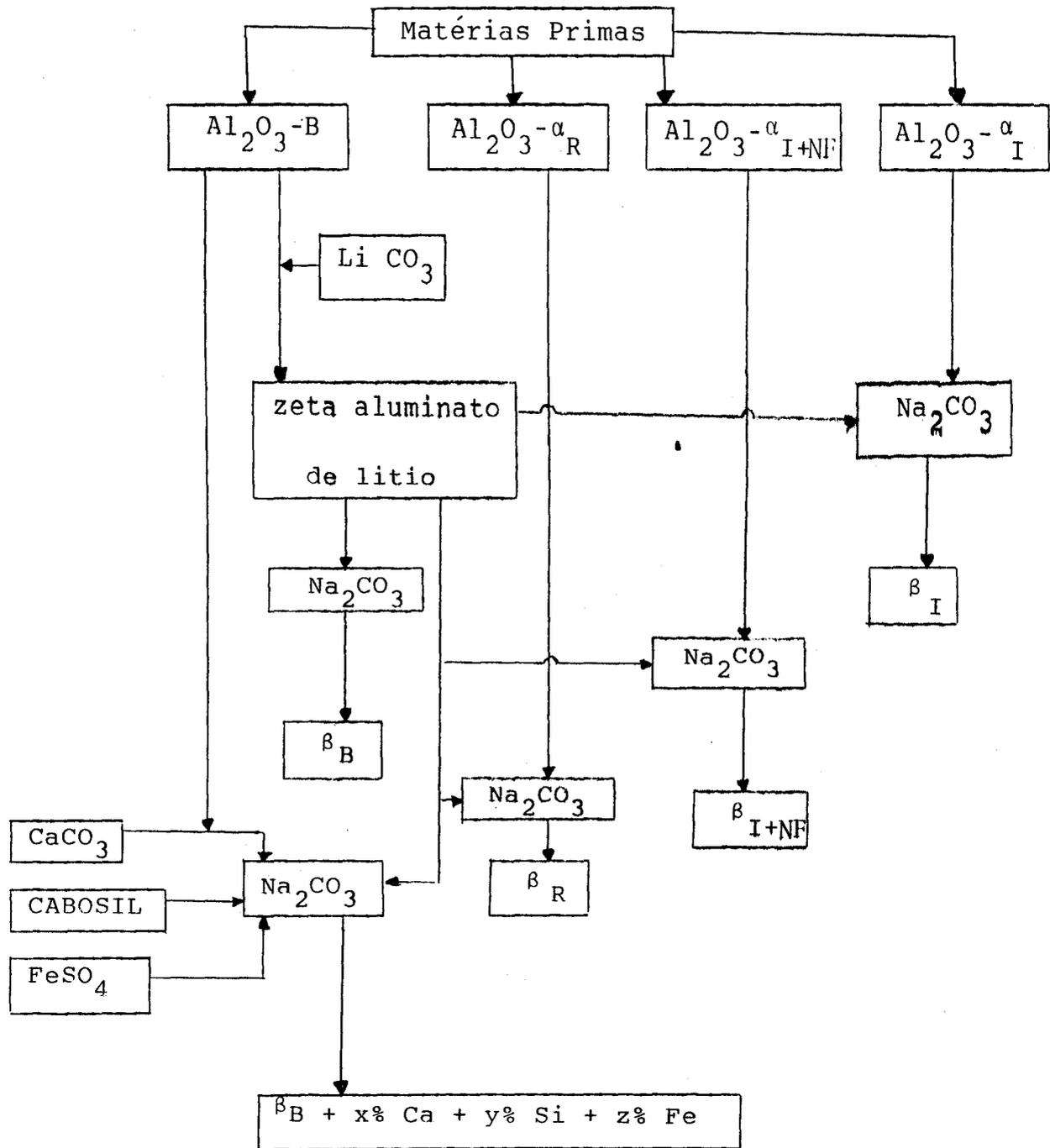
### 3.9.6 - Resumo do procedimento experimental.

O procedimento experimental pode ser resumido através de três diagramas de bloco como seguem.

#### 3.9.6.1 - Diagrama de bloco da obtenção de alumina- $\alpha$ .



3.9.6.2-Diagrama de bloco do processamento de alumina- $\beta$ ".

3.9.6.3-Diagrama de bloco das composições de alumina- $\beta$ ".

## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO.

#### 4.1 - Alumina- $\alpha$

Como descrito na secção 3.1, as aluminas- $\alpha$  usadas foram preparadas através de 3 processos e foram caracterizadas segundo as técnicas descritas a seguir.

##### 4.1.1 - DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA E MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.

A figura 4.1 mostra a distribuição granulométrica do hidróxido de alumínio  $[\text{Al}(\text{OH})_3]$  curva 1, moído em moinho vibratório como descrito em 3.1.1. As curvas 2, 3, 4 e 5 correspondem às aluminas obtidas através da redução carbotérmica do hidróxido de alumínio (curva 1) durante 3 horas a 1100, 1200, 1300 e 1400°C respectivamente. Com o aumento da temperatura de redução o diâmetro médio das partículas aumenta, como consequência da formação de agregados entre as partículas. Isto pode ser observado na figura 4.2 que mostra a microscopia eletrônica de varredura da alumina- $\alpha$  obtida a partir da redução carbotérmica a 1400°C. Os agregados formados possuem em média 2,5  $\mu\text{m}$  o que está de acordo com a curva 5 da figura 4.1.

Em situação ideal de mistura do hidróxido de alumínio com o negro de fumo, isto é, se o hidróxido de alumínio estivesse completamente defloculado e cada partícula ficasse revestida por uma camada de negro de fumo, a sinterização seria evitada e o pó se constituiria de partículas esféricas.

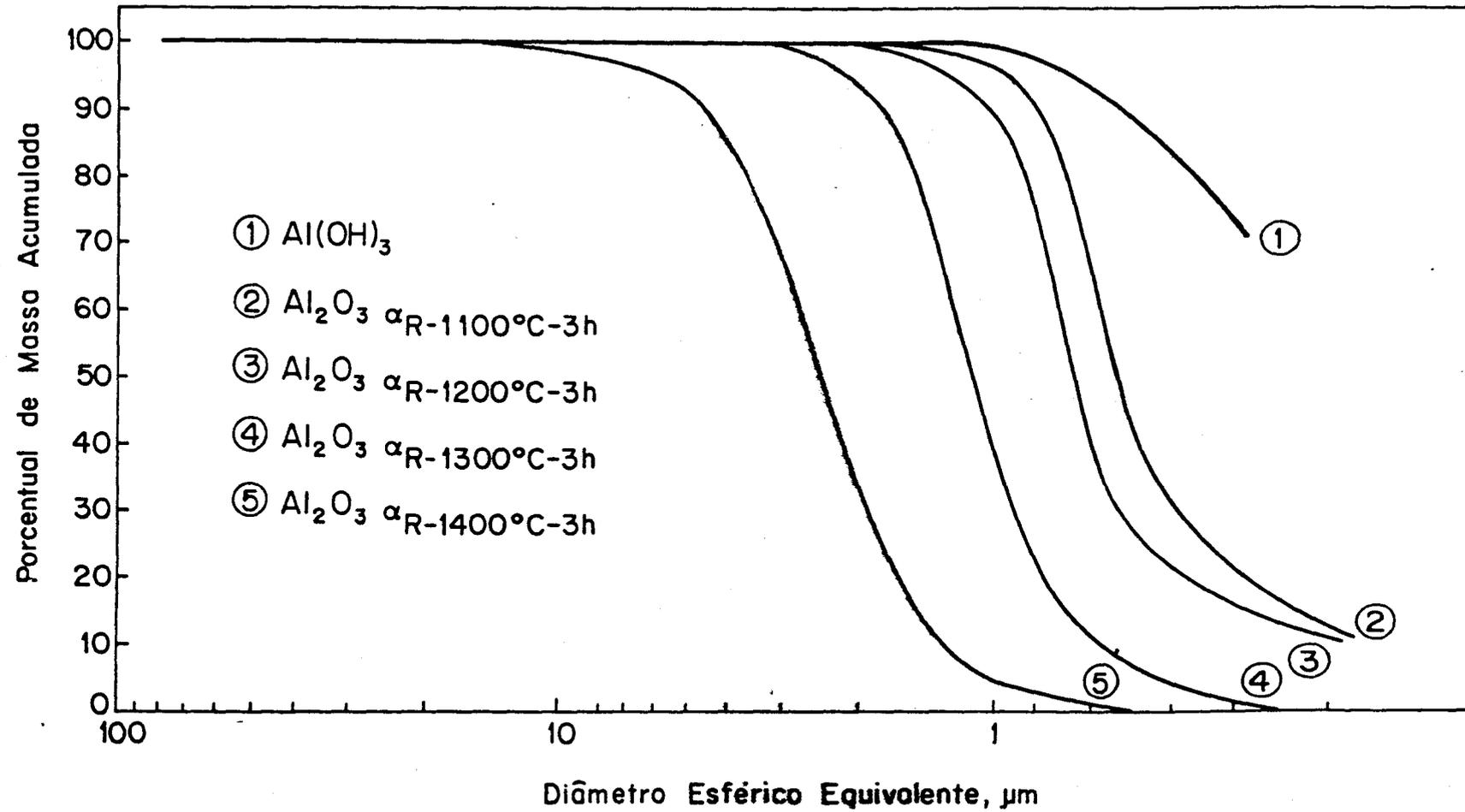


Figura 4.1 - Efeito da temperatura de redução carbotérmica na distribuição granulométrica da alumina alfa.

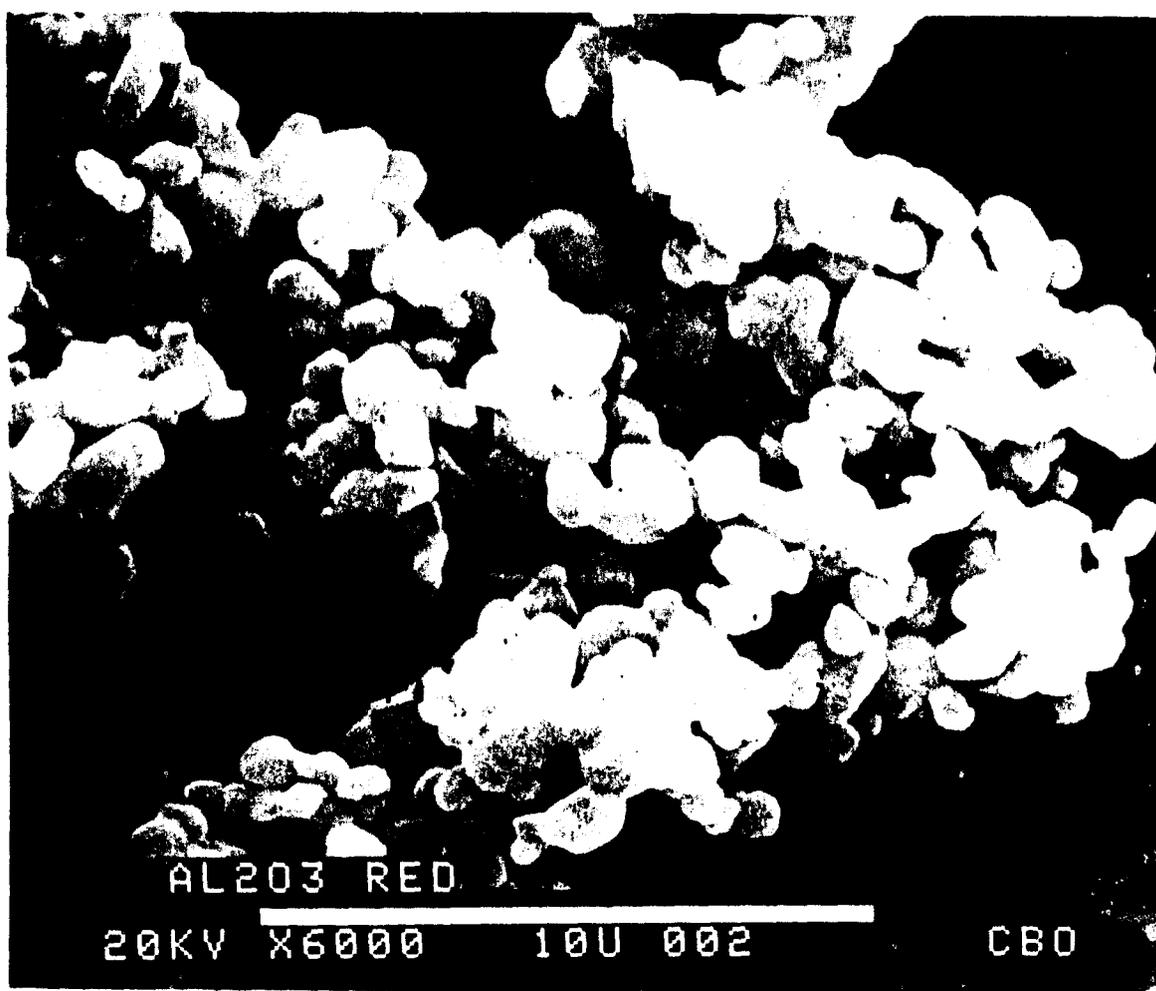


Fig. 4.2 - Microscopia eletrônica de varredura da alumina- $\alpha$  obtida através de redução carbotérmica a 1400°C.

O efeito da camada de negro de fumo envolvendo as partículas de hidróxido de alumínio pode ser observado nitidamente na figura 4.3 que mostra as distribuições granulométricas do hidróxido de alumínio, (curva 1), da alumina obtida através da redução carbotérmica (curva 2) e da alumina obtida a partir da simples calcinação do hidróxido de alumínio a 1400°C durante 3 horas, (curva 3). A ausência do negro de fumo favorece a formação de agregados como mostra a curva 3.

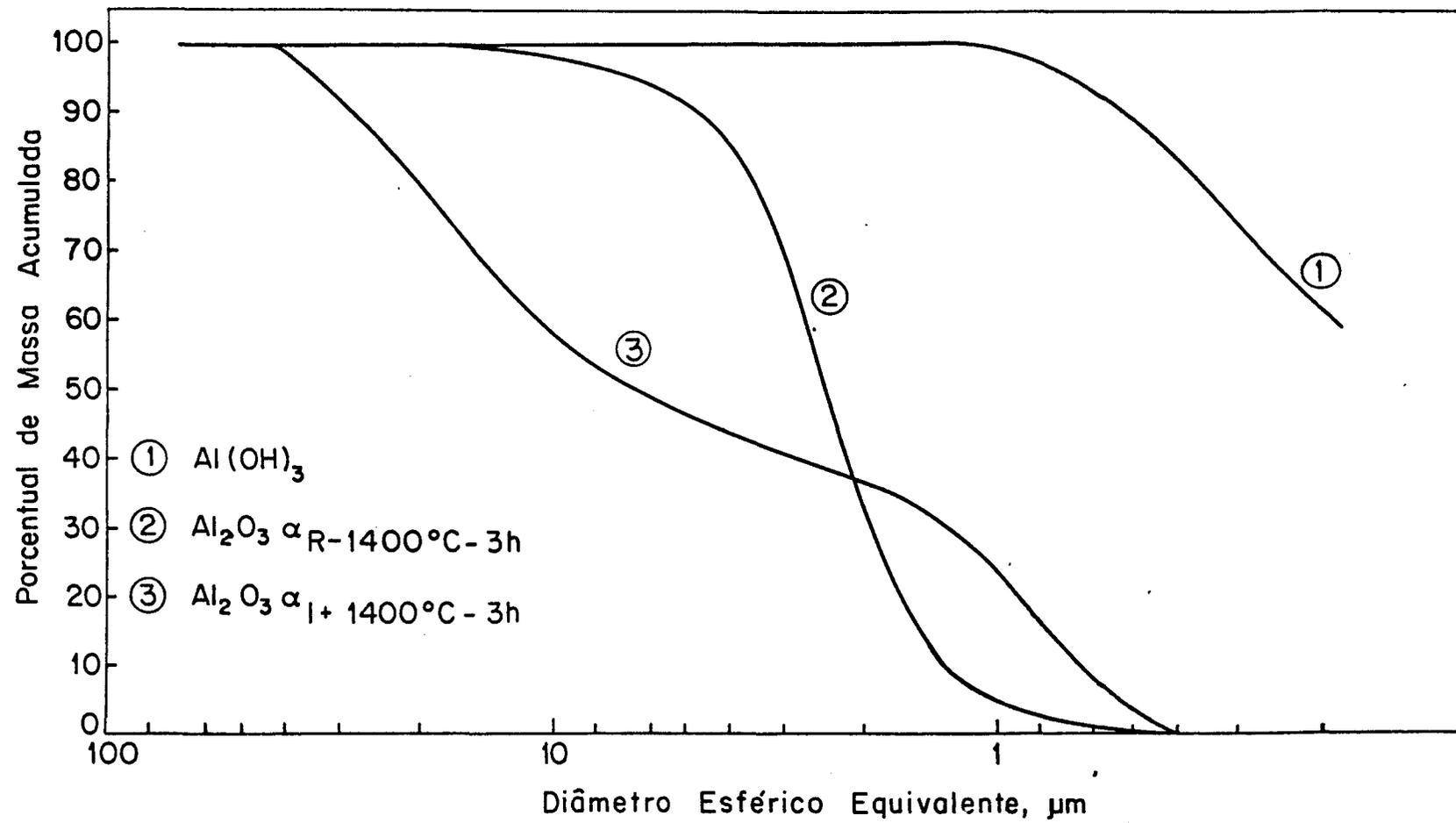


Figura 4.3 - Efeito da redução carbotérmica na granulometria das partículas da alumina- $\alpha$ .

As curvas 2 e 3 da figura 4.3 se cruzam em  $2,1 \mu\text{m}$  e a partir deste diâmetro até  $0,4 \mu\text{m}$  a amostra da curva 3 apresenta partículas com diâmetro menor. Isto ocorre em consequência da ausência de negro de fumo na amostra da curva 3 permitindo que durante a calcinação os aglomerados sofram retração volumétrica devido a sinterização. No caso da alumina- $\alpha$  obtida através da redução carbotérmica a sinterização dos aglomerados é bastante reduzida pela presença de carbono o que fornece uma distribuição de partículas mais estreita.

Como descrito em 3.1 a mistura do hidróxido de alumínio com o negro de fumo foi calcinada em cadinho com tampa, sem o gás de arraste. A figura 4.4 mostra a curva de distribuição granulométrica da alumina obtida através da calcinação da mistura  $[\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NF}^*]$  a  $1300^\circ\text{C}$  (curva 4) comparada com as aluminas obtidas através da simples calcinação do hidróxido de alumínio (curva 3) e através da redução carbotérmica a  $1300^\circ\text{C}$ . Comparando as curvas 3 e 4 concluímos que, mesmo sem o gás de arraste o negro de fumo evita que se forme agregados com dimensões daqueles apresentados pela curva 3.

A figura 4-5 é da microscopia eletrônica de varredura dos pós de alumina obtidos através da calcinação do hidróxido de alumínio (A) e através da calcinação da mistura  $[\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NF}^*]$  (B). Os agregados não devem ser comparados com relação ao tamanho pois a alumina da foto A foi moída a seco antes da análise ao microscópio eletrônico enquanto que a da foto B não sofreu moagem após a calcinação. Podemos observar que os agregados da foto A são mais densos que os da foto B, isto é, nos agregados da foto B podemos distinguir as partículas que os formam o que mostra a inibição da sinterização pelo negro de fumo.

---

\* NF = Negro de fumo.

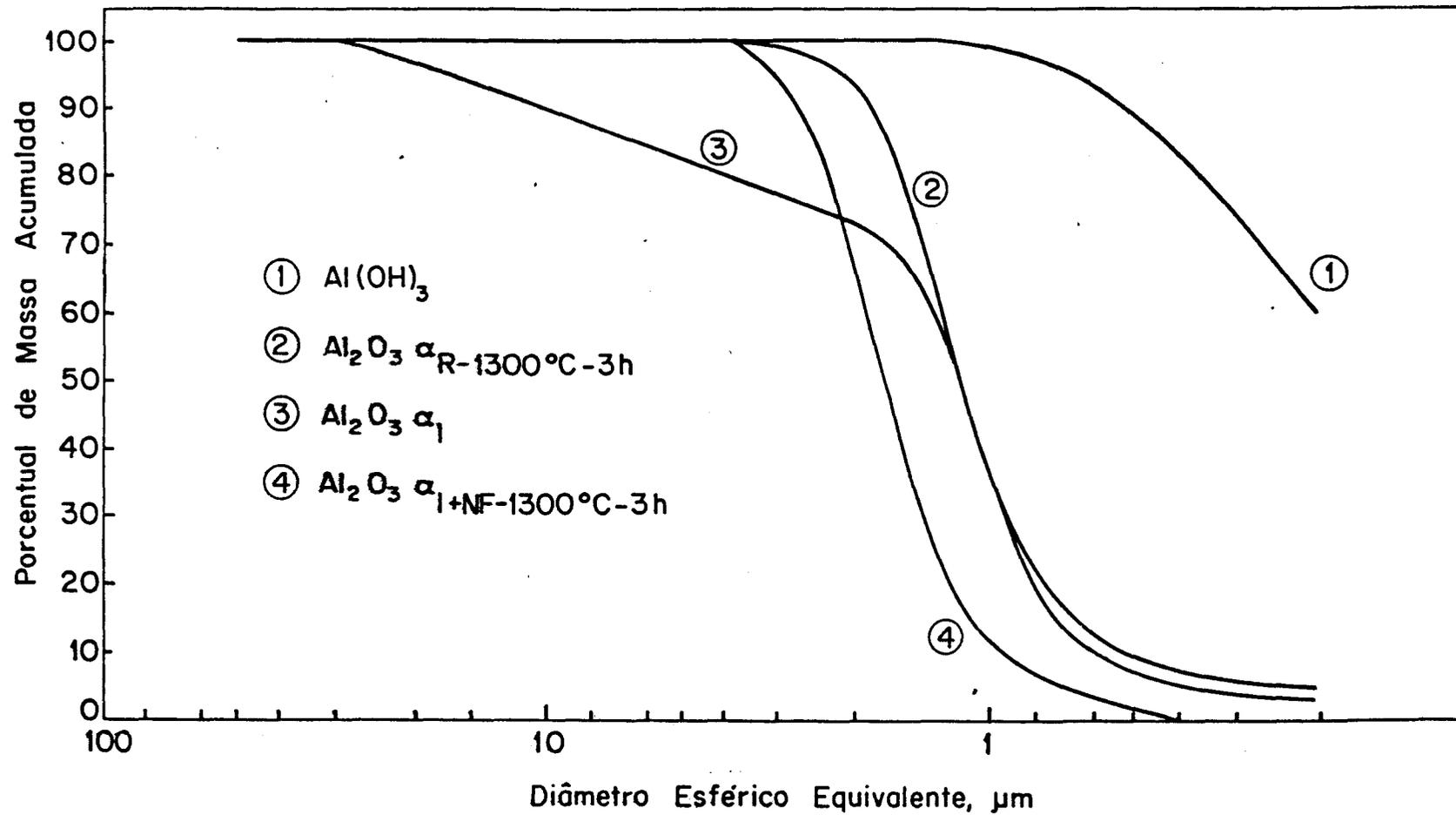


Figura 4.4 - Influência da presença do negro de fumo durante a calcinação do hidróxido de alumínio na distribuição granulométrica da alumina-alfa.

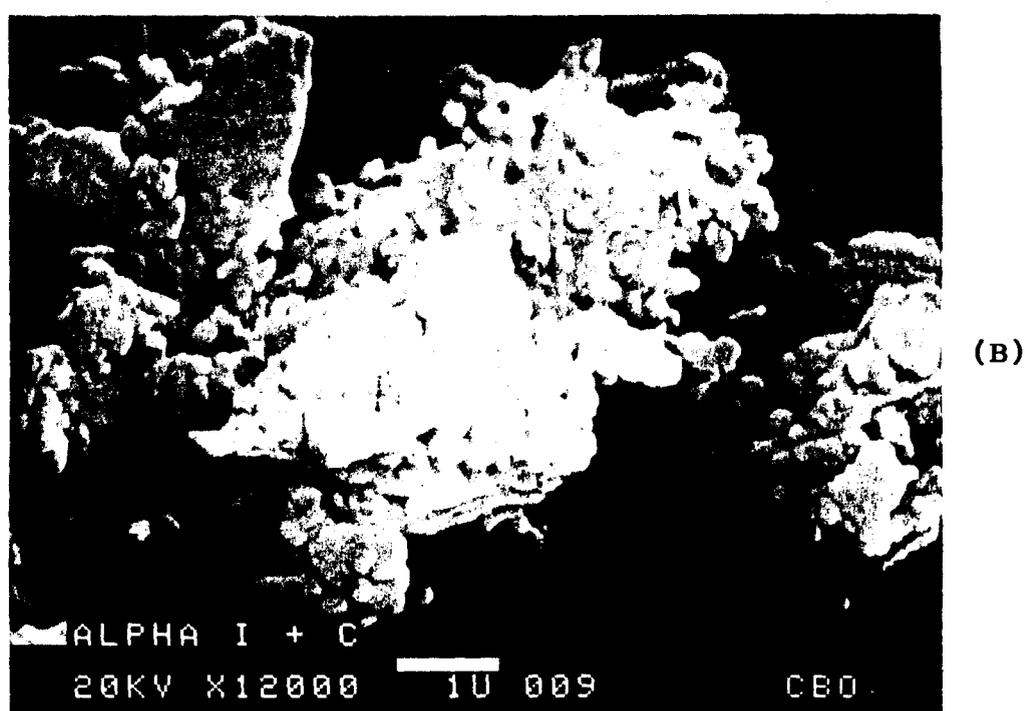
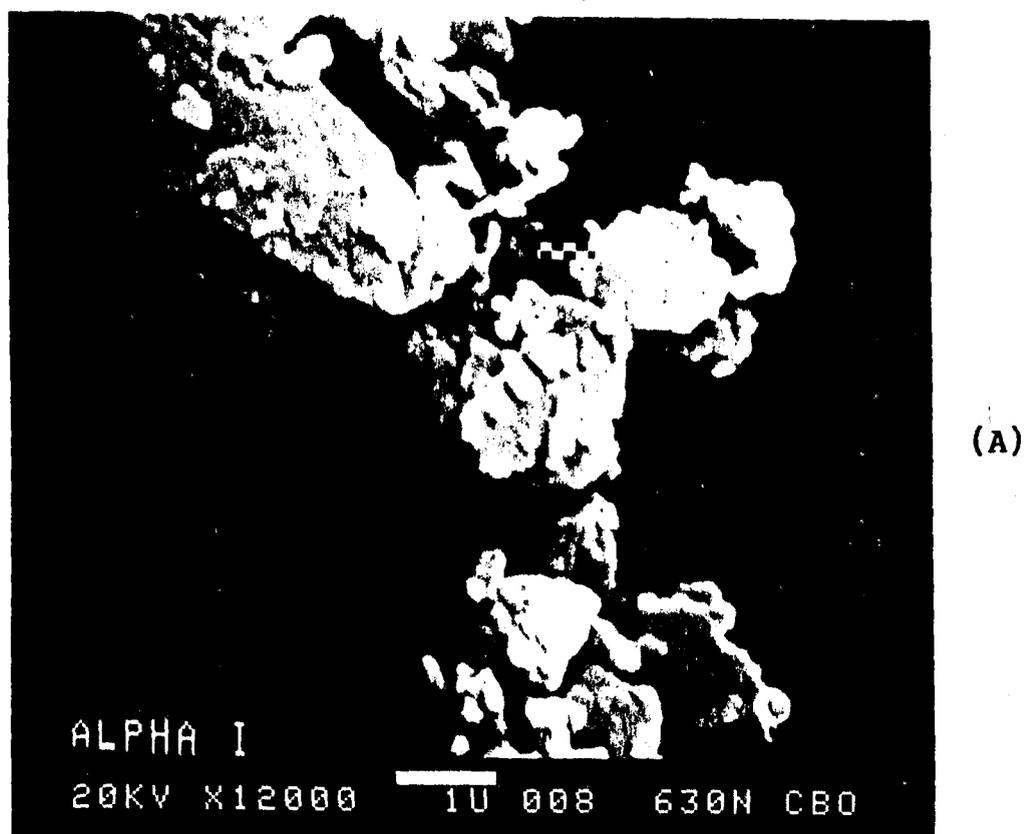


Fig. 4-5 Microscopia eletrônica de varredura de alumina- $\alpha$  obtida através de calcinação:

A - do hidróxido de alumínio.

B - da mistura (hidróxido de alumínio + Negro de Fumo).

#### 4.1.2 - Medida de área específica.

As áreas específicas das aluminas obtidas através da redução carbotérmica ( $\alpha_R - Al_2O_3$ ) e através da simples calcinação do hidróxido de alumínio ( $\alpha_I - Al_2O_3$ ) foram medidas através do método de absorção de gases - BET. Na tabela IV-I temos os resultados obtidos.

Tabela IV-I Medida da Área Específica das aluminas- $\alpha$

Amostra	Área Específica (m <sup>2</sup> /g)		
	1200°C (3h)	1300°C (3h)	1400°C (3h)
$\alpha_R - Al_2O_3$	4,07	2,53	1,91
$\alpha_I - Al_2O_3$	6,76	6,48	4,18

Apesar da distribuição granulométrica da  $\alpha_I - Al_2O_3$  (curva 3 - fig. 4.3) apresentar "partículas"\* com diâmetros maiores do que a  $\alpha_R - Al_2O_3$  (curva 2, fig. 4.3) a  $\alpha_R - Al_2O_3$  apresenta menor área específica para todas as temperaturas analisadas. Isto é uma consequência da  $\alpha_R - Al_2O_3$  apresentar partículas densas com a superfície bastante uniforme enquanto que no caso da  $\alpha_I - Al_2O_3$  a "partícula" analisada pelo Sedigraph é um agregado poroso formado por várias partículas o que contribui acentuadamente para a área específica como mostra a figura 4-6.

---

\* entre aspas porque é um agregado de partículas.

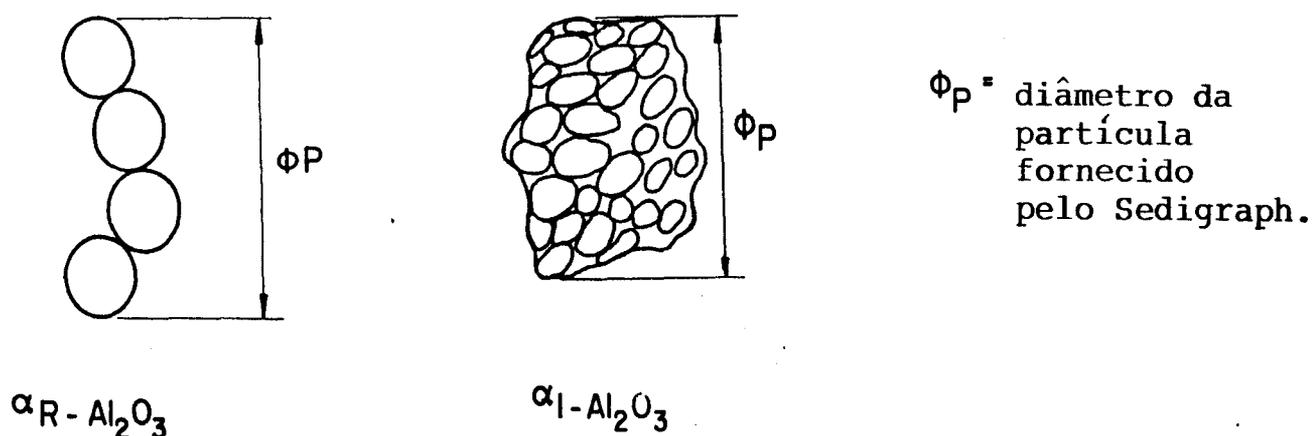
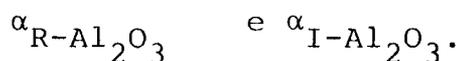


Figura 4.6 - Esquema dos agregados formados na alumina



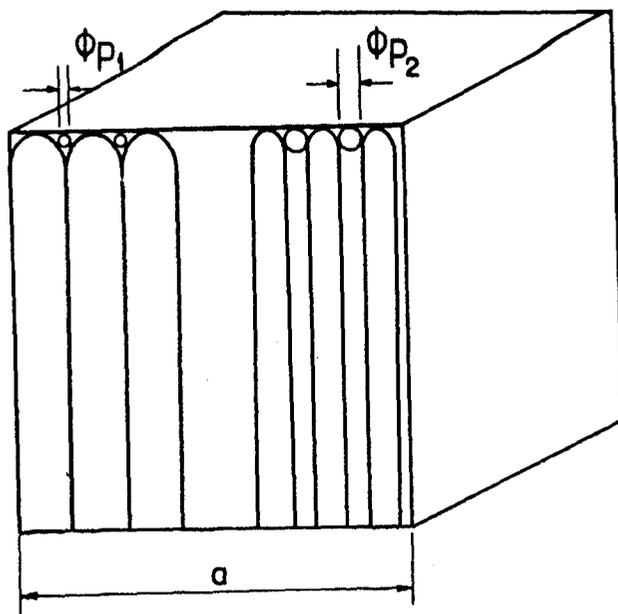
#### 4.1.3 - Porosimetria de Mercúrio.

Na figura 4.7 (pg. 65) está a distribuição de poros para aluminas obtidas através de redução carbotérmica do hidróxido de alumínio a 1100, 1300 e 1400°C durante 3 horas. A curva 1 é característica de uma alumina composta de fase  $\alpha$  e  $\gamma$  (91). Quando a alumina é totalmente alfa a distribuição de poros apresenta duas populações de poros bem definidas com uma população variando de 20 a 0,9  $\mu\text{m}$  e a outra de 0,9 a 0,35  $\mu\text{m}$  como mostrado pelas curvas 2 e 3 da figura 4.7.

Comparando as curvas 1 e 2 da figura 4.7 conclui-se que os poros abaixo de 0,35  $\mu\text{m}$  são poros característicos da alumina- $\gamma$  visto que quando temos apenas fase- $\alpha$  o menor poro é o de diâmetro de 0,35  $\mu\text{m}$ .

A partícula primária do hidróxido de alumínio é um cubo formado de lamelas ligadas entre si pelas moléculas de água. Quando o hidróxido de alumínio se transforma para alumina- $\gamma$  a distância entre essas lamelas correspondem a poros de 0,35  $\mu\text{m}$ . O deslocamento desses poros para 0,9  $\mu\text{m}$  após a transformação para fase

alfa se deve exclusivamente à maior densidade da fase alfa. Como as dimensões da partícula primária da alumina gama são mantidas, ocorre um aumento da distância entre as lamelas, configurando isto o poro de  $0,9 \mu\text{m}$ . A figura 4.8 mostra a partícula primária da alumina gama onde estão indicados os poros observados pela porosimetria antes e depois da transformação de fase gama para alfa.



$\Phi_{P_1}$  = diâmetro do poro da fase gama ( $0,35 \mu\text{m}$ ).

$\Phi_{P_2}$  = diâmetro do poro da fase alfa ( $0,9 \mu\text{m}$ ).

$a$  = constante. Não varia com a transformação de fase.

**Figura 4.8** - Partícula primária da alumina gama e alfa mostrando os poros antes e depois da transformação de fase.

Este acompanhamento claro da transição de fase da alumina- $\gamma \rightarrow \alpha$  através da porosimetria de mercúrio só é possível quando a transformação ocorre em atmosfera redutora. Na figura 4.9 temos a distribuição de poros para alumina obtida através da calcinação ao ar do hidróxido de alumínio onde não observamos a transformação de fase (curva 2 e 3 figura 4.9).

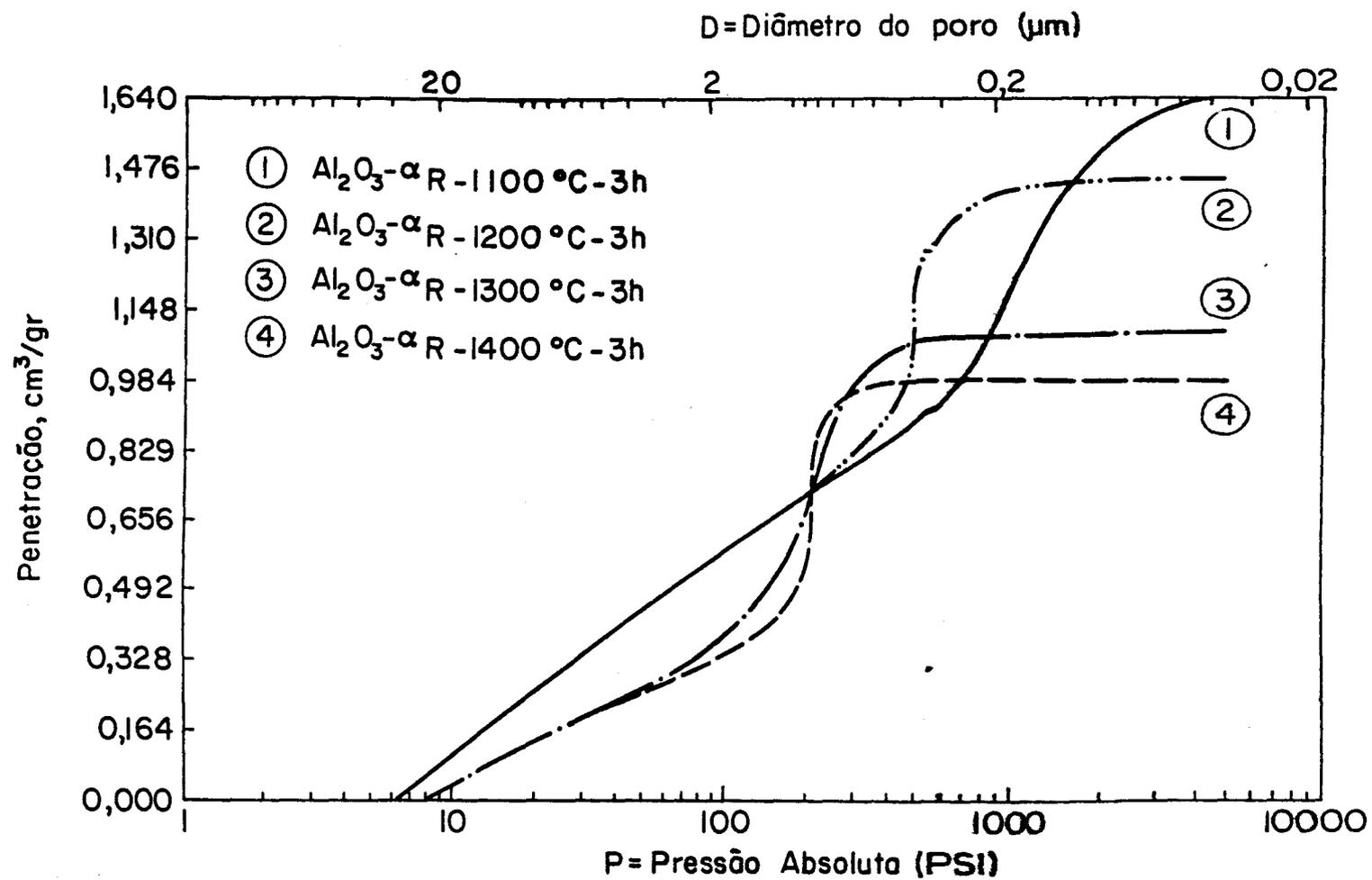


Figura 4.7 - Distribuição de poros para aluminas obtidas através de redução carbotérmica.

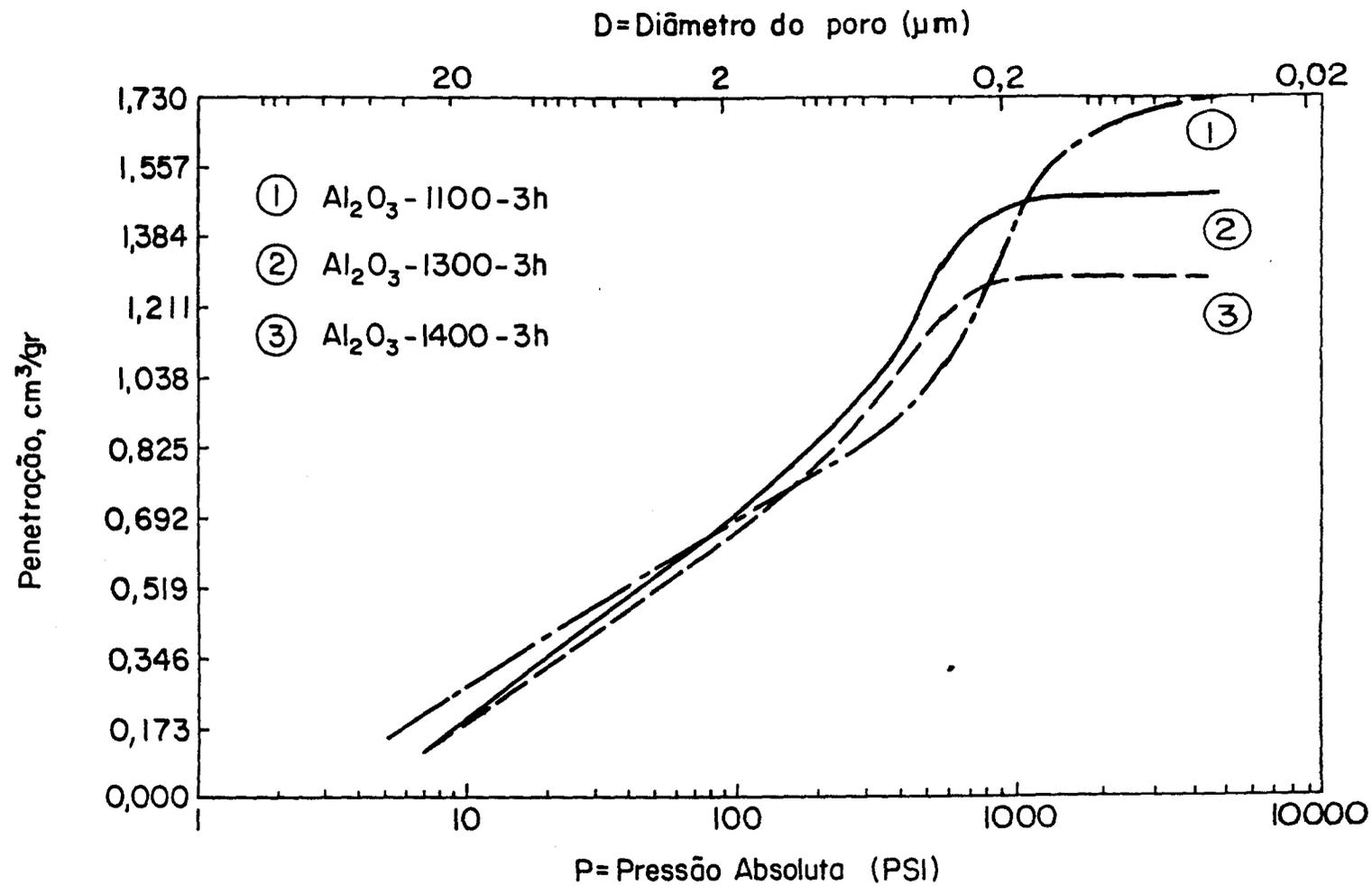


Figura 4.9 - Distribuição de poros de alumina obtida a partir da calcinação do hidróxido de alumínio em atmosfera oxidante.

#### 4.1.4 - Análise Química

A alumina ( $\alpha_I$ ) obtida através da calcinação do hidróxido de alumínio e as obtidas através de redução carbotérmica ( $\alpha_{R-T(C)t(h)}$ ) foram analisadas com relação às concentrações de Na, Fe, Si e Ca e os resultados obtidos são mostradas na tabela IV-II.

**Tabela IV-II-Análise Química das aluminas obtidas através de Redução Carbotérmica.**

Amostra	Concentração em ppm.			
	Na	Si	Fe	Ca
$\alpha_I$	5000	1300	500	1500
$\alpha_{R-1100-3h}$	4000	1220	400	-
$\alpha_{R-1200-3h}$	60	1040	-	-
$\alpha_{R-1300-3h}$	50	400	200	350
$\alpha_{R-1400-3h}$	50	270	100	340

A eliminação de sódio, ferro, silício e cálcio através de redução carbotérmica é previsto termodinamicamente acontecer em temperaturas acima de 1000°C para o sódio, 700°C para o ferro 1500°C para o silício e 2150°C para o cálcio quando esses elementos estão presentes na forma de óxidos (vide Fig. 2.9).

O sódio e o ferro apresentaram um comportamento semelhante ao previsto termodinamicamente, isto é, começaram a deixar a amostra nas temperaturas previstas. No caso do silício foi observado uma redução acentuada a 1200°C, isto é, 300°C abaixo

da temperatura prevista. Um comportamento semelhante ao do silício foi o do cálcio que, se estivesse na forma de óxido, deveria deixar a amostra a 2150°C porém observa-se que após redução a 1300°C durante 3 horas 76% do cálcio presente na alumina está eliminado.

Os resultados da análise química do cálcio nos levaram a fazer experiências de dopagem de cálcio em alumina de alta pureza ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )\* e efetuar a redução carbotérmica desta alumina dopada.

Na tabela IV-III temos as dopagens efetuadas e valores obtidos através de análise química das amostras após dopagem.

**Tabela IV-III-Análise Química do Cálcio para amostras dopadas.**

Amostra Dopada <sup>+</sup>	ppm analisado
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}^{+0,2\%}\text{Ca}$	1920
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}^{+0,2\%}\text{Ca}^{+0,1\%}\text{Si}$	1980
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}^{+0,2\%}\text{Ca}^{+0,1\%}\text{Si}^{+0,05\%}\text{Fe}$	1950
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}^{+0,1\%}\text{Ca}$	990

+ Cálcio introduzido na forma de  $\text{CaCO}_3$

Após redução carbotérmica a 1300°C-3h das amostras dopadas foi realizado análise química e os valores obtidos foram os mesmos de antes da redução carbotérmica o que mostra que quando o cálcio está na forma de CaO realmente não ocorre a redução carbotérmica. Portanto, no hidróxido de alumínio, o cálcio está presente em uma forma diferente de CaO.

Cuidados especiais foram tomados durante a análise quí

---

\*  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}$  = Baikowski-CR-30.

mica do cálcio, no sentido de garantirmos a repetitividade do método usado. Um procedimento de rotina foi observado, em toda bateria de análise, ou seja, preparar e analisar simultaneamente a alumina Baikowski CR-30 que possui 10 ppm Ca e em nenhum caso obtivemos desvio maior que 10%.

#### 4.1.5 - Microestruturas da alumina- $\alpha$

Como descrito na secção 3.2.6, os óxidos de alumínio obtidos durante este trabalho e o óxido de alumínio Baikowski CR-30 foram sinterizados e as microestruturas analisadas no microscópio eletrônico de varredura.

Na figura 4-10 temos as microestruturas para amostra sem redução carbotérmica ( $\alpha_T$ ), amostras com redução carbotérmica a 1100°C-3h ( $\alpha_{R-1100-3h}$ ) e 1400°C-3h ( $\alpha_{R-1400-3h}$ ) e para a Baikowski CR-30. A amostra sem redução carbotérmica e a com redução carbotérmica em baixa temperatura (1100°C) apresentam grãos alongados com os maiores possuindo até 50  $\mu\text{m}$ . A amostra com redução carbotérmica a 1400°C forneceu uma microestrutura semelhante à da Baikowski, com os maiores grãos apresentando 10  $\mu\text{m}$ . Esses resultados mostram que a redução carbotérmica elimina impurezas que favorecem o crescimento do grão durante a sinterização.

O fluxo do gás de arraste durante a redução carbotérmica é um fator muito importante para que o óxido reduzido seja retirado da mistura. Quando o gás de arraste não é suficiente o óxido reduzido permanece na mistura e é novamente oxidado quando efetuamos a oxidação do negro de fumo. Na figura 4-11 temos a microestrutura de um óxido de alumínio preparado através da redução carbotérmica com fluxo de argônio de 0,5 l/min. enquanto que nas experiências anteriores o fluxo foi de 3 l/minuto.

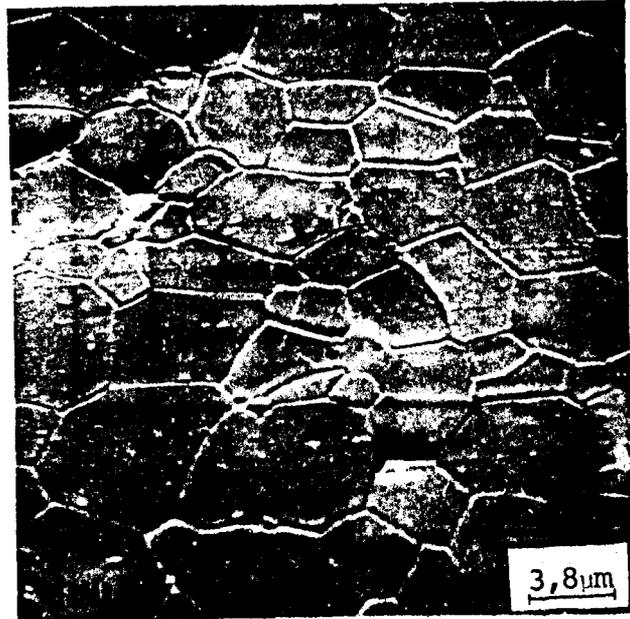
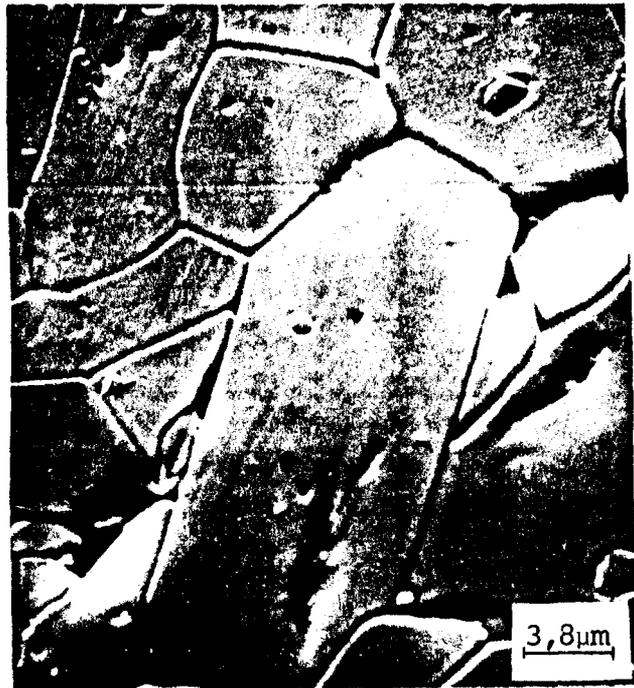
$\text{Al}_2\text{O}_3^{-\alpha}_I$ 
 $\text{Al}_2\text{O}_3^{-\alpha}_{R-1100-3h}$ 

 $\text{Al}_2\text{O}_3^{-\alpha}_{R-1400-3h}$ 
 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Baikowski}$ 

Fig. 4-10 Efeito da redução carbotérmica na microestrutura da alumina- $\alpha$ .



Fig. 4-11 Microestrutura de alumina obtida através de redução carbotérmica com baixo fluxo do gás de arraste. (0,5 l/min). (ataque: 1550°C-5 min)

O óxido de alumínio preparado através da calcinação da mistura  $[\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NF}]$ , denominada  $\alpha_{\text{I} + \text{NF}}$ , apresentou uma microestrutura duplex com grãos grandes chegando até 25  $\mu\text{m}$  inserido numa matriz de grãos finos com tamanho médio de 1,0  $\mu\text{m}$ . Na figura 4-12 temos uma microestrutura desta amostra.

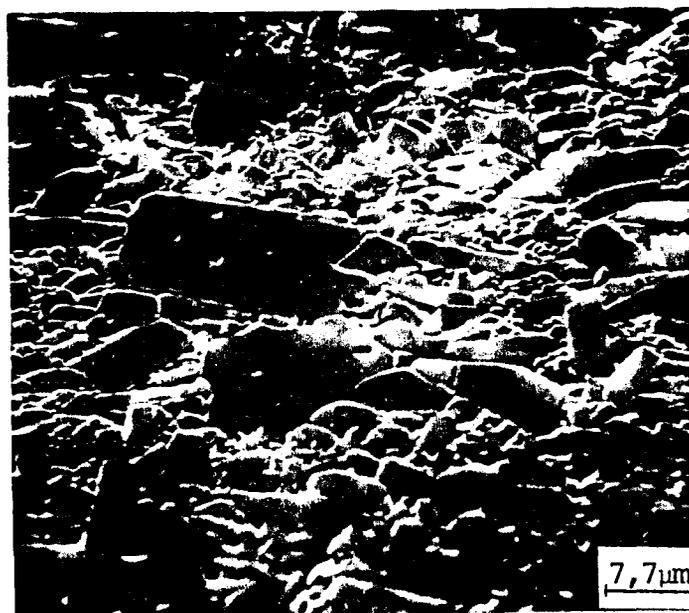


Fig. 4-12 Microestrutura da alumina obtida através da calcinação da mistura  $[\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NF}]$ . (ataque: 1550°C-5 min)

Foi medida a densidade aparente das amostras mostradas nas figuras 4-10, 4-11 e 4-12 através do método de imersão e os resultados estão mostrados na tabela IV-IV

**Tabela IV-IV-Densidade aparente das aluminas sinterizadas.**

Amostra	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
Baikowski	3,93
$\alpha_I$	3,93
$\alpha_{R-1100^\circ C}$	3,90
$\alpha_{R-1400^\circ C}$	3,92
$\alpha_{R-1300^\circ C}$ 0,5 l/min.	3,22
$\alpha_{I + NF}$	3,05

A amostra  $\alpha_{I+NF}$  apresentou menor densidade. Isto ocorreu provavelmente devido a presença de impurezas na superfície das partículas, que não permitem sinterização por difusão em via sólida, ocorrendo antes interferência de mecanismos de difusão superficial, por exemplo.

#### 4.2 - Alumina - $\beta/\beta''$

##### 4.2.1 - Conversão de fase alumina- $\beta \rightarrow \beta''$ .

As misturas preparadas da maneira descrita na secção 3-3 foram calcinadas a 1260 °C durante 1,2 e 3 horas. Foi efetua

do difração de raios-X para todas as composições da maneira descrita na seção 3-4.

Para facilitar a exposição dos resultados vamos dividi-los em grupos de composições afins, sendo que algumas composições serão repetidas em vários grupos.

#### 4.2.1.1 - Influência da presença de cálcio e silício.

Para estudar a influência do cálcio e silício na conversão de fase alumina- $\beta \rightarrow \beta''$  foi feita dopagem de cálcio e silício isoladamente e de maneira combinada na alumina- $\beta''$  preparada com a alumina Baikowski CR-30. A alumina- $\beta''$  preparada com a alumina Baikowski pura foi denominada  $\beta_B$  (M-1) e será considerada como padrão.

Na figura 4-13 temos os difratogramas das misturas M-1, M-2, M-3, M-5 e M-6. A presença de somente cálcio (0,1% em peso) e somente silício (0,05% em peso) não alteram o espectro de difração de raios-X tanto a 1260°C quanto a 1600°C. Na tabela IV- V temos o fator  $f(\beta)$  calculado a partir dos difratogramas para as cinco misturas. Comparando as três primeiras colunas concluímos que cálcio e silício isoladamente não alteram a conversão de fase alumina- $\beta \rightarrow \beta''$ .

Quando foi adicionado 0,05% de cálcio e 0,05% de silício (% em peso) concomitantemente na M-1 ( $\beta_B$ ), gerando a mistura M-5, observamos alterações no espectro de difração de raios-X após calcinação a 1260°C com a presença de uma linha em  $2\theta$  igual a 30,4 denominada fase-x. A presença desta linha ficou mais acentuada quando foi adicionado 0,1% de cálcio com 0,05% de silício gerando a mistura M-6, aparecendo uma nova linha em  $2\theta$  igual a 35,0. Durante a sinterização a 1260°C a linha em  $2\theta$  igual a 35 desaparece em M-6 porém o de 30,4 permanece tanto em M-5 como em M-6.

A mistura M-5 e M-6 também apresentaram diferenças quando comparadas com a M-1 com relação à concentração de fase  $\beta$  presente na mistura como mostra a tabela IV-V. A presença do cálcio juntos na mistura dificulta a conversão de fase alumina- $\beta \rightarrow \beta''$ .

Estes resultados nos levam a concluir que a presença do cálcio e silício em concentração tão baixa quanto 500 ppm favorece a formação de uma fase cuja concentração na mistura é elevada, pois é detectável pela difração de raios-x. A formação da fase-x provavelmente consumiu íons de lítio visto que a sua formação dificultou a estabilização da alumina- $\beta''$ .

**Tabela IV-V-Fator  $f(\beta)$  para misturas de alumina- $\beta''$  dopadas com cálcio e/ou silício.**

Fator $f(\beta)$ (%)					
T(C), t(h)	$\beta_B$ (M-1)	$\beta_{B+0,1\%Ca}$ (M-2)	$\beta_{B+0,05\%Si}$ (M-3)	$\beta_{B+0,05\%Ca+0,05\%Si}$ (M-5)	$\beta_{B+0,1\%Ca+0,05\%Si}$ (M-6)
1260;1	25,0	23,0	23,0	20,8	30,7
1260;2	24,2	22,1	26,7	27,7	31,2
1260;3	15,3	14,0	12,0	26,0	27,4
1600;0,33	10,4	7,8	9,8	22,3	22,7

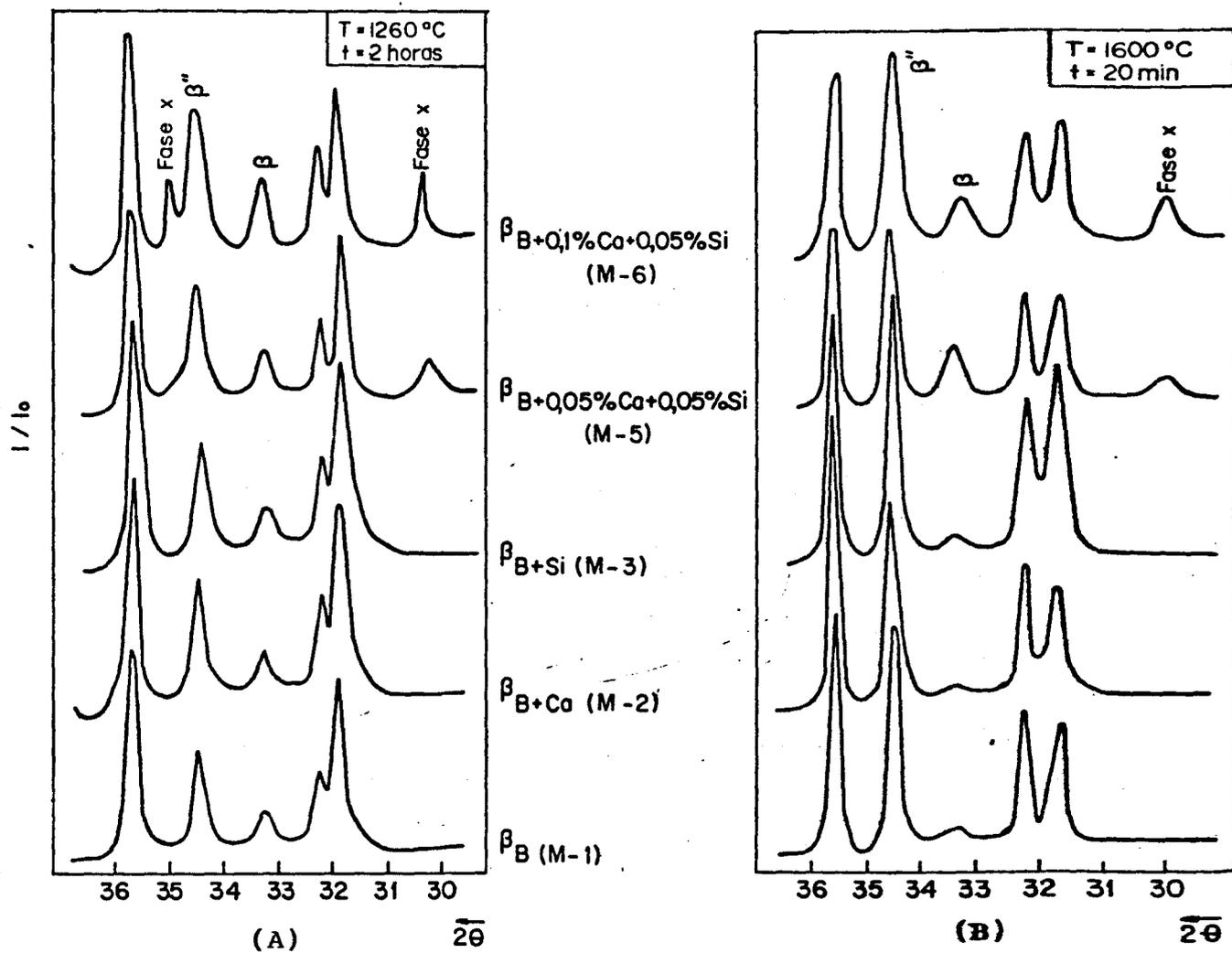


Figura 4.13 - Influência do cálcio e/ou silício no espectro de difração de raios-X da alumina-β/β''.

(A) - após calcinação; (B) após sinterização.

#### 4.2.1.2 - Influência da Presença de Ferro.

A figura 4-14 mostra os difratogramas das misturas M-1, M-4, M-6 e M-7 quando calcinadas a 1260°C durante 2 horas e após sinterização a 1600°C durante 20 minutos. Comparando as linhas da fase  $\beta$  ( $2\theta = 33,3$ ) e  $\beta''$  ( $2\theta = 34,7$ ) observamos que a presença do ferro influenciou positivamente na conversão de fase- $\beta \rightarrow \beta''$  sendo a influência bastante acentuada na amostra dopada com cálcio e silício.

A literatura (69, 70, 71) mostra resultados da influência da presença do ferro em alumina- $\beta$ . Foi encontrado que o ferro pode estar como  $Fe^{+2}$  ou  $Fe^{+3}$  substituindo íons de  $Al^{+3}$ . No nosso caso, alumina- $\beta''$ , o  $Fe^{+2}$  pode estar substituindo íons de  $Al^{+3}$  no bloco espinélio atuando como um íon estabilizador da estrutura cristalina tal como o lítio. Isto explica a conversão de fase  $\beta \rightarrow \beta''$  mais acentuada para a mistura M-4 quando comparada com a mistura M-1.

No item anterior, 4.2.1.1, mostramos que a presença do cálcio e silício juntos formam a fase X. À esta mistura dopada com cálcio e silício (M-6) foi adicionado 0,05% em peso de ferro gerando a mistura (M-7). Na figura 4-14 observamos que o ferro desestabilizou a fase-X auxiliando na conversão de fase  $\beta \rightarrow \beta''$  como mostra o fator  $f(\beta)$  na tabela IV-VI devido a liberação dos íons de lítio, antes consumidos pela fase-X.

Tabela IV-VI-Influência da presença do Ferro na Conversão de fase alumina  $\beta \rightarrow \beta''$ .

Fator $f(\beta)$ (%)				
$T^\circ(C), t(h)$	$\beta_B$	$\beta_B + 0,05\%Fe$	$\beta_B + 0,1\%Ca + 0,05\%Si$	$\beta_B + 0,1\%Ca + 0,05\% + 0,05\%Fe$
	M-1	M-4	M-6	M-7
1260;1	25,0	20,0	30,7	16,8
1260;2	25,1	16,1	31,3	19,4
1260;3	15,3	13,0	27,4	17,0
1600;0,33	10,4	7,0	22,7	4,5

#### 4.2.1.3 - Influência da redução carbotérmica.

Conforme descrito na secção 3-3-2 preparamos alumina- $\beta''$  com alumina- $\alpha$  obtida através da redução carbotérmica e através da simples calcinação do hidróxido de alumínio.

Na figura 4-15 temos os difratogramas das misturas M-1, M-8, M-10 e M-11. Devemos lembrar aqui que a mistura M-11 foi processada usando alumina- $\alpha$  obtida através da simples calcinação do hidróxido de alumínio o que fornece um óxido de alumínio com 1500 ppm de cálcio e 1300 ppm de silício (vide tabela IV-11). As misturas M-8 e M-10 foram preparadas com alumina  $\alpha$  obtida a partir da redução carbotérmica do hidróxido de alumínio a

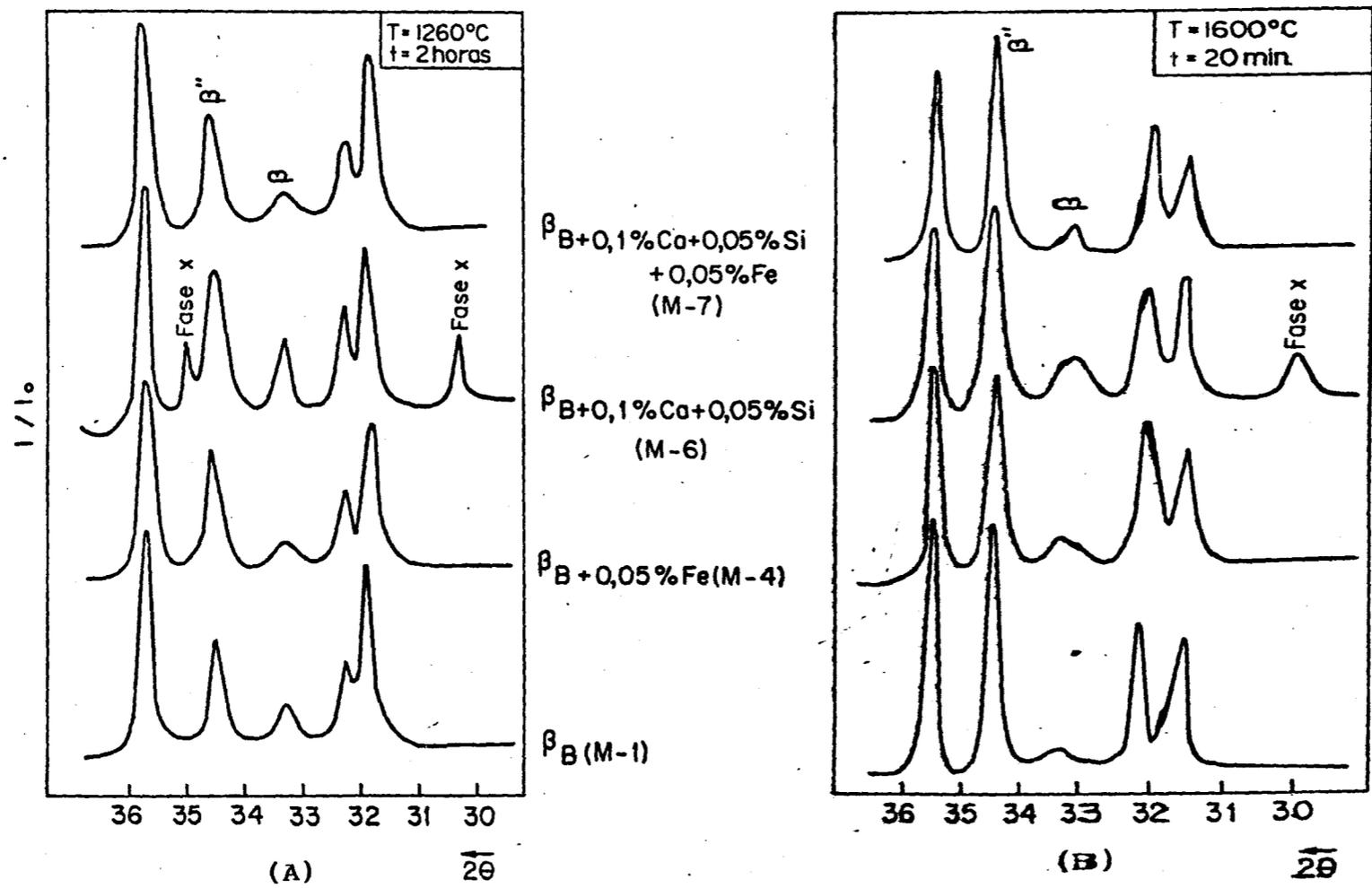


Figura 4.14 - Influência da presença de ferro na conversão de fase alumina-  $\beta \rightarrow \beta''$ .  
 (A) - após calcinação; (B) - após sinterização.

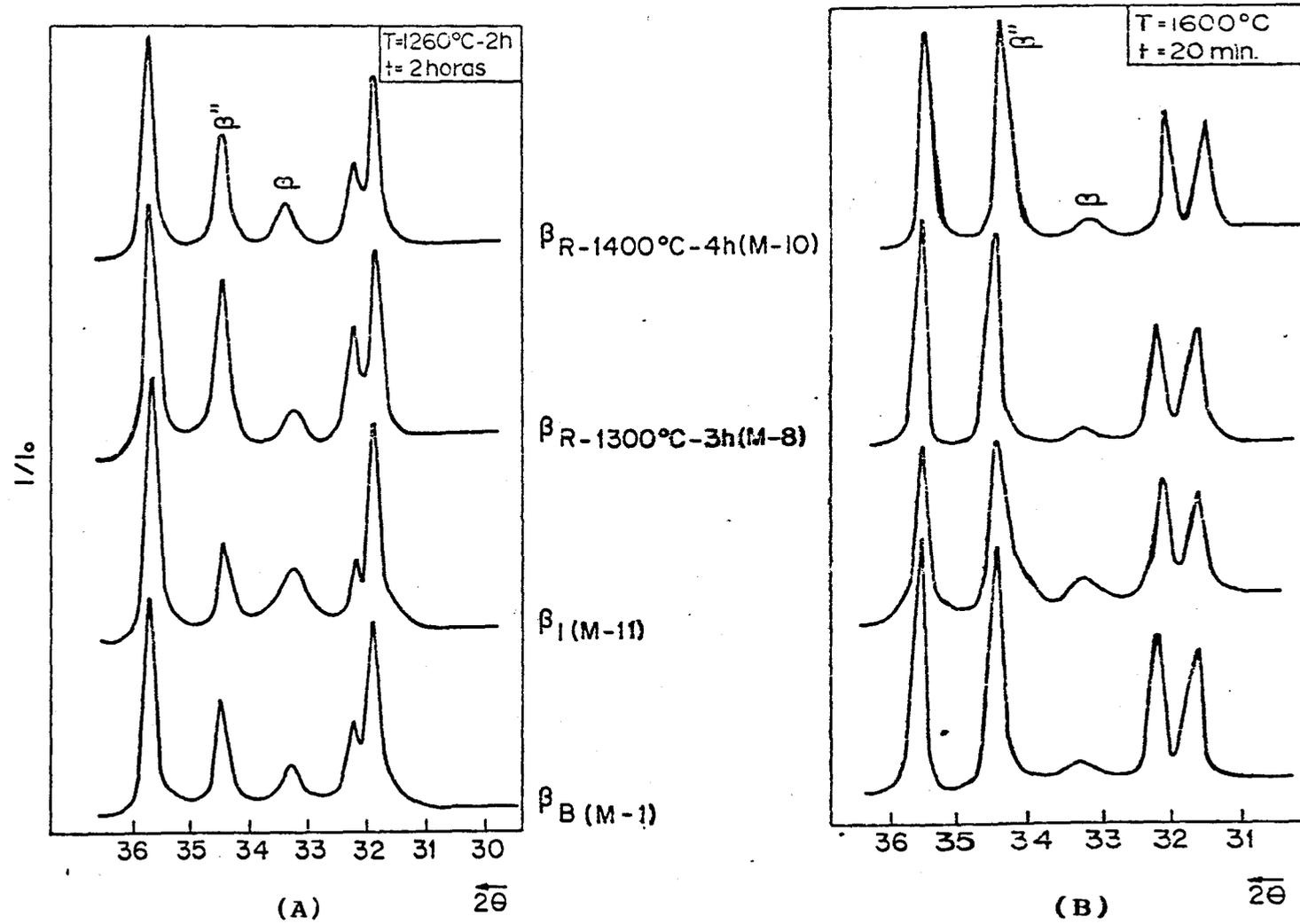


Figura 4.15 - Influência da redução carbotérmica do hidróxido de alumínio na conversão da fase alumina- $\beta \rightarrow \beta''$ .  
 (A) após calcinação; (B) após sinterização.

1300°C-3h e 1400°C-4h respectivamente. Comparando os difratogramas observamos que a redução carbotérmica gera uma alumina  $\alpha$  que favorece a conversão de fase  $\beta \rightarrow \beta''$ . Na tabela IV-VII temos o fator  $f(\beta)$  para estas misturas.

Tabela IV-VII-Influência da redução carbotérmica no fator  $f(\beta)$  na converção de fase alumina- $\beta \rightarrow \beta''$ .

Fator $f(\beta)$ (%)				
$T^\circ(\text{C}), t(\text{h})$	$\beta_B$ (M-1)	$\beta_I$ (M-11)	$\beta_{R-1300-3h}$ (M-8)	$\beta_{R=1400-3h}$ (M-11)
1260;1	25,0	46,5	22,4	32,2
1260;2	24,1	46,5	17,5	33,5
1260;3	15,3	40,0	15,3	24,7
1600;0,33	10,4	18,0	5,0	7,8

Entre todas as misturas estudadas a  $\beta_I$  foi a mistura que apresentou o maior fator  $f(\beta)$ , isto é, foi a mistura na qual a conversão de fase alumina-  $\beta \rightarrow \beta''$  foi mais afetada. Existem duas razões para este comportamento:

- A alumina- $\alpha$  ( $\alpha_I$ ) usada em  $\beta_I$  possui alto teor de cálcio e silício o que dificulta a conversão de fase como vimos em 4.2.1.1
- Através da microscopia eletrônica de varredura do pó de  $\alpha_I$  (Fig. 4-5) observamos que os aglomerados são placas densas, o que dificulta a mistura com o lítio, o íon estabilizante da estru

tura  $\beta''$ .

O favorecimento da conversão de fase-  $\beta \rightarrow \beta''$  pela redução carbotérmica é explicada por:

- a microscopia eletrônica de varredura do pó da alumina obtida através da redução carbotérmica mostra que as partículas são aproximadamente esféricas com aglomerados lineares (Fig. 4-2) o que favorece a mistura do lítio e conseqüentemente a estabilização da fase- $\beta''$ .
- a acentuada conversão de fase observada na mistura M-8 (redução carbotérmica a 1300°C-3h) quando comparada com a M-10 (redução carbotérmica a 1400°C-3h) é devido a maior concentração de ferro na M-8. Como mostra a tabela IV-II, a M-8 possui 400 ppm de Si, 350 ppm de cálcio e 200 ppm de ferro. A mistura M-10 possui menor teor de silício, 270 ppm, porém possui também menor teor de ferro 100 ppm.

As aluminas quando preparadas através de redução carbotérmica em temperatura abaixo de 1400°C apresentam uma distribuição uniforme de ferro na superfície das partículas o que confere uma tonalidade avermelhada à essas aluminas. Isto é devido à difusão do íon de ferro para a superfície das partículas não sendo a temperatura suficiente para completa volatilização como mostra a análise química. A alumina preparada através da redução carbotérmica a 1400°C apresenta coloração completamente branca.

Esses resultados confirmam a influência positiva do ferro na conversão de fase alumina- $\beta \rightarrow \beta''$ .

#### 4.2.1.4 - Influência da calcinação da mistura $[\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NF}]$ sem gás de arraste.

Na secção 3-3-2 foi descrito a preparação de alumina- $\beta''$

usando alumina- $\alpha$  preparada de várias maneira, entre elas a calcinação da mistura  $|\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NF}|$  em cadinho fechado e sem gás de arraste.

Na figura 4-16 temos os difratogramas das misturas M-11 ( $\beta_I$ ), M-12 ( $\beta_{I+\text{NF}}$ ) e M-6 ( $\beta_{\text{B}+0,1\%\text{Ca}+0,05\%\text{Si}}$ ) após calcinação à 1260°C e sinterização a 1600°C. Os difratogramas para 1260°C, das misturas M-12 e M-6 são muito semelhantes com relação as fases presentes. A mistura M-12 apresenta a fase-X como descrito para a mistura M-6 na secção 4.2.1.1. Após sinterização a 1600°C a linha da fase-x situada em  $2\theta$  igual a 35,0 desaparece mantendo-se a linha situada em  $2\theta$  igual a 30,4 como ocorre com a mistura M-5 ( $\beta_{\text{B}+0,05\%\text{Ca}+0,05\%\text{Si}}$ ).

Este resultado sugere que, durante a calcinação da mistura  $|\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NF}|$  em cadinho fechado ocorre a difusão de impurezas tais como cálcio e silício, para a superfície das partículas. Este resultado é coerente com a microestrutura desta alumina após sinterização a 1650°C como mostra a figura 4-12.

Na tabela IV-VIII temos o fator  $f(\beta)$  para as composições M-11, M-12 e M-6 onde podemos observar o efeito acentuado do cálcio e silício na conversão de fase  $\beta \rightarrow \beta'$ .

**Tabela IV-VIII Fator  $f(\beta)$  para misturas com alto teor de cálcio e silício.**

Fator $f(\beta)$ (%)			
$T^\circ(\text{C}), t(\text{h})$	$\beta_I$ (M-11)	$\beta_{I+\text{NF}}$ (M-12)	$\beta_{\text{B} + 0,1\% \text{Ca} + 0,05\% \text{Si}}$ (M-6)
1260; 1	46,5	38,9	30,7
1260; 2	46,5	45,0	31,3
1260; 3	40,0	38,8	27,37
1600; 0,33	19,9	19,5	22,67

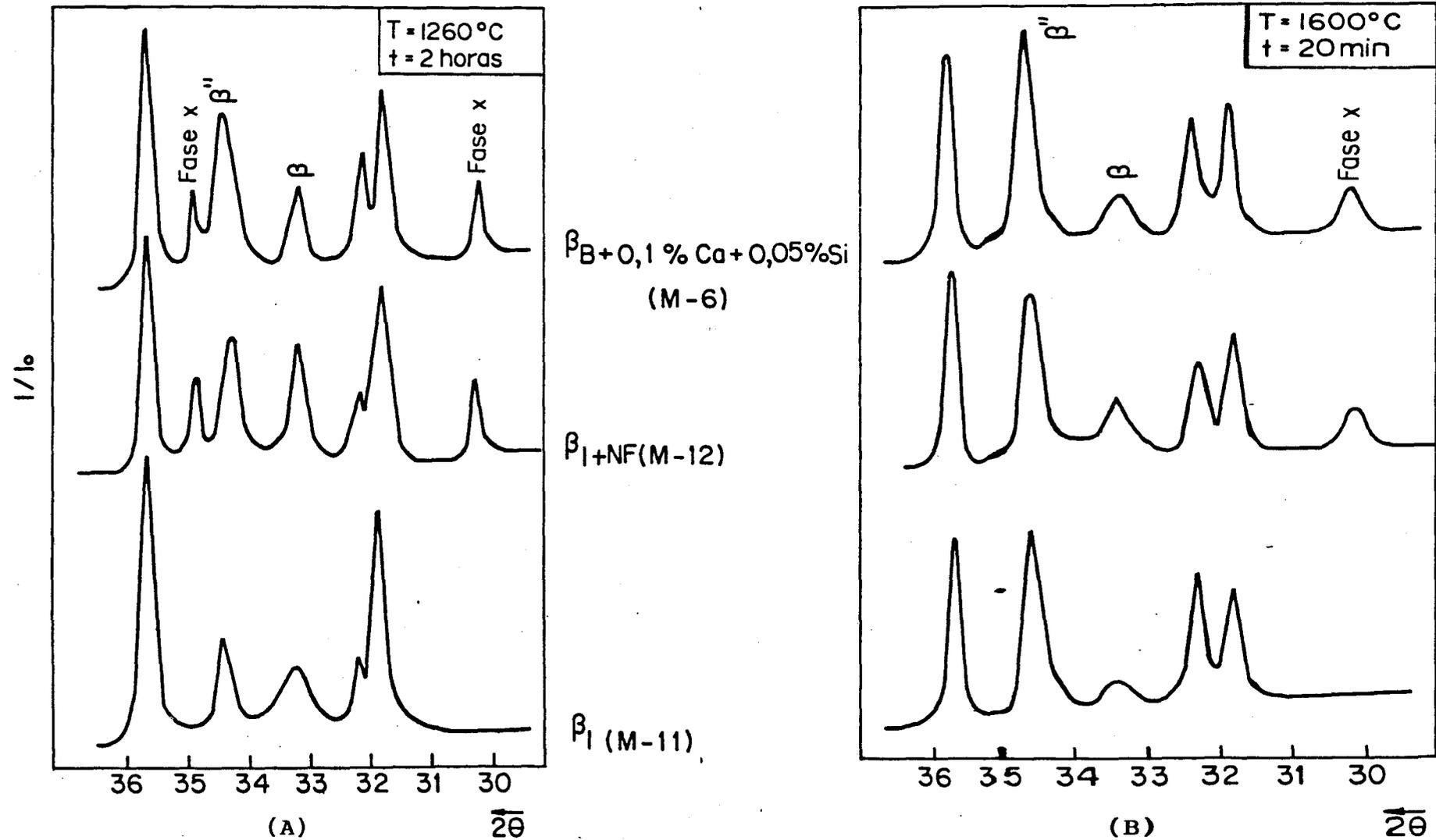


Figura 4.16 - Influência da calcinação da mistura  $[\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NF}]$  sem gás de arraste, na formação do pó de alumina- $\beta/\beta''$ .

(A) - após calcinação; (B) - após sinterização.

#### 4.2.1.5 Efeito do tratamento térmico após sinterização.

Como descrito em 2-3-2 a sinterização da alumina- $\beta$  /  $\beta''$  deve ser efetuada durante curto tempo para evitar exagerado crescimento de grão e perda de sódio que é muito acentuada na temperatura de sinterização. Durante a sinterização a conversão de fase  $\beta \rightarrow \beta''$  não é completa, sendo necessário um tratamento térmico após a sinterização.

Durante este trabalho a sinterização foi efetuada a 1600°C durante 20 minutos e a 1600°C durante 20 minutos com tratamento a 1475°C durante duas horas.

A figura 4-17 mostra o difratograma para as misturas M-10 e M-7 após sinterização com e sem tratamento térmico onde podemos observar que o tratamento térmico teve maior influência na amostra dopada com cálcio e silício e ferro (M-7) do que na amostra M-10, preparada através de redução carbotérmica.

Este resultado mostra que a alumina- $\alpha$  obtida através de redução carbotérmica gera uma mistura muito íntima do lítio tal que, um curto tempo de sinterização é suficiente para ocorrer a transformação de fase  $\beta \rightarrow \beta''$ .

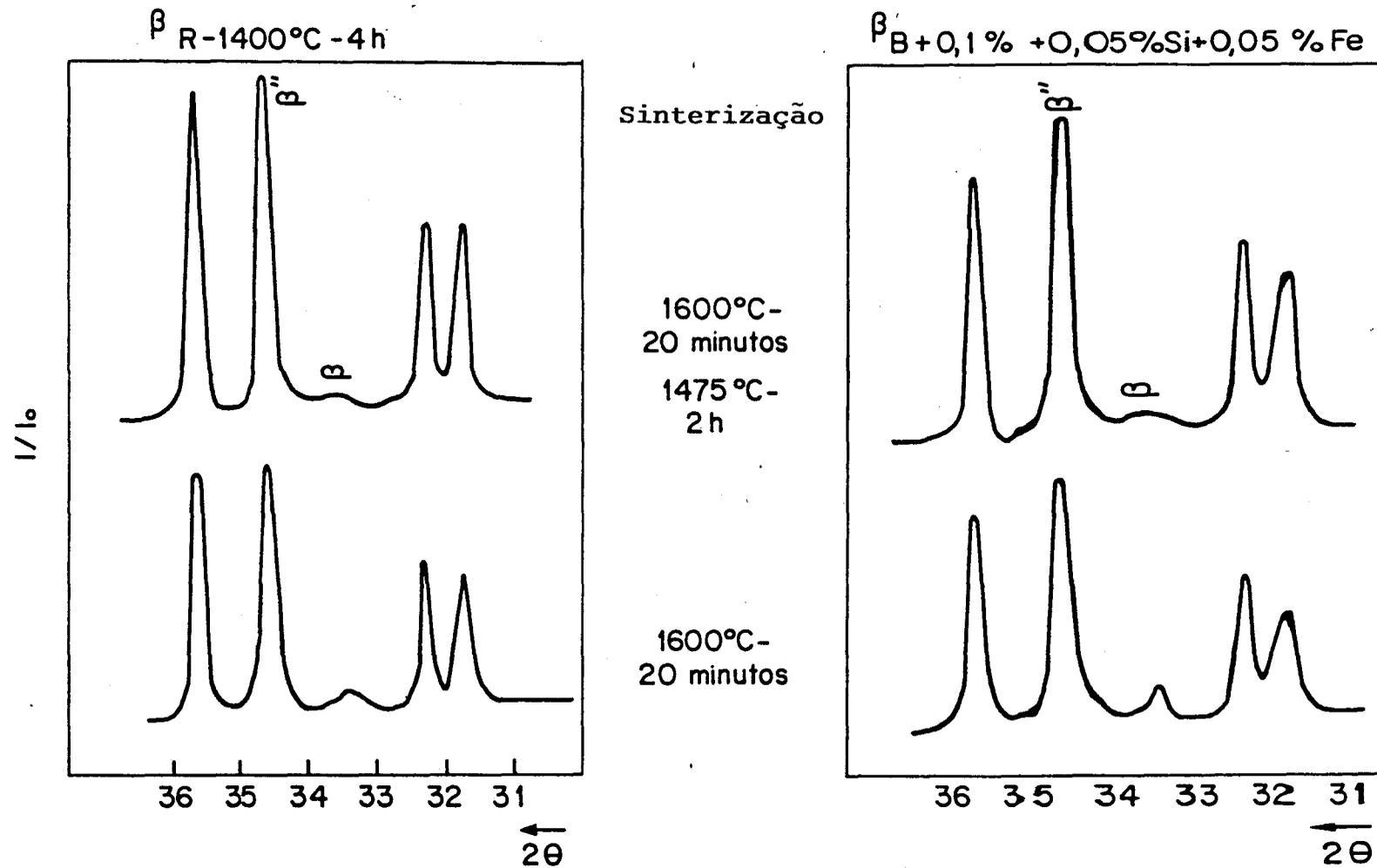


Figura 4.17 - Influência do tratamento térmico após sinterização na conversão de fase alumina- $\beta \rightarrow \beta''$ .

#### 4.2.2 - Condutividade Iônica e Microestruturas.

A condutividade iônica foi medida da maneira descrita na secção 3.9.3. Os resultados são apresentados em grupos de amostras para tornar mais fácil a exposição.

##### 4.2.2.1 - Influência do Cálcio e Silício.

Na figura 4-18 temos as curvas de condutividade para os íons de sódio para as misturas M-1 ( $\beta_B$ ), M-2 ( $\beta_B + 0,1\% \text{ Ca}$ ), M-3 ( $\beta_B + 0,05\% \text{ Si}$ ), M-5 ( $\beta_B + 0,05\% \text{ Ca} + 0,05\% \text{ Si}$ ), M-6 ( $\beta_B + 0,1\% \text{ Ca} + 0,05\% \text{ Si}$ ). O valor da condutividade é dependente de três fatores: relação de fase- $\beta/\beta''$ , densidade aparente e microestrutura. Quando o cálcio e silício são adicionados independentemente obtemos uma diminuição da condutividade. Para o caso do silício o decréscimo é de 5% em toda a faixa de temperatura medida e no caso do cálcio de 15%.

Como está mostrado na tabela IV-VI a conversão de fase  $\beta \rightarrow \beta''$  não é alterada com a adição de cálcio e silício independentemente. A densidade aparente é levemente alterada como mostra a tabela IV-IX. O parâmetro que sofre uma mudança significativa com a adição do cálcio ou silício é a microestrutura.

A alumina- $\beta''$  apresenta uma microestrutura duplex formada por uma matriz de grãos finos na qual estão inseridos grãos grandes em forma de placas alongadas. Na figura 4-19 temos a microestrutura ótica das misturas M-1, M-2 e M-3 onde podemos observar que o cálcio ou silício favorecem o crescimento do grão sendo que o silício fornece uma maior densidade de grãos grandes. A amostra M-3 apresenta o maior grão com 65  $\mu\text{m}$  enquanto que a amostra dopada com cálcio ou silício apresentam grãos com até 280  $\mu\text{m}$ .

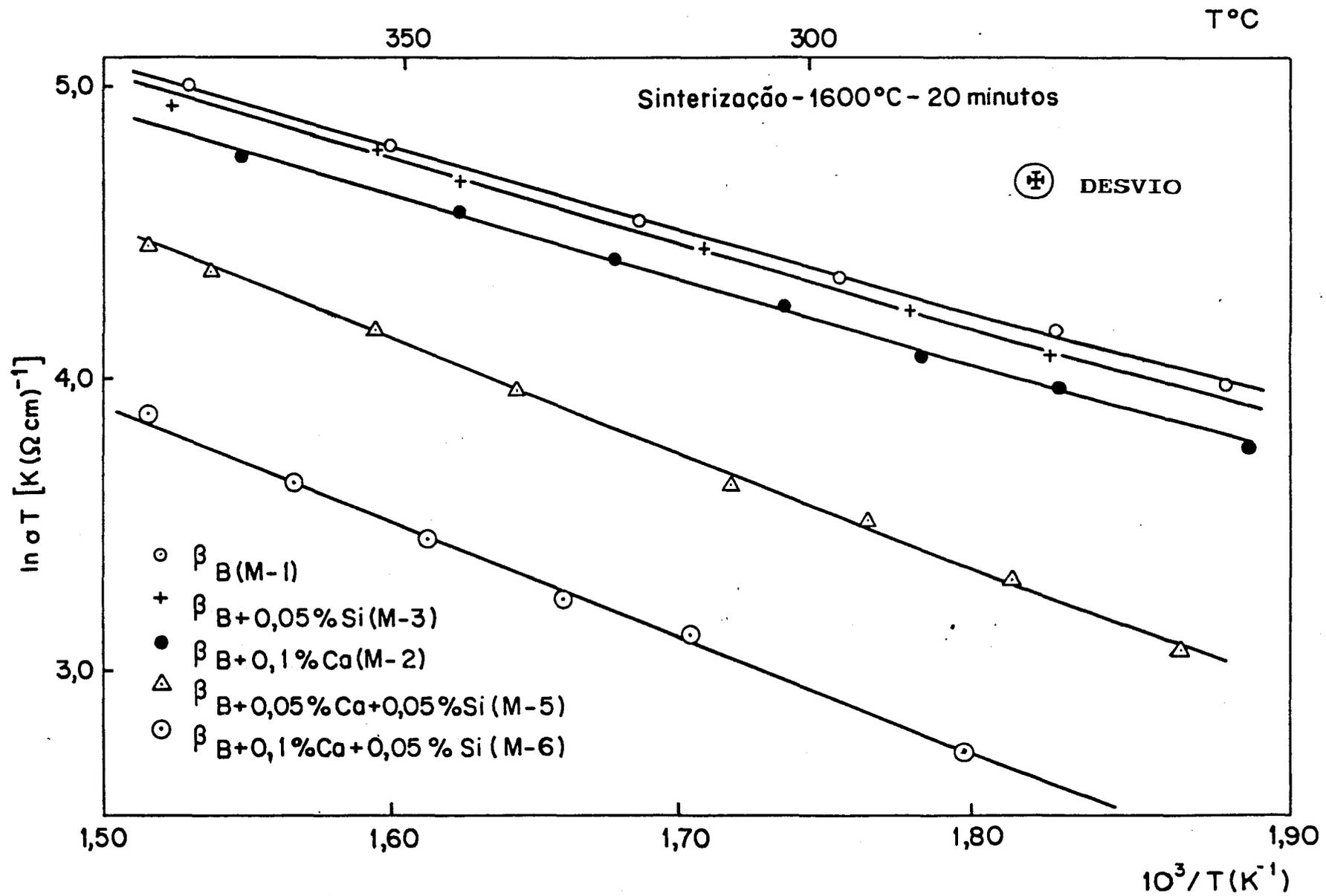
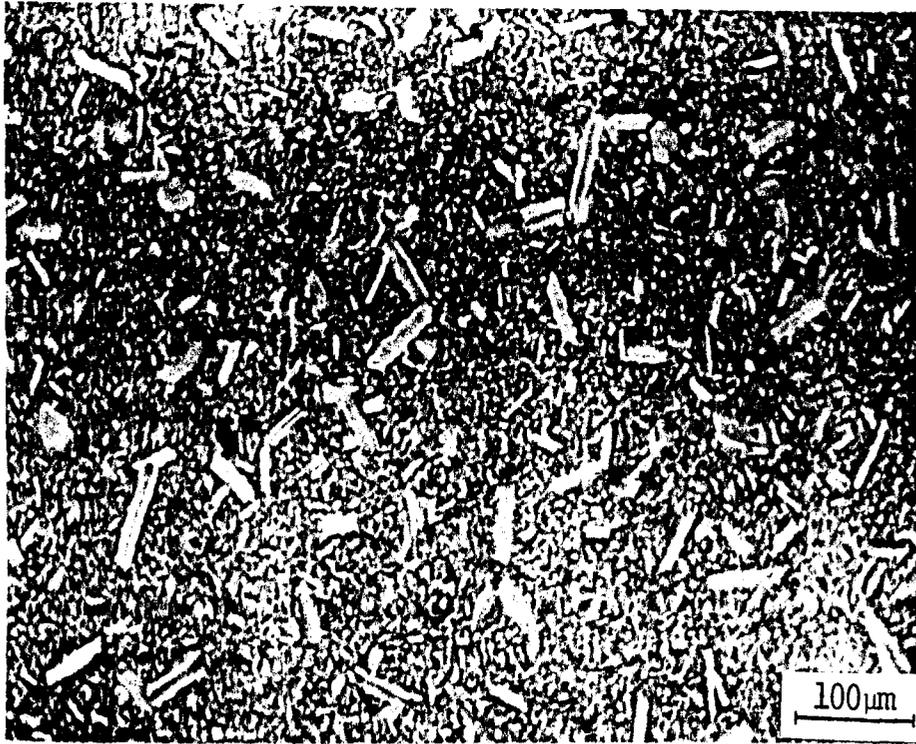


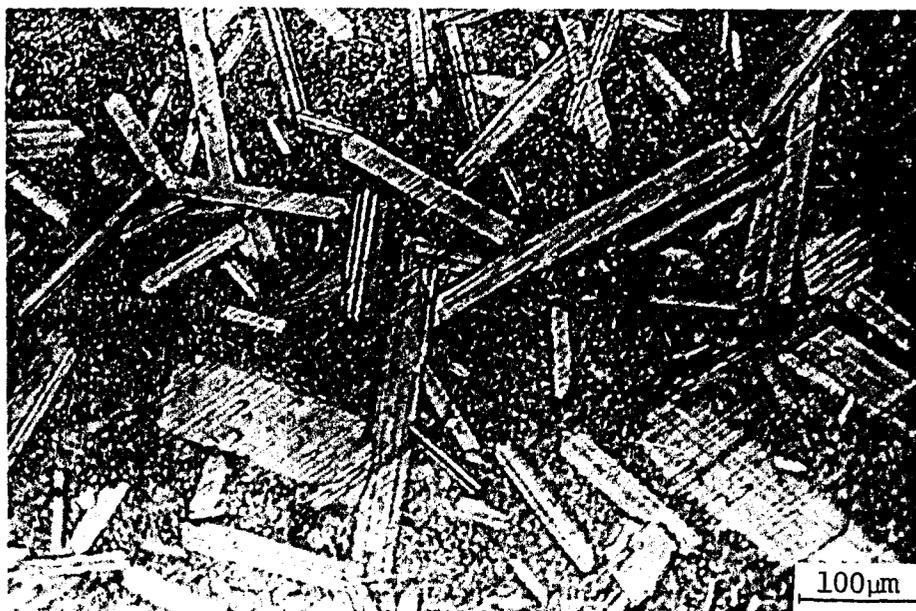
Figura 4.18 - Influência da presença de cálcio e silício na condutividade iônica da alumina- $\beta$  Na.



(A)



(B)



(C)

Fig. 4-19 Microscopia ótica da:  $\beta_B$  (A),  $\beta_{B+0,1\%Ca}$  (B) e  $\beta_{B+0,05\%Si}$  (C). Ataque:  $H_3PO_4$ -a  $170^\circ C$ -40 segundos.

A microestrutura fina para as três amostras é formada por grãos com comprimento médio de 2  $\mu\text{m}$ . Na figura 4-20 temos uma microestrutura fina típica obtida através de microscopia eletrônica.



Fig. 4-20 Microestrutura fina típica da alumina- $\beta$ ".

Ataque - 1450°C - 5 minutos.

A relação entre os valores da condutividade da amostra dopada com cálcio e dopada com silício estão coerentes com as microestruturas visto que a amostra dopada com cálcio apresenta condutividade menor devido a menor densidade dos grãos grandes não havendo interconecção entre eles. A microestrutura da amostra dopada com silício apresenta uma densidade de grãos grandes muito maior favorecendo a interconecção entre eles criando caminhos preferenciais para o íon de sódio, conseqüentemente aumentando a condutividade iônica.

A presença de caminhos preferenciais é problemática do ponto de vista de degradação do material visto que íons de sódio são bombeados através do caminho preferencial até o ponto onde

ocorre o rompimento do caminho. Este ponto fica sob tensão in troduzindo trincas no material.

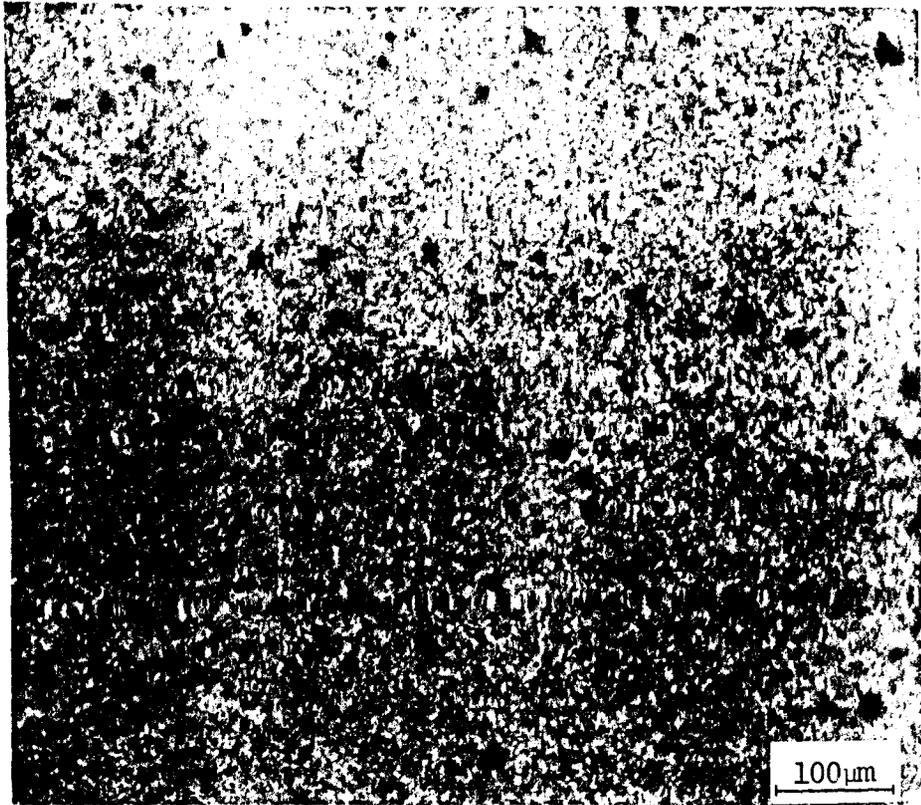
A presença de cálcio e silício juntos na alumina-  $\beta''$  provoca um decréscimo acentuado na condutividade sendo que para  $350^{\circ}\text{C}$  há um decréscimo de 52% quando adicionado 500 ppm de cálcio e 500 ppm de silício e um decréscimo de 73% quando adicionado 1000 ppm de cálcio e 500 ppm de silício quando comparado com a mistura  $\beta_B$ , como mostra a figura 4-18. A razão para este decréscimo acentuado é a presença da fase X abordada na secção 4.2.1.1. A presença desta fase dificultou:

- a conversão de fase  $\beta \rightarrow \beta''$  mostrada na tabela IV-V.
- o crescimento dos grãos para formar a matriz de grãos alongados como mostra a figura 4-21.
- a densificação da amostra como mostra a tabela IV-IX.

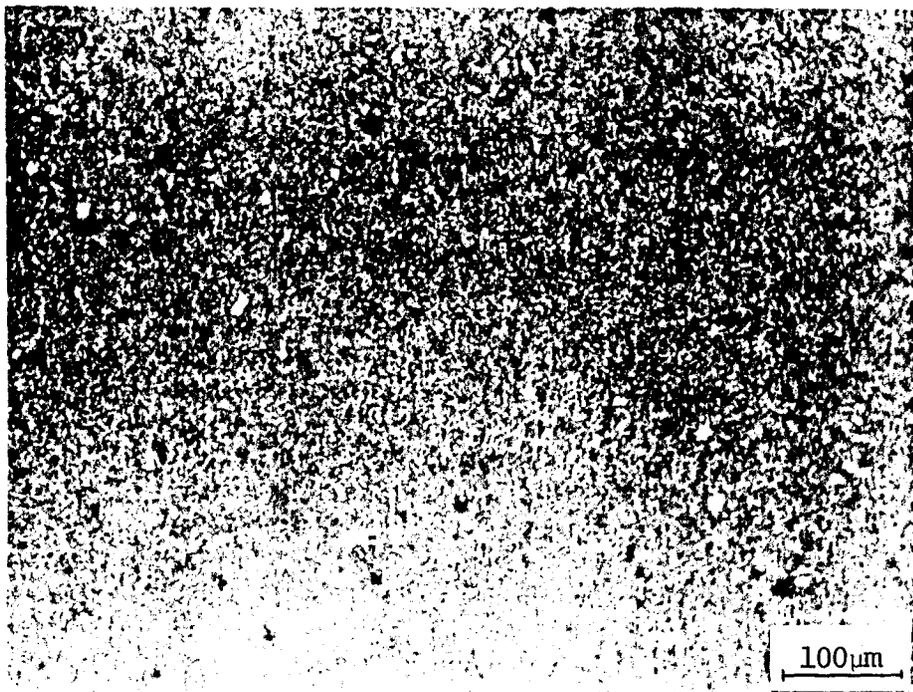
Na figura 4-21 (B) observamos a presença de alguns grãos que são os responsáveis pelo aumento da condutividade da amostra M-5 comparada com a M-6 na figura 4-18.

**Tabela IV-IX - Influência do cálcio e silício na densidade da alumina- $\beta''$  sinterizada.**

Amostra	Densidade. ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) ( $\pm 0,01$ )
$\beta_B$ (M-1)	3,25
$\beta_B + 0,1\% \text{ Ca}$ (M-2)	3,24
$\beta_B + 0,05\% \text{ Si}$ (M-3)	3,20
$\beta_B + 0,05\% \text{ Ca} + 0,05\% \text{ Si}$ (M-5)	3,15
$\beta_{B+0,1\% \text{ Ca} + 0,05\% \text{ Si}}$ (M-6)	3,14



(A)



(B)

Fig. 4-21 Microscopia ótica da alumina- $\beta$  ":

(A) -  $\beta$ <sub>B</sub> + 0,1% Ca + 0,05% Si (M-6)

(B) -  $\beta$ <sub>B</sub> + 0,05% Ca + 0,05% Si (M-5)

Na figura 4-22 temos a microscopia eletrônica de varredura da amostra  $\beta_{B+0,1\%Ca + 0,05\%Si}$  (M-6). A presença do cálcio e silício favorece a formação de uma estrutura de anéis rigidos e interligados inibindo a sinterização e gerando uma amostra de baixa densidade.

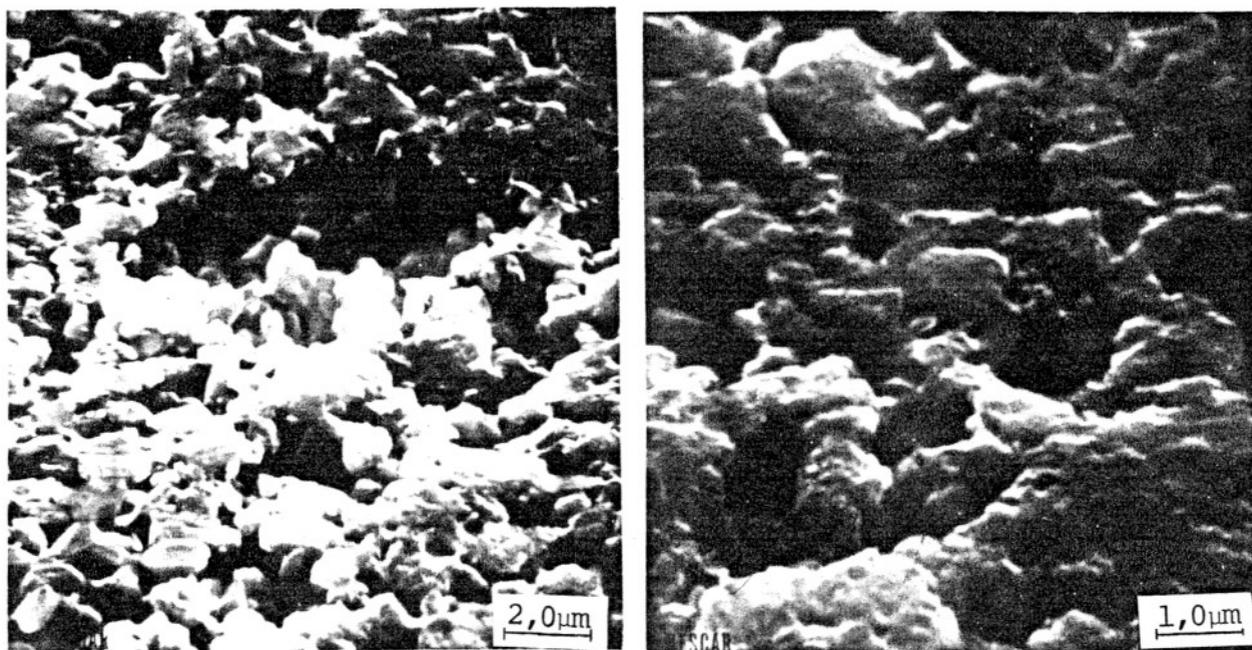


Fig. 4-22 Microscopia eletrônica de varredura da amostra de alumina- $\beta$ " dopada com 0,1% de cálcio e 0,05% de silício.

A partir da figura 4-18 obtem-se os valores para a energia de ativação para as amostras dopadas com cálcio e/ou silício e os resultados são mostrados na tabela IV-X.

Tabela IV-X Influência do cálcio e/ou silício na energia de ativação para a condução dos íons  $\text{Na}^+$ .

Amostra	Ea (ev).
$\beta_B$	0,25
$\beta_B + 0,1\% \text{ Ca}$	0,25
$\beta_B + 0,05\% \text{ Si}$	0,25
$\beta_B + 0,05\% \text{ Ca} + 0,05\% \text{ Si}$	0,34
$\beta_B + 0,1\% \text{ Ca} + 0,05\% \text{ Si}$	0,34

De acordo com os resultados obtidos com relação à influência do cálcio e silício na condutividade iônica podemos concluir que:

- a presença do cálcio ou silício favorecem a formação de uma fase líquida durante a sinterização que auxilia o crescimento do grão. Apesar dos grãos das amostras dopadas serem até 5 vezes maiores do que a amostra não dopada,  $\beta_B$ , há um decréscimo na condutividade. Isto acontece provavelmente devido a um filme não condutivo no contorno de grão proveniente da fase líquida que auxiliou o crescimento do grão.

- a presença concomitante do cálcio e silício na mistura de alumina- $\beta/\beta''$  favorece a formação da fase-X discutida na secção 4.2.1.1. A formação desta fase não permite a formação de fase líquida durante a sinterização conseqüentemente não ocorrendo o crescimento do grão, alterando drasticamente a condutividade iônica. Esta fase-X seguramente contém íons de lítio visto que sua formação dificulta a transformação da fase  $\beta \rightarrow \beta''$  durante a sinterização.

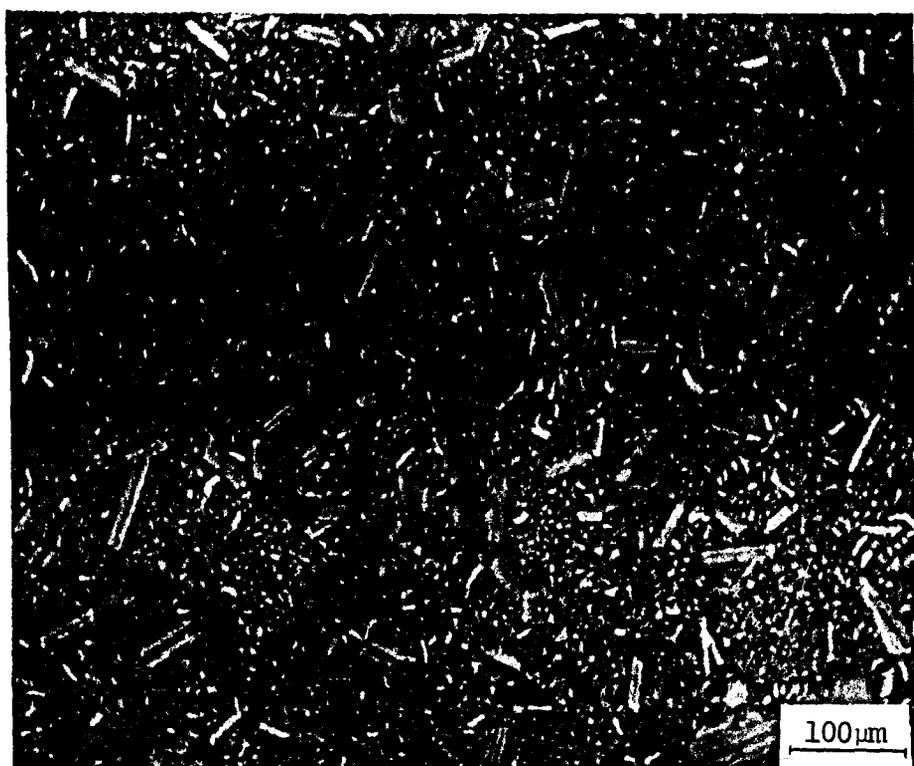
#### 4.2.2.2 - Influência do Ferro.

Na figura 4.2.3 temos as curvas de condutividade iônica para as misturas M-1 ( $\beta_B$ ), M-4 ( $\beta_{B+0,05\%Fe}$ ), M-6 ( $\beta_B + 0,1\% Ca + 0,05\% Si$ ) e M-7 ( $\beta_{B+0,1\%Ca + 0,05\% Si + 0,05\% Fe}$ ). Comparando as curvas para a amostra M-1 e M-4 observa-se que o ferro atua positivamente na condutividade iônica da alumina- $\beta''$ .

Na tabela IV-VI está mostrado que a presença do ferro auxilia a conversão de fase alumina- $\beta \rightarrow \beta''$  quando comparado com a amostra não dopada. A figura 4.24 mostra a microscopia ótica para M-1 e M-4 e observa-se que M-4 possui menor densidade de grãos grandes do que M-1, porém o maior tamanho de grão é o mesmo ( $\approx 70 \mu m$ ). A figura 4.25 mostra a microestrutura fina para M-1 e M-4 obtida através de microscopia eletrônica de varredura onde observa-se que M-1 e M-4 possui, em média, o mesmo tamanho de grão. Então, o aumento da condutividade só pode estar associado à maior concentração de fase alumina- $\beta''$  na amostra dopada com ferro.

Comparando as curvas de condutividade das misturas M-6 e M-7 da figura 4.23 tem-se que o ferro tende a anular os efeitos negativos do cálcio e silício com relação à condutividade iônica. Este efeito na condutividade é uma consequência da desestabilização da fase-X pelos íons de ferro, liberando os íons de lítio e favorecendo a conversão de fase  $\beta \rightarrow \beta''$  (vide tabela VI-VI). Na figura 4.25 tem-se a microscopia ótica para a amostra M-7 onde pode-se observar que a presença do ferro tende a favorecer o crescimento do grão quando comparada com a amostra M-6 mostrada na figura 4.20-A. Na figura 4.27 tem-se a microscopia eletrônica para a amostra M-7 comparada com a microestrutura da M-6 mostrando o efeito benéfico do ferro na densificação de uma amostra de alumina- $\beta''$  com alto teor de cálcio e silício.





(A)



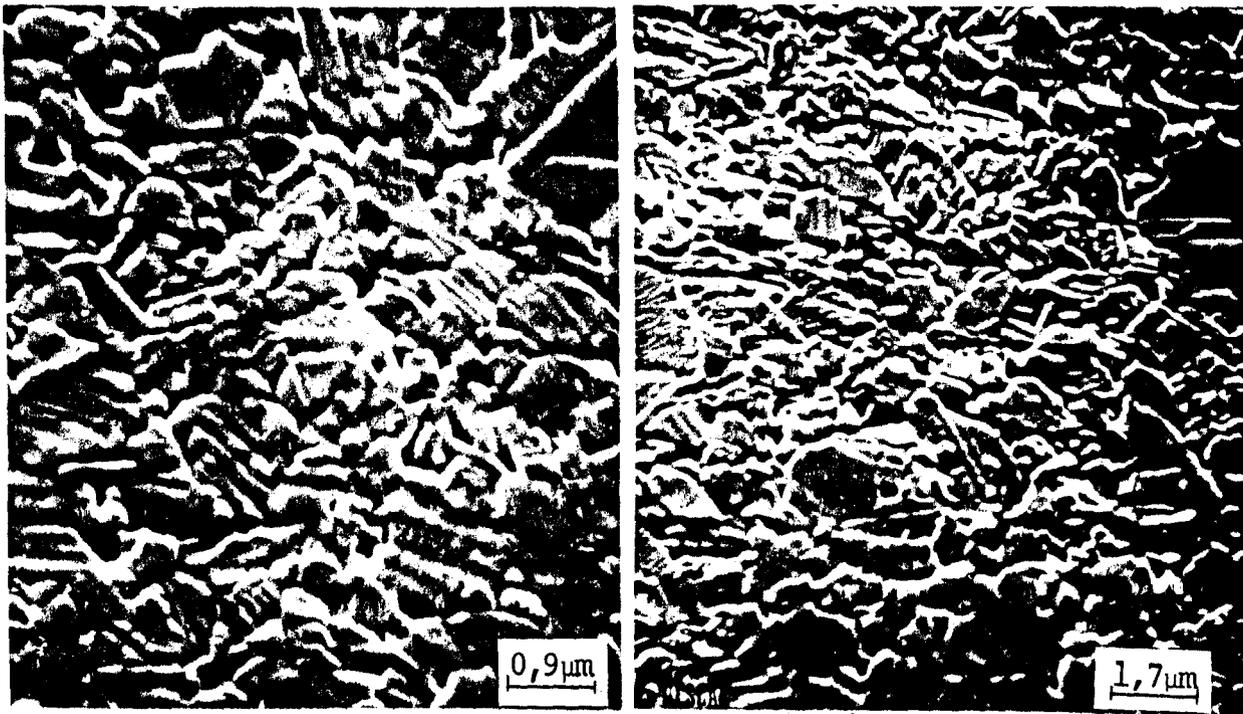
(B)

Fig. 4-24 Microscopia ótica da:

(A)  $\beta_B$

(B)  $\beta_B + 0,05\% \text{ Fe}$

ataque  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a  $170^\circ\text{C}$  - 40 segundos.



(A)

(B)

Figura 4.25 -Microestrutura fina para:

(A)  $\beta_B$ ; (B)  $\beta_{B+0,05\% Fe}$ .

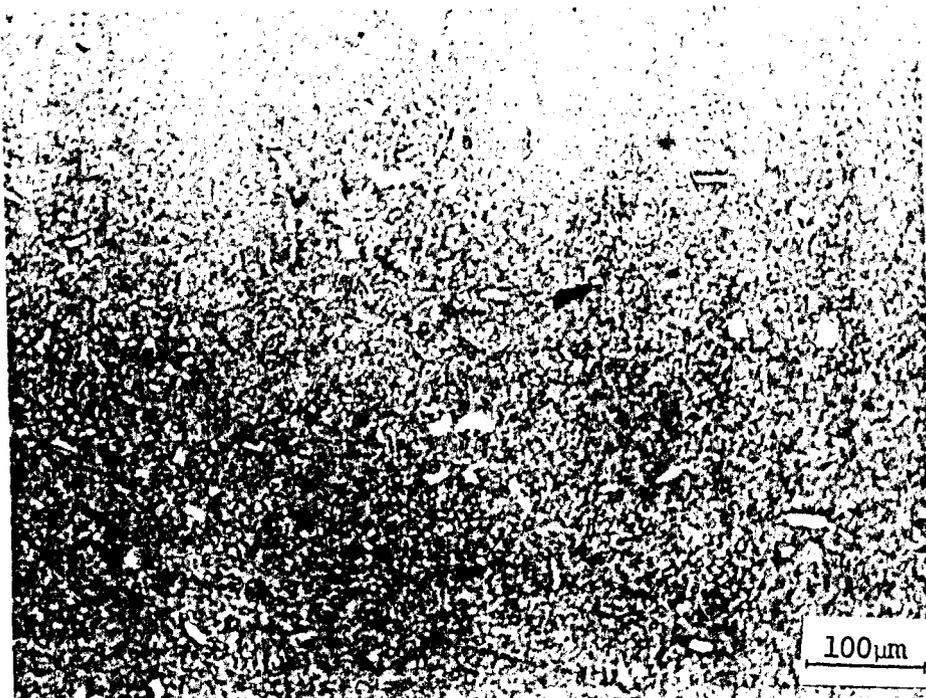
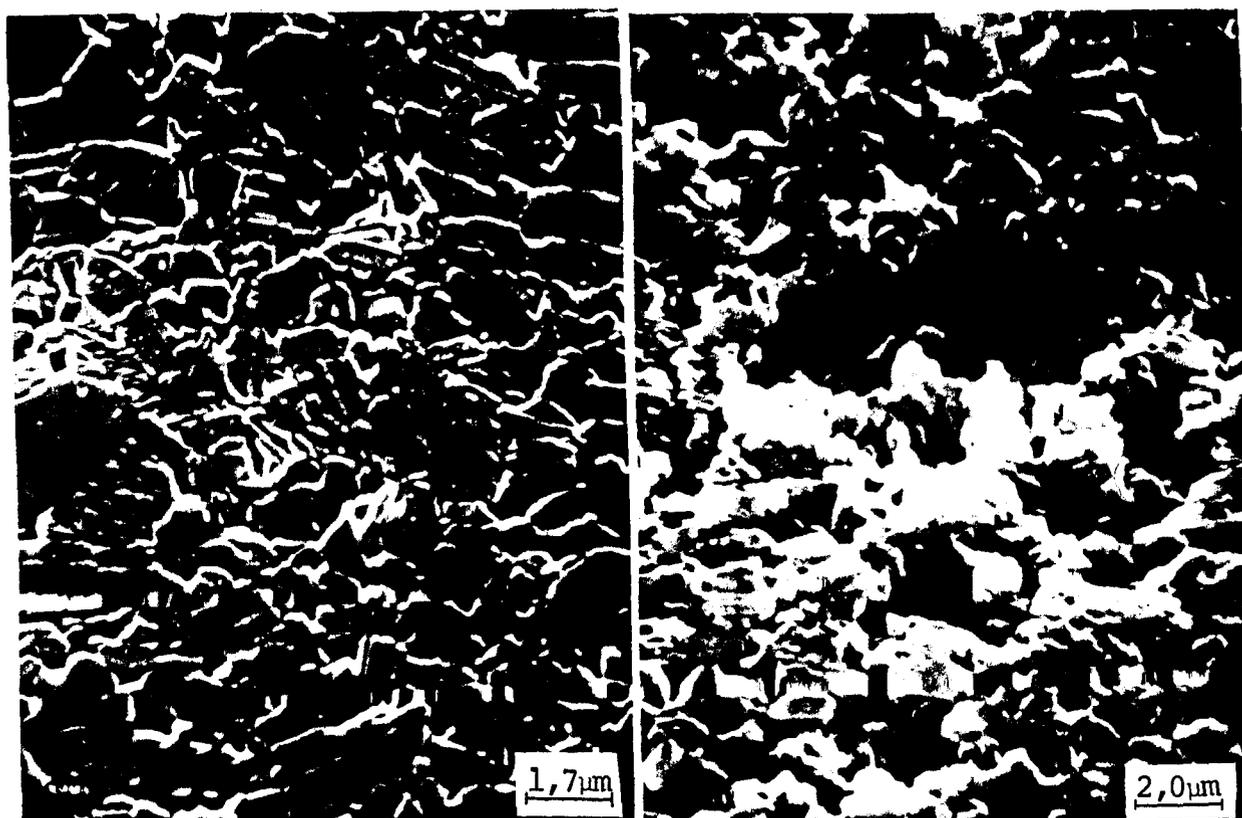


Figura 4.26 - Microscopia ótica para a amostra

$\beta_B + 0,1\% Ca + 0,05\% Si + 0,05\% Fe$ .

ataque: 1450°C - 5 minutos.



(A)

(B)

Figura 4.27 - Microscopia eletrônica de varredura da:

(A)  $\beta_B + 0,1\%Ca + 0,05\%Si + 0,05\%Fe$  (M-7)

(B)  $\beta_B + 0,1\%Ca + 0,05\%Si$  (M-6)

ataque: 1450°C - 5 minutos.

A desestabilização da fase-X pelos íons de ferro pode ser observada também através dos valores da densidade aparente das amostras sendo 3,14 g/cm<sup>3</sup> para M-6 ( $\beta_{B+0,1\%Ca+0,05\%Si}$ ) e 3,24g/cm<sup>3</sup> para M-7 ( $\beta_{B+0,1\%Ca+0,05\%Si+0,05\%Fe}$ ) como mostra a tabela IV-IX.

Então, a presença do ferro em amostra de alumina- $\beta''$  com alto teor de cálcio e silício favorece a condutividade devido a desestabilização da fase-X. A desestabilização desta fase aumenta a densidade aparente, a conversão de fase- $\beta \rightarrow \beta''$  aumentando consequentemente a condutividade iônica.

#### 4.2.2.3 - Influência da redução carbotérmica do hidróxido de alumínio.

A figura 4.28 mostra as curvas de condutividade iônica para alumina- $\beta$ " obtida a partir de alumina- $\alpha$  proveniente da redução carbotérmica do hidróxido de alumínio comparadas com a alumina- $\beta$ " padrão ( $\beta_B$ ) e uma alumina- $\beta$ " com alto teor de cálcio e silício ( $\beta_I$ ).

Comparando as curvas M-1 ( $\beta_B$ ) com M-11 ( $\beta_I$ ) observamos que possuem a mesma curva de condutividade apesar de possuírem diferentes valores de impurezas, isto é, M-1 possui 10 ppm de cálcio e 20 ppm de silício enquanto que a M-11 possui 1500 ppm de cálcio e 1300 ppm de silício o que prejudicou a conversão de fase  $\beta \rightarrow \beta$ " como mostra a tabela IV-VII. O fato das duas amostras apresentarem o mesmo valor da condutividade apesar do alto valor de  $f(\beta)$  para M-11 está associado à microestrutura como mostra a figura 4.28. A amostra M-11 possui grãos até 3 vezes maior que a M-1 formando longos caminhos preferenciais. As densidades aparente para as amostras M-1 e M-11 são  $3,25 \text{ g/cm}^3$  e  $3,21 \text{ g/cm}^3$  respectivamente.

Comparando as curvas das amostras obtidas através de redução carbotérmica, M-8, M-9 e M-10 com o padrão M-1 e com M-11 ( $\beta_I$ ) observamos que a redução carbotérmica a  $1300^\circ\text{C}$ -3h favoreceu um decréscimo da condutividade. Análise química desta amostra (tabela IV-II) mostra que temos 400 ppm de silício e 350 ppm de cálcio, isto é, um teor menor que na  $\beta_I$  (M-11). O decréscimo da condutividade da alumina- $\beta$ " para esta temperatura e tempo de redução carbotérmica,  $1300^\circ\text{C}$ -3h, é devido à dois fatores:

- apesar da concentração de cálcio e silício ser menor do que na M-11, eles devem estar no contorno de grão. Durante a redução carbotérmica, as impurezas difundem para a superfície e, se a tem



peratura ou o tempo não forem suficientes para a completa volatilização, elas permanecem na superfície das partículas da alumina- $\alpha$  e após o processamento da alumina- $\beta$ ", as impurezas residem no contorno de grão como foi mostradas em 4.2.1.1 com as amostras dopadas com cálcio e silício.

- as impurezas no contorno de grão favorecem uma microestrutura com grãos muito menores que em M-11 sendo que os grãos alongados estão distribuídos em uma matriz de grão fino ( $\approx 1,0\mu\text{m}$ ) não havendo praticamente conexão entre os grãos como mostra a figura 4-30.



(A)

(B)

Figura 4.29 - Microscopia ótica das amostras  
(A)  $\beta_B$  (B)  $\beta_I$   
ataque:  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -170°C-40 segundos.

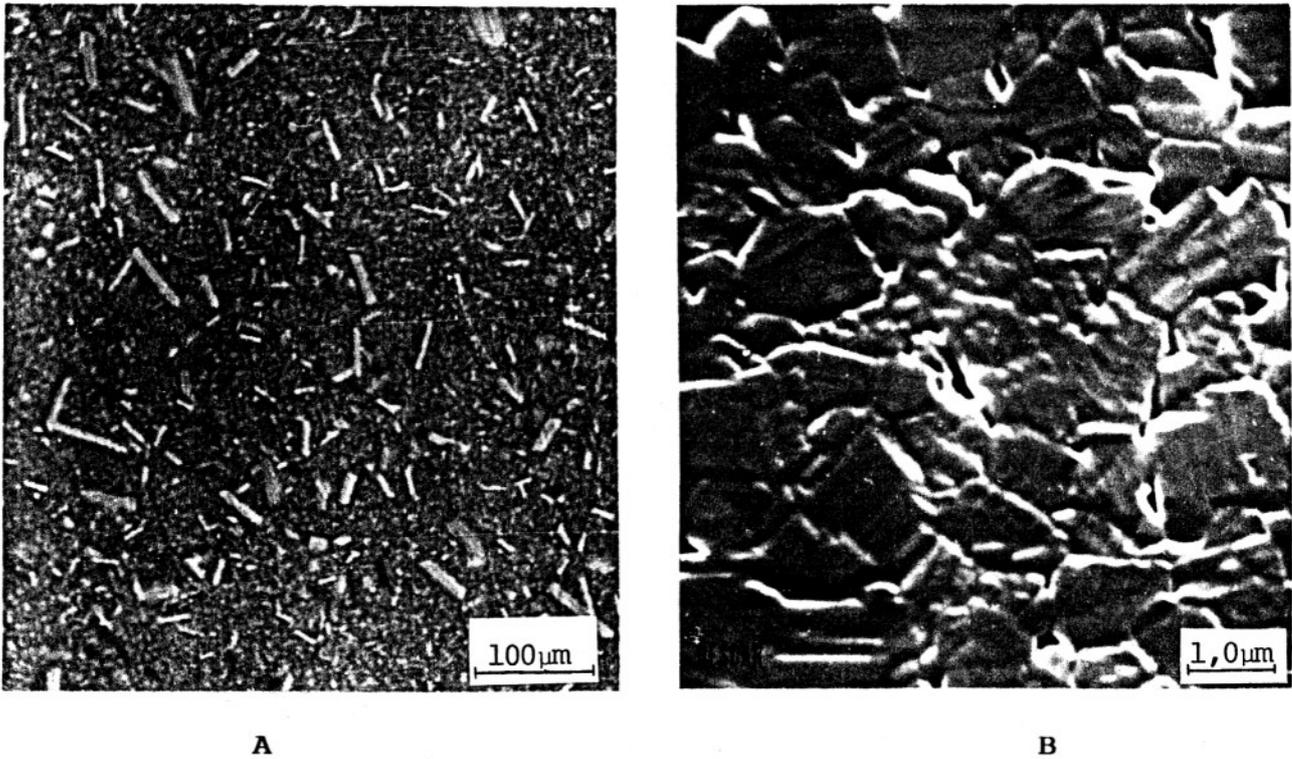


Figura 4.30 - Microestrutura da amostra  $\beta_{R-1300-3h}$ .

(A) Microscopia ótica, ataque:  $H_3PO_4$ -170°C-40 seg.

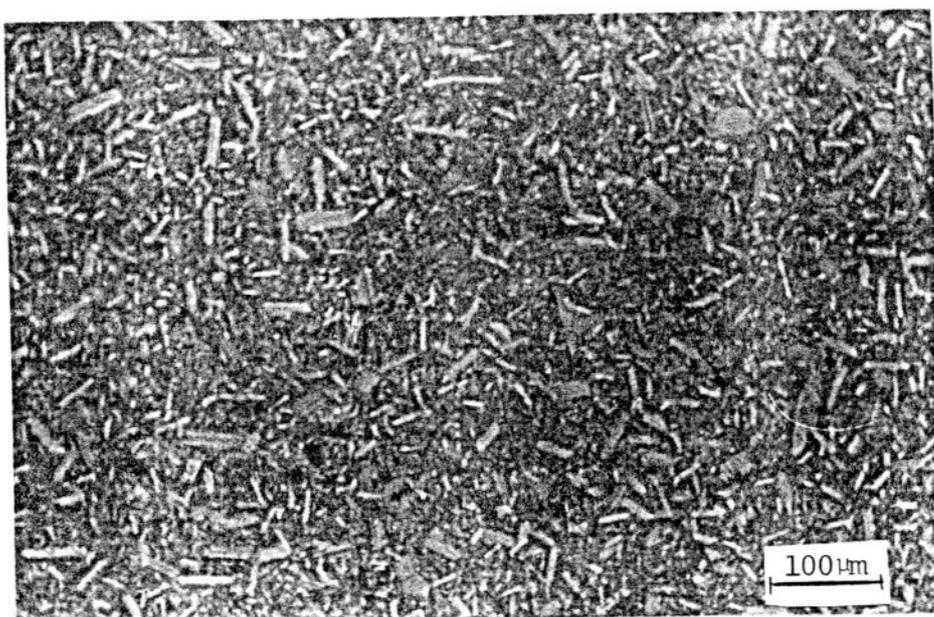
(B) Microscopia eletrônica, ataque: 1450°C-5 min.

Com o aumento do tempo de redução carbotérmica do hidróxido de alumínio  $|Al(OH)_3|$  a 1300°C para 6 horas a alumina- $\beta''$  apresenta um aumento na condutividade iônica comparada com a amostra  $\beta_B$  e quando a redução carbotérmica do hidróxido de alumínio foi efetuada a 1400°C durante 4 horas, obtivemos alumina- $\beta''$  com a condutividade acrescida de 25% a 350°C como mostra a figura 4-28. Este acréscimo é explicado por:

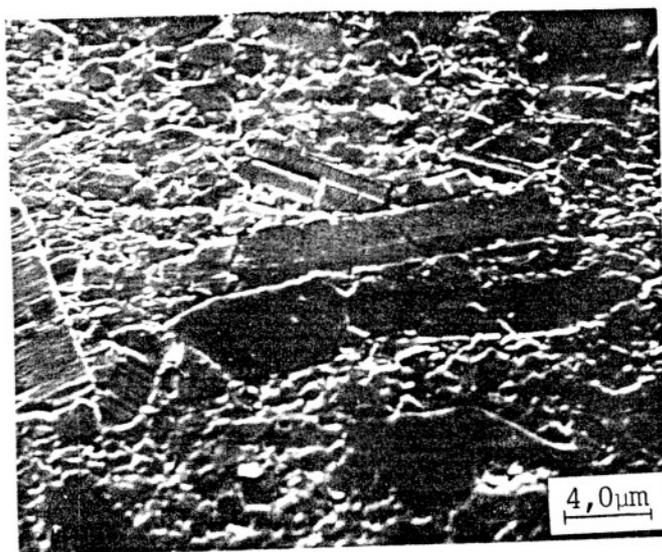
- redução carbotérmica elimina impurezas que diminuem a condutividade iônica da alumina- $\beta''$  tais como cálcio e silício.
- a  $\beta_{R-1400-4h}$  não possui teores de cálcio e silício tão baixos como a  $\beta_B$  (vide tabela IV-II) porém a morfologia das partículas da alumina- $\alpha$  obtida pela redução carbotérmica (vide figura 4-2) facilita a mistura homogênea com os íons de lítio gerando uma microestrutura muito uniforme como mostra a figura 4-31(A) onde observa-se uma densidade de grãos alongados muito maior do que na  $\beta_B$  (vide figura 4.29 (A)) e com tamanho máximo de grão menor

que a  $\beta_B$ . Na figura 4.31(B) temos a microestrutura obtida através de microscopia eletrônica de varredura e observa-se que a matriz de grãos finos não é uniforme como nos casos anteriores possuindo uma segunda população de grãos alongados ( $\approx 15 \mu\text{m}$ ) inseridos na matriz fina ( $\approx 1,0 \mu\text{m}$ ).

Esta microestrutura especial é que favorece a condutividade iônica tornando a amostra  $\beta_{R-1400^\circ\text{C}-4\text{h}}$  a mais condutiva de todas as amostras estudadas neste trabalho. O valor da resistividade de  $3,9 \Omega\text{cm}$  para  $350^\circ\text{C}$  para esta amostra é considerado excelente pela literatura.



(A)



(B)

**Figura 4.31** - Microestrutura da amostra  $\beta_{R-1400^\circ\text{C}-4\text{h}}$ .  
 (A)-Microscopia ótica (ataque:  $\text{H}_3\text{PO}_4$ - $170^\circ\text{C}$ -40 seg.  
 (B)-Microscopia eletrônica (ataque:  $1450^\circ\text{C}$ -5 min.

#### 4.2.2.4 - Influência da calcinação da mistura $(Al(OH)_3+NF)$ sem gás de arraste.

Na secção 4.2.1.4 observamos que a calcinação da mistura  $(Al(OH)_3+NF)$  em cadinho tampado e sem gás de arraste gera alumina- $\alpha$  que, quando convertida em alumina- $\beta$ " ( $\beta_{I+NF}$ ) apresenta conversão de fase semelhante à amostra dopada com 0,1% de cálcio e 0,05% de silício, inclusive com a presença da fase-X.

Na figura 4.32 temos a curva de condutividade iônica da  $\beta_{I+NF}$  (M-12) comparada com a  $\beta_I$  (M-11) e  $\beta_{B+0,1\%Ca+0,05\%Si}$  (M-6). Observa-se que M-12 fornece baixa condutividade como a M-6. Este comportamento da amostra M-12 confirma mais uma vez a suposição que a calcinação da mistura  $(Al(OH)_3+NF)$  sem gás de arraste provoca a difusão de cálcio e silício para a superfície das partículas de alumina. Esta suposição é confirmada também pelas densidades das amostras M-6 e M-12 sendo 3,15 e 3,14 g/cm<sup>3</sup> respectivamente e pela microestrutura como mostra a figura 4-33.

As figuras 4-32 e 4-33 mostram também que a posição que a impureza ocupa na alumina- $\alpha$  é muito importante para a alumina  $\beta$ " pois, as amostras  $\beta_I$  e  $\beta_{I+NF}$  possuem o mesmo teor de impurezas porém na alumina- $\alpha_I$  as impurezas ocupam posições dentro da partícula, enquanto que na alumina- $\alpha_{I+NF}$  as impurezas estão na superfície das partículas da alumina- $\alpha$ .

Na figura 4-34 temos a microestrutura da amostra  $\beta_{I+NF}$  obtida através de microscopia eletrônica de varredura onde observamos ser uma microestrutura muito fina ( $\approx 2 \mu m$ ) com alguns grãos chegando até 4  $\mu m$  no máximo. Esta microestrutura é muito semelhante à da amostra M-6 ( $\beta_{B+0,1\%Ca+0,05\%Si}$ ), mostrada na figura 4-27 (B).

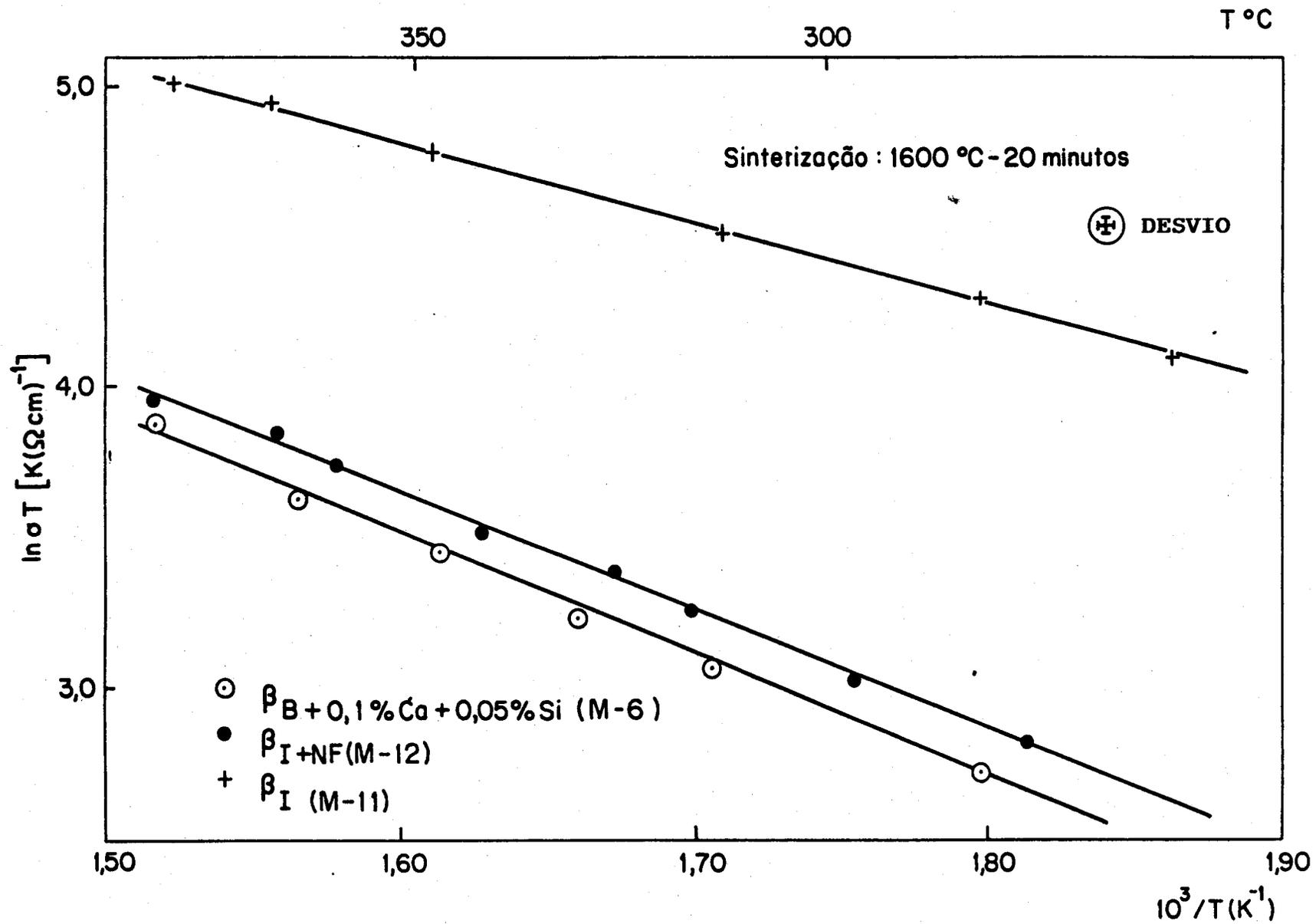
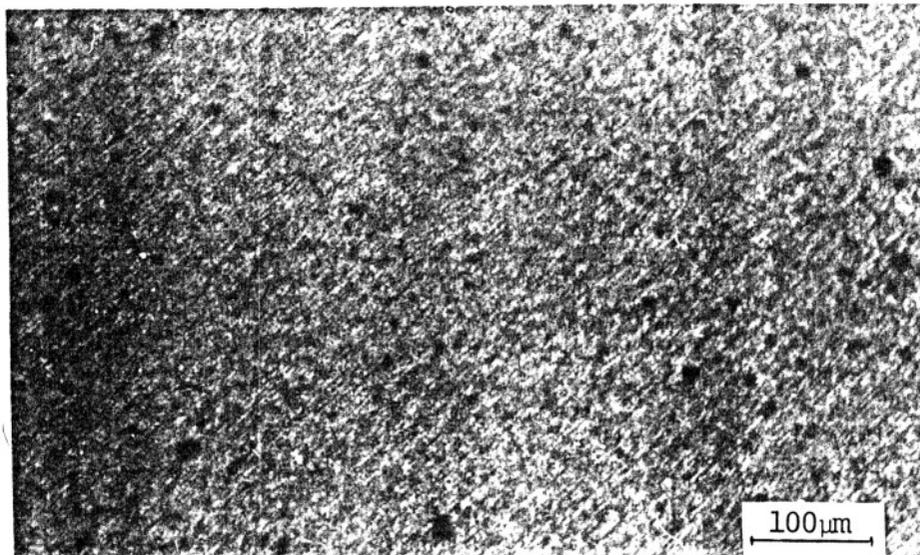
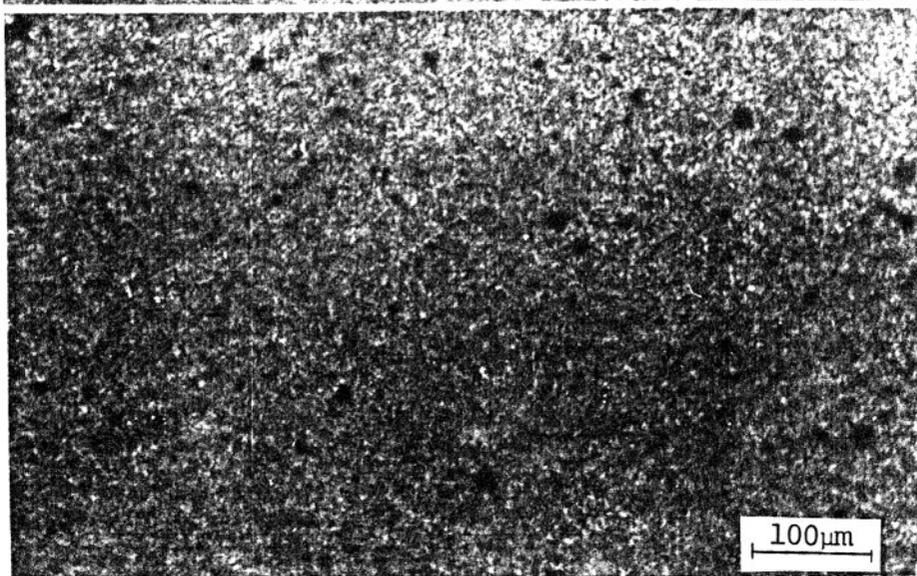


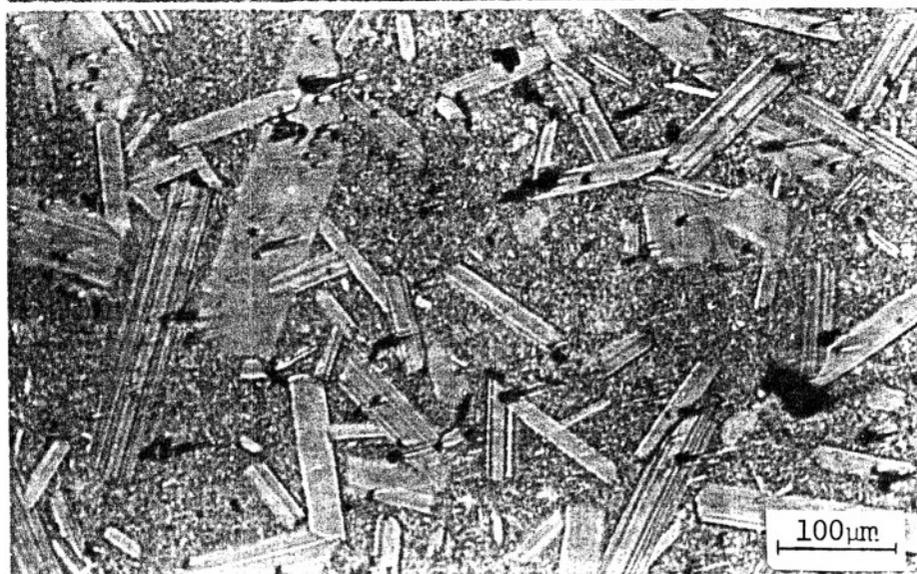
Figura 4.32 - Influência da calcinação da mistura  $(Al(OH)_3 + NF)$  sem gás de arraste na condutividade iônica da alumina- $\beta''_{Na}$ .



(A)



(B)



(C)

**Fig. 4-33** Microscopia ótica para amostras de alumina- $\beta''$ .

(A)  $\beta_{I+NF}$  (contém 0,13%Si e 0,15%Ca).

(B)  $\beta_{B+0,1\%Ca + 0,05\%Si}$

(C)  $\beta_I$  (contém 0,13%Si e 0,15%Ca e 0,05%Fe)

ataque:  $H_3PO_4$  - 170°C - 40 segundos.

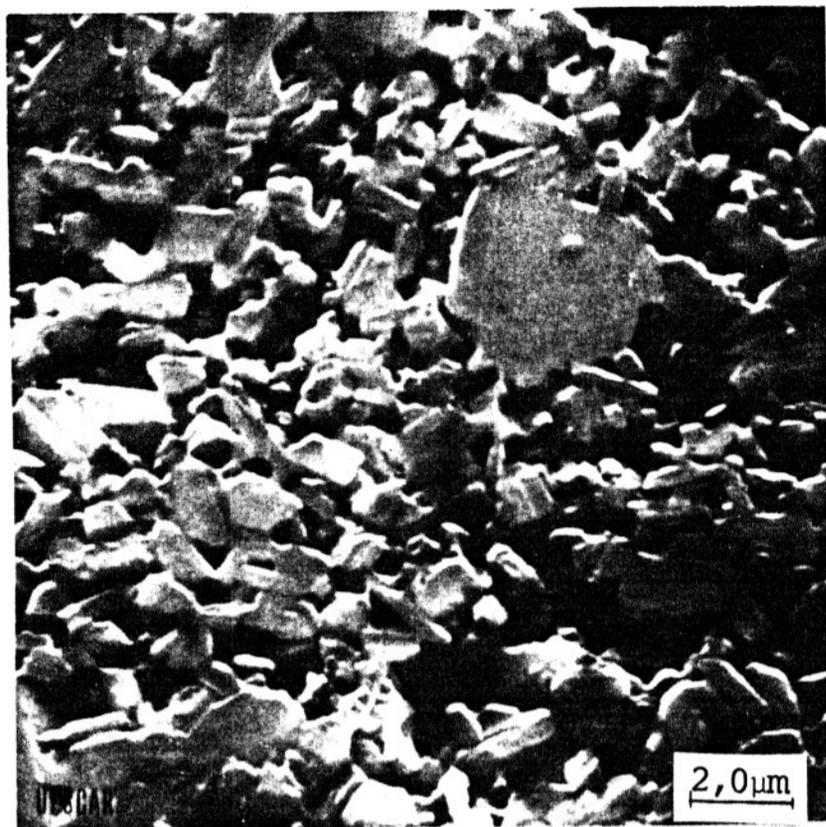
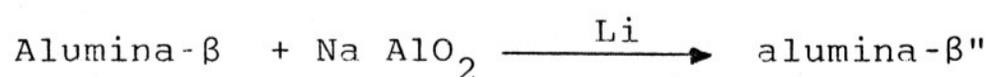


Fig. 4-34 Microscopia eletrônica da amostra  $\beta_{I+NF}$

#### 4.2.2.5 Influência do tratamento térmico, após a sinterização, na condutividade iônica.

Visto que a sinterização foi efetuada em tempos muito curtos, 20 minutos, para evitar exagerado crescimento de grão, a conversão de fase alumina- $\beta \rightarrow \beta''$  não foi completa. Para permitir que ela se complete foi efetuado um tratamento térmico a  $1475^{\circ}\text{C}$  durante duas horas. A conversão de fase se dá através da reação no estado sólido:



A figura 4-35 mostra o efeito do tratamento térmico na condutividade iônica sendo que, em todas as amostras encontramos um acréscimo na condutividade. Após o tratamento térmico as microestruturas não sofreram variações bem como a densidade aparente das amostras. Portanto a variação da condutividade segura

mente foi devido à transformação de alumina-  $\beta \rightarrow \beta''$ . A amostra  $\beta_I$  (curva A) sofreu pequena variação na condutividade devido a conversão de fase ser afetada pelas impurezas. A amostra da curva B sofreu um acréscimo acentuado na condutividade devido ao tratamento térmico o que mostra novamente a influência benéfica do ferro na conversão de fase  $\beta \rightarrow \beta''$  apesar do elevado teor de cálcio e silício presentes na amostra. A amostra  $\beta_R - 1400^\circ\text{C} - 4\text{h}$  (curva C) apresentou pequena variação na condutividade após o tratamento térmico, porém, esta amostra, após a sinterização a  $1600^\circ\text{C}$  durante 20 minutos já havia sofrido quase completa conversão de fase  $\beta \rightarrow \beta''$  devido a mistura íntima dos íons de lítio nesta amostra como discutido em 4.2.2.3. A curva D mostra, que apesar do baixo teor de impurezas na  $\beta_B$ , é necessário tratamento térmico após sinterização para completar a conversão de fase  $\beta \rightarrow \beta''$ . Isto ocorre devido à alumina- $\alpha$  Baikowski CR-30 possuir aglomerados não fornecendo uma mistura íntima com os íons de lítio como no caso da  $\alpha_R - 1400^\circ\text{C} - 4\text{h}$ .

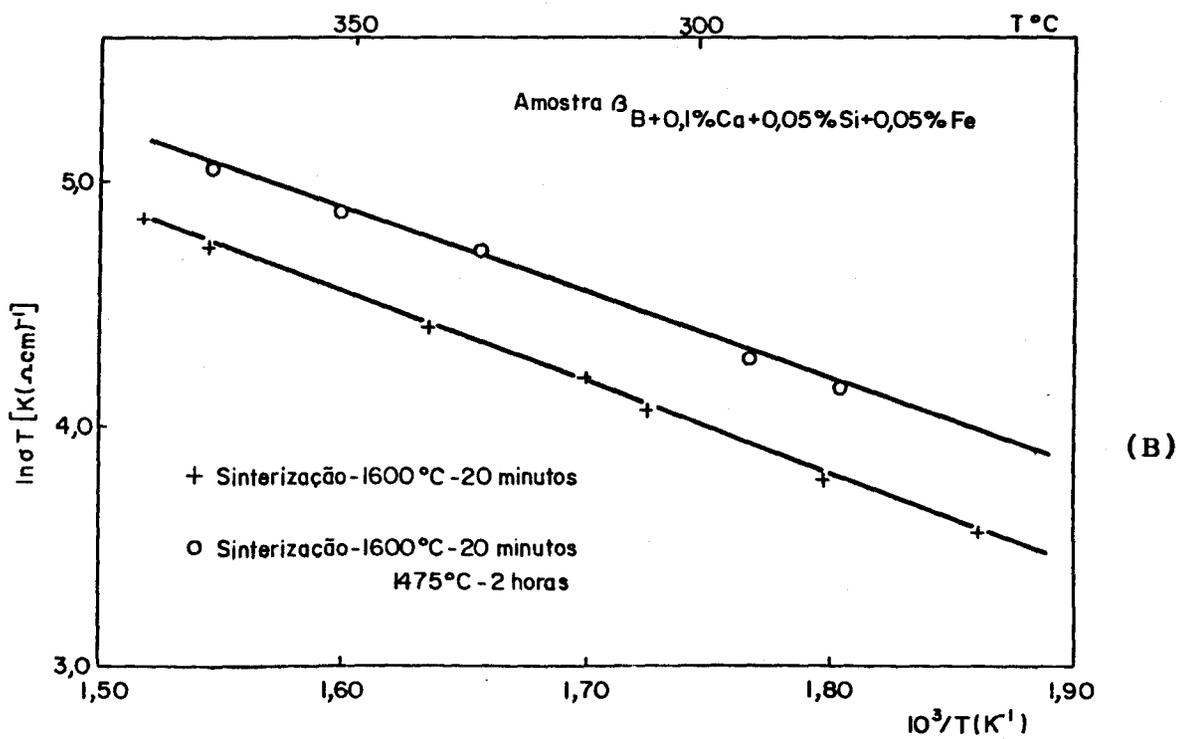
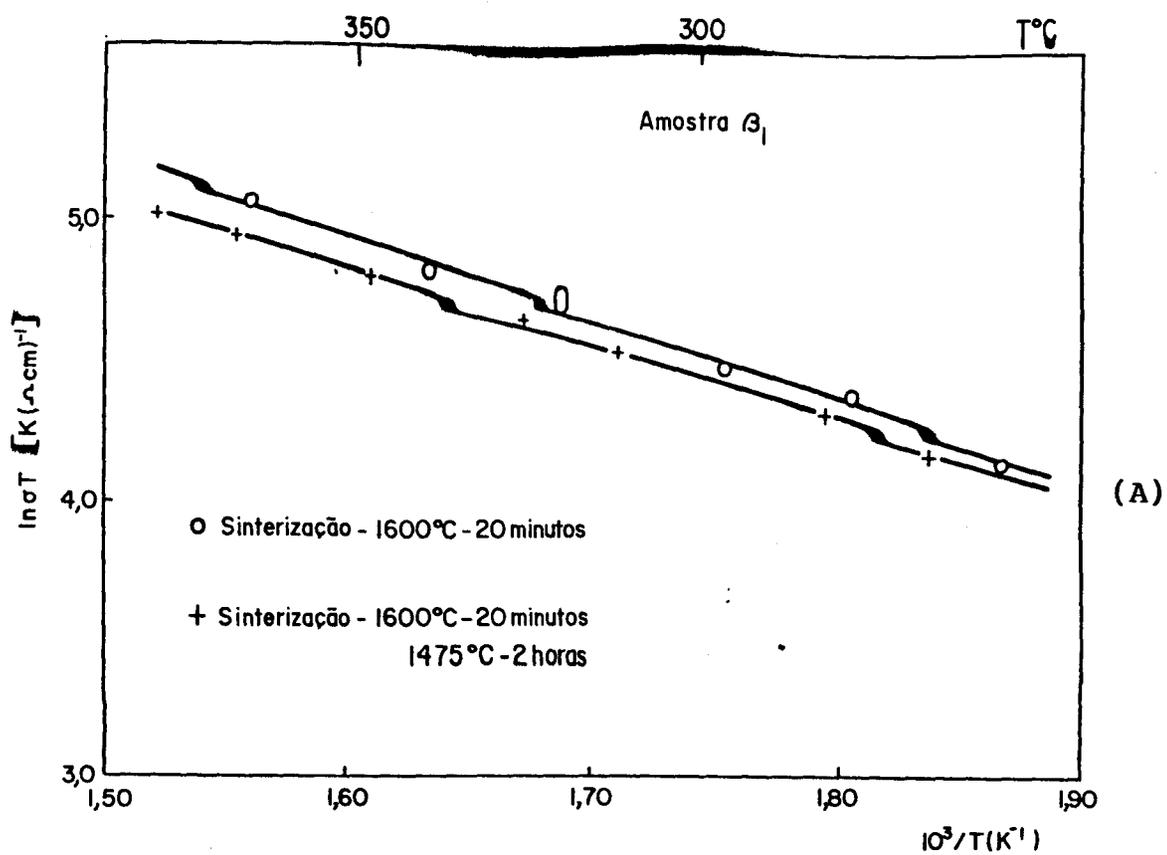


Figura 4.35 - Influência do tratamento térmico após sinterização na condutividade iônica da alumina- $\beta''_{Na}$ .

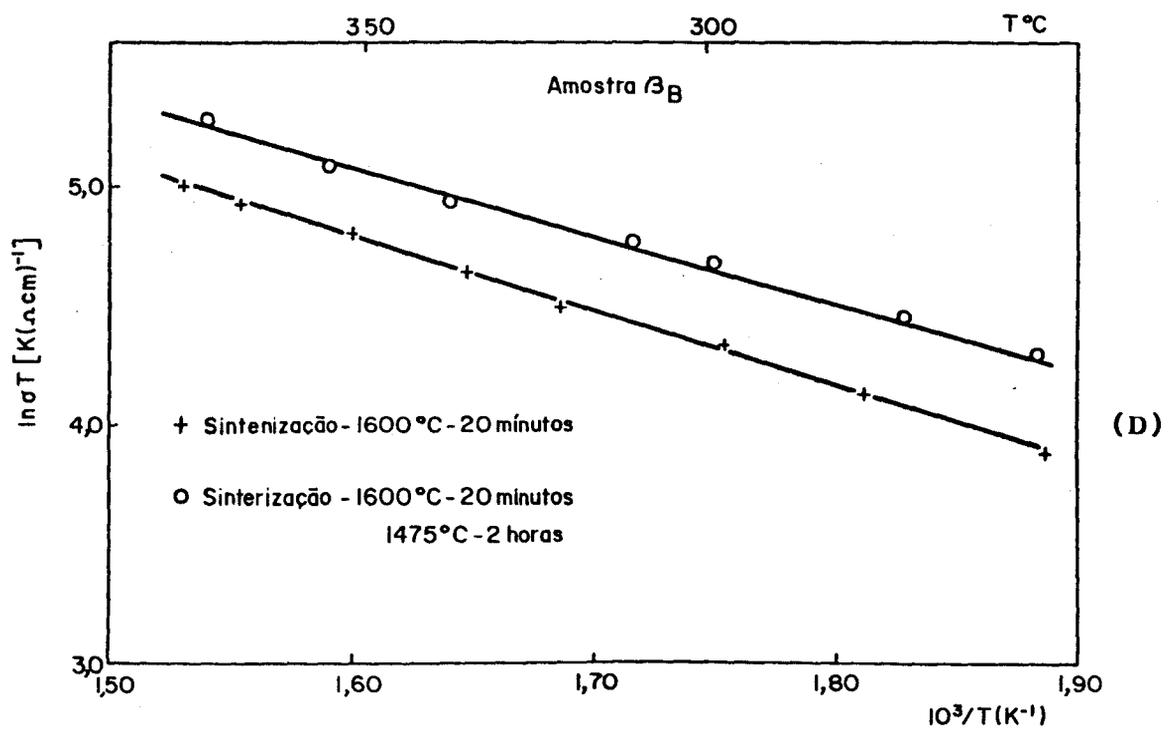
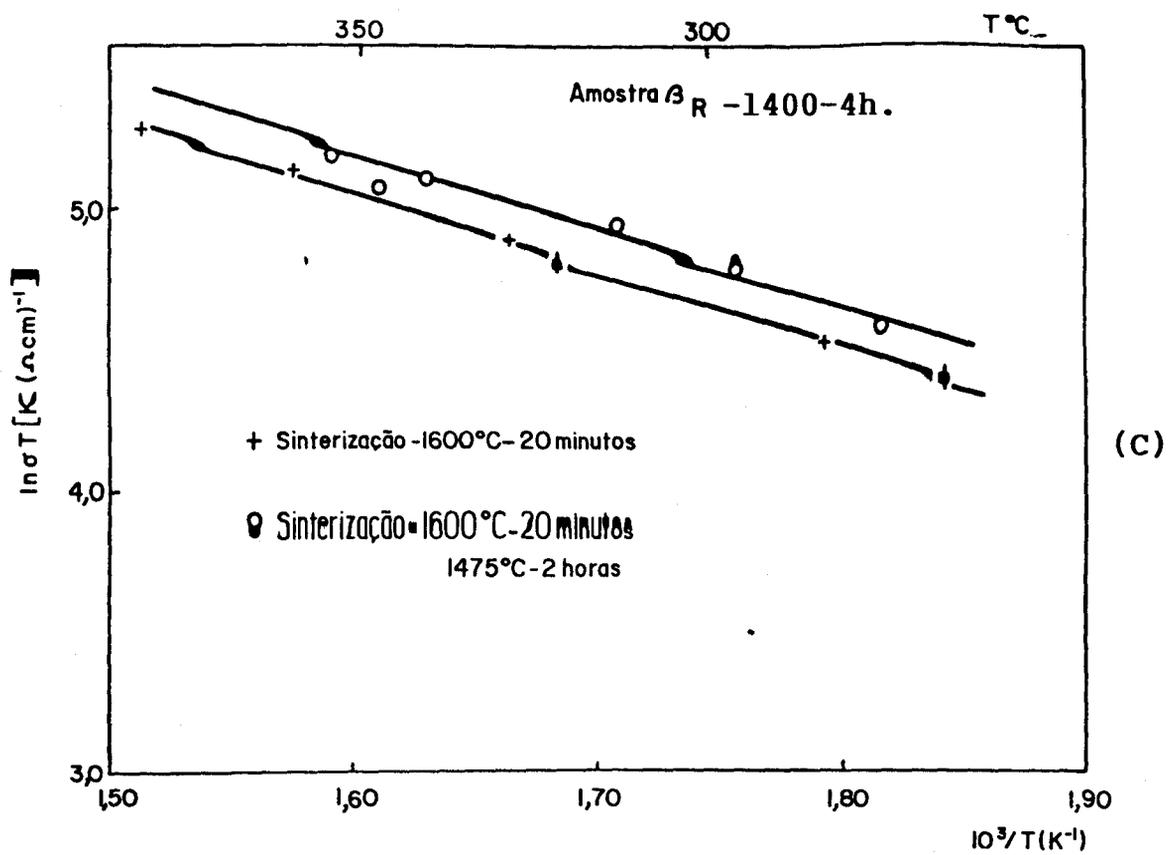


Figura 4.35 - Continuação.

### 4.2.3 Energia de ativação para o processo de condução iônica para alumina- $\beta''$ Na.

A partir das curvas de condutividade iônica foi calculada a energia de ativação para cada mistura. Na tabela 4-11 temos os valores para a energia de ativação comparados com a densidade aparente, máximo tamanho de grão e a resistividade iônica a 350°C para cada amostra.

Tabela IV-XI - Resistividade e energia de ativação comparada com densidade aparente e máximo tamanho de grão para aluminas- $\beta''$ .

Amostra	$\rho$ ( $\Omega$ cm) * 350°C	Ea (ev)	d (g/cm <sup>3</sup> )	Máximo tamanho de grão ( $\mu$ m)
$\beta_B$	5,18	0,25	3,25	70
$\beta_{B+0,05\%Fe}$	4,0	0,30	3,24	70 (concentração de grão alongado $< \beta_B$ )
$\beta_I$	5,18	0,23	3,21	200
$\beta_{R-1300-3h}$	5,78	0,29	3,25	65
$\beta_{R-1300-6h}$	4,78	0,21	3,25	60
$\beta_{R-1400-4h}$	3,87	0,23	3,24	40
$\beta_{B+0,05\%Si}$	6,13	0,25	3,20	350
$\beta_{B+0,1\%Ca}$	5,43	0,24	3,24	200
$\beta_{B+0,05\%Ca+0,05\%Si}$	10,85	0,34	3,15	2
$\beta_{B+0,1\%Ca+0,05\%Si}$	19,19	0,34	3,14	2
$\beta_{B+0,1\%Ca+0,05\%Si+0,05\%Fe}$	6,80	0,32	3,24	30 (baixa concentração de grãos alongados)
$\beta_{I+NF}$	16,6	0,38	3,14	3

\* Sem tratamento térmico após sinterização

A energia de ativação ( $E_a$ ) calculada através das curvas de condutividade obtidas neste trabalho possui duas componentes: energia de ativação para o movimento do íon dentro do grão e através do contorno de grão sendo portanto a microestrutura um fator determinante para o valor de  $E_a$ .

Na tabela III-XI observa-se que a amostra obtida através da redução carbotérmica a 1300°C-6h e 1400°C-4h são as que apresentam menores valores para  $E_a$ . Estas amostras apresentam uma distribuição dos grãos alongados bastante uniforme conectados entre si como mostra a figura 4.31. Os maiores valores para  $E_a$  são apresentados pelas amostras com alto teor de cálcio e silício e que apresentaram a fase-X no contorno de grão.

#### 4.2.4 - Ensaio Mecânico : Compressão Diâmetral.

Como descrito na secção 3.9.5, foi efetuado ensaio de compressão diâmetral em pastilhas. Os resultados obtidos são mostrados na tabela IV-XII comparados com o máximo tamanho de grão presente na amostra. Podemos concluir que:

- as amostras M-5, M-6 e M-12 apresentam grãos muito pequenos ( $\approx 2 \mu\text{m}$ ) porém são muito porosas com densidade de 96% da densidade teórica (vide tabela IV-XI). Portanto a elevada resistência mecânica apresentada por estas amostras é devido a fase-X possuir elevada energia de fratura.

- a adição de ferro na mistura M-6 gerando a M-7 provoca uma queda na resistência mecânica que é associada ao crescimento do grão e à ausência da fase-X.

- a amostra  $\beta_{R-1400-3h}$  fornece resistência mecânica semelhante à  $\beta_B$  apesar de possuir menor tamanho máximo de grão. Isto é devido à microestrutura da  $\beta_{R-1400-3h}$  apresentar uma grande densidade de grãos alongados da ordem de 40  $\mu\text{m}$  além de apresentar uma segunda população de grãos alongados fazendo parte da microestrutura fina como mostra a figura 4.31(B).

- o alto valor apresentado pela amostra M-8 ( $\beta_{R-1300^\circ\text{C}-3h}$ ) é atribuído à presença de segunda fase no contorno de grão como discutido em 4.2.2.3, que apresenta elevada resistência à fratura.

**Tabela IV-XII - Resistência mecânica das amostras submetidas à compressão diametral comparada com o máximo tamanho de grão.**

Amostra	$\sigma(\text{kgf/cm}^2)$	Máximo tamanho de grão ( $\mu\text{m}$ )
$\beta_B$ (M-1)	490±14	70
$\beta_{B+0,1\%Ca}$ (M-2)	350±9	200
$\beta_{B+0,05\%Si}$ (M-3)	280±8	350
$\beta_{B+0,1\%Ca+0,05\%Si}$ (M-6)	937±28	2
$\beta_{B+0,05\%Ca+0,05\%Si}$ (M-7)	780±27	2
$\beta_{B+0,1\%Ca+0,05\%Si+0,05\%Fe}$ (M-7)	529±15	30
$\beta_{I+NF}$ (M-12)	916±21	3
$\beta_I$ (M-11)	384±11	200
$\beta_{R-1300-3h}$ (M-8)	718±17	65
$\beta_{R-1400-4h}$ (M-10)	485±9	40

#### 4.2.5 - Parâmetros do Processamento Cerâmico.

O processamento cerâmico das amostras de alumina- $\beta$  " neste trabalho foi controlado através da distribuição granulométrica do pó de alumina- $\beta/\beta$  " antes da prensagem isostática e da densidade a verde das amostras após prensagem. A densidade a verde sempre foi superior a 57% da densidade teórica considerada  $3,26 \text{ g/cm}^3$ . A distribuição granulométrica do pó de alumina  $\beta / \beta$  " que todas as composições obdeceram é mostrada na figura 4-36.

#### 4.2.6 - Conformação de Tubos.

Visto que as aplicações de alumina- $\beta$  " usam geralmente o eletrólito na forma de tubos, efetuamos a conformação e sinterização de tubos para avaliarmos o comportamento do pó durante esta conformação especial. Na figura 4.37 podemos observar que os tubos apresentam excelente uniformidades em sua secção reta bem como ao longo de seu comprimento. A foto C da figura 4-36 mostra a translucidez da parede cerâmica que está associada a alta densidade da alumina- $\beta$  " após a sinterização sendo para este tubo 100% da densidade teórica, considerada  $3,26 \text{ g/cm}^3$ .

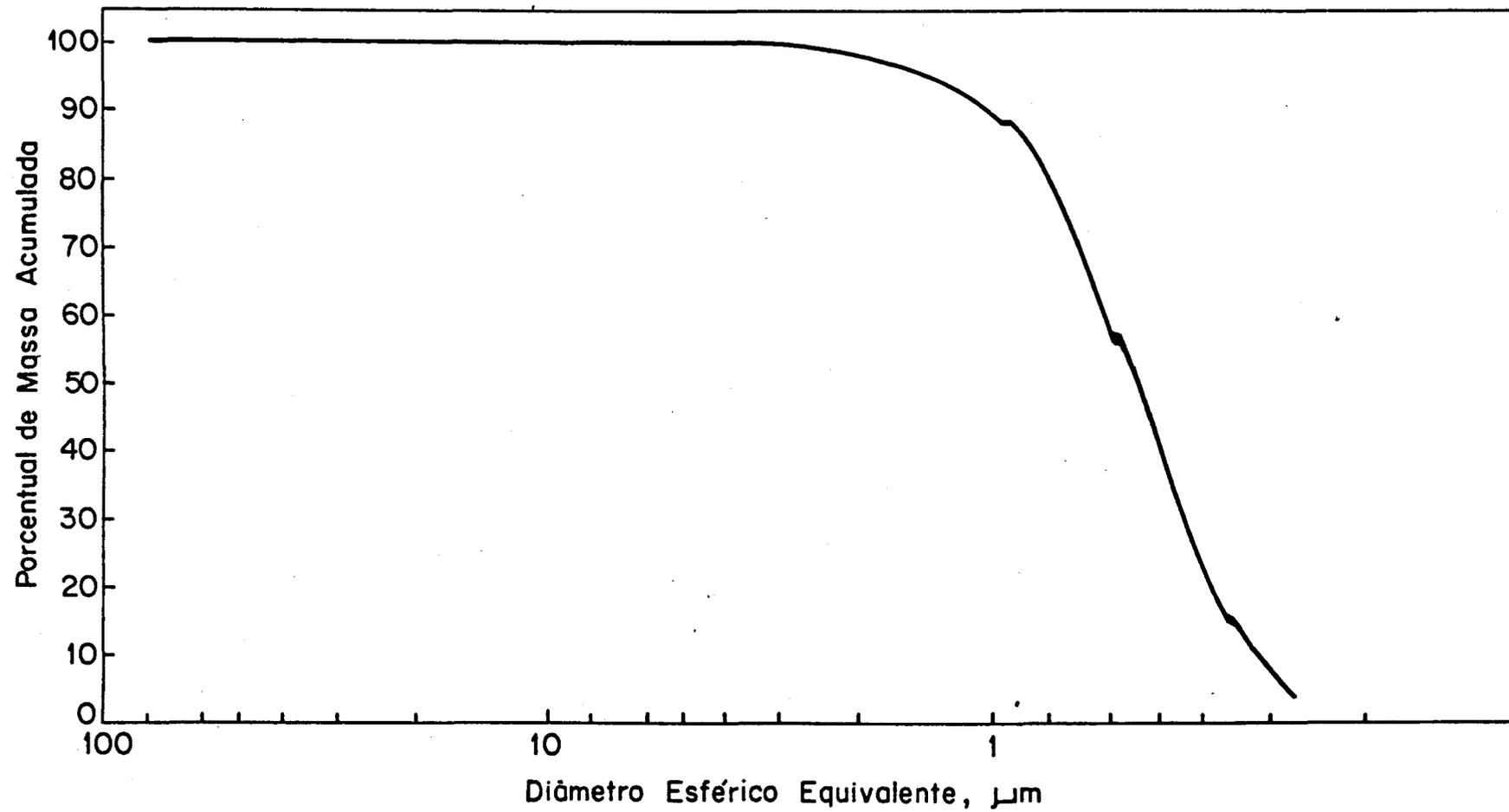
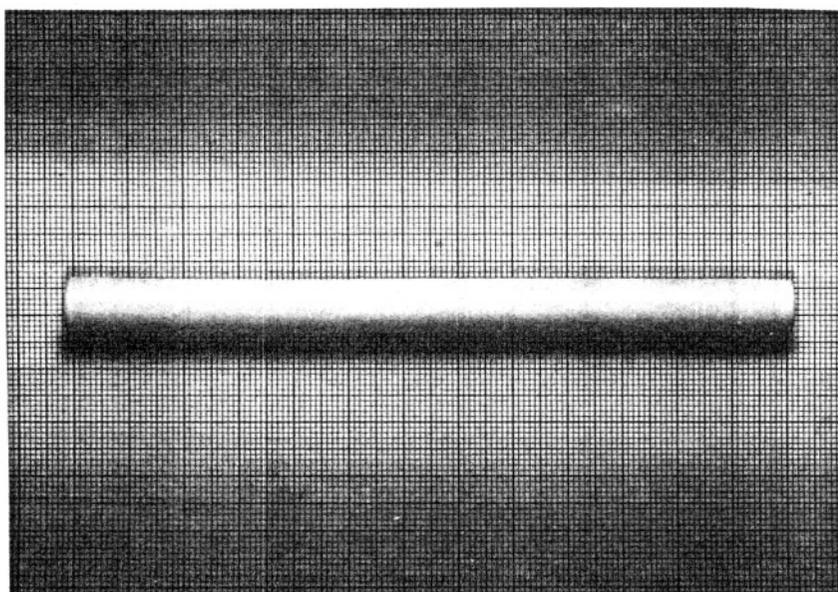
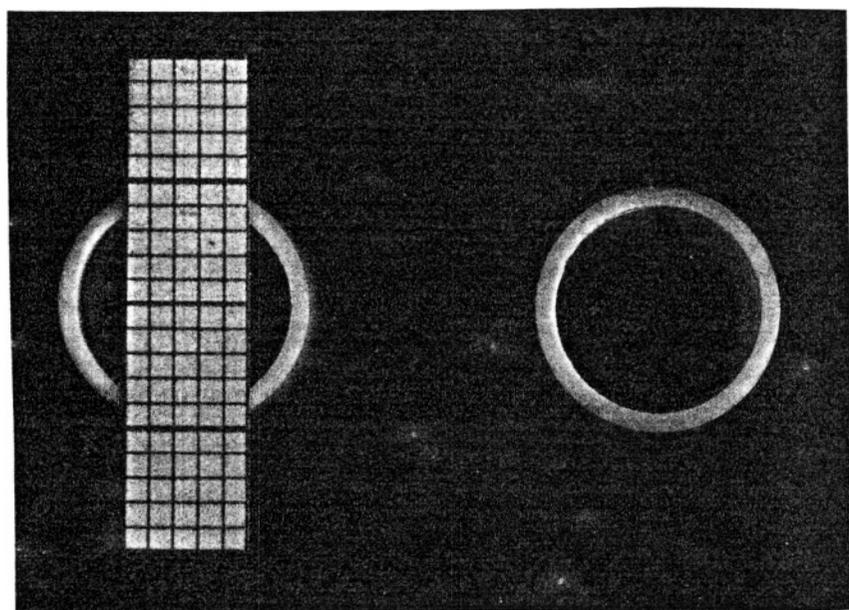


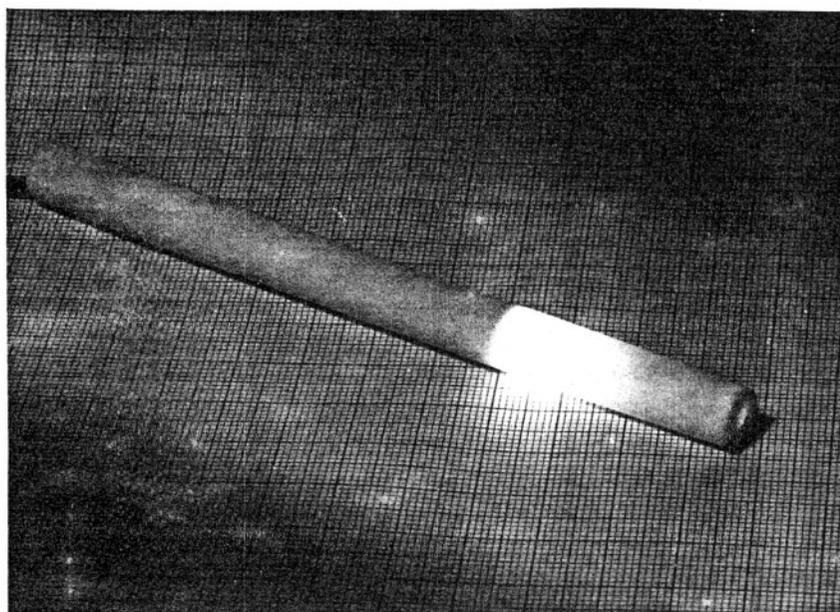
Figura 4.36 - Distribuição granulométrica do pó de alumina  $\beta/\beta''$  antes da prensagem isostática.



(A)



(B)



(C)

Fig. 4-37 Tubos de alumina- $\beta$ " sinterizados obtidos através de prensagem isostática.

## CAPÍTULO V

### CONCLUSÕES

Os resultados obtidos durante este trabalho permitem concluir que:

- a redução carbotérmica elimina o cálcio presente no hidróxido de alumínio a partir de 1300°C apesar de, termodinamicamente ser possível eliminá-lo somente a partir de 2100°C quando na forma de CaO. Este resultado sugere a presença do cálcio numa forma que não seja CaO na alumina proveniente da calcinação do hidróxido de alumínio.
- após sinterização, a alumina- $\alpha$  obtida através de redução carbotérmica do hidróxido de alumínio apresenta microestrutura uniforme com o tamanho de grão aproximadamente dez vezes menor do que a alumina- $\alpha$  proveniente da simples calcinação do hidróxido de alumínio. Este resultado é importante no sentido de favorecer as propriedades mecânicas da alumina- $\alpha$  policristalina.
- a redução carbotérmica do hidróxido de alumínio gera uma alumina- $\alpha$  com características excelentes para a sinterização da alumina- $\beta$ ". Estas características são: teores reduzidos de cálcio e silício e partículas aproximadamente esféricas, praticamente livres de aglomerados. Essa morfologia das partículas permite uma distribuição uniforme dos íons de lítio que estabilizam a estrutura cristalina da alumina- $\beta$ ". Como consequência a alumina- $\beta$ " sinterizada tem microestrutura homogênea aumentando acentuadamente a condutividade iônica quando comparada com a condutividade iônica da alumina- $\beta$ " de alta pureza.
- a alumina Baikowski CR-30, apesar de apresentar alta pureza

possui muitos aglomerados que dificultam a homogenização dos íons de lítio gerando uma microestrutura bi-modal bem caracterizada, prejudicando a condutividade iônica. Portanto a condutividade dos íons de sódio na alumina- $\beta''$  é dependente não só da pureza mas também da morfologia das partículas da alumina- $\alpha$ .

- a presença de cálcio ou silício na alumina- $\beta''$  diminui a condutividade iônica do sódio apesar de favorecer o crescimento de grão devido ao aumento de fase líquida durante a sinterização.

- a presença simultânea de cálcio e silício na alumina  $\beta''$  é extremamente prejudicial à densificação da amostra favorecendo a formação de uma fase, denominada fase-X, que consome os íons de lítio da mistura dificultando a estabilização da fase- $\beta''$ . Esta fase-X deve conter íons de alumínio pois apesar dos baixos teores de cálcio e silício introduzidos (500 ppm) na mistura, a quantidade de fase-X formada é elevada sendo detectável por difração de raios-X.

- a presença de ferro na alumina- $\beta''$  é benéfica no sentido de desestabilizar a fase-X mesmo com teores elevados de cálcio e silício. A presença de ferro libera os íons de lítio da fase-X favorecendo a conversão de fase  $\beta \rightarrow \beta''$ , aumentando consequentemente a condutividade iônica da alumina- $\beta''$ .

- a presença de somente cálcio ou silício diminuem a resistência mecânica da alumina- $\beta''$  devido ao favorecimento do crescimento de grão. A presença simultânea de cálcio e silício aumentaram a resistência mecânica de duas vezes quando comparada com a alumina- $\beta''$  de alta pureza. Isto leva a concluir que a fase-X possui elevada energia de fratura.

- a alumina- $\beta''$  processada com alumina- $\alpha$  obtida através da redução carbotérmica apresenta resistência mecânica semelhante à da alumina- $\beta''$  de alta pureza.

A partir de todos estes resultados podemos afirmar que a redução carbotérmica fornece alumina- $\alpha$  com excepcional qualidade para o processamento de alumina- $\beta$ ". Além das vantagens técnicas, isto é, melhora substancial das propriedades existe a vantagem relacionada com o custo pois, enquanto a Baikowski CR30 custa aproximadamente US\$ 16,00/Kg, a alumina- $\alpha$  processada através de redução carbotérmica tem o seu custo de aproximadamente US\$ 4,00/Kg. Esta diferença é altamente significativa visto que, o custo da alumina- $\beta$ " em um dispositivo é bastante elevado. Podemos citar como exemplo, o caso da célula Na/S onde o custo do eletrólito cerâmico de alumina- $\beta$ " corresponde à 44% do custo total.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. RANKIN, G.A. e MERWIN, H.G., J. Am. Chem. Soc. 38, 568 (1916).
2. STILLWELL, C.N., J. Phys. Chem. 30(11), 1441 (1926).
3. BRAGG, W.L., GOTTFRIED, C. e WEST, F., Z. Krist., 77 (3-4), 255 (1931).
4. PETERS, C.R., BETTMAN, M., MOORE, J.W., GLICK, M.D., Acta Crystallogr. Sect. B27, 1826 (1971).
5. ROTH, W.L., REIDINGER, F., LA PLACA, S., em Superionic conductors, G.D. MAHAN e N.L. ROTH, Eds. (Plenum, N.Y. 1976) p. 223.
6. YAMAGUCHI, G., Elect. Chem. Soc. Japan, 11, 200 (1943).
7. YAMAGUCHI, G. e SUZUKI, K. Bull. Chem. Soc. Japan 41, 93 (1968)
8. GRATIAS, D., LE CARS, Y., BOITOT, J.P. e THERY, J. Phys Status Solidi, 38, 595 (1976)
9. FARRINGTON, G.C. e BRIANT, J.L., Science, 204, 1371 (1979).
10. BETTMAN, M. e TURNER, L.L., Inorg. Chem. 10, 1442 (1971).
11. GALLUP, J., J. Am. Ceram. Soc., 18, (5), 144 (1935).
12. AUSTIN, J. B., J. Am. Ceram. Soc., 21(10), 351 (1938).
13. KATO, S. e YAMAUCHI, T., J. Japan. Ceram. Assoc., 51, (602), 71 (1943); 51 (608), 465 (1943); 51 (609); 543 (1943); 51 (610), 586 (1943); 51 (611), 640 (1943); 52 (617), 194 (1944); 52 (619), 255 (1944).
14. DE PABLO-GALAN, L. e FOSTER, N.R., J. Am. Ceram. Soc. 42(10) 491 (1959).
15. THÉRY, J. e BRIANCON, D., Compt. Rend., 254, 2782 (1962).
16. THÉRY, J. e BRIANCON, D., Rev. Hautes Temp. Refract. 1(3), 221 (1964).
17. BAUMAN, H. N., Am. Ceram. Soc. Bull, 35(9), 358 (1956).
18. ROLIN, M. e THANH, P. H., Rev. Hautes Temp. Refract. 2(2), 175 (1965).

19. DE VRIES, R.C. e ROTH, W.L., J. Am. Ceram. Soc. 52(7), 364 (1969).
20. LIEBERTZ, J., Ber. Det. Keram. Ges. 49, 228 (1972).
21. LE CARS, Y., THÉRY, J. e COLLONGUES, R., Rev. Hautes Temp. Refract. 9, 153 (1972).
22. IMAI, I. e HARATA, M., J. Appl. Phys. 11, 180 (1972).
23. YOUNGBLOOD, G.E., VIRKAR, A.V., CANNON, W.R. e GORDON, R.S. Am. Ceram. Soc. Bull. 56(2), 206 (1977).
24. Mc ENTIRE, B.J., MILLER, G.R., GORDON, R.S., Am. Ceram. Soc. Bull., 63(6), 792 (1984).
25. YOUNGBLOOD, G.E., MILLER, G.R. e GORDON, R.S., J. Am. Ceram. Soc., 61 (1-2), 86 (1978).
26. FARADAY, M., Experimental Researches in Electricity, Taylor and Francis, London (1839).
27. NERNST, W., Z. Elektrochem, 6, 41 (1899).
28. TUBANDT, C. e LORENZ, E., Z. Physik. Chemie 87, 513 (1914).
29. YAO, Y.F.Y. e KUMMER, J.T., J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 2453 (1967).
30. FARRINGTON, G.C., Solid State Ionics, 7, 267 (1982).
31. HUGGINS, R.A. em Mass Transport Phenomena in Ceramics. Ed. A.R. COOPER e A.H. HEUER, Plenum, N.Y. pg. 155 (1975).
32. RADZIŁOWSKI, R.H. e KUMMER, J.T., J. Electrochem. Soc. 118, 714 (1971).
33. WHITTINGHAN, M.S. e HUGGINS, R.A., J. Chem. Phys. 54, 414 (1971).
34. WHITTINGHAN, M.S. e HUGGINS, R.A., J. Electrochem. Soc. 118, 1 (1971).
35. KOCH, N. e WAGNER, C., Z. Phys. Chem. B 38, 295 (1937).
36. WANG, J.C., GAFFARI, M. e CHOI, S., J. Chem. Phys. 63 772 (1975).

37. WOLF, D., J. Phys. Chem. Solids, 40, 757 (1979).
38. WHAN, D.B.M., DERNIER, P.D., VETTIER, C., COOPER, A.S. e REMEIKA, J.P., Phys. Rev. B 17, 4043 (1978).
39. KIM, K.K. MUNDY, I.N., CHEN, W.K., J. Phys. Solids, 40, 757 (1979).
40. LE CARS, Y., COMES, R., DESCHARGES, L., THÉRY, J., Acta Crystall. A 30, 305 (1974).
41. CHARSE, L.L., HAO, e MAHAN, G.D., Solid State Commun. 18, 401 (1976).
42. ORMROD, S.E. e KIRK, D.L., J. Phys, D. Appl. Phys., 10, 1769 (1977).
43. BRIANT, J.L. e FARRINGTON, G.C., J. of Solid State Chemistry 33, 385 (1980).
44. COLLIN, G., COLLOMBAN, P.H., BAILOT, J.P. e COMES, R. em Proceedings of the International Conference on Past Ion Transport in Solids". Lake Geneva, Wis, 1979, pg. 309.
45. ALDEN, M., THOMAS, J.O., DAVIES, P., Solid State Ionics, 18 e 19, 694 (1986).
46. HOOPER, A., J. Phys. D. Appl. Phys. 10, 1487 (1977).
47. WHALEN, T.J., TENNENHOUSE, G.J. e MEYER, C., J. Amer. Ceram. Soc. 57, 497 (1974).
48. VIRKAR, A.V., MILLER, G.R. e GORDON, R.S., J. Amer. Ceram. Soc. 61, 250 (1978).
49. EVANS, J.R.G. e STEVENS, R., Br. Ceram. Trans., J., 83, 43 (1984).
50. DEMMOTT, D.S. e HANCOCK, P., Proc. Brit. Ceram. Soc. 19, 193 (1971).
51. KENNEDY, J.H. - "Solid Electrolytes". Topics in Applied Physics, vol. 21, Ed. S. Geller, Cap. 5 (1977).
52. OHTA, T., HARATA, M., IMAI, A., Mater. Res. Bull, 1, 1343 (1976).

53. YOUNGBLOOD, G.E. e GORDON, R.S., *Ceramurgia, Int.* 4, 93(1978)
54. LINGSCHWEIT, J.N., TENNENHOUSE, G.J., WHALEN, T.J., *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 58(5), 536 (1979).
55. MISTLER, R.E., SHANEFIELD, D.J. e RUNK, R. B.. Ceramic Processing Before Firing, Eds. G.Y. Onoda e L.L. Hench, John Wiley & Sons, 1978, pg. 418.
56. FLOCK, W.M., In referência 55, pg. 85.
57. MACZURA, G., FRANCIS, T.L. e ROESEL, R.E., *Interceram*, 3, 206 (1976).
58. BOILOT, J.P., KOHN, A., THÉRY, J. e outros, *Electroch. Acta*, 22, 741 (1977).
59. ROTH, W.L., *Trans. Amer. Cryst. Assoc.*, 11, 51 (1975).
60. ALDEN, M., THOMAS, J.O., FARRINGTON, G.C. "Fast ionic transport in solids. J.B. Bates e G.C. Farrington. Eds. North Holland Press, (1981), pg. 205.
61. WYNN, J. e Miles, L.J., *Proc. Brit. Ceram. Soc.* 19, 161(1971).
62. DE JONGHE, L.C., Super. Ionic Conductors, G.D. Mahan e Roth, W.L. Eds. Plenum Press. pg. 335 (1976).
63. DE JONGHE, L.C., *J. Mat. Sci.*, 14, 22 (1978).
64. BUECHELE, A.C. e DE JONGHE, L.C. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 58, 861 (1979).
65. ASICH, M.V.H. e DE JONGHE, L.C., *J. Am. Ceram. Soc.* 61, 185 (1978).
66. YAISIU, J. e DOREMUS, R.H., *J. Electrochem. Soc.* 125, 1007 (1978).
67. YASSUI, J. e HALTON, T., "Third International Meeting on Solid Electrolytes", T. Takahashi, ed. 1980, pg. 113.
68. NI, J., TSAI, Y.T. e WHITMORE, D.H., *Solid State Ionics*, 5, 199 (1981).

69. AKRIDGEM J.R., SROUR, B., MEYER, C., GROS, Y. e KENNEDY, J.H.  
J. Solid State Chem. 25, 169 (1978).
70. KENNEDY, J.H., AKRIDGE, J.R. e KLEITZ, M., Electrochem Acta,  
24, 781 (1979).
71. KENNEDY, J.H. e STUBER, S.M., J. Electrochem. Soc.: Electro-  
chem. Sci. and Tech. 128, (11), 2303 (1981).
72. DELL, R.M. e MOSELEY, P.T., J. Power Sources, 6, 143 (1981).
73. DELL, R.M. e MOSELEY, P.T., J. Power Sources, 7, 45(1981/82).
74. HARBACH, F., Solid State Ionics, 9 & 10, 231 (1983).
75. GARBARCZYK, J. e JAKUBOWSKI, W. e WASIUCIONEK, M., Solid  
State Ionics, 9 & 10, 249 (1983).
76. HEAVENS, S.N., J. Mat. Sci., 17, 965 (1982).
77. BATES, J.B., WANG, J.C., DUDNEY, N.J. e BRUNDAGE, W.E., Solid  
State Ionics, 9 & 10, 237 (1983).
78. GARBARCZYK, J.E., JAKUBOWSKI, W. e WASIUCIONEK, M., Solid  
State Ionics, 18 & 19, 653 (1986).
79. SANTOS, P.S. - Tecnologia de Argilas, vol. II, Ed. Edgar  
Blücher Ltda - EDUSP, 1975, pg. 341.
80. NONO, M.C. - Tese de Mestrado, Departamento de Engenharia de  
Materiais, UFSCar, (1981).
81. GASKELL, D.R. - "Introduction to Metallurgical Thermody-  
namics" MC Graw-Hill, 1973, pg. 269.
82. NONO, M.C.A. e CASARINI, J.R., Cerâmica, 28 (146), 41 (1982).
83. MILLER, M.L., MC ENTIRE, B.J.; MELLER, G.R.; GORDON, R. S.  
Am. Ceram. Soc. Bull. 58(5), 522 (1979).
84. BREITER, M.W., CHOUDHURY, N.S. e HALL, E.L., Solid State  
Ionics, 14, 225 (1984).
85. CASARINI, J.R. e SOUZA, D.P.F., Anais do VI CBECIMAT, pg.347,  
(1984).
86. HUNT, T.K., WEBER, N. e COLE, T., Tenth IECEC Proceedings  
(1976), p. 23.

87. HUNT, T.K. e WEBER, N., Solid State Ionics 5, 263 (1981).
88. BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H. e TELLER, E., J. Amer. Chem. Soc. 60, 309 (1939).
89. ROOTARE, H.M. - Advanced Experimental Techniques in Power Metallurgy, (1970). Plenum Press.
90. DYNYS, F.W. e HALLORAN, J.W., J. Amer. Ceram. Soc. 65(9), 442 (1982).
91. PANDOLFELLI, V.C. - Tese de Mestrado - Departamento de Engenharia de Materiais - UFSCar, (1984).
92. JACKSON, H., Analyst, 75, 414 (1950).
93. MULLINS, W.W., J. Appl. Phys., 28 (3), 333 (1957).
94. PEKARSKY, A. e NICHOLSON, P.S., Mat. Res. Bull, 15, 1517, (1980).
95. PETT, R.A., THEODORE, A.N., TENNEHOUSE, G.J. e RUNKLE, F.D. Am. Ceram. Bull., 64(4), 589 (1985).
96. POWERS, R.W., Am. Ceram. Soc. Bull, 65(9), 1270 (1986).
97. MC ENTIRE, B.J. - Advances in Ceramics, vol. 9, Ed. J. A. Mangles e G.L. Messing, 1983, pg. 16.