

REZUMATUL ETAPEI I

Consortiul proiectului NASIPONAC isi bazeaza cercetarile pe ideea obtinerii unor materiale ceramice avansate prin metoda carbotermica.

Proiectul intentioneaza a combina cercetarile stiintifice si interesul comercial al partenerilor din Romania si Turcia in vederea obtinerii unor pudre ceramice, si anume carbura de siliciu (SiC) si nitrura de siliciu (Si₃N₄) prin 2 noi tehnologii, ambele avand la baza un mineral putin utilizat, serpentinitul. Serpentinitul este un silicat de magneziu ce se gaseste in multe locuri ale Europei in halde ce provin din exploatare ale minelor de azbest si care poate fi ulterior prelucrat in silice mesoporoasa. Printr-o abordare din domeniul nanotehnologiilor (polimerizarea unui monomer vinilic in nanoporii unei silice), procedeul presupune obtinerea pulberilor de SiC si Si₃N₄ la un pret mai scazut si o calitate mai buna decat prin intermediul tehnologiilor actuale. Pulberile vor fi utilizate pentru obtinerea articolelor ceramice de inalta performanta destinate automobilelor, cuptoarelor cu microunde, blindajelor militare.

In ultima perioada s-a observat un progres important in dezvoltarea materialelor pentru domenii tehnice de inalta performanta. In cazul ceramicilor structurale carbura de siliciu si nitrura de siliciu sunt considerate cele mai noi si promitatoare materiale. SiC si Si₃N₄ sunt compusi sintetizati prin diferite reactii chimice. Aceste particole sunt presate si sinterizate prin metode binecunoscute in scopul obtinerii ceramicilor cu proprietati remarcabile. Aceste materiale sunt de culoare gri inchis si pot fi lustruite pana la o suprafata reflectiva foarte buna. Cele mai interesante proprietati ale ceramicilor sunt densitatile scazute (3 g/cm³), rezistenta inalta intr-un larg interval de temperatura, duritate, rezistenta mare la uzura, rezistenta buna la soc termic, rezistenta chimica, coeficient de frecare redus.

Utilizarea nitrurii de siliciu este in continua crestere o data cu aplicatiile avansate din inginerie. Cerintele de a gasi alternative, de preferat cu cost redus, pentru pulberile ceramice, sunt mari. Calea propusa in proiect de reducere a costurilor pulberilor ceramice a fost de a utiliza o materie prima disponibila ieftina, respective serpentinitul deseu din haldele de la exploatarea dezafectata a asbestului de la Dubova, Mehedinti

In ultimele decade nitrura de siliciu s-a obtinut prin procedeul CRN (nitrare-reducere carbotermala) pornind de la silice si carbune. Principala problema in procesul CRN o constituie cantitatea considerabila de impuritati prezente. Impuritatile precum Ca²⁺ si Fe³⁺ pot afecta procesul de sinteza in etapa CRN.

Pentru reducerea impuritatilor, utilizarea chimiei supramoleculare de tip gazda-oaspete poate fi o metoda eficienta. Acesti compusi au mai multe contributii: pot reduce cantitatea de impuritati prin inlocuirea carbonului solid cu un polimer organic sau pot conduce la amestecuri omogene ale reactivilor la nivel molecular. In acest mod mineralul devine un reactant potrivit pentru intercalarea cu o polimerul organic precum poliacrilonitrilul, ceea ce va favoriza tratamentul ulterior din procesul carbotermal. In proiectul de fata se intentioneaza a se obtine pulberi de nitrura si carbura de siliciu din astfel de precursori, un compus de tip gazda- oaspete intre silicea mezoporoasa si PAN.

Cercetarile desfasurate in cadrul proiectului NASIPONAC sunt clar delimitate intre parteneri: INCDMNR-IMNR se ocupa de obtinerea silicei mezoporoase prin tratarea cu acizi minerali a serpentinitului, coordonatorul proiectului, INCDCP-ICECHIM Bucuresti se ocupa de sinteza nanocompozitelor precursore pentru obtinerea materialelor avansate, SC CALORIS GROUP SA se ocupa de tratamentele termice asupra nanocompozitelor in vederea obtinerii pulberilor ceramice, iar MDA SERAMIK impreuna cu Universitatea Tehnica din Istanbul se ocupa cu obtinerea pieselor ceramice.

In aceasta etapa a proiectului s-a efectuat un studiu aprofundat privind caracteristicile serpentinitului din haldele de la Dubova, si anume: compozitia chimica, compozitia structurala de faza analizata prin DRX si compozitia mineralogica realizata prin microscopie optica in lumina polarizata.

Analiza compozitionala a aratat faptul ca pentru atingerea obiectivelor proiectului si anume pentru obtinerea prin separare a unei silice cat mai pure , mezoporoase si cu dimensiuni de pori sub 40nm, este necesara o macinare avansata a materialului initial, o solubilizare cu acizi concentrati, cu capacitate de oxidare ridicata; Pentru aprecierea comportarii la macinare a serpentinelor cu ajutorul unei mori planetare de tip Retsch PM 100, s-au efectuat incercari standard de macinare, si s-a studiat variatia urmatorilor parametri dupa un plan experimental ortogonal de ordinul 2 pentru 16 experimente: durata macinarii, viteza de rotatie a morii, incarcarea cu material.

Procesul de solubilizare urmat de separare faze prin filtrare pe filtru presa (4 bari), asigura conditiile necesare obtinerii unei silice mezoporoase cu suprafata specifica BET de peste 300m²/g, si dimensiuni de pori sub 10nm, insa impura, cu un continut de fier intre 1,0-2,5%; La separarea magnetica a fractiunilor insolubile

reziduale de minerale cu proprietati magnetice din silice, limita concentratiei de fier se poate reduce pana la 0,7-1,0%;

Intensificarea procesului de macinare, solubilizare si separare magnetica a fractiunilor cu concentratie ridicata de fier se poate realiza prin iradierea serpentinitelor in camp de microunde controlat, cand au loc nu numai transformari de faza dar si variatii de proprietati ale mineralelor din compozitia serpentinitului, cu aparitia microfisurilor intragranulare;

- Compusii cu continut de MgO separati prin precipitare cu alcalii (NaOH si Na₂CO₃) din solutiile acide de azotati rezultate de la solubilizarea serpentinitului poate fi valorificat comercial pentru o paleta larga de aplicatii industriale: depoluare soluri poluate cu metale grele, tratare fluxuri gazoase, tratare ape uzate si ape uzate industriale, fertilizant in agricultura, aditivi in cimenturi pentru constructii civile, in matriale refractare, in hidrometalurgie ca agent precipitant pentru metale neferoase, in otelarie in fluxuri, in cataliza, ca intaritor si aditiv in cauciuc, mase plastice etc.

S-au obtinut compozite hibride prin polimerizarea unui polimer carbocatenar, acrilonitril, in silice poroasa, in care s-a variat atat sortul de silice cat si concentratia de compus organic. Metoda inovativa de sinteza a constat in realizarea imbibarii si polimerizarii in camp de ultrasunete.

Analiza de fluorescenta de raze X a arata ca la probele cu 50% silice se regaseste un continut de siliciu apropiat de cantitatea de silice introdusa. Rezultatele FTIR ale noilor compozite sintetizate, cu continut diferit de compus organic, au prezentat toate benzile caracteristice prezentei compusului anorganic gazda si polimerului vinilic oaspete.

In urma analizeilor termice s-au stabilit temperaturile optime de tratare termica a compozitelor in scopul obtinerii pulberilor ceramice. Analiza TGA a permis demonstrarea faptului ca nanocompozitele polimerice au un continut de component anorganic de peste 35%.

Toate sistemele hibride prezentate, indiferent de sortul de silice utilizat, prezintă valori foarte ridicate ale modulului de stocare comparativ cu PAN de referinta. Acest lucru arata ca silicea utilizata marestea elasticitatea sistemului pe tot domeniul de temperatura. De asemenea aproape toate compozitele sintetizate prezinta 2 temperaturi de tranzitie sticloasa: una la o temperatura mai mica decat referinta, apartinand probabil polimerului de suprafata, de masa moleculara mai mica si unul la o temperatura mai mare decat referinta, apartinand polimerului constrans in pori si cu masa moleculara mai mare.

Cercetarile privind transformarea nanocompozitelor hibride anorganic-organice in SiC si Si₃N₄ au permis desprinderea urmatoarelor concluzii:

. Proba 50R12 tratata la 1460 °C (fara palier), in atmosfera de N₂, confirma formarea Si₃N₄ prin benziile de absorbtie din spectrul FTIR de la 952 cm⁻¹, respective 492 cm⁻¹. Intensitatea acestor benzi sugereaza ca nitrura de siliciu nu este faza majoritara din proba, SiO₂ ramanand principal component.

Proba 50R12 tratata la 1550 °C timp de 1 h in atmosfera de azot (reziduu ATD) sugereaza formarea unei cantitati mai mari de nitrura de siliciu (vezi benziile de absorbtie de la 930cm⁻¹ respectiv 493 cm⁻¹). In acest caz Si₃N₄ este component principal din proba analizata.

Proba 50R12 tratata termic la 1460 °C timp de 3 ore indica prezenta preponderenta a legaturilor Si-O (1093 cm⁻¹, 802 cm⁻¹ si respectiv 472 cm⁻¹). Prezenta Si₃N₄ este confirmata de prezenta unei benzi la 950 cm⁻¹

Au fost prezentate 8 comunicari stiintifice: 4 la Workshopul Challenges in the obtaining of new ceramic powders starting from inorganic-organic nanocomposites, 2 la Simpozionul International *Mediul si Industria* –SIMI 2013, si 2 la simpozionul Prioritatile chimiei pentru o dezvoltare durabila PRIOCHEM- editia a IX-a,

Elementele inovative au fost protejate prin depunerea unei cereri de brevet de inventie la OSIM inregistrata cu nr. A/00762/22.10.2013.