



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2008 00229**

(22) Data de depozit: **27.03.2008**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.10.2013** BOPI nr. **10/2013**

(41) Data publicării cererii:
30.10.2009 BOPI nr. **10/2009**

(73) Titular:

- **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM, SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU METALE NEFEROASE ȘI RARE - IMNR, BD.BIRUIȚEI NR.102, PANTELIMON, IF, RO**

(72) Inventatori:

- **SÂRBU ANDREI, STR.VALEA OLTULUI NR.16, BL.A 28, SC.C, ET.2, AP.37, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **MARA ELEONORA-LUMINIȚA, STR.HUȘI NR.4, BL.B 35, SC.3, ET.1, AP.39, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **ABAGIU TRAIAN ALEXANDRU, STR.CIUREA NR.2-4, BL.P 6A+B, SC.B, ET.8, AP.78, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;**

- **MOȚOC ȘTEFANIA, STR.PAȘCANI NR.9, BL.TD 35, ET.10, AP.64, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **FRUTH-OPRIȘAN VICTOR, STR.PLANTELOR NR.14, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **IOVU HORIA, STR.MARIA TĂNASE NR.3, BL.13, SC.2, ET.4, AP.49, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **GAREA SORINA, STR.PRAȘILEI NR.8, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **BEDA MARIANA, STR.DOAMNA GHICA NR.6, BL.3, SC.C, ET.7, AP.105, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **SÂRBU LILIANA, STR.VALEA OLTULUI NR.16, BL.A 28, SC.C, ET.2, AP.37, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **RADU ANITA LAURA, STR.NICOLAE TITULESCU NR.17, BL.H 3, SC.A, AP.14, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;**
- **DIMA ȘTEFAN OVIDIU, STR.ODOBEȘTI NR.5 B, BL.M7-M7 B, SC.B, AP.72, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
FR 2596746 A1; US 6264908 B1;
US 6232252 B1

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A NITRURII DE SILICIU CU STRUCTURA DIRIJATĂ**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a nitrurii de siliciu cu structură dirijată, utilizată în industria materialelor ceramice. Procedeuul conform invenției constă din punerea în contact a unei silice nanoporoase amorphe cu o soluție de acrilonitril conținând 0,2...1% azoizobutirodinitril, în raport de 1:2...1:3, după care are loc polimerizarea monomerului în porii silicei, la temperatura de 62...70°C, timp de 12...24 h, nanocompozitul obținut fiind supus apoi la două tratamente termice, la

temperatura de 200...300°C, în aer, timp de 3...6 h, și apoi la temperatura de 500...600°C, în atmosferă oxidantă, timp de 2...4 h, iar în final nanocompozitul de silice și carbon este transformat în nitrură de siliciu, prin încălzire în curent de azot, la temperatura de 1400...1500°C.

Revendicări: 3

Examinator: ing. MODREANU LUIZA

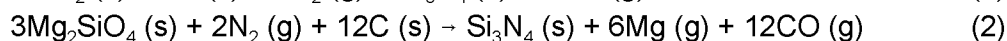
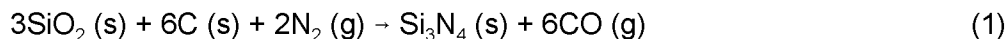


Orice persoană are dreptul să formuleze în scris și motivat, la OSIM, o cerere de revocare a brevetului de invenție, în termen de 6 luni de la publicarea mențiunii hotărârii de acordare a acesteia

RO 123567 B1

1 Invenția se referă la un procedeu de obținere a nitrurii de siliciu cu structura dirijată, cu
utilizări în industria materialelor ceramice speciale.

3 Unul dintre procedeele cunoscute de obținere a nitrurii de siliciu constă în reacția de
niturare carbotermală, care poate porni de la silice (sau silicat de magneziu) și carbon, în
5 mediu de azot. Reacțiile care au loc sunt următoarele [Yang J.F., Shan S.Y, Janssen R.,
Schneider G., Ohji T. and Kanzaki S., **Synthesis of fibrous β -Si₃N₄ structured porous
7 ceramics using carbothermal nitridation of silica, *Acta Materialia*, 53(10), (2005), 2091
-2990, Kurt, A.O. and Davies, T.J. Sepiolite-PAN intercalation used as Si₃N₄ forming
9 precursor, *Journal of Materials Science*, 36, (2001) 957-962.]:**



11 În reacția (2), silicatul de magneziu este scris ca un amestec de MgSiO₃ și MgO.

13 Ca surse de carbon, s-au folosit cărbunele activ fin măcinat, negrul de fum și cocsul de
petrol [Yang J.F., Shan S.Y, Janssen R., Schneider G., Ohji T. and Kanzaki S., **Synthesis
15 of fibrous β -Si₃N₄ structured porous ceramics using carbothermal nitridation of silica,
Acta Materialia, 53(10), (2005), 2091 -2990, Ekelund, M. and B. Forslund, Carbothermal
17 preparation of silicon nitride: influence of starting material and synthesis parameters, *J.
Am. Ceram. Soc.*, 15(3), (1991), 532-539; US Patent 6264908, "Methods and systems for
19 the catalytic formation of silicon nitride using a fluidized bed of silica", 2001; US Patent
6232252, "Method for preparing silicon nitride ceramic with high strength and
21 toughness", 2001]. Nitrura de siliciu în faza alfa a mai fost sintetizată și folosind surse necon-
venționale de carbon, cum ar fi coji de orez tratate cu acid azotic și pirolizate înainte de tratarea
23 la 1450°C în curent de azot [Rahman, LA. The Formation of Different Si₃N₄ Phases in the
Presence of V₂O₅ During Carbothermal Reduction of Untreated and Acid Treated Rice
25 Husk, *Ceramic Int.*, 24(4), (1998)293-297].**

27 Ca sursă de siliciu pentru nitrura de siliciu, s-au folosit cuarțit, diatomit, terra alba și
nisip topit [Ishihara T., Mizuhara, Y, Noguchi M., Takita Y., Preparation of silicon nitride
Whiskers from diatomaceous earth 1. Reaction conditions *J. Am. Ceram. Soc.* 78(1), (1995),
29 109-113] sau cuarț [Demir A., Tatli Z, Caliskan F., Kurt A. O., Carbothermal Reduction and
Nitridation of Quartz Mineral for the Production of Alpha Silicon Nitride Powders, *Mat. Sci.
31 Forum* 554 (2007), 163-168].

33 Așa cum se observă din reacțiile (1) și (2), nitrurarea carbotermală are loc între două
solide: silice (sau silicat de magneziu) și cărbune, și un gaz: azot. De aceea, amestecul intim
35 între cele două solide, ca și accesul gazului la locul de reacție sunt esențiale. Pentru a rezolva
această problemă, în literatura de specialitate s-au propus mai multe variante, precum: umplerea
37 nanotuburilor de carbon cu silice [Gundiah G, Madhav G. V., Govindaraj A., Seikh M.M., Rao
C, **Synthesis and Characterization of Silicon-Carbide, Silicon Oxynitride and Silicon-Nitride
Nanowires** *J. Mat. Chem.*, 72,(5), (2002), 1606 - 1611] și polimerizarea acrilonitrilului în fibrele
39 cu lumen de sepiolit (silicat de magneziu natural), cu carbonizarea ulterioară a polimerului
carbocatenar [Kurt, A.O. and Davies, T.J. Sepiolite-PAN intercalation used as Si₃N₄ forming
41 precursor, *Journal of Materials Science*, 36, (2001) 957-962; Kurt, A.O. and Davies, T.J.
Pressureless sintering of Si₃N₄ powders obtained from carbothermally reduced sepiolite,
43 *Journal of Materials Science Letters*, 20, (2001) 1067-1070].

45 Metodele cuprinse în referințe [Yang J.F., Shan S.Y, Janssen R., Schneider G., Ohji
T. and Kanzaki S., **Synthesis of fibrous β -Si₃N₄ structured porous ceramics using
carbothermal nitridation of silica, *Acta Materialia*, 53(10), (2005), 2091 -2990, și Ekelund,
47 M. and B. Forslund, Carbothermal preparation of silicon nitride: influence of starting**

material and synthesis parameters, *J. Am. Ceram. Soc.*, 15(3), (1991), 532-539; US Patent 6264908, "Methods and systems for the catalytic formation of silicon nitride using a fluidized bed of silica", 2001; US Patent 6232252, "Method for preparing silicon nitride ceramic with high strength and toughness", 2001; Rahman, LA. The Formation of Different Si_3N_4 Phases in the Presence of V_2O_5 During Carbothermal Reduction of Untreated and Acid Treated Rice Husk, *Ceramic Int.*, 24(4), (1998)293-297; Ishihara T., Mizuhara, Y, Noguchi M., Takita Y., Preparation of silicon nitride Whiskers from diatomaceous earth 1. Reaction conditions *J. Am. Ceram. Soc.* 78(1), (1995), 109-113; Demir A., Tatli Z, Caliskan F., Kurt A. O., Carbothermal Reduction and Nitridation of Quartz Mineral for the Production of Alpha Silicon Nitride Powders, *Mat. Sci. Forum* 554 (2007), 163-168] prezintă dezavantajul că nu asigură amestecul intim între componenta silicică și carbon, ceea ce duce la neuniformitate compozițională și structurală a nitrurii de siliciu obținute (se obțin amestecuri de nitrură și oxinitruri de siliciu, cu diferite structuri cristaline). Metoda cuprinsă în referință [Gundiah G, Madhav G. V., Govindaraj A., Seikh M.M., Rao C, **Synthesis and Characterization of Silicon-Carbide, Silicon Oxynitride and Silicon-Nitride Nanowires** *J. Mat. Chem.*, 72,(5), (2002), 1606 - 1611] prezintă dezavantajul că pornește de la o materie primă greu de obținut și foarte scumpă (nanotuburile de carbon), iar metoda descrisă în referințe [Kurt, A.O. and Davies, T.J. **Sepiolite-PAN intercalation used as Si_3N_4 forming precursor**, *Journal of Materials Science*, 36, (2001) 957-962; Kurt, A.O. and Davies, T.J. **Pressureless sintering of Si_3N_4 powders obtained from carbothermally reduced sepiolite**, *Journal of Materials Science Letters*, 20, (2001) 1067-1070] prezintă dezavantajul că utilizează un material mineral fibros, asemănător azbestului, ceea ce pune în pericol sănătatea lucrătorilor, iar nitrura de siliciu obținută este impurificată cu magneziu și compușii altor metale prezente în sepiolit.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în utilizarea, ca sursă de siliciu, a unei silice mezoporoase, în porii căreia are loc polimerizarea acrilonitrilului, nanocompozitul polimeric hibrid anorganic-organic fiind apoi transformat în nanocompozit silice-carbon, prin carbonizarea polimerului, și, ulterior, în nitrură de siliciu, prin reacția de nitrurare carbotermală, precum și în alegerea operațiilor și condițiilor de lucru, astfel încât să se obțină caracteristicile compoziționale și structurale dorite ale pulberii ceramice speciale, corespunzătoare domeniului de utilizare.

Procedeele conform invenției înlătură dezavantajele procedeelelor menționate anterior prin aceea că utilizează o silice mezoporoasă cu diametrul mediu al porilor de 2...30 nm, este îmbibată cu o soluție de acrilonitril care conține 0,2...1% azoizobutirodinitril, prin menținere la temperatura camerei, în atmosferă inertă de azot, timp de 20...24 h, după care are loc polimerizarea acrilonitrilului în nanoporii silicei, prin menținere timp de 18...24 h la temperatura de 62...70°C; produsul rezultat este măcinat pentru a se obține granule cu dimensiunea maximă de 2...3 mm, granulele astfel obținute se mențin timp de 3...6 h la o temperatură de 200...300°C, se macină din nou și se mențin în atmosferă de azot sau argon timp de 2...4 h, la o temperatură de palier fixată între 500...600°C; nanocompozitul silice-carbon obținut este introdus într-un cuptor cu rezistență de grafit, unde este menținut timp de 120...180 min, din care 30...60 min la temperatura de palier cuprinsă între 1400...1500°C, după care se întrerupe încălzirea și produsul este lăsat să se răcească în curent de azot până la temperatura de 500°C, și apoi în aer.

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:

- se utilizează o materie primă ieftină, precum silicea amorfă mezoporoasă, care poate fi obținută din minerale cu domenii de utilizare restrânse, precum serpentinitul aflat în haldele de la fostele exploatare miniere de azbest;

RO 123567 B1

- 1 - se asigură un amestec intim între silice și carbon, la nivel nanometric, ceea ce conferă
o mare uniformitate compozițională și structurală nitrurii de siliciu;
- 3 - se poate dirija structura cristalină a nitrurii de siliciu în funcție de condițiile de lucru;
- nu se utilizează fibre anorganice și, deci, nu prezintă pericol asupra sănătății salariaților
sau asupra mediului înconjurător;
- 5 - se obține o nitrură de siliciu cu puritate avansată.

7 Se dau în continuare 6 exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1. Într-o fiolă de sticlă cu capacitatea de 50 ml, cu gât îngust (diametrul gâtului
9 de 6...8 mm), se introduc 10 g silice mezoporoasă, cu diametrul mediu al porilor de 10...30 nm,
și 20 ml soluție de acrilonitril (AN) conținând 0,2% azoizobutirodinitril (AIBN). La partea îngustă
11 a fiolei se montează un furtun scurt de cauciuc (circa 5 cm), prevăzut cu o clemă Hofmann. Prin
furtunul de cauciuc, cu clema Hofmann deschisă, se introduce un furtun de cateter (diametru
13 de 3...4 mm), care este legat la o butelie de azot, și se purjează fiola cu azot, cu un debit de gaz
de circa 25 l/h, timp de 15 min. Se oprește purjarea cu azot și rapid se scoate cateterul și se
15 închide total clema Hofmann, astfel încât în fiolă să rămână atmosfera de azot. Se lasă fiola în
poziție verticală, la temperatura camerei, timp de 24 h, pentru a se îmbiba cu soluția de AIBN
17 în AN. După scurgerea perioadei de îmbibare, se introduce fiola într-o baie de apă ultratermo-
statată, cu temperatura de 62°C, unde se lasă timp de 24 h, pentru polimerizare. La scurgerea
19 duratei de polimerizare, fiola se scoate din baia de apă termostată și se lasă să se răcească
în mediul ambiant. Fiola de sticlă se sparge cu un ciocan, pentru a scoate blocul de nano-
21 compozit polimeric. Acesta se mărunțește prin concasare și mojarare, obținându-se granule cu
dimensiunea maximă de 2...3 mm. Granulele se pun într-un creuzet aluminos și se introduc
23 într-o etuvă încălzită la 200°C (atmosfera normală), unde se lasă la această temperatură timp
de 6 h. După răcire, nanocompozitul se renojarează și se introduce într-un alt creuzet de
25 alumina, care se plasează într-o retortă de grafit, unde se lasă în curent de argon timp de 2 h
la temperatura de 600°C, pentru grafitizarea polimerului carbocatenar. Creuzetul de alumina
27 conținând granulele de nanocompozit silice-carbon se introduce într-un cuptor cu rezistența de
grafit. Se pornește circulația de azot și încălzirea cuptorului. După circa 120 min, când
29 temperatura cuptorului ajunge la 1400°C, se reglează încălzirea cuptorului pentru menținere
între 1400...1410°C. Se menține această temperatură timp de 60 min. Apoi se întrerupe încălzi-
31 rea, așteptând să se răcească cuptorul, și menținând curentul de azot până la temperatura de
500°C. Nitrura de siliciu obținută a fost analizată prin difracție cu raze X, constatându-se că în
33 proporție de peste 97% este în forma α .

Exemplul 2. Într-o fiolă de sticlă cu capacitatea de 50 ml, cu gât îngust (diametrul gâtului
35 de 6...8 mm), se introduc 10 g silice mezoporoasă, cu diametrul mediu al porilor de 2...20 nm
și 30 ml soluție de acrilonitril (AN) conținând 1,0% azoizobutirodinitril (AIBN). La partea îngustă
37 a fiolei se montează un furtun scurt de cauciuc (circa 5 cm), prevăzut cu o clemă Hofmann. Prin
furtunul de cauciuc, cu clema Hofmann deschisă, se introduce un furtun de cateter (diametru
39 3...4 mm) care este legat la o butelie de azot, și se purjează fiola cu azot, cu un debit de gaz
de circa 25 l/h, timp de 15 min. Se oprește purjarea cu azot și rapid se scoate cateterul și se
41 închide total clema Hofmann, astfel încât în fiolă să rămână atmosfera de azot. Se introduce
fiola în poziție verticală, într-o baie de ultrasonare, la temperatura camerei, unde se menține la
43 ultrasunete 2 h, și apoi se menține fără ultrasonare încă 10 h, pentru îmbibare cu soluția de
AIBN în AN. După scurgerea perioadei de îmbibare, se introduce fiola într-o baie de apă de
45 ultrasonare, ultratermostată, cu temperatura de 70°C, unde se lasă la ultrasunete timp de
12 h, pentru polimerizare. La scurgerea duratei de polimerizare, fiola se scoate din baia de apă
47 termostată și se lasă să se răcească în mediul ambiant. Fiola de sticlă se sparge cu un
ciocan, pentru a scoate blocul de nanocompozit polimeric. Acesta se mărunțește prin concasare

RO 123567 B1

și mojarare, obținându-se granule cu dimensiunea maximă de 2...3 mm. Granulele se pun într-un creuzet aluminos și se introduc într-o etuvă încălzită la 300°C (atmosferă normală), unde se lasă la această temperatură timp de 3 h. După răcire, nanocompozitul se remojarează și se introduce într-un alt creuzet de alumină, care se plasează într-o retortă de grafit, unde se lasă în curent de argon timp de 2 h la temperatura de 600°C, pentru grafitizarea polimerului carbocatenar. Creuzetul de alumină care conține granulele de nanocompozit silice-carbon se introduce într-un cuptor cu rezistența de grafit. Se pornește circulația de azot și încălzirea cuptorului. După circa 120 min, când temperatura cuptorului ajunge la 1400°C, se reglează încălzirea cuptorului pentru menținere între 1400...1410°C. Se menține această temperatură timp de 60 min. Apoi se întrerupe încălzirea, așteptând să se răcească cuptorul și menținând curentul de azot până la temperatura de 500°C. Nitrura de siliciu obținută a fost analizată prin difracție cu raze X, constatându-se că în proporție de peste 98% este în forma α .

Exemplul 3. Într-o fiolă de sticlă cu capacitatea de 50 mL, cu gât îngust (diametrul gâtului de 6...8 mm), se introduc 10 g silice mezoporoasă, cu diametrul mediu al porilor de 2...30 nm, și 30 ml soluție de acrilonitril (AN) conținând 0,5% azoizobutirodinitril (AIBN). La partea îngustă a fiolei se montează un furtun scurt de cauciuc (circa 5 cm), prevăzut cu o clemă Hofmann. Prin furtunul de cauciuc cu clema Hofmann deschisă, se introduce un furtun de cateter (diametru 3...4 mm), care este legat la o butelie de azot, și se purjează fiola cu azot, cu un debit de gaz de circa 25 l/h, timp de 15 min. Se oprește purjarea cu azot și rapid se scoate cateterul și se închide total clema Hofmann, astfel încât în fiolă să rămână atmosferă de azot. Se lasă fiola în poziție verticală, la temperatura camerei, timp de 20 h, pentru a se îmbiba cu soluția de AIBN în AN. După scurgerea perioadei de îmbibare, se introduce fiola într-o baie de apă ultratermostatată, cu temperatura de 65°C, unde se lasă timp de 22 h, pentru polimerizare. La scurgerea duratei de polimerizare, fiola se scoate din baia de apă termostatată și se lasă să se răcească în mediul ambiant. Fiola de sticlă se sparge cu un ciocan, pentru a scoate blocul de nanocompozit polimeric. Acesta se mărunțește prin concasare și mojarare, obținându-se granule cu dimensiunea maximă de 2...3 mm. Granulele se pun într-un creuzet aluminos și se introduc într-o etuvă încălzită la 220°C (atmosferă normală), unde se lasă la această temperatură timp de 5 h. După răcire, nanocompozitul se remojarează și se introduce într-un alt creuzet de alumină, care se plasează într-o retortă de grafit, unde se lasă în curent de argon timp de 3 h la temperatura de 550°C, pentru grafitizarea polimerului carbocatenar. Creuzetul de alumină conținând granulele de nanocompozit silice-carbon se introduce într-un cuptor cu rezistență de grafit. Se pornește circulația de azot și încălzirea cuptorului. După aproximativ 130 min, când temperatura cuptorului ajunge la 1445°C, se reglează încălzirea cuptorului pentru menținere între 1445...1455°C. Se menține această temperatură timp de 30 min. Apoi se întrerupe încălzirea, așteptând să se răcească cuptorul, și menținând curentul de azot până la temperatura de 500°C. Nitrura de siliciu obținută a fost analizată prin difracție cu raze X, constatându-se că în proporție de aproximativ 50% este în forma α și în proporție de aproximativ 50% este în forma β .

Exemplul 4. Într-o fiolă de sticlă cu capacitatea de 50 ml, cu gât îngust (diametrul gâtului de 6...8 mm), se introduc 10 g silice mezoporoasă, cu diametrul mediu al porilor de 10...30 nm, și 20 mL soluție de acrilonitril (AN) conținând 0,2% azoizobutirodinitril (AIBN). La partea îngustă a fiolei se montează un furtun scurt de cauciuc (circa 5 cm), prevăzut cu o clemă Hofmann. Prin furtunul de cauciuc cu clema Hofmann deschisă, se introduce un furtun de cateter (diametru 3...4 mm), care este legat la o butelie de azot, și se purjează fiola cu azot, cu un debit de gaz de circa 25 l/h, timp de 15 min. Se oprește purjarea cu azot și rapid se scoate cateterul și se închide total clema Hofmann, astfel încât în fiolă să rămână atmosferă de azot. Se introduce fiola în poziție verticală, într-o baie de ultrasonare, la temperatura camerei, unde se menține la

RO 123567 B1

1 ultrasunete 4 h, și apoi se menține fără ultrasonare încă 8 h, pentru îmbibare cu soluția de AIBN
în AN. După scurgerea perioadei de îmbibare, se introduce fiola într-o baie de apă de ultra-
3 sonare, ultratermostată, cu temperatura de 62°C, unde se lasă la ultrasunete timp de 20 h,
pentru polimerizare. La scurgerea duratei de polimerizare, fiola se scoate din baia de apă
5 termostată și se lasă să se răcească în mediul ambiant. Fiola de sticlă se sparge cu un
ciocan, pentru a scoate blocul de nanocompozit polimeric. Acesta se mărunțește prin concasare
7 și mojarare, obținându-se granule de 2...3 mm. Granulele se pun într-un creuzet aluminos și se
introduc într-o etuvă încălzită la 250°C (atmosferă normală), unde se lasă la această tempe-
9 ratură timp de 4 h. După răcire, nanocompozitul se renojarează și se introduce într-un alt
creuzet de alumina, care se plasează într-o retortă de grafit, unde se lasă în curent de argon
11 timp de 3 h la temperatura de 550°C, pentru grafitizarea polimerului carbocatenar. Creuzetul
de alumina conținând granulele de nanocompozit silice-carbon se introduce într-un cuptor cu
13 rezistență de grafit. Se pornește circulația de azot și încălzirea cuptorului. După circa 130 min,
când temperatura cuptorului ajunge la 1440°C, se reglează încălzirea cuptorului pentru men-
15 ținere între 1440...1450°C. Se menține această temperatură timp de 30 min. Apoi se întrerupe
încălzirea, așteptând să se răcească cuptorul, și menținând curentul de azot până la
17 temperatura de 500°C. Nitrura de siliciu obținută a fost analizată prin difracție cu raze X,
constatându-se că în proporție de circa 60% este în forma α și în proporție de circa 40% în
19 forma β .

Exemplul 5. Într-o fiolă de sticlă cu capacitatea de 50 mL, cu gât îngust (diametrul
21 gâtului de 6-8 mm), se introduc 10 g silice mezoporoasă, cu diametrul mediu al porilor de
10...30 nm, și 20 ml soluție de acrilonitril (AN) conținând 1,0% azoizobutirodinitril (AIBN). La
23 partea îngustă a fiolei se montează un furtun scurt de cauciuc (circa 5 cm), prevăzut cu o clemă
Hofmann. Prin furtunul de cauciuc cu clema Hofmann deschisă se introduce un furtun de cateter
25 (diametru 3...4 mm) care este legat la o butelie de azot, și se purjează fiola cu azot, cu un debit
de gaz de circa 35 l/h, timp de 10 min. Se oprește purjarea cu azot și rapid se scoate cateterul
27 și se închide total clema Hofmann, astfel încât în fiolă să rămână atmosfera de azot. Se lasă
fiola în poziție verticală, la temperatura camerei, timp de 22 h, pentru a se îmbiba cu soluția de
29 AIBN în AN. După scurgerea perioadei de îmbibare, se introduce fiola într-o baie de apă
ultratermostată, cu temperatura de 70°C, unde se lasă timp de 18 h, pentru polimerizare. La
31 scurgerea duratei de polimerizare, fiola se scoate din baia de apă termostată și se lasă să se
răcească în mediul ambiant. Fiola de sticlă se sparge cu un ciocan, pentru a scoate blocul de
33 nanocompozit polimeric. Acesta se mărunțește prin concasare și mojarare, obținându-se
granule cu dimensiunea maximă de 2...3 mm. Granulele se pun într-un creuzet aluminos și se
35 introduc într-o etuvă încălzită la 300°C (atmosferă normală), unde se lasă la această tempe-
ratură timp de 3 h. După răcire, nanocompozitul se renojarează și se introduce într-un alt
37 creuzet de alumina, care se plasează într-o retortă de grafit, unde se lasă în curent de azot timp
de 4 h la temperatura de 500°C, pentru grafitizarea polimerului carbocatenar. Creuzetul de alu-
39 mină conținând granulele de nanocompozit silice-carbon se introduce într-un cuptor cu
rezistență de grafit. Se pornește circulația de azot și încălzirea cuptorului. După circa 150 min,
41 când temperatura cuptorului ajunge la 1480°C, se reglează încălzirea cuptorului pentru menți-
nere între 1480...1490°C. Se menține această temperatură timp de 30 min. Apoi se întrerupe
43 încălzirea, așteptând să se răcească cuptorul, și menținând curentul de azot până la tem-
peratura de 500°C. Nitrura de siliciu obținută a fost analizată prin difracție cu raze X,
45 constatându-se că în proporție de peste 98% este în forma β .

Exemplul 6. Într-o fiolă de sticlă cu capacitatea de 50 ml, cu gât îngust (diametrul gâtului
47 de 6...8 mm), se introduc 10 g silice mezoporoasă, cu diametrul mediu al porilor de 2...20 nm,
și 25 mL soluție de acrilonitril (AN) conținând 0,5% azoizobutirodinitril (AIBN). La partea îngustă
49 a fiolei se montează un furtun scurt de cauciuc (circa 5 cm), prevăzut cu o clemă Hofmann. Prin

RO 123567 B1

furtunul de cauciuc cu clema Hofmann deschisă, se introduce un furtun de cateter (diametru 3...4 mm) care este legat la o butelie de azot, și se purjează fiola cu azot, cu un debit de gaz de circa 20 l/h, timp de 20 min. Se oprește purjarea cu azot și rapid se scoate cateterul și se închide total clema Hofmann, astfel încât în fiolă să rămână atmosfera de azot. Se introduce fiola în poziție verticală într-o baie de ultrasonare, la temperatura camerei, unde se menține la ultrasunete 12 h, pentru îmbibare cu soluția de AIBN în AN. După scurgerea perioadei de îmbibare, se introduce fiola într-o baie de apă de ultrasonare, ultratermostată, cu temperatura de 67°C, unde se lasă la ultrasunete timp de 18 h, pentru polimerizare. La scurgerea duratei de polimerizare, fiola se scoate din baia de apă termostată și se lasă să se răcească în mediul ambiant. Fiola de sticlă se sparge cu un ciocan, pentru a scoate blocul de nanocompozit polimeric. Acesta se mărunțește prin concasare și mojarare, obținându-se granule cu dimensiunea maximă de 2...3 mm. Granulele se pun într-un creuzet aluminos și se introduc într-o etuvă încălzită la 220°C (atmosfera normală), unde se lasă la această temperatură timp de 5 h. După răcire, nanocompozitul se reamolează și se introduce într-un alt creuzet de alumină, care se plasează într-o retortă de grafit, unde se lasă în curent de argon timp de 4 h la temperatura de 500°C, pentru grafitizarea polimerului carbocatenar. Creuzetul de alumină conținând granulele de nanocompozit silice-carbon se introduce într-un cuptor cu rezistență de grafit. Se pornește circulația de azot și încălzirea cuptorului. După circa 150 min, când temperatura cuptorului ajunge la 1490°C, se reglează încălzirea cuptorului pentru menținerea temperaturii între 1490...1500°C. Se menține această temperatură timp de 30 min. Apoi se întrerupe încălzirea, așteptând să se răcească cuptorul, și menținând curentul de azot până la temperatura de 500°C. Nitrura de siliciu obținută a fost analizată prin difracție cu raze X, constatându-se că în proporție de peste circa 99% este în forma β .

Revendicări

1

3

1. Procedeu de obținere a nitrurii de siliciu cu structura dirijată prin nitrurare carbo-termală, utilizând silice mezoporoasă, **caracterizat prin aceea că** o silice mezoporoasă, cu diametrul mediu al porilor de 2...30 nm, este îmbibată cu o soluție de acrilonitril care conține 0,2...1% azoizobutirodinitril, prin menținere la temperatura camerei, în atmosferă inertă de azot, timp de 20...24 h, după care are loc polimerizarea acrilonitrilului în nanoporii silicei, prin menținere timp de 18...24 h la temperatura de 62...70°C, produsul rezultat este măcinat, pentru a se obține granule cu dimensiunea maximă de 2...3 mm, granulele astfel obținute se mențin timp de 3...6 h la o temperatură de 200...300°C, se macină din nou și se menține în atmosferă de azot sau argon timp de 2...4 h, la o temperatură de palier fixată între 500...600°C; nano-compozitul silice-carbon obținut este introdus într-un cuptor cu rezistență de grafit, unde este menținut timp de 120...180 min, din care 30...60 min la temperatura de palier cuprinsă între 1400...1500°C, după care se întrerupe încălzirea și produsul este lăsat să se răcească în curent de azot până la temperatura de 500°C, și apoi în aer.

15

17

2. Procedeu de obținere a nitrurii de siliciu prin nitrurare carbotermală, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** îmbibarea cu soluția de AIBN în acrilonitril se face la temperatura camerei timp de 12 h, din care minimum 2 h în câmp de ultrasunete, în baie de ultrasonare, iar polimerizarea se face în baia de ultrasonare, ultratermostatată, la temperatura de 62...70°C, durata de polimerizare, identică cu cea de ultrasonare, fiind de 12...20 h.

19

21

3. Procedeu conform revendicărilor 1 și 2, **caracterizat prin aceea că** dirijarea structurii nitrurii de siliciu se face prin alegerea convenabilă a temperaturii de palier a reacției de nitrurare carbotermală: la 1400...1410°C se obține peste 97% forma α , în intervalul 1480...1500°C se obține peste 98% forma β , iar între 1410 și 1480°C se obține amestec de forme α și β .

23

