

## بررسی تأثیر اندازه ذرات پودر بر ریزساختار، خواص مکانیکی و هدایت الکتریکی سرامیک- های سدیم بتا آلومینا

هاجر احمدی مقدم<sup>۱\*</sup>، محمد حسین پایدار<sup>۲</sup>

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۱/۲۰، ش.ص: ۱۱۶-۱۰۷، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۳/۲۶)

### چکیده

کنترل ریزساختار الکترولیت سدیم بتا آلومینا، مورد استفاده در ساخت باتری‌های سدیم سولفور، برای دستیابی به خواص مکانیکی و هدایت یونی مناسب اهمیت زیادی دارد. در این تحقیق تأثیر اندازه ذرات پودر سدیم بتا آلومینا بر ریز ساختار نهایی و خواص این سرامیک بررسی شده است. برای این منظور پودر سدیم بتا آلومینا سنتز شده به روش حالت جامد، برای مدت زمان‌های متفاوت ۳۰ دقیقه، ۲، ۶ و ۱۰ ساعت تحت آسیا سایشی قرار گرفت. نتایج نشان داد که زمان آسیا تأثیر بسزایی بر تغییر اندازه ذرات اولیه پودر و در نتیجه بر رفتار چگالش، ریزساختار و نهایتاً بر استحکام شکست و هدایت یونی الکترولیت سدیم بتا آلومینا خواهد داشت. با افزایش زمان آسیاکاری از ۳۰ دقیقه به ۶ ساعت و کاهش متوسط اندازه ذرات پودر از حدود ۲ به ۰/۷ میکرومتر، رفتار چگالش پودر حاصل به دلیل افزایش نیروی محرکه تفجوشی بهبود یافت و منجر به افزایش استحکام شکست و هدایت یونی در دماهای بالا به ترتیب تا حدود ۶۵ و ۱۰۰ درصد گردید. با افزایش زمان آسیاکاری به ۱۰ ساعت، به دلیل ایجاد ریزساختار غیریکنواخت، افت در خواص مکانیکی و الکتریکی سرامیک سدیم بتا آلومینا مشاهده شد. نتایج این مطالعه همچنین نشان داد که می‌توان رابطه‌ای خطی بین استحکام شکست و دانسیته نمونه‌های تولیدی برقرار نمود.

**واژه‌های کلیدی:** سدیم بتا آلومینا، زمان آسیا، ریز ساختار، استحکام، هدایت یونی.

<sup>۱</sup> - استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهرکرد

<sup>۲</sup> - استاد، بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز

\*-نویسنده مسئول مقاله: hajar.ahmadi@sku.ac.ir

## پیشگفتار

مشخصه‌های اولیه پودر یک ترکیب سرامیکی تعیین کننده رفتار آن در مراحل مختلف فرآیند تولید و نهایتاً خصوصیات و کیفیت محصول نهایی است. پودرهای ترکیب‌ها سرامیکی معمولاً به حالت آگلومره شده هستند. لذا در فرآیند ساخت سرامیک‌ها از طریق متالورژی پودر، مرحله آسیا کردن معمولاً برای شکستن آگلومرها و تولید پودری با خصوصیات فیزیکی مطلوب از قبیل متوسط اندازه ذرات و توزیع اندازه ذرات لازم است. کنترل مشخصه‌های پودر اولیه از قبیل متوسط اندازه ذرات، توزیع اندازه ذرات و شکل ذرات، تأثیر شدیدی بر ریزساختار نهایی قطعه و در نتیجه خواص آن خواهد داشت. علاوه بر مشخصه‌های پودر اولیه، فرآیند بکار رفته در تولید قطعه خام نیز بر کیفیت محصول نهایی به شدت تأثیر گذار است بطوری که در این مرحله لازم است، پودر به صورت یکنواخت فشرده شده و در بخش‌های مختلف قطعه خام تراکم یکنواختی ایجاد گردد. به طور کلی، وجود غیر یکنواختی در بدنه خام، در مرحله تف جوشی تشدید و منجر به گسترش حفره‌های ترک شکل یا حفره‌های بزرگ در بین مناطق نسبتاً متراکم می‌شود. یکی از پارامترهای مؤثر بر یکنواختی بدنه‌های سرامیکی، توزیع اندازه ذرات پودر است. دست‌یابی به ریزساختار نهایی یکنواخت در بدنه حاصل از پودری با توزیع اندازه ذرات وسیع به دلیل رشد دانه افراطی و غیرنرمال در مرحله تف جوشی دشوار خواهد بود [۱-۳]. در مطالعات متعدد متغیرهای مربوط به مرحله آسیاکاری از جمله زمان، سرعت، نسبت گلوله به پودر بر روی کیفیت پودر و خصوصیات بدنه‌های سرامیکی تهیه شده از آن پودر بررسی شده است [۴-۶].

سرامیک سدیم بتا آلومینا به عنوان هادی یون سدیم در ساخت باتری‌های سدیم سولفور به عنوان الکترولیت کاربرد دارد. ویژگی‌های این سرامیک تأثیر بسزایی بر مقاومت الکتریکی و در نتیجه عملکرد باتری خواهد داشت. بنابراین دست‌یابی به الکترولیتی با خصوصیات مناسب در طی فرآیند ساخت، اهمیت زیادی دارد [۷،۸]. تغییر در ریزساختار سرامیک سدیم بتا آلومینا منجر به تغییرات شدیدی در خواص آن خواهد شد. تغییر در ریزساختار می‌تواند از طریق روش سنتز پودر، فرآیند

شکل‌دهی، دما و زمان تف‌جوشی و افزودنی‌ها ایجاد شود [۷،۹، ۱۰-۱۲]. زو و همکارانش نشان دادند که هدایت یونی الکترولیت سدیم بتا آلومینا علاوه بر ترکیب شیمیایی به ریزساختار آن نیز وابسته است [۹]. طبق نتایج گزارش شده، افزودنی‌های  $ZrO_2/TiO_2$  با ایجاد ریزساختار متراکم، منجر به بهبود خواص مکانیکی و هدایت یونی و افزودنی اکسید ساماریوم در مقادیر بیش از ۰/۴ درصد وزنی به دلیل ایجاد ریزساختار دو مدلی از دانه‌هایی بزرگ با رشد افراطی در زمینه ریز دانه باعث افت خواص این الکترولیت می‌گردد [۱۰،۱۲]. چگالی و ریزساختار سرامیک سدیم بتا آلومینا و در نتیجه خواص آن وابسته به فرآیند تف‌جوشی می‌باشد. تبخیر سدیم در دماهای بالا و عدم دست‌یابی به چگالی مناسب در دماهای پایین دلایل افت خواص این الکترولیت عنوان شده است [۱۱،۷].

هدف تحقیق حاضر، بررسی تأثیر اندازه اولیه پودر سدیم بتا آلومینا بر خواص مختلف آن از جمله رفتار چگالش، دانسیته قابل دسترس، ریز ساختار، خواص مکانیکی و هدایت یونی آن می‌باشد.

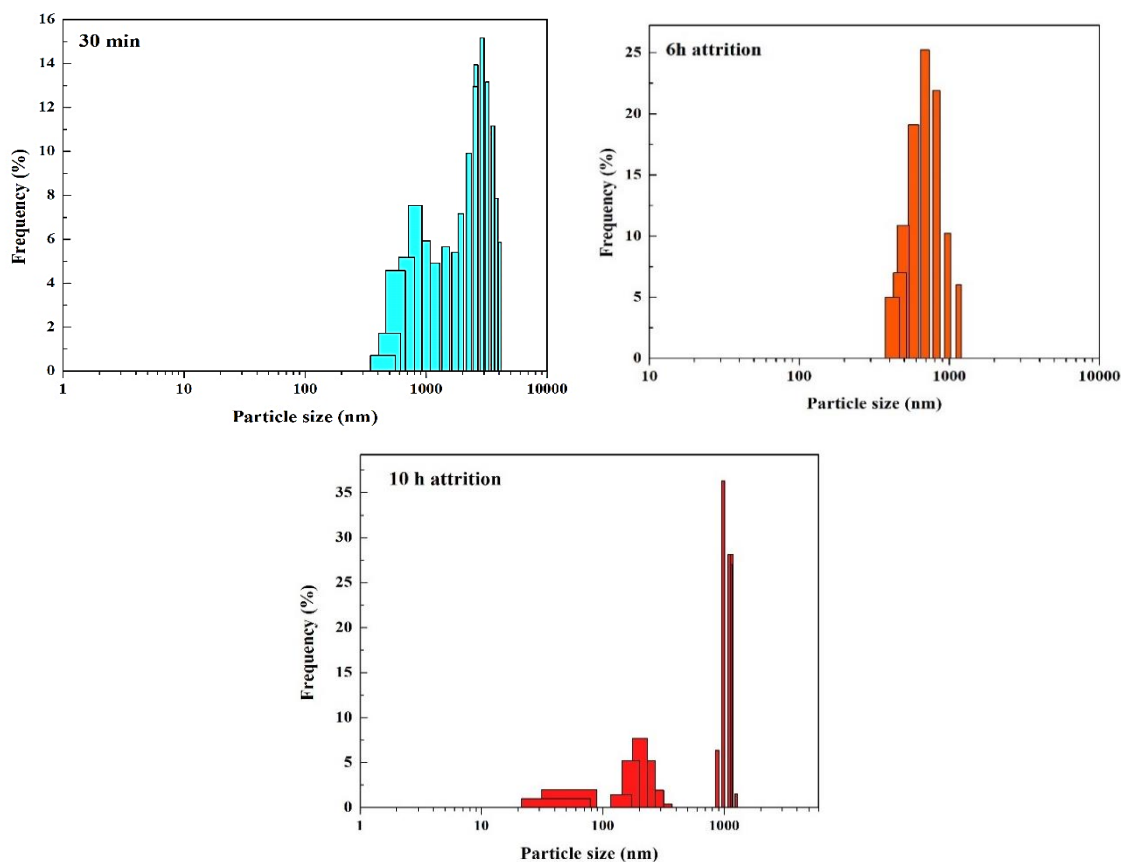
## مواد و روش‌ها

پودر سدیم بتا آلومینا با استفاده از روش زتا سنتز گردید. پودر آلومینا تولید شرکت مرک با خلوص ۹۹/۶ درصد و کربنات سدیم و کربنات لیتیم با مارک تجاری Carlo Erba با خلوص ۹۹/۹ درصد به عنوان مواد اولیه استفاده شد. جزئیات کامل روش سنتز در مطالعه قبلی ذکر شده است [۱۳]. پس از سنتز پودر، به منظور کاهش اندازه ذرات، پودر حاصل در زمان‌های متفاوت (S0.5) ۳۰ دقیقه، (S2) ۲، (S6) ۶ و (S10) ۱۰ ساعت تحت عملیات آسیا سایشی با سرعت ۴۰۰ دور بر دقیقه با استفاده از گلوله‌های زیرکونیایی به قطر ۵ میلی متر و با نسبت وزنی گلوله به پودر ۲۰ به ۱، در محیط اتانول قرار گرفت. بعد از عبور پودر آسیاب شده از الک با مش ۶۰ و گرانوله کردن آن، دیسک‌هایی با قطر ۱۲mm و ضخامت ۱mm با روش پرس تک محوره با اعمال فشار ۳۰۰ MPa تهیه شد. نمونه‌ها در دمای  $1620^{\circ}C$  به مدت ۱۵ دقیقه زینتر شدند.

Analytical مدل 1260 با اعمال ولتاژ سینوسی ۱۰mV در رنج فرکانس ۱۰ Hz تا ۵ MHz استفاده گردید.

### نتایج و بحث

در شکل ۱ نمودارهای توزیع اندازه ذرات پودرهای آسیا شده در زمان‌های متفاوت آورده شده است. همان گونه که مشاهده می‌شود، توزیع اندازه ذرات بعد از ۳۰ دقیقه آسیا شدن تقریباً وسیع و متوسط اندازه ذرات حدود  $2\ \mu\text{m}$  بود. با افزایش زمان آسیاب به ۶ ساعت، علاوه بر کاهش اندازه ذرات به مقدار متوسط حدود  $700\ \text{nm}$ ، توزیع پودر نیز باریک‌تر شده است. پودر آسیاب شده به مدت ۱۰ ساعت، دارای توزیع چند قله‌ای می‌باشد، بطوری‌که برای درصدی از پودر متوسط اندازه ذرات  $1\ \mu\text{m}$  و برای حدود ۲۰ درصد از آن متوسط اندازه ذرات  $200\ \text{nm}$  بود. سرعت آسیاب کردن و کاهش اندازه ذرات وابسته به اندازه ذرات اولیه می‌باشد. سرعت آسیاب با کاهش اندازه ذرات کاهش می‌یابد و وقتی ذرات ریز می‌شوند، (حدود زیر میکرومتر) دستیابی به کاهش اندازه بیش‌تر دشوارتر می‌شود [۳].



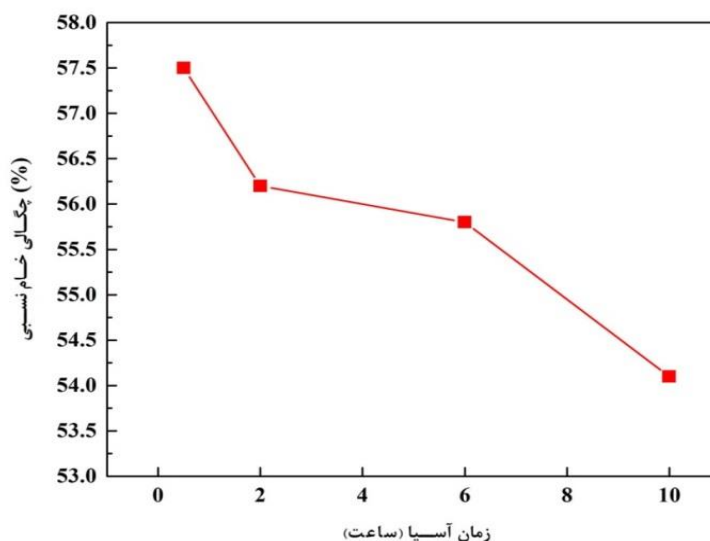
شکل ۱- نمودارهای توزیع اندازه ذرات پودرهای آسیاب شده برای زمان‌های متفاوت

چگالی خام نمونه‌ها با اندازه گیری وزن و ابعاد آن‌ها (قطر و ضخامت) و با تقسیم وزن بر حجم محاسبه شد. با استفاده از روش ارشمیدس بر اساس استاندارد ASTM-C-373 دانسیته نهایی نمونه‌ها اندازه گیری گردید. بررسی ریز ساختار نمونه‌ها با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, Leica Cambridge S360) انجام شد. برای سونش حرارتی نمونه‌ها، سطح آن‌ها با استفاده از کاغذ سنباده ۳۰۰۰ و خمیر الماسه برای دستیابی به سطح آینه‌ای، پولیش و در دمای  $1580^\circ\text{C}$  به مدت ۳۰ دقیقه حرارت داده شدند. از روش حلقه بر روی حلقه بر اساس استاندارد ASTM C-1499, 2003 برای تعیین استحکام نمونه‌ها استفاده گردید. در این رابطه، مقدار متوسط استحکام شکست ۵ نمونه به‌عنوان استحکام شکست هر یک از نمونه‌ها در نظر گرفته شد. به منظور بررسی هدایت یونی از طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در محدوده دمایی  $25^\circ\text{C}$  -  $50^\circ\text{C}$  در اتمسفر هوا استفاده شد. به این منظور از دستگاه‌های Solartron

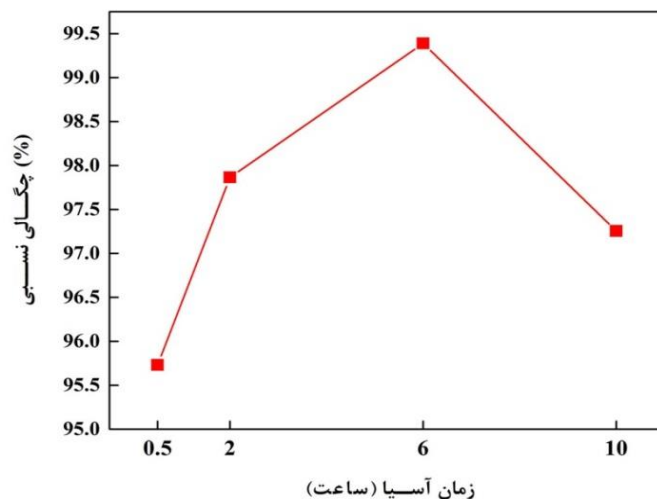
محركه برای تفجوشی کاهش سطح ویژه است و هرچه اندازه ذرات ریزتر باشند، سطح ویژه بالاتری خواهند داشت و نیروی محركه بیشتری نیز برای تفجوشی دارند و می‌توان انتظار داشت چگالش مؤثرتری در آن‌ها مشاهده شود [۲،۳]. با توجه به این توضیحات انتظار می‌رود که در ابتدا با افزایش زمان آسیاکاری به دلیل کاهش اندازه ذرات و افزایش نیروی محركه برای تفجوشی، رفتار چگالش بهبود یابد و چگالی نهایی نمونه‌ها افزایش داشته باشد. در حال ذکر این نکته نیز حائز اهمیت است که اگرچه کاهش اندازه ذرات نیروی محركه تفجوشی را افزایش می‌دهد؛ اما در عمل مشکلاتی را نیز ایجاد می‌کند. در واقع در پودر با اندازه ذرات ریز، نیروی الکترواستاتیک و سطحی غالب می‌شود و ذرات تمایل به آگلومره شدن پیدا می‌کنند. در طی پخت، آگلومرها تمایل به تفجوشی شدن با یکدیگر داشته و نه تنها نیروی محركه چگالش را از بین می‌برند، بلکه می‌توانند حفره‌ها بزرگی بین آگلومرهایی که تا حدودی تفجوشی شده‌اند، ایجاد نمایند که حذف کردن آن‌ها دشوار است [۳]. با توجه به این پدیده مشاهده می‌شود که در نمونه S10 به دلیل وجود نیروهای سطحی قابل توجه بین ذرات ریز پودر و آگلومره شدن آن‌ها، دانسیته نهایی نسبت به نمونه‌های S6 و حتی S2 کم‌تر می‌باشد.

در شکل ۲ تغییرات چگالی خام نمونه‌های پرس شده بر حسب زمان آسیاکاری نشان داده شده است. مقدار زیاد چگالی خام نمونه حاصل از پودر تولید شده پس از ۳۰ دقیقه آسیاکاری (S0.5) می‌تواند ناشی از توزیع پراکنده اندازه ذرات پودر باشد. در این حالت، ذرات با اندازه ریز در تخلخل‌های موجود بین ذرات با اندازه درشت قرار گرفته و منجر به ریزساختار خام متراکم می‌گردد. نمونه S10 (پودر تولید شده پس از ۱۰ ساعت آسیاکاری) اگرچه از پودری تولید شده است که دارای توزیع پراکنده می‌باشد، ولی چگالی خام بالایی ندارد که دلیل آن را می‌توان به اصطکاک زیاد بین ذرات ریز پودر نسبت داد [۳].

ریزساختار بر خواص سرامیک سدیم بتا آلومینا مانند دیگر سرامیک‌های مهندسی به شدت تأثیر گذار است. پارامترهای مربوط به ریزساختار شامل اندازه و شکل دانه‌ها، مقدار تخلخل، اندازه و نحوه توزیع تخلخل می‌باشد. برای اغلب کاربردها، کنترل ریزساختار معمولاً به معنای دستیابی به چگالی بالا و اندازه دانه کوچک و ریزساختار یکنواخت می‌باشد [۳]. تغییرات چگالی نهایی نمونه‌های زینتر شده بر حسب زمان آسیاب در شکل ۳ ارائه شده است. با توجه به این نتایج دیده می‌شود که با افزایش زمان آسیاکاری، چگالی نهایی ابتدا افزایش و سپس کاهش یافته است. بیش‌ترین چگالی مربوط به نمونه S6 با مقدار ۹۹/۳ درصد چگالی تئوری بود. نیروی



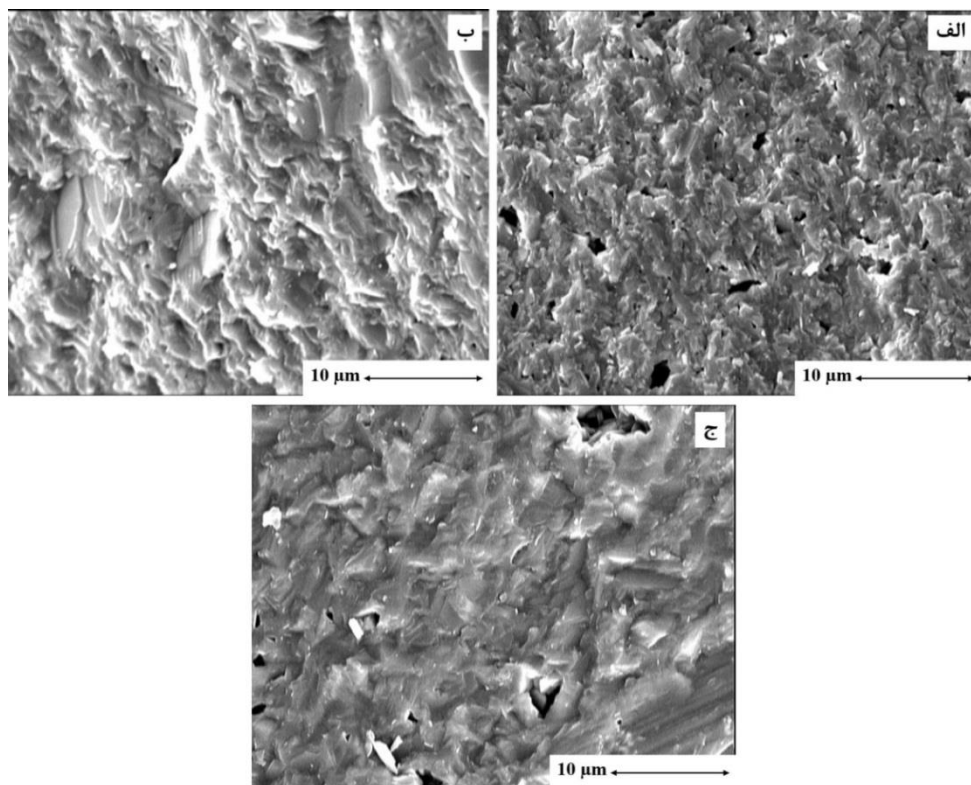
شکل ۲- تغییرات چگالی خام نمونه‌های پرس شده بر حسب زمان آسیا



شکل ۳- تغییرات چگالی نهایی نمونه‌های زینتر شده بر حسب زمان آسیا

در پودر با اندازه ذرات بزرگ مکانیزم غالب تف-جوشی، انتقال در فاز گاز می‌باشد. مکانیزم نفوذ مرزدانه، منجر به چگالش و در نتیجه دانسیته بالاتر و تخلخل کم-تر می‌شود و مکانیزم نفوذ انتقال در فاز گاز منجر به رشد دانه و عدم حذف تخلخل می‌گردد [۳]. ریزساختار متراکم S6 می‌تواند به دلیل نفوذ مرزدانه در این نمونه باشد.

در شکل ۴ تصاویر SEM مربوط به سطح شکست نمونه‌های مختلف آورده شده است. ریزساختار متراکم نمونه S6 کاملاً مشهود است و وجود تخلخل در ریزساختار دو نمونه S0.5 و S10 قابل مشاهده می‌باشد. طبق قانون Scaling نوع مکانیزم تف‌جوشی وابسته به اندازه ذرات پودر است. وقتی اندازه ذرات ریزتر می‌شود، سرعت تف‌جوشی از طریق نفوذ مرزدانه افزایش می‌یابد.

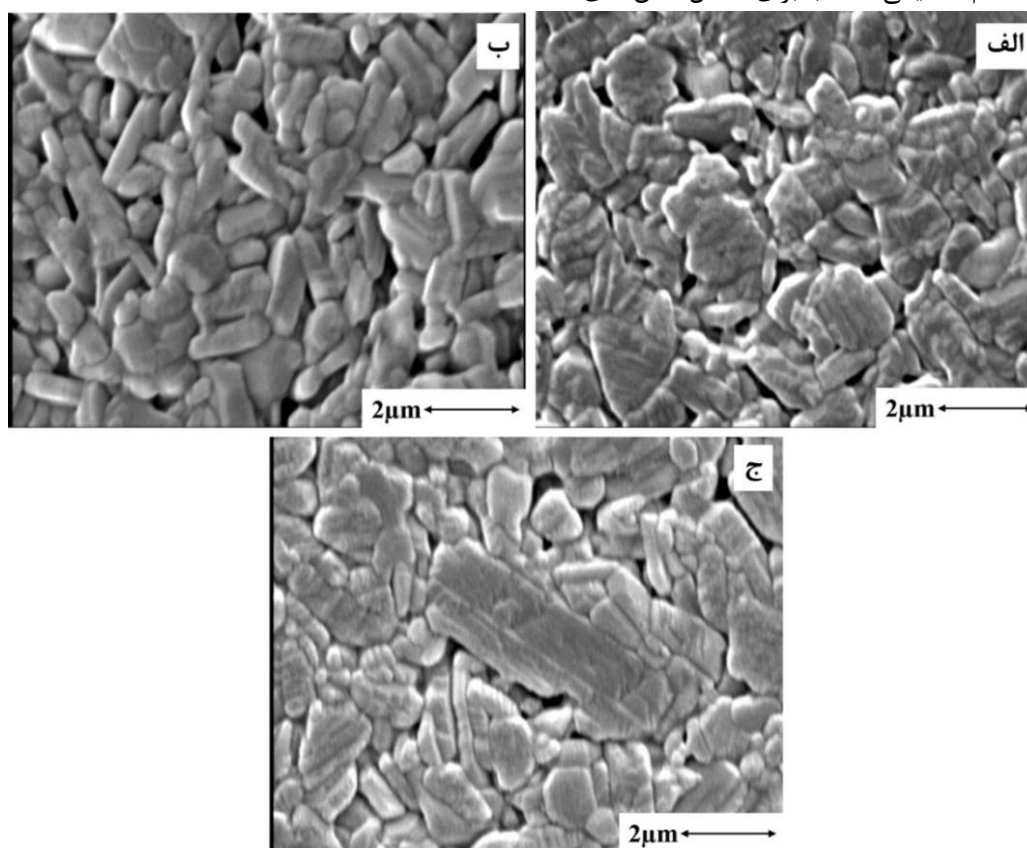


شکل ۴- تصاویر SEM مربوط به سطح شکست نمونه‌های الف (S0.5، ب) S6 و ج) S10

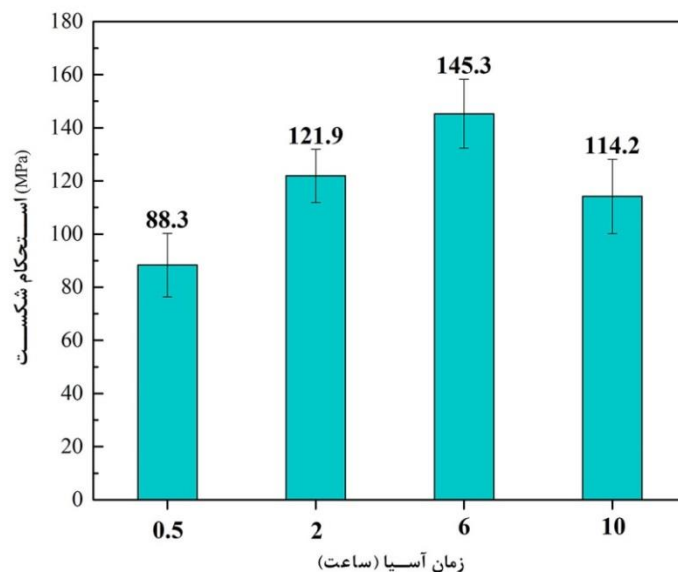
اعمالی را نیز داشته باشد. شکل ۶ وابستگی استحکام شکست نمونه‌ها به زمان آسیاکاری را نشان می‌دهد. با توجه به این نتایج دیده می‌شود که نمونه S6 بیش‌ترین مقدار استحکام شکست معادل  $145 \pm 13$  MPa را دارد و روند تغییرات استحکام شکست با زمان آسیاکاری مشابه چگالی نهایی است. چگالی بالا و ریزساختار یکنواخت این نمونه می‌تواند منجر به بیش‌ترین استحکام شکست آن گردد. استحکام شکست سرامیک سدیم بتا آلومینا وابستگی زیادی به دانسیته دارد [۱۴، ۱۵]. در شکل ۷ تغییرات استحکام شکست بر حسب چگالی برای سرامیک سدیم بتا آلومینا ترسیم شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، یک ارتباط خطی بین استحکام و دانسیته نهایی نمونه‌ها با ضریب تطابق بالا قابل تشخیص است. کم‌تر بودن استحکام شکست نمونه S10 نسبت به نمونه S2 را می‌توان به ریزساختار غیر یکنواخت نمونه S10 نسبت داد [۱۰].

ریزساختار سرامیک‌های پیشرفته با کاربردهای ویژه مانند الکترولیت سدیم بتا آلومینا بایستی در طی فرآیند تولید با دقت کنترل شود. اندازه ذرات و توزیع اندازه ذرات پودر تأثیر کلیدی بر فشرده سازی و تفجوشی پودرها دارد. توزیع اندازه ذرات باریک تمایل برای رشد دانه غیر نرمال را کاهش می‌دهد [۲]. هم‌چنین وقتی توزیع اندازه ذرات باریک است، نیروی محرکه برای رشد دانه در نتیجه کاهش انحنای مرز ذرات کم‌تر می‌شود [۳]. بنابراین چنین نتیجه می‌شود که در توزیع اندازه ذرات باریک دست یابی به ریزساختار دانه ریز و یکنواخت میسر است. تصاویر مربوط به سونش حرارتی نمونه‌های مختلف در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌گونه که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، دو نمونه S0.5 و S6 ریزساختار یکنواخت به ترتیب با اندازه دانه‌های درشت و ریز نشان می‌دهند و نمونه S10 ریزساختار غیریکنواخت دارد که می‌تواند ناشی از توزیع گسترده پودر آن و وجود ذرات اگلومره شده باشد.

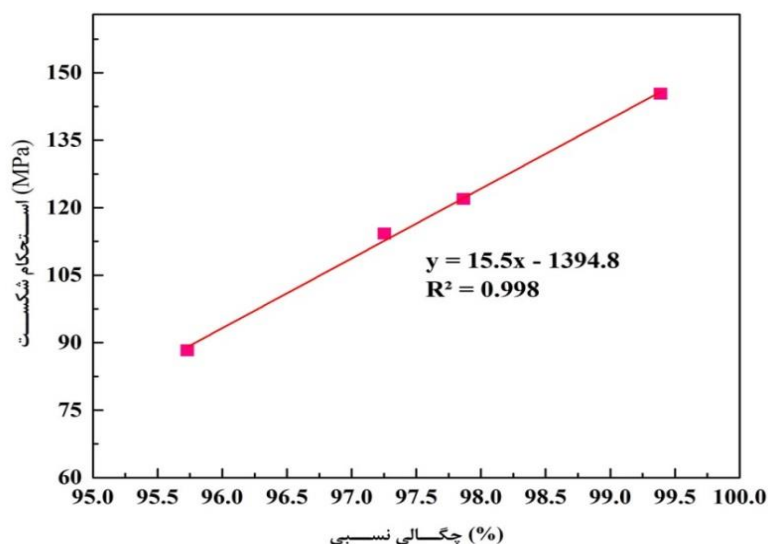
سرامیک سدیم بتا آلومینا علاوه بر هدایت یونی بالا، بایستی استحکام مکانیکی مناسب برای تحمل تنش‌های



شکل ۵- تصاویر SEM مربوط به سطوح سونش حرارتی شده نمونه‌های الف (S0.5، ب) S6 و ج) S10



شکل ۶- نمودار نشان دهنده وابستگی استحکام شکست نمونه‌ها به زمان آسیاکاری



شکل ۷- تغییرات استحکام شکست بر حسب چگالی

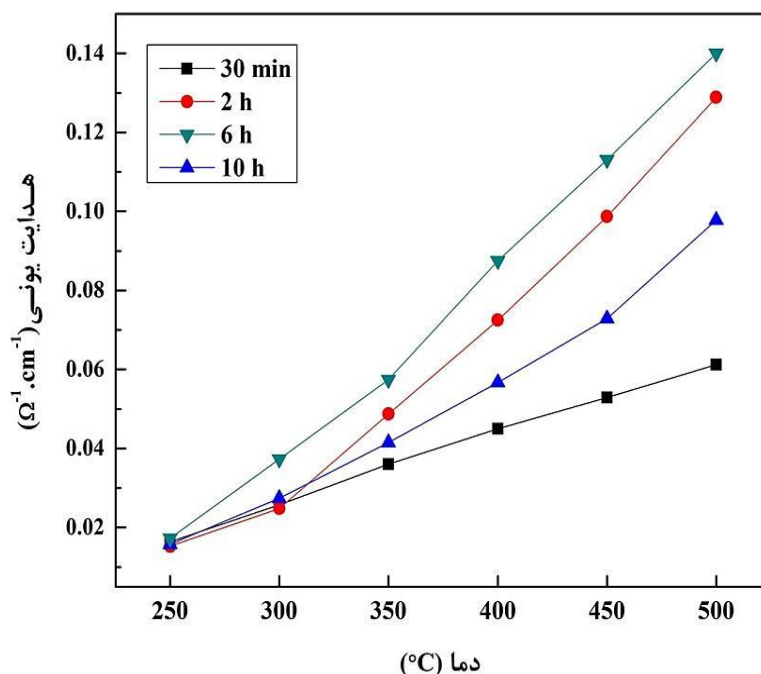
مقاومت ناشی از مرز دانه‌ها در هدایت یونی، در دماهای پایین تأثیر بیشتری دارد. هر چه الکترولیت ریزدانه‌تر باشد، مقاومت مرز دانه‌ها در برابراانتقال یون‌ها افزایش یافته و منجر به کاهش هدایت یونی می‌گردد [۱۱]. هدایت یونی مشابه نمونه S0.5 ( $0.016 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) با نمونه S6 ( $0.017 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) در دمای  $250^\circ\text{C}$  را می‌توان به مرزدانه کم‌تر در نمونه S0.5 نسبت داد. هدایت یونی نمونه S6 در دماهای بالاتر تقریباً دو برابر هدایت یونی نمونه S0.5 به دست آمده است. تفاوت در مقدار چگالی نهایی دو نمونه S2 و S10 خیلی ناچیز است؛ ولی هدایت یونی نمونه S2 نسبت به S10 بیش‌تر و نزدیک به مقادیر

از جمله پارامترهای مؤثر بر هدایت یونی الکترولیت سدیم بتا آلومینا می‌توان به ترکیب شیمیایی و ریزساختار (اندازه دانه، تخلخل و ناخالصی) اشاره نمود [۷]. شکل ۸ نمودار هدایت الکتریکی اندازه‌گیری شده برای نمونه‌های مختلف را به صورت تابعی از دما نشان می‌دهد. با توجه به این نتایج مشخص می‌شود که هدایت یونی نمونه S6 نسبت به نمونه‌های دیگر بیش‌تر است. شکل ۸ بیانگر آن است که اختلاف در هدایت یونی اندازه‌گیری شده در دماهای کم‌تر از  $250^\circ\text{C}$ ، کم و در دماهای بالا اختلاف بین هدایت یونی نمونه‌ها قابل توجه است.

### نتیجه گیری

در فرآیند ساخت سرامیک‌ها با استفاده از متالورژی پودر مرحله آسیاکاری پودر که به منظور کنترل اندازه ذرات و توزیع آن انجام می‌شود، اهمیت زیادی دارد. نتایج حاصل از این تحقیق نشان داد که مدت زمان آسیاکاری می‌تواند بر خواص الکترولیت سدیم بتا آلومینا تأثیر به‌سزایی داشته باشد و با بهینه کردن زمان آسیاکاری، می‌توان به الکترولیتی با خواص مناسب دست یافت. زمان آسیاکاری بر اندازه و توزیع اندازه ذرات پودر تأثیر می‌گذارد و این دو عامل بر رفتار چگالش سرامیک‌ها و در نتیجه خواص آن‌ها تأثیر خواهند داشت. طبق نتایج به دست آمده، با آسیاکاری سایشی پودر سدیم بتا آلومینا به مدت ۶ ساعت، الکترولیت سدیم بتا آلومینا با چگالی  $99/3\%$  درصد، استحکام شکست  $145\text{ MPa}$  و هدایت یونی  $0/057\ \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  در دمای  $350^\circ\text{C}$  به دست آمد. ریزساختار غیریکنواخت در نمونه S10 (قطعه تولیدی از پودر آسیاکاری شده به مدت ۱۰ ساعت) عامل اصلی در افت خواص این نمونه می‌باشد.

بدست آمده برای نمونه S6 می‌باشد. ریزساختار غیریکنواخت نمونه S10 می‌تواند منجر به افت هدایت یونی گردد [۱۴]. می‌توان نتیجه گرفت که دو عامل چگالی و ریزساختار تأثیر به‌سزایی بر هدایت یونی الکترولیت دارند. با افزایش زمان آسیاب از ۳۰ دقیقه به ۶ ساعت و دستیابی به نمونه‌هایی با چگالی بالاتر، هدایت یونی الکترولیت سدیم بتا آلومینا بهبود یافته است. در نمونه S10 اگرچه چگالی نمونه نسبتاً زیاد می‌باشد؛ اما به دلیل ریزساختار غیر یکنواخت، هدایت یونی کاهش چشم‌گیری داشته است. همان‌گونه که در شکل ۸ مشاهده می‌شود، وابستگی هدایت یونی به دما در دو نمونه S6 و S2 شدیدتر می‌باشد و با تغییر دما، تغییر در هدایت یونی این دو نمونه بیش‌تر است که بیان‌گر انرژی فعال‌سازی بالاتر در این نمونه‌ها می‌باشد. با استفاده از نمودار آرنیوسی مقادیر انرژی فعال‌سازی برای نمونه‌های S0.5، S2، S6 و S10 به ترتیب  $0/25\text{ eV}$ ،  $0/36\text{ eV}$ ،  $0/34\text{ eV}$  و  $0/27\text{ eV}$  محاسبه گردید. مقادیر کم‌تر انرژی فعال‌سازی در دو نمونه S0.5 و S10 را می‌توان به کم‌تر بودن مرزدانه و دانه‌های بزرگ‌تر ساختار آن‌ها نسبت داد [۱۶].



شکل ۸- نمودار هدایت الکتریکی نمونه‌ها با زمان آسیاب متفاوت در دماهای مختلف



**References:**

- [1] G. Y. Onoda and L. L. Hench, *Ceramic Processing Before Firing*, Wiley, New York, 1978.
- [2] M. Barsoum and M.W. Barsoum, *Fundamentals of Ceramics*, CRC press, 2002.
- [3] M. N. Rahaman, *Ceramic Processing and Sintering*, Marcel Dekker, New York, 1995.
- [4] S.S. Razavi-Tousi and J. A. Szipunar, "Effect of ball size on steady state of aluminum powder and efficiency of impacts during milling", *Powder technology*, vol. 284, pp. 149–158, 2015.
- [5] S. Maleki and A. Karimi-jashni, "Effect of ball milling process on the structure of local clay and its adsorption performance for Ni (II) removal", *Applied Clay Science*, vol. 137, pp. 213–224, 2017.
- [6] P. Kuziora, M. Wyszynska, M. Polanski and J. Bystrzycki, "Why the ball to powder ratio (BPR) is insufficient for describing the mechanical ball milling process", *Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 39, pp. 9883-9887, 2014.
- [7] X. Lu, G. Xia, J. P. Lemmon, and Z. Yang, "Advanced materials for sodium-beta alumina batteries: Status, challenges and perspectives", *Journal of Power Sources*, vol. 195, pp. 2431–2442, 2010.
- [8] Z. Wen, Z. Gu, X. Xu, J. Cao, F. Zhang, and Z. Lin, "Research activities in Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences on the solid electrolytes for sodium sulfur batteries", *Journal of Power Sources*, vol. 184, pp. 641–645, 2008.
- [9] C. Zhu, J. Xue, and G. Ji, "Effect of Na<sub>2</sub>O content on properties of beta alumina solid electrolytes," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 31, pp. 487–492, 2015.
- [10] H. Ahmadi Moghammad, and M. H. Paydar, "Investigation of Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additive on mechanical and electrical properties of Li<sub>2</sub>O- stabilized β"-alumina electrolyte", *Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 14, pp. 1183–1189, 2017.
- [11] T. Oshima, M. Kajita, and A. Okuno, "Development of Sodium-Sulfur Batteries", *Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 1, pp. 269–276, 2004.
- [12] L. Yang, S. Shan, X. Wei, X. Liu, H. Yang, and X. Shen, "The mechanical and electrical properties of ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Na-β/β"-alumina composite electrolyte synthesized via a citrate sol-gel method", *Ceramics International*, vol. 40, pp. 9055–9060, 2014.
- [۱۳]. ه. احمدی مقدم و م. ح. پایدار، "بررسی سنتز و رفتار چگالش β"-آلومینا به عنوان الکترولیت باتری‌های سدیم سولفور"، *مجله مواد نوین*، دوره ۶، شماره ۲۲، ص ۱۳۷-۱۴۶، زمستان ۱۳۹۴.
- [14] H. Ahmadi Moghadam and M. H. Paydar, "The effect of nno CuO as sintering aid on phase formation, microstructure and properties of Li<sub>2</sub>O-stabilized β"-alumina ceramics", *Journal of Ceramic Science and Technolog*, vol. 7, pp. 441–446, 2016.
- [15] D. Xu, H. Jiang, M. Li, O. Hai, and Y. Zhang, "Synthesis and characterization of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped Na-β"-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid electrolyte by double zeta process", *Ceramics International*, Vol. 41, pp. 5355-5361, 2015.
- [16] C.L. Dirksen, K. Skadell, M. Schulz and M. Stelter, "Effects of TiO<sub>2</sub> doping on Li<sup>+</sup>-stabilized Na-β"-alumina for energy storage applications", *Separation and Purification Technology*, Vol. 213, pp. 88-92, 2019.

