

UNIVERSITATEA POLITEHNICA TIMIȘOARA

FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ

ȘI INGINERIA MEDIULUI

TIMIȘOARA

Dorel Dan CRIȘAN

CONDUCTORI OXIDICI SUPERIONICI ÎN

SISTEMUL $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$.

TEZĂ DE DOCTORAT

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

620.523
366 A.

Conducător științific:

Prof.Dr.Ing. Ioan DRĂGOI

1998

CUPRINS.

1. INTRODUCERE.....	4
2. CONSIDERAȚII GENERALE PRIVIND SINTEZA ȘI CARACTERISTICILE FIZICO- CHIMICE ALE MASELOR CERAMICE CU STRUCTURA DE β -ALUMINĂ.	8
2.1. Sistemul $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$	8
2.2. Structura β - și β'' -aluminei.	10
2.2.1. Structura β -aluminelor.....	10
2.2.2. Influența ionilor străini asupra structurii și stabilității β -aluminelor.....	14
2.3. Proprietățile β - și β'' -aluminei.....	16
2.3.1. Textura.....	16
2.3.2. Proprietăți electrice.....	18
2.3.3. Proprietățile mecanice și termice ale β -aluminelor.....	21
2.3.4. Comportarea la coroziune a β -aluminelor.....	22
2.4. Metode de obținere a materialelor cu structură de tip β -alumină.....	23
2.4.1. Metode de obținere a pulberilor de β -alumină.....	23
2.4.1.1. Metoda coprecipitării.....	24
2.4.1.2. Codescompunerea azotaților și a hidroxizilor	25
2.4.1.3. Hidroliza compușilor organo-metalici.....	26
2.4.2. Metode de obținere a produselor ceramice din β -alumină.....	28
2.5. Utilizările superconductorilor ionici.....	34
3. OBIECTIVELE TEZEI.....	35
4. CONTRIBUTII ORIGINALE PRIVIND OBTINEREA DE CONDUCTORI SUPERIONICI IN SISTEMUL $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$	36
4.1. Condiții experimentale.....	36

4.1.1. Metode de obținere a pulberii de tip β -alumină.....	36
4.1.1.1. Metoda ceramică de obținere a β -aluminei.....	36
4.1.1.2. Metode chimice de obținere a β -aluminei.....	37
4.1.2. Metode de obținere a corpului ceramic de β -alumină.....	40
4.1.3. Metode de caracterizare.....	44
4.2. Materiale ceramice în sistemul $\text{Li-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	47
4.2.1. Obținerea pulberii de $\text{Li-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	47
4.2.1.1. Obținerea pulberii de $\text{Li-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ prin metoda ceramică.....	47
4.2.1.2. Obținerea pulberii de $\text{Li-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ prin metoda chimică.....	51
4.2.2. Obținerea membranelor plane din $\text{Li-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	55
4.3. Materiale ceramice în sistemele $\text{La-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ și $(\text{Li/La})\text{-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	57
4.3.1. Obținerea pulberii de $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ stabilizată cu La^{3+} și $\text{Li}^+\text{+La}^{3+}$	57
4.3.2. Obținerea membranelor de $\text{La-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	67
4.4. Materiale ceramice în sistemele $\text{Ta-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ și $(\text{La/Ta})\text{-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	72
4.4.1. Obținerea pulberii de β -alumină stabilizată cu Ta și La+Ta	72
4.4.2. Obținerea corpurilor ceramice în sistemele $\text{Ta-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ și $(\text{La/Ta})\text{-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	76
4.5. Materiale ceramice în sistemul $\text{H}_3\text{O}^+\text{-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	78
4.5.1. Considerații generale privind $\text{H}_3\text{O}^+\text{-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	78
4.5.2. Prepararea pulberilor de $\text{Na/K-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	82
4.5.3. Corpuri ceramice din materiale de tip $\text{H}_3\text{O}^+\text{-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	85
4.6. Proprietățile de transport ale materialelor cu structură de tip β -alumină.....	89
5. CONCLUZII.....	91
6. BIBLIOGRAFIE.....	95

1. INTRODUCERE.

Superconductorii ionici sunt materiale solide cu o conducție ionică neobișnuit de mare ($\sigma > 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$), de ordinul celei întâlnite în electroliți ca săruri topite [1]. Este important de remarcat faptul că aceste valori sunt întâlnite la temperaturi mult sub punctul de topire, în unele cazuri chiar în apropiere de temperatura de 20°C.

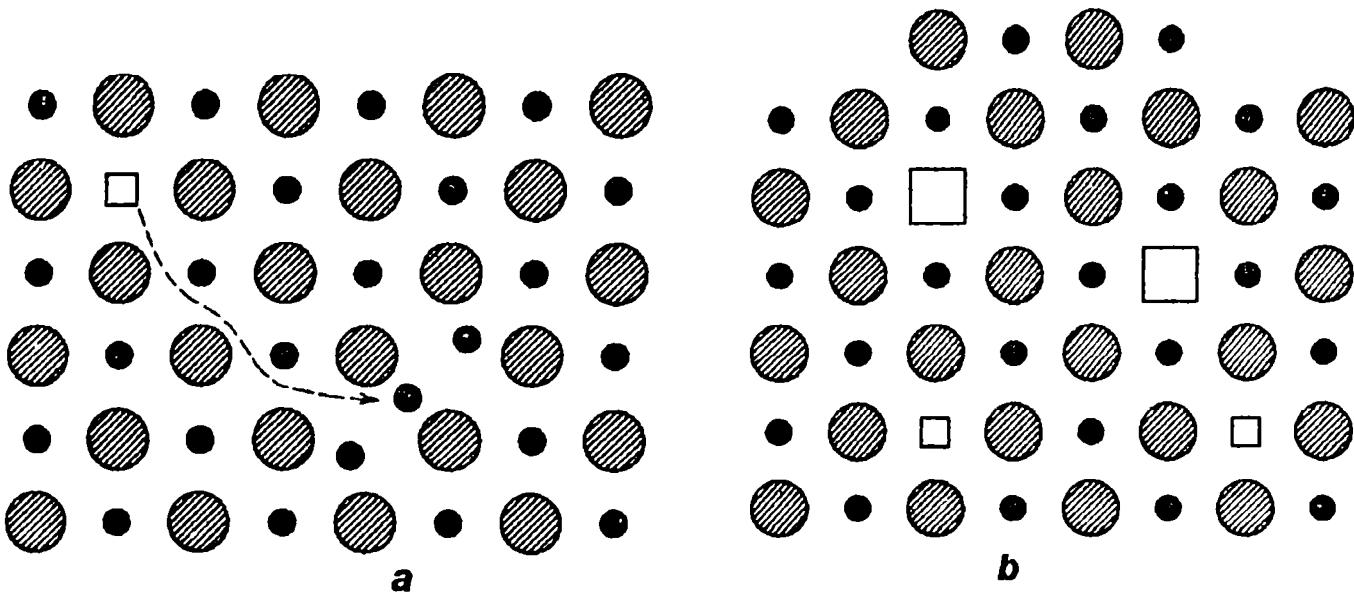
Deoarece, în majoritatea aplicațiilor superconductorii ionici funcționează din punct de vedere electrochimic ca electroliți, materialele din această clasă sunt deseori numite *electroliți solizi*. Cele două noțiuni nu sunt echivalente: una se referă la proprietățile de material, cea de-a doua la proprietățile de utilizare. Trebuie relevat faptul că există superconductorii ionici care au în același timp o conducție electronică destul de mare, în timp ce, pentru ca un superconductor ionic să fie un electrolit solid este necesar ca el să aibă o conducție electronică cu cel puțin de câteva ordine de mărime mai mică decât cea ionică [1].

Fenomenul conducției prin ioni a fost folosit practic prima dată în "*filamentul Nernst*" [2], patentat în 1897. Dispozitivul constă dintr-o baghetă de ZrO_2 dopată cu Y_2O_3 încălzită la incandescență cu curent continuu; lumina emisă era mult mai apropiată de spectrul vizibil decât al filamentelor de carbon folosite până atunci. Abia după 46 de ani, în 1943 Wagner a demonstrat că în acest caz avea loc o conducție ionică prin ioni de O^{2-} .

Cercetările din acest domeniu au fost apoi mult timp fără importanță practică deosebită, până în 1953 când s-a demonstrat că un alt material, AgI, poate fi utilizat ca electrolit solid [3]. Curând după aceea s-a arătat că există mai multe materiale solide în care are loc o conducție ionică remarcabil de intensă, ca de exemplu unele săruri binare de Ag, precum și oxizi cubici cu structură fluoritică (de ex. ZrO_2 stabilizat cu CaO) [4].

Acestei dezvoltări teoretice i-a urmat o importantă dezvoltare tehnologică. În 1967 Yao și Kumer, lucrând în cadrul unui proiect de dezvoltare al unor surse electrochimice de curent, finanțat de Ford Motors Co., descriu proprietățile de conductor ionic al unui grup de aluminați de sodiu nestoichiometrici, generic numiți "*beta-alumina*", folosit pentru un acumulator cu sodiu și sulf ca electrolit [5, 6].

Fenomenul de conducție ionică în cristale constă în transportul prin rețea a unei specii ionice determinate. Acest transport este dependent și se realizează prin tipul de defecte din cristalul respectiv. În materialele cu defecte Frenkel (specii interstițiale - Figura 1a) conductivitățile ionice sunt mult mai mari decât cele cu defecte Schotky (în care defectele sunt de tipul golurilor în rețea - Figura 1b).



**Figura 1. a - Defecte Frenkel (un ion se deplasează din poziția sa din rețea într-o poziție interstițială și în urma sa rămâne o vacanță);
b - Defecte Schotky (vacanțe cationice și anionice în număr egal) [7].**

S-a observat că în unele materiale din clasa halogenurilor de Ag și Cu are loc o tranziție de fază la temperaturi de ordinul a 100-200°C, și că faza de temperatură înaltă posedă o conducție anomal de mare. Pentru AgI, de exemplu, conducția ionică este cu cca. 20% mai mare în stare solidă decât în stare topită [5, 8].

Cercetări ulterioare au arătat că este vorba de o nouă clasă de materiale, caracterizate de o conducție ionică cu câteva ordine de mărime superioară celei a compușilor ionici de tip Frenkel și Schotky [5]. S-a mai arătat că acest fenomen nu este legat în mod necesar de apariția unei tranziții de fază de ordinul I și că are loc și pentru alți ioni, fiind mai curând legat de tipul de structură cristalină.

Este important de relevat ca trăsătură comună, în toate cele trei cazuri, faptul că variația conductivității cu temperatura - Figura 2 - poate fi reprezentată printr-o relație de tip Arrhenius:

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right)$$

Din examinarea Figurii 2 rezultă o serie de caracteristici ale conductorilor ionici:

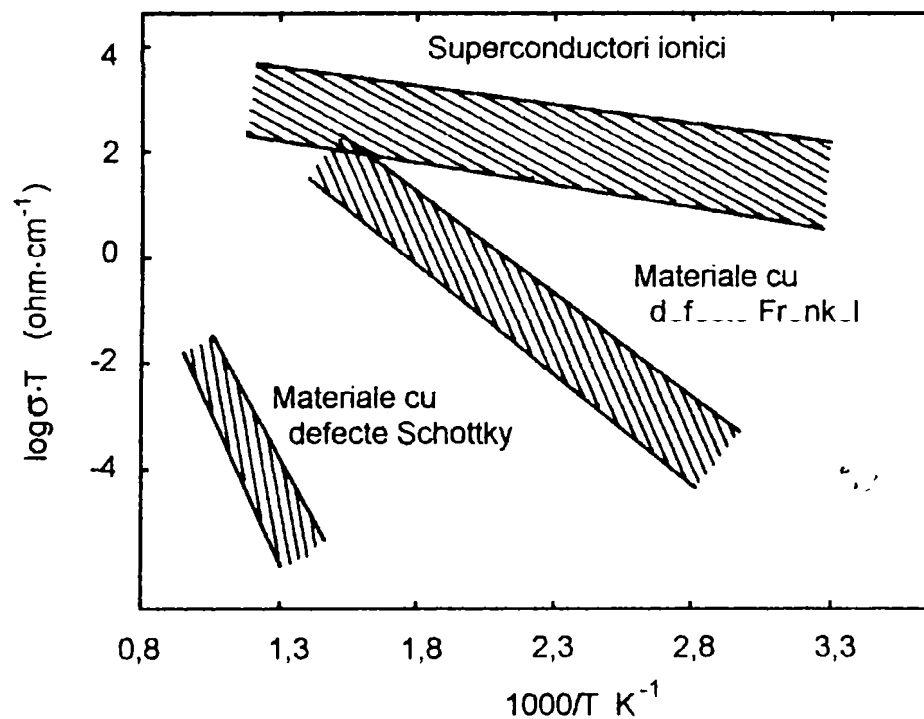


Figura 2. Dependenta cu temperatura a conductivității celor trei clase principale de materiale [5].

- conducția ionică poate fi deosebit de mare într-un domeniu foarte larg de temperaturi;
- dependența de temperatură a lui σ este mult mai redusă, întrucât entalpia de activare ΔH este mult mai scăzută;

- factorul preexponențial este foarte mic. La un model de conducție prin salturi, ca în cazul compușilor tip Schotky și Frenkel, aceasta ar implica o frecvență de salt foarte redusă, ceea ce este inacceptabil deoarece s-a dovedit experimental că structura superconductorilor ionici conține numeroase defecte, ceea ce implică contrariul. Așadar, mecanismul conducției este altul. De altfel, în momentul de față sunt în discuție mai mult modele ale conducției în acești compuși [8].

Mai trebuie menționat că există din punctul de vedere al acestei clasificări o a patra clasă de materiale în care tipul de defecte predominant este anti-Frenkel, iar entalpiile de activare sunt relativ mari la temperaturi joase, și care suferă o tranziție gradată spre o comportare de tipul celei a superconductorilor ionici pe măsură ce se apropie de temperatura de topire [5]. Această comportare este întâlnită la unele halogenuri cu structură fluoritică (de exemplu LaF_3).

Din punct de vedere practic, superconductorii ionici anorganici pot fi împărțiți în următoarele categorii:

a - Materiale de tipul β -aluminei. In materialele din această categorie conducția are loc după plane cristalografice cu o mare concentrație de defecte, legate între ele prin blocuri cu structură spinelică. Cel mai interesant compus din această clasă este β -alumina de sodiu.

b - Materiale de tip AgI. In AgI are loc la 146°C o tranziție de fază. In faza de temperatură înaltă se înregistrează o mobilitate extrem de mare a ionilor Ag^+ în interiorul unei matrici rigide formate din ioni I^- , mult mai voluminoși. Prin dopare, s-au putut obține substanțe care prezintă superconductivitate ionică la temperatura ambiantă.

c - Materiale de tipul ZrO_2 stabilizat. Este singurul compus la care conductivitatea are loc prin migrarea unor ioni negativi: O^{2-} . ZrO_2 stabilizat se obține prin doparea cu ioni bivalenți (Ca^{2+} , Mg^{2+}) sau trivalenți (Y^{3+}), ioni care introduc în rețea un număr mare de lacune de oxigen. Mobilitatea ridicată a ionilor O^{2-} se explică prin marea probabilitate a salturilor de la o lacună la alta. Fenomenul de conductivitate ridicată are loc la temperatură ridicată, de circa 1000°C .

Astfel, a apărut evident faptul că există numeroase materiale care posedă capacitatea de a avea o conducție ionică apreciabilă și că această proprietate poate fi utilizată în numeroase dispozitive din care unele pot avea o mare importanță practică, mai ales în domeniul stocării energiei electrice. De exemplu, pot fi construite baterii cu electrozi lichizi și electrolit solid, ceea ce are o serie de avantaje. Din literatura de specialitate reiese că în câteva țări există proiecte de dezvoltare până la stadiul comercial al unor baterii de acest tip cu electrolit de $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Este vorba de SUA [9], Rusia (URSS) [10, 11], Franța [12], Polonia [13], Marea Britanie [8, 14-16], Japonia [5, 8, 17, 18].

2. CONSIDERAȚII GENERALE PRIVIND SINTEZA ȘI CARACTERISTICILE FIZICO-CHIMICE ALE MASELOR CERAMICE CU STRUCTURĂ DE β -ALUMINĂ.

2.1. Sistemul $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$.

Compusul cu structură de β -alumină a fost preparat pentru prima dată de către Rankin și Merwin, care l-au considerat o formă alotropică a aluminei, și i-au dat această denumire [19]. Ulterior s-au efectuat numeroase studii care au condus la concluzia că este vorba de un aluminat de sodiu nestoichiometric, în care raportul $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$ variază în limite largi.

Conform datelor de literatură valorile pe care le poate lua acest raport sunt situate între limitele 1:5.5 și 1:11 [20]. Domeniul larg în care variază valorile raportului $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$ face necesară examinarea diagramei de echilibru a sistemului $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ în porțiunea $\text{NaAlO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$. Stabilirea diagramei cunoaște însă o serie de dificultăți datorate în primul rând volatilității mari a Na_2O la temperaturi de peste 900°C [19]. De aceea în momentul de față există încă discuții privind aspectul diagramei de fază [5, 21].

Majoritatea autorilor folosesc diagrama redată în figura 3. Autorii de limbă franceză [22] folosesc o formă modificată a diagramei - figura 4. - a cărei utilizare este limitată la lucrările acestora.

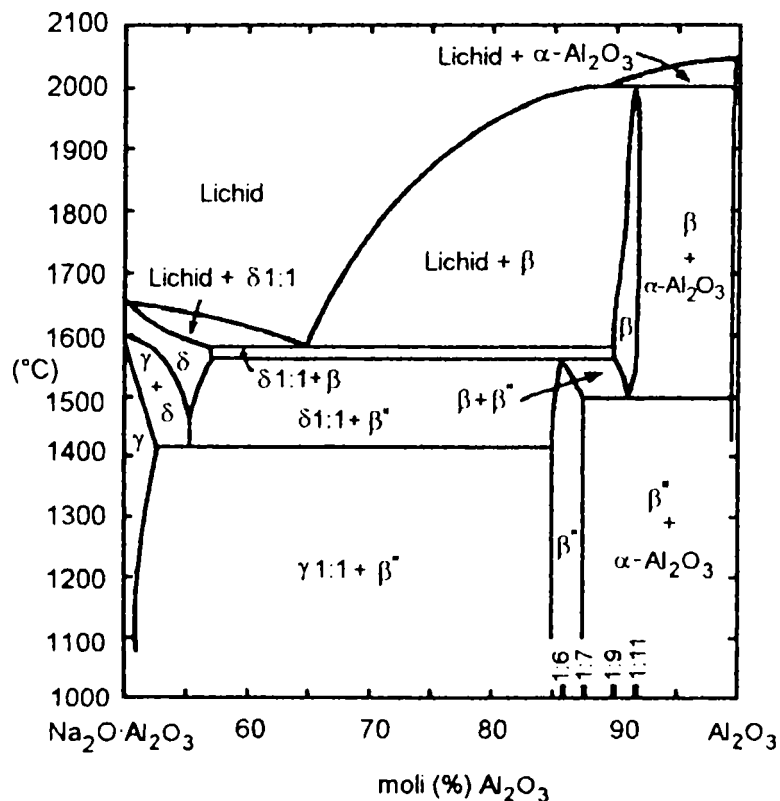


Figura 3. Diagrama de faze a sistemului $\text{NaAlO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ după de Vries și Roth [20].

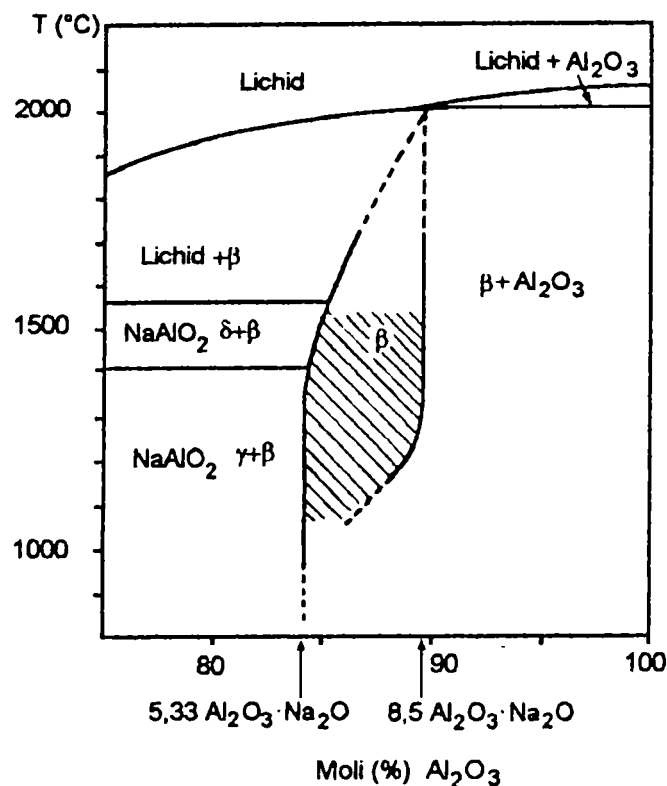


Figura 4. Porțiunea diagramei de faze a sistemului Na₂O-Al₂O₃ după Le Cars [22, 23]. In zona hașurată coexistă fazele β- și β'-Al₂O₃.

Examinarea diagramei prezentate în figura 3 relevă următoarele aspecte:

- existența unui eutectic la 1585°C, a cărui importanță din punct de vedere al sinterizării corpului ceramic este deosebită;

- prezența a trei aluminați de sodiu și anume:

1. NaAlO₂, care prezintă trei forme polimorfe: β-NaAlO₂ de temperatură joasă (nereprezentat în diagramă), γ- și δ- NaAlO₂ de temperatură înaltă.

2. Compusul nestoichiometric β-Al₂O₃, cu formula ideală Na₂O·11Al₂O₃ (dedusă din structura cristalină). În realitate, compusul β-Al₂O₃ conține întotdeauna Na₂O în exces. Domeniul de compoziție este situat între valorile Na₂O:Al₂O₃ = 1:5.3 ÷ 1:8.5 [21]. Nu este clar dacă topirea sa în jur de 2000°C este congruentă sau incongruentă [19, 24].

3. Compusul nestoichiometric β''-Al₂O₃ cu formula ideală Na₂O·5,33Al₂O₃, întâlnit în domeniul de compoziții Na₂O:Al₂O₃ = 1:5.3 ÷ 1:8.5.

Perrotta și Yong [25], cristalizând la temperaturi sub 1000°C geluri din sistemul Na₂O-Al₂O₃ au găsit o fază cu structură mulitică, pe care au denumit-o m-Al₂O₃. Aproape concomitent, Elliot și Huggins [26], au pus în evidență în reziduul la calcinare al hârtiei de filtru impregnate cu soluții concentrate de săruri de aluminiu și sodiu, un compus cu o structură mulitică, cu formula

$\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ ($3 \leq n \leq 12$), pe care l-au denumit $\lambda\text{-Al}_2\text{O}_3$. Autorii au arătat că formarea acestei faze depinde de amestecarea foarte intimă și uniformă a reactanților la nivel microscopic. Intre spectrele de difracție de raze X ale $m\text{-Al}_2\text{O}_3$ și $\lambda\text{-Al}_2\text{O}_3$ diferențele sunt minore, probabil că ele se datorează valorilor raportului $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$, fapt ce sugerează că cele două faze ar fi identice [27].

2.2. Structura β - și β'' -aluminei.

2.2.1. Structura β -aluminelor.

Examinarea structurii electroliților solizi relevă o serie de trăsături comune, care caracterizează și structurile β -aluminelor [1]:

- scheletul structurii este format dintr-o specie de ioni care se pot deplasa numai în jurul unor noduri ale rețelei; în rețea există numeroase vacanțe al căror număr întrece numărul ionilor care se pot deplasa;

- aceste vacanțe necesită, pentru a fi ocupate, energii echivalente, ceea ce poate avea ca rezultat o distribuție dezordonată și labilă a ionilor mobili;

- pentru a avea loc o migrație ionică, este necesară interconectarea vacanțelor învecinate; deplasările se realizează prin căi favorizate energetic, care străbat îngustările ce separă aceste vacanțe;

- în compușii nestoichiometrici specia mobilă este distribuită dezordonat asupra unei structuri de microdomenii; această distribuție conduce la o mobilitate foarte ridicată, ca și cum acești ioni s-ar afla într-o stare cvasi-lichidă.

Structura ideală a fazelor de tip β -alumină a fost determinată în 1931 de către Bragg, Gottfried și West, iar grupul spațial a fost determinat de către Beevers și Ross în 1937 [21]. S-a determinat că simetria rețelei este hexagonală, aparținând grupului spațial $P6_3/mmc$, iar constantele rețelei sunt: $a_0=5.59 \text{ \AA}$ și $c_0=22.53 \text{ \AA}$. Celula elementară (figura 5) este formată din două blocuri spinelice, separate printr-un plan de reflexie. Blocurile spinelice situate de o parte și de alta a planului de reflexie (figura 6) sunt separate de o distanță de 4.76 \AA , iar legătura dintre ele se realizează nu numai prin prezența ionilor de sodiu, ci și prin legături Al-O-Al, al căror număr este egal cu cel al ionilor de sodiu din structura ideală. Valoarea medie a numărului de ioni de sodiu într-o celulă unitară este 2.

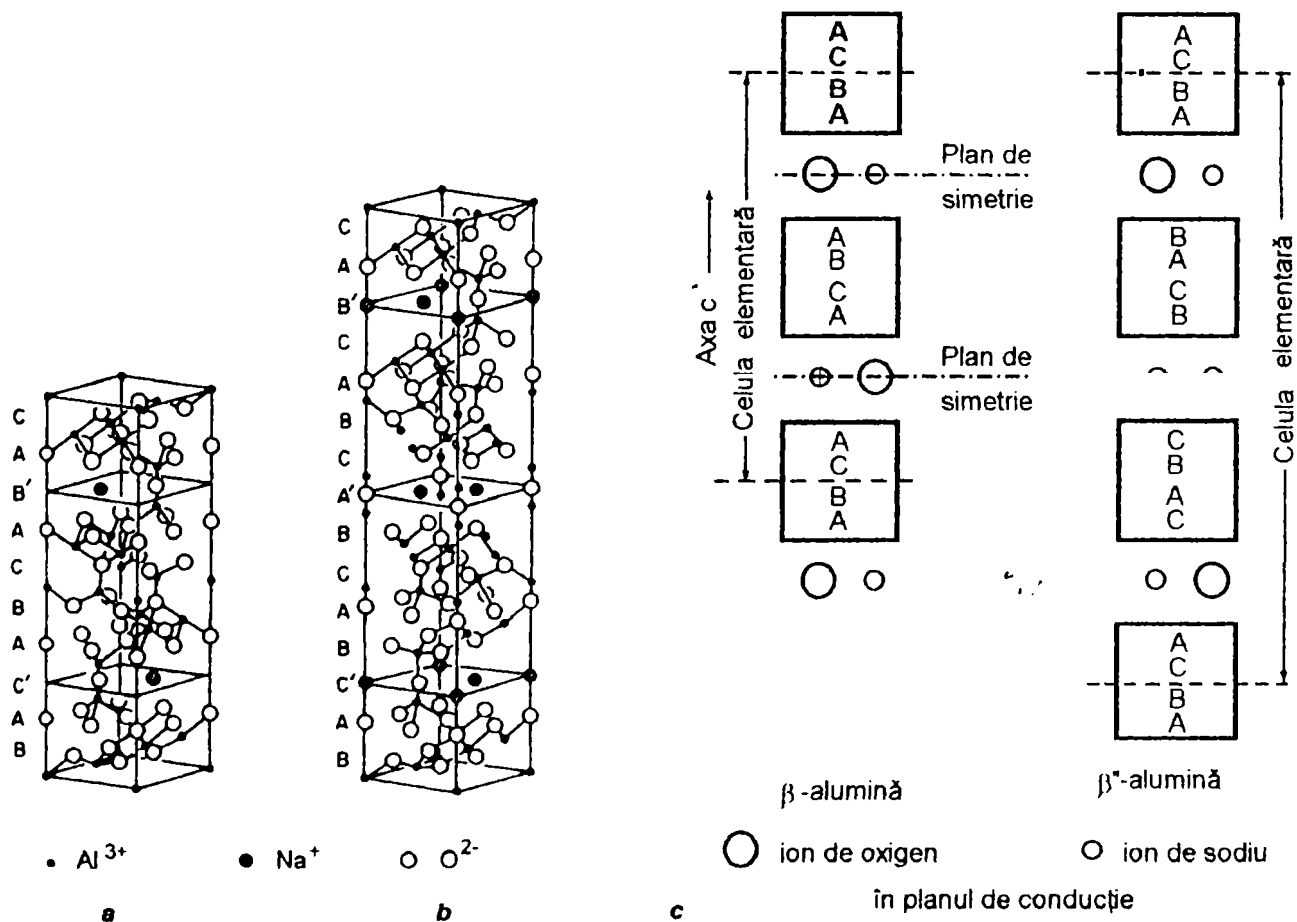


Figura 5. Celule unitare ideale pentru β -alumină [21]. a - Structura $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Cele 4 straturi notate ABCA constituie un bloc spinelic, B' și C' sunt plane de conducție. Pozițiile Beever-Ross sunt reprezentate complet ocupate. b - Structura $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$; c - reprezentarea schematică a celor două structuri.

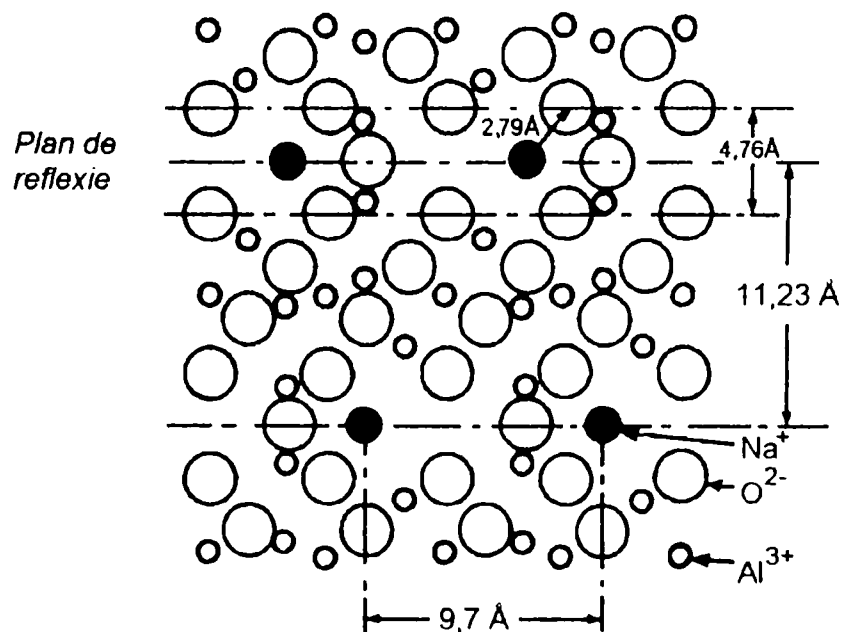


Figura 6. Secțiune în structura β -alumină după un plan paralel cu axa c [24].

În figura 7 este reprezentată distribuția atomilor în planul ionilor de sodiu, perpendicular pe axa c, a cărei notație cristalografică în indici Miller este (001). Ionii de sodiu sunt situați în pozițiile din structura ideală propusă de Beevers și Ross (așa numitele poziții Beevers-Ross). Ionul de sodiu punctat este situat într-o altă poziție posibilă, numită și poziție anti-Beevers-Ross; aceste poziții pot fi efectiv ocupate de ionii de sodiu în exces în raport cu formula ideală. În fiecare jumătate de celulă unitară mai există alte trei poziții care pot fi ocupate de cationii monovalenți în exces, și anume direct între atomii de oxigen din figura 5, care au între ei o distanță de 5.58 Å. În aceste poziții, cationii sunt situați în interiorul unei prisme cu bază triunghiulară identică celei ocupate de ei în poziție Beevers-Ross normală, iar pentru a se deplasa trebuie să treacă printr-o gâtuire care constă dintr-un dreptunghi de atomi de oxigen situați la o distanță minimă de 2.76 Å.

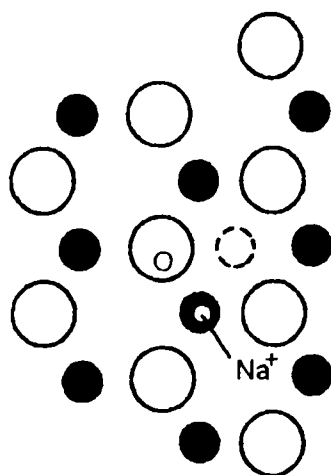


Figura 7. Reprezentarea planului ionilor de Na⁺ în β -alumină [24].

Faza de tip β'' -alumină a fost descrisă prima dată de Yamaguchi în 1943 [24], ca fiind un nou compus în sistemul Na₂O-Al₂O₃. Structura compusului a fost elucidată în 1964 de către Théry și Briançon [19] și este reprezentată în figura 5. Simetria este romboedrică, iar grupul spațial $R\bar{3}m$. La reprezentarea în axe hexagonale parametri de rețea sunt $a_0=5.59$ Å și $c_0=33.95$ Å. Din figură se observă că celula elementară este asemănătoare cu cea a β -aluminei, cu diferența că parametrul c_0 este de 1.5 ori mai mare, întrucât în locul celor două blocuri spinelice (cu o distanță de 11 Å între ele) ale β -aluminei, β'' -alumina are trei blocuri spinelice. Axa de simetrie c devine ternară. Din acest motiv la β'' -alumina straturile de atomi de oxigen de deasupra și de dedesubtul unui plan de ioni de sodiu sunt ușor deplasate unul față de altul în loc să fie, ca la β -alumină, simetrice în raport cu planul ionilor de sodiu. Din acest motiv, pozițiile ionilor de sodiu în cele două

tipuri de structură diferă. În β -alumină, ionii de sodiu stau în centrul unui tetraedru de atomi de oxigen la distanța de 2.57 Å de oxigenul din vârf și respectiv 2.69 Å de planul de bază al tetraedrului. În fiecare plan de sodiu al celulei elementare există două asemenea poziții disponibile pentru ionii de sodiu, una fiind inversul celeilalte, astfel încât dacă ambele poziții ar fi ocupate, ionii de sodiu ar fi ușor deplasați în raport cu planul median, și anume, unul în sus și unul în jos. În această structură, ionul de sodiu nu întâmpină restricțiile de deplasare (gâtuirea) din structura β -aluminei, ceea ce înseamnă că mobilitatea ionilor de sodiu în β -alumină este mai ridicată. Fenomenul a fost confirmat experimental [24].

În structurile reale se observă o serie de caracteristici care indică un grad pronunțat de dezordonare în ceea ce privește distribuția speciei cationice mobile. Sursele principale de dezordine pot fi [21]:

- o ocupare parțială a pozițiilor disponibile în rețea;
- o dezordine bidimensională datorată deplasării atomilor în raport cu pozițiile din rețeaua ideală;
- dezordinea termică, datorită vibrațiilor anizotrope intense ale ionilor;
- la temperaturi ridicate, delocalizarea ionilor de sodiu devine foarte pronunțată, iar distribuția lor este de tipul celei dintr-un lichid bidimensional. S-a emis chiar ipoteza, confirmată de măsurători de atenuare a ultrasunetelor [28], că în β -alumină ar fi întâlnită o structură amorfă ideală.

În afară de aceasta, prezența unui exces de ioni de sodiu în comparație cu structura ideală, implică un mecanism de compensare de sarcină cu implicații structurale. S-a stabilit că în blocurile spinelice există vacanțe de aluminiu, care sînt compensate de prezența unor ioni Al^{3+} interstițiali [29], iar ionii de oxigen interstițiali situați la rândul lor în poziții intermediare completează coordinarea tetraedrică a ionilor de aluminiu interstițiali și compensează sarcina ionilor de sodiu în exces [21]. Structura rezultată este reprezentată în figura 8.

În afară de structurile de tip β - și β -alumină, în literatura de specialitate au mai fost descrise structurile β' - și β'' -aluminei. β' -alumina [31] are o structură similară cu cea a β -aluminei dar blocul spinelic are dimensiunea de 15.9 Å și conține șase straturi de atomi de oxigen cu împachetare compactă în loc de patru ca în β -alumină. Structura β'' -aluminei, care a fost descrisă ca fiind teoretic posibilă de către Bettman și Temer [31] și identificată de Matsui și colab. [32], este similară structurii β -aluminei, cu aceeași diferență ca și în cazul β' -aluminei. Ambele structuri au fost determinate în materiale din sistemul ternar $\text{Na}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3$.

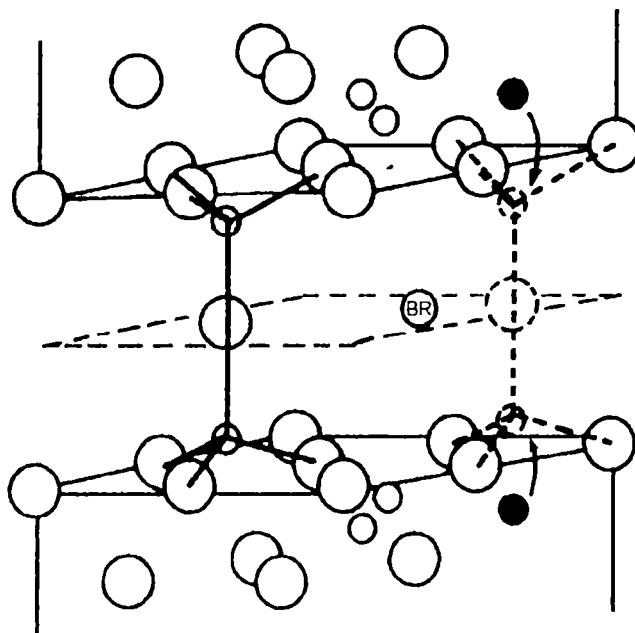


Figura 8. Defect Frenkel: ionii de Al^{3+} sunt situați în poziții tetraedrice de o parte și de alta a oxigenilor aflați în poziții interstițiale în planul de conducție [30].

Structurile discutate până acum au fost stabilite pe materiale din sistemele $Na_2O-Al_2O_3$ sau $Na_2O-MgO-Al_2O_3$, dar există, în afara acestor sisteme, un grup destul de mare de compuși care prezintă numeroase asemănări structurale cu β -aluminele de sodiu discutate până acum. Formula generală a acestor compuși este $nA_2O_3 \cdot B_2O$ unde $A^{3+} = Al^{3+}, Ga^{3+}, Fe^{3+}$ iar $B^+ = Na^+, K^+, Rb^+, Ag^+, Tl^+, H_3O^+$, etc., iar caracteristica lor comună este o conducție ionică înaltă datorită mobilității mari a ionilor B^+ situați în straturile foarte afânate ale rețelei acestor materiale.

2.2.2. Influența ionilor străini asupra structurii și stabilității β -aluminelor.

S-a stabilit că prezența, în sistemul $Na_2O-Al_2O_3$, a fazei β -aluminei scade rezistența chimică a probelor [19], însă dacă această fază este stabilizată cu alți ioni, ca de exemplu Li^+ , Mg^{2+} rezultă compuși cu o bună stabilitate chimică și o conductivitate ionică considerabil mai mare [21,33]. Examinarea influenței ionilor străini implică elucidarea a două aspecte: un aspect microscopic, privind locul acestor ioni în structură, și celălalt, macroscopic, privind variația conducției electrice și a stabilității chimice în funcție de tipul de ion adăugat. Rezultatele investigațiilor privind aceste aspecte sunt redate în tabelul 1.

Tabelul 1. Influența ionilor străini asupra unor caracteristici ale β -aluminelor [21].

Specia ionică	Raza ionică (Å)	Influența ionilor străini asupra β -Al ₂ O ₃ și β'' -Al ₂ O ₃ .				
		Structura unei eventuale faze intermediare	Faza stabilizată	Poziția în rețea	Conductivitatea ionică	
Cr ³⁺	0.63	soluție solidă Al ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃	-nu stabilizează	-	-	
Li ⁺	0.68	spinel	β'' -Al ₂ O ₃	în bloc spinelic	crește	
Mg ²⁺	0.66	spinel	β'' -Al ₂ O ₃		crește	
Ni ²⁺	0.69	spinel	β'' -Al ₂ O ₃		crește	
Co ²⁺	0.72	spinel	β'' -Al ₂ O ₃		crește	
Cu ²⁺	0.72	spinel	β'' -Al ₂ O ₃		crește	
Zn ²⁺	0.74	spinel	β'' -Al ₂ O ₃		crește	
Mn ²⁺	0.80	spinel	β'' -Al ₂ O ₃		crește	
Cd ²⁺	0.97	spinel (incert)				
Ca ²⁺	0.99	tip magnetoplumbit	β -Al ₂ O ₃		scade	
Sr ²⁺	1.12	tip magnetoplumbit				scade
Pb ²⁺	1.20	tip magnetoplumbit				
Ba ²⁺	1.34	tip magnetoplumbit				scade

Impuritățile influențează reacția de preparare a fazelor β - și β'' -alumina. Date interesante în această privință sunt aduse de introducerea ionilor Cd²⁺ și Pb²⁺, care pot fi eliminați apoi prin creșterea temperaturii; astfel de probe cu aceeași compoziție finală, dar dopate inițial diferit, prezintă proporții diferite de β - și β'' -alumină. Analizând aceste observații, se pot trage următoarele concluzii:

- ionii mono- și bivalenți care stabilizează faza β'' -alumina au raze ionice care permit formarea unui aluminat cu structură spinelică, în care aranjarea atomilor de oxigen este aceeași ca în faza β'' -alumina;

- ionii bivalenți care stabilizează faza β -alumina, au raze ionice care favorizează formarea intermediară a unui aluminat cu structură de magneto-plumbit, în care aranjarea atomilor de oxigen este identică cu cea din β -alumină.

Conductivitatea ionică este și ea afectată de introducerea ionilor străini; efectul poate fi explicat pe baza modelului structurii nestoichiometrică cu atomi de oxigen interstițiali în planele de conducție, care a fost descris mai înainte. Ionii mono- și bivalenți mici (cu raza ionică $< 0.97 \text{ \AA}$), care pot substitui ionul Al^{3+} , determină o creștere a conductivității materialului, deoarece numărul de atomi de oxigen interstițiali necesari electroneutralității este mai mic, iar difuzia ionilor Na^+ devine mai ușoară. Ionii bivalenți mai mari (cu raza ionică $> 0.97 \text{ \AA}$) care pot înlocui ionii Na^+ în planele de conducție scad conductivitatea probelor deoarece numărul de oxigeni interstițiali necesari electroneutralității este mai mare, ceea ce îngreunează difuzia Na^+ . Ionii Cr^{3+} care substituie Al^{3+} nu modifică numărul oxigenilor interstițiali și în consecință difuzia Na^+ nu este afectată.

Prezența unor aditivi (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Ti^{4+} și Si^{4+}) deși se manifestă și la nivelul structurii, are în primul rând implicații asupra microstructurii ceramicii, problemă care va fi discutată în continuare.

2.3. Proprietățile β - și β'' -aluminei.

Din cele arătate anterior rezultă că, în general, în materialele reale se observă o coexistență a principalelor faze β - și β'' -alumina; pentru simplitate aceste mase vor fi numite β -alumină, urmând ca atunci când este vorba în mod special de vreuna dintre aceste faze, acest lucru va fi precizat.

Utilizarea proprietăților de conductor ionic a β -aluminei implică sinterizarea acesteia sub forma unor materiale ceramice fasonate sub formă de membrane tubulare, plane sau în formă de creuzete. Principalele proprietăți ale acestor materiale ceramice pot fi grupate în două clase: proprietăți ceramice independente de timp (microstructură, conducție ionică, proprietăți mecanice și termice) și proprietăți dependente de timp (comportarea la coroziune în aer și în condiții de utilizare).

2.3.1. Textura.

Proprietățile de utilizare ale materialelor ceramice de β -alumină sunt strâns legate de textura lor.

Sinterizarea cu viteze obișnuite în tehnica ceramică ($200 - 400^\circ\text{C/oră}$) duce la formarea unor așa zise structuri duplex [34, 35] care constau din coexistența unor granule fine ($2 - 5 \mu\text{m}$) și a unor granule foarte mari ($25 - 75 \mu\text{m}$). Prezența granulelor mari conduce la o scădere pronunțată a conductivității și a rezistenței mecanice. Pe de altă parte, o microstructură uniformă,

care constă din granule fine ($< 5\mu\text{m}$), conferă materialului proprietăți bune [36]. Pentru a realiza asemenea microstructuri este necesară, după atingerea temperaturii de 1400°C , o încălzire foarte rapidă cu o viteză de peste $200^\circ\text{C}/\text{min}$ [35, 36]. Practic, este satisfăcătoare obținerea unei microstructuri duplex cu dimensiunea granulelor între $15 - 75\mu\text{m}$ [35], ceea ce se poate realiza în condiții de tratament termic mai puțin riguroase [36].

Un alt element important al microstructurii este morfologia granulelor și a limitelor granulare. Deoarece conducția are loc numai în planele (001), dacă interfețele cu care vin în contact granulele cu plane (001) sunt perpendiculare, rezultă în aceste locuri zone de blocare a difuziei ionice. Un studiu de microscopie electronică de transmisie [37] a arătat că, deoarece există o tendință de dezvoltare a unor granule tabulare cu fețele paralele cu planul (001), probabilitatea întâlnirii la interfețe a unor plane de conducție situate defavorabil conducției este apreciabilă; de aceea, este posibil ca 20 - 30% din volumul materialului ceramic să nu participe la conducția ionică.

Microstructura este influențată de prezența unor ioni străini, chiar în cantități foarte mici. De exemplu, dacă Ba^{2+} și Ti^{4+} în concentrație de 0.5 - 1% au un efect de stabilizare a structurii tip β -alumină, însoțit însă de scăderea conductivității, la concentrații mai mici prezintă un efect util, care constă în împiedecarea unei creșteri exagerate a granulelor, fără a scădea semnificativ conductivitatea [38].

Calciul promovează dezvoltarea unei structuri duplex cu numeroase granule anormal de mari; conducția și rezistența chimică scad. Nivelul maxim admisibil de CaO este de cca 200 ppm raportat la compoziția totală [38].

Un alt compus cu efecte negative asupra microstructurii și proprietăților este SiO_2 [37, 40]. Acest efect se explică prin formarea unor faze vitroase intergranulare, care se acumulează de preferință la joncțiunea a trei granule, dar pot fi întâlnite, mai rar, și sub forma unui film intergranular [37]. Valoarea limită admisibilă este în jur de 150 ppm Si (raportat la Al_2O_3) [40].

O microstructură aparte se dezvoltă în materialele policristaline obținute prin presare la cald. Se observă că are loc o creștere preferențială a cristalelor în planul perpendicular pe direcția de presare [41].

Structura de pori este influențată, pe lângă gradul de compactare și de atmosfera de sinterizare. Ca și în cazul $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, în $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ oxigenul difuzează mult mai rapid decât azotul. De aceea, la sinterizarea în aer, azotul are tendința de a rămâne în pori. Astfel, densitatea materialelor arse în aer este mai mică decât a celor arse în oxigen cu cca 1% [34]. Această diferență este totuși semnificativă, deoarece porii influențează foarte mult conducția. Conducția în masă poate avea loc numai de la o granulă (tabulară) la alta atunci când muchiile sunt adiacente.

Dacă contactul se face între muchii și fețe, atunci conducția nu are loc. Așadar, fenomenul este foarte sensibil la orice factor care influențează conductivitatea granulelor și în primul rând la variații, chiar mici, ale porozității. Alte probleme legate de relația dintre conducție și porozitate vor fi discutate în paragraful următor.

2.3.2. Proprietăți electrice.

Din cele arătate anterior privind structura cristalelor β -aluminelor, rezultă că difuzia ionilor de sodiu (sau altor cationi monovalenți) în acestea are loc bidimensional, într-un plan perpendicular pe axa c , în timp ce difuzia ionică după direcția axei c este practic nulă.

Mecanismul acestui fenomen poate fi evidențiat examinând variațiile de coeficient de difuzie înregistrate pentru diferiți cationi monovalenți. Atunci când Na^+ este înlocuit cu alți cationi, distanța dintre straturile de oxigen situate deasupra și dedesubtul planului ionilor de sodiu (001) nu variază prea mult, datorită existenței legăturilor Al-O-Al. Această distanță determină diametrul maxim al cationului mobil și constituie pe de altă parte un factor care determină existența unei valori optime a diametrului cationului pentru o mobilitate maximă. Un cation prea mic (de ex. Li^+) este situat într-o groapă de potențial electrostatic produsă de atomii de oxigen în apropierea cărora este forțat steric să se situeze [24]. De aceea difuzia sa este dificilă. Pe măsură de diametrul ionului este mai mare, apare o mică forță de respingere între straturile sale electronice și cele ale straturilor de atomi de oxigen învecinate. În acest caz, poziția de echilibru a cationului este în planul median, sau puțin deplasată în raport cu aceasta.

În timp ce la cationii mici, pentru difuzie, este necesară deplasarea până în planul median după depășirea barierei de potențial respective, la cationii de mărime optimă (Na^+) acest factor perturbator nu există și energia de activare a difuziei este mai mică. La cationi și mai mari, forța de respingere a straturilor de oxigen din ambele părți ale planului median crește mult, iar energia de activare a deplasării crește în consecință și ea. În tabelul 2 sunt înscrise date numerice referitoare la monocristale, care confirmă acest model calitativ.

Acest model mai este confirmat și pe o altă cale. O creștere a presiunii ar însemna o scădere a conductivității pentru ionii mai mari, în schimb conductivitatea ar crește pentru ionii mai mici (Li^+), care sunt forțați să-și schimbe poziția de echilibru la o distanță mai mică de planul median, ceea ce antrenează după sine o scădere a barierei de potențial. Date experimentale asupra efectului presiunii asupra rezistivității unor monocristale de diverse tipuri de β -alumine sunt prezentate în figura 9.

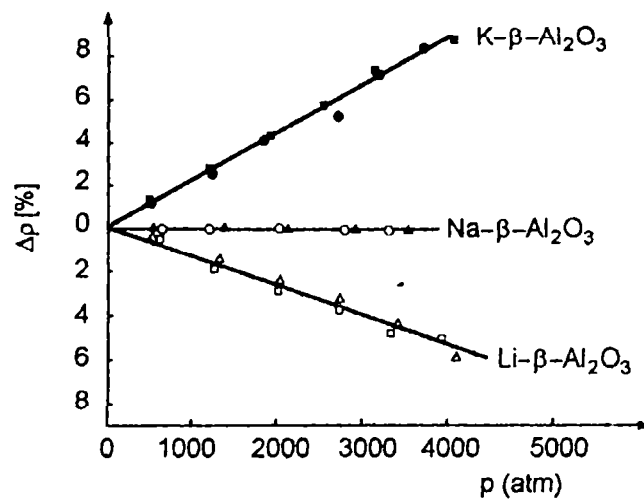


Figura 9. Influența presiunii hidrostatice asupra rezistivității ionice a β -aluminelor de K, Na, Li. Pe abscisă este reprezentată presiunea hidrostatică, iar pe ordonată variația rezistivității [5].

Tabelul 2. Date referitoare la corelația dintre conducție și proprietățile cristalografice ale β -aluminelor - determinări pe monocristale [24, 33].

Cationul mobil	Raza ionică (Å)	Gradul de ocupare al pozițiilor cristalografice (%)			Difuzie		Conducție		Factor de corelație D_T/D_σ
		BR	aBR	iO	D_0	E_a	σ_0	E_a	
					($10^4 \text{cm}^2/\text{s}$)	(kcal/mol)	($\text{ohm} \cdot \text{cm}$) ⁻¹	(kcal/mol)	
Li ⁺	0.6	-	-	-	14.5	8.71	9.7	8.54	-
Na ⁺	0.95	59	0	41	2.4	3.81	2.4	3.78	0.58
Tl ⁺	0.95	70	30	0	0.65	8.22	6.8	8.19	0.63
Ag ⁺	1.26	53	34	13	1.65	4.05	1.6	3.98	0.55
K ⁺	1.33	54	0	46	0.78	5.36	1.5	6.78	3.0
Rb ⁺	1.48	-	-	-	0.34	7.18	-	-	-

Semnificațiile simbolurilor din tabelul 2 sunt următoarele:

- D_0, σ_0 sunt termeni preexponențiali în ecuațiile de tip $D, \sigma = D_0, \sigma_0 \exp(E_a / RT)$;
- D se referă la coeficienții de difuzie, iar σ la conductivități;
- gradul de ocupare al pozițiilor cristalografice a fost determinat prin analiză Fourier din date de difracție de raze X și de neutroni;
- coeficienții de difuzie au fost măsurați folosind trăsori radioactivi;

- factorul de corelație este raportul dintre valoarea coeficientului de difuzie măsurată cu trasori radioactivi și cea măsurată din datele de conducție. Valoarea acestui raport oferă informații asupra modului în care au loc procesele elementare de transport.

Conductivitatea monocristalelor de β'' -alumină este de cca 5 ori mai mare decât a celor de β -alumină [24], ceea ce se poate explica prin:

- concentrația mai mare de Na^+ ;
- energia de activare mai mică în faza β'' deoarece există mai multe poziții Beevers-Ross disponibile;
- mobilitate mai mare a Na^+ din cauza concentrației mai mici de vacanțe Al^{3+} și ioni interstițiali O^{2-} .

În aplicațiile practice ale β -aluminelor se folosesc produse sinterizate policristaline. S-a observat experimental că între valorile conductivității determinate pe monocristale și cele determinate pe policristale cu porozitate foarte redusă există un raport de circa $5/1 \div 10/1$ [33], ceea ce se explică astfel: deoarece β -aluminele prezintă conducție ionică în două dimensiuni, rezistența care se opune la interfețele dintre cristalite, saltului de la un plan de conducție la altul, are valori mari.

Energia de activare a conducției pentru monocristale este de circa 3.8 kcal/mol iar pentru policristale de 4-6 kcal/mol; s-a măsurat că energia de activare a deplasării la limita granulei este de 6,6 kcal/mol [34].

Pe de altă parte, chiar în cristale sinterizate până la densitatea teoretică, în care aceste salturi sunt mai ușor de realizat, drumul parcurs de un ion în cursul migrației sale este mai lung, datorită sinuozității limitelor intergranulare; efectul macroscopic constă în scăderea mobilității, deci și a conductivității. Acest "efect de sinuozitate" [33] scade conductivitatea unei probe cristaline cu un coeficient de circa $2/3$ în raport cu monocristalul. Dacă există un factor care să determine o orientare preferențială a granulelor, ca de exemplu creșterea orientată datorată presării la cald, influența efectului de sinuozitate scade și valorile conductivității obținute pe direcția favorizată, $0,3 \text{ (ohm} \cdot \text{cm}^{-1})$ la 300°C , se apropie de valorile pentru monocristale [42]. Un alt efect important observat pe materiale presate la cald este creșterea importantă a conductivității (de până la 10 ori) la o scădere aparent nesemnificativă a porozității, de circa 1% [42]. Acest efect se poate explica prin eliminarea porilor de la limitele intergranulare. După cum se prevede teoretic, efectul este mai pronunțat la materiale cu conductivitate inițială redusă. Aditivi ca SiO_2 , CaO , NaF , introduși cu scopul de a ușura sinterizarea, scad foarte mult conducția

(de 50 +100 de ori) deoarece se concentrează la limitele intergranulare și blochează parțial difuzia [33].

În tabelul 3 sunt date unele valori tipice ale rezistivității β -aluminelor determinate la 575°K; din tabel se vede că rezistivitatea electronică este cu 11 ordine de mărime superioară rezistivității ionice, ceea ce conferă materialelor foarte bune proprietăți de electrolit solid.

Tabelul 3. Proprietăți electrice ale β -aluminelor.

Rezistivitatea ionică (ohm · cm)				Rezistivitatea electronică (ohm · m)
β -alumină monocristal	β -alumină policristal	β'' -alumină monocristal	β'' -alumină policristal	
0.05	0.12	0.01	0.05	$0.5 \cdot 10^9$

În concluzie, există o strânsă relație între conductivitate, textură și compoziția fazală în alumină și pentru a obține materiale cu conductivitate mare trebuie ca proporția de β -alumină să fie cât mai mare și trebuie redusă la minim contribuția la conductivitate a limitelor granulelor.

2.3.3. Proprietățile mecanice și termice ale β -aluminelor.

Vor fi examinate aici proprietățile legate de comportarea β -aluminelor în condiții de lucru.

Rezistența mecanică a materialelor ceramice policristaline variază în limite foarte largi, în funcție de textură. Pentru materialele cu granulație sub 5 μm valorile rezistenței la compresiune sunt de ordinul 250 MN/m²; pentru materiale cu structură tip duplex (granule de maxim 35 μm) rezistența scade la 150 ÷ 180 MN/m², iar materialele în care există granule excesiv de mari (peste 150 μm), datorită numărului mare de defecte, au rezistențe de circa 20 MN/m².

În materiale obținute prin presare la cald, cu densitate practic egală cu cea teoretică (3.25 g/cm³), se observă rezistențe mai mari, de circa 300 MN/m² [35].

Rezistența la șoc termic este apropiată de a α -aluminei. La viteze de răcire mari, comportarea lor este similară, dar la răcire cu viteză moderată β -aluminele se comportă mai slab. S-a stabilit că probele de β -alumină pot suporta o răcire de circa 160°C, cu o viteză moderată fără să-și modifice rezistența mecanică, în timp ce α -alumina cu un grad similar de sinterizare suportă în aceleași condiții un șoc de 220°C [33].

2.3.4. Comportarea la coroziune a β -aluminelor.

În cursul utilizării β -aluminelor în celule electrochimice, s-a observat că are loc o corodare a membranelor de către substanțele cu care vin în contact. Acțiunea cea mai intensă este exercitată de sodiul topit.

Gradul de umectare a suprafețelor de β -alumină, variază în funcție de temperatură: la temperaturi sub 300°C umectarea nu are loc, iar la 350°C umectarea este completă [35]. În acest ultim caz rezistența contactului dintre sodiul topit și membrană este minim.

În timpul funcționării membranelor, are loc penetrația sodiului în zona de fractură din membrană, mai ales în cursul încărcării celulelor. Dendritele de sodiu formate micșorează rezistența mecanică a membranei, putându-se ajunge chiar la distrugerea ei [43].

Pentru a explica fenomenul au fost emise două teorii. În una dintre acestea [44], fracturile superficiale se umplu cu sodiu lichid. Presiunea creată datorită deplasării sodiului topit și capilarității este mai mare decât rezistența mecanică a materialului, ceea ce conduce la extinderea fracturilor. Viteza de propagare a fracturilor va fi proporțională cu densitatea de curent. Fluxul de sodiu prin fractură este amplificat de conductivitatea electrică a sodiului, care este mult mai mare ca cea a materialului ceramic.

Un alt model [45] explică în plus existența unei valori limită a densității de curent sub care nu are loc corodarea. Se presupune că sodiul lichid umectează materialul ceramic, și că acesta este la rândul său solubil în mică măsură în sodiu (lichid). Diferența de potențial chimic dintre suprafețele și baza unei fracturi duc la dizolvarea materialului de pe fețe și depunerea lui la baza fracturii, tinzând către aplatizarea acesteia. În condițiile constanței unui câmp electric, fluxul de sodiu va antrena după sine materialul dizolvat. Pe de altă parte, presiunea creată de sodiul topit creează o tensionare mecanică a zonei, ceea ce scade diferențele de potențial chimic. În cele din urmă, tendința de aplatizare a fracturii este depășită de efectul transportului de sodiu, ceea ce înseamnă că există o valoare limită a densității de curent. Un alt fenomen explicat la fel este că existența unei tensiuni mecanice statice poate conduce la apariția întârziată a unor fracturi.

Din cele arătate mai sus se pot extrage o serie de cerințe privind unele caracteristici geometrice și de exploatare ale membranelor [46]:

- pentru prelungirea duratei de exploatare a membranei este necesară o suprafață netedă, preparată pentru o bună umectare prin menținerea la circa 400°C în sodiu topit timp de câteva ore;

- efectul densității de curent este mai mic în cazul grosimii mai reduse a membranelor;

- membranele tubulare cu diametru mai mic au densități de curent mai mari și o durată de exploatare mai lungă.

Luând în considerare acești factori, s-au obținut baterii Na-S care au funcționat circa 2-3 ani, realizând circa 1000 de cicluri încărcare/descărcare [8, 35].

2.4. Metode de obținere a materialelor cu structură de tip β -alumină.

2.4.1. Metode de obținere a pulberilor de β -alumine.

După cum se știe, procedeele tehnologice clasice în tehnologia maselor ceramice prezintă câteva inconveniente, legate în primul rând de caracteristicile materialului final, și, în al doilea rând, de etapele proceselor tehnologice.

Astfel, principalele neajunsuri legate de materialul final constau în neomogenitatea și nereproductibilitatea proprietăților, de exemplu într-o porozitate diferită, și în consecință, o rezistență mecanică scăzută.

Dificultățile legate de procedeele tehnologice sunt determinate de faptul că aceste metode constau, în general, dintr-o succesiune de reacții în fază solidă. Desfășurarea în condiții corespunzătoare a acestor reacții impune anumite caracteristici materialelor care participă la aceste reacții și anume:

- spectrul restrâns al dimensiunii particulelor;
- omogenitatea intimă a constituenților;
- temperaturi ridicate de lucru.

Realizarea acestor condiții are loc într-o serie de faze tehnologice greoaie. Pentru a evita aceste neajunsuri ale procedeelelor clasice, în ultimii ani s-au dezvoltat metode netradiționale de obținere a maselor ceramice, legate și de necesitatea realizării unor materiale cu proprietăți de utilizare specială.

Metodele netradiționale prezintă față de procedeele clasice o serie de avantaje:

- înaltă puritate a reactanților;
- omogenitatea realizată la scară moleculară a amestecului de reacție;
- particule cu dimensiuni submicronice;
- reactivitate ridicată;
- suprafață specifică mare;
- tratament termic la temperaturi mai scăzute.

Metodele clasice de obținere a β -aluminei descrise în literatură sunt bazate pe obținerea unor amestecuri mecanice de oxid sau hidroxid de aluminiu cu săruri de sodiu, stabilizate cu Li_2O sau MgO [35, 36]. Deoarece structura β -aluminei este greu de realizat, pulberile finale necesită temperaturi ridicate de lucru. Tehnologia de obținere a unor materiale cu densitate ridicată, implică, de asemenea, un tratament termic la temperaturi ridicate, de aici, rezidă și inconvenientul legat de abaterile de la compoziția stoichiometrică, datorate volatilizării necontrolabile a Na_2O

(circa 25%). Un alt neajuns care s-a constatat este legat de insuficiența aptitudinii de sinterizare a probelor sintetizate [24].

Din această cauză, paralel cu metodele clasice în fază solidă, s-a apelat pentru obținerea β -aluminei, la procedee de sinteză pe cale chimică bazate pe:

- coprecipitare [4, 47-49];
- schimb ionic cu un solvat [50];
- sorbție [51];
- codescompunerea azotaților [33];
- codescompunerea hidroxizilor [52, 53];
- hidroliza compușilor organo-metalici [54-58].

Scopul urmărit prin utilizarea metodelor netradiționale de obținere a β -aluminei constă în posibilitatea de obținere a unui material policristalin dens, utilizat ca electrolit, pomind de la pulberi cu un înalt grad de puritate și omogenitate sintetizate în soluție.

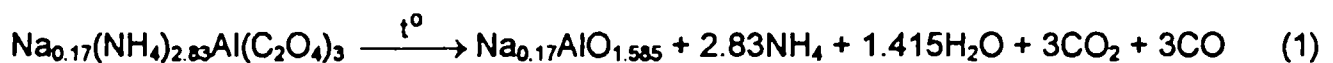
2.4.1.1. Metoda coprecipitării.

Sinteza β -aluminei prin metode clasice necesită temperaturi înalte, care conduc la o micșorare a aptitudinii de sinterizare, deci face dificilă obținerea unei mase ceramice cu o densitate apropiată de cea teoretică.

Ținând seama de dezavantajele amintite mai sus, Glyzina și colab. [48] au apelat la metode chimice care permit un grad înalt de omogenizare al reactanților inițiali, utilizând metoda coprecipitării complecșilor micști și descompunerea lor. S-a lucrat cu oxalați, sulfatați și stearați micști.

Metoda oxalaților se bazează pe folosirea unor săruri complexe de tipul $A_3[M(C_2O_4)_3]$ unde A = metal alcalin sau NH_4^+ ; iar M = Al.

Ținând seama de izomorfismul acestor săruri, s-a apelat, ca fază inițială a sintezei, la soluția solidă de tipul $Na_x(NH_4)_{3-x}[Al(C_2O_4)_3]$. În acest tip de soluții solide ionii de Na^+ și Al^{3+} se găsesc la un grad de omogenizare foarte avansat, la nivel atomic, care se poate menține și în timpul descompunerii termice. Produsul final de ardere corespunde compoziției de β -alumină și se realizează prin descompunerea trioxalatoaluminatului respectiv conform reacției:

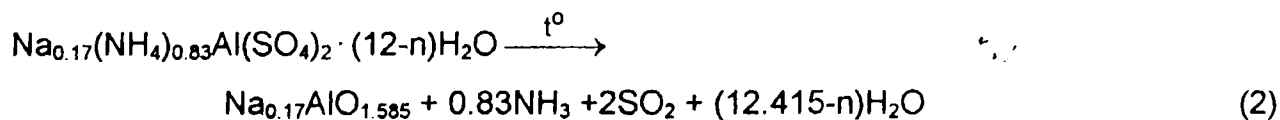


Practic se pomește de la azotat de aluminiu și hidroxid de amoniu. După precipitarea hidroxidului de aluminiu se adaugă, la cald, acid oxalic și oxalat de sodiu. În final, se depune în

acetonă un compus cristalin, care printr-o descompunere controlată conduce la un compus de forma $\text{Na}_{0.17}\text{AlO}_{1.585}$, compoziție corespunzătoare structurii de β -alumină.

Metoda sulfatilor urmează o tehnică asemănătoare, având la bază utilizarea soluțiilor solide de tipul $\text{AM}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ unde $A = \text{metal alcalin sau } \text{NH}_4^+$; iar $M = \text{Al}$.

Obținerea unui amestec izomorf de compoziție $\text{Na}_{0.17}(\text{NH}_4)_{0.83}\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ s-a realizat în urma reacției dintre o cantitate echimoleculară de sulfat de aluminiu, sulfat de sodiu și sulfat de amoniu în soluție apoasă. Amestecul prin încălzire și sub agitare continuă hidrolizează. În acetonă, precipită un compus cristalin, tratamentul termic conduce la descompunerea produsului după reacția:



Metoda stearatilor este o altă tehnică de obținere a β -aluminei pe cale chimică, care constă în coprecipitarea stearatului de sodiu și aluminogelului. Se pornește de la acid stearic, care se dizolvă în amoniac la cald.



În prezența azotatului de aluminiu și de sodiu coprecipită stearatul de amoniu și aluminogelul.

Tratamentul termic urmează o cale asemănătoare cu cea a oxalaților și sulfatilor.

2.4.1.2. Codescompunerea azotaților și a hidroxizilor .

Codescompunerea azotaților a fost semnalată pentru prima dată în 1977 de Kennedy [33], care afirmă că faza β -alumină apare chiar la 700°C , fără însă, a prezenta alte detalii privind prepararea pulberii de β -alumină și a masei ceramice corespunzătoare.

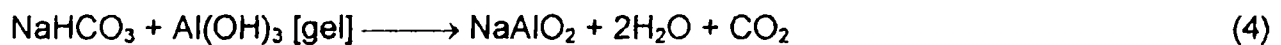
O altă metodă netradițională de obținere a β -aluminei constă în **codescompunerea hidroxizilor** de aluminiu și de sodiu. S-a studiat posibilitatea de obținere a unui material policristalin dens, utilizabil ca electrolit, prin sinterizarea unor pulberi omogene, sintetizate din faze amorse, obținute prin omogenizarea în soluție a hidroxizilor de aluminiu și de sodiu.

Se știe că solubilitatea NaOH în modifițiile cristaline ale Al_2O_3 este practic nulă. Totuși s-a observat că în sistemul $\text{Al}(\text{OH})_3[\text{amorf}]-\text{NaOH}[\text{soluție}]$, apar faze de tipul unor soluții solide pe un interval larg de compoziții. Compoziția corespunzătoare structurii de β -alumină, s-a realizat în procesul de interacție heterofazic dintre hidroxidul de aluminiu și hidroxidul de sodiu. În final, s-a obținut un amestec de hidroxizi bine omogenizat, care prin uscare conduce la un produs amorf.

Formarea unei pulberi cu structură de β -alumină începe încă în timpul deshidratării amestecului de hidroxizi. Masa ceramică arsă la 1650°C în cuptor cu gaz inert, prezintă o densitate bună (3.11 g/cm^3).

2.4.1.3. Hidroliza compușilor organo-metalici.

Metoda constă în hidroliza violentă a izopropilatului de aluminiu în prezența unei soluții apoase de bicarbonat de sodiu [54]. Gelul de hidroxid de aluminiu, care conține absorbit bicarbonat de sodiu, se descompune la temperatură joasă. Se sugerează deci reactivitatea mărită a bicarbonatului de sodiu în gelul de hidroxid de aluminiu, la o temperatură de 350°C . Produsul calcinat la această temperatură conține NaAlO_2 . Formarea are loc probabil conform reacției:



Gelul de alumină format la 350°C se transformă în m-alumină prin încălzire la 950°C . Prezența sodiului în cantități mici, influențează apariția la 1000°C a fazei m+ β -alumina. Masa ceramică sinterizată la 1500°C conduce la formarea unui compus cu structură de $\beta+\beta''$ -alumină. Pulberile obținute după uscarea materialelor preparate prin metodele netradiționale enumerate mai sus au fost prelucrate prin tehnologia ceramică clasică.



Compararea metodelor enumerate (tabelul 4) conduce la concluzia că metoda oxalaților prezintă cele mai bune rezultate deoarece formarea structurii de β -alumină începe de la 1000°C și este completă după o calcinare timp de o oră la 1400°C .

Takahashi și Kuwabara [59] au pus în evidență formarea fazei de m-alumină printr-un tratament termic începând de la 800°C (fază care trece cu ușurință în β -alumină).

Pulberea obținută este relativ activă, sinterizează destul de bine la 1580°C . Obținerea unei densități apropiate de valoarea teoretică are loc în urma sinterizării la 1750°C timp de 10 minute.

În cazul sulfatilor, produsul primar de descompunere este $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, care trece relativ ușor în $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Apariția fazei $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ începe la 1300°C și se termină la 1580°C (2 ore). Din pulberea obținută s-a fasonat o masă ceramică cu un conținut mare de β -alumină, cu o densitate mare după o sinterizare la 1800°C timp de 15 minute.

Tabelul 4. Compoziția fazală și densitatea probelor în urma tratamentului termic.

Proba	T°C/timp	Compoziția fazală	Densitatea g/cm ³
Na _{0.17} (NH ₄) _{2.83} Al(C ₂ O ₄) ₃	800°C	m-Al ₂ O ₃ + γ-Al ₂ O ₃	
	1400°C/60'	β-Al ₂ O ₃ (urme)	2.8
	1580°C	β-Al ₂ O ₃ , predominant	
	1750°C/10'	β-Al ₂ O ₃ , predominant	
Na _{0.17} (NH ₄) _{0.83} Al(SO ₄) ₂ · (12-n)H ₂ O	1300°C	γ-Al ₂ O ₃	
	1580°C/120'	γ-Al ₂ O ₃ + α-Al ₂ O ₃	2.8
	1800°C/15'	β-Al ₂ O ₃	
Coprecipitat de Al(OH) ₃ + + C ₁₇ H ₃₅ COONa	1000°C	α-Al ₂ O ₃	
	1300°C/120'	β-Al ₂ O ₃ urme	2.0
	1580°C	β-Al ₂ O ₃	3.0
	1900°C/30'	β-Al ₂ O ₃	
NaNO ₃ + Al(NO ₃) ₃	700°C	β-Al ₂ O ₃	-
Al(OH) ₃ + NaOH	1650°C	β-Al ₂ O ₃	3.10
	1700°C	β-Al ₂ O ₃	3.19
Al(OC ₃ H ₇) ₃ + NaHCO ₃	950°C	δ-Al ₂ O ₃	
	1000°C	m-Al ₂ O ₃ + β-Al ₂ O ₃	
	1200°C	β-Al ₂ O ₃ +β"-Al ₂ O ₃ +α-Al ₂ O ₃	
	1500°C	β-Al ₂ O ₃ + β"-Al ₂ O ₃	

Coprecipitatul de stearat de sodiu și aluminogel conduce în urma tratamentului termic la α-Al₂O₃, ca produs principal al descompunerii și nu la β-alumină. Acest fapt se poate explica prin volatilizarea aproape completă a sodiului din amestec. Un exces de sodiu cam de trei ori mai mare, în amestecul inițial conduce, după sinterizare, la mase ceramice cu un conținut de β-alumină predominant.

2.4.2. Metode de obținere a produselor ceramice din β -alumină.

În capitolul 2.4.1 au fost sintetizate datele de literatură privind metodele de obținere a pulberilor de β -alumină (atât pe cale clasică cât și prin metode chimice). În continuare se vor prezenta, în mod succint, date de literatură privind tehnologia de obținere a produselor din β -alumină. Aceste produse pot fi obținute conform schemelor tehnologice reprezentate sintetic în figura 10. În vederea unei expunerii sistematice a problemelor legate de diferitele procedee de obținere, s-a atribuit fiecărei operații tehnologice din schemă un număr care corespunde celui cu care s-a notat paragraful corespunzător din text.

(1) - Materiile prime folosite la fabricarea produselor din β -alumină pot fi clasificate după cum urmează:

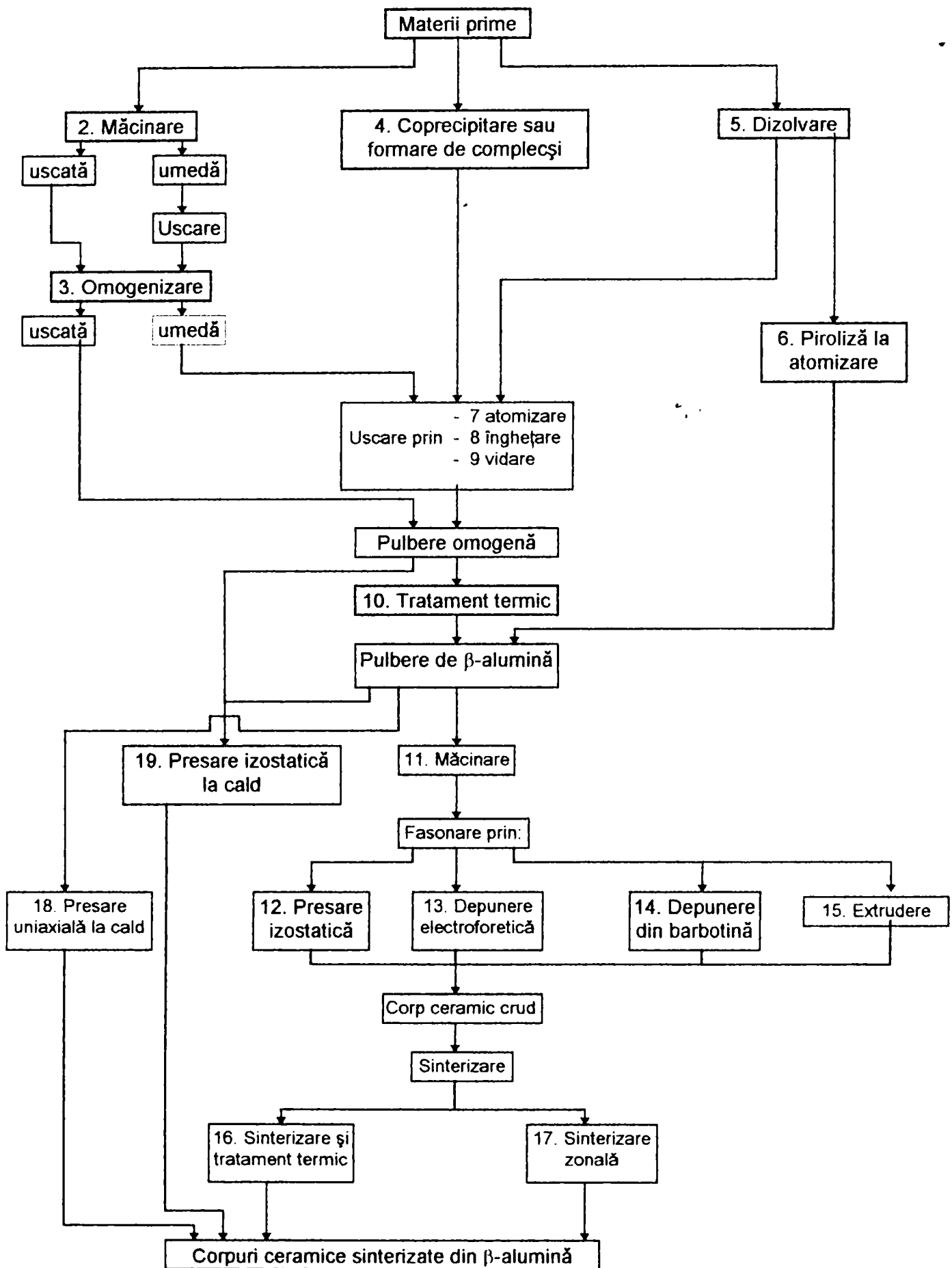
- sursă de Al_2O_3 - este de obicei o pulbere fin măcinată de α - Al_2O_3 , dar se menționează și folosirea γ - Al_2O_3 sau a unor alumine hidratate [33, 52, 60, 61].

- sursă de Na_2O : Na_2CO_3 este sursa cea mai des folosită [33, 35, 62] dar se mai folosesc și NaOH [52, 60, 62] NaAlO_2 [64-66] sau NaNO_3 [67].

- un dopant introdus în scopul stabilizării uneia dintre formele cristalografice ale β -aluminei sau în scopul ameliorării texturii materialului. Dopanții cel mai frecvent folosiți sunt: Li^+ introdus ca LiOH [50, 68] și Mg^{2+} introdus ca MgO [69-70] sau $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ [63]. Li^+ se mai poate introduce și ca $\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$, pentru a ameliora omogenitatea distribuției sale în material [36, 71]. Alți dopanți utilizați sunt: Y_2O_3 [72-74], V_2O_5 [75, 76], NiO [21, 77], Cr_2O_3 [21, 77], ZnO [21, 78], ZrO_2 sau ZrSiO_4 [68, 79] TiO_2 [35, 50, 76]. O serie de studii [33, 35, 63] au demonstrat că prezența unor anumite impurități, chiar în proporții mici (de sute de ppm) înrăutățește mult proprietățile produsului final. Impuritățile cele mai dăunătoare sunt Ca^{2+} (deoarece se dizolvă în planele de conducție micșorând mobilitatea ionilor Na^+) și SiO_2 (deoarece se concentrează sub forma unor pelicule de sticlă la limitele intergranulare, micșorând conducția globală a materialului).

(2) - Măcinarea α -aluminei se realizează în moară cu bile (se preferă morile cu bile din Al_2O_3 sinterizată de puritate 99.9%, pentru a evita impurificarea cu SiO_2 , Fe_2O_3 , etc. aflați în bilele de porțelan folosite de obicei în tehnica ceramică) [40], în moară vibratoare [35] sau în mediu umed, folosind acetonă, alcoolii, etc. [80]. În cazul măcinării uscate este necesară folosirea unor aditivi de măcinare în proporție de 0.5+2% ca: trietanolamină, alcool izopropilic, metanol [81]. În funcție de tipul materiei prime utilizate și de textura produsului sinterizat, parametri de măcinare (timp de măcinare, raportul greutate bile/greutate material, diametrul bilelor, turația sau frecvența) se aleg în așa fel încât diametrul mediu al particulelor să varieze între 0.5+5 μm .

Celelalte materii prime nu pun probleme deosebite privind măcinarea.



. Figura 10. Schema de obținere a produselor ceramice din β -alumină.

(3) - Omogenizarea este un proces deosebit de important în cazul folosirii procedurii ceramic clasice în vederea obținerii pulberii de β -alumină, deoarece un grad insuficient de omogenitate al acestei pulberi va atrage după sine o textură neuniformă cu influență negativă asupra calității produsului.

În general, omogenizarea se realizează în mori cu bile din Al_2O_3 . Materiile prime pot fi introduse ca atare, sau, se poate proceda și prin introducerea unei părți a Na_2O sub formă de $NaAlO_2$ [64-66] sau a Li_2O sub formă de $Li_2O \cdot 5Al_2O_3$ [36, 71].

(4) - Coprecipitarea și formarea de complecși. Aceste metode conferă materialului un grad de omogenizare deosebit de ridicat. Aceste metode au fost prezentate detaliat în capitolul 2.4.

(5) - Dizolvarea. Metoda constă în solubilizarea materiilor prime într-un mediu adecvat, realizându-se astfel o foarte bună omogenizare [67, 82-84]. Materiile prime cu care se lucrează de obicei sunt azotații dizolvați în apă. Se mai poate lucra și folosind ca sursă de alcalii hidroxizi, acetati, formiați [84]. Soluția este supusă apoi uscării, de exemplu prin atomizare [67], iar materialul rezultat este tratat termic la o temperatură adecvată.

(6) - Piroлиза prin atomizare. Procedura constă în atomizarea la temperatură înaltă a unei soluții ce conține componentele necesare formării și stabilizării β -aluminei. Hirata și Kato [85] au lucrat cu o soluție de azotați de sodiu, magneziu și aluminiu în etanol pe care au supus-o atomizării la temperaturi între $800\div 1400^\circ C$. Atomizarea se realizează prin insuflarea jetului de soluție într-un cuptor tubular. Prin acest procedeu se realizează simultan uscarea materialului și formarea fazelor de tip β -alumină.

(7) - Uscarea prin atomizare. Această tehnică este mult folosită la uscarea suspensiilor sau soluțiilor precursore de $\beta-Al_2O_3$ datorită consumului specific mic de energie și posibilității de obținere a unei pulberi omogene din punct de vedere granulometric [84, 86, 87].

Principala problemă care trebuie rezolvată este obținerea unei soluții sau suspensii cu vâscozitate suficient de mare în condițiile unui conținut ridicat de substanță solidă (până la 80%). Pentru a se obține acest lucru se folosesc fluidificatori, dintre care cel mai des întrebuințat pentru suspensii este acidul acetic.

(8) - Uscarea prin înghețare. Tehnica de lucru constă în injectarea unui jet de soluție sub presiune în azot lichid. Pulberile rezultate, mai ales în cazul în care rezultă dintr-o suspensie

obținută pe cale chimică sau dintr-o soluție, posedă o aptitudine de sinterizare deosebit de ridicată [88, 89].

(9) - Uscarea prin vidare. Procedul a fost studiat de către Bergden [90], care a ajuns la concluzia că materialele sinterizate din pulberi preparate pe această cale posedă o conducție superioară.

(10) - Tratament termic. Pulberea omogenă obținută în urma prelucrărilor anterioare este în continuare supusă unui tratament termic pentru a realiza reacția dintre componenți care duc la formarea structurii de tip β - Al_2O_3 . S-a observat că gradul de conversie în β - Al_2O_3 nu depinde de densitatea în vrac a pulberii supuse tratamentului termic, ceea ce înseamnă că reacția dintre componenți are loc cu participarea fazei de vapori [13, 80].

Temperatura de reacție este cuprinsă între $1200+1250^\circ\text{C}$ în cazul pulberilor obținute prin metoda ceramică clasică [35]. În cazul pulberilor obținute pe cale chimică, datorită gradului de omogenizare mai avansat și reactivității sporite, temperatura de apariție a fazelor de tip β este situată între 950° și 1200°C [83].

În consecință, pulberile obținute prin metode chimice posedă o concentrație de defecte mai mare, din cauza coeficienților de difuzie mai mici la temperaturile de lucru, și deci o aptitudine de sinterizare sporită.

(11) - Măcinarea pulberii de β -alumină. Pentru această operație sunt valabile aceleași considerente ca și la măcinarea pulberii de α - Al_2O_3 cu o singură excepție: datorită solubilității în apă a componenților alcalini din rețea, nu se poate lucra decât într-un mediu complet anhidru, iar în cazul utilizării unor dispersanți organici care prezintă azeotrop cu apa, trebuie luate măsuri de anhidrizare corespunzătoare.

(12) - Presarea izostatică. Constă în comprimarea unei forme de cauciuc special introdusă total (metoda "*pungii umede*") sau parțial (metoda "*pungii uscate*") într-o incintă în care se realizează pe cale hidraulică o presiune care poate atinge 2000 de atmosfere [9, 40, 81, 84]. Cei mai importanți factori care influențează procedul sunt capacitatea de curgere a pulberii, care influențează în mod esențial capacitatea de umplere a formei și presiunea de compactare; pentru fiecare distribuție granulometrică există o presiune de fasonare deasupra căreia creșterea compactității devine neglijabilă [91].

Practic, pentru a utiliza procedeul la fasonarea unor cantități mari de material trebuie obținute pulberi cu granule fine, grupate în aglomerate mai mari (0.05+0.1 mm) care să îi confere proprietatea de a curge cu ușurință umplând ușor matrița.

Cea mai convenabilă tehnică pentru a obține asemenea pulberi este atomizarea [92-94]. De asemenea poate fi folosită și uscarea prin înghețare [35].

Presiunile de lucru utilizate variază între 100 și 800 de atmosfere, cea mai des folosită presiune fiind de circa 200 atmosfere.

(13) - Electroforeza. Procedeul constă în depunerea în câmp electric a pulberii de β -alumină aflată în suspensie într-un dispersant organic. Dispersantul organic este un lichid cu constanta dielectrică între 12÷25 [92]. Ca dispersanți sunt menționați în literatură diclor-metan [93], alcool-amilic [66, 94] și metil-propil-cetonă [94]. Pulberea de β -Al₂O₃ este încărcată electric prin adsorbția protonilor rezultați din disocierea unui acid organic dizolvat, de obicei un derivat clorurat al acidului acetic.

Depunerea materialului se face pe o piesă de formă convenabilă confecționată din metal sau din grafit. Pentru a facilita desprinderea materialului de pe piesa metalică se introduc aditivi ca de exemplu tristearatul de aluminiu [66, 94]. Tristearatul de aluminiu are și un efect de micșorare a rugozității suprafeței materialului depus.

Tensiunea de lucru este cuprinsă între 100 + 500 V, tensiunea optimă fiind de 200 V [92, 93].

Pentru a realiza o sporire a densității produsului și o extragere mai ușoară a sa de pe tija metalică pe care a fost depus, se poate utiliza presarea izostatică [35].

(14) - Depunere din barbotină. Această tehnică constă în depunerea de pulbere de β -Al₂O₃, aflată în suspensie, pe suprafața unui material poros (de ex. ipsos) care absoarbe dispersantul lichid [95].

Proprietățile care determină o depunere optimă sunt: un minim al viscozității aparente a suspensiei (barbotinei) care corespunde unui anumit pH și a unui maxim al potențialului superficial (zeta). Byckalo și colab. [95] au lucrat cu o suspensie apoasă obținând în produsul sinterizat o textură necorespunzătoare din cauza orientării preferențiale a granulelor tubulare de β -Al₂O₃. Rivier [96] a obținut o densitate superioară a tubului lucrând cu o suspensie de β -Al₂O₃ în metanol. Conductivitatea radială a corpurilor tubulare obținute în ambele cazuri este de 4+5 ori mai mică decât cea longitudinală.

(15) - Extruderea. Este o metodă ieftină și comodă pentru producerea de tuburi deschise de $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Principala problemă care a împiedecat răspândirea ei este găsirea unui sistem de lianți care să permită extruderea în condiții tehnologic acceptabile (viteză mare de extrudere, forță moderată). S-a propus utilizarea ca lianți a polivinilpirolidonei și a etilenglicolului cu mici adausuri de alumină fibroasă coloidală hidratată și ceară de albine [35, 63].

(16) - Sinterizarea urmată de tratament termic. Este un proces discontinuu mult folosit [60, 65, 72, 73, 97-103] în sinterizarea materialelor ceramice.

Tuburile crude sunt introduse în cuptor care este încălzit până la temperatura de sinterizare și apoi răcit conform unei curbe de ardere prestabilite. Produsele trebuie introduse într-un container de platină sau material ceramic, fiind eventual acoperit cu o pulbere de compoziție identică pentru a împiedeca evaporarea Na_2O [81, 104].

Un ciclu de ardere durează până la 24 de ore cu un timp de menținere la temperatura maximă $1600+1800^\circ\text{C}$ de la 3 ore până la 10 minute, în funcție de compoziția materialului.

Un al doilea palier de 2+3 ore la circa 1350°C ameliorează textura, proprietățile mecanice și proprietățile electrice ale materialului [105].

(17) - Arderea zonală. Este un proces continuu [106-109] capabil să atingă temperaturi foarte înalte, de exemplu 1700°C . Viteza de trecere a probelor prin cuptor este de 10+50 mm/minut. Densificarea este foarte rapidă (circa 1 minut), așadar creșterea exagerată a granulelor nu poate avea loc.

(18) - Presarea uniaxială la cald. Combină într-un singur proces fasonarea și sinterizarea. Pulberea de $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ este introdusă într-o matriță de grafit aflată într-un cuptor. Ridicarea temperaturii are loc concomitent cu aplicarea unei presiuni asupra matriței [41, 42, 61, 62, 110-118]. Valorile parametrilor de lucru sunt:

- temperatura de lucru: $1500+1850^\circ\text{C}$,
- timpul de lucru: 5+60 minute,
- presiunea de presare: 100+500 atmosfere.

(19) - Presarea izostatică la cald. Constă în sinterizarea sub acțiunea simultană a unei temperaturi relativ înalte ($500+1500^\circ\text{C}$) și a unei presiuni de 100+300 atmosfere exercitate de un gaz inert [119]. Materialul ceramic este densificat în prealabil printr-o presinterizare până la minim 85% din densitatea teoretică și acoperit cu un înveliș impermeabil format dintr-o sticlă cu punct de înmuiere ridicat sau oțel moale, tablă de molibden, etc. [120].

2.5. Utilizările superconductorilor ionici.

Problema este foarte vastă și aici nu vor fi tratate decât unele aspecte mai importante din punct de vedere economic.

Practic, conductorii ionici funcționează, în toate utilizările lor, ca electroliți.

Cel mai important domeniu de aplicare (după cum s-a arătat în introducere) sunt pilele electrice Na-S și de tip ZEBRA, [11, 14-18]. În tabelul 5 sunt redată comparativ unele caracteristici ale celei mai importante pile cu electrolit solid .

Tabelul 5. Caracteristicile unor pile cu electrolit solid [8].

Mărimea caracteristică	Pila Ag/AgI/Ta	Pila Na/ β -Al ₂ O ₃ /Br	Acumulator Na/ β -Al ₂ O ₃ /S
Temperatura de lucru	de la -50°C	temperatura ambiantă	300°C. Temperatura se menține de la sine prin efect Joule
Tensiune în circuit deschis	0,65 V	3,6 V	2 V
Densitate de curent în scurtcircuit	10 mA/cm ²	12 mA/cm ²	200 mA/cm ²
Densitate de energie	75 wh/kg	100-500 wh/kg	Teoretic 800 wh/kg. Practic (deocamdată) 200 kw/kg (la acumulatorul cu Pb : 40 wh/kg)

Rezultă că pentru domenii cu mai mari perspective de utilizare ca: tracțiunea auto sau stocarea de energie electrică în vederea aplatizării curbei de sarcină a centralelor energetice, acumulatorul de tip Na/ β -Al₂O₃/S este deosebit de atractiv.

Alte utilizări ca:

- stocarea și conversia termoelectrică a energiei [121-12],
- electrozi în celule termodinamice [123-126],
- electroliza NaCl în topitură [127],
- cataliză [128, 129],
- senzori pentru: CO₂ [58, 130-133]; SO_x [134]; Cl [135]; As [136],
- aplicații laser [137, 138].

prezintă un mare interes, dar importanța lor economică este deocamdată mai redusă.

3. OBIECTIVELE TEZEI

Datele de literatură prezentate în Capitolul 2 semnalează importanța științifică și aplicativă a maselor ceramice cu structură de β -alumină, datorită proprietăților lor de conductori ionici, în domeniul de înaltă tehnicitate.

În același timp s-au pus în evidență dificultățile de obținere a acestor materiale datorită tendinței ridicate de volatilizare a Na din compoziție, a labilizării structurii de β -alumină la temperaturi ridicate și aptitudinii reduse la sinterizare a pulberilor precursoare.

Inconveniente menționate pot fi eliminate prin utilizarea de metode chimice pentru prepararea pulberilor precursoare de β -alumină și prin utilizarea unor ioni străini, drept stabilizatori ai structurii de β -alumină.

Pe baza acestor considerații teza și-a propus ca obiectiv: *Studiul sintezei și caracterizarea structurală a pulberii precursoare și a maselor ceramice din sistemul $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$, cu structură de tip β -alumină.*

S-au abordat următoarele sisteme:

- Li- β - Al_2O_3 ;
- La- β - Al_2O_3 ;
- (Li/La)- β - Al_2O_3 ;
- Ta- β - Al_2O_3 ;
- (La/Ta)- β - Al_2O_3 ;
- H_3O^+ - β - Al_2O_3 .

În toate cazurile pulberile precursoare au fost preparate atât prin metode chimice cât și prin metoda clasică.

4. CONTRIBUȚII ORIGINALE PRIVIND OBȚINEREA DE CONDUCTORI SUPERIONICI ÎN SISTEMUL $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$.

4.1. Condiții experimentale.

4.1.1. Metode de obținere a pulberii de tip β -alumină.

În lucrările din cadrul tezei s-a urmărit obținerea unor pulberi de β -alumină prin metode netradiționale, în scopul comparării acestora cu pulberi similare obținute prin metode clasice. Necesitatea acestui studiu a fost impusă în vederea stabilirii condițiilor optime de tratament termic și a compoziției fazale, rezultată în urma tratamentului termic. Totodată s-a efectuat un studiu comparativ între pulberile obținute prin diferite metode netradiționale și metoda clasică și avantajele care apar în primul caz.

Pe baza datelor de literatură prezentate în capitolul 2.4 și a unor încercări preliminare, s-a stabilit un flux tehnologic de laborator pentru obținerea pulberii și a produselor ceramice de β -alumină - Figura 11.

Se știe că metodele netradiționale prezintă o serie de avantaje față de metodele clasice datorită purității, omogenității la scară moleculară a reactanților, reactivitate mare și tratament termic la temperaturi mai joase.

Ca metode chimice s-a apelat la descompunerea compușilor micști (oxalați de sodiu și aluminiu) [83], coprecipitarea compușilor organo-metalici (izopropilat de aluminiu și etoxilat de sodiu) [140-143], codescompunerea azotaților (azotat de aluminiu și azotat de sodiu) [140, 144] și codescompunerea hidroxizilor (hidroxid de aluminiu și hidroxid de sodiu) [140]. În toate cazurile s-au utilizat reactivi chimic puri.

Compozițiile studiate în experimentările din cadrul tezei sunt prezentate în tabelul 6.

4.1.1.1. Metoda ceramică de obținerea β -aluminei.

Metoda ceramică clasică de obținere a pulberii de β -alumină comportă următoarele operații:

A - măcinarea și omogenizarea materiilor prime pulverulente. Sursa de Al_2O_3 o constituie α -alumina, sursa de Na_2O este Na_2CO_3 , sursa de K_2O a fost K_2CO_3 ; iar sursa de stabilizatori sunt LiOH pentru Li și respectiv oxizii pentru Mg, La și Ta.

Aluminele au fost măcinate până la o finețe corespunzătoare unui diametru mediu echivalent de 5 μm , necesar pentru obținerea unei microstructuri compatibile, cu o bună conducție electrică în materialul sinterizat. Măcinarea s-a efectuat în acetonă [80], în mori de alumina cristalizată, în moară planetară (Pulverisette Fritsch). Condițiile de măcinare au fost raport masic, alumina/bile/acetonă = 2/1/1, timp de măcinare: 6 ore.

Operația de omogenizare se efectuează, de obicei, în moară cu bile, iar pentru micșorarea timpului necesar omogenizării se poate proceda la omogenizare umedă (în solvent organic - acetonă, alcool butilic pentru a se evita pierderea de alcalii prin solubilizare), urmată de uscarea pulberii rezultate în vederea operațiilor următoare.

B - reacția de formare a β -aluminei la temperaturi de circa 1250°C, timp de 2 ore, în cuptor cu bare de silită. Materialul a fost introdus în creuzete închise și acoperite cu o pulbere cu compoziție identică pentru a se evita pierderea alcaliilor prin volatilizare.

C - măcinarea pulberii de β -alumina în scopul obținerii unei granulații adecvate. Pulberea rezultată a fost măcinată în alcool butilic în următoarele condiții: timp de măcinare 4 ore, raport pulbere/alcool butilic/bile = 3/1/1 și apoi uscată la 110°C timp de 4 ore. Distribuția granulometrică a pulberii uscate, exprimată în procente rest pe sită, a fost următoarea: >28 μm - 10%; 20-28 μm - 54% și <20 μm - 34%. Înainte de fasonare, pulberea a fost recalcinată la 1100°C pentru deshidratare și s-a verificat curba granulometrică după măcinarea uscată. Această curbă corespunde cu cea a aluminei active Alcoa A 14.

4.1.1.2. Metode chimice de obținere a β -aluminei.

Metoda coprecipitării oxalaților. Metoda se bazează pe descompunerea termică a unui oxalato-complex mixt de Al, Na și NH_4 , care are o compoziție variabilă de tipul $\text{Na}_x(\text{NH}_4)_{3-x}[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot y\text{H}_2\text{O}$, preparat în următorul mod: o soluție de azotat de aluminiu (0,18 moli Al) s-a precipitat cu o soluție de NH_3 (soluție 25%). Gelul format s-a adăugat unei soluții saturate de acid oxalic (0,27 moli). Amestecul a fost încălzit la 70°C și apoi, sub agitare continuă, s-a adăugat oxalat de sodiu (0,015 moli) și oxalat de amoniu (0,255 moli). După dizolvarea completă a componentelor, amestecul de reacție s-a încălzit la 40°C și apoi sub agitare mecanică intensă s-a adăugat o cantitate de 3 ori mai mare (în volum) de acetonă. Se depun cristale albe de $\text{Na}_{0.17}(\text{NH}_4)_{2.83}[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, care se filtrează, se spală și se usucă în etuvă la 70-80°C. Descompunerea s-a realizat prin tratament termic controlat al produsului final.

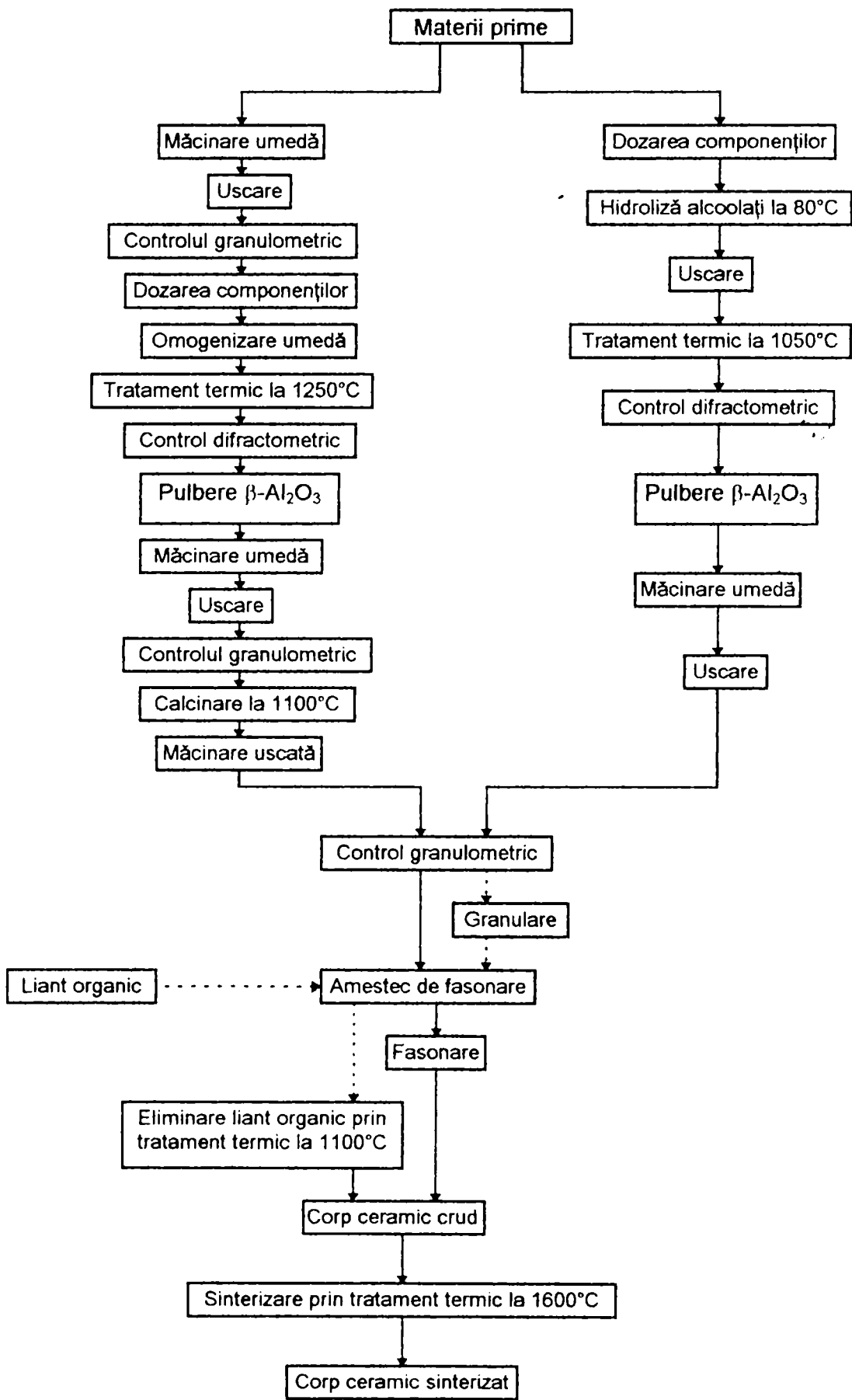


Figura 11. Flux tehnologic de laborator pentru obținerea produselor ceramice de $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Tabélul 6. Compozițiile (raport molar) și metodele de preparare a β -aluminei.

Nr.crt	Metoda (Simbol)	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	Li ₂ O	La ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Ta ₂ O ₅
1.	Clasică (C)	1,0	7,5	0,1				
2		1,0	7,5	0,2				
3		1,0	7,5	0,4				
4		1,0	6,5	0,3				
5		1,0	6,5			0,1		
6		1,2	6,5			0,04		
7		1,2	6,5			0,08		
8		0,6	6,5			0,05		0,4
9		0,6	6,5				0,8	0,4
10		1,0	6,5				0,8	
11		1,0	6,5					0,01
12		1,0	6,5			0,05		0,005
13	oxalați - (O)	1,0	6,5					
14	hidroxizi -(H)	1,0	6,5	0,3				
15	codescompunerea azotaților (A)	1,0	6,5					
16		1,0	6,5	0,3				
17		1,0	6,5			0,1		
18		1,0	6,5	0,05		0,05		
19	alcoolați (I)	1,0	6,5					
20		1,0	6,5	0,3				
21		1,0	6,5			0,1		
22		1,0	6,5	0,05		0,05		
23		1,0	6,5					0,01
24		1,0	6,5			0,05		0,005

Metoda descompunerii compușilor organo-metalici. Metoda constă în descompunerea la cald a aluminogelurilor care conțin înglobat NaOH. Conținutul de Al și Na necesar formării fazei β -Al₂O₃ este realizat de descompunerea izopropilatului de aluminiu și metoxidului de sodiu.

Izopropilatul de aluminiu și metoxidul de sodiu în mediu de alcool izopropilic a fost încălzit la 80°C sub agitare continuă. După 2-2,5 ore s-a adăugat, în picături, cantitatea de apă necesară pentru a asigura hidroliza completă. Amestecul obținut se evaporă pe baie de apă până la sec, apoi se usucă în etuvă la 105°C. În cazul probelor cu stabilizator, Li a fost introdus sub formă de

LiOH dizolvat în apa de hidroliză. În acest caz, reacția a continuat încă 30 de minute. În continuare, gelul obținut a fost prelucrat în același mod cu cel al amestecurilor fără litiu. Pulberea a fost supusă unui tratament termic, în scopul obținerii unei faze cu structură de β -alumină.

Utilizarea acestei metode în scopul obținerii pulberilor de β -alumină impune operații de mare acuratețe în timpul sintezei; dozarea cu exactitate a Al și Na din alcoolății utilizați, cântăriri exacte și rapide, solvenți în general purificați proaspăt, controlul riguros al temperaturii și timpului de reacție. Nerespectarea acestor parametri conduce la o hidroliza prematură a amestecului de alcoolăți, deci, în final, la obținerea unui produs neomogen, atât din punct de vedere al compoziției cât și al dimensiunii particulelor. Aceste două mărimi sunt hotărâtoare în comportarea materialului în timpul tratamentului termic și al ordonării particulelor într-o rețea corespunzătoare structurii de β -Al₂O₃.

Codescompunerea azotaților. S-a pomit de la un amestec format din soluții de azotat de aluminiu, azotat de sodiu și hidroxid de litiu sau azotat de lantan, care a fost concentrat la sec pe baia de nisip. Produsul obținut a fost încălzit la 500°C pentru descompunerea azotaților, apoi supus unui tratament termic controlat pentru obținerea fazelor de tip β -alumină.

Codescompunerea hidroxizilor. Un amestec de azotat de aluminiu și azotat de sodiu, în prezența hidroxidului de litiu, a fost precipitat cu NH₃ (pH=10+10,5). Gelul format, după uscare pe baia de nisip, a fost încălzit la 500°C și în final a fost supus unui tratament termic conducând la formarea unei pulberi cu structură de β -alumină.

4.1.2. Metode de obținere a corpului ceramic de β -alumină.

Pentru obținerea de membrane ceramice din β -alumină, pulberile de β -alumină obținute prin metoda ceramică sau prin metode chimice aduse la finețea corespunzătoare (sub 5 μ m) au fost fasonate utilizându-se una din următoarele metode:

1. Presarea axială cu acțiune simplă (dintr-o singură direcție)
2. Presarea axială cu acțiune bidirecțională
3. Presare izostatică
4. Depunere electroforetică

Pentru a afla presiunea de fasonare s-a recurs la trasarea curbei de compresibilitate a pulberilor folosite, adică a dependenței dintre densitatea corpului crud și presiunea de fasonare. Aceste curbe sunt redată în figurile 12-15.

În urma analizării acestor curbe s-a stabilit că presiunea de fasonare este presiunea maximă accesibilă în condițiile noastre, de 2000 daN/cm². Din considerente tehnologice, presările au fost efectuate la 1200 daN/cm².

1. Presarea axială cu acțiune simplă. Procedul s-a folosit pentru obținerea de membrane plane de diferite forme. S-au realizat membrane ceramice cilindrice cu fețe paralele,

cu diametrul de 10 și 20 mm și grosime de 2-4 mm. S-a lucrat la o presiune de 1200 daN/cm² folosind drept liant o soluție de alcool polivinilic de 5%.

2. Presarea axială cu acțiune birecțională. Prin acest procedeu s-au obținut piese ceramice tubulare - Figura 16.

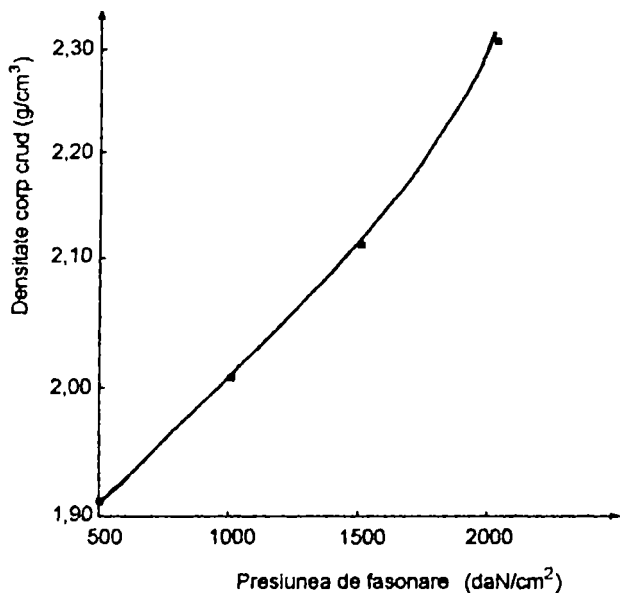


Figura 12. Curba de compresibilitate a pulberii de β -alumină stabilizată cu La, preparată prin procedeul ceramic.

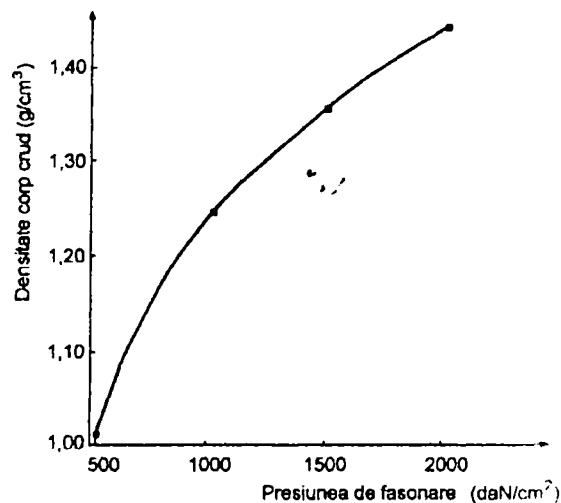


Figura 13. Curba de compresibilitate a pulberii de β -alumină stabilizată cu La, preparată prin procedeul chimic (calcinate la 1050°C).

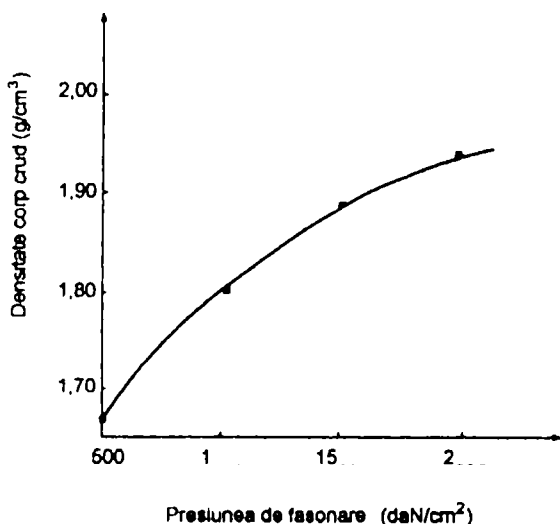


Figura 14. Curba de compresibilitate a pulberii de β -alumină stabilizată cu Li, preparată prin procedeul ceramic

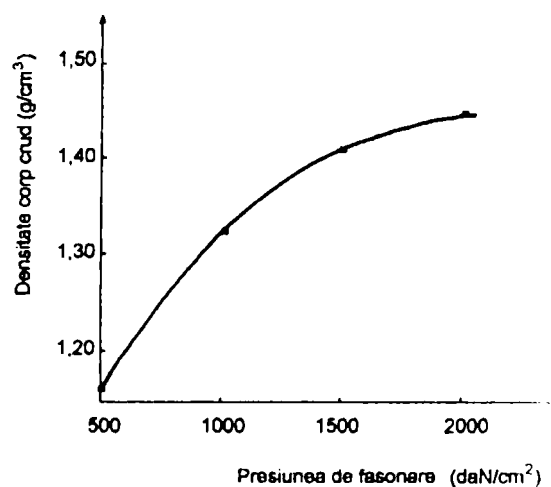
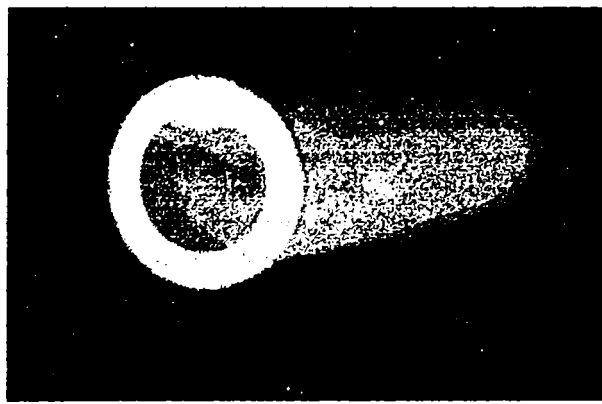


Figura 15. Curba de compresibilitate a pulberii de β -alumină stabilizată cu Li, preparată prin procedeul chimic.



Figură 16. Piesă tubulară de β -alumină

Datorită forțelor mari de frecare dintre pulbere și pereții matriței, distribuția densității corpului ceramic crud este neuniformă, atât într-o secțiune longitudinală cât și într-una transversală. O altă consecință este limitarea dimensiunilor corpului ceramic crud; pentru a învinge forțele mari de frecare apărute la presarea unui corp de înălțime de peste 40 - 50 mm, trebuie aplicată o forță de presare mai mare decât rezistența de flambaj a unui oțel de foarte bună calitate. Deci, metoda poate fi aplicată la obținerea unor membrane tubulare ale căror dimensiuni maxime sunt limitate din considerente practice la un diametru de 20 - 30 mm și o înălțime de 40 - 50 mm.

3. Presarea izostatică. Avantajul principal al procedurii este obținerea unui corp ceramic cu repartiție omogenă a densității, în interiorul său. Deoarece matrițele sunt elastice, toleranțele dimensionale ale pieselor pe suprafețele în contact cu matrița de cauciuc sunt de ordinul a $\pm 0,5$ mm. Pentru suprafețe cu toleranțe mai strânse este necesară rectificarea lor după presare.

Procedul este adecvat obținerii membranelor tubulare și membranelor creuzet. Prin această metodă s-au fasonat tuburi cu diametrul exterior de 12 mm, diametrul interior de 8 mm și lungime de 80 mm, la presiunea de 1000 atmosfere. Tuburile obținute au fost sintetizate la 1500°C, iar porozitatea rezultată a fost de circa 15%.

4. Depunerea electroforetică. Procedul constă din depunerea în câmp electric a particulelor încărcate de β -alumină aflate în suspensie într-un lichid nepolar, care are loc pe suprafața unui electrod metalic sau din grafit [92].

Procedul comportă următoarele etape:

- prepararea suspensiei; în acest scop este necesară o măcinare avansată a pulberii ceramice. Măcinarea are loc în două stadii. Primul vizează exclusiv reducerea mărimii particulelor.

În lucrările de laborator, măcinarea s-a realizat în moară planetară de Al_2O_3 , până la un reziduu de maximum 10% pe sita cu ochiuri de 30 μm . Mediul de măcinare a fost dicloroetan, al cărui conținut de apă verificat prin metoda Karl Fischer nu a fost în nici o experiență mai mare de 0,1%.

Al doilea stadiu de măcinare are rolul de a realiza încărcarea electrică superficială a granulelor ceramice. Pentru intensificarea acestui efect s-a adăugat acid tricloracetic și alcool n-amilic. În scopul obținerii unor depozite cu suprafața netedă s-a adăugat tristearat de aluminiu, care are efect antispumant [92, 139].

Rețeta de încărcare electrică a suspensiei a fost: 16 g $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ măcinată, 50 g diclorețan (în care a avut loc măcinarea), 1,2 g acid tricloracetic, 20 ml alcool n-amilic, 30 mg tristearat de aluminiu. După măcinare timp de 8 ore în moară cu bile din Al_2O_3 , se mai adaugă 140 ml diclorețan și se mai macină o oră. Amestecul se menține în suspensie un timp limitat, de 1 – 24 ore, după care începe depunerea.

Depunerea propriu zisă se efectuează pe un electrod cilindric (dom) cu partea inferioară rotunjită, cu raza de racordare egală cu raza cilindrului. S-au folosit domuri de cărbune grafitat. Depunerea s-a efectuat pe un dom rotitor, cu circa 30 rot/min, în câmp electric a cărui intensitate a variat între 200-500 V/cm, iar timpul de depunere a variat între 10-60 secunde.

Corpurile obținute au fost uscate în etuvă timp de 24 ore. Pentru a evita exfolierea depunerilor de pe domuri, s-a recurs la o încălzire lentă a etuvei, ajungându-se la 100°C în timp de 6 – 7 ore. Domul de cărbune grafitat a fost eliminat prin ardere la 1000°C timp de 2 ore, după care s-a efectuat arderea la 1600°C cu palier timp de o oră. Rezultatele obținute au fost nesatisfăcătoare din următoarele motive:

- densitatea ceramicii obținute este scăzută
- domurile din cărbune grafitat produs în țară conțin un liant anorganic care în condițiile de sinteză se topește, corodând corpul obținut
- procedeul este sensibil la umiditatea atmosferică.

O umiditate crescută conduce la absorbția apei în mediul de electroforeză, și în condiții de lucru obișnuite încep să aibă loc descărcări de gaze la electrozi, ceea ce distruge depozitele formate.

Tratamentul termic. Corpurile ceramice de beta-alumină obținute au fost sinterizate la 1500-1600°C în cuptor electric. Pentru a evita pierderile de Na_2O prin volatilizare, probele au fost introduse în creuzete ceramic acoperite, iar probele au fost împachetate în pulbere de $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Probele au fost menținute la temperatura de sinterizare timp de o oră, după aceea s-au răcit odată cu cuptorul.

4.1.3. Metode de caracterizare.

Pentru caracterizarea materialelor cu structură de β -alumină (pulbere sau corp ceramic) s-au determinat următoarele:

- *densitatea* - atât a pulberii de β -alumină, cât și pentru corpurile ceramice.

- *suprafața specifică și volum de pori* - prin metoda BET, utilizând un aparat SORPTOMAT Carlo Erba și un aparat tip ICPE.

- *forma și dimensiunea particulelor* - prin microscopie electronică de transmisie, utilizând un microscop Tesla BS 540.

- *analiza termică* - Pentru stabilirea atât a mecanismul formării fazelor cu structură de β -alumină, cât și pentru stabilirea temperaturilor optime de tratament termic, pentru obținerea unor pulberi și corpuri ceramice din β -alumină cu calitățile dorite, s-a efectuat un studiu de analiză termică diferențială pe pulberile inițiale. Analiza termică diferențială și termogravimetrică s-a efectuat cu ajutorul unui Derivatograph MOM Budapest OD-103, tip Paulik-Paulik-Erdey. Viteza de încălzire a fost de $10^{\circ}\text{C}/\text{minut}$ până la 1000°C , utilizându-se creuzete de platină.

- *textură* - prin microscopie optică. Microscopia optică de reflexie în lumină polarizată s-a realizat cu un microscop optic tip Neophot-2 Carl Zeiss Jena, pe probe de corpuri ceramice slefuite cu alumină de granulație minimă de $0,02\ \mu\text{m}$.

- *porozitatea corpurilor ceramice* - prin impregnarea probelor cu benzen timp de 2 ore.

- *contractia la ardere a corpurilor ceramice* - s-a determinat pe probe în formă de pastile cilindrice, atât după înălțime (C_H), cât și după diametru (C_ϕ).

- *măsurători electrice* - pentru determinarea proprietăților de transport ionic ale maselor ceramice.

- *compoziția fazală* - prin difracție de raze X.

Analiza de raze X a fost efectuată cu un difractometru HZG-3 cu contor proporțional. Condițiile de lucru au fost: s-a utilizat radiația CoK_α filtrată cu Fe, tubul a fost alimentat la 40 kV și 35 mA, viteza contorului a fost de $0,5^{\circ}\text{C}/\text{minut}$, viteza hârtiei = 600 mm/oră, fanta contorului = 0,6 mm. S-a utilizat un contor proporțional VAZ-523.

Pentru identificarea fazelor, determinări semicantitative, calculul parametrilor de rețea și determinări de dimensiuni medii de cristalite s-au folosit liniile de difracție caracteristice ale componentelor prezentate în tabelul 7.

S-a determinat proporția dintre fazele $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ și $\beta^*\text{-Al}_2\text{O}_3$ prin folosirea unei metode indicate de Johnson și colab.[146] conform căreia fracțiunea de $\beta^*\text{-Al}_2\text{O}_3$ este dată de relația:

Tabelul 7. Liniile de difracție caracteristice ale componentilor utilizate în determinările efectuate prin difracție de raze X.

Nr. crt	Compus	Liniile caracteristice conform fișei ASTM				Referința bibliografică
		(hkl)	d(Å)	θ_{Co}°	I/I ₀	
1	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	(311)	2,39	21,98	80	Fișa ASTM nr.10-0425 [145]
		(440)	1,395	39,80	100	
2	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	(012)	3,479	14,90	75	Fișa ASTM nr.10-0173 [145]
		(113)	2,085	25,40	100	
3	$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	(002)	11,28	4,54	100	Fișa ASTM nr.25-0775 Fișa ASTM nr.31-1263 [145]
		(012)	4,452 Å	11,59	30	
		(017)	2,686	19,45	55	
		(025)	2,136	24,76	35	
		(0.0.16; 0.2.13)	1,412	39,31	25	
		(220)	1,399	39,74	60	
4	$\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$	(003)	11,6	3,81	100	Fișa ASTM nr.19-1173 [145]
		(008; 104)	4,24 Å	12,18	20	
		(0.0.14; 220)	2,424	21,65	40	
		(2.0.10)	1,976	26,91	80	
5	$m\text{-Al}_2\text{O}_3$	(110)	5,44	9,46	89	[25]
		(210)	3,43	15,12	100	
6	$\gamma\text{-NaAlO}_2$	(101)	4,25	12,15	90	Fișa ASTM nr.19-1179 [145]
		(111)	3,32	15,63	70	
7	$\gamma\text{-LiAlO}_2$	(101)	3,98	12,99	100	Fișa ASTM nr.18-0714 [145]
		(111)	3,15	16,50	80	
8	LaAlO_3	(012)	3,792 Å	13,64	80	Fișa ASTM nr.31-0022 [145]
		(024)	1,896	28,15	60	
9	$\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$	(006)	3,67	14,11	100	Fișa ASTM nr.28-0502 [145]
		(008; 111)	2,748	19,00	95	
10	ZnO	(102)	1,911	27,91	29	Fișa ASTM nr.05-0664 [145]
		(110)	1,626	33,37	40	
		(103)	1,477	37,27	35	

$$\beta''(\%) = \frac{A \cdot I(\beta'')_{(h_1 k_1 l_1)}}{A \cdot I(\beta'')_{(h_1 k_1 l_1)} + B \cdot I(\beta)_{(h_2 k_2 l_2)}}$$

unde:

- $I(\beta^*)_{(h_1k_1l_1)}$ este intensitatea determinată experimental a liniei de difracție după planul $(h_1k_1l_1)$ al β^* - Al_2O_3 ;

- $I(\beta)_{(h_2k_2l_2)}$ este intensitatea determinată experimental a liniei de difracție după planul $(h_2k_2l_2)$ al β - Al_2O_3 ;

- A și B sunt constante, egale cu intensitățile din fișele ASTM ale liniilor luate în calcul.

Una din determinările importante pentru caracterizarea materialelor cu structură de β -alumină este factorul β^* , care este dat de raportul: $f(\beta^*) = \frac{\beta^*(\%)}{\beta(\%)}$.

Determinarea dimensiunilor medii ale cristalitelor, care constituie proba cristalină, s-a realizat prin studiul formei liniilor de difracție și prin măsurarea de lărgimi ale maximelor de difracție. Dacă se notează cu β_{hkl} lărgimea totală la jumătatea înălțimii curbei ce descrie maximum de difracție, dat de familia de plane cristaline de indici hkl, se poate arăta că există o corelație simplă între această mărime și dimensiunea medie D_{hkl} a cristalitelor, definită ca fiind dimensiunea măsurată pe direcția normală a familiei de plane reflectoare [147].

Lărgimea observată a maximelor de difracție este determinată atât de forma și dimensiunea cristalelor, cât și de geometria montajului experimental.

Dimensiunea medie a cristalitelor s-a determinat cu ajutorul relației Scherrer [148]:

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta}$$

unde: D_{hkl} = dimensiunea cristalitelor, în Å;

λ = lungimea de undă a radiației folosite, în Å;

k = constantă numită factor de formă;

β_{hkl} = lungimea totală la jumătatea înălțimii curbei ce descrie maximum de difracție dat de familia de plane cristaline de indici h,k,l;

θ = unghiul Bragg corespunzător liniei de difracție.

Valoarea factorului k depinde de forma cristalitelor, de indicii planelor reflectante care dau maximum de difracție (prin intermediul unghiului de împrăștiere) și de modul în care se definește dimensiunea medie a cristalitelor.

Pentru obținerea unor valori cât mai exacte, în relația amintită se folosește valoarea integrală a lui K_{hkl} și se aplică corelații pentru eliminarea influenței montajului experimental [149].

Pentru determinarea parametrilor de rețea s-au făcut înregistrări prin metoda pas cu pas, mărimea pasului fiind de $0,01^\circ$. Calculul parametrilor de rețea s-a făcut cu ajutorul unui program de calcul pe calculator [150, 151].

4.2. Materiale ceramice în sistemul Li- β -Al₂O₃.

4.2.1. Obținerea pulberii de Li- β -Al₂O₃.

4.2.1.1. Obținerea pulberii de Li- β -Al₂O₃ prin metoda ceramică.

Lucrările au început cu un studiu asupra reactivității unor sorturi de alumină în reacția de obținere în fază solidă a β -aluminei cu conținut de Li₂O. Intrucât din literatură nu reiese clar dacă în cazul Li₂O este vorba de o acțiune stabilizatoare sau de un efect cinetic, pentru simplitate se va folosi termenul de adaos stabilizator, care, pe baza celor cunoscute până în prezent, corespunde mai bine realității.

Tipurile de alumină folosite au fost Oradea Ao - de tip Alcoa A 10 - (O), Giulini CTB6 (G) și Alcoa A10 (A). Conținutul total în alcalii al acestor alumine a fost 0,4%-O, 0,06%-G și 0,06%-A.

Aluminele au fost măcinate până la o finețe corespunzătoare unui diametru echivalent de 5 μ m, necesară pentru obținerea unei microstructuri compatibile cu o bună conducție electrică în materialul sinterizat [152]. Condițiile de măcinare sunt redată în tabelul 8 [80].

Tabelul 8. Caracteristicile procesului de măcinare.

Tipul de alumină	Raport masic alumină/bile/acetona	Timpul de măcinare (ore)
A	3/1/1	2
O	2/1/1	6
G	2,5/1/1,6	3

Curbele granulometrice ale produselor măcinate sunt prezentate în figura 17. De asemenea, s-a stabilit prin difracție de raze X că gradul de cristalinitate după măcinare este apropiat la toate trei sorturile de alumină.

Compozițiile studiate sunt redată în Tabelul 6 (pagina 39), la pozițiile 1-3.

Amestecurile omogenizate au fost analizate în condiții dinamice, prin analiză termică gravimetrică (ATD) și termodiferențială (ATD) până la 1100°C.

De asemenea, s-a analizat comportarea amestecurilor în condiții izoterme, prin brichetare fără liant la 2300 daN/cm². S-au efectuat arderi la 900, 1000, 1100 și 1300°C, timp de două ore. După ardere, pentru a se evita alterarea probelor sub acțiunea umidității atmosferice, acestea au fost păstrate în exicator.

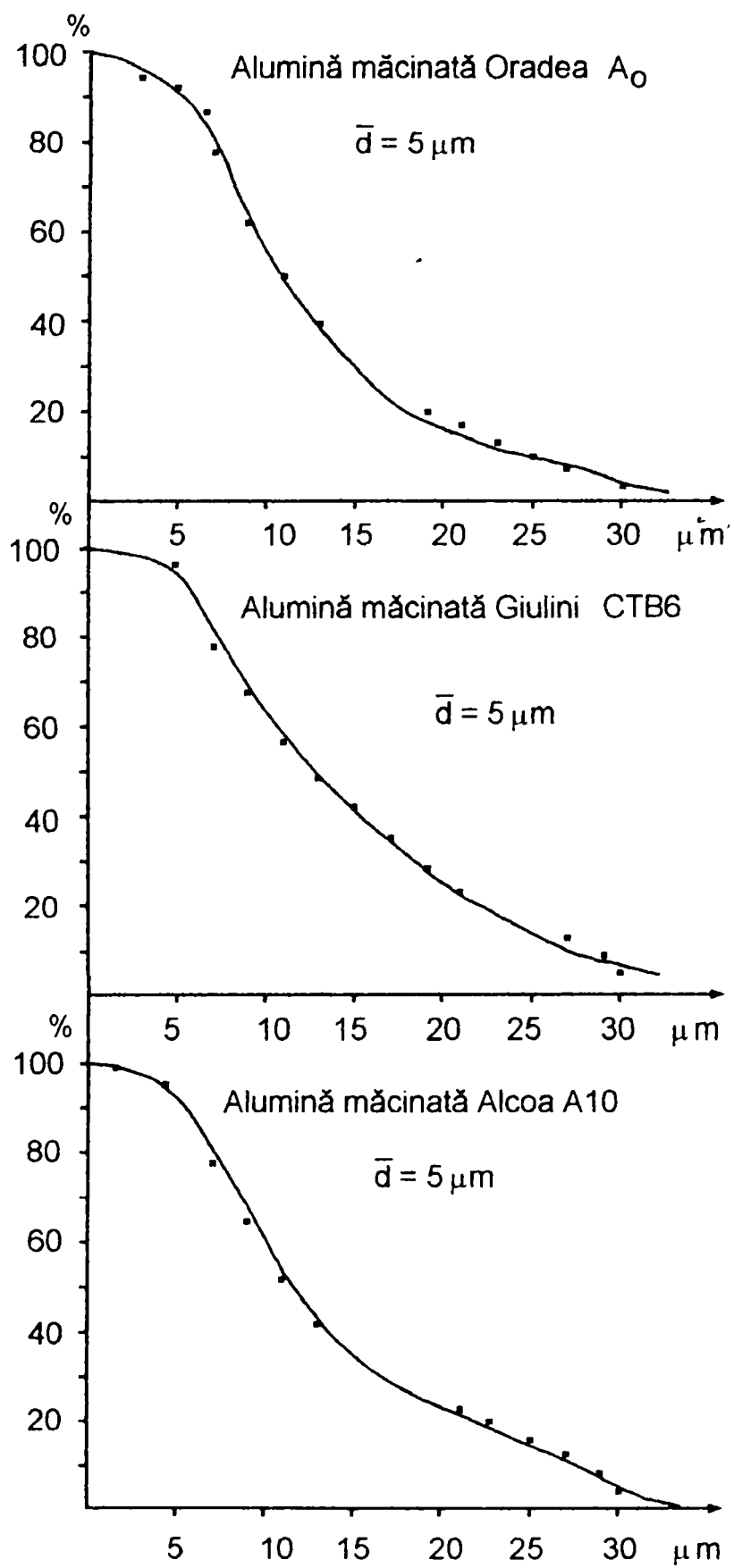


Figura 17. Curbele granulometrice cumulative ale aluminelor măcinate.

Determinări în condiții dinamice. Pentru a exemplifica comportarea în cursul analizei termice a amestecurilor studiate, s-au ales amestecurile din seria C-II, care au o compoziție medie. În figura 18 sunt reprezentate o curbă ATD tipică și intervalele de decarbonatare ale amestecurilor preparate cu alumină A, G și O [80]. Pe curbele ATD ale amestecurilor din seriile C-I și C-III, pentru aceeași alumină, nu se observă diferențe semnificative în intervalul de decarbonatare față de curbele prezentate, ceea ce înseamnă că Li_2O nu intervine în cinetica procesului.

Curba ATD pune în evidență patru efecte endoterme:

- un efect la 115°C însoțit de pierdere în greutate, datorat deshidratării amestecului;
- un efect mic la 505°C , atribuit descompunerii LiOH ;
- un efect la 785°C , care însoțește topirea Na_2CO_3 și începutul decarbonatării;
- un efect la 940°C , însoțit de pierdere însemnată în greutate, datorat decarbonatării Na_2CO_3 .

Na_2CO_3 .

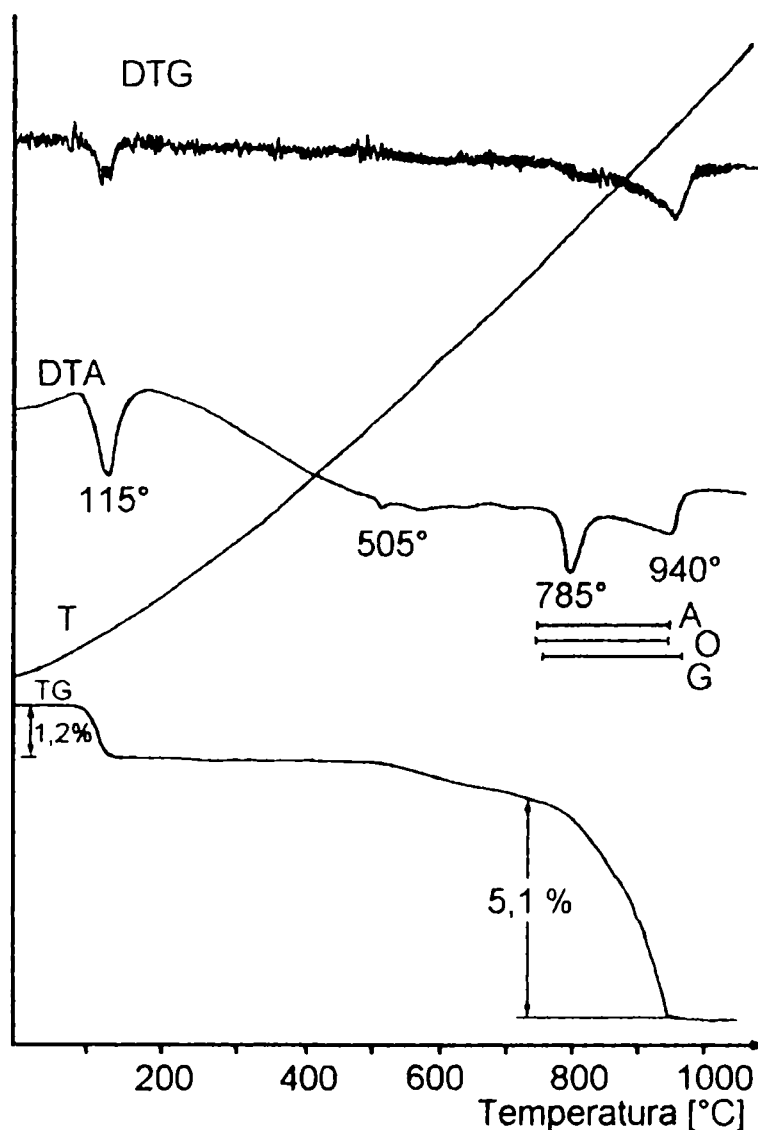


Figura 18. Curba de analiză termică a unui amestec din seria II.

Analiza de difracție de raze X a materialului rezultat în urma analizei termice relevă că în același timp cu decarbonatarea (aparitia Na_2O activ) începe formarea β -aluminei, semnalată de apariția principalelor linii caracteristice.

Considerând drept un criteriu al reactivității aluminelor intervalul de decarbonatare al Na_2CO_3 (figura 18), rezultă că aluminele O și A sunt cele mai reactive, întrucât intervalul de decarbonatare începe și se termină la temperaturi mai mici, în timp ce reactivitatea aluminei G este mai scăzută.

Determinări în condiții izoterme. Rezultatele studiului de reactivitate în condiții izoterme sunt redată în figura 19, în care s-au reprezentat intensitățile relative ale liniilor de difracție de raze X caracteristice ale α - și β -aluminei, și anume reflexiile pe planele (113) și respectiv (002).

La 1000°C se produce o ușoară creștere a intensității liniilor de α -alumină, datorită recristalizării și unui început de sinterizare, efect care este mai evident la alumina O. Deși reacția de formare a β -aluminei a început, ea decurge lent și cantitatea de substanță formată este mică. Peste 1000°C , scăderea cantității de α -alumină devine foarte pronunțată, iar la 1300°C se observă dispariția picurilor de α -alumină, consumată integral în reacția de formare a β -aluminei.

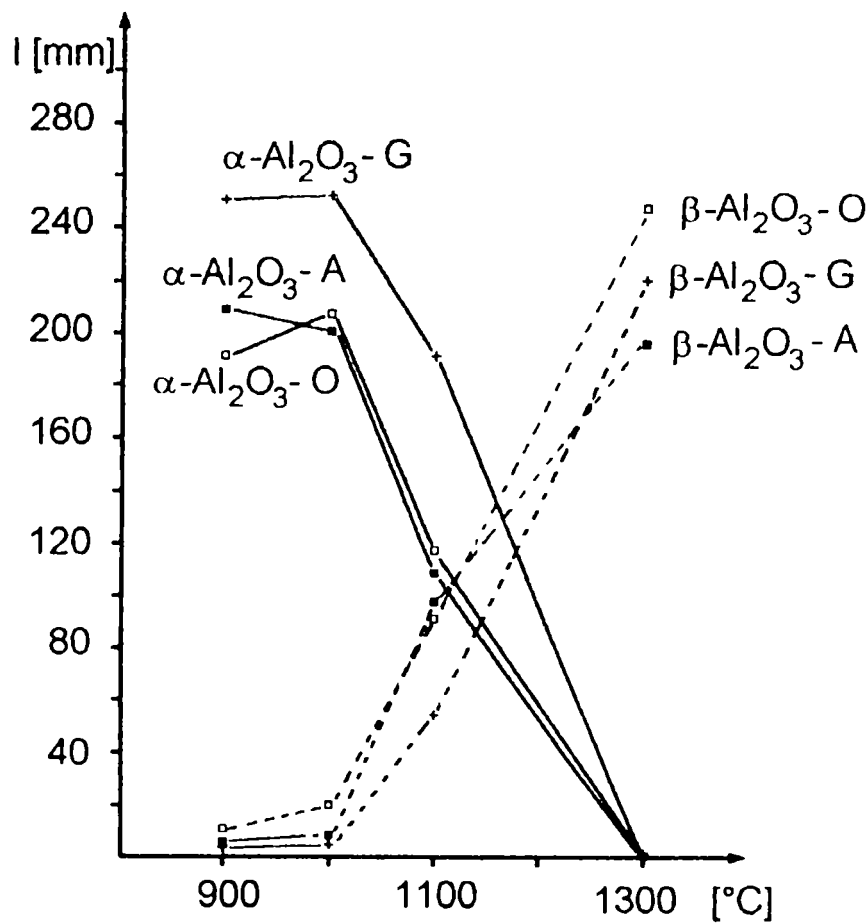


Figura 19. Variația conținutului în α -alumină și β -alumină în funcție de temperatură și sortimentul de alumină.

În ceea ce privește β -alumina, cantitatea formată crește concomitent cu scăderea cantității de α -alumină. Formarea ei începe la 900°C , dar cantitățile rezultate încep să crească sensibil peste 1000°C . Cantitatea maximă de β -alumină formată se înregistrează pentru alumina O, ceea ce concordă cu rezultatele obținute în condiții dinamice. Se observă de asemenea formarea la 1300°C a unei mici cantități de β' -alumină.

Din studiul comparativ al comportării celor trei tipuri de alumină în reacția menționată, rezultă următoarele [80]:

- variația conținutului de Li_2O între limitele studiate nu a influențat reacția de formare a β -aluminei;
- cantitatea de β -alumină formată este determinată în esență de reactivitatea aluminei utilizate ca materie primă;
- cantitatea maximă de β -alumină formată este obținută cu alumina Oradea Ao, aceasta constituind așadar o materie primă indicată la obținerea corpurilor ceramice din β -alumină.

4.2.1.2. Obținerea pulberii de $\text{Li-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ prin metoda chimică.

În continuare s-a urmărit obținerea unor pulberi de $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ prin metode netradiționale, în scopul comparării acestora cu pulberi similare obținute prin metode clasice. Necesitatea acestui studiu a fost impusă în vederea stabilirii condițiilor optime de tratament termic și a compoziției fazale rezultată în urma tratamentului termic.

Totodată s-a efectuat un studiu comparativ între pulberile obținute prin diferite metode netradiționale și avantajele care apar.

Se știe, că metodele netradiționale prezintă o serie de avantaje față de metodele clasice datorită purității, omogenității la scară moleculară a reactanților, reactivitate mai mare și tratament termic la temperaturi mai joase.

S-au preparat două serii de probe: o serie de probe nestabilizate (nr.13, 15 și 19 din tabelul 6, pag.39) și probe stabilizate cu litiu (nr.4, 14, 16 și 20 din același tabel)

Ca metode chimice s-a apelat la descompunerea compușilor micști (oxalați de sodiu și aluminiu - nr.13) coprecipitarea compușilor organo-metalici (izopropilat de aluminiu și metoxilat de sodiu, nr.19 și 20), codescompunerea azotaților (azotat de aluminiu și azotat de sodiu, nr.15 și 16) și codescompunerea hidroxizilor (hidroxid de aluminiu și hidroxid de sodiu, nr.14). Pentru comparare s-au sintetizat și două probe prin metoda clasică (nr. 4), utilizând două tipuri de alumine reactive indigene (Oradea). Diferența între ele constă în granulometriile lor, și anume: prezența unei proporții mai mari de fracție peste $5\ \mu\text{m}$ (cazul aluminei 1).

În toate cazurile s-au utilizat reactivi chimici puri.

În vederea obținerii unor materiale ceramice dense, cu porozitate minimă, este necesar ca pulberea inițială să prezinte o structură cristalină cu defecte, ceea ce îi conferă o aptitudine de sinterizare bună. Prezența unei rețele cristaline bine formate sporește energia de activare a proceselor de difuzie, ceea ce conduce la dificultăți în procesul de densificare [153]. Pe de altă parte, dacă gradul de cristalizare este prea scăzut la densificare au loc o serie de procese care înrăutățesc proprietățile mecanice ale materialului ceramic.

Pentru a stabili temperaturile optime de tratament, pentru obținerea unor pulberi cu calitățile dorite, s-a efectuat un studiu de analiză termică diferențială pe pulberile inițiale.

Datele obținute sunt prezentate în tabelul 9. Pentru stabilirea diferențelor de mecanism de reacție s-a lucrat atât pe probe nestabilizate, cât și cu probe stabilizate cu litiu.

Din examinarea datelor de analiză termică rezultă că se formează o serie de faze intermediare. Pentru a stabili natura lor au fost analizate izoterm, probe tratate la diferite temperaturi, după cum reiese din tabelul 10. Compoziția lor fazală a fost determinată roentgenografic.

Din examinarea datelor de analiză termică și difracție de raze X se propune următorul mecanism de formare a fazelor de tip β [83]: în toate cazurile se formează mai întâi $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, care este eventual însoțit de LiAlO_2 (dacă Li a fost prezent inițial). La ridicarea temperaturii apare faza $m\text{-Al}_2\text{O}_3$ care poate coexista fie cu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ deja format, fie cu faza $\beta(\beta'')\text{-Al}_2\text{O}_3$. S-a demonstrat anterior [26] că există o mare asemănare între structura $m\text{-Al}_2\text{O}_3$ și cea a $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, astfel că pentru transformarea $m\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ este necesară o rearanjare minimă. Formarea $m\text{-Al}_2\text{O}_3$ este împiedicată de prezența Li. De altfel, prezența Li promovează formarea fazelor de tip $\beta(\beta'')\text{-Al}_2\text{O}_3$ la temperaturi mai joase, indiferent de metoda de preparare folosită.

Temperatura de tratament termic a fost aleasă folosind drept criteriu temperatura minimă la care apar faze cristaline cu structură tip $\beta(\beta'')\text{-Al}_2\text{O}_3$. Aceste temperaturi sunt mai joase la pulberile preparate prin metode chimice (1050°C), decât la pulberile preparate prin metode ceramice clasice (1250°C). Excepție fac oxalații, care trebuie calcinați la 1200°C . Așadar, pulberile preparate chimic posedă o structură cu mai multe defecte. Acest lucru este de altfel confirmat ulterior, în cursul lucrărilor de sinterizare.

În urma calcinării, rezultă un aglomerat de particule fine care, printr-o măcinare scurtă se dezagregă, rezultând o pulbere ce trece integral prin sita cu ochiuri de 0,045 mm. Aceste pulberi au fost supuse unei compactări și sinterizării, după cum se arată în capitolul 4.1.2.

Tabelul 9. Date de analiză termică.

Proba	Raport molar	Metoda de preparare	Domeniul de descompunere	Efecte (°C)		Semnificația efectelor
				Endo	Exo	
O	Na ₂ O/Al ₂ O ₃ 1/6,5	complexare cu oxalat	50-200°C 250-420°C			eliminare de apă
						descompunerea oxalatului
					840	cristalizare m-Al ₂ O ₃
A	Na ₂ O/Al ₂ O ₃ 1/6,5	codescom- punerea azotaților	60-480°C	70		topire Al(NO ₃) ₃ ·xH ₂ O
				180		descompunerea azotaților de Na și Al
					860	*cristalizare m-Al ₂ O ₃
					1030	cristalizare β-Al ₂ O ₃
A(Li)	Na ₂ O/Li ₂ O/Al ₂ O ₃ 1/0,3/6,5	codescom- punerea azotaților	120-480°C	95		topire Al(NO ₃) ₃ ·xH ₂ O
				180		descompunerea azotaților de Na și Al
					1030	cristalizare β-Al ₂ O ₃
H(Li)	Na ₂ O/Li ₂ O/Al ₂ O ₃ 1/0,3/6,5	codescom- punerea hidroxizilor	60-490°C	120		deshidratarea Al(OH) ₃
				200		
				310		Topire NaOH și descompunere
				460		Topire LiOH și descompunere
					1090	cristalizare β-Al ₂ O ₃
I	Na ₂ O/Al ₂ O ₃ 1/6,5	descompu- nerea alcoolaților	50-480°C	180		descompunerea alcoolaților
					850	cristalizare m-Al ₂ O ₃
					1030	cristalizare β-Al ₂ O ₃
I(Li)	Na ₂ O/Li ₂ O/Al ₂ O ₃ 1/0,3/6,5	descompu- nerea alcoolaților	50-460°C	160		descompunerea alcoolaților*
				300		
					870	cristalizare m-Al ₂ O ₃
					1040	cristalizare β-Al ₂ O ₃
C(Li)	Na ₂ O/Li ₂ O/Al ₂ O ₃ 1/0,3/6,5	metoda ceramică clasică	450-940°C	500		descompunerea LiOH
				780		Topirea Na ₂ CO ₃
				920		Descompunerea Na ₂ CO ₃

* - Adaosul de Li determină scindarea efectului de descompunere în două efecte.

Tabelul 10. Compoziția fazală a pulberilor inițiale, tratate termic la diferite temperaturi.

T(°C) → Proba ↓	500	780	870	910	1000	1050	1100	1200	1250	1500
O	-	F.A.	γ -Al ₂ O ₃	-	γ -Al ₂ O ₃ m-Al ₂ O ₃	-	-	β -Al ₂ O ₃ β^* -Al ₂ O ₃ m-Al ₂ O ₃	-	-
A	-	F.A.	m-Al ₂ O ₃	m-Al ₂ O ₃	m-Al ₂ O ₃ β -Al ₂ O ₃	-	-	β -Al ₂ O ₃ β^* -Al ₂ O ₃	-	-
A(Li)	F.A.	-	-	-	m-Al ₂ O ₃ β -Al ₂ O ₃ β^* -Al ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃ β -Al ₂ O ₃ β^* -Al ₂ O ₃	-	-	-	-
H(Li)	F.A.	-	-	-	γ -Al ₂ O ₃ γ -LiAlO ₂	α -Al ₂ O ₃ β -Al ₂ O ₃ β^* -Al ₂ O ₃	β -Al ₂ O ₃ β^* -Al ₂ O ₃ γ -LiAlO ₂ γ -NaAlO ₂	β -Al ₂ O ₃ β^* -Al ₂ O ₃ γ -LiAlO ₂ γ -NaAlO ₂	-	β -Al ₂ O ₃ β^* -Al ₂ O ₃ γ -LiAlO ₂
I(Li)	F.A.	F.A.	m-Al ₂ O ₃	m-Al ₂ O ₃	m-Al ₂ O ₃ β -Al ₂ O ₃	β -Al ₂ O ₃	-	β -Al ₂ O ₃ β^* -Al ₂ O ₃	-	-
C ₁ (Li)	-	-	-	-	γ -LiAlO ₂	-	-	β -Al ₂ O ₃	β^* -Al ₂ O ₃	-
C ₂ (Li)	F.A.	-	-	-	γ -NaAlO ₂ α -Al ₂ O ₃	-	-	β^* -Al ₂ O ₃ α -Al ₂ O ₃	β -Al ₂ O ₃	-

Obs: - F.A. - faze amorfe;

- Fazele din tabel sunt trecute în ordine descrescătoare din punct de vedere al cantității prezente.

In concluzie:

- s-au obținut pulberi reactive de β -alumină preparate prin patru metode chimice, fără stabilizator și în prezența Li⁺ ca stabilizator, propunându-se un mecanism de formare a fazelor de tip β -alumină în acest tip de pulberi;

- pentru obținerea pulberilor de β -Al₂O₃ din precursori preparați chimic, cea mai recomandabilă este metoda alcoolatilor, în care caz este necesară o calcinarea timp de 1 oră la 1050°C.

4.2.2. Obținerea membranelor plane din Li- β - Al_2O_3 .

După cum s-a arătat anterior, membranele ceramice se prezintă fasonate sub formă de plăci sau tuburi, sinterizate la temperaturi cuprinse în intervalul $1600 \div 1850^\circ\text{C}$. Temperatura de sinterizare necesară variază în funcție de mai mulți factori dintre care cei mai importanți sunt aptitudinea de sinterizare a pulberilor de materie primă și gradul de compactare al acestora.

Pentru a determina aptitudinea de sinterizare a materialelor sintetizate prin metodele enumerate anterior, s-a recurs la determinarea principalelor caracteristici ceramice ale masele compactate sub formă de membrane (plăci) plane, utilizând probe stabilizate cu litiu. S-a utilizat presarea uniaxială la 1200 daN/cm^2 , folosind drept liant o soluție de alcool polivinilic 5%. Probele au fost sinterizate timp de o oră la temperaturile de 1590° și 1630°C , în aer, în cuptor cu gaz metan. Pentru a se micșora descompunerea probelor prin volatilizarea sodiului și a litiului, ele au fost scufundate în material cu o compoziție identică, dar cu o granulație mult mai mare pentru a se evita lipirea lui de probe.

Pentru a spori gradul de densificare s-a procedat, în cazul unor probe, la introducerea, în proporție de 5%, a unui aditiv de sinterizare, care constă dintr-un amestec $\text{NaAlO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=0,54$). Punctul de topire al acestui eutectic este 1585°C , prezența unei faze lichide la temperatura de sinterizare sporește densificarea. Metoda a fost propusă de Jonghe și colab. [152]. Compoziția eutectică a fost preparată dintr-un amestec de soluții NaNO_3 și $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ care au fost recristalizate, apoi supuse calcinării la 1000°C timp de 30 de minute în creuzet acoperit (pentru a se evita volatilizarea sodiului). Probele cu aditivi au fost notate astfel: (probă)+a.

Datele obținute în urma acestor măsurători sunt prezentate în tabelul 11.

În tabel nu sunt incluse datele pentru pulberile preparate prin metoda oxalaților, care s-au descompus în timpul arderii cu toate precauțiile luate împotriva acestui fenomen. În cazul lor, trebuie deci luate măsuri speciale pentru a împiedeca volatilizarea alcaliilor.

Pe baza datelor sintetizate în acest tabel, se pot trage o serie de concluzii cu privire la comportarea la sinterizare a pulberilor sintetizate:

- Rezultatele constituie o bază pentru o discuție comparativă. Deoarece metoda de fasonare nu a fost folosită până la limita maximă de compactare realizabilă, se poate aprecia că masele cu o porozitate sub 10%, după ardere la 1630°C , posedă o aptitudine de sinterizare bună. Masele ceramice obținute din pulberi preparate prin metode chimice sunt formate practic numai din fază β - Al_2O_3 , care este faza de echilibru la temperaturile respective. Masele din pulberi preparate clasic prezintă o proporție apreciabilă de fază β - Al_2O_3 , iar prezența aditivului de

sinterizare determină (la 1630°C) formarea fazei $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ în proporție mult mai mare, ceea ce implică o contribuție a fazei lichide la cristalizarea maselor.

- Efectul creșterii temperaturii asupra densificării este foarte pronunțat; probabil că la 1590°C nu a apărut încă o fază lichidă care să contribuie la procesele difuzionale din cursul sinterizării.

Tabelul 11. Caracteristicile structurale și texturale ale maselor ceramice arse la 1590° și 1630°C.

Proba ↓	Compoziția fazală		Densitate		Porozitate		C_n		C_ϕ	
			(g/cm ³)		(%)		(%)		(%)	
T (°C)→	1590	1630	1590	1630	1590	1630	1590	1630	1590	1630
C ₁ (Li)	$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cong 50\%$	$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	2,49	2,92	27,60	10,15	14,39	19,92	12,36	14,99
	$\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3 \cong 50\%$	$\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$								
C ₂ (Li)	$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	1,89	2,94	50,76	11,26	14,20	17,17	4,59	17,17
	$\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$								
C ₂ (Li)+a	$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cong 50\%$	$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	2,43	2,91	30,04	9,81	9,51	27,07	14,64	15,45
	$\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3 \cong 50\%$	$\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$								
A(Li)	$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	2,61	2,87	22,36	8,77	18,03	24,50	15,09	17,36
	$\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$								
A(Li)+a	$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	2,50	2,91	26,70	5,33	13,47	20,49	13,68	17,55
	$\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$								
H(Li)	$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	2,37	2,34	31,90	30,76	17,46	17,24	13,91	12,85
	$\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3 \cong 92,6\%$	$\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$								
H(Li)+a	$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	2,52	2,45	24,50	25,92	16,62	14,97	14,09	13,72
	$\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3 \cong 95,2\%$	$\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$								
I(Li)	$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	-	2,22	-	13,20	-	32,94	-	19,09	-
	$\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$									

Obs: - Fazele notate cu litere cursive sunt prezente în urme, iar fazele scrise cu litere îngroșate sunt predominante.

- Prezența aditivului conduce la o creștere a densificării, dar efectul nu este mai pronunțat la temperatură mai mare, după cum ar fi de așteptat.

- Densitățile probelor tratate termic la 1630°C sunt comparabile cu valorile din literatură pentru mase preparate neconvențional, sau mai bune decât acestea - vezi Tabelul 11.

- Comportarea la densificare a maselor preparate clasic cu alumine active este apropiată de cea a celor mai bune mase preparate neconvențional, dar compoziția fazală nu este cea de echilibru; masele neconvenționale fiind avantajoase și din punct de vedere al contracției la ardere.

- Analizând ansamblul datelor, reiese că dintre masele neconvenționale cele mai bune sunt în ordine masele preparate din izopropilat de aluminiu, apoi cele din azotați cu aditivi de sinterizare. Masele preparate din hidroxizi și oxalați au o comportare nesatisfăcătoare la sinterizare, care este atribuită pierderii Na^+ și Li^+ din compoziție în cursul arderii.

Dintre masele preparate clasic, comportarea cea mai bună a avut-o masa $\text{C}_2(\text{Li})+a$, obținută pornind de la o β -alumină cu o proporție mai mare de granule fine, sub 5 μm .

4.3. Materiale ceramice în sistemele $\text{La}-\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ și $(\text{Li}/\text{La})-\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

4.3.1. Obținerea pulberii de $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ stabilizată cu La^{3+} și $\text{Li}^+ + \text{La}^{3+}$.

Pe baza rezultatelor obținute privind prepararea β -aluminei stabilizate cu Li_2O , în continuare s-a luat în considerare studierea efectului introducerii unui alt dopant, și anume La^{3+} , din următoarele motive:

- câmpul ionic al La^{3+} este apropiat de al Li^+ , ceea ce înseamnă că acest ion, a cărui acțiune nu este menționată în literatură, ar putea exercita și el o acțiune stabilizatoare.

- se cunoaște că La^{3+} inhibă creșterea granulelor de Al_2O_3 în cursul sinterizării (recristalizarea secundară) [2], deci fenomenul nedorit de formare a structurii "duplex" ar putea fi controlat pe această cale. Pe de altă parte, inhibarea creșterii granulelor, realizată pe această cale, implică omogenitatea mărimii acestora, ceea ce constituie de asemenea un fenomen pozitiv.

- în sistemul binar $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ există un compus cu structură de tip $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$, numit β -alumina de lantan [154-156]. Parametri celulei elementare hexagonale a acestui compus sunt: $a_0 = 5,556 \text{ \AA}$ și $c_0 = 21,945 \text{ \AA}$, deci foarte apropiați de ai β -aluminei de sodiu. Posibila formare prin sintaxie a acestor compuși este un argument în plus pentru acțiunea de stabilizare a La^{3+} .

S-a studiat de asemenea un amestec echimolecular de dopanți (Li^+ - La^{3+}), pentru a verifica eventualul efect sinergetic asupra texturii și efectul de creștere al aptitudinii de sinterizare provocat de labilizarea rețelei datorată diferențelor de rază a celor doi ioni și necompensării sarcinii electrice [140 -144].

Pulberile precursorare au fost preparate prin:

- codescompunerea azotaților (nr.16-18, din tabelul 6, pag.39),
- hidroliza compușilor organometalici (nr.20-22 din tabelul 6),
- metoda clasică (nr.4 și 5 din tabelul 6).

S-a efectuat un studiu al mecanismului de reacție în aceste pulberi în intervalul 20 - 1600°C [140], în vederea elucidării acțiunii La^{3+} .

S-a lucrat în condiții neizoterme, precum și în condiții izoterme, compoziția fazală s-a determinat prin difracție de raze X pe probe calcinate 2 ore. Pentru determinări semicantitative s-a folosit drept etalon intern ZnO, conform unei metode propuse de Takahashi și Kuwabara [27]. Datele de analiză termică diferențială sunt incluse în tabelul 12, iar datele de difracție de raze X sunt reprezentate astfel: datele calitative în figura 20 și datele semicantitative în figurile 21-25.

În pulberile preparate prin metode chimice, β -alumina se formează în jurul temperaturii de 1050°C, în timp ce în masele preparate clasic, temperatura ei de formare este cu circa 200°C mai ridicată. La 1050°C, viteza de formare a β -aluminei în pulberile preparate chimic este suficient de mare din punct de vedere practic. Acest lucru a fost observat și în cazul folosirii ca precursor a unui complex oxalic [59]. O scădere mică a temperaturii conduce însă la o scădere considerabilă a vitezei de formare.

Structura fazelor de tip β -alumină rezultate la 1050°C este caracterizată printr-o concentrație mare de defecte, exprimată prin aspectul caracteristic al difractogramelor, precum și printr-o ușoară fluorescență.

Sucesiunea fazelor în formarea β -aluminei este puternic influențată de aditia de litiu ca stabilizator. Prezența Li inhibă formarea β -aluminei, ceea ce are ca rezultat cristalizarea fazei α -alumină direct din faza roentgen-amorfă. Această tranziție este urmată de cristalizarea β -aluminei, a cărei temperatură de trecere în β -alumină este de obicei scăzută. Aceste observații sunt valabile numai pentru pulberile preparate chimic, deoarece în cazul pulberilor preparate clasic, prima fază care apare este γ - LiAlO_2 și apoi γ - NaAlO_2 , iar forma β (β')-alumină se formează și în acest caz la aproximativ aceeași temperatură ca mai sus.

Prezența La (separat sau în amestec cu Li) conduce la cristalizarea γ -aluminei la temperaturi sub 500°C, excepție făcând proba preparată din azotați cu stabilizatori La și Li. La produce probabil o labilizare a legăturilor dintre blocurile spinelice din rețeaua α -aluminei, care se

păstrează și în structura β -aluminei. Acest lucru facilitează transformarea ulterioară a acesteia în β "-alumină, ceea ce implică o transformare structurală altfel dificil de realizat [83].

Tabelul 12. Date de analiză termică diferențială.

Proba	Metoda de preparare	Domeniul de descompunere	Efecte		Semnificația efectelor
			Endo	Exo	
Li- β -Al ₂ O ₃	clasică	450-940°C	500°C		descompunerea LiOH
			780°C		topirea Na ₂ CO ₃
			920°C		descompunerea Na ₂ CO ₃
La- β -Al ₂ O ₃	clasică	450-940°C	780°C		topirea Na ₂ CO ₃
			930°C		descompunerea Na ₂ CO ₃
Li- β -Al ₂ O ₃	descompunerea alcoolaților	50-460°C	160°C		descompunerea alcoolaților
			300°C		
			860°C		cristalizarea m-Al ₂ O ₃
			1040°C		cristalizarea β -Al ₂ O ₃
La- β -Al ₂ O ₃	descompunerea alcoolaților	50-760°C	155°C		descompunerea alcoolaților
			280°C		
			860°C		cristalizarea m-Al ₂ O ₃
			1040°C		cristalizarea β -Al ₂ O ₃
La-Li- β -Al ₂ O ₃	descompunerea alcoolaților	50-760°C	140°C		descompunerea alcoolaților
			270°C		
			850°C		cristalizarea m-Al ₂ O ₃
			1040°C		cristalizarea β -Al ₂ O ₃
Li- β -Al ₂ O ₃	descompunerea azotaților	120-480°C	95°C		eliminare de apă
			180°C		descompunerea azotaților
			1030°C		cristalizarea β -Al ₂ O ₃
La- β -Al ₂ O ₃	descompunerea azotaților	50-140°C	100°C		eliminare de apă
		140-570°C	180°C		descompunerea azotaților
			865°C		cristalizarea m-Al ₂ O ₃
			1035°C		cristalizarea β -Al ₂ O ₃
La-Li- β -Al ₂ O ₃	descompunerea azotaților	50-140°C	100°C		eliminare de apă
		140-570°C	180°C		descompunerea azotaților
			870°C		cristalizarea m-Al ₂ O ₃
			1070°C		cristalizarea β -Al ₂ O ₃

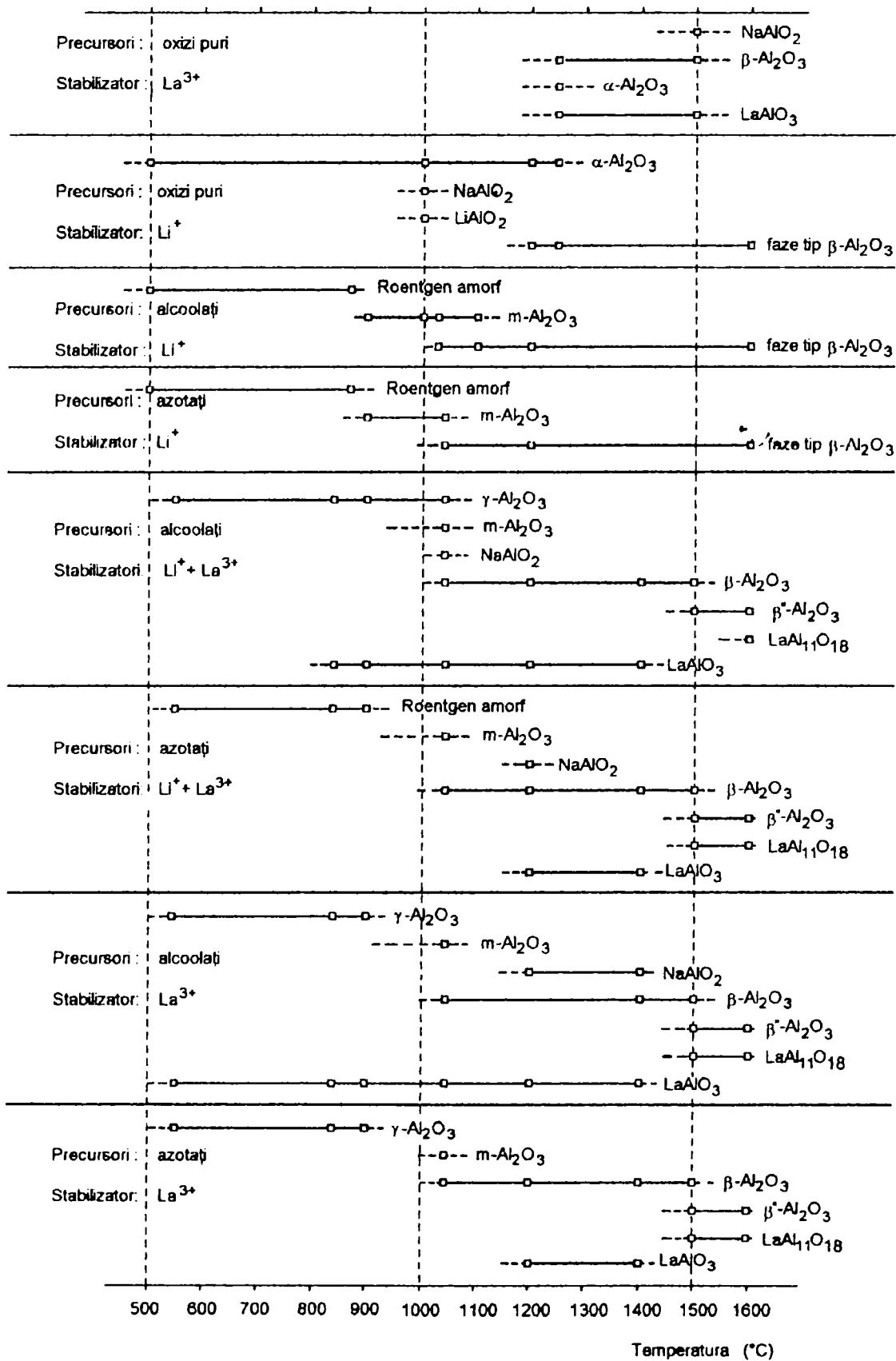


Figura 20. Compoziția fazală a maselor studiate în funcție de temperatură.

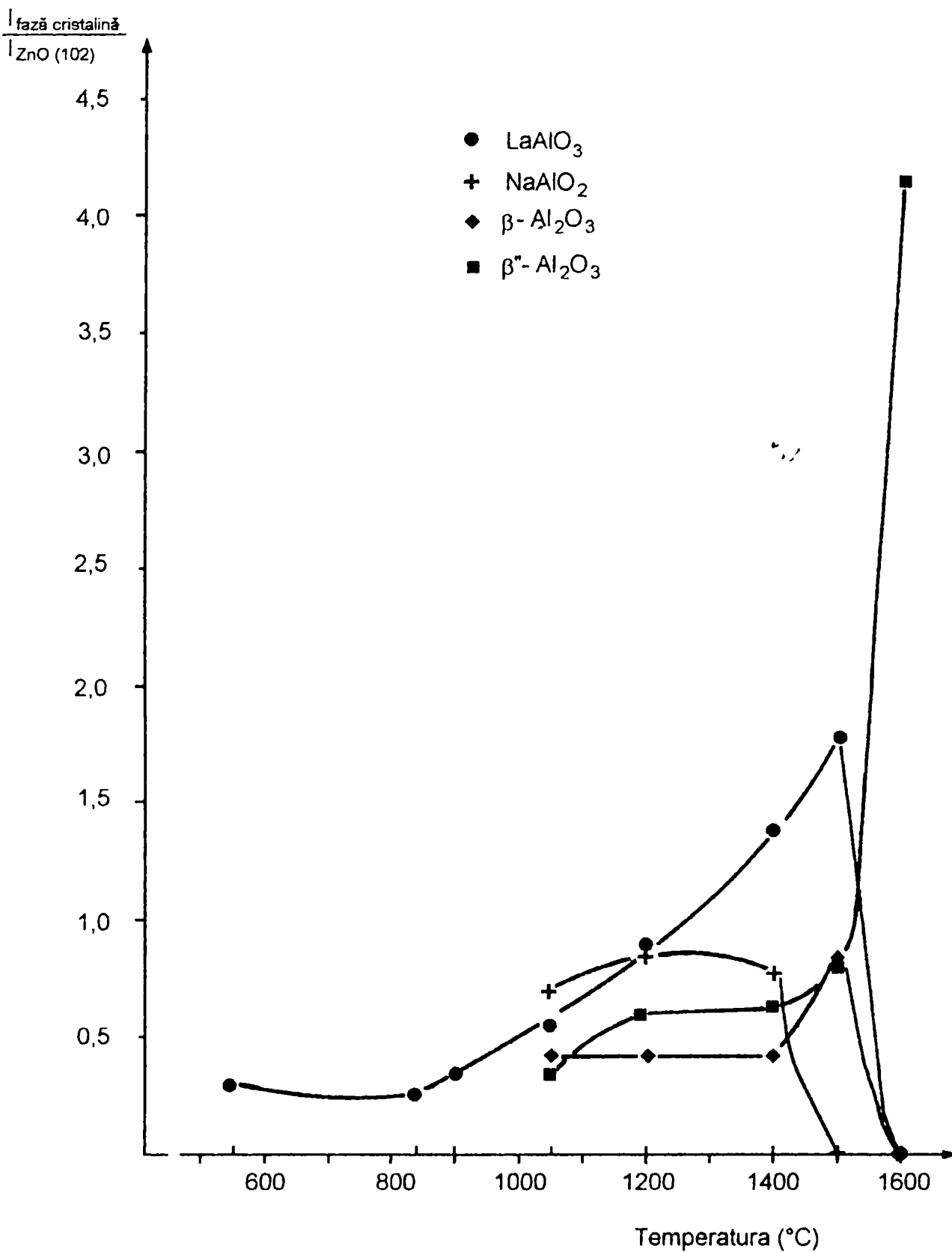


Figura 21. Variația cu temperatura a raportului $I_{\text{fază cristalină}}/I_{\text{ZnO}}$ în masele de $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparate din alcoolați în sistemul $\text{Na}_2\text{O-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$.

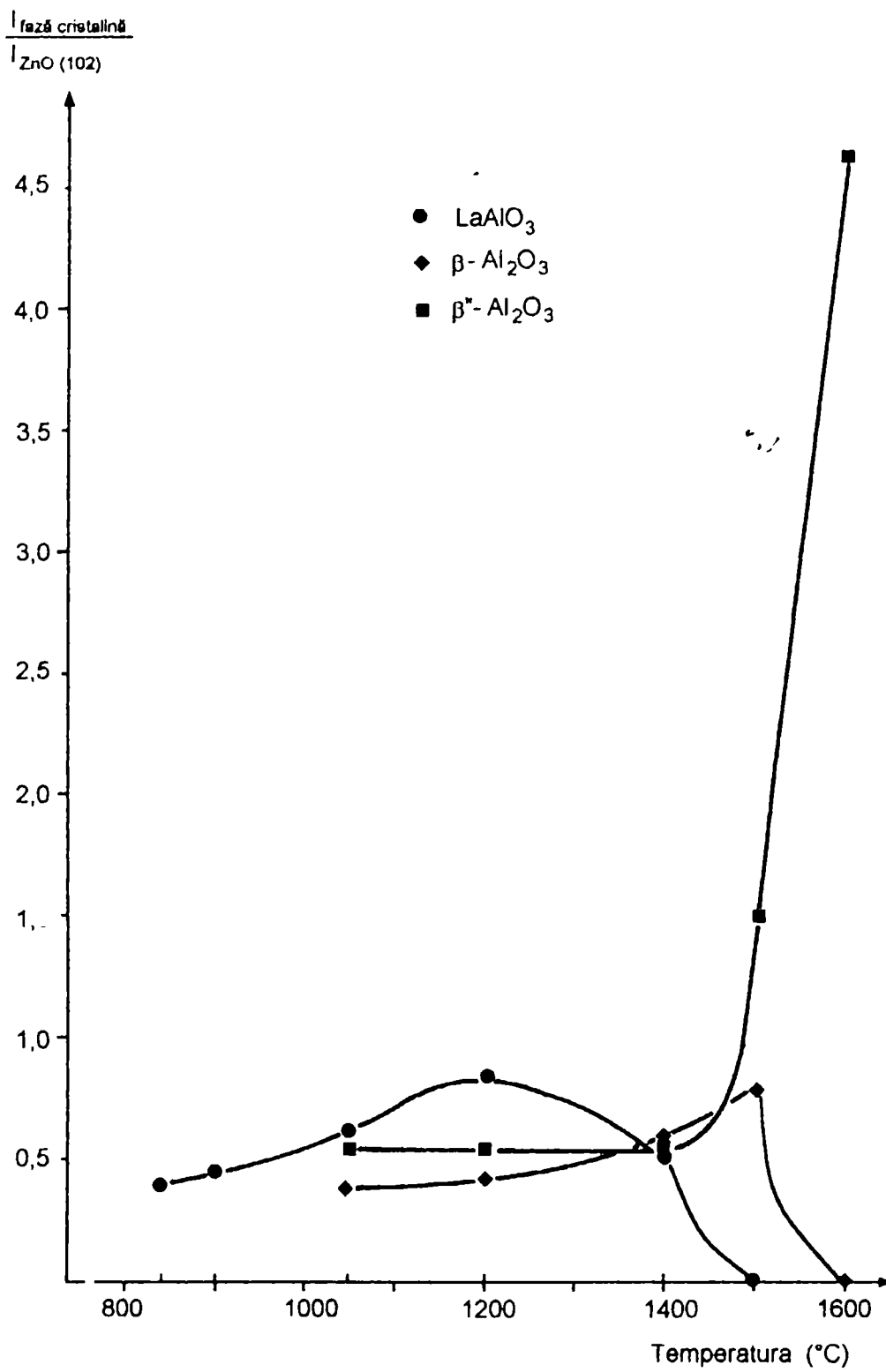


Figura 22. Variația cu temperatura a raportului $I_{\text{fază cristalină}}/I_{\text{ZnO}}$ în masele de $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparate din alcoolați în sistemul $\text{Na}_2\text{O-Li}_2\text{O-Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$.

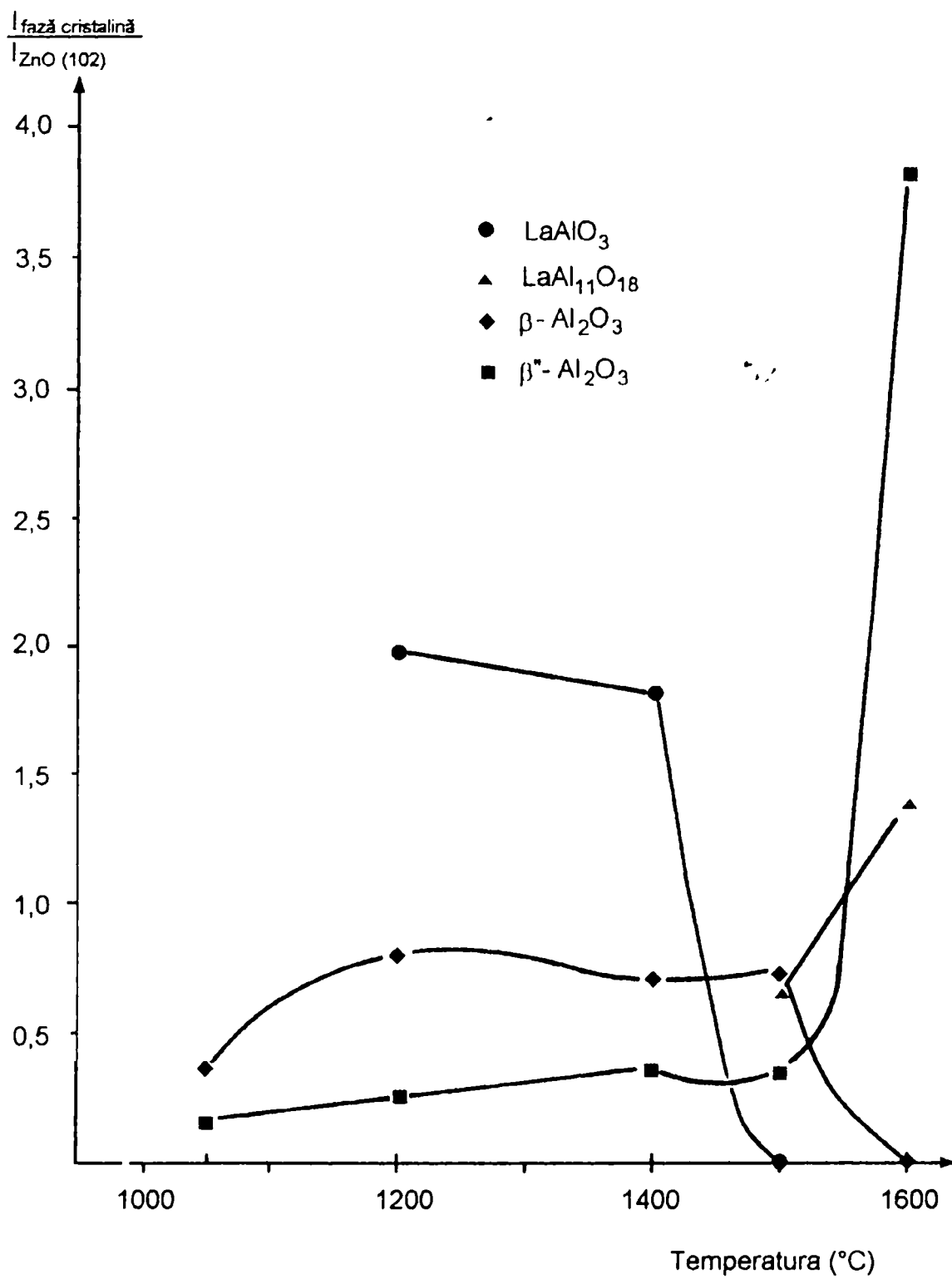


Figura 23. Variația cu temperatura a raportului $I_{\text{fază cristalină}}/I_{\text{ZnO}}$ în masele de $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparate din azotați în sistemul $\text{Na}_2\text{O-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$.

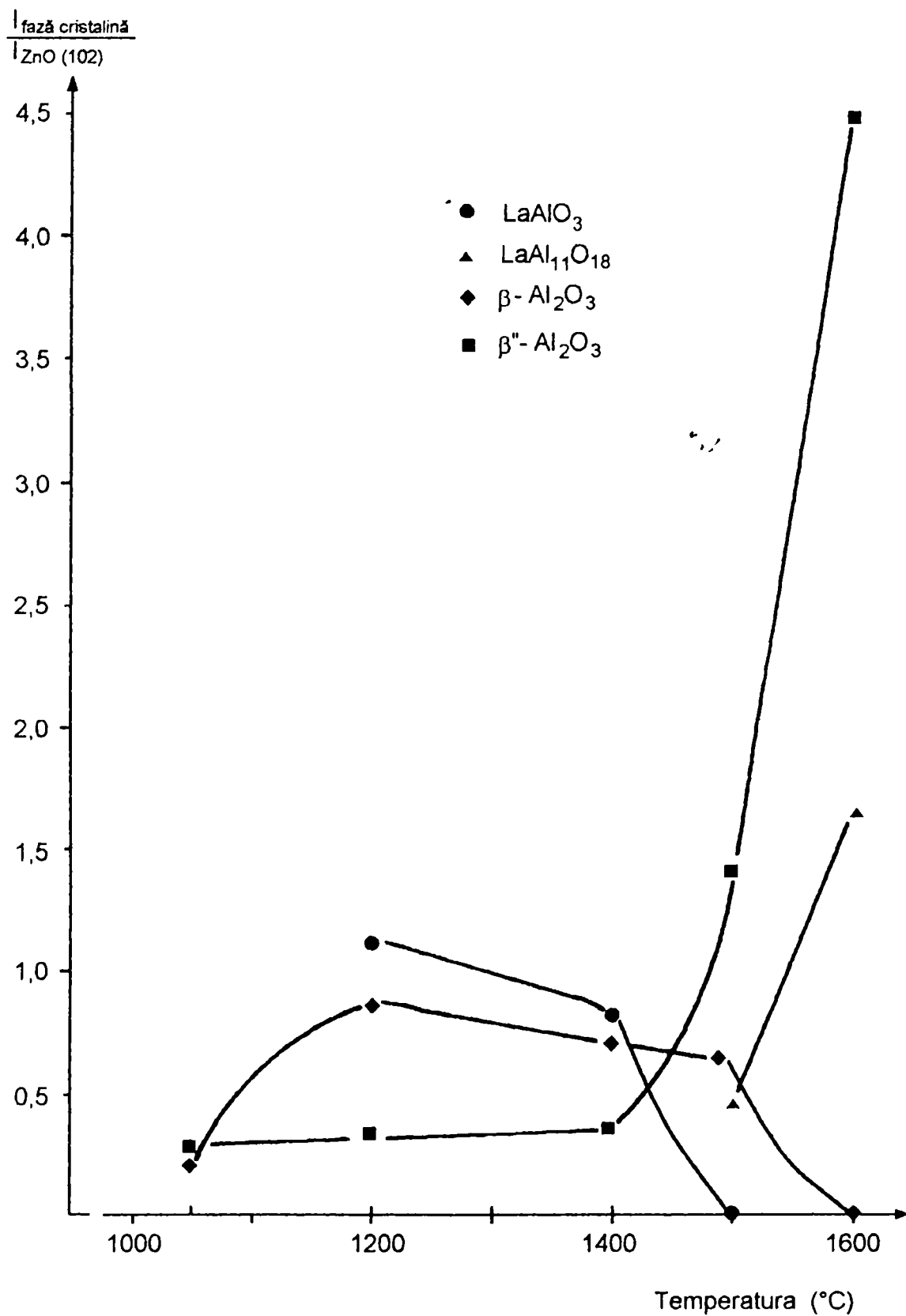


Figura 24. Variația cu temperatura a raportului $I_{\text{fază cristalină}}/I_{\text{ZnO}}$ în masele de $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparate din azotați în sistemul $\text{Na}_2\text{O-La}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$.

$$\frac{I_{\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 + \beta^*\text{-Al}_2\text{O}_3}}{I_{\text{ZnO (102)}}$$

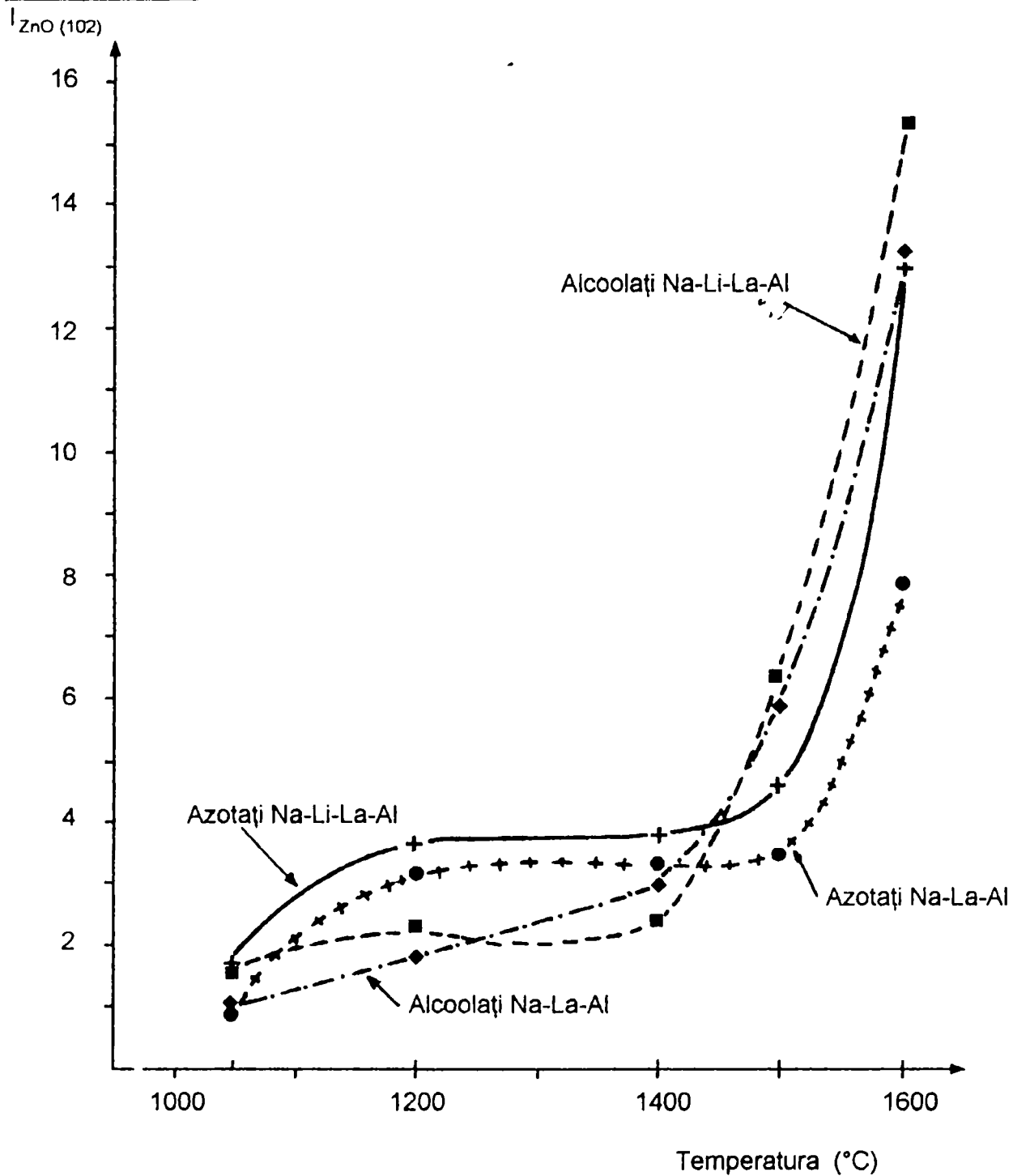


Figura 25. Variația cu temperatura a raportului $I_{\text{fază tip } \beta} / I_{\text{ZnO}}$ în masele de $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ studiate.

Metoda de sinteză are o influență însemnată asupra evoluției compoziției fazale a maselor. Hidroliza alcoolatilor conduce la produși inițiali roentgen necristalini, care la temperaturi

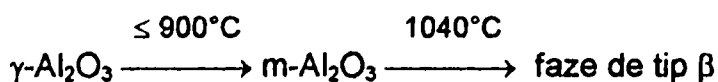
joase sunt probabil criptocristalini. Descompunerea azotaților conduce la produși roentgen necristalini, care devin cristalini la temperaturi mai ridicate decât în primul caz. Acest lucru influențează microstructura produselor sinterizate.

Din examinarea datelor obținute rezultă următoarele:

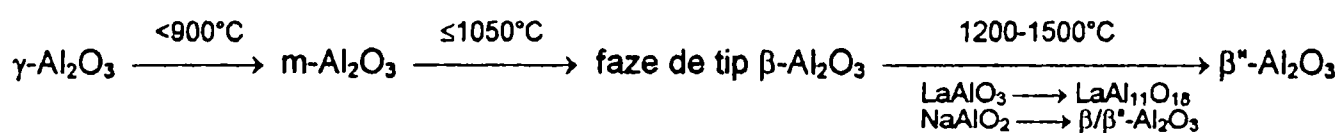
- scăderea cantității de LaAlO_3 la creșterea temperaturii peste 1400°C , până la dispariție, este datorată formării $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ (β -alumină de lantan). Acest fenomen are loc concomitent cu creșterea bruscă a cantității de faze de tip $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Din datele de difracție de raze X rezultă o orientare preferențială a $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ pe planele (001) ale $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Acest fenomen poate fi explicat prin sincristalizarea $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ și a $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, ceea ce confirmă una din presupunerile inițiale. Se mai observă că fenomenul este accelerat de descompunerea în același interval de temperatură a NaAlO_2 , când se pune în libertate Na_2O în stare activă într-o carcasă aluminică labilizată [27].

- formarea fazei $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ este foarte rapidă datorită omogenității și reactivității mari a pulberilor folosite. Temperatura minimă de apariție a acestei faze în cazul metodelor chimice este 1500°C . Aceeași limită inferioară a fost observată și de Godina [157], care a sintetizat $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$, în sistemul binar $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, lucrând prin metode chimice. Este de menționat faptul că atunci când se pomește de la oxizi puri, reacția este deosebit de lentă [158,159], astfel că și prin metoda clasică apar aceleași faze cristaline la aproximativ aceleași temperaturi, dar după un tratament termic mai îndelungat (1600°C timp de 1-30 de zile, în cazul în care se lucrează prin metoda ceramică clasică pomindu-se de la oxizi puri) [159].

- mecanismul apariției fazelor cristaline în masele stabilizate cu Li este următoarea:



- schema de formare a fazelor cristaline în masele stabilizate cu La și (La+Li) este următoarea:



- după un timp de reacție relativ scurt, masele studiate au compoziția de echilibru la temperatura respectivă. Efectul este mai pronunțat la masele preparate din alcoolaji stabilizate cu La, în care fazele cristaline apar mai rapid la temperaturi mai scăzute decât în cazul maselor preparate din azotați.

- prezența Li^+ conduce la creșterea temperaturii de formare a fazelor cristaline, ceea ce este un efect nedorit.

- în toate cazurile rezultă $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$, fază donită din punct de vedere al proprietăților.

Aceasta este faza predominantă la 1600°C în toate masele, cu excepția uneia singure (cea preparată prin codescompunerea azotaților în sistemul Na₂O-La₂O₃-Li₂O-Al₂O₃).

Din datele expuse mai rezultă și următoarele concluzii referitoare la obținerea corpurilor ceramice pe baza pulberilor obținute prin metodele chimice menționate:

- acțiunea La în amestec cu Li nu este sinergetică.

- obținerea pulberii de β-alumină trebuie să se facă la temperatura minimă de formare a fazei β-Al₂O₃, adică 1050°C. Rezultă un material cu o structură cu numeroase defecte, ușor fluorescent în lumină ultravioletă, în care difuzia în fază solidă este mult facilitată, ceea ce înseamnă că aptitudinea de sinterizare este sporită.

- sinterizarea pulberii de β-alumină trebuie efectuată la circa 1600°C, temperatura la care proporția de β'-Al₂O₃ crește foarte mult.

4.3.2 Obținerea membranelor din La-β-Al₂O₃.

Intr-o etapă următoare, pentru obținerea unor membrane plane și tubulare din β-Al₂O₃ stabilizată cu La³⁺, s-a procedat conform concluziilor expuse mai sus.

Obținerea unor materiale ceramice dense cu porozitate minimă este influențată de caracteristicile structurale și texturale ale pulberii precursorare. Pulberile inițiale trebuie să prezinte o structură cristalină cu defecte, ceea ce le conferă o aptitudine de sinterizare bună. Prezența unor rețele cristaline bine formate sporește energia de activare a proceselor de difuzie, ceea ce conduce la o densificare mai mică [153]. Pe de altă parte, dacă gradul de cristalizare este scăzut, la densificare au loc o serie de procese care înrăutățesc proprietățile mecanice ale materialului ceramic.

Pentru realizarea corpurilor ceramice dintre pulberile studiate (prezentate în capitolul 4.3.1.) s-au selectat cele prezentate în tabelul 13 [141, 160].

Tabelul 13. Proprietățile structurale și texturale ale pulberilor de β-alumină tratate termic.

Proba	Temperatura de tratament termic (°C)	Suprafața specifică (m ² /g)	Volumul de pori (cm ³ /g)	Raport $\frac{\beta'-Al_2O_3}{\beta-Al_2O_3}$	Dimensiunea medie de cristalite (Å)
Clasic (La)	1250	1,95	0,17	2	445
Clasic (Li)	1250	2,30	0,04	1	365
Chimic (La)	1050	53,40	0,41	2,6	105
Chimic (Li)	1050	39,50	0,21	2,4	130
Chimic (La)	1250	17,80	-	0,95	110

După cum reiese din din tabelul 13, pulberile preparate chimic (ruta alcoolăți) au o suprafață specifică și un volum de pori mai mari decât mostrele preparate clasic.

Formele și dimensiunea particulelor s-au urmărit prin microscopie electronică de transmisie. Din figurile 26-28, în concordanță cu datele din tabelul 13, se constată că pulberile preparate chimic (arse al 1050°C) sunt formate, în majoritate, din agregate de granule cu dimensiuni mici, greu dispersabile. In aceleași probé, arse la 1250°C, se formează cristale de mici dimensiuni cu tendință mai redusă de aglomerare. Pulberile preparate clasic sunt formate în majoritate din cristale tabulare, hexagonale, bine formate, cu tendință redusă de aglomerare.

Din aceste pulberi s-au fasonat membrane plane și tubulare din β -alumină, la două presiuni de compactare (1500 și 2000 kgf/cm²), care au fost sinterizate în cuptor cu gaz, în cadrul unui ciclu de sinterizare de 25 de ore, cu un palier de o oră la 1600°C.

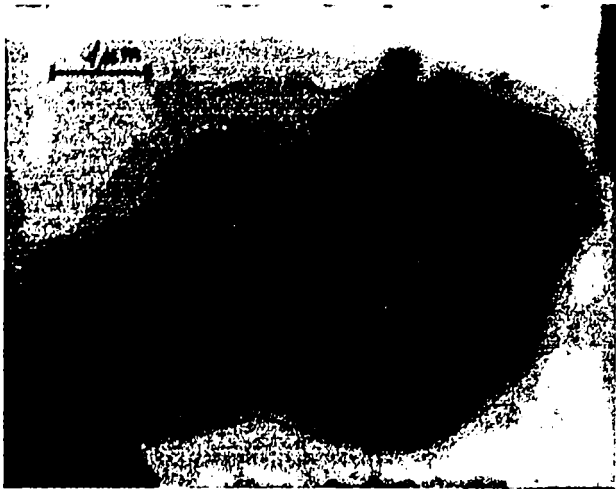


Figura 26. Micrografia electronică a pulberii de β -alumină preparată clasic, stabilizată cu La.

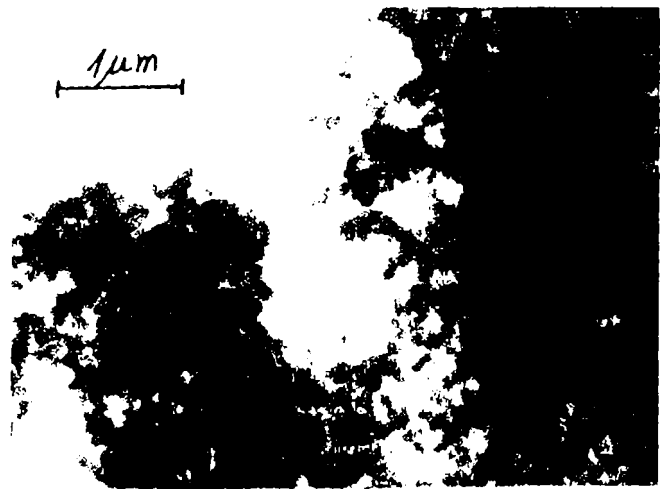


Figura 27. Micrografia electronică a pulberii de β -alumină preparată chimic (ruta alcoolăți), stabilizată cu La, arsă la 1050°C.



a



b

Figura 28. Micrografiile electronice ale pulberii de β -alumină stabilizată cu La, preparată chimic (ruta alcoolăți), calcinată la 1250°C: a - imagine de ansamblu, b - detaliu..

Textura a fost studiată prin microscopie optică de reflexie în lumină polarizată și microscopie electronică de transmisie, lucrându-se pe probe atacate timp de 30 secunde cu H_3PO_4 la fierbere, de pe care s-au prelevat replici duble.

Datele de microscopie optică sunt reprezentate în figura 29.

După cum era de așteptat, La^{3+} ameliorează densificarea și omogenitatea mărimii granulelor, inhibând o creștere exagerată a acestora în raport cu masele în care s-a introdus Li^+ .



Figura 29. Micrografie optică a unei mase preparate din alcoolați în sistemul $Na_2O-La_2O_3-Al_2O_3$.

Datele de microscopie electronică ale aceleași probe sunt reprezentate în figura 30.

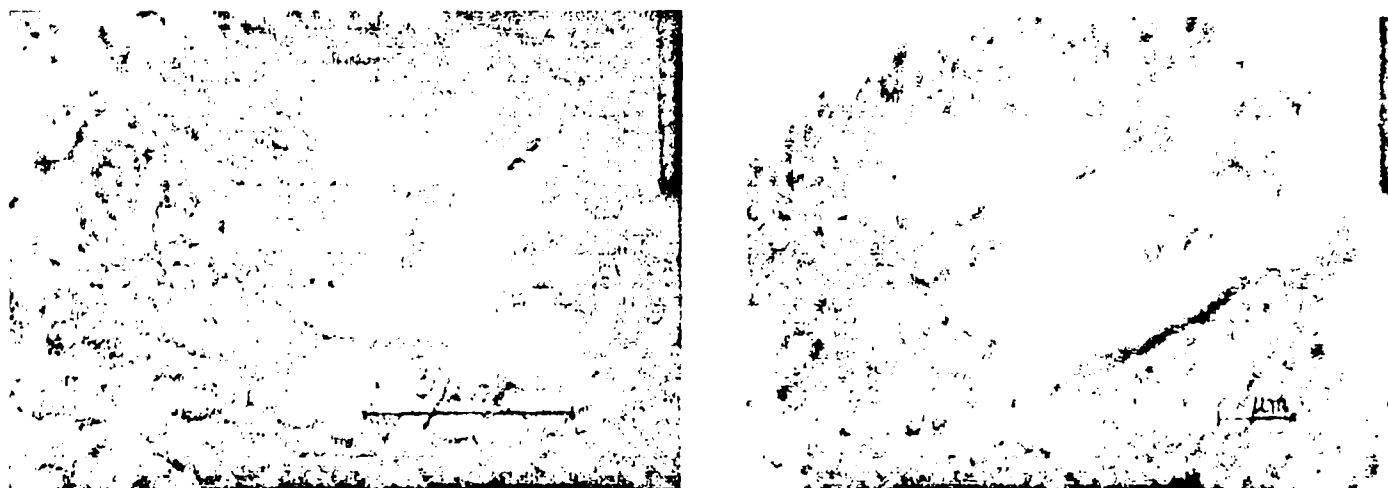


Figura 30. Micrografii electronice ale unei mase preparate din alcoolați în sistemul $Na_2O-La_2O_3-Al_2O_3$.

Aceste date oferă numeroase detalii asupra procesului de cristalizare în masele studiate. În masele preparate din alcoolați $Na_2O/La_2O_3/Al_2O_3$ se observă o microstructură formată din granule omogene de circa $5 \mu m$.

Pe baza datelor expuse în acest capitol se poate afirma că prin metoda descompunerii alcoolatilor se pot obține pulberi de β -alumină cu aptitudine de sinterizare sporită în comparație cu pulberile obținute prin alte metode.

Folosirea La^{3+} ca stabilizator reprezintă o metodă originală de ameliorare a texturii maselor ceramice de $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

În continuare au fost efectuate încercări de obținere a unor membrane ceramice tubulare din β -alumină, folosindu-se pulberi preparate prin această metodă chimică, având drept termen de comparație o β -alumină obținută pe cale clasică, din alumină Oradea Ao (de tip Alcoa A 10), care conform celor stabilite anterior [80] posedă o activitate relativ ridicată în reacția de formare a β -aluminei, precum și ulterior în procesul de sinterizare a acesteia.

Corpurile sinterizate (fasonate la 2000 daN/cm^2) au fost caracterizate din punct de vedere al contracției la ardere, al porozității și al densității. Valorile sunt redată în tabelul 14.

Tabelul 14. Proprietățile texturale ale corpurilor crude și sinterizate de β -alumină.

Proba	Densitatea corpului crud (g/cm^3)	Contractia la ardere pe diametru (%)	Porozitatea corpului sinterizat (%)	Densitatea corpului sinterizat (g/cm^3)
Ceramic (La)	2,32	16	0,02	3,17
Ceramic (Li)	1,95	3	40,62	2,14
Chimic (La)	1,43	16	13,46	2,97
Chimic (Li)	1,46	17	22,57	2,11

Utilizarea La^{3+} conduce la o densificare apreciabil mai mare decât Li^+ , indiferent de tipul de sinteză.

Pulberile preparate chimic și tratate termic la 1050°C posedă o porozitate internă mare care, împreună cu dimensiunile mari ale granulelor primare și cu proprietățile superficiale diferite ale acestora, conduc la o comportare reologică deosebită de cea a pulberilor preparate ceramic. Comportarea la compactare a pulberilor preparate chimic este mediocră, astfel încât avantajul reactivității superioare al omogenității ridicate este într-o anumită măsură contracompensat. Acest lucru se manifestă în densitățile mici ale corpului crud și în porozitatea mai mare a corpului sinterizat. Prin ridicarea temperaturii de tratament termic la 1250°C , suprafața specifică scade de circa 3 ori, ceea ce aduce o ameliorare a comportării reologice a pulberii astfel tratate.

Pentru o caracterizare texturală mai completă s-a efectuat și examinarea cu ajutorul microscopului electronic a suprafețelor decapate prin atac cu H_3PO_4 (85 %) la fierbere timp de 30 de secunde (figurile 31, 32).

Determinările de difracție au arătat în ambele cazuri ca fază majoritară β'' - Al_2O_3 , coexistând cu β - Al_2O_3 și $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$.

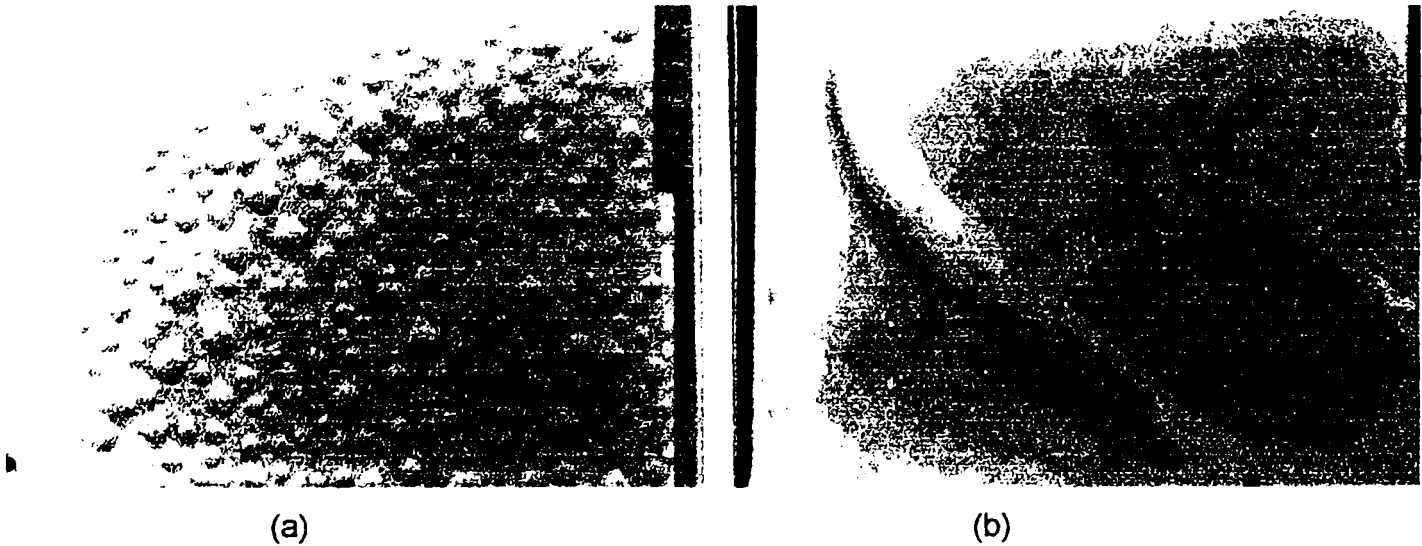


Figura 31. Micrografii electronice ale maselor de β -alumină preparate clasic decapate cu H_3PO_4 .

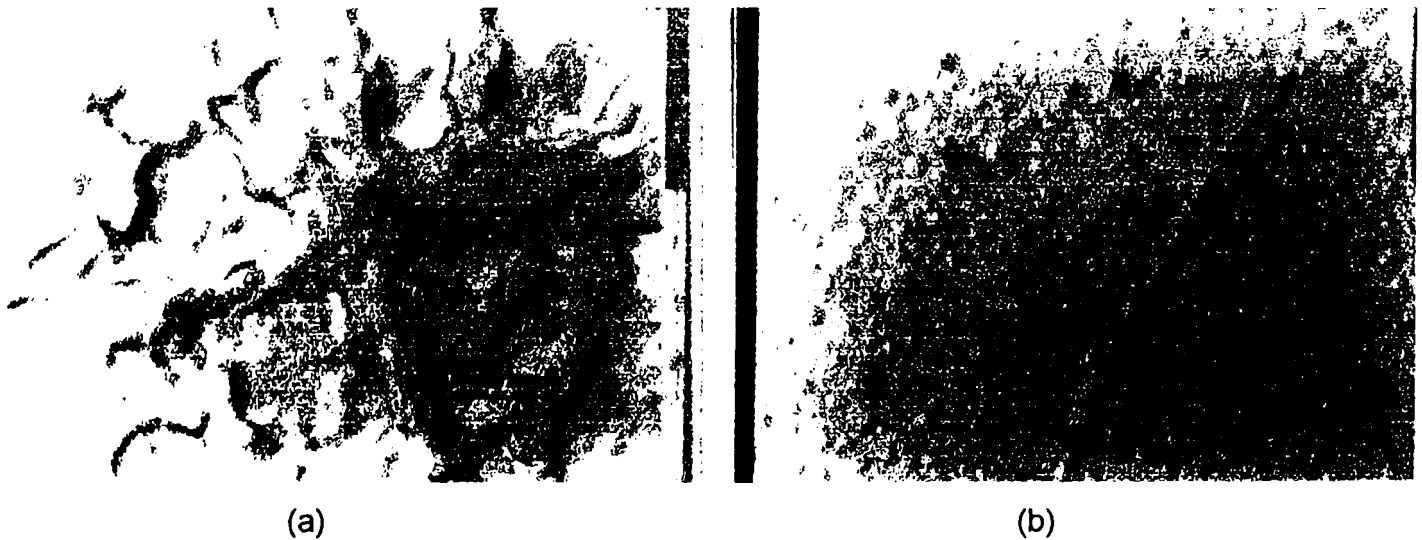


Figura 32. Micrografii electronice ale maselor de β -alumină preparate din alcoolaji decapate cu H_3PO_4 .

Din analiza datelor expuse mai sus privind corpurile ceramice tubulare din β -alumină rezultă următoarele:

- trebuie luate măsuri tehnologice pentru reducerea contracției la sinterizare, care poate conduce la anumite deformări. Porozitatea corpurilor obținute este încă ridicată, dar ținând seama de compresibilitatea lor mult mai mare și de faptul că metoda de fasonare nu a atins în cazul lor limita de compactare, se poate aprecia că, din acest punct de vedere, rezultatele obținute sunt pozitive.

- morfologia granulelor maselor preparate clasic este următoarea: zone cu granule fine, relativ omogene dimensional, (fig.31a) coexistă cu zone cu granule aciculare (fig.31b), ceea ce arată că gradul insuficient de omogenizare realizabil pe această cale nu permite La^{3+} să-și exercite în toată masa acțiunea de inhibitor al creșterii granulelor. În masele preparate din alcoolăți se observă de regulă o microstructură omogenă (fig.32a). Într-o singură zonă dintre cele examinate a fost observată o structură duplex (fig.32b).

În concluzie:

- s-au studiat comparativ pulberi de β -alumină preparate prin două metode chimice de sinteză selecționate dintre metodele elaborate anterior [83, 140, 143].

- s-a cercetat influența unui dopant nestudiat până în prezent, cu efect stabilizator și de ameliorare a texturii, și anume La^{3+} . Efectele prevăzute teoretic ale introducerii sale au fost confirmate experimental. Deoarece masele în care La^{3+} a fost folosit ca stabilizator prezintă din punct de vedere ceramic proprietăți superioare maselor în care au fost folosiți La^{3+} și Li^+ , s-a ales pentru prepararea pulberilor reactive de β -alumină metoda originală a descompunerii alcoolăților, utilizând drept dopant La^{3+} .

- în vederea obținerii unor membrane plane și tubulare au fost studiate două metode de fasonare: metoda presării axiale uni- și bidirecționale, prin care au fost obținute membrane cu proprietăți ceramice satisfăcătoare.

4.4. Materiale ceramice în sistemele $\text{Ta}-\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ și $(\text{La}/\text{Ta})-\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

4.4.1. Obținerea pulberii de β -alumină stabilizată cu Ta și La+Ta.

În cadrul cercetărilor, pentru stabilizarea modifației β'' -alumină s-a urmărit acțiunea a doi ioni stabilizatori: La^{3+} și Ta^{3+} .

În lucrări anterioare (cap. 4.3.) s-au explicat motivele introducerii La^{3+} ca stabilizator în locul Li^+ [140, 142, 143].

Introducerea ca dopant al ionului Ta^{3+} s-a realizat în scopul micșorării temperaturii de formare a fazelor β'' -alumină.

S-a studiat, de asemenea, un amestec de stabilizatori $\text{La}^{3+} + \text{Ta}^{3+}$ pentru a verifica efectul sinergetic al acestora asupra structurii, texturii și aptitudinii de sinterizare a materialului rezultat. Se știe că amestecul La_2O_3 și Ta_2O_3 prezintă o tendință accentuată de a coborî temperatura de sinterizare.

Practic pentru pulberea de β -alumină preparată prin metoda clasică, s-au sintetizat compozițiile nr.5, 11 și 12 din tabelul 6, pag.39 .

Reacția de formare a β -aluminei s-a realizat în cuptor cu bare de silită la 1300°C, timp de 2 ore. Prin difracția de raze X s-a stabilit că produsul de reacție este format din β , β' -alumină. Finețea de măcinare pulberii uscate, exprimată în procente rest pe sită este prezentată în tabelul 15.

Tabelul 15. Limitele de variație ale distribuțiilor granulometrice a pulberilor de β -alumină obținute prin metoda clasică, (arse la 1300°C - 2h).

Dimensiunea ochilui sitei (μm)	Rest pe sită (% pulbere β -alumină)
>63	5
32-63	79-83
20-32	7-11
<20	1-2

Înainte de fasonare, pulberea a fost calcinată la 1000°C, timp de o oră, în scopul deshidratării și s-a verificat curba granulometrică după măcinarea uscată, care a fost identică cu cea dinaintea calcinării.

De asemenea, s-au preparat și investigat pulberi precursori de β -alumină preparate prin metode chimice, și s-au făcut încercări de îmbunătățire a proprietăților structurale și texturale a maselor ceramice obținute din aceste pulberi.

În tabelul 16 sunt prezentate materiile prime folosite în metodele chimice de obținere a pulberilor de β -alumină stabilizate cu La, Ta și La+Ta.

S-a preparat o serie de trei pulberi (compozițiile nr 21, 23 și 24 din tabelul 6, pag.39) pornind de la alcoolați de aluminiu și de sodiu în alcool izopropilic - Tabelul 16 [161]. Ionii stabilizatori au fost introduși sub formă de azotat de lantan sau oxid de tantal înaintea sau în timpul procesului de hidroliză a alcoolaților. Hidroliza s-a realizat prin adăugarea cantității de apă necesară la soluția inițială, iar peptizarea a fost asigurată de cantități mici de HNO_3 . Amestecul a fost agitat la temperatura de 80°C timp de o oră, evaporat la sec pe baie de nisip, apoi uscat la 105°C.

Pentru comparație s-au sintetizat pulberi de β -alumină, clasic și chimic (compozițiile nr.4 și 20 din tabelul 6, pag.39), stabilizată cu Li, care a fost introdus ca Li_2CO_3 .

Pulberea a fost calcinată la 1300°C timp de 2 ore, distribuția granulometrică a pulberii după calcinare a fost cea prezentată în tabelul 17.

Pulberile de $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparate pe cale chimică au fost analizate prin analiză termică diferențială în vederea stabilirii comportării la temperatură ridicată. Pentru toate probele se constată existența pe curba ATD a unor efecte endoterme de deshidratare la temperaturi cuprinse între 160 și 285°C, urmate de efecte de combustie a părții organice. Atât efectele endoterme cât și cele exoterme sunt însoțite de pierderile corespunzătoare în greutate.

În cazul probelor ce au drept precursori s- și t-butilatul de aluminiu, până la 1050°C, pe curba ATD nu apar efecte exoterme de cristalizare.

În cazul probelor ce au drept precursor izopropilatul de Al, pe curba ATD se observă efecte exoterme de cristalizare la temperaturi peste 1000°C, atât la probele stabilizate cu La cât și la probele stabilizate cu La+Ta.

Tabelul 16. Materile prime pentru sinteza chimică a pulberilor de β -alumină.

Proba	Sursa de Al_2O_3	Sursa de Na_2O	Sursa de ion stabilizator.
SB-La	$\text{Al}(\text{s-OC}_4\text{H}_9)_3$	$\text{Na}_2\text{OC}_2\text{O}_5$	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
SB-La+Ta			$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Ta}_2\text{O}_3$
SB-Ta			Ta_2O_3
TB-La	$\text{Al}(\text{t-OC}_4\text{H}_9)_3$	$\text{Na}_2\text{OC}_2\text{O}_5$	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
TB-La+Ta			$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Ta}_2\text{O}_3$
TB-Ta			Ta_2O_3
IP-La	$\text{Al}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_3$	$\text{Na}_2\text{OC}_2\text{O}_5$	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
IP-La+Ta			$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Ta}_2\text{O}_3$
IP-Ta			Ta_2O_3

Tabelul 17. Limitele de variație ale distribuțiilor granulometrice a pulberilor de β -alumină obținute prin metoda chimică, stabilizator Li (arse la 1300°C - 2h).

Dimensiunea ochilui sitei (μm)	Rest pe sită (% pulbere β -alumină)
>63	20
32-63	35
20-32	30
<20	15

Rezultatele analizei prin difracție de raze X și a proprietăților texturale ale pulberilor de β -alumină, sintetizate sunt prezentate în tabelul 18 [161].

Din examinarea rezultatelor obținute rezultă că din punct de vedere al structurii toate pulberile preparate pe cale chimică, după calcinare 2 ore la 1300°C, sunt bine cristalizate, fiind constituite numai din faze β și β'' .

Tabelul 18. Rezultatele determinărilor experimentale pe pulberile de β -alumină.

Proba	$f(\beta'')$	Suprafața specifică (m ² /g)	Dimensiuni de particule (μ m)
IP-Li	2,4	13,15	
Clasic-Li	1,0	1,0	
IB-La	0,78	11,03	0,2
TB-La	1,28	10,69	0,15-0,5
SB-La	1,82	-	0,3-0,6
Clasic-La	1,15	1,0	-
IP-Ta	0,56	12,97	0,15-0,3
TB-Ta	0,37	12,17	0,1-0,3
SB-Ta	0,70	-	0,1-0,4
Clasic-Ta	1,66	1,0	-
IP-La+Ta	0,81	8,26	aglomerate
TB-La+Ta	1,06	-	aglomerate
SB-La+Ta	0,68	-	0,2-0,5
Clasic-La+Ta	2,06	1,0	0,1-0,6

Pulberile obținute pe cale ceramică sunt, de asemenea, bine cristalizate, fiind constituite dintr-un amestec de faze β - și β'' - Al₂O₃. Datorită reactivității mai scăzute a amestecului de reacție, în acest caz, se mai înregistrează și cantități mici de α -Al₂O₃.

Folosirea La³⁺ ca stabilizator favorizează formarea fazei β'' -Al₂O₃, indiferent de materia primă utilizată.

Raportul maxim în favoarea fazei β'' se obține în cazul pulberii preparate din s-butilat de aluminiu.

Tantalul favorizează în măsură mai mică decât La formarea fazei β ". Amestecul de La și Ta prezintă însă un efect sinergetic, care se manifestă cel mai evident în cazul pulberilor preparate în mod clasic.

Diferențele între caracteristicile pulberilor sintetizate, puse în evidență prin metodele de investigație utilizate, este de presupus că vor influența proprietățile corpului ceramic preparat din aceste pulberi.

4.4.2. Obținerea corpurilor ceramice în sistemele Ta- β -Al₂O₃ și (La/Ta)- β -Al₂O₃.

Pulberile obținute în modul descris anterior, au fost presate uniaxial la 2000 daN/cm² sub formă de discuri, cu diametrul de 11 mm și înălțimea de 2-3 mm.

În scopul obținerii unei densități cât mai mari (mai apropiată de cea teoretică), probele au fost presate într-o matriță metalică, fără liant.

În timpul presării comportamentul pulberilor a fost diferit, diferență apărută ca o consecință a modului de presare. Pulberile chimice au aderat la pereții matriței în timpul presării, și operația de presare a fost îngreunată, necesitând curățarea matriței după fiecare disc obținut. Discurile obținute au prezentat o rezistență mecanică bună. Pulberile clasice după presare nu au rezistență mecanică suficientă și deci necesită liant.

În concluzie, probele preparate din pulberi chimice nu necesită pentru presare un liant, pe când cele clasice necesită liant.

Discurile obținute au fost sinterizate în cuptor electric. Probele au fost menținute la temperatura de sinterizare de 1500°C timp de o oră și la 1600°C timp de 15 minute, după aceea s-au răcit odată cu cuptorul.

După sinterizare:

- nu au fisurat;
- probele preparate prin metode chimice au contracție la ardere mai mare decât cele clasice.

Caracteristicile structurale și texturale ale materialelor ceramice studiate sunt prezentate în tabelul 19 [161].

Din compararea valorilor porozității determinate, care este cuprinsă în domeniul 10-20% rezultă că stabilizarea cu La, indiferent de ruta de preparare, conduce la o densificare a probelor.

Tabelul 19. Caracteristicile structurale și texturale ale corpurilor ceramice de β -alumină

Proba	f(β'')			Porozitate (%)	
	Pulbere	Corp ceramic		1500°C	1600°C
		1500°C-1h	1600°C-15'	1h	15
IP-Li	2,4		-		22,57
Clasic-Li	1,0				40,62
IP-La	0,78	0,23	0,50	14,69	1,51
TB-La	1,28	0,93	0,766	12,63	2,09
SB-La	1,82	0,91	0,756	18,10	0,90
Clasic-La	1,15	-	2,319	17,10	-
IP-Ta	0,56	0,41	0,547	20,56	1,4
TB-Ta	0,37	0,29	0,398	19,71	2,09
SB-Ta	0,70	0,56	-	20,93	1,87
Clasic-Ta	1,66	0,31	-	14,69	3,31
IP-La+Ta	0,81	0,30	0,70	16,10	0,76
TB-La+Ta	1,06	-	0,656	3,74	3,74
SB-La+Ta	0,68	0,47	0,65	0,54	0,54
Clasic-La+Ta	2,06	0,28	1,604	16,91	0,30

Prezența Ta, ca stabilizator conduce la probe ceramice cu porozitate mai ridicată decât cele care conțin La, în timp ce stabilizarea mixtă prezintă un efect pozitiv asupra densificării.

În ceea ce privește structura corpurilor ceramice obținute se constată că aceasta este formată dintr-un amestec de faze β și β'' . Comparând f(β'') la 1300°C (pulberi) cu cel de la 1500°C (membrane ceramice) se constată că în ultimul caz acesta se micșorează. Acest fapt se explică prin stabilitatea mai redusă a fazei β'' față de β la temperaturi ridicate. În consecință, pentru obținerea unei texturi și structuri adecvate se recomandă tratamente termice la temperaturi ridicate cu paliere scurte.

În concluzie, sinterizarea trebuie făcută la temperaturi mai mari de 1500°C, în apropierea temperaturii de 1600°C, și dacă presarea se face la presiuni mai mari (peste 1200 daN/cm²) este posibil să se obțină corpuri de β -alumină cu densități apropiate de cea teoretică.

4.5. Materiale ceramice în sistemul $H_3O^+ - \beta - Al_2O_3$.

4.5.1. Considerații generale privind obținerea $H_3O^+ - \beta - Al_2O_3$.

Materialele ceramice pe bază de β -alumină de hidroniu fac parte, de asemenea, din clasa conductorilor superionici, ca și materialele pe bază de β -alumină de sodiu, din care provin. Conducția β -aluminelor de hidroniu este protonică, fapt care recomandă aceste materiale ca electrolit solid pentru pile de combustie, electroliza apei în stare de vapori, etc.

Datele din tabelul 20 arată însă că schimbul ionic între Na^+ și H_3O^+ este nefavorabil din cauza diferențelor foarte mari între razele ionice; apar tensiuni interne în material care în timpul schimbului ionic conduc la fisuri. Totuși existența ionilor de Na^+ în ceramica de acest tip este neapărat necesară, deoarece existența fazei de tip β'' cu capacitate de sinterizare ridicată conduce la proprietăți electrice foarte bune.

Tabelul 20. Constantele de rețea ale unor alumine izomorfe.

Faza	Raza ionică (Å)	Parametrii de rețea		
		a_0 (Å)	c_0 (Å)	Δc
Na- β - Al_2O_3	0,95	5,594	22,530	0
Na- β'' - Al_2O_3	0,95	5,59	33,85	
K- β - Al_2O_3	1,33	5,596	22,729	+0,199
K- β'' - Al_2O_3	1,33	5,596	34,23	
$Na_{0,5}K_{0,5}$ - β - Al_2O_3		5,595	22,606	+0,076
Li- β - Al_2O_3	0,60	5,596	22,570	+0,040
Ag- β - Al_2O_3	1,26	5,594	22,498	-0,032
H_3O^+ - β - Al_2O_3	1,4	5,597	22,655	+0,125

Înlocuirea ionilor de K^+ cu H_3O^+ se realizează cu ușurință (raze ionice foarte apropiate), însă existența numai a ionilor de K^+ în β -alumina standard are drept consecință apariția fazelor de tip β , care nu sunt faze înalt conductive.

Respectarea unui raport strict între cei doi ioni Na/K, conduce la realizarea materialului ceramic cu proprietăți de utilizare impuse. Pe baza cercetărilor efectuate, compoziția optimă

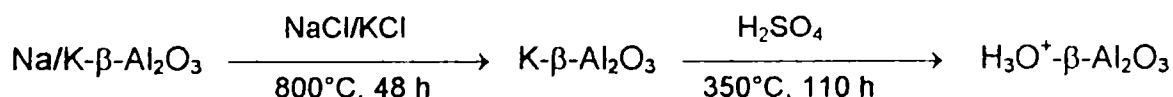
stabilită din punct de vedere al densităților probelor și al factorului $f(\beta)$ este de 60% grav. Na_2O și 40% grav. K_2O din conținutul total de alcalii.

Nicholson [162] pentru a explica fenomenele care au loc în procesul de schimb ionic a studiat factorii care influențează acest proces și anume: stabilirea raportului dintre cele două alcalii, cantitatea de stabilizator necesară (MgO), precum și timpul și temperatura de sinterizare.

Mărimea care explică comportarea mecanică și conductivitatea maselor ceramice de acest tip este $f(\beta, \beta'')$. Frația de volum $f(\beta'')$ este dată de concentrația ionilor de Na^+ , în timp ce $f(\beta)$ este determinată de concentrația ionilor de K^+ .

Nicholson a preparat o β -alumină mixtă de Na și K stabilizată cu MgO (3%).

Schimbul ionic se realizează în săruri topite, urmate de un atac chimic în acid sulfuric. Schema generală de obținere a $\text{H}_3\text{O}^+-\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ se poate imagina astfel:



Gradul de conversie a $\text{Na/K-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ în $\text{H}_3\text{O}^+-\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ s-a pus în evidență prin difracție de raze X și prin analiză termică diferențială.

Frația de volum $f(\beta)$ se determină prin compararea intensității liniei de difracție de raze X de la 2,69 Å pentru faza β și de la 2,60 Å pentru faza β'' . Difracția de raze X evidențiază modificarea parametrului c_0 al celulei elementare în procesul de schimb ionic, în timp ce parametrul a_0 rămâne practic neschimbat.

Deshidratarea la temperaturi ridicate a $\text{H}_3\text{O}^+-\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ conduce la modificări structurale care se traduc prin micșorarea parametrului c_0 (de la 22,73 Å până la 22,60 Å). În procesul de deshidratare a $\text{H}_3\text{O}^+-\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ în intervalul 20-600°C parametrul c_0 nu suferă modificări notabile.

După Nicholson [162] dilatarea rețelei la trecerea $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ la $\text{H}_3\text{O}^+-\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, măsurată pe direcția axei c, nu trebuie să depășească cu mult 0,25 Å. Mărimea acestui parametru pentru $\text{H}_3\text{O}^+-\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ parțial deshidratată are o valoare intermediară între valoarea $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ și cea a $\text{H}_3\text{O}^+-\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, după cum se observă din datele prezentate în tabelul 21:

Tabelul 21. Variația parametrului c_0 pentru o serie de β -alumine.

Tipuri de β -alumină	c_0 (Å)
$\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$	33,97
$\text{K-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$	34,29
$\text{H}_3\text{O}^+-\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$	34,51
$\text{H}_3\text{O}^+-\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ parțial deshidratată	34,35

O altă metodă de verificare a H_3O^+ - β - Al_2O_3 este analiza termică diferențială, care determină conținutul de apă al materialului. Metoda este recomandată de Breiter și colab.[163] pentru determinarea conținutului de apă în probele de β -alumină de hidroniu. Probele examinate au fost încălzite în curent de azot cu o viteză de $10^\circ C/min$ până la $1000^\circ C$. Curba tipică pentru o β -alumină de hidroniu schimbată în proporție de 91% este prezentată în figura 33 [163].

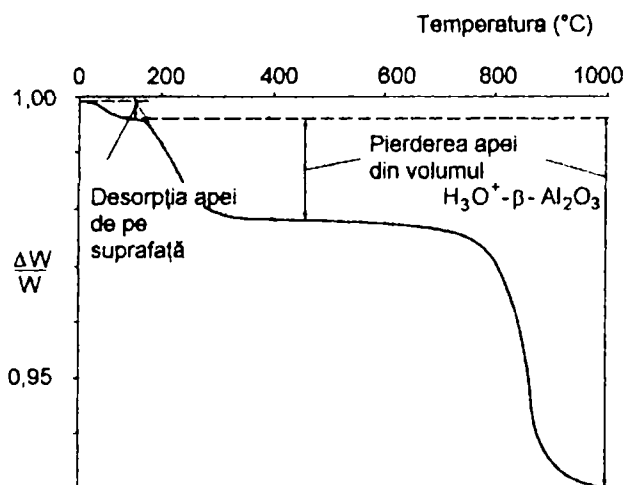
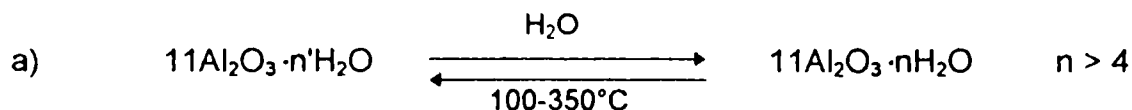


Figura 33. Curba de pierdere în greutate obținută termogravimetric la o viteză de încălzire de $10^\circ C/min$ pentru un material schimbat parțial (91%).

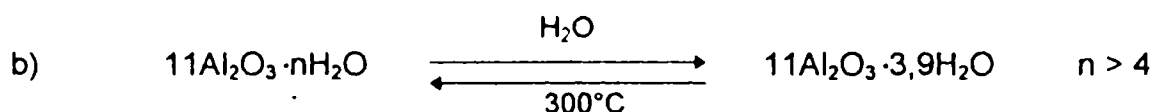
După cum se poate observa, se înregistrează trei regiuni distincte de pierdere în greutate. Cele două regiuni de pierdere în greutate la temperaturi ridicate sunt atribuite eliminării de apă din masa cristalului de H_3O^+ - β -alumină. Prima regiune poate fi atribuită desorbției apei din suprafața mare a pulberii [163].

Colomban și colab. [164] identifică în curba ATD a unei H_3O^+ - β -alumine existența unui efect exoterm la cca $300^\circ C$ care corespunde eliminării moleculelor de apă legate de ionul H_3O^+ , fenomen însoțit de o pierdere în greutate. Intre 600 și $800^\circ C$ se observă la analiza termogravimetrică o pierdere însemnată de masă datorită deshidratării parțiale a grupărilor H_3O^+ . În fine, în jur de $850^\circ C$ curba ATD indică existența unei reacții endoterme care conduce la distrugerea structurii de tip β -alumină.

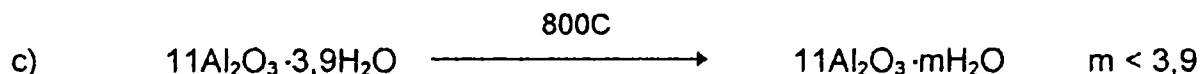
Mecanismul de deshidratare poate fi imaginat conform reacțiilor:



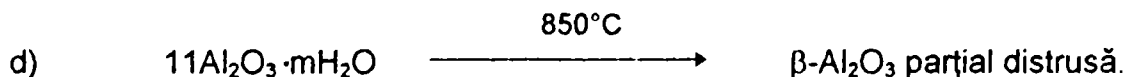
Speciile existente în acest stadiu sunt: H_3O^+ ; $H_5O_2^+$ și $H_7O_3^+$.



Se produce o deshidratare reversibilă, pe curba ATD se înregistrează o pierdere în greutate datorată eliminării moleculelor de apă legate de ionul H_3O^+ . Specia identificată în această fază a deshidratării a fost ionul H_3O^+ .



Se produce o deshidratare parțială a ionului H_3O^+ . In acest moment alături de ionul H_3O^+ sunt prezenți și ioni de H^+ .

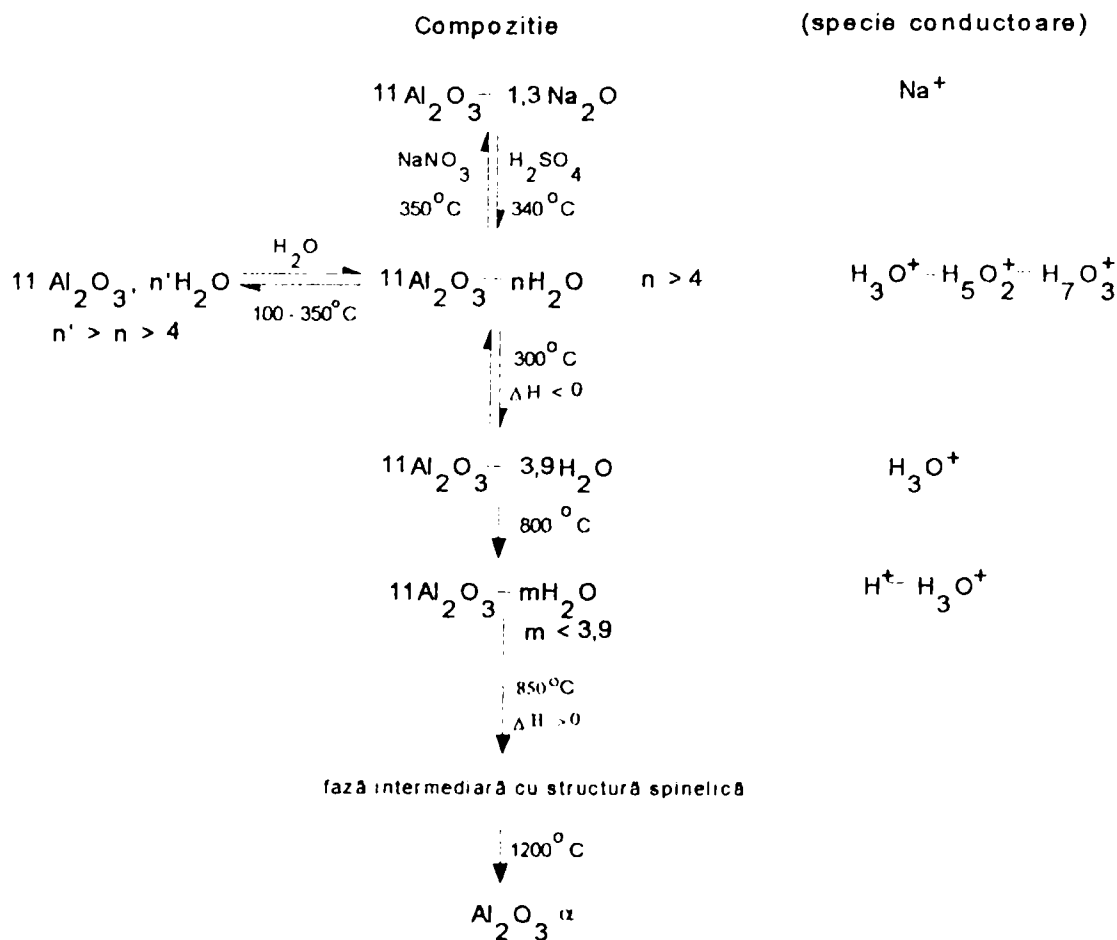


Peste $850^\circ C$ începe distrugerea structurii de tip β -alumină, fiind prezente faze spinelice intermediare.



Singura formă existentă la $1200^\circ C$ este $\alpha-Al_2O_3$.

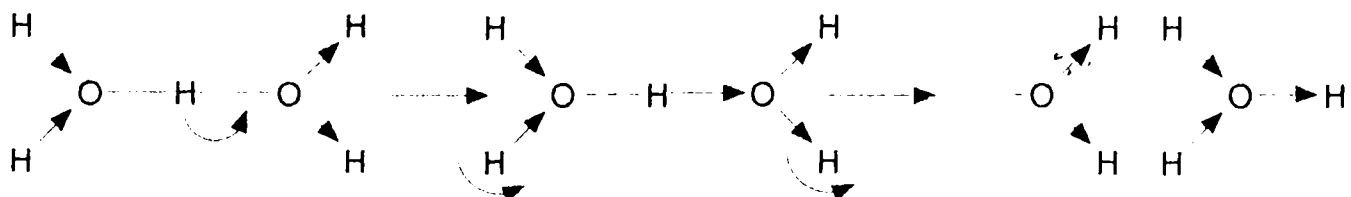
Procesele identificate în cursul tratamentului termic a β -aluminei de hidroniu au fost sistematizate în schema



Mecanismul propus a fost confirmat și din variația energiei de activare în diferite stadii de deshidratare, iar speciile existente au fost identificate prin spectrometrie IR.

Spectrometria IR a determinat natura speciilor și s-au făcut încercări în vederea clarificării structurii speciilor posibile: H_2O , H_3O^+ , $H_3O^+ \cdot H_2O$ din $H_3O^+ \cdot \beta-Al_2O_3$. S-a urmărit stabilirea ocupării de către aceste specii a pozițiilor BR, aBR și MO și precizarea frecvențelor fundamentale a diferiților ioni de oxoniu, în special al ionilor H_3O^+ neimplicați în legături de hidrogen. Nu s-a putut face o distincție între ionul H_3O^+ în cazul structurii β și β'' , deoarece moleculele de apă sunt legate asimetric de ionul H_3O^+ și tăria legăturilor de hidrogen este practic identică, independent de modul de aranjare a moleculelor de apă.

$H_3O^+ \cdot \beta-Al_2O_3$ este un bun conductor protonic. Se presupune că mecanismul de conducție în stare de hidratare maximă a $H_3O^+ \cdot \beta-Al_2O_3$ se poate explica pe baza schemei:



Se constată că prin rotația unui proton se refac permanent punțile de hidrogen: legătura de hidrogen dintre un proton din ionul de H_3O^+ și o moleculă de apă vecină se inversează, astfel încât se produce o rotație între molecula de apă și ionul de hidroniu la reformarea legăturii de hidrogen având drept consecință o conducție ionică mărită.

Datele de analiză termică diferențială între 350-450°C au arătat o diminuare a energiei de activare, care se poate explica pe baza mecanismului de mai sus. În stadiul inițial (până la 300°C) valoarea mare a energiei de activare provine din prezența legăturilor de hidrogen destul de puternice între ionul conductor și moleculele de apă prezente. Peste 450°C se produce o deshidratare, absența moleculelor de apă permite o difuzie mai ușoară a ionilor de H_3O^+ și energia de activare scade.

Pe baza rezultatelor obținute prin analiză termogravimetrică a materialului complet schimbat, Breiter [163] propune mecanismul de deshidratare a $H_3O^+ \cdot \beta$ -aluminei din schema prezentată în tabelul 22, comparativ cu cele obținute de Saalfeld și colab[165].

4.5.2. Prepararea pulberilor de Na/K- β -alumină.

Cercetările efectuate în cadrul tezei au avut în vedere atât obținerea $H_3O^+ \cdot \beta-Al_2O_3$ stabilizate cu MgO , dar și înlocuirea acestuia cu La_2O_3 , pentru a determina modul cum influențează acesta din urmă capacitatea de schimb ionic, temperatura de sinterizare, precum și proprietățile ceramice și electrice.

Tabelul 22. Mecanismul deshidratării H_3O^+ - β -aluminei propus de Saalfeld și colab. [165] și Breiter și colab. [163].

	Saalfeld și colab.	Breiter și colab.
Na^+ - β -alumină	$Na_2O \cdot 11Al_2O_3$	$1,3Na_2O \cdot 11Al_2O_3$
H_3O^+ - β -alumină	$3H_2O \cdot 11Al_2O_3$ $\frac{3}{1} = 3$ moli H_2O /mol Na_2O	$3,7H_2O \cdot 11Al_2O_3$ $\frac{3,7}{1,3} = 2,9$ moli H_2O /mol Na_2O
300-700°C	$1,2H_2O \cdot 11Al_2O_3$ $\frac{1,2}{1} = 1,2$ moli H_2O /mol Na_2O	$2,6H_2O \cdot 11Al_2O_3$ $\frac{2,6}{1,3} = 2$ moli H_2O /mol Na_2O
Na^+ - β -alumină	$a = 5,615 \text{ \AA}$	$a = 5,594 \text{ \AA}$
	$c = 22,584 \text{ \AA}$	$c = 22,53 \text{ \AA}$
H_3O^+ - β -alumină	$a = 5,617 \text{ \AA}$	$a = 5,596 \text{ \AA}$
	$c = 22,758 \text{ \AA}$	$c = 22,70 \text{ \AA}$

S-a ales o rețetă de bază o compoziție de β -alumină mixtă de Na și K stabilizată cu MgO sau La_2O_3 . Pentru comparație s-au realizat și compoziții de β -alumină de Na stabilizată cu cantități diferite de MgO sau La_2O_3 .

În prima etapă s-au analizat materiile prime atât din punct de vedere al pierderii la calcinare cât și din punct de vedere al purității prin spectroscopie de emisie.

Compozițiile realizate în cadrul cercetărilor sunt prezentate în Tabelul 23.

Tabelul 23. Compozițiile probelor de β -alumină, stabilizate cu MgO și La_2O_3 .

Compoziția	Al_2O_3 (g)	Na_2CO_3 (g)	K_2CO_3 (g)	MgO (g)	La_2O_3 (g)
β - Al_2O_3	100	9,67	8,67	4,79	-
Na/K/Mg	100	9,67	8,67	-	5,20
Na/Mg	100	19,14	-	4,79	-
Na/La	100	19,14	-	-	5,20
Na/La (0,05)	100	19,14	-	-	2,60

S-au preparat probe de β -alumină mixtă de Na și K utilizând drept stabilizator atât MgO, cât și La_2O_3 ; care au fost comparate cu probe de Na- β - Al_2O_3 realizate cu aceiași stabilizatori.

Realizarea probelor cu stabilizatori diferiți (MgO și La_2O_3) sau cu cantități diferite din același stabilizator (La_2O_3) a avut drept scop determinarea modului în care aceștia influențează compoziția fazală a pulberilor precursorare și modificările pe care le produc în structura, textura și proprietățile de transport ale maselor ceramice obținute din aceste pulberi.

Procedeul de preparare al pulberilor precursorare precum și metodologia de fasonare și ardere a corpurilor ceramice au fost descrise în detaliu în cap. 4.1.1. și 4.1.2. Pulberile precursorare realizate, conform rețetelor din Tabelul 23, au fost calcinate la 1250°C timp de 2 ore și au fost apoi măcinate la o finețe comparabilă cu cea a aluminei utilizate ca materie primă.

Caracterizarea pulberilor precursorare, realizate conform rețetelor din Tabelul 23, a avut în vedere determinarea compoziției fazale în funcție de tipul și cantitatea de stabilizator utilizat.

Rezultatul determinărilor prin difracție de raze X sunt prezentate în Tabelul 24, în care sunt indicate atât compoziția fazală cât și raportul fazelor de tip β exprimat prin $f(\beta'')$ pentru fiecare pulbere în parte [166].

Tabelul 24. Compoziția fazală și raportul fazelor de tip β - Al_2O_3 în pulberile precursorare sintetizate.

Proba β - Al_2O_3	La AlO_3	α - Al_2O_3	β - Al_2O_3		β'' - Al_2O_3		$f(\beta'')$
	Intensitatea liniei (012) cu $d=3,792 \text{ \AA}$ și $l=80$	Intensitatea liniei (113) cu $d=2,085$ \AA și $l=100$	Intensitatea liniei (025) cu $d=2,136 \text{ \AA}$ și $l=35$		Intensitatea liniei (2.0.10) cu $d=1,976 \text{ \AA}$ și $l=80$		
	(mm)	(mm)	(mm)	(%)	(mm)	(%)	
Na/K/Mg	-	14	26	34,67	112	65,33	1,88
Na/K/La	80	16	35	49,38	82	50,62	1,03
Na/Mg	-	10	19	21,14	162	78,86	3,73
Na/La	91	59	31	39,40	109	60,60	1,54
Na/La (0,05)	54	163	27	40,95	89	59,05	1,44

Se constată că în toate cazurile pulberile precursorare sunt constituite dintr-un amestec de faze de tip beta. Prezența MgO favorizează formarea fazei β'' . Oxidul de lantan în raportul molar 0,05 este insuficient pentru definitivarea reacției de formare a fazelor de tip beta-alumină, identificându-se o cantitate însemnată de α - Al_2O_3 . Toate pulberile stabilizate cu La_2O_3 conțin cantități decelabile de LaAlO_3 .

4.5.3. Corpuri ceramice din materiale tip H_3O^+ - β -alumină.

Corpurile ceramice au avut forme plane, fiind fasonate prin presare uniaxială, dar s-au realizat și probe tubulare prin presare izostatică. Arderea finală s-a realizat la temperatura de 1600°C pentru probele conținând MgO drept stabilizator și la temperaturile de 1600°C și respectiv 1520°C pentru cele stabilizate cu La_2O_3 . Acest lucru s-a considerat necesar având în vedere că pentru realizarea schimbului ionic nu sunt indicate probe cu grad de densificare ridicat.

Caracteristicile structurale și texturale ale maselor ceramice de Na/K/ β - Al_2O_3 , comparativ cu cele ale probelor de Na- β - Al_2O_3 , obținute din pulberile precursoare prezentate în capitolul 4.5.2, sunt prezentate în Tabelul 25 [166, 167]. S-a urmărit atât influența tipului și cantității de oxid stabilizator, cât și a temperaturii de calcinare asupra acestor caracteristici.

Tabelul 25. Caracteristicile structurale și texturale ale corpurilor ceramice de β - Al_2O_3 standard, sintetizate.

Proba	Temperatura de sinterizare	Densitatea	Porozitatea	Compoziția fazală					f(β'')
				LaAlO ₃	β -Al ₂ O ₃		β'' -Al ₂ O ₃		
				Intensitatea liniei (012) d=3,792 Å; I=80	Intensitatea liniei (025) d=2,136 Å; I=35		Intensitatea liniei (2.0.10) d=1,976 Å; I=80		
(°C)	(g/cm ³)	(%)	(mm)	(mm)	(%)	(mm)	(%)		
Na/K/Mg	1600	2,20	31,74	-	35	32,52	166	67,48	2,08
Na/K/La	1520	2,33	9,41	109	109	94,32	15	5,68	0,06
	1600	3,18	1,04	49	66	100	-	-	0,00
Na/Mg	1600	1,91	17,76	-	17	15,19	217	84,81	5,58
Na/La	1520	2,21		98	86	88,72	25	11,28	0,13
	1600	2,02	17,10	65	87	100,0	-	-	0,00
Na/La (0,05)	1520	1,91		30	92	90,53	22	9,47	0,10
	1600	1,97	15,89	33	108	100,0	-	-	0,00

Din datele prezentate în Tabelul 25 rezultă că prezența La_2O_3 ca stabilizator determină coborârea temperaturii de sinterizare și de densificare a probelor. Prezența MgO ca stabilizator favorizează formarea fazei β'' - Al_2O_3 cu proprietăți de conductivitate electrică ridicată. Cantitatea maximă de β'' - Al_2O_3 se obține în probele de Na- β - Al_2O_3 stabilizate cu MgO.

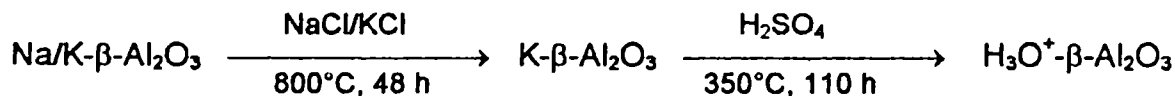
Comparând datele analizei fazale a pulberilor precursoare (Tabelul 24) cu cele obținute pentru corpurile ceramice (Tabelul 25) se constată în ultimul caz dispariția $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ și scăderea cantității de LaAlO_3 , fapt care conduce la concluzia că materialele obținute vor prezenta proprietăți de conducție corespunzătoare.

$\text{H}_3\text{O}^+\text{-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ se obține din $\text{Na}^+\text{-}\beta\text{-alumină}$ prin schimb ionic în săruri topite pentru masele ceramice sau direct prin fierbere în acid sulfuric concentrat în cazul utilizării pulberilor cristaline [33,168].

Schimbul ionic în vederea obținerii $\text{H}_3\text{O}^+\text{-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ are loc de obicei în două etape [162]. În prima fază are loc schimbarea ionilor Na^+ cu K^+ , iar în a doua fază are loc schimbarea ionilor K^+ cu H_3O^+ . Schimbul în două etape este indicat în vederea diminuării tensiunilor care apar în timpul schimbului, datorită diferenței dintre razele ionice ale Na^+ (0,9 Å) și H_3O^+ (1,4 Å).

Schimbul ionilor Na^+ cu K^+ s-a realizat într-un amestec de KCl-NaCl în topitură la 800°C timp de 48 de ore, concentrația molară a K^+ în topitură a fost de 0,64. Schimbul ionilor K^+ cu H_3O^+ s-a efectuat în atac acid realizat prin fierbere în H_2SO_4 concentrat la 300°C , timp de 110 ore. Schimbul ionic s-a verificat, pentru ambele etape, prin difracție de raze X, determinându-se variația parametrului c_0 a fazelor $\beta\text{-}$ și $\beta^*\text{-Al}_2\text{O}_3$ - Tabelul 26. În conformitate cu datele de literatură la schimbarea ionilor Na^+ cu K^+ parametrul c_0 crește sensibil, în timp ce la schimbarea K^+ cu H_3O^+ variația este mult mai puțin evidentă. Acest fapt se explică prin valoarea practic egală a razelor celor doi ioni interesați în schimbul ionic (K^+ - 1,33 Å și H_3O^+ - 1,40 Å). În cazul probei stabilizate cu La_2O_3 valoarea parametrului c_0 indică un schimb incomplet, în timp ce în proba stabilizată cu MgO formarea $\text{H}_3\text{O}^+\text{-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ este practic totală.

Schema generală de obținere a $\text{H}_3\text{O}^+\text{-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ poate fi reprezentată astfel:



În cadrul cercetărilor din cadrul tezei s-au efectuat experimentări de obținere a corpurilor ceramice de $\text{H}_3\text{O}^+\text{-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ prin procedeul indicat mai sus, pomind de la materialele ceramice cu structura de $\text{Na/K-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, ale căror caracteristici ceramice și structurale sunt prezentate în tabelul 26.

Cu excepția probelor de $\text{Na/K-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ stabilizată cu La_2O_3 , sinterizate la 1600°C , cu densificare foarte avansată și care au fisurat în ambele etape ale procesului de schimb ionic, celelalte probe s-au comportat corespunzător atât la tratamentul în săruri topite cât și la tratamentul în H_2SO_4 concentrat; probele nu au prezentat fisuri, exfolieri sau deformări.

Caracteristicile ceramice și structurale ale probelor de $H_3O^+-\beta-Al_2O_3$ obținute sunt prezentate comparativ cu cele ale materialului de plecare și a probelor intermediare, realizate în urma schimbului ionic în săruri topite, în Tabelul 26 [166].

Se constată că în ambele cazuri probele inițiale prezintă o porozitate ridicată, însă în urma reacțiilor care au loc în timpul schimbului ionic, porozitatea probelor se micșorează simțitor, conducând la mase ceramice cu densitate ridicată. În cazul maselor ceramice stabilizate cu La_2O_3 densitatea obținută reprezintă practic densitatea teoretică.

Pentru probele $Na/K-\beta-Al_2O_3$ arse la $1600^\circ C$ după schimbul ionic, densitatea este mai redusă decât în cazul probelor stabilizate cu La_2O_3 deși porozitatea finală este practic zero. Rezultă că în urma schimbului ionic probele se densifică numai la suprafață, rămânând în interior o masă poroasă, nedensificată, care influențează în mod nedorit rezistența mecanică a probelor. Acest inconvenient poate fi remediat utilizând probe mai subțiri sau măbind timpul de contact în faza de atac în H_2SO_4 .

Tabelul 26. Caracteristicile ceramice și structurale ale $H_3O^+-\beta-Al_2O_3$.

Proba $\beta-Al_2O_3$	Densitate (g/cm^3)	Porozitate (%)	Compoziția fazală	Variația parametrului c_0	
				$\beta-Al_2O_3$	$\beta''-Al_2O_3$
Na/K/Mg - inițial, calcinat la $1600^\circ C$	2,22	27,40	$\beta''-Al_2O_3$	-	33,835
- schimbat în NaCl/KCl	2,51	17,2	$\beta''-Al_2O_3$; KCl, NaCl	-	33,950
- schimbat în H_2SO_4 concentrat	2,77	0,01	$\beta''-Al_2O_3$; $KAl(SO_4)_2$; $Al_2(SO_4)_3$	-	34,112
Na/K/La - inițial, calcinat la $1520^\circ C$	2,33	8,9	$\beta-Al_2O_3$; $LaAlO_3$	22,538	-
- schimbat în NaCl/KCl	2,81	1,2	$\beta-Al_2O_3$; $LaAlO_3$; NaCl; KCl	22,644	-
- schimbat în H_2SO_4 concentrat	3,11	0,009	$\beta-Al_2O_3$; $LaAlO_3$; $Al_2(SO_4)_3$	22,645	-

În conformitate cu datele din literatura de specialitate, schimbul ionic al Na^+ cu K^+ este însoțit de o creștere sensibilă a parametrului c_0 al rețelei cristaline (celulei elementare). Schimbarea K^+ cu H_3O^+ este mult mai puțin evidentă prin determinarea acestui parametru,

datorită razelor ionice apropiate ale celor doi ioni (K^+ - 1,33 Å și H_3O^+ - 1,40 Å). Aceste constatări se confirmă și în cazul probelor studiate în cadrul tezei.

Valoarea parametrului c_0 pentru cele două materiale ceramice realizate confirmă rezultatele determinărilor de densitate privind gradul de schimb realizat. Astfel, pentru masele stabilizate cu La_2O_3 valoarea determinată este foarte apropiată de cea teoretică, probă pentru care și densitatea măsurată experimental este practic egală cu valoarea teoretică. Pentru probele stabilizate cu MgO , la care schimbul ionic a fost parțial, valoarea parametrului c_0 prezintă o diferență de 0,43 Å față de valoarea teoretică.

Obținerea $H_3O^+-\beta-Al_2O_3$ a fost confirmată și prin analiza termică diferențială. Pentru exemplificare, în figura 34 [166] se prezintă derivatograma unei porțiuni complet schimbate din proba stabilizată cu MgO . Alura curbei este comparabilă cu cele prezentate în literatura de specialitate - figura 33. Alături de efectul de temperatură joasă, atribuit eliminării apei absorbite superficial, se evidențiază prezența efectelor de temperatură ridicată, atribuit eliminării speciilor hidratate din sistemul $H_3O^+-\beta-Al_2O_3$. La 410°C se elimină moleculele de apă legate de ionul hidroniu, iar la 840°C are loc distrugerea structurii de tip β -alumină.

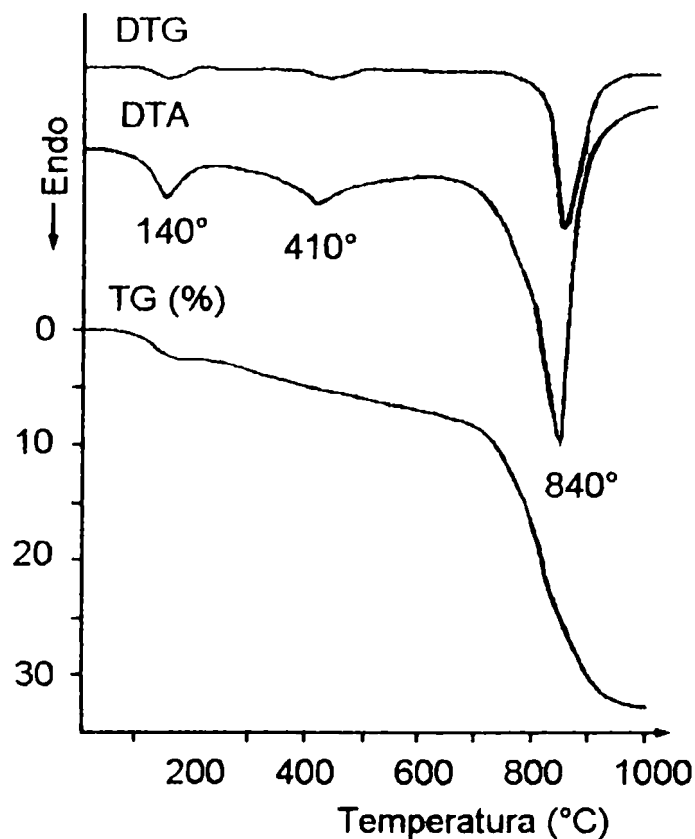


Figura 34. Derivatograma probei de $H_3O^+-\beta$ -alumină stabilizată cu MgO (schimbată în H_2SO_4 - 110 ore).

4.6. Proprietățile de transport ale materialelor cu structură de tip β -alumină.

De asemenea, s-au determinat și proprietățile de transport ale $H_3O^+-\beta-Al_2O_3$. În figura 35b este prezentată alura unei curbe de variație a impedanței cu frecvența [34]. Rezultatele proprii, obținute după prelucrarea măsurătorilor pe cele două probe ceramice de $H_3O^+-\beta-Al_2O_3$ au fost reprezentate grafic în figura 35a [166, 167]. Din grafic se poate constata că cele două probe de $H_3O^+-\beta-Al_2O_3$ stabilizate cu La și Mg, din punct de vedere electric, prezintă un comportament apropiat în raport cu variația frecvenței. Astfel se constată că valorile impedanței la ambele probe scad foarte lent cu frecvența pînă la aproximativ 1 kHz, după care, o dată cu creșterea frecvenței are loc o scădere mai importantă.

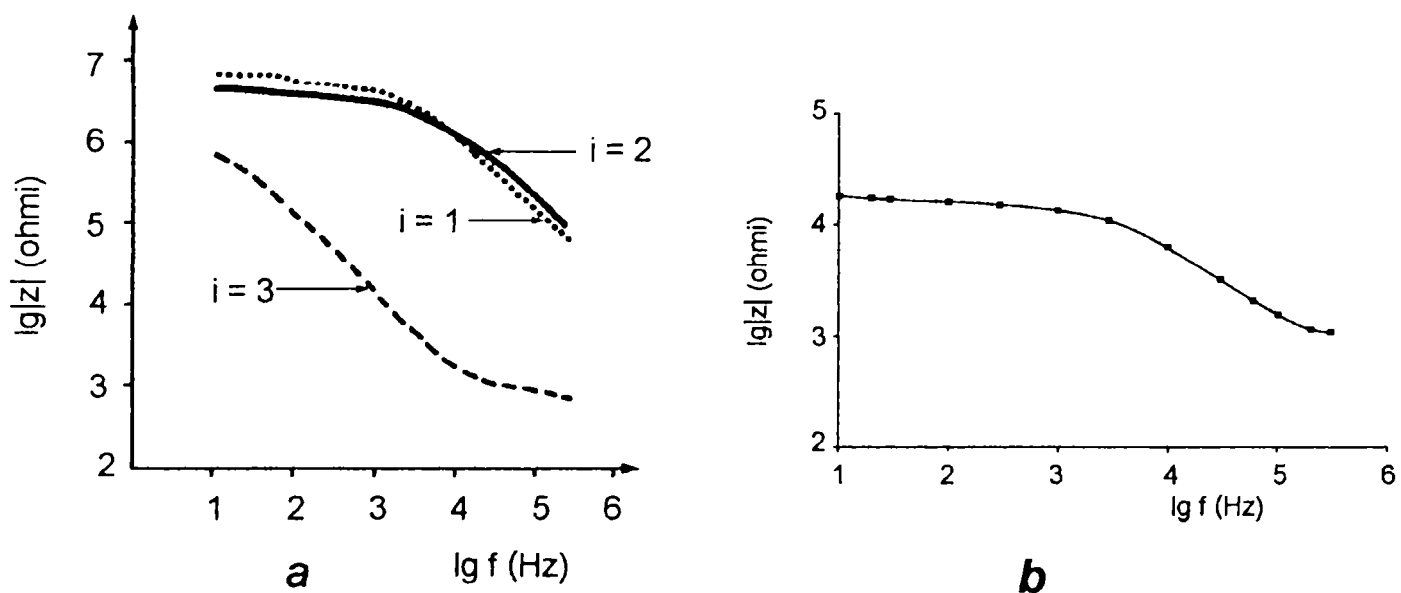


Figura 35. Reprezentarea grafică a dependenței $\lg |Z|$ funcție de $\lg f$ pentru: **a** - probe de $H_3O^+-\beta$ -alumină stabilizată cu La ($i=1$); $H_3O^+-\beta$ -alumină stabilizată cu Mg ($i=2$) și Na- β -alumină clasică ($i=3$), comparativ cu **b** - β -alumină din literatura de specialitate [34].

După forma curbelor se poate considera că este posibil ca extinzând măsurătorile peste 250 kHz să se obțină din nou o zonă în care variația frecvenței să conducă la foarte mici variații în impedanță, fiind foarte apropiate de curba teoretică pentru mase ceramice de acest tip. Acest comportament permite să se desprindă următoarele concluzii:

a - modelul simplificat propus de Powers [34] și acceptat de majoritatea autorilor, referitor la comportamentul electric al unor mase ceramice de tip $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (figura 35a, curba 3) este valabil și în cazul probelor de $\text{H}_3\text{O}^+\text{-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, dopate cu La sau Mg, obținute în prezentul studiu.

b - probele preparate după tehnologia expusă, prin faptul că impedanța scade monoton cu creșterea frecvenței, au un comportament electric de tip capacitiv, în concordanță cu datele din literatura de specialitate [34].

In concluzie:

- s-au realizat membrane îmbunătățite de β -alumină de sodiu cu proprietăți ceramice și de transport ionic similare cu cele realizate pe plan mondial.

- s-au efectuat experimentări privind obținerea β -aluminei de hidroniu pornind de la membrane îmbunătățite de β -alumină de sodiu, obținute anterior, printr-o reacție de schimb ionic între Na^+ și H_3O^+ .

- ambele tipuri de materiale elaborate în cadrul tezei sunt produse cu tehnicitate ridicată și o solicitare redusă, fiind utilizate în procese tehnologice neconvenționale.

5. CONCLUZII.

Masele ceramice cu structură de β -alumină prezintă o deosebită importanță științifică și aplicativă datorită proprietăților lor de conducție ionică.

Este însă binecunoscut faptul că obținerea acestor materiale ridică probleme serioase datorită tendinței ridicate de volatilizare a Na din compoziție, a labilizării structurii de β -alumină la temperaturi ridicate și aptitudinii reduse la sinterizare a pulberilor precursorare.

Inconveniente menționate pot fi eliminate prin utilizarea de metode chimice pentru prepararea pulberilor precursorare de β -alumină și prin utilizarea unor ioni străini, drept stabilizatori ai structurii de β -alumină.

Teza și-a propus să aducă unele contribuții originale în aceste două direcții.

Studiul sistematic al datelor de literatură a condus la realizarea unei imagini complete asupra preparării, structurii, proprietăților și utilizărilor maselor ceramice cu structură de β -alumină.

Contribuțiile originale referitoare la sistemele studiate sunt:

Sistemul Li- β - Al_2O_3 . În cadrul acestui sistem:

- s-au obținut pulberi de β -alumină prin metoda ceramică, utilizând alumine cu reactivitate diferită;
- cantitatea de β -alumină formată este determinată în esență de reactivitatea aluminei utilizată ca materie primă și nu de cantitatea de stabilizator;
- s-au obținut, de asemenea, pulberi reactive de β -alumină preparate prin patru metode chimice (utilizând alcoolați, azotați, oxalați și hidroxizi), fără stabilizator și în prezența Li^+ ca stabilizator, propunându-se un mecanism de formare a fazelor de tip β -alumină;
- pentru obținerea pulberilor de β - Al_2O_3 din precursori preparați chimic, este necesară calcinarea timp de 1 oră la 1050°C (cu excepția oxalaților, care necesită o temperatură mai ridicată);
- variația conținutului de Li_2O între limitele studiate nu a influențat reacția de formare a β -

aluminei;

Din pulberile sintetizate s-au obținut membrane ceramice. Cu privire la comportarea la sinterizare a pulberilor au rezultat următoarele:

- masele ceramice obținute din pulberi preparate prin metode chimice sunt formate practic numai din fază β - Al_2O_3 , care este faza de echilibru la temperaturile respective. Masele din pulberi preparate clasic prezintă o proporție apreciabilă de fază β - Al_2O_3 , iar prezența aditivului de sinterizare determină (la 1630°C) formarea fazei β - Al_2O_3 în proporție mult mai mare, ceea ce implică o contribuție a fazei lichide la cristalizarea maselor.

- comportarea la densificare a maselor preparate clasic cu alumine active este apropiată de cea a celor mai bune mase preparate neconvențional, dar compoziția fazală nu este cea de echilibru; masele neconvenționale fiind avantajoase și din punct de vedere al contracției la ardere.

- analizând ansamblul datelor, reiese că dintre masele neconvenționale cele mai bune sunt în ordine masele preparate din izopropilat de aluminiu, apoi cele din azotați cu aditivi. Masele preparate din hidroxizi și oxalați au o comportare nesatisfăcătoare la sinterizare, care este atribuită pierderii Na^+ și Li^+ din compoziție în cursul arderii.

Sistemul La- β - Al_2O_3 și Sistemul (Li/La)- β - Al_2O_3 :

- s-au studiat comparativ pulberi de β -alumină preparate prin două metode chimice de sinteză selecționate dintre metodele elaborate anterior.

- s-a cercetat influența unui dopant nestudiat până în prezent, cu efect stabilizator și de ameliorare a texturii, și anume La^{3+} . Efectele prevăzute teoretic ale introducerii sale au fost confirmate experimental. Deoarece masele în care La^{3+} a fost folosit ca stabilizator prezintă din punct de vedere ceramic proprietăți superioare maselor în care au fost folosiți La^{3+} și Li^+ , s-a ales pentru prepararea pulberilor reactive de β -alumină metoda originală a descompunerii alcoolaților, utilizând drept dopant La^{3+} .

- în pulberile preparate prin metode chimice, β -alumina se formează în jurul temperaturii de 1050°C , în timp ce în masele preparate clasic, temperatura ei de formare este cu circa 200°C mai ridicată. La 1050°C , viteza de formare a β -aluminei în pulberile preparate chimic este suficient de mare din punct de vedere practic.

- structura fazelor de tip β -alumină rezultate la 1050°C este caracterizată printr-o concentrație mare de defecte, exprimată prin aspectul caracteristic al difractogramelor, precum și printr-o ușoară fluorescență.

- succesiunea fazelor în formarea β -aluminei este puternic influențată de adiția de litiu ca

stabilizator. Prezența Li inhibă formarea β -aluminei, ceea ce are ca rezultat cristalizarea fazei m-alumină direct din faza roentgen-amorfă. Această tranziție este urmată de cristalizarea β -aluminei, a cărei temperatură de trecere în β'' -alumină este de obicei scăzută. Aceste observații sunt valabile numai pentru pulberile preparate chimic, deoarece în cazul pulberilor preparate clasic, prima fază care apare este γ -LiAlO₂ și apoi γ -NaAlO₂, iar forma β (β'')-alumină se formează și în acest caz la aproximativ aceeași temperatură ca mai sus.

- prezența La (separat sau în amestec cu Li) conduce la cristalizarea γ -aluminei la temperaturi sub 500°C, excepție făcând proba preparată din azotați cu stabilizatori La și Li. La produce probabil o labilizare a legăturilor dintre blocurile spinelice din rețeaua m-aluminei, care se păstrează și în structura β -aluminei. Acest lucru facilitează transformarea ulterioară a acesteia în β'' -alumină, ceea ce implică o transformare structurală altfel dificil de realizat.

- schema de formare a fazelor cristaline în masele stabilizate cu La și (La+Li) este următoarea:



- prezența Li⁺ conduce la creșterea temperaturii de formare a fazelor cristaline, ceea ce este un efect nedorit.

- în toate cazurile rezultă β'' -Al₂O₃, fază dorită din punct de vedere al proprietăților.

- acțiunea La în amestec cu Li nu este sinergetică.

- în vederea obținerii unor membrane plane și tubulare au fost studiate două metode de fasonare: metoda presării axiale uni- și bidirecționale, prin care au fost obținute membrane cu proprietăți ceramice satisfăcătoare.

Sistemul Ta- β -Al₂O₃ și Sistemul (La/Ta)- β -Al₂O₃:

- a fost studiat rolul ionului de Ta³⁺ în vederea stabilizării fazelor de tip β'' -alumină.

- tantalul favorizează în măsură mai mică decât La formarea fazei β'' . Amestecul de La și Ta prezintă însă un efect sinergetic, care se manifestă cel mai evident în cazul pulberilor preparate în mod clasic.

- prezența Ta, ca stabilizator conduce la probe ceramice cu porozitate mai ridicată decât cele care conțin La, în timp ce stabilizarea mixtă prezintă un efect pozitiv asupra densificării.

- în ceea ce privește structura compunilor ceramice obținute se constată că aceasta este

formată dintr-un amestec de faze β și β'' ; pentru obținerea unei texturi și structuri adecvate se recomandă tratamente termice la temperaturi ridicate cu paliere scurte.

Sistemul $H_3O^+ - \beta - Al_2O_3$.

- s-a studiat obținerea $H_3O^+ - \beta - Al_2O_3$ prin schimb ionic în două etape, utilizând Mg și La ca stabilizatori ai pulberii inițiale;

- se constată că în toate cazurile pulberile precursorare sunt constituite dintr-un amestec de faze de tip beta. Prezența MgO favorizează formarea fazei β'' . Oxidul de lantan în raportul molar 0,05 este insuficient pentru definitivarea reacției de formare a fazelor de tip beta-alumină, identificându-se o cantitate însemnată de $\alpha - Al_2O_3$. Toate pulberile stabilizate cu La_2O_3 conțin cantități decelabile de $LaAlO_3$.

- s-au realizat membrane îmbunătățite de β -alumină de sodiu cu proprietăți ceramice și de transport ionic similare cu cele realizate pe plan mondial.

- s-au efectuat experimentări privind obținerea β -aluminei de hidroniu pornind de la membrane îmbunătățite de β -alumină de sodiu, obținute anterior, printr-o reacție de schimb ionic între Na^+ și H_3O^+ .

- ambele tipuri de materiale elaborate în cadrul tezei sunt produse cu tehnicitate ridicată și o solicitare redusă, fiind utilizate în procese tehnologice neconvenționale.

*

* *

Rezultatele cercetărilor prezentate au făcut obiectul a 11 lucrări publicate în reviste din țară și străinătate.

6. BIBLIOGRAFIE.

1. R.Collongues, A.Kahn, D.Michel, *Annual Rev.Mater.Sci.*, **9**, 123 (1979).
2. E.Ryshkewitsch, "*Oxide Ceramics*", Academic Press, New York, 1960.
3. C.Wagner, *J.Chem.Phys.*, **21**, 1819 (1953).
4. K.Kiukkola, C.Wagner, *J.Electrochem.,Soc.*, **104**, 308 (1957), citat de [5]
5. R.A.Huggins, în *Adv.in Electrochemistry and Electrochem.Engng.*, vol.10, H.Gerischer, C.W.Tobias eds., John Wiley, N.Y., 1977.
6. Y.F.Y.Yao, J.T.Kummer, *J.Inorg.Nucl.Chem.*, **21**, 2453 (1967).
7. W.D.Kingery, H.K.Bowen, D.R.Uhlmann, "*Introduction to ceramics*", John Wiley, 1976
8. F.Béniere, *La Recherche*, **6**, 36 (1975).
9. R.S.Gordon, B.J. McEntire, M.L.Miller, A.V.Virkar, în *Processing of Crystalline Ceramics* H.Palmour, R.F.Davis, T.M.Hare eds. Plenum Publ., London, 1978.
10. E.A.Ukshe, N.G.Bukin, *Tverdye electrolity*, Izd.Nauka, Moskva, 1977.
11. A.G.Morachevskii, *Russian J.Appl.Chem.*, **69**, 1257 (1996).
12. R.Collongues, J.P.Boilot, Ph.Colomban, A.Kahn, J.Théry, *Rev.Int.Ht.Temp.Réfr.*, **16**, 125 (1979).
13. J.Raabe, A.Szymanski, W.Wlosinski, *Electrochimica Acta*, **24**, 31 (1979).
14. B.Cleaver, D.J.Cleaver, I.Littelwood and D.S.Demott, *J.Appl.Electrochem.*, **25**, 1128 (1995).
15. S.K.Ratkje, V.S.Sharivker and B.Cleaver, *Electrochimica Acta*, **39**, 2659 (1994).
16. J.L.Sudworth, *J.Power Sources*, **51**, 105 (1994).
17. H.Tokoi, K.Takahashi and S.Shimoyashiki, *J.Electrochem.Soc.*, **139**, 10 (1992).
18. H.Tokoi, *J.Electrochem.Soc.*, *J.Electrochem.*, **140**, 2283 (1993).
19. J.Théry, D.Briançon, *Rev.Int.Ht.Temp.Réfr.*, **1**, 221 (1964).
20. R.C.DeVries, W.L.Roth, *J.Amer.Ceram.Soc.*, **52**, 364 (1969).
21. R.Collongues, J.Théry, J.P.Boilot, "*Solid electrolytes*", P.Hagenmuller, W.VanGool, eds. Academic Press, N.Y., 1978.
22. Y.Le Cars, J.Théry, R.Collongues, *Rev.Int.Ht.Temp.Réfr.*, **9**, 153 (1972).
23. J.Fally, C.Lasne, J.Lazennec, P.Margotin, *J.Electrochem.Soc.*, **120**, 1296 (1973).
24. J.T.Kummer, "*Progress on Solid State Chemistry*", vol.7, H.Reiss, J.McCaldin eds., Pergamon Press, Oxford, 1972.
25. A.J.Perrotta, J.E.Young, Jr., *J.Amer.Ceram.Soc.*, **57**, 405 (1974)
26. H.G.Elliott, R.A.Huggins, *J.Amer.Ceram.Soc.Bull.*, **58**, 497 (1975).
27. T.Takahashi, K.Kuwabara, *J.Solid State Chemistry*, **30**, 321 (1979).

28. P. Doussineau, R.G. Leisure, A. Levelut, J.Y. Prieur, *J. Physique Lettres*, **41**, L65 (1980).
29. G. Colin, J. Boilot, A. Kahn, J. Théry, R. Comès, *J. Physiques Colloques*, **32**, C2-204 (1978).
30. J.P. Boilot, P. Colomban, J. Théry, G. Collin, R. Comès, *J. Solids State Chem.*, **21**, 283 (1977).
31. M. Bettman, L. Temer, *J. Inorg. Chem.*, **10**, 1442 (1971).
32. Y. Matsui, S. Horiuchi, T. Ohta, *J. Solid State Chem.*, **32**, 181 (1980).
33. J.H. Kennedy, in *"Solid Electrolytes"*, Topics in Applied Physics, vol. 21, Ed. S. Geller, Springer Verlag, Berlin, 1977.
34. R.W. Powers, S.P. Mitoff, in *"Solid electrolytes"*, P. Hagenmuller, W. Van Gool, Eds., Academic Press N.Y., 1978.
35. G.J. May, *J. Power Sources*, **3**, 1 (1978).
36. G.E. Youngblood, A.V. Virkar, W.R. Cannon, R.S. Gordon, *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, **56**, 206 (1977).
37. L.C. deJonghe, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **62**, 289 (1979).
38. G.J. May, *J. Mater. Science.*, **14**, 1504 (1979).
39. A.C. Buechele, L.C. deJonghe, *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, **58**, 861 (1979).
40. M.L. Miller, B.J. McEntire, G.R. Miller, R.S. Gordon, *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, **58**, 522 (1979).
41. P. Vincenzini, A. Bellosi, G.N. Babini, *Materials Chemistry*, **3**, 129 (1978).
42. W.J. McDonough, D.R. Flinn, K.H. Stem, R.W. Rice, *J. Mater. Sci.*, **13**, 2403 (1978).
43. A.V. Virkar, L. Viswanathan, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **62**, 528 (1979).
44. R.D. Armstrong, T. Dickinson, J. Turner, *Electrochimica Acta*, **19**, 187 (1974).
45. R.H. Richman, G.J. Tennenhouse, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **58**, 63 (1975).
46. A.V. Virkar, L. Viswanathan, D.R. Biswas, *J. Mater. Sci.*, **15**, 302 (1980).
47. K. Kiukkola, C. Wagner, *J. Electrochem. Soc.*, **104**, 379 (1957).
48. L.N. Glyzina, V.I. Faddeeva, Yu D. Tretyakov, *Izv. ANSSR, Neorg. Mater.*, **11**, 1088 (1975).
49. J. Choy, J.S. Yoo, Y.S. Han, Y.H. Kim, *Mat. Lett.*, **16**, 226 (1993), a32.
50. L. Glyzina, *Vestn. Mosk. Univ. Khim.*, **16**, 121 (1975).
51. Brevet URSS, No. 366.517 (1973).
52. S.N. Neumecheeva, R. Ya. Popil'skii, V.V. Sakhonov, Yu.B. Razumov, *Izv. ANSSR, Neorg. Mater.*, **13**, 1691 (1977).
53. A. Vanzyl, M.M. Thackeray, G.K. Duncan, A.I. Kingon, R.O. Heckroodt, *Mat. Res. Bull.*, **28**, 145 (1993).
54. P.E.D. Morgan, *Mater. Res. Bull.*, **11**, 233 (1976).
55. V. Jararaman, T. Gnanasekaran, G. Periaswami, *Mat. Lett.*, **30**, 157 (1997).
56. K.M. Parida, J. Das, S.B. Rao, *Indian J. Engn. Mat. Sci.*, **3**, 78 (1996).
57. Y. Hirata, S.Y. Lee, K. Shimada, Y. Ishihara, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 877 (1992).
58. L. Montanaro, A. Negro, C. Pijolat, R. Lalauze, *Ann. Chim. Sci. Mat.*, **20**, 399 (1995).

59. T.Takahashi, K.Kuwabara, *J.Appl.Electrochem.*, **10**, 291 (1980).
60. S.N.Neumecheeva, *Steklo Keram.*, **12**, 24 (1978).
61. S.N.Neumecheeva, R.Ya.Popil'skii, V.V.Sakharov, *Steklo Keram.*, **10**, 19 (1979).
62. T.Nishikawa, *Powder Metall.Int.*, **11**, 130, (1979).
63. R.M.Dell, P.T.Moseley, *J.Power Sources*, **7**, 45 (1981).
64. N.K.Kruglov, Brevet URSS nr.461.081/1975.
65. L.C.De Jonghe, *Mater.Sci.Res.*, **11**, 433 (1978).
66. N.K.Kruglov, *Tr.Mosk.Khim.Tekhnol.Inst.*, **76**, 94 (1973).
67. W.Baukal, *J.Power Sources*, **6**, 655 (1977).
68. T.V.Sokolova în: *Tezisy Dokl.Vses.Konf.Fiz.Khim.Ionnykh Raspl.Tverdykh Elektrolitov*, 7-th 1979, **3**, 40 (C.A. 93/122.374r).
69. I.Ogino, *Osaka kogyo Gijutsu Shikenshi Kiho*, **26**, 108 (1975).
70. I.Ogino, Brevet Japonia nr.93.609/1973.
71. A.V.Virkar, M.L.Miller, I.B.Cutler, R.S.Gordon, Brevet SUA, nr.4.113.928/1978.
72. T.Kawakami, Brevet Japonia nr.88.102/1975 (C.A. 84/124.386 j).
73. T.Kawakami, Brevet Japonia nr.88.103/1975 (C.A. 84/128.043 t).
74. W.Roth, *J.Amer.Ceram.Soc.*, **60**, 311 (1977).
75. W.I.Abdel Fattah, *Ceramica (Florența)*, **29**, 1 (1976).
76. W.I.Abdel Fattah, *Sprechsaal*, **110**, 361 (1977).
77. J.H.Kennedy, *J.Amer.Ceram.Soc.*, **59**, 279 (1976).
78. M.Harada, Brevet Japonia nr.5.384/1975 (C.A.83/134.963 p).
79. J.H.Duncan, Brevet Anglia nr.1.287.571/1972.
80. T.Surdeanu, V.Stanchovschi, A.Marinescu, D.Crișan, *Rev.Mater.Construcții*, **11**, 98 (1981).
81. T.L.Francis, F.E.Phelps, G.MacZura, *Amer.Ceram.Soc.Bull.*, **50**, 615 (1971).
82. T.L.Martin, Brevet Anglia nr.1.386.244/1975.
83. M.Zaharescu, C.Pârlog, V.Stancovski, A.Marinescu, D.Crișan, T.Surdeanu, *XIII Conference on Silicate Industry and Silicate Science*, 1981, 6.1-5, Budapest, vol.4, pg.341-346.
84. D.W.Johnson, S.M.Granstaff Jr., W.W.Rhodes, *Amer.Ceram.Soc.Bull.*, **58**, (9), 849 (1979).
85. Y.Hirata, A.Kato, *Nippon Kagaku Kaishi*, **10**, 1309 (1979).
86. V.B.Eliseev în: *Tezisy Dokl.Vses.Konf.Fiz.Khim.Ionnykh Raspl.Tverdykh Elektrolitov*, 7-th 1979, **3**, 41 (C.A. 93/124.161 t).
87. I.Ogino, T.Kodama, *Osaka Kogyo Gijutsu Shikensho Kiho*, **26**, 101 (1975).
88. A.Pekarsky, P.S.Nicholson, *Mat.Res.Bull.*, **15**, 1517 (1980).
89. D.J.Green, *CANMET Rep.* 1980, 80-1 (C.A. 94/106.446 f).

90. W.G.Bergden, *Science of Ceramics*, vol.9, p.348, Ed.K.J.deVries, Nederlandse Keramische Vereniging, (1977).
91. R.Dinescu, T.Surdeanu, "*Ceramica din oxid de aluminiu*", Ed.Tehnică București, 1979.
92. R.W.Powers, *J.Electrochem.Soc.*, **122**, 490 (1975).
93. J.H.Kennedy, A.Foissy, *J.Electrochem.Soc.*, **122**, 482 (1975).
94. G.Desplanches, Brevet RFG nr.2.836.316/1979.
95. W.Byckalo, G.Rosenblatt, J.Lam, P.S.Nicholson, *Amer.Ceram.Soc.Bull.*, **55**, 286 (1976).
96. M.Rivier, *Amer.Ceram.Soc.Bull.*, **57**, 185 (1978).
97. I.W.Jones, Brevet Anglia nr.1.375.167/1974.
98. M.Harada, Brevet Japonia nr.8.810/1975 (C.A.82/173.518 w).
99. Y.Lazennec, Brevet Franța nr.2.092.845/1972.
100. I.W.Jones, Brevet Anglia nr.1.521.887/1978.
101. J.H.Duncan, Brevet Anglia nr. 1.558.305/1979.
102. J.H.Duncan, Brevet Japonia nr.105.111/1979 (C.A.92/63.470 y).
103. R.W.Powers, *Amer.Ceram.Soc.Bull.*, **57**, 456, 458 (1978).
104. G.Desplanches, Brevet Franța nr.2.397.376/1979.
105. W.I.Archer, R.D.Armstrong, D.P.Sellick, W.G.Bugden, J.H.Duncan, *J.Mater.Sci.*, **15**, 2066 (1980).
106. S.R.Tan, *Sci.Ceram.*, **9**, 103 (1977).
107. Brevet Anglia nr. 1.297.373/1972 (C.A. 78/47.251 h).
108. G.Willmann. *Ber.Dtsch.Keram.Ges.*, **54**, 380 (1977).
109. I.W.Jones, Brevet SUA nr.3.950.463/1976.
110. G.N.Babini, *Ceramurgia Int.*, **3**, 147 (1977).
111. A.S.Berger, *Izv.Sib.Otd.Akad.Nauk SSSR, Ser.Khim.Nauk*, **2**, 85 (1978).
112. G.J.Tennenhouse, Brevet Canada nr.1.054.674/1979.
113. T.Nishikawa, *Yogyo Kyokai Shi*, **86**, (9), 404 (1978).
114. I.Kishi, Brevet Japonia nr.7.807/1975 (C.A. 83/45.371 b).
115. A.V.Virkar, *J.Amer.Ceram.Soc.*, **57**, 508 (1974).
116. R.L.Clendenen, Brevet SUA nr.3.795.723/1974
117. Brevet Franța nr.2.426.030/1979
118. A.V.Virkar, *Ceramurgia Int.*, **5**, 66 (1979)
119. G.J.May, *J.Mater.Sci*, **15**, 2311 (1980).
120. G.Deplace, *Ind.Céramique*, **753**, (9), (1981).
121. W.Zhu, S.A.Akbar, *J.Mater.Process.Technol.*, **38**, 15 (1993),a14.
122. K.Onda, T.Matsuda, S.Nagata, K.Nozaki, *J.Power Sourc.*, **55**, 231 (1995).
123. S.W.Orchard, J.S.Weaving, *J.Appl.Electrochem.*, **23**, 1214 (1993).

124. Q.Fang, H.Wendt, *J.Appl.Electrochem.*, **26**, 343 (1996)
125. D.Bouchard, C.W.Bale, *J.Chem.Thermodyn.*, **27**, 383 (1995).
126. G.Rog, A.Kozlowskarog, *J.Chem.Thermodyn.*, **29**, 305 (1997).
127. S.Ito, S.Yoshizava, S.Nakamtsu, *J.Appl.Electrochem.*, **6** 361 (1976).
128. M.F.M.Zwinkels, S.G.Jaras, P.G.Menon, T.A.Griffin, *Catal.Rev.-Sci.Engn.*, **35**, 319, (1993)
129. S.Yamaguchi, T.Mori, H.Yamamura, *Appl.Catal.*, **132A**, 21 (1995).
130. J.Liu, W.Wepner, *European J.Solid State Inorg.Chem.*, **28**, 1151 (1991).
131. H.Nafe, *Solid State Ionics*, **93**, 117 (1996).
132. W.F.Chu, D.Fischer, H.Erdmann, M.Ingenstein, H.Koppen, V.Leonard, *Solid State Ionics*, **53-56**, 80 (1992).
133. L.W.Mason, S.Oh, J.P.Joseph, *Sensors Act.*, **25**, 407 (1995).
134. N.Rao, C.M.Vandendleek, J.Schoonman, O.T.Sorensen, *Solid State Ionics*, **53-56**, 30 (1992).
135. C.M.Mari, G.Terzaghi, M.Bertolini, G.B.Barbi, *Sensors Act.*, **8B**, 41 (1992).
136. J.Kirchnerova, C.W.Bale, *Solid State Ionics*, **59**, 109 (1993).
137. M.Wolf, J.O.Thomas, *Acta Cryst.*, **49B**, 491 (1993).
138. P.H.Haumesser, J.Thery, P.Y.Daniel, A.Laurent, J.Pemiere, R.Gozezsanroman, R.Prerezcasero, *J.Mat.Chem.*, **7**, 1763 (1997).
139. R.W.Powers, R.S.Owens, Brevet Franța nr.2.288.071/1976.
140. M.Zaharescu, C.Pîrlog, V.Stancovschi, D.Crișan, A.Brăileanu, T.Surdeanu. *Solid State Ionics*, **15**, 55-60 (1985).
141. M.Zaharescu, C.Pîrlog, V.Stancovschi, A.Brăileanu, D.Crișan, N.Drăgan, T.Surdeanu. *Lucrările Simpozionului de Electrochimie Aplicată*, Timișoara, 4-5 octombrie 1985, vol.I, pg.273-280.
142. M.Zaharescu, C.Pârlog, V.Stancovschi, A.Brăileanu, D.Crișan, N.Drăgan, T.Surdeanu. *Materials Science Forum*, **76**, 33-36 (1991).
143. V.Stancovschi, C.Pârlog, A.Brăileanu, D.Crișan, N.Drăgan, M.Zaharescu, T.Surdeanu. *9.Internationale Baustoff- und Silikattagung*, Weimar 1985, 17-21. Juni, vol.3, p114-120.
144. M.Zaharescu, C.Pârlog, V.Stancovschi, D.Crișan, A.Brăileanu, N.Drăgan, T.Surdeanu. *Fundamente în Stiința Silicaților*, București, 16 aprilie 1983, p.195-199.
145. Powder Diffraction File, ASTM, 1985.
146. D.W.Johnson, S.M.Granstaff, W.R.Rhodes, *Amer.Ceram.Soc.Bull.*, **55**, 286 (1976).
147. E.E.Kaelble, "*Handbook of X-ray for diffraction emission, absorbtion and microscopy*", Mc. Graw Hill Book Co., New York, 1967.
148. H.F.Quinn, P.Cherin, "*Advance in X-ray analysis*", vol.5, W.M.Muller ed., Plenum Press, New York, 1962.

149. R.C.Ray, " *Advance in X-ray analysis*", vol.5, W.M.Muller ed., Plenum Press, New York, 1962.
150. N.Drăgan, D.Crișan, *Materiale de Construcții*, **23**, 2, 146-150 (1993).
151. N.Drăgan, D.Crișan, *Materiale de Construcții*, **23**, 3, 233-236 (1993).
152. L.C.DeJonghe, H.Chandan, *Amer.Ceram.Soc.Bull.*, **55**, 312 (1976).
153. N.N.Oleynikov, Yu.D.Tretyakov, A.V.Shumyantsev, *J.Solid State Chem.*, **11**, 340 (1974).
154. R.S.Roth, S.Hasko, *J.Amer.Ceram.Soc.*, **41**, 146 (1958).
155. S.J.Schneider, R.S.Roth, J.L.Waring, *J.Res.Natl.Bur. Stand.*, **65A**, 345 (1961).
156. M.Rolin, Ph.H.Than, *Rev.Int.Htes Temp.Réfr.*, **2**, 175 (1956).
157. N.A.Godina, E.K.Keler, *Izv.An.SSSR Khim.*, **1**, 24 (1966).
158. R.C.Ropp, G.G.Libowitz, *J.Amer.Ceram.Soc.*, **61**, 473 (1978).
159. R.C.Ropp, B.Carroll, *J.Amer.Ceram.Soc.*, **63**, 416 (1980).
160. M.Zaharescu, C.Pârlog, V.Stancovschi, D.Crișan, A.Brăileanu, N.Drăgan, T.Surdeanu. *Fundamente în Stiința Silicaților*, București, 25 aprilie 1986, p.165-169.
161. M.Zaharescu, C.Pârlog, D.Crișan, N.Drăgan, A.Brăileanu, V.Fruth. *A III-a Conferință Națională de Metalurgia Pulberilor*, Cluj-Napoca, 10-12 noiembrie 1988, p.17-20.
162. P.S.Nicholson, M.Nagay, K.Yamashita, *Solid State Ionics*, **15**, 317 (1985).
163. M.W.Breiter, G.C.Farinnngton, W.L.Roth, J.L.Duffy, *Mat.Res.Bull*, **12**, 895 (1977).
164. Ph.Colomban, Y.Beilot, A.Kahn, G.Lucazeau, *Nouv.J.Chem.*, **2**, 21 (1978).
165. H.Saalfeld, H.Mathies, K.Datta, *Ber.Dtsch.Keram.Ges.*, **45**, 21 (1968).
166. M.Zaharescu, C.Pîrlog, D.Crișan, N.Drăgan, A.Brăileanu, M.Ilisie, T.Surdeanu. *Revue Roumaine de Chimie*, **32**, 925-933 (1987).
167. M.Zaharescu, C.Pîrlog, D.Crișan, N.Drăgan, A.Brăileanu, M.Ilisie. *Materiale de construcții*, **18**, 200-202+206 (1988).
168. W.L.Roth, R.C.Devreis, *Mat.Res.Bull.*, **13**, 1287 (1978).