

PREPARAÇÃO DE CERÂMICA ALUMINA- β'' :
I - EFEITO DA PUREZA DA MATÉRIA PRIMA
NA TRANSFORMAÇÃO DE FASE

CASARINI, J.R.

SOUZA, D.P.F.

Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar

RESUMO

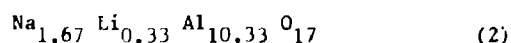
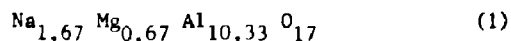
Alumina - ($\beta + \beta''$) em pó, com composição 8.85% $\text{Na}_2\text{O} + 0.75\% \text{Li}_2\text{O} + 90.40\% \text{Al}_2\text{O}_3$ é obtida usando o processo zeta. A transformação de fase $\beta \rightarrow \beta''$ é acompanhada com difração de Raios-X do pó. Observou-se que a eficiência da transformação está intimamente relacionada com o processamento e a pureza da matéria prima. Impurezas, tais como Ca e Si dificultam a transformação da fase β para β'' .

O óxido de alumínio é obtido a partir do hidróxido de alumínio através de redução carbotérmica, sendo possível controlar a quantidade de impurezas presentes enquanto o sódio e o lítio são introduzidos na forma de carbonatos de pureza P.A.

INTRODUÇÃO

Os diagramas de equilíbrio, entre os óxidos de Sódio e Alumínio, mostram que existe em equilíbrio termodinâmico, além da fase NaAlO_2 , outras fases que compõem a família das aluminas beta. DeVries e Roth [1], mostram a presença de duas fases com solução sólida e que denominam de alumina beta 2B e 3B, onde B corresponde aos blocos espinel. Weber e Venero [2], apresentam um diagrama ligeiramente diferente, onde aparece apenas uma solução sólida, chamada de beta, a 90% mol de Al_2O_3 , o que corresponderia a uma fórmula química de $\text{Na}_2\text{O} \times 9\text{Al}_2\text{O}_3$. A solução sólida 3B observada por DeVries teria a estequiometria correspondente a $\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{Al}_2\text{O}_3$. Dado que a caracterização das matérias primas e o controle de contaminação durante o processo não eram precisos, até bem recentemente, o próprio nome de alumina Beta não é conveniente, pois trata-se de um composto com propriedades intrínsecas. O teor de sódio nesta solução sólida pode ser aumentado ainda mais, desde que haja o correspondente balanço elétrico de cargas. Assim, Lítio e Magnésio podem entrar em solução sólida, mas no plano espinélio, substituindo alumínio, havendo balanceamento de cargas com introdução de mais sódio.

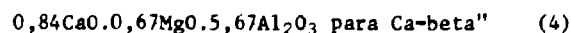
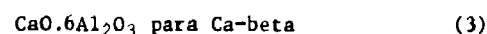
Com isto, pode-se produzir composições com a fórmula geral [3]:



Assim, entende-se como uma composição de alumina-beta'', as soluções sólidas com substituição dupla, no plano de condução e no plano espinélio.

Hodge [4], conduziu novos experimentos para esclarecer as fases presentes no binário $\text{NaAlO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, não havendo encontrado a presença de qualquer outra fase estável a não ser a fase beta, localizada a 90% mol de Al_2O_3 . As chamadas alumina beta'' são portanto resultantes de substituições duplas, precisando no caso de Lítio, apenas 0,75% do óxido para estabilizar a fase beta''. A experiência de Hodge convence, pois a parte de beta'', e através de tratamentos térmicos a alta temperatura a proporção de beta'' diminui até desaparecer, formando a beta e NaAlO_2 .

Farrington e Dunn [5], mostraram que em lugar do Sódio no plano de condução, qualquer outro metal, monovalente, ou divalente pode providenciar a formação de aluminas beta ou beta''. No caso de Cálcio, as fórmulas gerais são:



As condutividades elétricas para algumas destas aluminas beta'' são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Condutividades iônicas para vários cristais

CRISTAL	σ_a 40°C ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	σ_a 300°C ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	EA (eV)	Ref.
$\text{Na}^+ - \text{beta}''$	$1,310^{-2}$	$9,110^{-1}$	a)	[5]
$\text{Pb}^{2+} - \text{beta}''$	$4,610^{-3}$	$1,510^{-1}$	a)	[5]
$\text{Ca}^{2+} - \text{beta}''$	$3,910^{-6}$	$3,910^{-2}$	a)	[5]
$\text{Sr}^{2+} \text{ beta}''$	$2,410^{-6}$	$3,910^{-3}$	0,57	[6]
$\text{Ba}^{2+} \text{ beta}''$	$2,810^{-6}$	$2,410^{-2}$	0,57	[5]
		$1,910^{-2}$	0,58	[5]

a) Gráfico de Arrhenius curvado, não linear

As condutividades iônicas para alumina β'' de cálcio são sensivelmente mais baixas que o sódio, sendo que, apenas o chumbo tem condutividade que se aproxima do sódio, fazendo prever um possível uso em baterias.

rias de chumbo com eletrolito sólido, e eletrodos fundidos resultando maior capacidade de extração de carga. A presença de cálcio, como impureza em alumina beta de sódio, tem sujeitado fortes preocupações, visto que sua condutividade é sensivelmente mais baixa, como mostra Ni [6], para pequenos teores de cálcio presente. Na Fig. 1 ve-se que a substituição de 10% at. de sódio por cálcio no plano de condução, é responsável pelo abaixamento da condutividade de 710^{-1} a 510^{-3} (Ωcm) $^{-1}$.

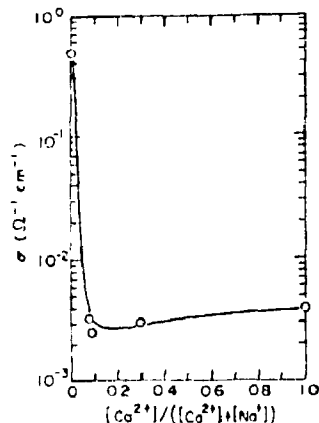


Figura 1. Condutividade iônica para cristais mistos de Na^+ e Ca^{2+} alumina beta, a 300°C , segundo Ref. [5].

Cálcio pode ainda formar alumina beta, ou um silicato de cálcio, se colocando no contorno dos grãos de alumina beta de sódio. A condutividade nestes casos seria sensivelmente reduzida.

A produção de alumina beta, estabilizada com lítio, mostra que há uma sensível variação na condutividade iônica conforme a pureza das matérias primas [7]. Somente matérias primas com teores de cálcio abaixo de 70ppm, aparentemente, permite reduzir a resistividade aos níveis necessários para produzir os tubos de alumina beta para as baterias Na/S, e outros sistemas eletroquímicos.

A conversão de óxidos em alumina beta será estudada neste trabalho, em função da pureza da matéria prima, produzidas no laboratório, e função da granulometria.

MATERIAIS E MÉTODOS

A composição química escolhida para estudo foi: 8,85% Na_2O ; 0,75% Li_2O ; 90,40% Al_2O_3 , de acordo com literatura já publicada [8], e resultante do refinamento de longas experiências variando em pequenos passos o teor de sódio e lítio. A forma de introduzir o lítio é crítica, desde que não é tão volátil quanto o sódio, produzindo uma homogeneização rápida do ion sódio nos grãos. Como a introdução do Lítio e Sódio deve ser simultânea, o lítio deve estar finamente, e homogeneicamente substituído. A forma mais conveniente encontrada para facilitar esta distribuição foi a produção de um aluminato de lítio, a fase Zeta, que dado a semelhança estrutural entre esta e a alumina beta, é a única entre os aluminatos de lítio que permite obter esta estabilização. Assim em vez de se misturar 0,75% Li_2O , tem-se a mistura da ordem de 5% do aluminato, o que permite obter maior homogeneização.

A sequência adotada neste trabalho foi: a) produzir o aluminato de lítio, $\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ por calcinação a 1250°C , e posterior moagem; b) misturar o alumina to, com carbonato de sódio e alumina alfa, nas propor-

ções desejadas e misturar em moinho de balas, por algumas horas; c) calcinar esta mistura a 1250°C por uma ou duas, ou tres horas; d) processar este pó para obter uma peça e sinterizar, quando for o caso.

As aluminas alfa empregadas tiveram duas fontes, uma nacional, derivada do hidróxido de alumínio C-30 da Alcoa, e uma amostra considerada padrão, produzida pela Baikowsky, denominada CR-30. O hidróxido de alumínio foi calcinado a 1300°C por 3 horas, em atmosfera ambiente, produzindo a amostra SCI, ou então calcinado em presença de atmosfera redutora, produzindo as amostras SCR, cujo teor de Cálcio e Silício variam conforme o tempo que permanece nesta temperatura. Os resultados são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Teores de Cálcio presentes nas amostras ensaiadas.

AMOSTRA	TEOR DE CÁLCIO ppm	TEOR DE FERRO ppm
PADRÃO	20	12
SCI	2000	650
SCR1200 - 3 hs.	125	250
SCR1300 - 3 hs.	75	150

Para verificar a influência da granulometria, e tratar a granulometria de CR-30 próxima àquelas das amostras SC, a CR-30 foi calcinada a 1300°C , cuja granulometria resultante está mostrada na Fig. 2, juntamente com as outras amostras.

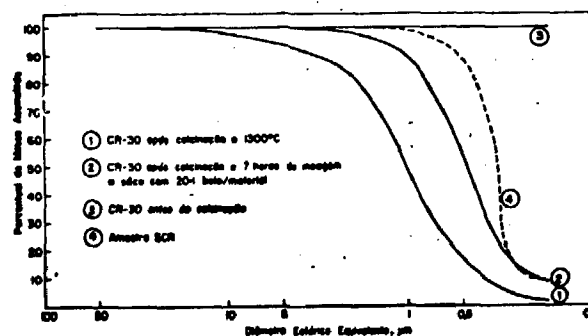


Figura 2. Curvas de distribuição granulométrica das amostras ensaiadas.

A identificação das fases cristalinas foi realizada com a difração de raios-X, radiação Cu-K α em amostras de pó, e comparado com valores da literatura. A relação entre fase beta e beta' foi obtida pela integração de picos de difração não coincidentes, levando-se em conta a intensidade relativa entre os mesmos. Resultam daí as seguintes fórmulas:

$$f(\beta)_1 = \frac{I_{\beta(33,3)}}{I_{\beta(33,3)} + 1,37 I_{\beta''(34,3)}} \quad (5)$$

$$f(\beta)_2 = \frac{1,45 I_{\beta(33,3)}}{1,45 I_{\beta(33,3)} + I_{\beta''(45,9)}} \quad (6)$$

$$f(\beta)_3 = \frac{1,14 I_{\beta(44,4)}}{1,14 I_{\beta(44,4)} + I_{\beta''(34,3)}} \quad (7)$$

Esquemáticamente, estes picos estão represen-

tados na Fig. 3.

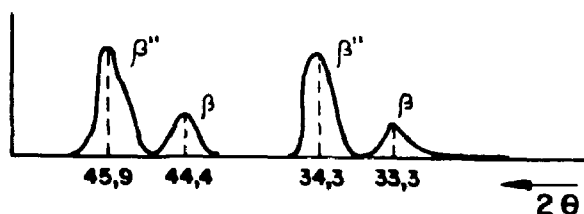


Figura 3. Picos de difração de raios-X utilizados no cálculo do fator $f(\beta)$.

RESULTADOS

As condições experimentais de tempo e temperatura de reação entre os pós de Zéra-aluminato de lítio, mais carbonato de sódio mais as várias fontes do óxido de alumínio, estão apresentados na Tab. 3, juntamente com o fator $f(\beta)$ correspondente a cada caso. Os valores de $f(\beta)$ em cada caso é a média de três medidas da curva do difratograma de raios-X.

Tabela 3. Fator $f(\beta)$ para várias condições de calcinação e as matérias primas com diferentes puzas.

AMOSTRA	FATOR $f(\beta)$ (porcentual)					
	CONDIÇÕES DE CALCINAÇÕES					
	1320°C 3 hs	1260°C 3 hs	1260 2 hs	1260 1 h	1150 2 hs	1150 1 h
SCR8	8.6	8.7	6.0	11	ND	somente α -alum.
SCB calcin.	15	13	16	19	ND	somente α -alum.
SCB	-	-	22	25	ND	somente α -alum.
SCI	29	31	35	35	51	*

ND - Picos não definidos, sem correlação precisa com beta ou beta".

* - Já aparece alguns picos de beta e beta" com pequena intensidade.

Comparando-se resultados da amostra impura, com as purificadas pode-se ver que as impurezas presentes catalizam principalmente a formação da fase beta, da baixa condutividade iônica. Com o aumento do tempo e/ou temperatura de tratamento isotérmico há um decréscimo lento do fator $f(\beta)$.

Para as amostras puras, a formação de beta é dificultada logo de início, havendo uma diminuição gradativa do fator $f(\beta)$, principalmente pelo aumento da beta" formada.

A conversão completa em beta" é recomendada quando se deseja preparar com este pó um mono cristal [9], ou proceder a substituição parcial do sódio por ions trivalentes, tanto em mono cristais quanto em pós. Os mono cristais de alumina beta" dopados com Nd^{3+} apresentam características de um laser, com alta potência e compacto. Os pós de alumina beta" também dopados com Nd^{3+} apresentam características fosforescentes, podendo ser utilizados com vantagens em recobrimto e telas de Televisão.

Já para produção de peças sinterizadas de alumina-beta", para uso em baterias Na/S e outros eletrólitos sólidos, requerer-se que uma pequena quantidade de alumina beta e o aluminato $NaAlO_2$ estejam presentes no pó. Do diagrama de equilíbrio da Fig. 4, pode-se ver há a formação de um líquido eutético ao

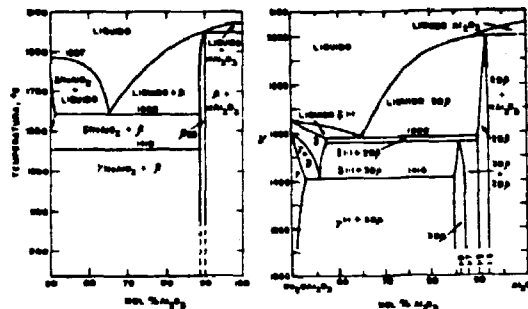


Figura 4. Diagramas de Equilíbrio entre $NaAlO_2-Al_2O_3$, Segundo: a) ref. [1]; b) ref. [2].

redor de 1580°C, que produzirá o rearranjo dos grãos de beta" presentes, levando à sinterização da peça. Caso a quantidade destas fases seja grande, ou o aquecimento da peça seja lento, a quantidade de líquido formada tende a aumentar deformando e fundindo a peça. Requer-se então um aquecimento rápido até a temperatura de sinterização, formando-se uma fase líquida apenas o suficiente para o rearranjo dos grãos, interrompendo-se a sinterização bruscamente. Valores típicos para o aquecimento são 200°C/min., e tempos de sinterização de 7 a 10 min. Isto posto, ve-se que do ponto de vista de sinterização, as fases remanescentes na amostra SCB é a mais conveniente. Há um pequeno aumento no fator $f(\beta)$ quando se calcina a amostra CR-30, com um aumento na granulometria, retardando a conversão para beta". Como a amostra SCR tem a mesma granulometria que a CR-30 após calcinação e de sglomeração, o fato que $f(\beta)$ é menor, chegando mesmo a zero, (dentro dos limites dos raios-X), pode-se concluir que há uma impureza extra, além do cálcio e sílício, que está catalizando a produção da fase beta". Como possibilidades, pode-se imaginar que Ferro ou Carbono são duas impurezas que podem estar presentes.

DISCUSSÃO

Os resultados mostram que as possíveis sequências de reação para pós impuros, I, e "puros", P, seriam:

- I - α -alumina desaparece a 1150°C
- β e β'' formam imediatamente
- $NaAlO_2$ não é detectado

- P - α -alumina permanece até 1300°C, em quantidades decrescentes
- $NaAlO_2$ aparece a 1150°C
- β predomina

Pode-se dizer que as impurezas, na amostra I, catalizam a formação de beta, que permanece estável. Nas amostras "puras" a formação de beta" ocorre pela

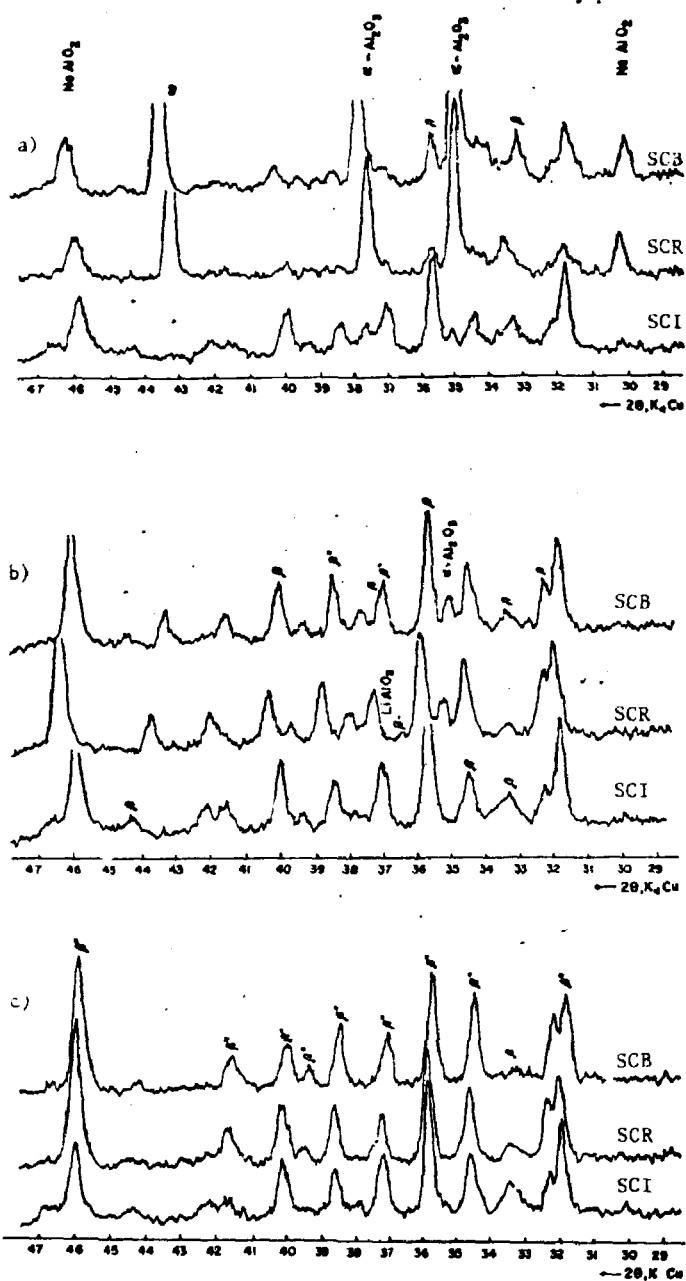


Figura 6. Curvas de Difração de Raios-X para amostras SCI, SCR e SCB, calcinadas: a) 1150°C, 2hs; b) 1260°C, 1h; c) 1320°C, 3hs.

reação entre beta e aluminato, que mais alfa e alumina to, desde que a composição beta" se encontra no intervalo do aluminato e beta, tanto quanto do aluminato e alfa. Nas amostras impuras há a formação de beta, com a liberação de pouco sódio para formar o aluminato, permanecendo estes teores estáveis com o tempo e a temperatura.

Com o tratamento a 1320°C, pode-se notar que as amostras "puras" tem o teor de beta aumentado, em concordância com observações de Hodge, mostrando a decomposição de beta".

A anotação de "pura", entre aspas de deve ao fato que a influência de certa impureza é função da presença de outras. Assim, o ferro que é presente na

amostra SCI em 650ppm, e que é eliminado apenas parcialmente durante a purificação até 150ppm, enquanto que na CR-30 o teor de Fe é 12ppm. A eliminação do Cálcio na purificação é sensivelmente mais eficiente que a do ferro. Assim, a amostra SCR tem teor de Cálcio próximo ou baixo de um certo limite, enquanto que o ferro ainda é alto, e passa a predominar, neste caso, a hipótese levantada é a catalização da formação de beta". Pode-se dizer que para fins de produção da alumina beta", a amostra SCR é pura em relação do Cálcio, mas o ferro ainda tem influência.

CONCLUSÕES

Mostrou-se que a conversão de uma mistura de óxidos, em alumina beta" e beta, se dá conforme as impurezas presentes, sendo possível preparar pós com diferentes razões entre os teores de beta e beta".

O cálcio presente em altos teores, 2000ppm, tende a limitar a formação de beta", resultando teores estáveis de beta.

O ferro tende a catalizar a formação de beta", desde que o teor de cálcio seja abaixo de, provavelmente, 100ppm.

A formação de beta", aparentemente, requer a reação entre o aluminato NaAlO_2 e alumina alfa ou beta, para prosseguir rapidamente até completar.

AGRADECIMENTOS

Foi importante a colaboração do Sr. João Castrol Jr. na obtenção dos difratogramas de raios-X.

A colaboração financeira da FINEP Projeto FNDCT 5.1.83.0011, foi condição "sine qua non" para a execução experimental, na compra e manutenção dos equipamentos, o que os autores agradecem sobre-maneira.

REFERÊNCIAS

- [1] DeVries, R.C., e Roth, W.L. "Critical Evaluation of the Literature Data on Beta Alumina and Related Phases" J. Am. Ceram. Soc. 52 [7] 364-69 (1969).
- [2] Webwe, N., e Venero, A.F. "Revision of the Phase Diagram. $\text{NaAlO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$. Ver resumo no Am. Ceram. Soc. Bull, 49 [4] 491 (1970).
- [3] Farrington, G.C. e Briant, J.L. "Fast Ionic Transport in Solids" Science 204, 1371-79 (1979).
- [4] Hodge, J.D. "Kinetics of the β'' -to- β Transformation in System $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ " J. Am. Ceram. Soc. 66, 166-169 (1983).
- [5] Farrington, G.C., e Dunn, B. "Divalent β'' - Aluminas High Conductivity Solid Electrolytes for Divalent Cations". Sol. State Ionics 7, 267 - 281 (1982).
- [6] Ni, J., Tsai, Y.T. e Whittemore, D.H. Solid State Ionics 5, 199 (1981)
- [7] Mcentire, B.J., Miller, G.R. e Gordon, R.S. "The Roles of Raw Material Selection, Powder Preparation and Sintering Process: on the Physical Properties of Beta" Alumina Ceramic Electrolytes" em Processing of Metal and Ceramic Powder, R.M. German e K.W. Lay editores, the Metallurgical Soc. of AIME (1981).
- [8] Miller, M.L., Mc entire, B.J., Miller, G.R., e Gordon, R.S. "A prepilot Process for the Fabrication of Poly Crystalline β'' Alumina Electrolyte Tubing" Am. Ceram. Soc. Bull, 58, [5] 522 a 526 (1979).
- [9] Farrington, G.C., e Dunn, B., e Thomas, J.O. "The Lanthanide β'' -Alumina: A New Family of Fluorescent Solid Electrolytes" Appl. Phys. A 32, 159 a 161 (1983).