

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PÓS CERÂMICOS DE ALUMINATOS DE LÍTIO

Roberto Ananias Ribeiro e Nelcy Della Santina Mohallem*

Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Antônio Carlos, 6627, 31270-901 Belo Horizonte - MG

Recebido em 12/9/00; aceito em 14/3/01

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF LITHIUM ALUMINATES CERAMIC POWDERS. The preparation of γ -LiAlO₂ by coprecipitation and sol-gel synthesis was investigated. Ceramic powders obtained by coprecipitation synthesis were prepared from aqueous solutions of aluminum and lithium nitrates using sodium hydroxide as precipitant agent. By sol-gel synthesis, the ceramic powders were prepared from hydrolysis of aluminum isopropoxide. The materials obtained by two routes of synthesis were dried at 80°C and calcined at 550, 750, 950 and 1150°C. The characterization was done by X-ray diffraction, infrared spectroscopy, emission and absorption atomic spectrometry, helium pycnometry, specific surface area (BET method) and scanning electronic microscopy. Mixtures of crystalline phases were obtained by coprecipitation synthesis: 80°C- LiAl₂(OH)₇.2H₂O + Al(OH)₃; 550 and 750°C- α -LiAlO₂ + η -Al₂O₃; 950 and 1150°C- γ -LiAlO₂ + LiAl₅O₈. Chemical analysis showed molar ration Al/Li \cong 3. Crystalline single-phases were obtained by sol-gel synthesis above 550°C: 550°C- α -LiAlO₂; 750, 950 and 1150°C- γ -LiAlO₂. These powders presented molar ration Al/Li \cong 1. Thus, γ -LiAlO₂ crystalline phase was obtained at 750°C by sol-gel synthesis while by coprecipitation synthesis, a mixture of crystalline phases was obtained. These results showed the superiority of the sol-gel synthesis for the preparation of pure γ -LiAlO₂.

Keywords: coprecipitation; sol-gel; aluminates.

INTRODUÇÃO

O aluminato de lítio, LiAlO₂, é um material cerâmico de grande interesse tecnológico uma vez que pode ser usado como matriz cerâmica inerte em células a combustível de carbono fundido¹⁻³. Além disso, possui propriedades como estabilidades térmica e química superiores às outras cerâmicas contendo lítio, que o torna um material adequado para produção de trítio em reatores de fusão nuclear⁴⁻⁹.

Esse aluminato apresenta-se em três polimorfos: α , β e γ , com estruturas hexagonal, monoclinica e tetragonal, respectivamente. A fase γ é obtida a temperaturas maiores do que a fase α . Os cátions da fase α estão coordenados octaedricamente, enquanto os cátions na fase γ têm coordenação tetraédrica, resultando em maior densidade para a fase α ($d_{\alpha}=3,40$ g/cm³)¹⁰ do que para a fase γ ($d_{\gamma}=2,61$ g/cm³)¹⁰.

As primeiras sínteses da fase cristalina γ -LiAlO₂ foram realizadas pelo método convencional através da reação no estado sólido em que foram usados os precursores sólidos Al₂(CO₃)₃ e Li₂CO₃, α/γ -Al₂O₃ e LiOH¹¹ ou γ -Al₂O₃ e Li₂CO₃¹. Processos de síntese via úmida também foram usados para prepará-lo, como a hidrólise de alcóxidos de alumínio e de lítio que permite sua obtenção a 550°C¹². Hirano et al.¹³ fizeram a síntese desse material através da hidrólise de etóxidos de lítio e de alumínio, obtendo a fase cristalina pura a 1000°C. A síntese através do processo sol-gel foi feita a partir de sec-butóxido de alumínio e precursores de lítio como LiOH, metóxido de lítio ou acetato de lítio, que formam a fase cristalina a 750¹⁴, 1000¹⁴ ou 1200°C¹⁵, respectivamente. O aluminato de lítio foi obtido também a 1200°C pelo processo de combustão¹⁶ e a partir da reação de LiOH e alumínio metálico¹⁷ com calcinação a 1173°C.

Quando ocorre desproporção de lítio e alumínio na preparação de aluminato de lítio, há formação da fase LiAl₅O₈¹⁸, que também vêm sendo estudada na literatura e pode ser utilizada como fase dispersa em compósitos com eletrólitos poliméricos¹⁹.

Neste trabalho, preparamos aluminato de lítio pelos processos coprecipitação e sol-gel, com o objetivo de estudar as transformações estruturais dos materiais obtidos em função da temperatura de calcinação. Os materiais foram também comparados quanto às fases cristalinas presentes, à composição estequiométrica e às características morfológicas.

PARTE EXPERIMENTAL

A síntese por coprecipitação (LICOP) foi realizada a partir da mistura de uma solução aquosa 0,16 mol/L de Al(NO₃)₃.9H₂O (Nuclear) e de uma solução aquosa 0,19 mol/L de LiNO₃ (Nuclear). A esta solução, sob agitação por 1 hora e à temperatura de 80°C, foi adicionada uma solução aquosa de NaOH (Vetec), para a obtenção de um precipitado branco. A proporção molar de Al:Li:OH utilizada foi 1:1,2:4. O precipitado foi lavado com etanol e água destilada e seco em estufa a 80°C ao ar.

Na síntese via processo sol-gel (LIGEL), água destilada foi adicionada ao isopropóxido de alumínio (Merck), e a solução resultante mantida sob agitação à temperatura de 80°C até a hidrólise total, verificada quando a liberação de isopropanol não é mais percebida. Ácido nítrico (Cinética Química) concentrado foi adicionado à mistura tornando-a uma solução translúcida, utilizando-se a proporção molar alcóxido: H₂O:HNO₃ de 1:100:0,4. LiNO₃ (Nuclear) sólido foi adicionado à solução na proporção molar Al:Li igual a 1:1,1, que se tornou instantaneamente um gel opaco, e que em seguida foi seco em estufa. Os pós obtidos pelas duas rotas de síntese foram separados em partes e calcinados durante 3 horas ao ar em diferentes temperaturas. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10°C/min e as temperaturas de calcinação foram 550, 750, 950 e 1150°C.

Os hidróxidos obtidos pelos processos de síntese e os óxidos cristalinos foram identificados por difração de raios X usando-se um difratômetro Rigaku Modelo 3034, radiação CuK α , filtro de Ni e padrão interno NaCl. Espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro Mattson Modelo Galaxy 3030. As amostras foram preparadas em pastilhas de KBr anidro e analisadas no modo transmissão. Análises químicas

foram feitas por espectroscopia de absorção e emissão atômicas em um equipamento Hitachi Modelo Z-8200 para a determinação da proporção molar Al/Li. O lítio foi determinado pelo método da chama de ar-acetileno e o alumínio da chama de óxido nitroso-acetileno. A abertura das amostras de pós cerâmicos obtidos pela rota LICOP foi feita usando-se a fusão alcalina com NaOH e solubilização com HCl diluído, enquanto que as amostras obtidas pela rota LIGEL foram dissolvidas em HNO₃ 6 mol/L⁸. As amostras de aluminato de lítio foram submetidas a esta análise para a determinação da proporção molar Al/Li.

A porosidade das amostras calcinadas a 550 e 1150°C foi determinada em um aparelho de adsorção de nitrogênio Quantachrome Nova-1200. As amostras foram tratadas a 300°C, sob vácuo, durante 4 horas no próprio equipamento e submetidas a um ciclo contendo um total de 22 pontos (p/p₀), 11 de adsorção e 11 de dessorção. Os dados foram tratados, fornecendo área superficial específica calculada pela equação BET²⁰, volume total de poros e tamanho médio de poros pelo método BJH²⁰. As medidas de densidade foram realizadas em um picnômetro a hélio Micrometrics. Os tamanhos das partículas foram estimados por difração de raios X utilizando-se a equação de Scherer²¹ e pelo valor da área superficial supondo partículas esféricas²⁰. A análise morfológica dos materiais sintetizados foi realizada por microscopia eletrônica de varredura em um equipamento JEOL JXA-8900RL WD/ED combinado a um microanalisador.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O aluminato de lítio obtido por coprecipitação (LICOP) apresenta uma variação nas fases cristalinas com o aumento da temperatura de calcinação (Figura 1). O material obtido após a secagem a 80°C é um hidróxido duplo de lítio e alumínio, LiAl₂(OH)₇.2H₂O (Figura 1a). Foram observados picos poucos intensos característicos de Al(OH)₃. As fases α-LiAlO₂ e η-Al₂O₃ são formadas a 550 e 750°C (Figura 1b e 1c). Acima de 750°C ocorre a transição α → γ-LiAlO₂¹³ e a formação da fase LiAl₅O₈. A 950 e 1150°C foi observada a presença de LiAl₅O₈ em quantidade bem maior do que γ-LiAlO₂, como mostram as Figuras 1d e 1e, respectivamente.

A Figura 2 apresenta os difratogramas das amostras obtidas pela rota LIGEL. Nessa rota de síntese foi obtida apenas a fase α-LiAlO₂ a 550°C (Figura 2b) e fase γ-LiAlO₂ a 750, 950 e 1150°C (Figuras 2c, 2d e 2e, respectivamente). A Figura 2a apresenta um material cristalino obtido após a secagem a 80°C, provavelmente devido a subprodutos da síntese.

Os espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras de aluminatos de lítio sintetizadas pela rota LICOP e tratadas termicamente nas temperaturas 80, 550, 750, 950 e 1150°C são mostrados na Figura 3. O espectro (a) mostra três bandas a 1005, 755 e 530 cm⁻¹ que são características do dialuminato de lítio, LiAl₂(OH)₇.2H₂O²², devido às vibrações de octaedros AlO₆. A banda a 755 cm⁻¹ pode estar associada também ao hidróxido Al(OH)₃²³. Nos espectros (b) e (c), as bandas a 820 e 520 cm⁻¹ referem-se a η-Al₂O₃, atribuída a distorções tetragonais²³ e α-LiAlO₂, atribuída ao estiramento AlO₆ e combinação de frequências LiO₆+AlO₆²⁴, respectivamente. Os espectros (d) e (e) mostram bandas características das fases γ-LiAlO₂ (810, 660 e 525 cm⁻¹), atribuídas às vibrações da rede AlO₄-LiO₄ e estiramento de tetraedros AlO₄²⁴ e LiAl₅O₈ (725, 615, 480 e 440 cm⁻¹), atribuídas às vibrações Al-O e Li-O e estiramento AlO₆ e AlO₄²⁴.

A Figura 4 apresenta os espectros de infravermelho dos aluminatos obtidos pela rota LIGEL e tratados termicamente a 80, 550, 750, 950 e 1150°C. No espectro (a), amostra tratada a 80°C, as bandas a 1070 e 940 cm⁻¹ são atribuídas a resíduos de isopropóxido de alumínio, a banda a 825 cm⁻¹ se refere à presença de nitrato²⁵ utilizado na síntese e as bandas a 755 e 530 cm⁻¹ se referem ao hidróxido de alumínio, bayerita²³. O espectro (b) mostra bandas características da fase α-LiAlO₂ e os espectros (c), (d) e (e) mostram as bandas características da fase γ-LiAlO₂.

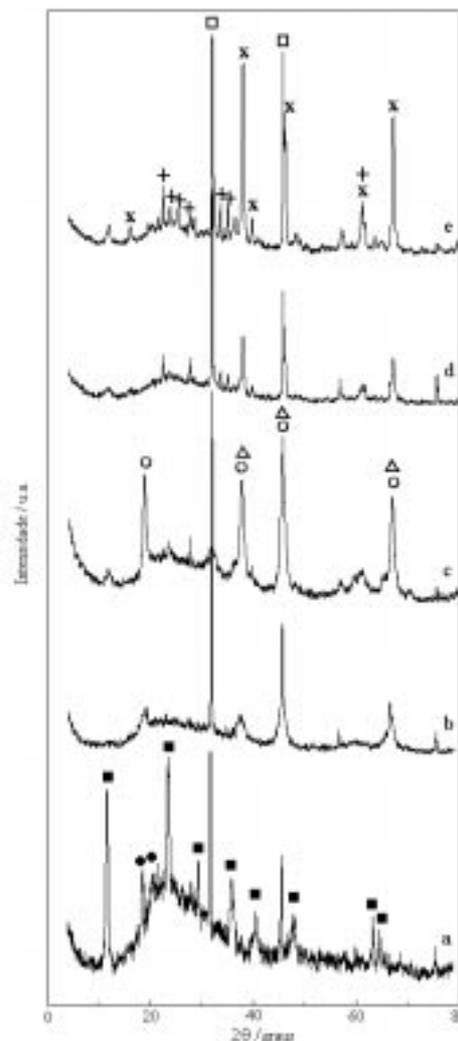


Figura 1. Difratogramas de raios X dos pós cerâmicos de aluminatos de lítio obtidos pela rota LICOP. **a-** 80°C, **b-** 550°C, **c-** 750°C, **d-** 950°C, **e-** 1150°C □-padrão NaCl, ●-Al(OH)₃, ■-LiAl₂(OH)₇.2H₂O, ○-α-LiAlO₂, ×-LiAl₅O₈, Δ-η-Al₂O₃, +-γ-LiAlO₂.

As fases cristalinas identificadas ao longo do tratamento térmico dos hidróxidos obtidos nas sínteses dos aluminatos por difração de raios X e espectroscopia de infravermelho são mostradas na Tabela 1.

Na rota LICOP, em temperaturas de calcinação a partir de 950°C, é formada uma mistura de γ-LiAlO₂ e LiAl₅O₈. A análise quantitativa por difração de raios X usando o método do padrão interno²⁶ revelou (5,6±1,7) % em massa da fase γ-LiAlO₂, ou seja, a fase LiAl₅O₈ é predominante no material. A rota LIGEL dá origem à pureza de fases cristalinas únicas em todas as temperaturas de calcinação, mostrando então a superioridade do processo sol-gel quanto a estequiometria desejada do material. A fase γ-LiAlO₂ foi obtida a 750°C enquanto que outros autores citam a obtenção deste material a temperaturas superiores a 1000°C^{16, 17}.

A Tabela 2 mostra os resultados obtidos da análise química de lítio e alumínio nas amostras das sínteses de aluminatos. Pôde-se ter assim uma confirmação da desproporção molar Al/Li das amostras sintetizadas pela rota LICOP, (entre 3,0 e 3,6), enquanto que, pela rota LIGEL, a proporção molar Al/Li é próxima de 1 (o valor teórico). Na etapa final da rota LICOP, o produto obtido na precipitação é lavado para a retirada dos resíduos da síntese provocando a perda de lítio. Como o objetivo inicial foi obter LiAlO₂, observamos então, a vantagem

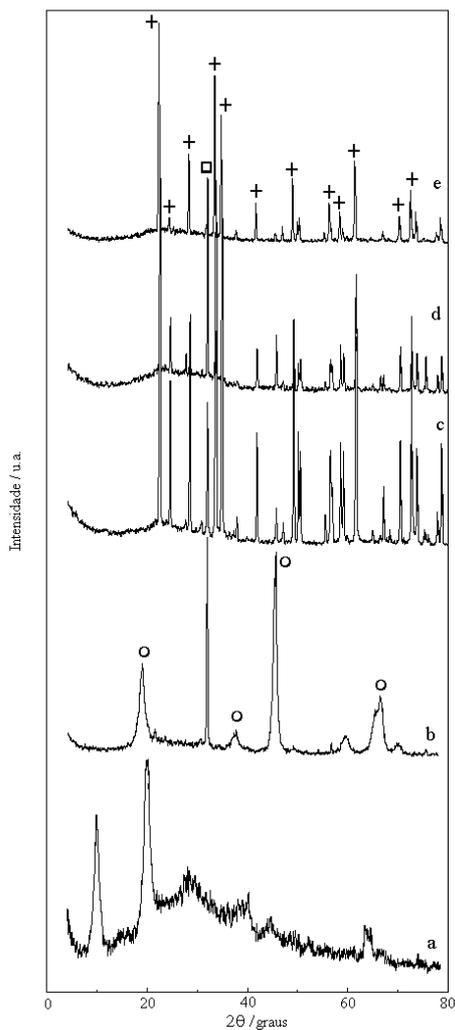


Figura 2. Difratogramas de raios X dos pós cerâmicos de aluminatos de lítio obtidos pela rota LICOP. a-80°C, b-550°C, c-750°C, d-950°C, e-1150°C □-padrão NaCl, ○- α -LiAlO₂, +- γ -LiAlO₂.

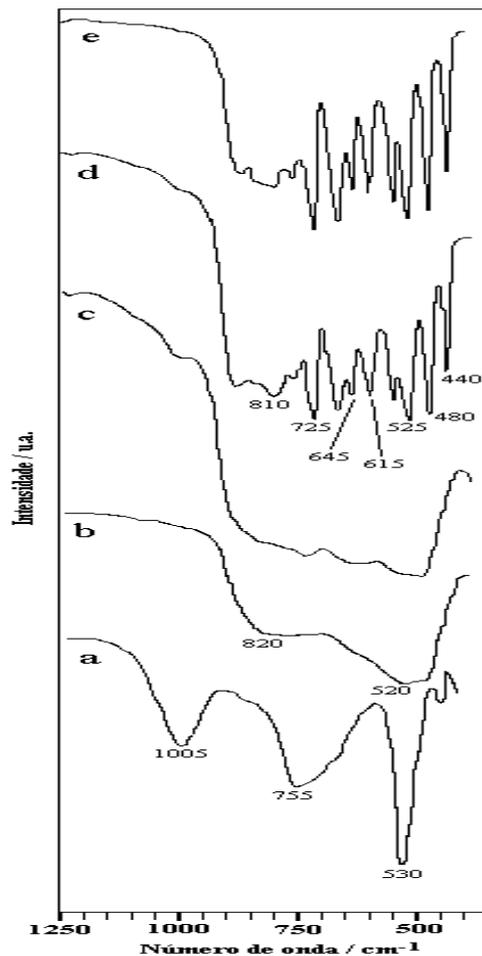


Figura 3. Espectros vibracionais na região do infravermelho dos pós cerâmicos de aluminatos sintetizados pela rota LICOP calcinados a: a-80°C, LiAl₂(OH)₇.2H₂O + Al(OH)₃; b-550°C, η -Al₂O₃ + α -LiAlO₂; c-750°C, η -Al₂O₃ + α -LiAlO₂; d-950°C, γ -LiAlO₂ + LiAl₅O₈; e-1150°C, γ -LiAlO₂ + LiAl₅O₈.

Tabela 1. Fases cristalinas identificadas na variação estrutural dos pós cerâmicos.

Rota de síntese	Temperatura de calcinação (°C)				
	80	550	750	950	1150
LICOP	LiAl ₂ (OH) ₇ .2H ₂ O+Al(OH) ₃	α -LiAlO ₂ + η -Al ₂ O ₃	α -LiAlO ₂ + η -Al ₂ O ₃	γ -LiAlO ₂ +LiAl ₅ O ₈	LiAl ₅ O ₈ + γ -LiAlO ₂ (5,6±1,7)
LIGEL	Subprodutos	α -LiAlO ₂	γ -LiAlO ₂	γ -LiAlO ₂	γ -LiAlO ₂

Tabela 2. Resultados da análise química de Al e Li nas amostras de aluminatos sintetizados pelas rotas LICOP e LIGEL.

Pó cerâmico	Temperatura de calcinação (°C)	massa de Al (%)	massa de Li (%)	Razão molar Al/Li
Padrão	-	38,90±0,26	9,87±0,15	1,0
LICOP	550	37,30±0,47	3,21±0,06	3,0
	750	37,61±0,56	2,68±0,09	3,6
	950	34,93±0,29	2,58±0,04	3,5
	1150	37,32±0,62	3,04±0,04	3,2
LIGEL	550	35,60±0,34	8,90±0,66	1,0
	750	36,14±0,49	9,81±0,19	1,0
	950	37,13±0,36	9,78±0,05	1,0
	1150	37,71±0,20	9,20±0,11	1,1

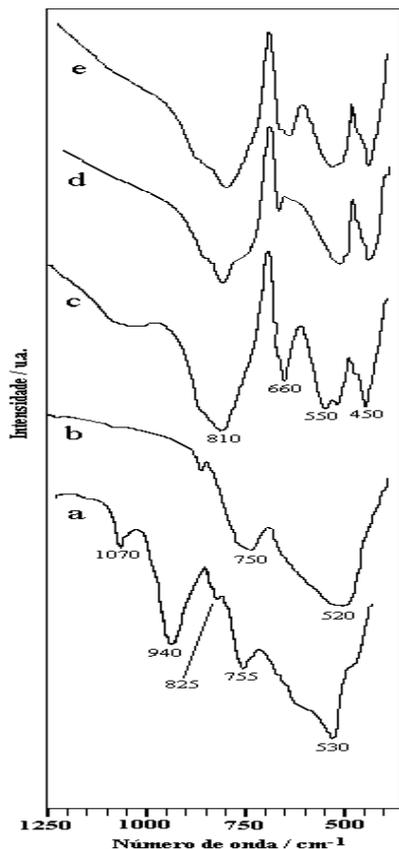


Figura 4. Espectros vibracionais na região do infravermelho dos pós cerâmicos de aluminatos sintetizados pela rota LIGEL calcinados a: **a**-80°C, subprodutos; **b**-550°C, α -LiAlO₂; **c**-750°C, γ -LiAlO₂; **d**-950°C, γ -LiAlO₂; **e**-1150°C, γ -LiAlO₂.

do processo sol-gel na síntese de óxidos cerâmicos com controle estequiométrico dos metais constituintes. Em processos de síntese como o convencional e a coprecipitação, o controle estequiométrico é obtido com maior dificuldade e outras fases cristalinas podem ser formadas, como é observado durante a preparação de materiais pela rota LICOP, cujas fases LiAlO₂ e LiAl₅O₈ são formadas. Isso altera as propriedades finais²⁷ desejadas para o material, sejam elas elétrica, magnética, condutora, catalítica, etc. Outras variações na morfologia dos materiais obtidos pelas duas rotas podem ser observadas na Tabela 3.

A 550°C, o aluminato LIGEL possui densidade igual a 91% da densidade teórica¹⁰ da fase α -LiAlO₂ e o aluminato LICOP, constituído por uma mistura de fases cristalinas, α -LiAlO₂ + η -Al₂O₃, apresenta uma densidade intermediária às duas fases puras. Estes pós apresentam área superficial específica e porosidade maiores do que aqueles calcinados a 1150°C, pois a temperaturas elevadas a porosidade do material diminui e tem início o processo de crescimento de grãos na cerâmica²⁸. A diminuição da porosidade é mais acentuada na amostra LIGEL. Os aluminatos LICOP e LIGEL, calcinados a 1150°C, apresentam uma

densidade de 82% da densidade teórica⁹ (considerando-se a fase LiAl₅O₈ que é predominante na amostra LICOP) e de 95% da densidade teórica¹⁰ da fase γ -LiAlO₂, respectivamente.

Utilizamos duas técnicas para estimar o tamanho das partículas dos materiais cerâmicos foram utilizadas e comparadas. A Tabela 4 apresenta os valores estimados usando o método da largura a meia altura do pico de difração de raios X²⁶ e a medida da área superficial calculada pelo método BET²⁰. A amostra LICOP apresentou partículas nanométricas quando calcinada a 550 e 1150°C. A amostra LIGEL apresentou partículas nanométricas quando calcinada a 550°C e aglomerados da ordem de microns quando calcinada a 1150°C.

Tabela 4. Diâmetro de partículas dos pós cerâmicos obtidos pelas técnicas DRX e BET.

Temperatura de calcinação (°C)	Amostra	DRX (μ m) E \geq 50%	BET (μ m) E=7%
1150	LICOP	0,008	0,088
	LIGEL	0,052	2,20
550	LICOP	0,019	0,034
	LIGEL	0,011	0,080

E = erro relativo

Por difração de raios X obtemos o tamanho do cristalito, ou seja, o menor cristal que será o tamanho mínimo que a partícula poderá ter. Pela medida da área superficial obtemos o tamanho da partícula presente no aglomerado. O N₂, usado como adsorbato, penetra entre as partículas dos aglomerados, fornecendo assim um valor mais próximo do real. Portanto, os valores obtidos pelo método BET serão maiores do que aqueles obtidos por difração de raios X.

Comparando-se os resultados do pó obtido pela rota LICOP e calcinado a 1150°C com uma micrografia típica (Figura 5), é possível ver as partículas de forma esférica e de diâmetro em torno de 200 nm, enquanto que pelo método BET foi obtido um diâmetro de cerca de 100 nm.

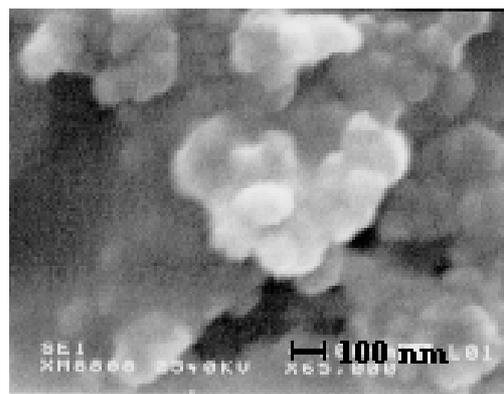


Figura 5. Micrografia de pó cerâmico obtido pela rota LICOP calcinado a 1150°C disperso em álcool isopropílico e no ultrassom por 1 h.

Tabela 3. Características dos pós cerâmicos calcinados a 550 e 1150°C.

Amostra	ρ (g / cm ³)	*A _e (m ² / g)	*r _m (Å)	* porosidade (%)
LICOP-550°C	2,78±0,18	126	24	42
LICOP-1150°C	2,94±0,05	47	20	16
LIGEL-550°C	3,08±0,07	49	46	34
LIGEL-1150°C	2,47±0,01	2	22	1

ρ → densidade real, A_e → área superficial específica, r_m → raio médio de poros; (*) erro relativo 7%

Quando o N₂ penetra entre partículas aglomeradas, ele não será adsorvido por toda a superfície destas partículas, pois elas estarão uma em contato com a outra, fazendo com que menor quantidade de gás seja adsorvido. Isto provoca uma diminuição no valor da área superficial e no aumento do valor do diâmetro da partícula calculado pela equação $d = 6/\rho S_w^{20}$, em que d = diâmetro da partícula, ρ = densidade e S_w = área superficial específica. Entretanto, pelo método BET encontramos valores médios menores do que por MEV, já que a técnica BET envolve um volume grande de material quando comparado com uma análise microscópica. No caso da amostra LIGEL, as micrografias mostraram aglomerados de partículas sem definição de tamanho.

CONCLUSÃO

Foram sintetizados pós cerâmicos de aluminatos de lítio por dois processos de síntese não convencionais: coprecipitação e sol-gel. A rota sol-gel produziu pós cerâmicos cristalinos, monofásicos, cuja fase γ -LiAlO₂ foi identificada a 750°C, temperatura relativamente baixa em comparação aos valores citados na literatura. Por coprecipitação, foi obtida uma mistura de fases cristalinas, LiAl₅O₈ (predominante) e γ -LiAlO₂, mostrando que com o método sol-gel se alcança a estequiometria desejada com maior facilidade.

Foram obtidas partículas nanométricas pela rota de coprecipitação, tanto a 550°C como a 1150°C, e pela rota sol-gel as partículas formaram aglomerados da ordem de microns quando calcinadas a 1150°C.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao CNPq, FAPEMIG, CAPES e PADCT pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

1. Singh, R. N.; Dusek, J. T.; Sim, J. W.; *Ceram. Bull.* **1981**, *60*, 629.
2. Wendt, H.; Götz, M.; Linardi, M.; *Quim. Nova* **2000**, *23*, 538.
3. <http://www.dodfuelcell.com/molten.html>.
4. Auvray-Gèli, M. M.; Dunlop, A.; Hobbs, L. W.; *J. Nucl. Mater.* **1985**, *133&134*, 230.
5. Roux, N.; Johnson, C.; Noda, K.; *J. Nucl. Mater.* **1992**, *191-194*, 15.
6. Mcwhinney, H. G.; James, W. D.; Schweikert, E. A.; *J. Nucl. Mater.* **1993**, *203*, 43.
7. Heyi, W.; Junke, Z.; Yangming, L.; *J. Nucl. Mater.* **1994**, *208*, 195.
8. Tsuchiya, K.; Kawamura, H.; Saito, M.; Tatenuma, K.; Kainose, M.; *J. Nucl. Mater.* **1995**, *219*, 246.
9. Alessandrini, F.; Alvani, C.; Casadio, S.; Mancini, M. R.; Nannetti, C. A.; *J. Nucl. Mater.* **1995**, *224*, 236.
10. Marezio, M.; Remeika, J. P.; *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 3143.
11. Kinoshita, K.; Sim, J. W.; Ackerman, J. P.; *Mat. Res. Bull.* **1978**, *13*, 445.
12. Turner, C. W.; Clatworthy, B. C.; Gin, A. H.; *Adv. Ceram.* **1988**, *25*, 141.
13. Hirano, Shin-Ichi; Hayashi, T.; Kageyama, T.; *J. Am. Ceram. Soc.* **1987**, *70*, 171.
14. Valenzuela, M. A.; Jimenez-Becerril, J.; Bosch, P.; Bulbulian, S.; Lara, V. H.; *J. Am. Ceram. Soc.* **1996**, *79*, 455.
15. Dwivedi, R. K.; Gowda, G.; *J. Mater. Sci. Lett.* **1986**, *5*, 606.
16. Ravindranathan, P.; Komarneni, S.; Roy, R.; *J. Mater. Sci. Lett.* **1993**, *12*, 369.
17. Schulz, B.; Wedemeyer, H.; *J. Nucl. Mater.* **1986**, *139*, 35.
18. Hernández M. J.; Ulibarri, M. A.; Cornejo, J.; Peña, M. J.; Serna, C. J.; *Thermochim. Acta* **1985**, *94*, 257.
19. Ribeiro, R. A.; Silva, G. G.; Mohallem, N. D. S.; *Electrochim. Acta* **2001**, *46*, 1679.
20. Lowell, S.; Shields, J. E.; *Powder Surface Area and Porosity*; Chapman & Hall, 1991.
21. Yasuo, A.; *Chemistry of powder production*; London, Chapman&Hall, 1996.
22. Poepelmeier, K. R.; Hwu, S. -J.; *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3297.
23. Stegman, M. C.; Vivien, D.; Mazières, C.; *J. Chim. Phys.* **1974**, *71*, 761.
24. Tarte, P.; *Spectrochim. Acta* **1967**, *23A*, 2127.
25. Bueno, W. A.; *Manual de Espectroscopia Vibracional*; McGraw Hill, 1989.
26. Cullity, B. D.; *Elements of X ray diffraction*; A.W.P.C., Inc., 1967.
27. Callister, W. D. J.; *Materials Science and Engineering - An Introduction*; New York, John Wiley&Sons, 4nd Ed., 1997.
28. Kingery, W. D.; Bowen, H. K.; Uhlmann, D. R.; *Introduction to ceramics*; New York, John Wiley&Sons, 2nd Ed.