

Raport științific

privind implementarea proiectului in perioada octombrie – decembrie 2011

Tema proiectului (PN-II-ID-PCE-2011-3-0238):

Efectul suprafeței asupra dinamicii moleculelor confinate in medii poroase cu impurități magnetice

Obiectivul etapei 2011:

Prepararea si caracterizarea unor probe poroase cu o cantitate controlata de impurități magnetice

1. Introducere

Rezonanța magnetică nucleară (RMN) este una dintre tehnicile cele mai avansate de investigare a dinamicii moleculelor confinate in medii poroase. Studiile de relaxometrie și difuzometrie RMN permit pe lângă obținerea de informații asupra interacțiunilor moleculelor cu pereții si extragerea de date asupra structurii poroase (dimensiunea porilor, porozitate, sinuozitate) [1,2]. Aceste date sunt obținute in general prin două tipuri de măsurători: de difuzometrie RMN [1] și de relaxometrie RMN [2]. Mediile poroase naturale (roci, beton, soluri) pot însă conține impurități magnetice care pot influența in mod decisiv interpretarea rezultatelor experimentale sau chiar fac imposibile experimente RMN pe astfel de medii [3]. De aceea, înțelegerea rolului impurităților magnetice și a gradientilor interni in experimentele RMN [4] este esențială si reprezintă unul dintre obiectivele prezentului proiect.

Mediile poroase naturale pot avea cantități incontrolabile si eterogen distribuite de impurități magnetice. De aceea modelele teoretice create pentru a explica rezultatele experimentale eșuează de multe ori sau au o aplicabilitate limitată in general la proba investigată într-o anumita lucrare [4]. Se impune așadar crearea unor probe model având o cantitate controlata de impurități magnetice care să permită o interpretare corectă a rezultatelor experimentale cu privire la rolul interacțiunii moleculei cu suprafața supra dinamicii moleculare. Obiectivul acestei etape a fost crearea unor astfel de probe si caracterizarea acestora din punct de vedere structural și al proprietăților lor magnetice. Aceste probe vor fi utilizate in etapele următoare ale proiectului ca probe model in investigarea dinamicii moleculare la interfață.

2. Prepararea unor ceramici poroase cu o cantitate controlată de impurități magnetice

Dintre multitudinea de posibilități de obținere de medii poroase cu o cantitate controlată de impurități magnetice am ales in cadrul acestei etape ceramicele poroase [5] . Acestea sunt ușor de produs si au multiple aplicații industriale ceea ce justifică studiul efectelor suprafeței asupra dinamicii moleculare. În ultimii ani s-au dezvoltat câteva noi metode de producere a unor astfel de materiale, urmărindu-se în special compoziția ceramicilor, modificarea rețelei interne și proprietățile mecanice, termice, electrice, optice sau rezistența la coroziune. În funcție de proprietățile urmărite pentru o aplicație în parte s-au dezvoltat condiții experimentale de producere a materialelor pentru fiecare tehnică în parte [5,6].

Tabelul 1. Granulometria și presiunea utilizată

Materiale	Granulometrie	
Caolin (60%)	120-80 μ m	80-63 μ m
Nisip (10%)	120-80 μ m	120-80 μ m
Feldspat (30%)	120-80 μ m	120-80 μ m
Presiune	4 t/cm ²	2.5 t/cm ²

Obținerea unor medii poroase ceramice din pulbere presată este una dintre cele mai vechi metode. Forma și dimensiunea porilor este determinată de granulometria materiilor prime, forma lor, compoziția chimică și tratamentul de ardere la care este supus amestecul [7]. Această metodă de producere a fost aleasă a se utiliza și în cadrul proiectului nostru după ce în prealabil am investigat posibilitatea de a utiliza metoda buretelui polimeric care s-a dovedit a fi mai puțin eficientă. Materiile prime folosite la preparare au fost caolinul, nisipul și feldspatul. Introducerea impurităților magnetice s-a făcut controlat prin materii prime care prezintă proprietățile dorite și care se află și în multe medii poroase din natură. Materialele selectate de noi au fost: Fe_3O_4 , $\alpha-Fe_2O_3$ și fier metalic. Să notăm că atât caolinul cât și nisipul și feldspatul pot să conțină impurități magnetice care să influențeze cantitatea de impuritate ce se dorește a fi introdusă. Caolinul, în starea sa naturală, conține întotdeauna impurități de fier trivalent (în special datorită posibilității acestuia de a înlocui aluminiul, de asemenea trivalent), însă într-un procent foarte scăzut. Nisipul în schimb poate avea impurități de fier în procente considerabile, de aceea pentru prepararea probelor s-a folosit nisip cu compoziția chimică cunoscută sau nisip ce a fost în prealabil deferizat.

În majoritatea cazurilor prepararea unor ceramici poroase prin metoda presării pulberii începe de la o masă de pulbere comercializată, însă felul în care s-a format acea pulbere este important pentru proprietățile fizice, chimice și caracteristicile suprafeței pe care aceasta le oferă [7]. Caracteristicile cele mai importante care se urmăresc la o pulbere sunt: dimensiunea particulelor, distribuția acestor dimensiuni, forma lor, gradul de aglomerare, compoziția chimică și puritatea. Pentru sinteza pulberilor ceramice există mai multe metode, dintre care cele mai des întâlnite sunt măcinarea, pentru reducerea dimensiunilor granulelor, până la metode chimice care implică reacții chimice sub parametri strict condiționați. Cunoașterea insuficientă a datelor despre compoziția chimică sau puritatea pulberii pot duce la defecte nedorite în microstructura finală a materialului. Scăderea dimensiunilor particulelor constituente a arătat creșteri mari ale eficienței și calității produsului final, dar controlul acestora vine cu un dezavantaj: în cazul în care particulele au dimensiuni sub $\sim 1\mu m$ acestea prezintă o tendință ridicată pentru aglomerare, ce conduce la inomogenitatea mediului și bineînțeles la schimbarea proprietăților acestuia pe diferite secțiuni din probă [7].

Consolidarea sau presarea materailului crud ("biscuitului") presupune fasonarea acestuia uscată sau semiuscată. În cel de-al doilea caz se adaugă apă sau alt lichid, de natură organică, care să ofere masei plasticitatea necesară pentru ca biscuitul, după presare, să rămână sub forma dorită. În cele mai multe cazuri microstructura înainte de ardere controlează microstructura finală a produsului, procesele care au loc în timpul arderii neputând să "corecteze" defecte de omogenitate a mediului sau dimensiuni a granulelor introduse, ba chiar a aglomerărilor formate. De aceea este extrem de importantă chiar și manipularea pulberilor, în etapele dinaintea arderii. În literatură, în ceea ce privește termenii folosiți pentru tratamentul termic al unui material, există două abordări: arderea – procedeu complex, ce ține atât de viteza de creștere a temperaturii, anumite paliere în cursul creșterii, palierul la temperatura maximă, tipul de răcire, uneori introducerea probei direct la o temperatură ridicată, și sinterizarea – descrisă în general ca un procedeu mai simplu, însă această categorisire nu s-a dovedit una "reală", neputându-se neglija strictețea respectării parametrilor și în cazul sinterizării [7].

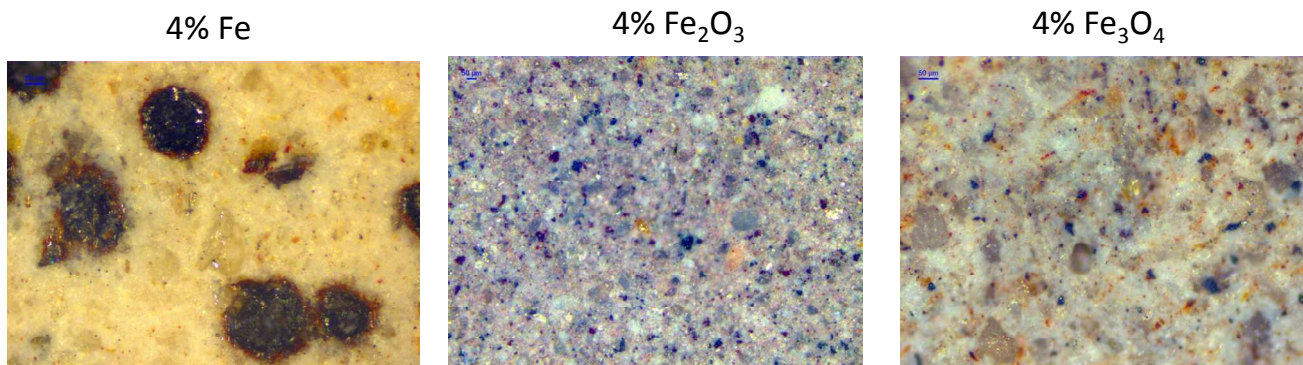


Fig.1. Imaginea optica a probelor produse pentru aceeași cantitate de impurități magnetice. Se observă formarea de clusteri feromagnetici în cazul probelor ce conțin Fe și o lipsă totală a semnalului RMN. De aceea doar probele ce conțin Fe_2O_3 și Fe_3O_4 vor putea fi utilizate în investigațiile noastre viitoare.

Metodologia folosită în cazul preparării probelor noastre este descrisă mai jos. Rețeta de lucru conține: 60% caolin, 10% nisip, 30% feldspat în proporție masică. Pentru fiecare 100g din acest amestec s-au adăugat 2, 4, 6, 8 și respectiv 10g de fier metalic, Fe_2O_3 și Fe_3O_4 . Materiile prime au fost achiziționate de la firma Alfa Aesar care a oferit și compoziția lor oxidică. Materiile prime folosite au fost aduse toate la granulatie dorită prin sitare cu sita 0.125mm și de 0,080mm. S-au produs pentru fiecare adaos de impurități magnetice două tipuri de granulometrii așa cum sunt indicate în Tabelul 1. Au rezultat 36 de probe poroase de forma cilindrică de înălțime 7mm și diametru 8mm pentru a putea fi introduse în tubul RMN. S-au preparat de asemenea și câte două probe etalon (fără impurități) pentru fiecare rețetă (granulometrie) în parte [6]. Motivul alegerii a două distribuții granulometrice diferite a fost acela de a obține o porozitate diferită, pentru fiecare probă cu impurități magnetice (fier metalic, Fe_2O_3 , Fe_3O_4). Deoarece după presare materialul nu menținea forma dorită, din cauza lipsei plasticității, s-a recurs la adăugarea de alcool etilic (câte 0.05ml pentru fiecare probă), pentru ca proba să nu se sfarme după operația de consolidare. Astfel s-au obținut probe cu dimensiunile dorite, menționate mai sus. Tratamentul de ardere a constat în încălzirea normală până la temperatura de 1150°C, 1h la acest palier și răcire lentă. Din punct de vedere al proprietăților mecanice probele au confirmat formarea rețelei cristaline, precum și prin difracția de raze X – tratamentul de ardere a fost unul potrivit, proba nu s-a deformat, contracția la ardere a fost foarte scăzută, iar dimensiunea porilor cea urmărită. În Figura 1 este indicată imaginea optică 3 din ce 36 de probe produse, imagini înregistrate cu microscopul Leica DM2500M.

3. Caracterizarea proprietăților magnetice ale probelor produse

Pentru a caracteriza probele cu conținut variabil de impurități magnetice din punctul de vedere al magnetizării a fost măsurată susceptibilitatea câtorva din aceste probe pe intervalul de temperatură 80-300K. Susceptibilitatea magnetică a unei probe poate fi determinată măsurând forța cu care proba este atrasă sau respinsă de un câmp magnetic. Determinarea experimentală a valorilor susceptibilităților diamagnetice și paramagnetice se poate efectua cu ajutorul balanței magnetice de tip Faraday [8]. Principiul metodei constă în introducerea probei într-un câmp magnetic neomogen produs cu ajutorul unui electromagnet, cu o distribuție asimetrică a poliilor. Forma poliilor este astfel calculată încât produsul

$H \cdot \frac{dH}{dx}$ să fie constant pe un anumit interval de deplasare a probei. Proba este plasată într-o „ceșcuță” din sticlă de cuarț care e fixată la rândul ei la capătul unei tije tot din sticlă de cuarț. Tija are o mobilitate mare pe direcție orizontală și este perpendiculară pe axa poliilor electromagnetului. Proba de masă m și susceptibilitate χ , pe care o plasăm în ceșcuța dintre polii electromagnetului, este supusă acțiunii unor forțe $F = \mu_0 m \chi H \frac{dH}{dx}$ exercitate de câmpul magnetic neomogen între polii electromagnetului. Poziția de echilibru a sistemului mobil (tijă+cadru) se stabilește în condițiile în care curentul în electromagnet este

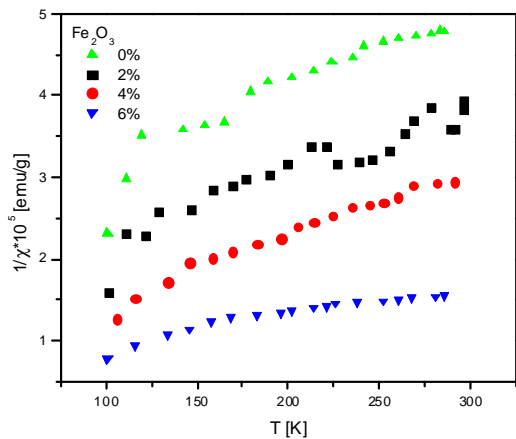


Fig.2. Dependenta inversului susceptibilității magnetice de temperatura pentru 4 din cele 36 seturi de probe produse.

indicate in Figura 2 pentru câteva concentrații de impurități pentru probele supuse la o presiune de 2.5T/m. Să menționăm de asemenea că pe lângă măsurarea susceptibilității magnetice informații despre magnetizarea probelor au fost obținute și prin măsurători de relaxometrie RMN și spectroscopie RES. Toate acestea au indicat la temperatura camerei o creștere liniară a magnetizării probei funcție de concentrația de impurități, informație ce va fi folosită în experimentele RMN ulterioare.

4. Caracterizarea probelor produse cu privire la porozitate și distribuția dimensiunii porilor

Probele produse au fost caracterizate atât în ceea ce privește porozitatea cât și dimensiunile porilor. Ne referim aici doar la porii interconectați pentru că numai aceștia pot fi saturați cu lichid și sunt de interes în procesele de confinare. Porozitatea probelor produse s-a determinat atât prin măsurători gravimetrice cât și prin RMN (din intensitatea semnalului). Aceste măsurători au indicat pentru probele produse porozități cuprinse între 17 și 25%. De asemenea informații despre dimensiunile porilor au putut fi extrase și prin măsurători de microscopie optică combinate cu tehnici de analiză a imaginilor (utilizând programul ImageJ). Probele produse au prezentat o distribuție bi-modală a dimensiunilor porilor cu valori cuprinse în

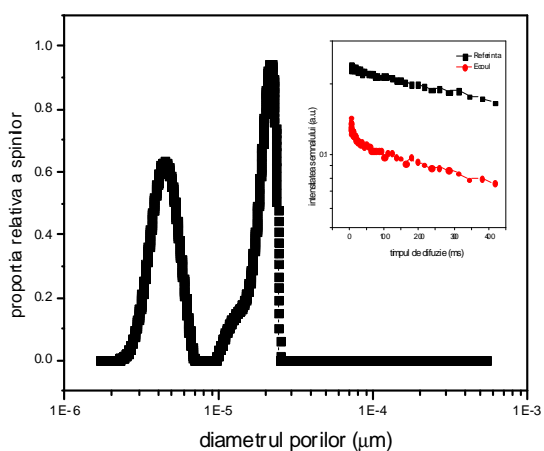


Fig.3. Distribuția diametrului porilor probei cu 2% Fe₂O₃ obținută cu ajutorul tehnicii DDIF. Insertul indică cele două semnale care se înregistrează: ecoul și referința

zero și curentul de compensare I_C este zero. Poziția tijei este urmărită cu ajutorul unui sistem optic. Pe capătul tijei, opus probei se sprijină o oglindă pe care cade un spot luminos emis de o sursă de lumină, care este vizualizat pe o riglă. Cea mai mică deplasare a tijei va modifica unghiul de înclinare al oglinzii, fapt vizualizat prin deplasarea spotului luminos pe riglă. Pentru a efectua o măsurătoare se stabilește, mai întâi, poziția de zero pe riglă, după care se aplică câmpul magnetic asupra probei și se modifică câmpul magnetic creat de bobinele Helmholtz și curentul în cadru până ce se ajunge la poziția de zero. Abia atunci se poate face o citire corectă a intensității curentului [mA]. Susceptibilitatea magnetică a probei studiate poate fi extrasă cunoscând curentul de compensare I_C și ținându-se cont de diamagnetismul ceșcuței [8]. Rezultatele experimentale pe probele de Fe₂O₃ sunt

regiunea 10-50μm și respectiv 1-7μm. Dimensiuni mai mici ale porilor s-au observat în cazul probelor ce folosesc două granulometrii chiar dacă presiunea exercitată la preparare a fost mai mică. Aceste informații vor fi foarte importante în interpretarea datelor experimentale RMN ce vor fi obținute în etapele următoare ale proiectului. Pentru a obține distribuția dimensiunilor porilor, o tehnică foarte utilă s-a dovedit a fi cea bazată pe difuzia în gradientii interni (DDIF – Decay due to Diffusion in Internal Field) [9]. Această tehnică va fi utilizată pe tot parcursul proiectului, întrucât implică existența gradientilor în probă. În câteva cuvinte tehnica se poate rezuma astfel: se efectuează mai întâi o măsurătoare care se monitorizează evoluția magnetizării longitudinale numai sub influența fenomenelor de relaxare (vezi insertul din Fig. 3) apoi o măsurătoare care

ține cont și de difuzia în gradientii interni (ecoul stimulat). Din compararea datelor celor două măsurători se poate extrage o distribuție de timpi caracteristici [10] $\tau = d^2 / 2.045D\pi^2$ care este legată de distribuția diametrelor porilor (aproximați sferici). Pentru obținerea acestei distribuții se utilizează un algoritm matematic bazat pe transformata Laplace numerică și astfel se extrage o distribuție a probabilității de a avea pori cu o anumită dimensiune. Rezultatele obținute cu această tehnică au pus și ele în evidență o distribuție bi-modală a dimensiunilor porilor.

5. Concluzii

În cadrul acestei etape au fost produse medii poroase ceramice cu impurități magnetice în diferite concentrații. Pentru analiza magnetizării probelor s-au utilizat măsurători de susceptibilitate magnetică, rezonanța electronică de spin și de relaxometrie RMN. Pentru obținerea porozității sau utilizat atât măsurători gravimetrice cât și măsurători de RMN. Distribuția dimensiunilor porilor a fost obținută cu tehnica DDIF care a fost aplicată pentru prima dată pe plan mondial pentru sisteme conținând impurități magnetice controlat introduse. În prezent efectuăm o analiză a posibilităților și limitărilor acestei tehnici și suntem în pregătirea unei lucrări științifice ce va fi trimisă spre publicare la Journal of Magnetic Resonance.

Referințe bibliografice

1. I. Ardelean and R. Kimmich, Annual Reports on NMR Spectroscopy **49**, 43 (2003)
2. R. Kimmich, and E. Anzardo, Progress in NMR Spectroscopy **44**, 257 (2004).
3. P. J. McDonald, V. Rodin, and A. Valori, Cem. Concr. Res. **40**, 1656(2010)
4. J.P. Korb, New Journal of Physics **13**, 035016(2011)
5. R. K. Bordia, E. A. Olevsky, *Advances in Sintering Science and Technology*, Wiley 2010, (ISBN: 978-0-470-40849-0)
6. M. Scheffler, P. Colombo (Eds.), *Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications*, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 2005 (ISBN: 3-527-31320-6)
7. M. N. Rahaman, *Ceramic Processing and Sintering – second edition*, Taylor and Francis e-Library, 2005.
8. M. Muller and H. J. Guntherodt, J. Phys. E: Sci. Instrum. **14**, 453(1981)
9. Y. Q. Song, Concepts Magn. Reson. **A18**, 97 (2003)
10. G. S. Padhy, C. Lemaire, E.S. Amirtharaj and M.A. Ioannidis, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects **300**, 222(2007)

Director proiect

Prof.dr. Ioan Ardelean