

REZUMATUL ETAPEI III

In aceasta etapa a proiectului s-au definitivat cercetarile privind obtinerea celor 2 pulberi ceramice vizate in proiect: carbura si nitrura de siliciu. In cursul cercetarilor s-au desprins urmatoarele concluzii mai importante:

- Introducerea operatiei suplimentare de tratare a serpentinitului in camp de microunde este benefica pentru macinarea serpentinitului si rezultatele acestei operatii, contribuie la optimizarea tehnologiei propuse, astfel: conduce la micșorarea dimensiunii particulelor din alimentarea morii (F80, fractie cumulativa) de la circa 817 μm (fara microunde) cu pana la 44%, la valori de circa 451 μm (dupa aplicarea iradierii cu microunde). Se obtine un material macinat (P80 fractie cumulativa) mai fin cu circa 20%, cu o granulatie in medie de 46,6 μm , fata de o medie de 58,94 μm . Se reduce cantitatea de material grosier recirculat la macinare in circuit inchis de la 0,48 t/tona de serpentinit (macinare clasica) la circa 0,34 t/tona de serpentinit (dupa iradierea cu microunde), deci cu circa 29%. Dupa recircularea materialului grosier (macinare in circuit inchis), dimensiunea finala a materialului la iesirea din moara, nu difera semnificativ in cele doua variante aplicate, fiind (P80) in medie, 42,3 μm (fara microunde) si (P80) in cazul iradierii cu microunde de circa 46,1 μm . Consumul necesar de serpentinit raportat la 1 tona de silice (produs final) difera usor, fiind de 2,64 t/tona de silice obtinuta (varianta fara microunde) fata de 2,89 t/tona de silice (la iradiere cu microunde), insa produsul final, silice mezoporoasa difera clar calitativ din punct de vedere al continutului de impuritati, in special fier, de la un continut 1,2 – 3% fier, la 0,26 – 0,34% fier, exprimat ca Fe_2O_3 . La aplicarea iradierii cu microunde se estimeaza un consum cu energia electrica acceptabil, raportat la 1 tona de silice obtinuta, respectiv de circa 27,8 kWh/tona de silice;

- Introducerea unei operatii suplimentare de separare magnetica a fractiei de serpentinit cu continut crescut de fier prezenta sub forma unor compusi magnetici, in principal magnetit fin dispersat in matricea de serpentinit macinat si clasat gravitational, este benefica. Se poate reduce astfel continutul de fier in alimentare cu pana la 2%;

- Prin recircularea unei parti din cantitatea de faza lichida acida, rezultata la operatia de spalare a rezidului umed de silice (rezultat la solubilizarea serpentinitului cu acid azotic concentrat, 50%), de pana la $\frac{1}{2}$ din cantitatea totala rezultata, aceasta poate fi utilizata la prepararea solutiei de acid azotic concentrat la faza de solubilizare acida, astfel se estimeaza reducerea consumului de acid cu circa 0,006 t/tona de silice obtinuta, si implicit reducerea consumului de apa industriala proaspata;

- Au fost obtinute noi hibride silice-PAN pe baza de silice R₃₉ cu continut ridicat de Fe prin polimerizarea radicalica gazda-oaspete in camp de ultrasunete. A fost studiata influenta diferitilor parametrii asupra procesului de sinteza al hibridelor si asupra proprietatilor finale ale compozitelor. Parametrii investigati au fost concentratia de compus organic, concentratia de initiator, timpul de imbibare asistata de ultrasonare si respectiv timpul de polimerizare asistata de ultrasonare. Au fost sintetizate hibride polimerice cu proprietati net superioare componentelor individuale.
- Analiza BET a aratat ca toti parametrii corespunzatori compozitelor obtinute scad semnificativ in comparatie cu structura anorganica gazda. Rezultatele sustin afirmatia ca lanturile polimerice au fost incorporate in cavitatile silicei si astfel reduc dimensiunea porilor materialului initial.
- Rezultatele FTIR ale noilor compozite sintetizate prin varierea diferitilor parametrii de sinteza au prezentat toate benzile caracteristice prezentei compusului anorganic gazda si polimerului vinilic oaspete.
- Stabilitatea termica a poliacrilonitrilului incorporat in structura anorganica poroasa a fost imbunatatita comparativ cu polimerul de referinta. TGA a oferit de asemenea informatii importante privind procesul de carbonizare (etapele 1 si 2 din procesul de degradare a polimerului) care au fost validate in aceasta etapa si au fost folosite ulterior la obtinerea materialelor ceramice.
- Analiza DMA (data de modulul de stocare, rigiditatea si respectiv temperatura de tranzitie sticloasa) a evidentiat formarea si a unor straturi de polimeri pe suprafata materialului gazda, dar si o imbunatatire a elasticitatii pana la 200 °C in comparative cu silicea pura. Toate testele si masuratorile au aratat efectul de ranforsare a silicei cu polimer.
- Studiul experimental a oferit informatii privind generarea termica a nanocompozitelor silice-carbon prin oxidarea si grafitizarea polimerului din nanocompozite. A fost demonstrat faptul ca diferitele concentratii de carbon pot fi incorporate in matricea anorganica, dar si mai important este faptul ca faza carbonica poate fi controlata prin cantitatea de polimer initial incorporat. De asemenea sortul de silice utilizat precum si cantitatea de compozit tratata initial sunt extrem de importante pentru procesul de reducere nitruare dar si asupra proprietatilor finale a ceramicii.
- Un amestec intim silice-carbon poate fi obtinut prin oxidarea si grafitizarea acrilonitrilului in porii silicei dupa tratamente termice la 290, 550 °C in atmosfera inerta de azot.

- S-au validat tehnologiile de producere a nanocompozitelor polimerice si de carbonizare a polimerului.

- Cercetarile de demonstrare a functionalitatii si utilitatii tehnologiei de producere a nanocompozitelor polimerice au avut dublu scop: pe de o parte verificarea reproductibilitatii tehnologiei iar pe de alta parte punerea la dispozitia partenerului P2 a nanocompozitelor necesare studiului de carbonizare si de sinteza a nitrurii, respectiv a carburii de siliciu.

- S-a constatat ca procesul tehnologic prezinta o buna reproductibilitate chiar in cazul folosirii altui sort de silice. De asemenea, lucrandu-se in conditii in afara domeniului stabilit ca optim in tehnologia de laborator, s-a constatat ca se pot obtine in final pulberi ceramice performante, ceea ce dovedeste elasticitatea mare a tehnologiei elaborate, atat a tehnologiei de producere a compozitelor cat si a tehnologiei de carbonizare a polimerului.

- Cantitatea si morfologia produsilor obtinuti dupa nitrurare reducere carbotermala depind de mai multi factori ai sintezei si constituentilor implicati. Materialele poroase precursore pentru obtinerea hibridelor prezinta un efect major alaturi de impuritatile continute in structura acestora asupra formarii Si_3N_4 si asupra raportului fazelor α/β .

- Au fost variate sorturile de silice care au stat la baza obtinerii ulterioare a diferitelor compozite, durata si temperaturile tratamentului termic, obtinandu-se in final pulberea ceramica Si_3N_4 in procent de peste 90%.

- Silicea care a condus la obtinerea a peste 98% nitrura este R_{39} , tratata cu acid azotic concentrat, probabil datorita continutului mai ridicat de Fe, ce poate juca rolul de catalizator al reactiei de nitrurare carbotermala.

- Prin varierea atat a temperaturii maxime de tratare cat si a timpului de mentinere a probelor in palier s-a ajuns la concluzia ca temperatura optima este de 1300 °C, pentru silicea R_{34} , si de 1325 °C pentru silicea R_{39} .

- In cadrul studiilor efectuate pe compozite obtinute din nanocompozite polimerice cu concentratii anorganic-organic de 20-80%, pe baza de silice R_{34} , s-au variat atat temperaturile cat si duratele de mentinere in palier. Temperatura optima de lucru pentru obtinerea Si_3N_4 a fost de 1375 °C, iar durata palierului de 5h.

- Raportul optim de anorganic-organic din compozitele polimerice este de 50-50% in vederea obtinerii unei cantitati insemnate de αSi_3N_4 si de 20-80% pentru sinteza carburii de siliciu.

- Carbura de siliciu a fost obtinuta in procent de 60% prin tratarea compozitelor de silice-carbon pe baza de silice R₆₀ la 1400 °C pentru 6 ore.
- S-au validat tehnologiile de productie a SiC si Si₃N₄ via nanocompozite polimerice prin procedeul CRN. Cercetarile de demonstrare a functionalitatii si utilitatii tehnologiei de productie a pulberilor ceramice au avut dublu scop: pe de o parte verificarea reproductibilitatii tehnologiei iar pe de alta parte punerea la dispozitia partenerului din Turcia a pulberilor ceramic in cantitate de aproximativ 100 g Si₃N₄ si 100 g SiC.
- S-a constatat ca procesul tehnologic prezinta o buna reproductibilitate chiar in cazul folosirii altui sort de silice. De asemenea, lucrandu-se in conditii in afara domeniului stabilit ca optim in tehnologia de laborator, s-a constatat ca se pot obtine in final pulberi ceramice performante, ceea ce dovedeste elasticitatea mare a tehnologiei elaborate.