

ADELA D. EGELJA
JELENA J. GULICOVSKI
ALEKSANDAR B.
DEVEČERSKI
SNEŽANA B. BOŠKOVIĆ
BRANKO Z. MATOVIĆ

INN Vinča, Laboratorija za
materijale, Beograd

NAUČNI RAD

666.3-03:577+542.913:674.032.475.2+
+66.094.2

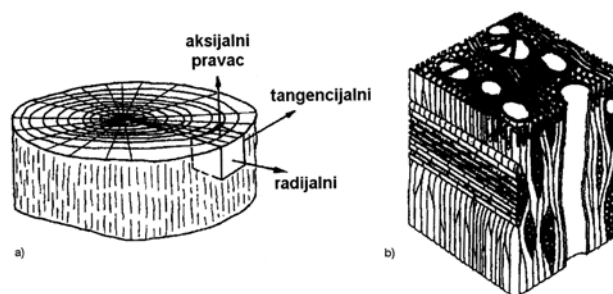
SINTEZA BIOMORFNE SILICIJUM KARBIDNE KERAMIKE*

U radu je prikazano dobijanje visokoporozne SiC keramike sa celularnom strukturom karbotermalnom redukcijom delimično mineralizovanih komada drveta jele (*Abies alba*). Mineralizacija je rađena infiltracijom TEOS-a (tetraetilortosilikat, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) kao izvora silike. C/SiO₂ replika je žarena na 1723 K u argonu da bi se sintetisao SiC. Dobijeni materijal je okarakterisan rendgenskom strukturnom analizom (XRD) i skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM/EDS). Eksperimentalni rezultati su pokazali da se hijerarhijska biomorfna struktura drveta održala i posle termičkog tretmana. Dobijena porozna keramika se sastoji od β -SiC sa tragovima α -SiC faze.

Za dobijanje SiC keramike korišćeni su brojni načini uključujući sinterovanje, toplo presovanje ili toplo izostatiko presovanje, reakciono povezivanje, polimerna piroliza i hemijsko – reakcijom sa gasnom fazom [1]. Svi ovi postupci zahtevaju posebnu opremu, veliki utrošak energije i novca. Zato je uložena značajna napor da se nađe i optimizuje proces proizvodnje SiC materijala sa visokim performansama. U poslednje vreme sve više pažnje se poklanja biomimetičkom pristupu za dobijanja SiC keramike, tj. transformacijom bioorganske strukture drveta u neorgansku keramiku sa željenim hemijskim, fizičkim i mehaničkim osobinama [2–6].

Drvo je prirodni kompozitni materijal koji se sastoji od biopolimernih sastojaka kao što su celuloza, hemiceluloza i lignin [7]. Celuloza je osnovna strukturna komponenta svih ćelijskih zidova drveta. Sa stanovišta hemije, celuloza predstavlja dugačak linearni polisaharidni lanac sastavljen od glukoze ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)_n. Celulozna superstruktura poseduje matriču od polisaharida niske molekulske mase – hemiceluloza.

Lignin je trodimenzionalni polifenol visoko razgranate strukture i visoke molekulske mase. S obzirom da prožima ćelijske zidove i međućelijski prostor, lignin deluje kao "lepak" koji povezuje sve ćelije drveta dajući drvetu njegovu čvrstoću. Struktura drveta je posledica visokoporozne ćelijske mikrosstrukture usled specifičnih funkcija živih ćelija: traheja (transport), parenhima (skladištenje) i libroforma (mehaničko ojačanje).



Slika 1. Struktura drveta: a) makroskopska struktura; b) ćelijska struktura

Figure 1. Wood structure: a) macroscopic structure; b) cellular structure

Glavna mikrostrukturalna karakteristika traheidalnih ćelija drveta je da su odgovorne za transport tečnosti i stoga formiraju sistem kanala u pravcu rasta drveta – aksijalni pravac (slika 1). Ova osobina omogućava da se koristi metoda infiltracije tečne faze u cilju transformacije hijerarhijske strukture ćelija drveta u neorganski materijal, a da se pritom očuva originalna ćelijska struktura. Ovakva izražena anizotropna ćelijska struktura se može iskoristiti kao ugljenični prekursor tj. matrica za sintezu novih neoksidnih keramika koji poseduju mikro-, mezo- i makrostrukturu. U ovom radu demonstrirali smo mogućnost proizvodnje porozne SiC keramike biomorfne mikrosstrukture putem karbotermalne redukcije drveta prethodno mineralizovanog sa Si.

EKSPERIMENTALNI DEO

Pravougaoni uzorci drveta jele (10×5×5mm) su sušeni na 340 K tokom 48 sati. Osušeni uzorci su zatim potopljeni u 1 M HCl radi uklanjanja lignina (330 K/48 h), a zatim ponovo osušeni (340 K/48 h) i potopljeni u etanolni rastvor TEOS-a (tetraetilortosilikat, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$). U etanolni rastvor TEOS-a je dodata H₂O (molski odnos TEOS : EtOH : H₂O = 1:4:12), i

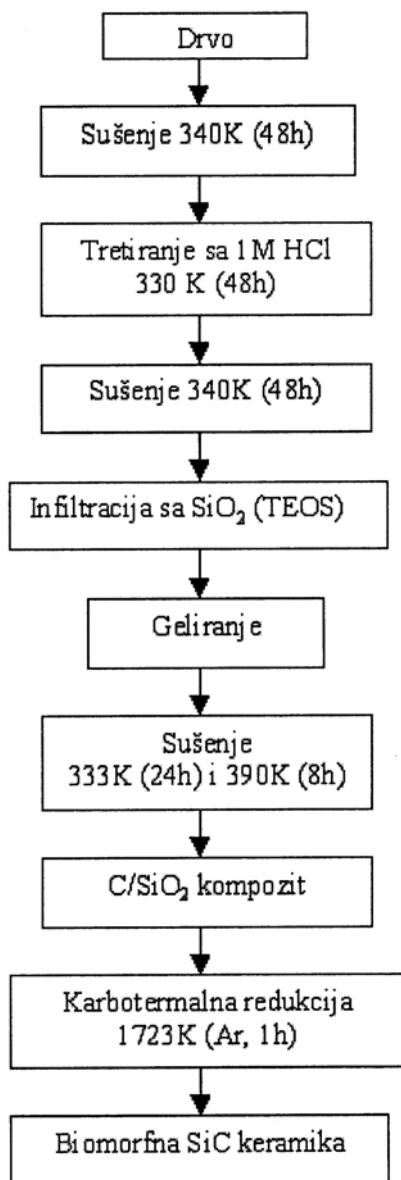
*Rad saopšten na skupu "Peti seminar mladih istraživača", Beograd, Decembar 25–26, 2006.

Adresa autora: A.D. Egelja, Institut za nuklearne nauke "Vinča", Laboratorija za materijale, p.p. 522, 11001 Beograd

E-mail: adela@vin.bg.ac.yu

Rad primljen: Decembar 25, 2007.

Rad prihvaćen: Januar 30, 2007.



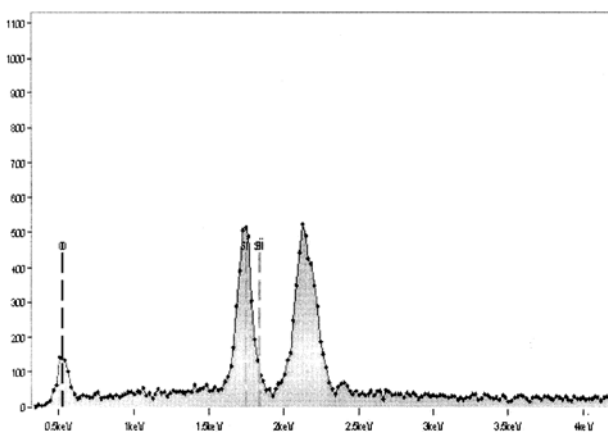
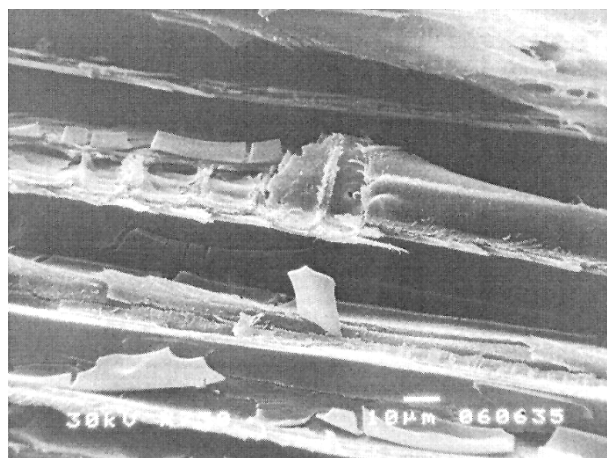
Slika 2. Proces dobijanja biomorfne SiC keramike
Figure 2. Flow chart of the processing schemes for manufacturing biomorphic SiC ceramic

nekoliko kapi sirćetne kiseline u cilju postizanja maksimalne brzine geliranja ($\text{pH} = 4$). Rastvor je ostavljen da gelira na sobnoj temperaturi tokom 5 dana. Nakon toga uzorci su izvađeni iz gela i sušeni na 333 K/24 h i 390 K/8 h na vazduhu radi uklanjanja eventualno zaostale tečne faze i dobijanja čistog C/SiO₂ prekursora. Ovako pripremljeni uzorci su prvo odgrevani u protočnoj inertnoj atmosferi do 1273 K (1 h, brzina zagrevanja 5 K/min), a zatim podvrgnuti karbotermalnoj redukciji u protočnoj atmosferi argona (50 ml/min) na 1723 K (1 h, brzina zagrevanja 43 K/min). Uzorci su zatim odgrevani na 973 K u atmosferi vazduha radi uklanjanja slobodnog ugljenika. Dijagram postupaka dobijanja biomorfne SiC keramike dat je na slici 2.

Karakterizacija ovako dobijenih uzoraka je vršena metodama rendgenske strukturne analize (Siemens D-500, CuK α) i skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM). Takođe je ispitan hemijski sastav nekih uzoraka pomoću EDS-a. Za tu analizu uzorci su prethodno napareni sa zlatom (Au).

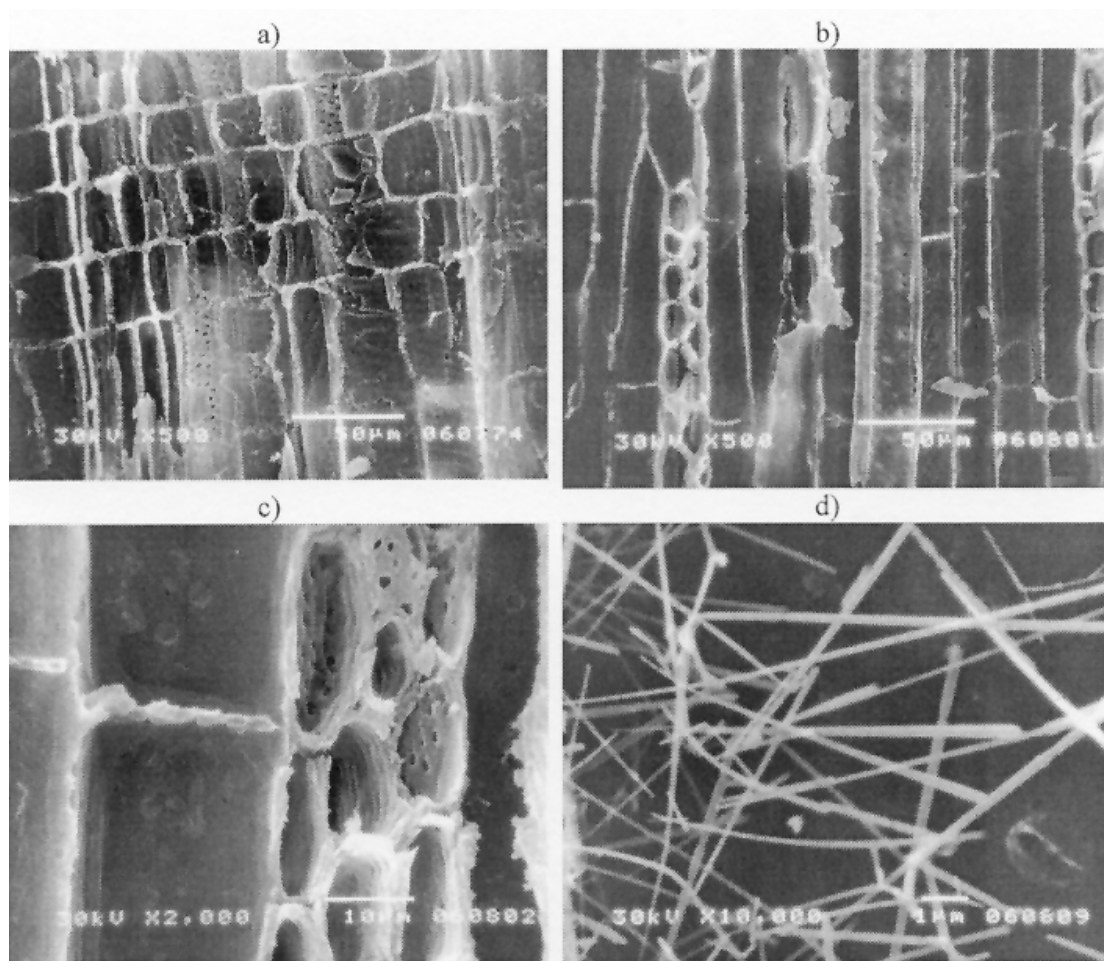
REZULTATI I DISKUSIJA

Mikroskopsko ispitivanje uzorka drveta posle geliranja i sušenja (C/SiO₂ prekursor) je pokazalo da se stvorio veoma tanak sloj koji je oblažio unutrašnjost kanala (slika 3a). EDS analiza tog sloja je potvrdila prisustvo silicijuma i kiseonika (slika 3b).



Slika 3. (a) SEM infiltriranog sloja silike posle geliranja i sušenja TEOS-a; (b) EDS infiltriranog sloja silike posle geliranja i sušenja TEOS-a (neobeleženi pik - Au)
Figure 3. (a) SEM micrograph of the SiO₂ layer formed after TEOS infiltration and gellation; (b) EDX spectra of the SiO₂ layer formed after TEOS infiltration and gellation

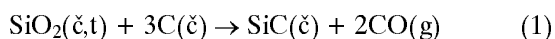
Na mikrostrukturama prikazanim na slici 4a-c, jasno se uočava biomorfna struktura drveta. Dimenzije otvora sistema kanala koji potiču od traheja su pravougaonog oblika, neuniformnih dimenzija povr-



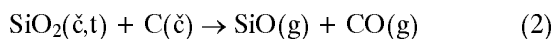
Slika 4. SEM fotografije termički tretiranog C/SiO₂ prekursora (1723 K, Ar)
 Figure 4. SEM micrograph of C/SiO₂ replica annealed at 1723 K in Ar atmosphere

šine od 30×20 μm pa i više (slika 4a, poprečni presek uzorka). Na uzdužnom preseku uzorka (slika 4c) jasno se vidi prostiranje kanala duž aksijalnog pravca uz postojanje određenog broja kanala i duž radijalnog pravca. Na ivicama uzorka uočene su i vlaknaste strukture (slika 4d) čija dužina varira od 5 do 10 μm, a prečnik od 0,1 do 0,2 μm. Rendenska strukturna analiza uzorka nakon uklanjanja slobodnog ugljenika (slika 5) pokazala je da se dobijen materijal sastoji od β-SiC uz prisustvo tragova α-SiC faze. Hemijski sastav ovako dobijenog materijala prikazan je na slici 6.

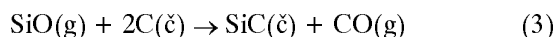
Nastajanja biomorfnog SiC je objašnjeno reakcijom gas-čvrsto [5]. Zbirna reakcija formiranja SiC je data sledećom jednačinom:



U stvarnosti, gornja reakcija se odvija kroz dva stupnja. U prvom stupnju dolazi do nastanka gasovitog SiO:



U sledećem stupnju, SiO(g) reaguje sa ugljenikom dajući SiC(č):

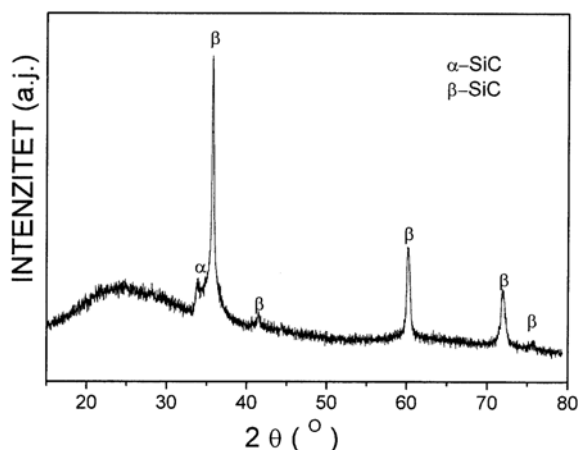


Gasoviti SiO se, zahvaljujući postojanju ćelijskih kanala u strukturi drveta, lako prenosi do svih delova uzorka i to je osnovni razlog zašto se dobija SiC čija struktura u potpunosti odgovara originalnoj strukturi drveta.

SiC prikazan na slici 4d je mogao nastati kao posledica što se u našem slučaju reakcija karbotermalne redukcije odigravala u protočnoj atmosferi, tj. nastali gasoviti SiO je usled toga mogao biti transportovan do ivice uzorka, gde je došlo do rasta vlaknastog SiC.

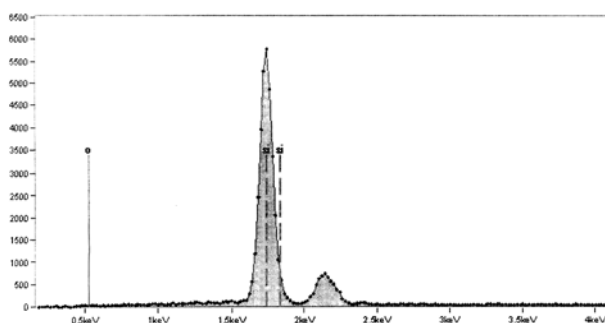
ZAKLJUČAK

Visokoporozna SiC keramika biomorfne strukture dobijena je korišćenjem drveta jele kao prekursora infiltriranog TEOS-om (izvor Si), reakcijom karbotermalne redukcije na 1723 K (1 h, protočna atmosfera Ar). Dobijeni biomorfni SiC se sastoji od β-SiC uz prisustvo tragova α-SiC faze. Osim biomorfnog SiC uočeno je formiranje i vlaknastog SiC na krajevima uzorka.



Slika 5. Difraktogram biomorfnog SiC nakon uklanjanja slobodnog ugljenika (973 K, vazduh)

Figure 5. XRD pattern of biomorphous SiC after free carbon removal (973 K, air)



Slika 6. EDS biomorfnog SiC nakon uklanjanja slobodnog ugljenika (973 K, vazduh) (neobeleženi pik – Au)

Figure 6. EDX spectra of biomorphous SiC after free carbon removal (973 K, air)

SUMMARY

(Scientific paper)

SYNTHESIS OF BIOMORPHOUS SiC-CERAMICS

Adela D. Egelja, Jelena J. Gulicovski, Aleksandar B. Devečerski, Snežana B. Bošković, Branko Z. Matović
Institute of Nuclear Sciences "Vinča", Materials Science Laboratory, Beograd

The carbothermal reduction processing of partially mineralized fir (*Abies alba*) samples was used to obtain highly-porous SiC ceramics with cellular structure. The infiltration of TEOS (tetraethylortosilikat, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) as a silica source, was conducted in order to carry out the mineralization process. Synthesis of the SiC was achieved with a C/SiO₂ replica annealing at 1723 K in Ar atmosphere. The obtained samples were characterised using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectrometry (EDS). The experimental results revealed that the hierarchical biomorphous wood structure was preserved even after high-temperature treatment. Microstructural characterization of the ceramics revealed the presence of the β -SiC phase and traces of the α -SiC phase.

Konverzija drveta u neoksidnu keramiku uz zadržavanje makroskopske i ćelijske strukture drveta otvara veliki broj mogućnosti za dobijanje strukturnih keramičkih materijala niske gustine, dobrih mehaničkih osobina, visoke oksidacione stabilnosti itd. Takođe, postojanje kanala u ovako dobijenoj neoksidnoj keramici, ostavlja mogućnost infiltracije istih putem rastopa metala i sličnih punilaca, što omogućava dobijanje kompozitnih materijala širokog dijapazona osobina i primena.

ZAHVALNOST

Ovaj rad je urađen u okviru projekta Br.142016 osnovnih istraživanja MNTR-a Republike Srbije.

LITERATURA

- [1] K. Komeya, in: S. Saito (ed.), *Fine Ceramics*, Elsevier Science, New York, 1988, pp. 175.
- [2] P. Greil, T. Lifka, A. Kaindl, *Biomorphic Cellular Silicon Carbide Ceramics From Wood: I. Processing and Microstructure*, *J. Eur. Ceram. Soc.* **18** (1998) 1961–1973.
- [3] P. Greil, T. Lifka, A. Kaindl, *Biomorphic Cellular Silicon Carbide Ceramics from Wood: II. Mechanical Properties*, *J. Eur. Ceram. Soc.* **18** (1998) 1975–1983.
- [4] P. Greil, E.T. Vogli, Fey, A. Bezold, N. Popovska, H. Gerhard, H. Sieber, *Effect of Microstructure on the Fracture Behavior of Biomorphous Silicon Carbide Ceramics*, *J. Eur. Ceram. Soc.* **22** (2002) 2697–2707.
- [5] J. Qian, J. Wang, Z. Jin, *Preparation of Biomorphous SiC Ceramic by Carbothermal Reduction of Oak Wood Charcoal*, *Mater. Sci. Eng. A* **371** (2004) 229–235.
- [6] J. Qian, Z. Jin, *Preparation and Characterization of Porous, Biomorphous SiC Ceramic with Hybrid Pore Structure*, *J. Eur. Ceram. Soc.* **26** (2006) 1311–1316.
- [7] *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*, R.M. Rowell (ed.), CRC Press, 2005.

Key words: SiC • Wood • Biomorphous ceramics • Non-oxide ceramics • Carbothermal reduction •

Ključne reči: SiC • Drvo • Biomorfna keramika • Neoksidna keramika • Karbotermalna redukcija •