

UNIVERZITET U BEOGRADU  
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

**Milan V. Gordić**

**SINTEZA I MEHANIČKA SVOJSTVA  
BIOMORFNE SiC KERAMIKE**

doktorska disertacija

Beograd, 2013.

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

**Milan V. Gordić**

**SYNTHESIS AND MECHANICAL  
PROPERTIES OF BIOMORPHIC  
SiC CERAMICS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2013

## **Komisija za odbranu doktorske disertacije:**

### *Mentor:*

dr Radmila Hercigonja, vanredni profesor  
Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

### *Članovi komisije:*

dr Branko Matović, naučni savetnik  
Institut "Vinča", Laboratorija za materijale

dr Nikola Cvjetičanin, vanredni profesor  
Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

dr Dušan Bučevac, naučni saradnik  
Institut "Vinča", Laboratorija za materijale

Datum odbrane: \_\_\_\_\_

## **Sinteza i mehanička svojstva biomorfne SiC keramike**

(Rezime)

Analizirano je dobijanje i svojstva biomorfne keramike dobijene od šest vrsta drveta. Izmerene su dimenzione promene i promene mase prilikom pirolize. Na osnovu promene mase prilikom pirolize određen je udeo silicijum-karbida u biomorfnoj keramici. Isprobano je deset mogućih sastava sola koji se koristi u postupku dobijanja biomorfne keramike, pri čemu je praćena brzina formiranja homogenog sola i geliranja. Karbotermalna redukcija je vršena na tri temperature, što je uticalo na sastav dobijenog materijala. Mehanička svojstva biomorfne keramike su analizirana preko određivanja kompresione i čvrstoće na savijanje u tri tačke u dva bitna pravca ovog anizotropnog materijala. Ultrazvučnom metodom je određen modul elastičnosti u aksijalnom, radijalnom i tangencijalnom pravcu. Analizirane su promene koje kod biomorfne keramike izaziva pulsno lasersko zračenje. Difrakcijom X-zraka je određen sastav uzoraka dobijenih pod različitim uslovima. Mikrostruktura pirolizovanog drveta i biomorfne keramike je analizirana pomoću skening elektronskog mikroskopa. Koeficijent termičkog širenja keramike je dobijen pomoću dilatometrijskih merenja, a poroznost metodom živine porozimetrije.

Ključne reči: SiC, Mehanička svojstva, Sinteza, Sol-gel, Piroliza, Mikrostruktura, Biomorfna keramika

Naučna oblast: Fizička hemija

Uža naučna oblast: Fizička hemija materijala

UDK:

## **Synthesis and Mechanical Properties of Biomorphic SiC Ceramics**

(Summary)

Synthesis and properties of biomorph ceramic obtained from six different species of wood have been analyzed. Changes of dimensions and mass during pyrolysis have been measured. The content of silicon carbide in biomorph ceramics has been estimated from mass reduction after calcination. The rates of preparation of biomorph ceramic and gelation have been studied for ten compositions of sol. The influence of carbothermal reduction temperature on the composition of obtained ceramics has been analyzed. The mechanical properties of final material have been analyzed by compression and three point bending tests in two directions. Dynamic Young modulus of elasticity in axial, radial and tangential direction has been measured by ultrasonic pulse velocity testing. Interaction of pulse laser radiation with biomorph ceramics has been also studied. Crystalline phases were identified by X-ray diffraction. The coefficient of thermal expansion has been measured by horizontal pushrod dilatometer. The pore size distribution has been determined by mercury intrusion porosimeter.

Keywords: SiC, Mechanical properties, Synthesis, Sol-gel, Pyrolysis, Microstructure, Biomorph ceramics

Scientific field: Physical Chemistry

Special topics: Physical Chemistry of Materials

UDK:

## SADRŽAJ

|   |    |
|---|----|
| <b>1. UVOD</b>  | 1  |
| <b>2. TEORIJSKI DEO</b>                                 | 2  |
| 2.1. <i>Keramički materijali</i>                        | 2  |
| 2.1.1. Podela keramičkih materijala                     | 2  |
| 2.1.2. Dobijanje keramike                               | 3  |
| 2.1.3. Svojstva keramike                                | 5  |
| 2.1.4. Primena keramike                                 | 6  |
| 2.2. <i>Neoksidna keramika</i>                          | 8  |
| 2.3. <i>Karbidi</i>                                     | 9  |
| 2.4. <i>Silicijum-karbid</i>                            | 12 |
| 2.4.1. Dobijanje silicijum-karbida                      | 12 |
| 2.4.2. Struktura silicijum-karbida                      | 19 |
| 2.4.3. Svojstva silicijum-karbida                       | 21 |
| 2.4.3.1. Termička svojstva silicijum-karbida            | 21 |
| 2.4.3.2. Mehanička svojstva silicijum-karbida           | 23 |
| 2.4.3.3. Hemijska svojstva silicijum-karbida            | 31 |
| 2.4.3.4. Optička svojstva silicijum-karbida             | 32 |
| 2.5. <i>Drvo</i>  | 33 |
| 2.5.1. Struktura drveta                                 | 35 |
| 2.5.1.1. Molekularna struktura drveta                   | 35 |
| 2.5.1.2. Čelijska struktura drveta                      | 38 |
| 2.5.1.3. Makrostruktura drveta                          | 42 |
| 2.5.2. Mehanička svojstva drveta                        | 45 |
| 2.6. <i>Biomorfna keramika</i>                          | 46 |
| <b>3. CILJ RADA</b>                                     | 50 |
| <b>4. EKSPERIMENTALNI DEO</b>                           | 51 |
| 4.1. <i>Eksperimentalni postupak</i>                    | 51 |
| 4.2. <i>Materijal</i>                                   | 53 |
| 4.3. <i>Uređaji za obradu i karakterizaciju uzoraka</i> | 56 |
| 4.3.1. <i>Uređaji za termičku obradu uzoraka</i>        | 56 |

|  |     |
|--|-----|
| 4.3.2. Uređaji za rendgenostrukturnu analizu     | 57  |
| 4.3.3. Uređaji za mikrostrukturnu analizu        | 57  |
| 4.3.4. Uređaji za mehanička ispitivanja          | 57  |
| 4.3.5. Uređaj za ultrazvučna merenja             | 58  |
| 4.3.6. Laser                                     | 59  |
| 4.3.7. Određivanje poroznosti                    | 60  |
| 4.3.8. Dilatometrija                             | 60  |
| <b>5. REZULTATI I DISKUSIJA</b>                  | 61  |
| 5.1. <i>Karakterizacija polaznog materijala</i>  | 61  |
| 5.2. <i>Priprema sola</i>                        | 67  |
| 5.3. <i>Mehanička ispitivanja</i>                | 71  |
| 5.3.1. Ispitivanje metodom kompresije            | 72  |
| 5.3.2. Ispitivanje metodom savijanja u tri tačke | 78  |
| 5.3.3. Ultrazvučna merenja                       | 85  |
| 5.4. <i>Ozračivanje laserom</i>                  | 86  |
| 5.5. <i>Rendgenostrukturna analiza</i>           | 89  |
| 5.6. <i>Dilatometrijska analiza</i>              | 94  |
| 5.7. <i>Mikrostrukturna analiza</i>              | 96  |
| 5.7.1. Mikrostruktura divlje trešnje             | 96  |
| 5.7.2. Mikrostruktura hrasta                     | 98  |
| 5.7.3. Mikrostruktura jasena                     | 100 |
| 5.7.4. Mikrostruktura oraha                      | 102 |
| 5.7.5. Mikrostruktura jove                       | 104 |
| 5.7.6. Mikrostruktura lipe                       | 106 |
| 5.8. <i>Poroznost</i>                            | 108 |
| <b>6. ZAKLJUČAK</b>                              | 112 |
| <b>7. LITERATURA</b>                             | 114 |

## 1. UVOD

Među aktuelnim konstrukcionim materijalima keramika ima veoma značajnu ulogu, zbog odličnog odnosa gustine i čvrstoće, veoma visoke tvrdoće, otpornosti na oksidaciju, kao i dobrih termomehaničkih svojstava. Ako je neophodan materijal sa dobrim mehaničkim karakteristikama na visokim temperaturama i u agresivnom okruženju, strukturna keramika je često najbolji izbor. Keramiku je relativno lako proizvesti u jednostavnim oblicima, dok su kod tehničke keramike često neophodne kompleksne forme koje se dobijaju pomoću skupih postupaka, kao što su toplo presovanje, ekstruzija, toplo izostatsko presovanje ili mašinska obrada dobijene keramike. Razvoj jeftinijih načina proizvodnje značajan je u ekonomskom i ekološkom smislu.

Kod nekih primena biomorfne keramike je poroznost poželjna, a dosta se radi na postupcima koji omogućavaju dobijanje keramike optimalne mikrostrukture. Biološki materijali, kao što su kost ili drvo, mogu biti dobar uzor za to. Kod tih materijala mala gustina je postignuta mestimičnom poroznošću, tako da mehaničke osobine nisu pogoršane. Ovi materijali imaju izraženu anizotropnost, tako da u različitim pravcima delovanja opterećenja imaju različita svojstva.

Biomorfna keramika je aktuelan materijal koji nasleđuje mikrostrukturu od drveta ili nekog drugog biljnog materijala. Veliki izbor mikrostrukture prirodnih materijala omogućava odličnu osnovu za dizajniranje porozne keramike prema različitim potrebama. Takođe, postupak dobijanja biomorfne keramike nije skup, a ekološki je povoljan, jer se kao sirovina može koristiti i otpadni materijal. Biomorfna keramika se može proizvesti u finalnom obliku, tako da nije neophodan skup postupak dodatne obrade.

Silicijum-karbid je izuzetno tvrd sintetički materijal koji se najčešće koristi kao abraziv, materijal za grejna tela, obloge peći i poluprovodničke elemente. Biomorfni silicijum-karbid na bazi drveta ima svojstva koja mogu biti od značaja za mnoštvo primena. Dobija se postupkom koji uključuje pirolizu drveta, infiltraciju silicijuma u nekom od oblika (elementarni Si u tečnom ili gasovitom stanju, SiO, alkoksid), i karbotermalnu redukciju na visokoj temperaturi.



## 2. TEORIJSKI DEO

### 2.1. Keramički materijali

Keramika je materijal koji je kroz čitavu istoriju imao veliki značaj za čoveka. Danas keramika ima sve veći značaj, ovoga puta više zbog odličnih mehaničkih, termičkih i hemijskih svojstava nego zbog dostupnosti i cene.

U keramičke materijale se svrstavaju sva jedinjenja dva ili više elemenata koji sadrže makar jedan nemetal. U literaturi se nalazi više definicija, kao što je “čvrst materijal koji je u najvećoj meri neorganskog i nemetalnog sastava”, “nemetalna i neorganska čvrsta supstanca”<sup>1</sup>. U nauci o materijalima često se pominje podela materijala na pet grupa: metali, polimeri, keramika, kompoziti i poluprovodnici. Prve tri grupe ove podele bazirane su na tipu veze. Za razliku od metala, kod kojih se veza zasniva na delokalizovanim elektronima, i polimera, gde su molekuli (méri) povezani kovalentnim vezama u duge lance, keramiku karakteriše mešovita veza – kombinacija jonske, kovalentne i ponegde metalne<sup>2</sup>. Kod keramike su najčešće povezani atomi ili joni, retko molekuli (kao u slučaju leda, koji se takođe smatra keramikom). Kompoziti se smatraju zasebnom grupom materijala, jer predstavljaju kompoziciju dva ili više materijala. Poluprovodnici su jedina grupa koja je zasnovana na svojstvu – električnoj provodljivosti, po čemu su između provodnika i izolatora. Keramika je često jedan od konstituenata kompozita, a i poluprovodnici velikim delom spadaju u ovu grupu materijala<sup>3</sup>.

#### 2.1.1. Podela keramičkih materijala

Najzastupljeniji nemetali koji ulaze u sastav keramike jesu kiseonik, azot i ugljenik. Po prisustvu kiseonika u sastavu keramika, ona se deli na oksidnu i neoksidnu. Oksidna keramika se dalje može razvrstati na klasičnu (stakla, keramiku za sudove i sanitarije, porcelan, cementni kamen i slični materijali) i tehničku (oksidi aluminijuma, cirkonijuma, titanijuma, perovskiti, feriti). U neoksidnu keramiku spadaju karbidi, nitridi, boridi, silicidi, sulfidi, halogenidi, a najznačajniji predstavnici ove vrste keramike su karbidi silicijuma i bora, nitridi silicijuma, aluminijuma, bora i titanijuma, grafit i dijamant.

U literaturi se često može naći i podela prema primeni. Tako se keramika može podeliti na stakla, keramiku za sudove i sanitarije, opeke za građevinarstvo, obloge za peći, abrazive, cemente i tehničke keramike.

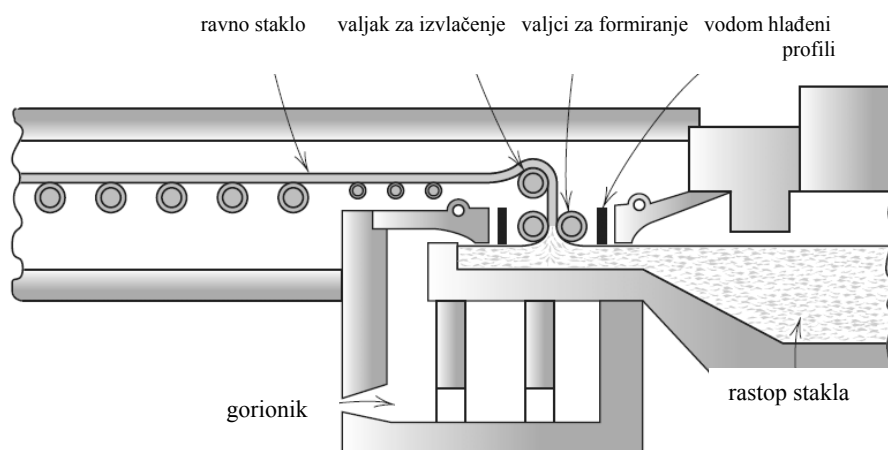
Keramika u čiji sastav ulaze dva elementa označava se kao binarna, a ona koja sadrži atome tri različita elementa naziva se ternarna. Ako su u pitanju dva metala i jedan nemetal, i dalje se nazivaju oksidima, karbidima itd, a ako se sastoje od jednog metala i dva nemetala, onda nose nazive kao što su oksikarbid i oksinitrid. Keramika sa četiri i više elemenata u sastavu sve je značajnija zbog povoljnih svojstava (npr. superprovodljivost  $Tl_5Pb_2Ba_2SiCu_8O_{16+}$  do  $T_c = 311$  K).

Keramika može biti amorfna, mada je najčešće sa kristalnom strukturom. Ima monokristalnih i polikristalnih keramika, sa tipičnim dimenzijama zrna između  $1 \mu m$  i  $50 \mu m$ . Pod mikrostrukturom keramike se podrazumevaju: veličina i oblik zrna, poroznost, prisustvo i distribucija druge faze. Mikrostruktura u velikoj meri utiče na svojstva keramike. Kod ove grupe materijala često je izražena poroznost.

### 2.1.2. Dobijanje keramike

Postoji nekoliko osnovnih procesa za dobijanje keramike.

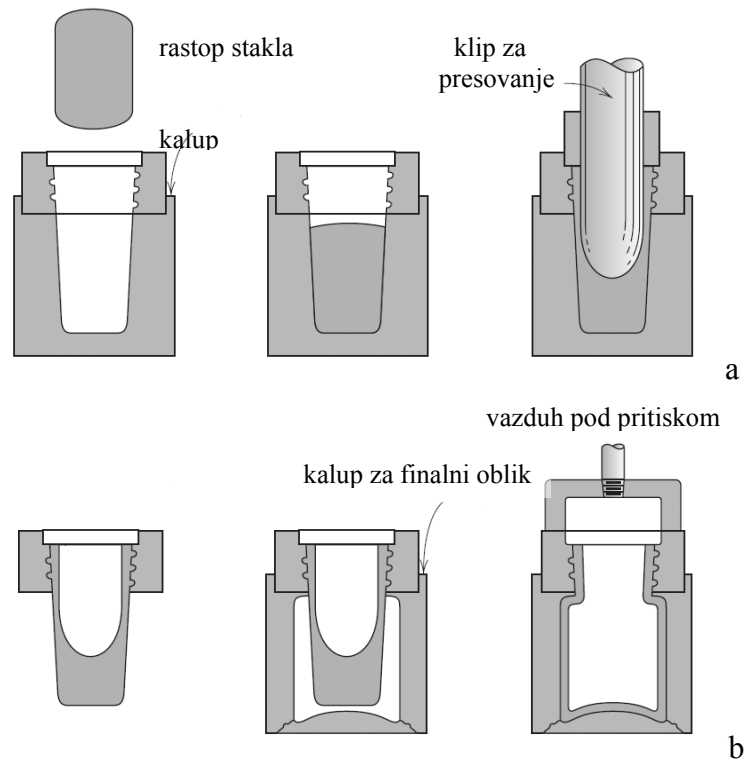
Jedna od najzastupljenijih vrsta keramike, staklo, se u ravnoj formi najčešće dobija valjanjem (Slika 1), posle kojeg se žarenjem uklanjaju zaostali naponi.



W. D. Kingery, *Introduction to Ceramics*, John Wiley & Sons, New York, 1960.

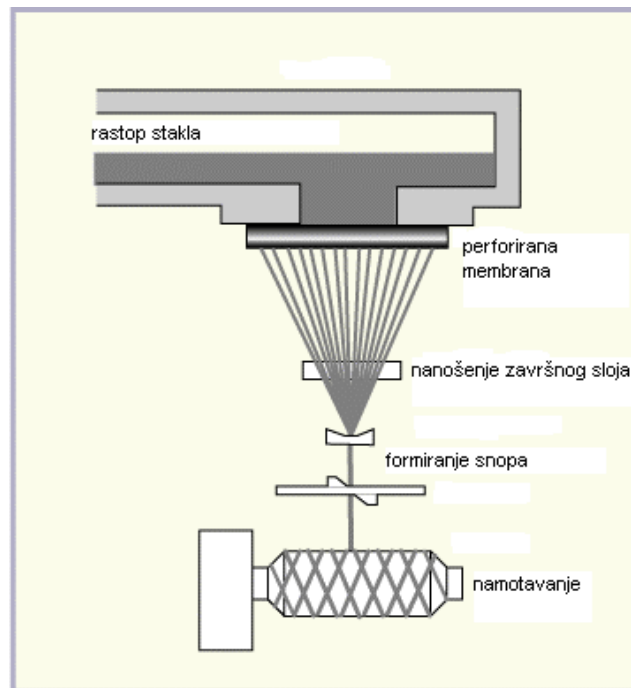
Slika 1. Dobijanje ravnog stakla

Česti postupci su presovanje (Slika 2a), duvanje (Slika 2b), kao i ekstruzija vlakana.



C. J. Phillips, *Glass: The Miracle Maker*. Pitman Publishing Ltd, London, 1941.

Slika 2. Dobijanje staklenih sudova presovanjem (a) i duvanjem (b)



[http://www.ami.ac.uk/courses/topics/0232\\_bbm/](http://www.ami.ac.uk/courses/topics/0232_bbm/)

Slika 3. Dobijanje staklenih vlakana ekstruzijom

Metoda dobijanja keramike formiranjem iz praha podrazumeva pripremu sirovina mlevenjem do željene veličine čestica, mešanje sa vodom i formiranje oblika nekim od načina (hidroplastično formiranje, livenje). Pripremljen uzorak se peče na temperaturama koje omogućavaju vitrifikaciju (najčešće između 1170 K i 1670 K). Kod ovog metoda keramika se formira stapanjem stakla koje obavlja kristalna zrna tokom pečenja.

Sinterovanje je proces formiranja keramike kojim se na visokim temperaturama, sa ili bez primene pritiska, smanjuje veličina pora. Pri ovom postupku čestice dolaze u kontakt, formiraju vrat između čestica i postupno povećavaju njegov prečnik. Ovaj proces se može potpomoći različitim aditivima. Srodni procesi su toplo presovanje i toplo izostatičko presovanje.

Dobijanje keramike cementacijom je proces koji se odvija na sobnoj temperaturi i odnosi se na neorganske cementne materijale: cement, gips i kreč. Kada se pomešaju sa vodom, formiraju pastu, koja ubrzo očvrstne i najčešće čini povezujuću fazu u kompozitu, kao što je to cement u betonu.

### 2.1.3. Svojstva keramike

Za keramiku se najčešće vezuju svojstva kao što su tvrdoća, otpor na habanje, krutost, otpor na termošok, velika termička masa, dobra električna i termička otpornost, kao i hemijska stabilnost.

Mehanička svojstva keramike uslovljena su njenim međuatomskim vezama, koje su najčešće mešovite. Većina keramika je na sobnoj temperaturi krta, što se može objasniti jonsko-kovalentnim vezama. Iznad temperature staklastog prelaza keramika može biti plastično deformisana. Poznati primer je staklo – amorfna čvrsta supstanca koja iznad ove temperature postaje viskozna tečnost.

Keramike mogu podneti mnogo veće napone u sabijanju nego u istezanju, za razliku od metala, koji imaju slična svojstva u oba smera. Kod betona je u pitanju oko deset puta veća kompresiona od čvrstoće na istezanje, pa je to razlog zbog kojeg se u konstrukcijama gotovo uvek drži u kompresionom naponskom stanju. Poboljšavanje žilavosti je razlog iz kojeg je keramika čest konstituent kompozita. U različitim kompozitima keramika može biti matrica, ojačavajuća faza, a nekada može imati obe

uloge. Kada je keramika u formi vlakana sa prečnicima reda veličine deset mikrometara, pogodna svojstva jakih veza dolaze do izražaja.

Otpornost na termošok i hemijska inertnost razlog su široke upotrebe keramike kod sudova za laboratorijske potrebe kao i za pripremanje hrane. Kvarcno staklo (amorfni  $\text{SiO}_2$ ) odličan je izbor za laboratorijsko posuđe, jer je, pored pomenutih svojstava, otporno na grebanje.

Većina keramičkih materijala spada u dobre izolatore električne struje i toplote, ali postoji i dosta izuzetaka. Grafit je dobar provodnik električne struje, dok renijum-trioksid ima provodljivost na nivou bakra. Niz keramičkih materijala ima svojstvo superprovodljivosti. Neke keramike dobro provode toplotu, a među njima je i dijamant, materijal sa najvećim poznatim koeficijentom termičke provodljivosti na sobnoj temperaturi. Za razliku od elektronskog modela provođenja toplote kod metala, kod dijamanta je u pitanju fononski model, zahvaljujući jakim kovalentnim vezama.

Kod keramike je transparentnost česta, a to svojstvo se može povezati sa velikim energijskim procepom između valentne i provodne zone. Ova osobina keramike se primenjuje kod optičkih vlakana.

#### 2.1.4. *Primena keramike*

Većina materijala kojima smo okruženi spada u keramiku, pa je jasno da ove materijale čovek koristi oduvek. Različite vrste keramike imaju širok spektar svojstava, tako da su i primene veoma raznovrsne.

Prema svojstvima koja se koriste, podela keramike bi mogla da izgleda ovako:

##### *Električna i dielektrična svojstva*

Superprovodni kvantni interferometar (SQUID) –  $\text{YBaCuO}_7$ ;

Provodljivost – grejači za peći od  $\text{SiC}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MoSi}_2$ ;

Transparentne elektrode – indijum-kalaj-oksidi (ITO – čvrsti rastvor  $\text{In}_2\text{O}_3$  i  $\text{SnO}_2$ );

Poluprovodnici za termistore – oksidi  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Mn}$ ;

Feroelektrici – materijali bazirani na barijum-titanatu;

Dinamičke poluprovodničke memorije (DRAM) –  $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ ;

Izolatori za nizak napon – keramike kao što su porcelan, steatit, fosterit;

Izolatori u agresivnim okruženjima –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;

Jonski provodnici za senzore i gorivne ćelije –  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ ;  
Elementi sa nelinearnim električnim karakteristikama kod komponenata za zaštitu od strujnog udara – ZnO i SiC dopirani bizmutom;  
Provodnici osetljivi na gas namenjeni sensorima –  $SnO_2$ , ZnO;  
Kondenzatori za čipove – olovo-magnezijum-niobat (PMN).

#### *Termička svojstva*

Visokotemperaturne obloge za peći – materijali na bazi oksidnih vlakana ( $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ );  
Materijal za visokotemperaturne peći i držanje istopljenog metala;  
Obloga za spejs-šatl –  $SiO_2$ ;  
Supstrati za integrisana kola – AlN i  $Al_2O_3$ ;  
Laboratorijsko posuđe – borosilikatno i kvarcno staklo.

#### *Magnetna svojstva*

Feritni magneti –  $(Ba, Sr)O \cdot 6Fe_2O_3$ ;  
Magnetni za zvučnike –  $BaFe_{12}O_{19}$ ;  
Jezgra za transformatore –  $(Zn, M)Fe_2O_3$ , gde je  $M = Mn, Co, Mg$ ;  
Magnetne trake –  $\gamma-Fe_2O_3$ .

#### *Optička svojstva*

Prozori – soda-kreč staklo;  
Optička vlakna – dopirani  $SiO_2$ ;  
Kućišta natrijumovih lampi –  $Al_2O_3$ , MgO;  
Nelinearni optički elementi za prekidače –  $LiNbO_3$ ;  
Prozorčići za IR-lasere –  $CaF_2$ ,  $SrF_2$ , NaCl;  
Laseri sa čvrstim radnim telom –  $Y_3Al_5O_{12}$  dopiran neodimijumom;  
Fluorescentni zakloni za elektronske mikroskope – dopirani (Zn, Cd)S.

#### *Mehanička svojstva*

Abrazivi za poliranje – SiC,  $Si_3N_4$ ;  
Lopatice za turbine, delovi motora –  $Si_3N_4$ ;

Prevlake otporne na habanje – TiN;

Sredstva za sečenje – dijamant;

Medicinski implantati – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### *Nuklearna svojstva*

Fisiono gorivo – UO<sub>2</sub>, UC;

Moderator neutrona – C, BeO;

Obloge za fuzioni reaktor – C, SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

#### *Hemijska svojstva*

Katalizatori, sredstva za prečišćavanje – zeoliti;

Oprema za visokokorozivne uslove – SiC;

Biokompatibilne proteze – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### *2.2. Neoksidna keramika*

Prema nazivu, u sastav ovih vrsta keramike ne ulazi kiseonik. U njih spadaju jedinjenja ugljenika, silicijuma, germanijuma, bora, azota i vodonika, kao i jedinjenja tih elemenata sa metalima. Ovi materijali imaju visoku tačku topljenja, dobru termičku stabilnost i hemijsku inertnost, pa se primenjuju kod opreme za proizvodnju čelika i u hemijskoj industriji. Neki od njih zauzimaju sâm vrh Mosove skale tvrdoće, pa se koriste kao abrazivi. U poslednje vreme, uz unapređivanje metoda dobijanja, postaju sve značajniji kao strukturna keramika. Već postoji mnoštvo visokotehnoloških primena neoksidne keramike, kao npr. B<sub>4</sub>C u visokotemperaturnim termoelektričnim konvertorima ili kao zaštitna barijera i moderator neutrona u nuklearnoj tehnologiji.

Brojne primene neoksidne keramike se očekuju u skoroj budućnosti, kao što bi bila upotreba Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> za lopatice gasnih turbina. Na taj način bi se mogla povisiti radna temperatura za oko 300 K, a samim tim i koeficijent korisnog dejstva ove toplotne mašine. Danas je radna temperatura gasne turbine određena granicom puzanja za superlegure na bazi nikla. Ograničavajući faktor za primenu predstavlja, kao i kod ostalih vrsta keramike, mala žilavost. Ovaj nedostatak je nešto manje izražen tek na temperaturama koje su iznad 80 % apsolutne temperature topljenja. Takođe, neoksidna

keramika je primenu našla i u savremenoj elektronici kao visokotemperaturni poluprovodnik, materijal za izradu kondenzatora i otpornika.

Neke od primena neoksidnih keramičkih materijala su bazirane na prednosti koju imaju u odnosu na oksidne keramike i metale na visokim temperaturama (iznad 1270 K). Upotreba ovih materijala ograničena je složenim postupcima dobijanja, koji rezultuju visokom cenom.

### 2.3. Karbidi

Karbidi su tvrde, hemijski inertne keramike sa visokom tačkom topljenja. To su bitni industrijski materijali sa brojnim primenama kod: alata za sečenje i obradu, obloga visokotemperaturnih peći, delova mašina, gorionika otpornih na oksidaciju itd. Ugljenik formira jedinjenja sa većinom elemenata, ali se karbidima nazivaju samo ona sa elementima čija je elektronegativnost slične ili niže vrednosti u odnosu na ugljenik. Podela karbida uključuje četiri grupe – intersticijalne, kovalentne, intermedijarne i one koji su nalik soli [engl. *salt-like*]. Intersticijalni se formiraju sa prelaznim elementima, kao što su titanijum, vanadijum i cirkonijum, a kovalentni karbidi sa borom i silicijumom. Intermedijarni karbidi su formirani sa prelaznim metalima iz grupa VII i VIII (Fe, Co, Ni itd), a karbidi nalik soli sa elementima I, II i III grupe.

Na formiranje karbida (kao i ostalih jedinjenja) utiču tri faktora: razlika u elektronegativnosti ugljenika i elementa s kojim se formira karbid, odnos veličina njihovih atoma i karakteristike veza ugljenika i datog elementa. Elektronegativnost ( $\chi$ ) je mera težnje elementa da privuče elektron i formira negativan jon. U Tabeli 1 se mogu videti elektronegativnosti elemenata, pri čemu je elektronegativnost ugljenika 2,55. Najvažniji faktor koji određuje prirodu karbida jeste razlika elektronegativnosti između ugljenika i drugog elementa. Intersticijalni karbidi se formiraju kada je razlika elektronegativnosti između ugljenika i drugog elementa oko 1, a kovalentni karbidi sa borom i silicijumom gde su te razlike manje (0,51 i 0,65).



Tabela 1. *Elektronegativnost elemenata*

|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                    |                   |                    |                   |                   |                   |                   |
|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| <b>H</b><br>2.20  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                    |                   |                    |                   |                   | <b>He</b><br>n.a. |                   |
| <b>Li</b><br>0.98 | <b>Be</b><br>1.57 |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                    | <b>B</b><br>2.04  | <b>C</b><br>2.55   | <b>N</b><br>3.04  | <b>O</b><br>3.44  | <b>F</b><br>3.98  | <b>Ne</b><br>n.a. |
| <b>Na</b><br>0.93 | <b>Mg</b><br>1.31 |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                    | <b>Al</b><br>1.61 | <b>Si</b><br>1.90  | <b>P</b><br>2.19  | <b>S</b><br>2.58  | <b>Cl</b><br>3.16 | <b>Ar</b><br>n.a. |
| <b>K</b><br>0.82  | <b>Ca</b><br>1.00 | <b>Sc</b><br>1.36 | <b>Ti</b><br>1.54 | <b>V</b><br>1.63  | <b>Cr</b><br>1.66 | <b>Mn</b><br>1.55 | <b>Fe</b><br>1.83 | <b>Co</b><br>1.88 | <b>Ni</b><br>1.91 | <b>Cu</b><br>1.90 | <b>Zn</b><br>1.65  | <b>Ga</b><br>1.81 | <b>Ge</b><br>2.01  | <b>As</b><br>2.18 | <b>Se</b><br>2.55 | <b>Br</b><br>2.96 | <b>Kr</b><br>3.00 |
| <b>Rb</b><br>0.82 | <b>Sr</b><br>0.95 | <b>Y</b><br>1.22  | <b>Zr</b><br>1.33 | <b>Nb</b><br>1.60 | <b>Mo</b><br>2.16 | <b>Tc</b><br>1.90 | <b>Ru</b><br>2.20 | <b>Rh</b><br>2.28 | <b>Pd</b><br>2.20 | <b>Ag</b><br>1.93 | <b>Cd</b><br>1.69  | <b>In</b><br>1.78 | <b>Sn</b><br>1.96  | <b>Sb</b><br>2.05 | <b>Te</b><br>2.10 | <b>I</b><br>2.66  | <b>Xe</b><br>2.60 |
| <b>Cs</b><br>0.79 | <b>Ba</b><br>0.89 | <b>La</b><br>1.10 | <b>Hf</b><br>1.30 | <b>Ta</b><br>1.50 | <b>W</b><br>2.36  | <b>Re</b><br>1.90 | <b>Os</b><br>2.20 | <b>Ir</b><br>2.20 | <b>Pt</b><br>2.28 | <b>Au</b><br>2.54 | <b>Hg</b><br>2.00  | <b>Tl</b><br>1.62 | <b>Pb</b><br>2.33  | <b>Bi</b><br>2.02 | <b>Po</b><br>2.00 | <b>At</b><br>2.20 | <b>Rn</b><br>n.a. |
| <b>Fr</b><br>0.70 | <b>Ra</b><br>0.89 | <b>Ac</b><br>1.10 | <b>Rf</b><br>n.a. | <b>Db</b><br>n.a. | <b>Sg</b><br>n.a. | <b>Bh</b><br>n.a. | <b>Hs</b><br>n.a. | <b>Mt</b><br>n.a. | <b>Ds</b><br>n.a. | <b>Rg</b><br>n.a. | <b>Uub</b><br>n.a. | —                 | <b>Uuq</b><br>n.a. | —                 | —                 | —                 | —                 |

[http://www.angelo.edu/faculty/kboudrea/general/shapes/00\\_lewis.htm](http://www.angelo.edu/faculty/kboudrea/general/shapes/00_lewis.htm)

Drugi faktor koji određuje formiranje karbida je odnos radijusa atoma ugljenika i datog elementa. Pri tome se ne može govoriti o egzaktnim vrednostima atomskih radijusa, već samo o aproksimativnim, jer variraju zavisno od hibridizacije. U Tabeli 2 se može videti da je ugljenik jedan od najmanjih atoma u poređenju sa atomima elemenata koji ulaze u sastav karbida.

Kada se karbid formira sa elementom radijusa sličnom radijusu ugljenika dobija se kovalentni karbid, kao što je npr. SiC. Kod kovalentnih karbida među elementima postoji mala razlika u elektronegativnosti. Kod ovih karbida veze su kovalentne ili delimično kovalentne, kao kod Be<sub>2</sub>C, i imaju visoku tačku topljenja.

Kada je radijus elementa sa kojim se formira karbid veći od radijusa ugljenika dobija se intersticijalni karbid, poput TiC. Kod ovih karbida ugljenik zauzima intersticijalne položaje u rešetki. Atomi su u intersticijalnom karbidu vezani pretežno metalnom vezom, pa su im i svojstva bliska metalima. Imaju visoku toplotnu i električnu provodljivost, a sastav im može kontinualno varirati, slično kao kod metalnih legura. Takođe, imaju visoke tačke topljenja, tvrdoću i hemijsku inertnost.

Tabela 2. Približni prečnici atoma i tip karbida koje formiraju

| Element    | Redni broj elementa | Prečnik atoma (nm) | Tip karbida |
|------------|---------------------|--------------------|-------------|
| Bor        | 5                   | 0,088*             | C           |
| Ugljenik   | 6                   | 0,078*             | –           |
| Azot       | 7                   | 0,074*             | –           |
| Kiseonik   | 8                   | 0,066*             | –           |
| Aluminijum | 13                  | 0,126*             | S           |
| Silicijum  | 14                  | 0,117*             | C           |
| Titanijum  | 22                  | 0,1467**           | IS          |
| Vanadijum  | 23                  | 0,1338**           | IS          |
| Hrom       | 24                  | 0,1267**           | IM          |
| Mangan     | 25                  | 0,1261**           | IM          |
| Gvožđe     | 26                  | 0,1260**           | IM          |
| Kobalt     | 27                  | 0,1252**           | IM          |
| Nikl       | 28                  | 0,1244**           | IM          |
| Cirkonijum | 40                  | 0,1597**           | IS          |
| Niobijum   | 41                  | 0,1456**           | IS          |
| Molibden   | 42                  | 0,1386**           | IS          |
| Hafnijum   | 72                  | 0,1585**           | IS          |
| Tantal     | 73                  | 0,1457**           | IS          |
| Volfram    | 74                  | 0,1394**           | IS          |

H. Pierson, *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides*, Noyes Publications, New Jersey (1996.)

\* Tetraedarski prečnik (sp<sup>3</sup>)

\*\* Koordinacioni broj (CN)= 12

IS – intersticijalni karbidi, C – kovalentni, IM – intermedijarni, S – nalik soli

Karbidi koji se formiraju sa prelaznim metalima zovu se intermedijarni karbidi. Atomi prelaznih metala su previše mali da bi primili atome ugljenika u intersticijalne položaje bez deformisanja rešetke, pa kod njih dolazi do formiranja veza i među atomima ugljenika. Intermedijarni karbidi, generalno gledano, nisu hemijski stabilni i lako se hidrolizuju u prisustvu vode ili razblažene kiseline.

Karbidi nalik soli se formiraju sa najelektropozitivnijim elementima (I, II i III grupe). Razlika u elektronegativnosti ugljenika i elementa s kojim se formira karbid je oko 2 pa je veza preko 50 % jonske prirode. Ovi karbidi imaju definisan sastav i fizička svojstva različita od konstituenata. Većina karbida nalik soli formira bezbojne kristale transparentne u vidljivoj oblasti. Dobri su električni izolatori. Lako se hidrolizuju oslobađajući metan i acetilen, pa se odgovarajuće grupe karbida nalik soli nazivaju metanidima i acetilidima.

#### 2.4. *Silicijum-karbid (SiC)*

Silicijum-karbid ima izuzetna svojstva i smatra se jednim od najbitnijih keramičkih materijala. Danas ima veoma širok spektar primena, a izvesne su i neke nove u budućnosti. Neka svojstva, kao što su odlična tvrdoća i visoka temperatura topljenja, potiču od velikog udela kovalentne veze u ovom karbidu (udeo jonske veze je ispod 10 %). Prvi put je dobijen 1810. godine u Berzelijusovim eksperimentima, a kasnije više puta ponovo otkrivan od strane Dešpreca, Šulcenbergera i Moisan. Ejkson je oko 1891. godine pri pokušaju da sintetiše dijamant slučajno otkrio postupak za masovnu proizvodnju SiC. Novu supstancu je nazvao karborund, verujući da je nastala sjedinjavanjem ugljenika i korunda.

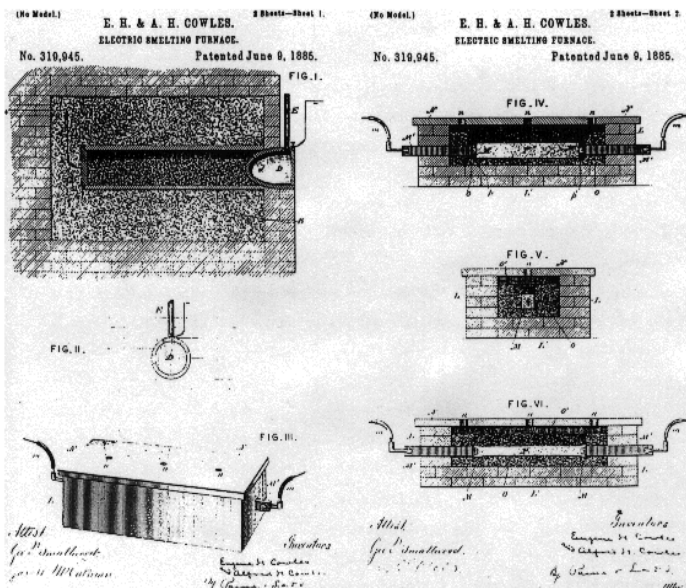
Danas je silicijum-karbid najznačajniji neoksidni keramički materijal sa godišnjom proizvodnjom od 700.000 tona <sup>4</sup>. Ima široku primenu kao abraziv, materijal za visokotemperaturne opeke i grejne elemente. Koristi se i u metalurgiji kao deoksidaciono sredstvo kod proizvodnje čelika, kao visokotemperaturni poluprovodnik, poluprovodnik otporan na zračenje, ojačavajuća faza u kompozitima (vlakna, čestice), za izradu zaptivki, frikcionih elemenata u auto-industriji, zaštitnih prevlaka za kompozite, antibalističkih oklopa...

##### 2.4.1. *Dobijanje silicijum-karbida*

Silicijum-karbid se vrlo retko nalazi na našoj planeti, tako da je poznato tek nekoliko oskudnih nalazišta. Moisan ga je prvi put otkrio u ostacima meteorita iz kanjona Dijablo u Arizoni. Smatra se da je redak i van naše planete<sup>5</sup>, iako je spektralnim merenjima potvrđeno njegovo prisustvo u međuzvezdanom prostoru, a nađen je i u

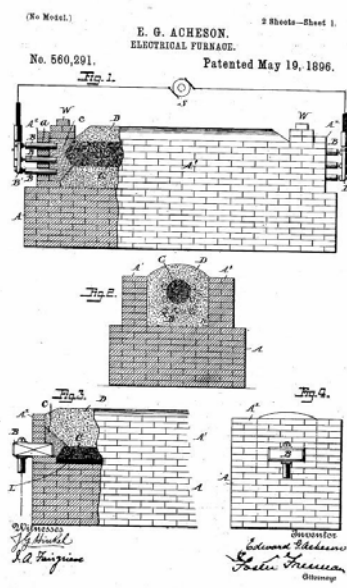
Mesečevom tlu. U kosmosu i meteoritima registrovano je prisustvo samo kubične forme silicijum-karbida.

Prvi i najznačajniji proces za dobijanje SiC jeste Ejksonov, zasnovan na pronalasku peći za topljenje braće Kauls iz 1886. godine (Slika 4).



<http://chestofbooks.com/crafts/scientific-american/sup4/The-Cowles-Electric-Smelting-Process.html#UfvVjKzuMRQ>

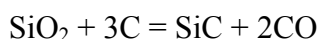
Slika 4. Patentna prijava električne peći za topljenje braće Kauls



<http://pabook.libraries.psu.edu/palitmap/Carborundum.html>

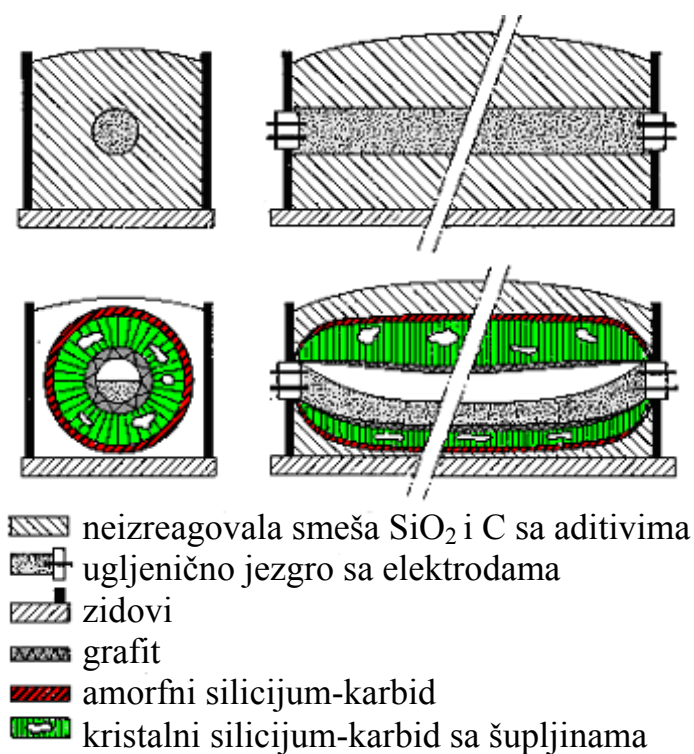
Slika 5. Patentna prijava Ejksonove električne peći za proizvodnju SiC

U osnovi, odvija se sledeći proces:



mada je u stvarnosti složen od mnoštva međuprocasa, često uz učešće gasne faze. Na ovaj način se uglavnom proizvode abrazivi i obloge za peći, ali su neki delovi proizvedenog silicijum-karbida dovoljno dobrog kvaliteta za proizvodnju elektronskih komponenata. Za ovaj proces se priprema mešavina silicijum-dioksida u obliku kvarcnog peska visoke čistoće (50 %) i ugljenika (40 %), najčešće uz piljevinu (7 %) i kuhinjsku so (3 %). Ona zauzima najveći deo peći u čijem se središtu nalazi izvor toplote – jezgro od grafita i koksa kroz koje se propušta električna struja. Dobijanje silicijum-karbida izrazito je endoterman proces – potrebno je 618 kJ po molu formiranog SiC (4,28 kWh po kilogramu). Posle dostizanja maksimuma temperature od 3000 K, temperatura procesa postepeno opada.

Piljevina se dodaje jer čini masu poroznom, pa formirani ugljen-monoksid lakše napušta unutrašnjost peći. Prolazak gasova kroz smešu izaziva neke nepovoljne posledice, kao što je nastanak defekata ili formiranje kanala u SiC. Natrijum-hlorid ima funkciju prečišćavanja tako što hlor sa nečistoćama gradi hloride koji napuštaju smešu. Temperatura u radijalnom pravcu opada, tako da van cilindrične zapremine SiC ostaje smeša u kojoj se reakcija nije odigrala (tj. početna smeša). Tokom procesa ona ima ulogu toplotnog izolatora. Cilindar silicijum-karbida (Slika 6) ima spoljašnji amorfni sloj, gde temperatura nije prešla 2100 K. Sa unutrašnje strane amorfnog nalazi se široki sloj kristalnog silicijum-karbida. Kristaliti su radijalno orijentisani, a veličina im opada sa rastojanjem od jezgra.



M. Wissler, Graphite and carbon powders for electrochemical applications, J. of Power Sources, 156-2 (2006) 142–150

Slika 6. Početni i krajnji sastav unutrašnjosti peći za dobijanje silicijum-karbida

Pod uticajem visoke temperature, uz jezgro najpre dolazi do formiranja SiC, ali se iz istog razloga odvija i njegova razgradnja na grafit i silicijum. Grafit ostaje u jezgri, a silicijum formira SiC u hladnijim delovima smeše. Na zidovima kanala kojima gasovi napuštaju cilindar formiraju se monokristalne pločice, pogodne za upotrebu u proizvodnji elektronskih komponenata. Nekada je formirani ugljen-monoksid koji napušta reakcionu smešu paljen po napuštanju peći, ali se od sedamdesetih godina

prošlog veka iskorišćava za proizvodnju električne energije (modifikovani ESK proces – Elektroschmelzwerk Kempten). Na taj način se može nadoknaditi petina energije koja je potrebna za proces dobijanja SiC. Od osamdesetih godina se koristi i kontinualna verzija Ejksonovog procesa, kod koje se mešavina kvarcnog peska i koksa kontinuirano ubacuje u električnu peć. Temperatura je oko 2200 K, a iz peći izlaze zrna koja su aglomerati  $\beta$ -SiC i ugljenika (oko 5 %). Zrna se melju, prečišćavaju i koriste najčešće za sinterovanje.

Osim Ejksonovog, postoji mnoštvo manje zastupljenih procesa za dobijanje SiC.

Karbotermalna redukcija silicijum-dioksida na atmosferskom pritisku i temperaturi višoj od 1900 K predstavlja proces koji je od ranih šezdesetih godina korišćen za dobijanje ultrafinih  $\beta$ -SiC prahova za elektronsku industriju i proizvodnju pigmenta. Silika-gel se formira hidrolizom silicijum-tetrahlorida u vodenom rastvoru saharoze. Posle dehidratacije na oko 600 K, šećer pirolizuje i pravi mešavinu amorfno ugljenika i amorfno silicijum-dioksida, koja u inertnoj atmosferi na 2100 K formira  $\beta$ -SiC. Ovaj postupak je kasnije modifikovan tako da se odvija na nižoj temperaturi uz upotrebu tetraetil-ortosilikata, a korišćen je za dobijanje praha za sinterovanje.

Kontinualni Ejksonov proces koristi se od 1981. godine. Mešavina kvarcnog peska i koksa kontinualno se uvodi u peć, električnim putem zagrejanu do 2200 K. Iz peći izlazi granulati dimenzija ispod 3 mm, koji se sastoje od  $\beta$ -SiC i ugljenika

Sinteza iz elemenata je postupak koji je razvio Prohaska<sup>6</sup>, kod kojeg se od visokočistih elementarnih prahova na temperaturama između 1800 i 1950 K dobija submikronski prah SiC. Silicijum je u višku, pa u finalnom proizvodu ostaju njime popunjene pore.

Depozicija iz gasne faze kontinualan je proces pri kojem se na temperaturama iznad 1700 K razlažu jedinjenja koja sadrže silicijum i ugljenik (npr.  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiH}_4$  i  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ) u inertnoj ili redukcionoj atmosferi. Tako se dobija prah čija morfologija i dimenzije zavise od temperature.

Za dobijanje viskera se koriste tri procesa: gas-tečno-čvrsto [*vapor-liquid-solid process* – VLS], formiranje u gasnoj fazi i kondenzacija [*vapor phase formation and condensation* – VC] i reakcija gasovite i čvrste faze [*vapor-solid reaction* – VS]. Kod VLS procesa u prisustvu gasova koji sadrže silicijum i ugljenik, na temperaturi 1700 K, započinje rast viskera na istopljenim mikročesticama katalizatora koje se nalaze na

grafitnom supstratu. Ulogu tečnog katalizatora vrši neki od prelaznih metala ili legura gvožđa. Kod VC procesa se na temperaturama preko 2500 K pri sniženom pritisku formiraju viskeri na hladnom mestu u komori. VS proces predstavlja karbotermalnu redukciju  $\text{SiO}_2$  na temperaturama između 1800 K i 2000 K i najzastupljeniji je način za dobijanje  $\beta$ -SiC viskera. Reakcija se vrši u prisustvu katalizatora, a rezultat su viskeri prečnika 1  $\mu\text{m}$  i dužine do 30  $\mu\text{m}$ , čija je čvrstoća 1 GPa do 5 GPa, a Jangov modul 400 GPa do 500 GPa.

Ovako dobijeni viskeri se koriste kao ojačanje u kompozitima čija je matrica keramika (npr.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{MoSi}_2$ , mulit, kordijerit, i staklo-keramika). Kao ojačanje se takođe koriste i pločice silicijum-karbida, a prednosti su im niža cena i manja opasnost po ljudsko zdravlje. Niža cena potiče od jeftinijih sirovina ( $\text{SiO}_2$  i ugljenik, kao i mikronski prah  $\beta$ -SiC), a koriste se temperature između 2200 K i 2400 K u inertnoj atmosferi.

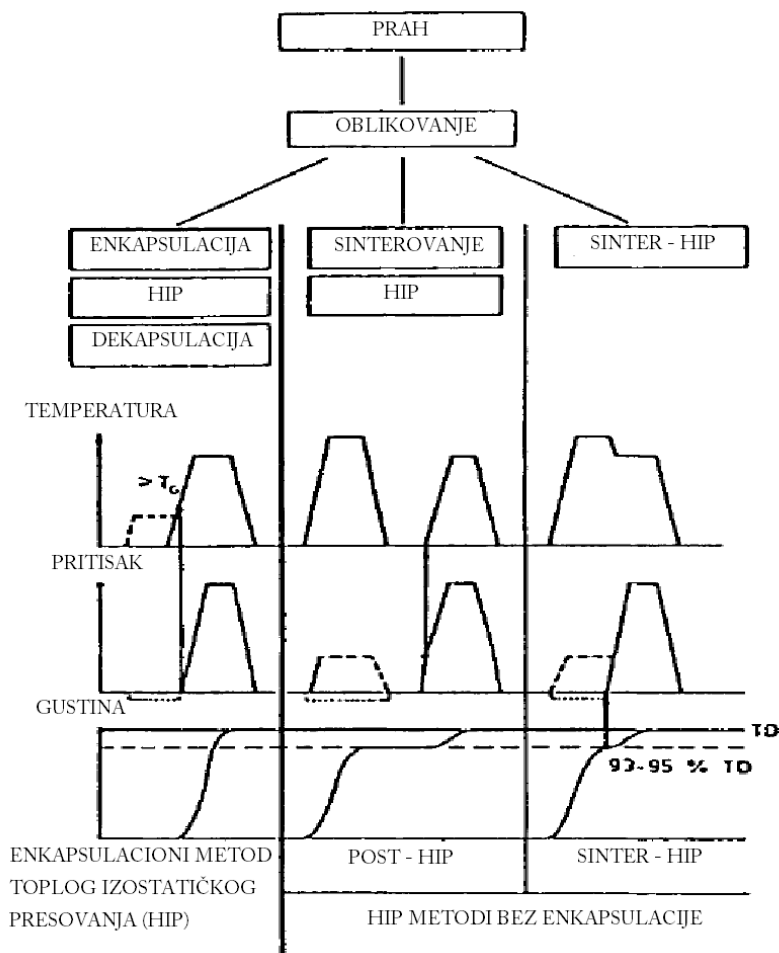
Silicijum-karbidna vlakna mogu se proizvesti na nekoliko načina. CVD vlakna se dobijaju heterogenom nukleacijom na supstratu koji čine volframska ili karbonska vlakna debljine 40  $\mu\text{m}$ . Na taj način se dobijaju vlakna debljine 100  $\mu\text{m}$  do 150  $\mu\text{m}$ . Vlakna znatno manjeg prečnika od 8  $\mu\text{m}$  do 30  $\mu\text{m}$  dobijaju se polimernom pirolizom (PP vlakna). Pirolizuju se vlakna polikarbosilana na 1800 K u inertnoj atmosferi, čime se dobija  $\beta$ -SiC. Sličan postupak se koristi za dobijanje vlakana sličnog sastava ( $\text{Si}_3\text{C}_4\text{O}$ , Si-Ti-C-O, Si-B-N-C). Vlakna polikristalnog  $\alpha$ -SiC mogu se dobiti od sinterabilnog  $\alpha$ -SiC praha ekstruzijom u peći na temperaturi 2400 K u argonu.

Jedan od oblika SiC koji karakteriše velika gustina može se dobiti povezivanjem zrna pomoću nekog oksida ili nitrída (najčešće  $\text{SiO}_2$  ili  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) na 1700 K. Veza među zrnima je slaba, pa se ovakav materijal koristi za manje zahtevne primene. Poroznost koja se na ovaj način dobija kreće se ispod 20 %, kao i kod silicijum-karbida dobijenog rekristalizacijom. Temperature peći u ovom procesu dostižu i 2800 K, tako da nastupaju i pojave isparavanja i kondenzacije, koje utiču na formiranje bolje povezane strukture.

Reakciono povezivanje je metod kod koga se polazni materijal (ugljenik, SiC i vezivo koje sadrži ugljenik) priprema nekim od standardnih keramičarskih postupaka (presovanje praha, livenje, ekstruzija, ubrizgavanje). Tako pripremljen materijal reaguje sa gasovitim ili tečnim silicijumom. Na ovaj način se može dobiti čist SiC ili SiSiC – porozni SiC čije su pore popunjene silicijumom. SiSiC kao praktično neporozan

materijal pokazuje odlična svojstva, pa se popunjavanje pora silicijumom često praktikuje. Dobro kvašenje SiC olakšava infiltraciju, dok je problematična infiltracija u malom procentu (ispod 5 %), kao i infiltracija velikih uzoraka, jer je reakcija egzotermna, a pri očvršćavanju se zapremina silicijuma povećava.

Sinterovanje SiC se može odvijati u čvrstoj i tečnoj fazi. Na taj način se dobija niskoporozni materijal odličnih svojstava. Kod sinterovanja u čvrstoj fazi polazni materijal je submikrometarski  $\alpha$ - ili  $\beta$ -SiC uz dodatak malog procenta ugljenika, kao i bora, aluminijuma ili berilijuma. Sinterovanje se odvija u inertnoj atmosferi ili u vakuumu na temperaturama između (2200 i 2500) K. Sinterovanjem u tečnoj fazi dobija se materijal još boljih mehaničkih svojstava. Smatra se da tome doprinosi itrijum-aluminijum-granat, koji se formira u reakciji od dodatih aluminijum- i itrijum-oksida.



Ralf Riedel, *Handbook of Ceramic Hard Materials*, Wiley, New York (2000.)

Slika 7. Promene pritiska, temperature i gustine kod tri varijante toplog izostatičkog presovanja



SiC sa najboljim svojstvima se dobija metodom toplog presovanja. Uzrok tome je vrlo fina mikrostruktura, zahvaljujući kojoj se ovakav materijal može koristiti praktično do temperature dekompozicije bez značajne plastične deformacije<sup>7</sup>. Koristi se pritisak do 50 MPa i temperature između 2200 K i 2300 K. Ograničenja ovog načina predstavljaju nemogućnost dobijanja složenih oblika, kao i visoki troškovi koji potiču od izrade kalupa i energije neophodne za proces. Za razliku od toplog presovanja, kod kojeg se koriste aditivi za sinterovanje (npr. B, Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), kod toplog izostatičkog presovanja (Slika 7) oni nisu potrebni, pa se dobija SiC čistiji od 99,5 %. Takođe, na ovaj način se i dobija gustina koja prelazi 99 % teorijske.

Silicijum-karbid se može dobiti i deponovanjem iz gasne faze. Kod tog procesa koriste se gasovita jedinjenja koja sadrže silicijum i ugljenik, kao i temperature između 1300 K i 2100 K. Na ovaj način se dobija β-SiC čistoće do 99,999 %, što je posebno pogodno za primenu kod elektronskih komponenti. Nekada su bili mogući samo tanki slojevi, međutim, danas se dobijaju debljine do 2,5 cm.

#### 2.4.2. Struktura silicijum-karbida

Silicijum-karbid ima mnoštvo politipova, kod kojih su ravni sa gusto pakovanim atomima složene na različite načine. Osnovna izgrađivačka SiC jedinica uvek je tetraedar sa kovalentnim vezama, SiC<sub>4</sub> ili Si<sub>4</sub>C. Jedna od te četiri Si-C veze usmerena je duž z-ose kristala. Danas je poznato više od 250 politipova, a najzastupljeniji su 3C, 2H, 4H, 6H i 15R, dakle kubične, heksagonalne i romboedrične rešetke sa datim brojem ravni u sekvenci koja se ponavlja.

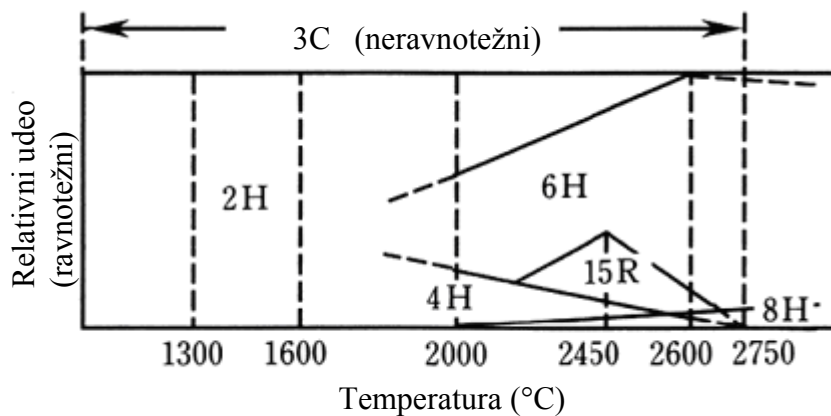
Tip 3C, poznat i kao β-SiC, ima površinski centriranu kubnu strukturu analognu strukturi dijamanta. Svi ostali politipovi klasifikovani su kao α-SiC.

Tabela 3. Gustine i parametri rešetke politipova SiC

| Tip SiC | Gustina (g/cm <sup>3</sup> ) | Parametri rešetke (nm) |
|---------|------------------------------|------------------------|
| 2H      | 3,219                        | a = 0,3081, c = 0,5031 |
| 3C      | 3,215                        | a = 0,43589            |
| 4H      | 3,215                        | a = 0,3081, c = 1,0061 |
| 6H      | 3,215                        | a = 0,3081, c = 1,5092 |
| 15R     | –                            | a = 0,3073, c = 3,770  |
| 21R     | –                            | a = 0,3073, c = 5,278  |

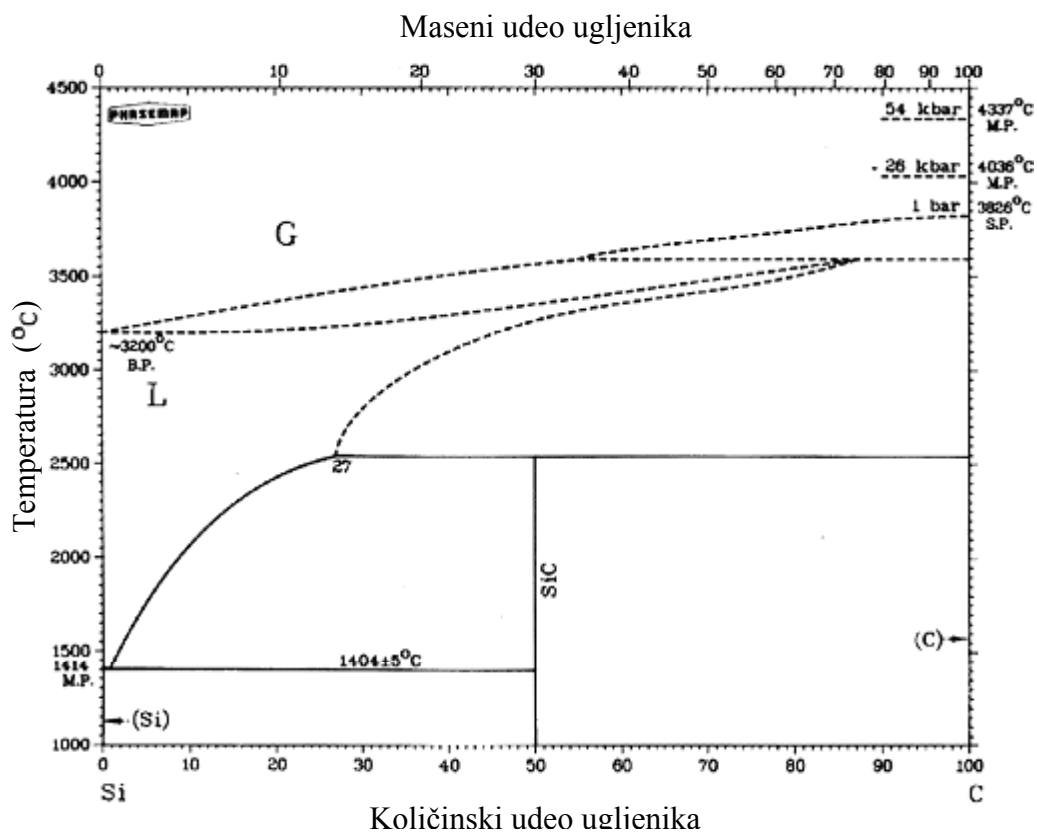
JCPDS 29-1126 ~ 29, 39-1196, 22-1319

Stabilnost pojedinih politipova zavisi pre svega od temperature, što se može videti na Slici 8. Tip 2H-SiC karakterističan je za niske temperature i lako se na višoj temperaturi transformiše u kubičnu 3C-SiC. U većini istraživanja se potvrđuje da je kubični tip stabilniji od heksagonalnog ispod 2373 K. Osim temperature, mali udeli nečistoća ili primesa, kao i minimalno odstupanje od stehiometrijskog odnosa, mogu imati veliku ulogu u stabilnosti politipova.



N. W. Jepps, T. F. Page, *J. Cryst. Growth Charact.* 7 (1983)

Slika 8. Dijagram stabilnosti politipova silicijum-karbida u zavisnosti od temperature



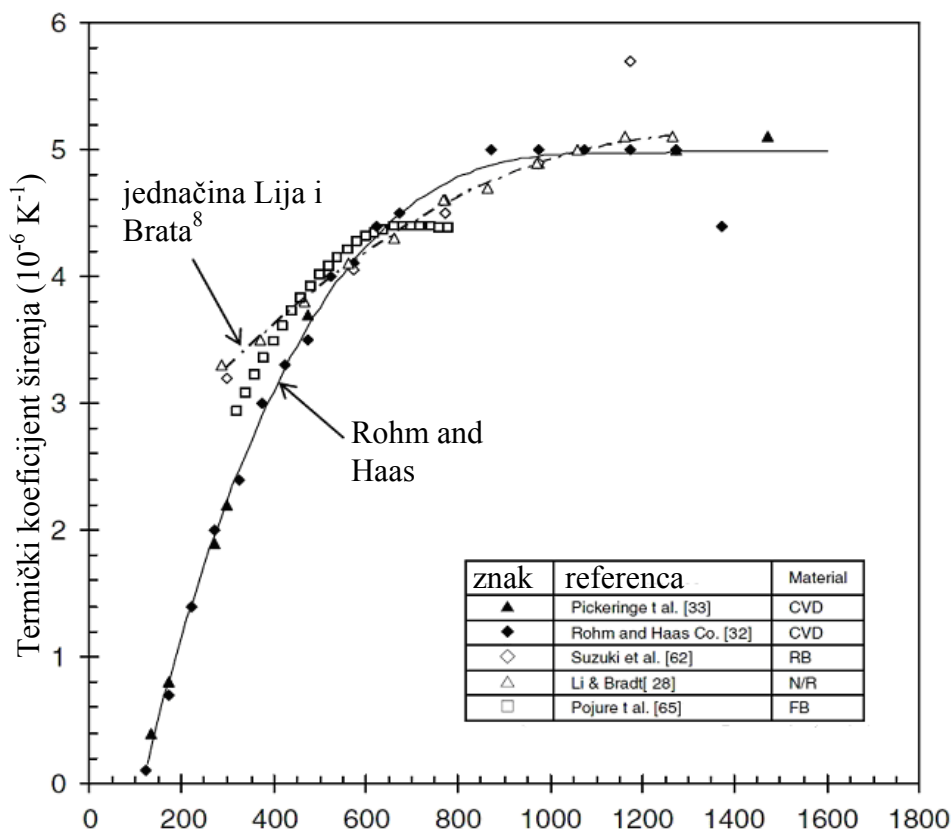
R.W. Olesinki, G.J. Abbaschian, *Bull. Alloy Phase Diagrams* 5, 271 (1984)

Slika 9. Ravnotežni fazni dijagram sistema silicijum-ugljenik

### 2.4.3. Svojstva silicijum-karbida

#### 2.4.3.1. Termička svojstva silicijum-karbida

Kao i kod ostalih materijala, amplitude oscilovanja atoma u kristalnoj rešetki silicijum-karbida i prosečno međuatomsko rastojanje povećavaju se sa zagrevanjem, što rezultuje povećanjem makroskopskih dimenzija. Promena dimenzija rešetke sa zagrevanjem značajno zavisi od tipa veze, tipa kristalne rešetke, kao i pravca unutar samog kristala. Pretežno kovalentna veza kod SiC vrlo je jaka, pa su amplitude vibracija atoma relativno male. U odnosu na metale, termički koeficijent širenja silicijum-karbida je okvirno za red veličine manji, što je veoma bitna prednost. Ovaj koeficijent se može određivati pomoću difrakcije X-zraka, dilatometrijski i interferometrijski.



L. Snead et al. *Handbook of SiC properties for fuel performance modeling*,  
*Journal of Nuclear Materials* 371 (2007) 329–377

Slika 10. Termički koeficijent širenja SiC u zavisnosti od temperature i načina dobijanja

Na Slici 10 prikazani su rezultati sva tri načina određivanja termičkog koeficijenta širenja, kao i rezultati dobijeni pomoću dve jednačine. Prva je jednačina Lija i Brata<sup>8</sup> :

$$\alpha = 2,08 + 4,51 \cdot 10^{-3} T - 1,68 \cdot 10^{-6} T^2 \quad (10^{-6} \text{ K}^{-1}) \quad (1)$$

Koeficijent  $\alpha$  izračunat na osnovu ove jednačine slaže se sa eksperimentalnim rezultatima dobijenim na temperaturama između 550 K i 1273 K.

Druga jednačina je preporučena od firme "Rohm and Haas":

$$\alpha = -1,8276 + 0,0178 T - 1,5544 \cdot 10^{-5} T^2 + 4,5246 \cdot 10^{-9} T^3 \quad (10^{-6} \text{ K}^{-1}) \quad (2)$$

sa podudaranjem sa eksperimentalnim vrednostima na temperaturama između 298 K i 1273 K

Prema nekim radovima<sup>9,10</sup> prisustvo neizreagovalog ugljenika ili silicijuma snižava koeficijent termičke ekspanzije. Obično se uzima<sup>11</sup> da je na sobnoj temperaturi koeficijent termičke ekspanzije  $4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  i nešto veći na visokim temperaturama ( $5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Peritektička temperatura dekompozicije silicijum-karbida iznosi  $(3103 \pm 40) \text{ K}$ , kako za tip 3C<sup>12</sup>, tako i za politipove 4H i 6H<sup>13</sup>. Oba rezultata su dobijena pri pritisku 3,5 MPa u neutralnoj atmosferi.

U prisustvu kiseonika površina SiC se prevlači tankim slojem SiO<sub>2</sub>, što može predstavljati problem kod velikih specifičnih površina kada je SiC u obliku praha. Ovaj sloj štiti SiC od dalje oksidacije, pa se može bezbedno upotrebljavati i na povišenim temperaturama. U literaturi se navodi da je gornja temperaturna granica upotrebljivosti SiC u prisustvu kiseonika oko 1770 K, dok neki proizvođači<sup>14</sup> navode čak i 2170 K.

Još jedno veoma bitno termičko svojstvo SiC je termička provodljivost. Kod kovalentnih karbida se uzima<sup>15</sup> da je koeficijent termičke provodljivosti proporcionalan termičkoj difuzivnosti  $\alpha_d$ , gustini  $\rho$  i specifičnom toplotnom kapacitetu  $c_p$ :

$$\lambda = \alpha_d \cdot \rho \cdot c_p. \quad (3)$$

Silicijum-karbid je odličan provodnik toplote na sobnoj temperaturi, a njegova maksimalna provodljivost je na temperaturi od oko 200 K. Mehanizam provođenja je fononski. Toplotna provodljivost relativno SiC brzo opada ispod ove temperature, zajedno sa toplotnim kapacitetom. Sa povećanjem temperature iznad 200 K provodljivost drastično opada, pre svega zbog rasejanja fonon-fonon. Vrednosti koeficijenta toplotne provodljivosti za sinterovani  $\alpha$ -SiC iznose<sup>16</sup>  $120 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  na temperaturi 300 K i  $26 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  na 1800 K. Ova vrednost u velikoj meri zavisi od čistoće, strukture i primesa. Najveću termičku provodljivost imaju monokristalni i polikristalni neporozni silicijum-karbid visoke čistoće dobijeni hemijskim deponovanjem iz gasne faze. Vrednost koeficijenta termičke provodljivosti za takav

materijal na sobnoj temperaturi iznosi oko  $300 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  (Rohm and Haas CVD SiC), dok SiC sa keramičkom vezom i poroznošću 20 % ima vrednost od samo  $16 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ .

Kristaliničnost SiC može imati velikog uticaja na termičku provodljivost. Materijal će bolje provoditi toplotu ako polikristal ima veća zrna i ako je dobijen nekim postupkom za koji nisu potrebni aditivi. U slučaju materijala dobijenog sinterovanjem najčešće se pojavljuje sekundarna faza koja se koncentriše na granicama zrna, što rezultuje slabom provodljivošću. Negativan uticaj na termičku provodljivost ima i poroznost, a posebno ona koja je koncentrisana na granicama zrna<sup>17</sup>. Posledicu dobre toplotne provodljivosti i malog širenja sa zagrevanjem čini dobar otpor na termošok.

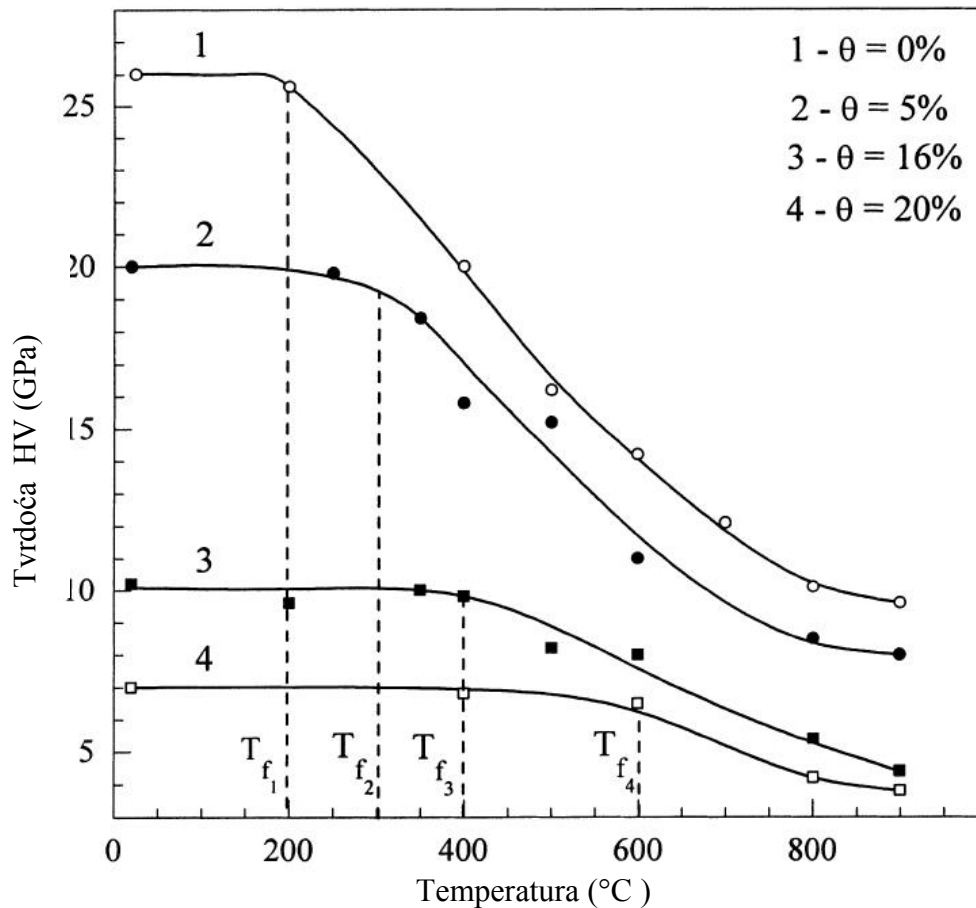
#### 2.4.3.2. Mehanička svojstva silicijum-karbida

Silicijum-karbid je poznat pre svega zahvaljujući svojim dobrim mehaničkim svojstvima. Najčešće se koristi izuzetno visoka tvrdoća ovog materijala.

Tvrdoća predstavlja meru otpora materijala pri deformisanju površine indenterom. To je kompleksno svojstvo koje uključuje elastičnu i plastičnu deformaciju, iniciranje i prostiranje prsline – formiranje novih površina i zavisi od načina dobijanja i strukture. Tvrdoća se može povezati sa energijom veze, stepenom kovalentnosti, međuatomskim rastojanjem i parametrima deformacije i loma. Materijali sa kovalentnim vezama imaju visoku tvrdoću, a silicijum-karbid je jedan od najtvrdih među njima. Verovatno najpoznatija skala tvrdoće jeste Mosova, na kojoj je poredak materijala po tvrdoći uspostavljen prema tome čija površina biva izgrebana kada su u kontaktu. Ova skala ima vrednosti od 1 do 10, a SiC je po različitim izvorima<sup>4,18</sup> između 9,2 i 9,75. Zato je upotreba silicijum-karbida kao abrazivnog materijala jedna od najraširenijih primena ovog materijala.

U literaturi se mogu naći rezultati za tvrdoću SiC dobijeni Vickersovom, Knupovom i metodom nanoindentacije, uglavnom na sobnoj temperaturi. Toplo presovani, toplo izostatički presovani i sinterovani SiC pokazuju najviše vrednosti po Vickersovoj metodi, i to između (25 i 30) GPa, a po Knupovoj sinterovani i hemijski deponovan iz gasne faze (slične vrednosti). Nanoindentacijom se dobijaju znatno više vrednosti tvrdoće SiC – prelaze i 40 GPa, što je uslovljeno vrlo malom zahvaćenom probnom zapreminom kod ove metode. Kod te metode je moguć uticaj anizotropije na tvrdoću čak i kod polikristalnih uzoraka u zavisnosti od veličine zrna. Tvrdoća kod SiC

stagnira sa povećanjem temperature do tačke kada materijal prelazi iz krtoeg u duktilan<sup>19</sup>. Temperatura na kojoj se to dešava –  $T_f$  – u velikoj meri zavisi od poroznosti  $\theta$  i kreće se između 470 K i 1070 K, kao što se vidi na Slici 11.



Y. V. Milman et al., *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 17 (1999) 361–368

Slika 11. Grafik Vickersove tvrdoće u zavisnosti od temperature za različite poroznosti SiC

Iznad temperature  $T_f$  tvrdoća brzo opada. Predstavljeni rezultati su dobijeni za SiC dobijen toplim izostatičkim presovanjem uz korišćenje bora kao aditiva, a smanjenje tvrdoće je objašnjeno segregacijom nečistoća na granicama zrna.

Elastična svojstva materijala karakterišu se pomoću nekoliko parametara: Jangovog modula elastičnosti, modula smicanja i zapreminskog modula stišljivosti.

Jangov modul elastičnosti  $E$  je konstanta (kod linearno elastičnog materijala) koja je definisana kao odnos normalnog napona  $\sigma$  i relativne deformacije  $\varepsilon$ :

$$E = \sigma / \varepsilon \quad (4)$$

i najčešće se određuje sa grafika zavisnosti  $\sigma$  od  $\varepsilon$  kao koeficijent pravca. Za određivanje modula se može koristiti više metoda, kao što su ultrazvučna rezonancija, istezanje, savijanje i kompresija prstena, nanoindentacija i ostale indentacione metode. Silicijum-karbid karakteriše visok modul elastičnosti, a merenja su pokazala da njegova vrednost ne zavisi od politipa, kao i da veličina zrna nema značajan uticaj. Sa druge strane, veliki uticaj imaju poroznost  $P$  i koncentracija nečistoća. Uzima se da je na sobnoj temperaturi zavisnost modula od poroznosti eksponencijalna

$$E = E_0 \exp(-CP) \quad (5)$$

pri čemu je  $E_0 = 460$  GPa i odnosi se na neporozan SiC dobijen hemijskom depozicijom iz gasne faze, a  $C$  je konstanta. Uticaj temperature na  $E$  je u velikoj meri određen eventualnim zaostalim silicijumom. Ako ga ima, omekšavanje te faze vodi opadanju modula<sup>20</sup> na temperaturama preko 1100 K. Silicijum-karbid dobijen postupcima kod kojih nema zaostalog silicijuma ne pokazuje značajnu zavisnost elastičnih svojstava od temperature. Modul blago opada zadržavajući preko 90 % inicijalne vrednosti<sup>21</sup> i na temperaturi od 1800 K. U prisustvu kiseonika ovo je povezano sa formiranjem tankog sloja SiO<sub>2</sub> na izloženim površinama. Empirijski se zavisnost modula od temperature može prikazati slično kao kod nekih oksidnih materijala<sup>22</sup> kao

$$E = E_0 - BT \exp(-T_0/T) \quad (6)$$

gde su  $E_0$  modul na 0 K,  $B$  konstanta za konkretan materijal a  $T_0$  karakteristična temperatura slična Debajevoj.

Modul smicanja  $\mu$  predstavlja odnos smičućeg napona  $\tau$  i smičuće deformacije  $\gamma$ :

$$\mu = \tau / \gamma \quad (7)$$

Vrednost ovog parametra kod silicijum-karbida, određena metodom dinamičke rezonancije<sup>23</sup>, iznosi oko 200 GPa. Zavisnost modula smicanja od temperature slična je kao kod Jangovog modula.

Zapreminski modul stišljivosti predstavlja meru otpora materijala za uniformnu kompresiju i računa se kao odnos napona i relativne deformacije kod kompresije:

$$B = -V dp / dV \quad (8)$$

Kod silicijum-karbida ovaj modul iznosi oko 250 GPa.

Poasonov odnos  $\nu$  definisan je kao negativan odnos transverzalne i longitudinalne relativne deformacije  $\varepsilon$ :

$$\nu = -\varepsilon_t / \varepsilon_l \quad (9)$$



i kod keramičkih materijala najčešće ima vrednosti između 0,18 i 0,30. Kod silicijum-karbida ovaj odnos ima vrednosti u širokom intervalu. Materijal sa zaostalom silicijumskom fazom ima najniže vrednosti<sup>24</sup> (oko 0,13), dok najviše (0,21) ima<sup>25</sup> čist SiC dobijen hemijskim deponovanjem. U do sada objavljenim radovima nije uočena značajna zavisnost Poasonovog odnosa od temperature<sup>26</sup>.

Žilavost loma [engl. *fracture toughness*] opisuje sposobnost nošenja opterećenja pri postojanju prslina i predstavlja jedno od najznačajnijih svojstava materijala. Može se određivati se na različite načine: pomoću uzoraka sa dvostrukom gredom<sup>27</sup> [*double cantilever beam* – DCB], savijanjem uzorka sa površinskom prslinom<sup>28</sup> [*surface crack in flexure* – SCF], dvostrukom torzijom<sup>29</sup> [*double torsion* – DT], savijanjem uzorka sa zarezom<sup>30</sup> [*single edge notched beam* – SENB], pomoću uzorka zarezanog u oblik V<sup>31</sup> [*chevron notched beam* – CNB], mikro- i nanoindentacijom<sup>32</sup>, kao i fraktografski<sup>33</sup>. Rezultati se u nekoj meri razlikuju u zavisnosti od korišćenog metoda, ali rezultati uglavnom leže u oblasti između (2,6 i 3,6) MPa√m. Među testiranim uzorcima natprosečne vrednosti ima toplo presovan SiC, a potprosečne sinterovan SiC. Bitan faktor koji utiče na žilavost SiC je veličina zrna, pa su najviše vrednosti žilavosti loma zabeležene kod veličine zrna između 1 μm i 5 μm. Na povišenih temperaturama žilavost loma se povećava, što se može objasniti povećanom plastičnošću<sup>34</sup>.

Čvrstoća [*fracture strength*] predstavlja napon pri kome se materijal lomi. Postoji više tipova čvrstoće u zavisnosti od toga da li se materijal sabija, isteže ili savija u tri ili četiri tačke. Čvrstoća krutih materijala se po statističkom pristupu opisuje i pomoću parametara kao što su Vejbulov modul  $m$  [*Weibull modulus*] i Vejbulova karakteristična čvrstoća  $\sigma_0$  [*Weibull characteristic strength*]. Vejbulov modul je bezdimenzioni parametar kojim se opisuje varijabilnost merenih čvrstoća datog materijala, dok je karakteristična čvrstoća ona vrednost napona kod koje preostane 1 / e ( $\approx 37\%$ ) uzoraka. Vejbulov modul silicijum-karbida može imati veoma širok raspon vrednosti, u zavisnosti od načina dobijanja materijala i načina merenja. Najniža vrednost<sup>35</sup> koja se može naći u dostupnoj literaturi iznosi 1,9 i to kod materijala sa naponima zaostalim u toku dobijanja hemijskim deponovanjem iz gasne faze. Najviše dobijene vrednosti su 12<sup>36,37</sup> – 13,8<sup>38</sup> i mogu se povezati sa načinom određivanja jer su dobijene kod ispitivanja savijanjem i zatezanjem. Vrednosti Vejbulove karakteristične čvrstoće  $\sigma_0$  se takođe nalaze u veoma širokom rasponu od 205 MPa<sup>39</sup> do 3170 MPa<sup>40</sup>,

u najvećoj meri kao posledica efekta veličine uzorka [*size effect*] i različite površinske obrade koja utiče na iniciranje prsline.

Puzanje [*creep*] vremenski je zavisna nepovratna plastična deformacija koja se odvija pod uticajem konstantnog napona i povišene temperature, a rezultira lomom. Donja temperaturna granica za pojavu puzanja nalazi se između 0,4 i 0,5 apsolutnih temperatura topljenja ( $T_t$ ), što je kod silicijum-karbida između 1240 K i 1550 K. Očekivana brzina puzanja pri naponu od 200 MPa za temperaturu 1500 K iznosi  $10^{-10} \text{ s}^{-1}$ , što je premalo za merenje standardnim metodima, tako da eksperimentalni podaci postoje samo za temperature iznad 1700 K. Primarno puzanje je vremenski nezavisni deo elastične i plastične deformacije, za kojim sledi stabilno ili sekundarno puzanje. Primarni deo na temperaturi 1923 K može dostići 1 % pri naponu od 220 MPa<sup>41</sup>. Kod SiC stabilno puzanje u velikoj meri zavisi od odnosa pravca primenjene sile i kristalografske orijentacije. Vrlo veliki uticaj na puzanje kod silicijum-karbida imaju karakteristike granica zrna, gde se može nalaziti zaostali silicijum ili aditivi korišćeni za sinterovanje – faze sa nižim temperaturama topljenja. Sekundarno puzanje se opisuje pomoću energije aktivacije, koja ima vrednosti od nekoliko stotina kilodžula po molu.

I pored velike tvrdoće, silicijum-karbid je vrlo krt, te se lako može usitnjavati mlevenjem. Mehanička i druga svojstva SiC u velikoj meri zavise od njegove mikrostrukture. Glavne karakteristike SiC dobijenog različitim metodama su prikazane u Tabeli 4

Tabela 4. Karakteristike silicijum-karbida dobijenog različitim postupcima

| Tip silicijum-karbida                          | Maseni udeo SiC (%) | Gustina ( $10^3$ kg/m <sup>3</sup> ) | Poroznost (%) | Jangov modul (GPa) | Koeffcijent termičke ekspanzije između 303 K i 1773 K ( $10^{-6}$ K <sup>-1</sup> ) | Koeffcijent termičke provodljivosti ( $WK^{-1}m^{-1}$ ) | Čvrstoća na savijanje na temperaturama 293 K i 1673 K (MPa) |        |
|--|---------------------|--------------------------------------|---------------|--------------------|---|---|---|--------|
|  |                     |                                      |               |                    |   |   | 293 K   | 1673 K |
| SiC sa keramičkom vezom (KSiC)                 | do 95               | 2,55                                 | 20            | 100                | 5,8   | 16  | 30  | 20     |
| Rekristalizovan SiC (RSiC)                     | 100                 | 2,60                                 | 20            | 250                | 5,0   | 28  | 100   | 100    |
| Reakciono povezan SiC (RBSiC)                  | 100                 | 2,60                                 | 20            | 250                | 5,0   | 25  | 250   | 250    |
| Infiltrirani SiC (SiSiC)                       | 90                  | 3,12                                 | < 1           | 400                | 4,3   | 60  | 350   | 200    |
| SiC sinterovan u čvrstoj fazi (SSiC)           | 98                  | 3,15                                 | < 2           | 410                | 4,9   | 50  | 430   | 450    |
| SiC sinterovan u prisustvu tečne faze (LPSSiC) | 95                  | 3,21                                 | < 1           | 420                | 4,5   | 50  | 730   | 400    |
| Toplo presovan SiC (HPSiC)                     | 98                  | 3,20                                 | 0             | 450                | 4,5   | 55  | 640   | 650    |
| Toplo izostatički presovan SiC (HIPSiC)        | > 99,5              | 3,21                                 | 0             | 450                | 4,5   | 75  | 640   | 610    |
| HIP naknadno densifikovan (HIPSSiC)            | 98                  | 3,19                                 | 0             | 430                | 4,8   | 50  | 450   | 450    |
| Hemijski deponovan iz pare (CVD SiC)           | > 99,9              | 3,21                                 | 0             | 465                | 4,0   | 300   | 415   | 575    |

Ralf Riedel, *Handbook of Ceramic Hard Materials* Wiley, New York (2000.)

Kao što se vidi iz Tabele 4, SiC sa malom poroznošću ima superiorna mehanička svojstva, koja su (sa izuzetkom SiSiC i LPSSiC) gotovo nepromenjena na visokim temperaturama. Visokotemperaturna svojstva su lošija kod oblika sa zaostalom

silicijumskom fazom, jer je njegova tačka topljenja malo iznad 1670 K (pri normalnom pritisku).

Mehanička svojstva materijala se dalje opisuju Laméovim konstantama, pod kojima se podrazumevaju modul smicanja  $\mu$  i  $\lambda$  – Laméov prvi parametar. One u homogenom i izotropnom materijalu zadovoljavaju Hukov zakon u tri dimenzije:

$$\sigma = 2 \mu \varepsilon + \lambda \operatorname{tr}(\varepsilon) \mathbf{I} \quad (10)$$

pri čemu je  $\sigma$  napon,  $\mu$  i  $\lambda$  Laméove konstante,  $\varepsilon$  relativna deformacija a  $\mathbf{I}$  jedinična matrica.

Laméove konstante su povezane sa zapreminskim modulom  $B$  kao:

$$B = \lambda + \frac{2}{3} \mu \quad (11)$$

Faktor jačine napona  $K_I$  je parametar koji uključuje dimenzije defekata  $c$  i primenjeni napon  $\sigma$ :

$$K_I = \sigma Y \sqrt{c} \quad (12)$$

pri čemu je  $Y$  bezdimenzioni parametar koji zavisi od geometrije opterećenja i prslina.

Za prostiranje prslina su od značaja tri glavna tipa deformisanja:

- način 1 – otvaranje, najbitnije za prostiranje prslina u krtim materijalima,
- način 2 – smicanje,
- način 3 – cepanje.

$K_{IC}$  je kritični faktor jačine napona ili žilavost loma. Kada je materijal opterećen na istezanje, prslina će napredovati kada je  $K_I \geq K_{IC}$ .

Indeks krtosti  $\chi$  [*brittleness index*] ređe je korišćena veličina, definisana kao odnos specifične elastične energije akumulirane u materijalu do trenutka započinjanja loma ( $S$ ) i ukupne specifične energije koja je potrošena na deformaciju do tog trenutka ( $W$ ):

$$\chi = S / W \quad (13)$$

Mikrostruktura ima veliki uticaj na mehanička svojstva materijala. Višefazni materijali (u koje spadaju i porozni materijali) imaju kombinaciju karakteristika svake od faza. U slučaju procenjivanja modula mogu se primeniti Fojtov, Rojsov i Hašin–Štrikmanov model.

Fojtov model se izvodi iz pretpostavke da su sve faze jednako deformisane. Modul se u tom slučaju može izračunati na osnovu jednačine:

$$E = V_2 E_2 + (1 - V_2) E_1 \quad (14)$$

pri čemu je  $V_2$  udeo druge faze, a  $E_1$  i  $E_2$  moduli svake od faza. Primenom Fojtovog modela dobija se gornja granica Jangovog modula.

Rojsov model je zasnovan na pretpostavci o jednakom naponu u svakoj od faza, pa se po njemu rezultatni modul računa kao:

$$1 / E = V_2 / E_2 + (1 - V_2) / E_1 \quad (15)$$

Na taj način se dobija donja granica Jangovog modula. Korišćenjem bazičnih teorema o elastičnoj energiji Hašin i Štrikman su razvili model koji daje vrednost modula višefaznog sistema između Fojtove i Rojsove, a najpribližniji je eksperimentalnim rezultatima. Kod poroznih materijala pore se mogu smatrati drugom fazom nulte čvrstoće, pa je očekivano da su njihova mehanička svojstva lošija. Uspostavljeno je nekoliko modela računanja modula poroznih materijala preko poroznosti  $P$ :

$$E = E_0 (1 - a P) \quad (16)$$

– linearno smanjenje Jangovog modula sa poroznošću kada je poroznost mala ( $a = 4$ );

$$E = E_0 (1 - a P + b P^2) \quad (17)$$

– kada postoji mala koncentracija sfernih pora ( $a = 1,9$ ,  $b = 0,9$ );

$$E = E_0 (1 - a P) b \quad (18)$$

– za čvrste pene visoke poroznosti  $P > 0,7$  ( $a = 1$ ,  $b = 2$ );

$$E = E_0 \{(1 - P)^2 / [1 + (a - 1) P]\} \quad (19)$$

– za posebne slučajeve poroznosti,

$$E = E_0 \exp(-a P) \quad (20)$$

pri čemu je  $a$  faktor oblika koji zavisi od tipa poroznosti:

$a = 2,5$  za međusobno povezane pore ( $1/a = 0,4$ ),

$a = 3,3-1,4$  za poroznost koja podseća na trake ( $1/a = 0,3-0,7$ ),

$a = 0,6-1,0$  za izolovane pore ( $1/a = 0,6-1,0$ ),

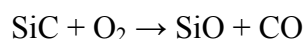
dok se  $1/a$  naziva Nilsenovim faktorom oblika.

Poslednja zavisnost je empirijski dobijena za okside čija je poroznost  $P$  u opsegu između (0 i 40) %.

#### 2.4.3.3. *Hemijska svojstva silicijum-karbida*

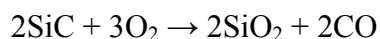
Silicijum-karbid spada u hemijski stabilne keramičke materijale. Na povišenim temperaturama u prisustvu kiseonika dolazi do njegove oksidacije, koja, u zavisnosti od uslovâ, može biti aktivna i pasivna.

Aktivna oksidacija se dešava pri niskom parcijalnom pritisku kiseonika i na veoma visokim temperaturama, kada se silicijum-karbid razlaže na silicijum-monoksid i ugljen-monoksid:



Za razliku od pasivne, ova oksidacija ne formira zaštitni sloj koji sprečava dalju oksidaciju.

Pasivna je potpuna oksidacija silicijuma iz SiC, pa je karakteristična za više parcijalne pritiske kiseonika:



Na taj način se na SiC formira prevlaka silicijum-dioksida, koja je na temperaturama nižim od 1670 K amorfna, a iznad te temperature u nekoj meri kristalna, sa maksimumom kristaliničnosti oko 1950 K<sup>42</sup>. Ova prevlaka zaustavlja dalju oksidaciju Si zahvaljujući vrlo maloj brzini difuzije kiseonika. Zapremina SiC i formiranog SiO<sub>2</sub> slična je (Piling–Bedvortov odnos blizak jedinici<sup>43</sup>), pa se ne pojavljuju unutrašnja naprezanja prilikom oksidacije i veza im je veoma stabilna. Osim temperature i parcijalnog pritiska kiseonika, na kinetiku oksidacije utiču i faktori kao što su mikrostruktura i prisustvo drugih gasova. Pasivna oksidacija se odvija pomoću difuzije i reakcije na graničnoj površini<sup>44</sup>.

Difuzija u toku procesa pasivne oksidacije SiC obuhvata dva tipa, difuziju intersticijalnog kiseonika kroz slobodne zapremine silikatne strukture i difuziju jona kiseonika kroz trodimenzionalnu mrežu SiO<sub>2</sub> (tetraedri SiO<sub>4</sub>). Nečistoće i zaostali aditivi za sinterovanje ubrzavaju oksidaciju, narušavajući zaštitni sloj SiO<sub>2</sub>. Uočena je razlika u kinetici oksidacije kod različitih politipova SiC, kao i zavisnost od orijentacije monokristala. Oblik i veličina zrna takođe igraju ulogu u kinetici oksidacije SiC, jer je jasno da će prah, zbog velike specifične površine, biti veoma podložan oksidaciji. Oksidaciju u velikoj meri ubrzava i prisustvo vodene pare. Zaštitni sloj SiO<sub>2</sub> može biti rastvoren nekim baznim oksidima, kao što su PbO i Na<sub>2</sub>O, ali i solima, poput Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> i

KNO<sub>3</sub>. Na visokim temperaturama silicijum-karbid reaguje sa hlorom i sumporom. Otporan je na HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HF, NaOH i HF.

#### 1.4.3.4. Optička svojstva silicijum-karbida

Čist β-SiC je žute boje, dok je α-SiC bezbojan. Boja SiC je drugačija kada ima primesne elemente unutar kristalne rešetke, a to mogu biti (više od 1 ppm) samo azot, aluminijum i bor. Azot daje zelenu boju polimorfima 3C i 6H, a žutu 4H i 15R, dok bor i aluminijum daju plavu i crnu, utoliko tamniju što je veći udeo nečistoća. U literaturi<sup>45</sup> se pominje i braon boja. Sjaj, koji može biti sa prelivanjem boja nalik dúgi, daje silicijum-karbidu sloj SiO<sub>2</sub>, koji je posledica pasivne oksidacije.



[https://en.wikipedia.org/wiki/Silicon\\_carbide](https://en.wikipedia.org/wiki/Silicon_carbide),

<http://www.ghi.rwth-aachen.de/www/pages/keramik/mitarbeiter/liyingzhou-aktuell-en.html>

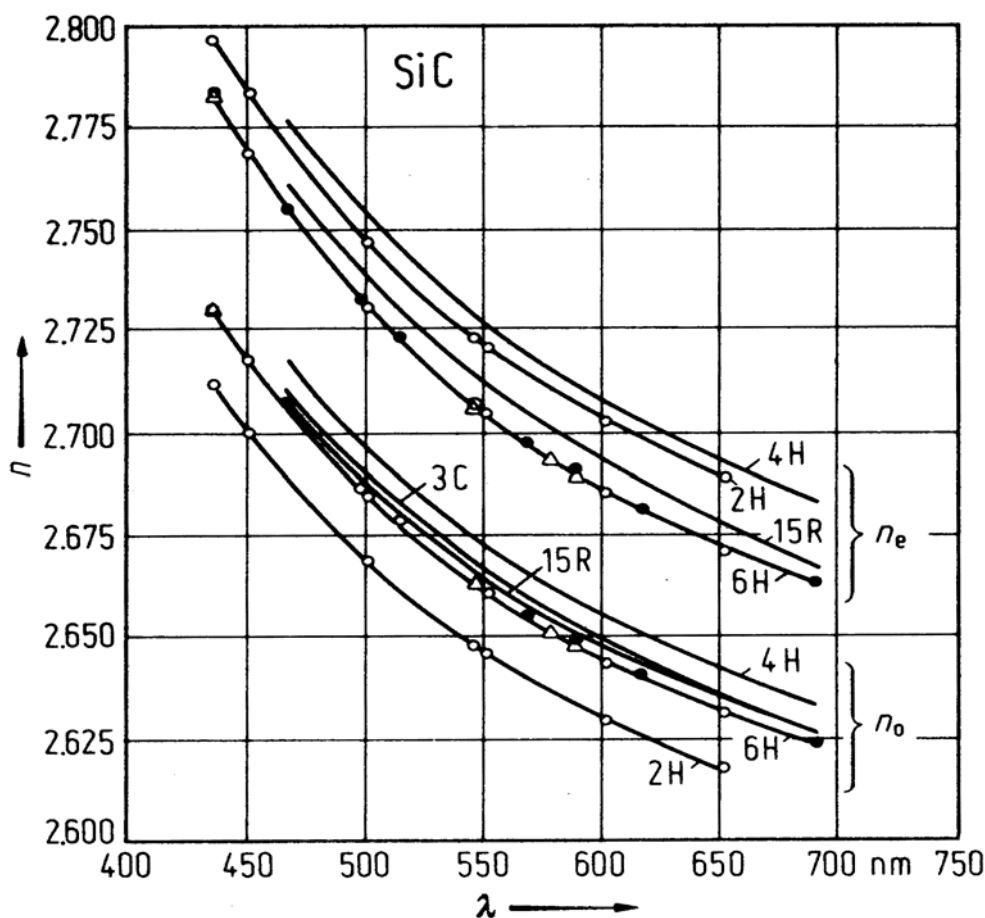
Slika 12. Izgled silicijum-karbida

Silicijum-karbid ima dvojno prelamanje svetlosti, pri čemu je indeks prelamanja običnog (ili redovnog) zraka  $n_o$  između 2,648 i 2,649, a neobičnog (ili neredovnog)  $n_e$  između 2,688 i 2,893 za natrijumovu žutu ( $\lambda = 589$  nm) na 293 K. Indeksi prelamanja za oba zraka različitih polimorfa dâti su na Slici 14. Disperzija (zavisnost indeksa prelamanja od talasne dužine) za obične zrake kod β-SiC<sup>46</sup> i α-SiC (4H i 6H tipa)<sup>47</sup> može se predstaviti pomoću empirijskih jednačina:

$$n_o(\lambda) = 2,55378 + 3,417 \cdot 10^4 \lambda^{-2} \quad (21)$$

$$n_o(\lambda) = 2,5610 + 3,4 \cdot 10^4 \cdot \lambda^{-2} \quad (22)$$

$$n_o(\lambda) = 2,55531 + 3,34 \cdot 10^4 \cdot \lambda^{-2} \quad (23)$$



Powell, J. A., *J. Opt. Soc. Am.* **62** (1972) 341.

Slika 13. Indeks prelamanja silicijum karbida u zavisnosti od talasne dužine svetlosti za običan  $n_o$  i neobičan zrak  $n_e$

## 2.5. Drvo

Pojam drveta obuhvata biljke koje rastenjem i odrvenjavanjem formiraju stabla ili grmove. Kod osnovne podele biljaka na niže [*Thallophytae*] i više biljke – stablašice [*Cormophytae*], drvenaste biljke spadaju u drugu grupu. Kormofite imaju koren, stablo i list, kao i sposobnost stvaranja semena. Ova grupa se dalje deli na golosemenice [*Gymnospermae*] i skrivenosemenice [*Angiospermae*].

Najveću i najznačajniju grupu golosemenica čine četinari [*Pinophyta*, ili *Coniferophyta*]. Oni se mogu razvrstati u osam familija, 68 rodova i 630 vrsta. Njihov značaj je nesrazmerno veći od brojnosti, jer na velikim delovima naše planete predstavljaju dominantan oblik biljnog sveta. Listovi ili asimilacioni organi najčešće su im u obliku iglica – četina, pa su tako i dobili naziv, iako ih ima i sa oblikom ljusti.



Uglavnom su u vidu šumskog drveća, ali ih ima i u formi niskog rastinja – žbunja. Pretežno rastu na severnoj hemisferi, u subarktičkoj oblasti, kao i u sličnim hladnim oblastima na južnoj polulopti. Tipični četinari su bor, jela, čempres, kleka, kedar, tisa, sekvoja i omorika. Mogu biti prilagođeni za opstajanje u uslovima veoma niskih temperatura i snega uskim koničnim oblikom i sezonskom promenom biohemijskih tokova. Nastali su još u permu (pre 300–250 miliona godina) i glavni su sastojak fosilne flore.

Njihova jednostavna građa sastoji se pretežno od jedne vrste ćelija – traheida, koje služe i kao mehaničko ojačanje i kao transportni elementi. Golosemenice se često nazivaju mekim drvetom [*softwood*], za razliku od tvrdog – skrivenosemenica [*hardwood*], iako je ta podela neprecizna. U *hardwood* spadaju i najtvrđa (bulok, *Allocasuarina luehmannii*, 22500 N) i najmekša vrsta drveta (kuipo, *Cavanillesia platanifolia*, 98 N po Janka testiranju tvrdoće utiskivanjem kuglice prečnika 11,28 mm do polovine)<sup>48</sup>.

Skrivenosemenice, ili cvetnice [*Angiospermae* ili *Magnoliophyta*], čine grupu čiji su preci počeli da se diferenciraju od golosemenica pre 250–200 miliona godina, da bi prva ovakva biljka nastala pre 140 miliona godina. Odlikuje ih znatno komplikovanija građa sa razvijenim specijalizovanim elementima, koji uključuju cvetove i plodove što sadrže seme. Tokom rane krede su se enormno diversifikovali i pre oko 100 miliona godina postali su sveprisutni. Skrivenosemenice su postale dominantan oblik drvenastih biljaka pre 100–60 miliona godina, a danas predstavljaju najrašireniju grupu kopnenih biljaka. Prvo su nastale monokotiledone [*Monocotyledonae*] tokom ranijih geoloških perioda, a kasnije, u kredi i tercijaru, dikotiledone biljke [*Dicotyledonae*].

Monokotiledone skrivenosemenice ne poseduju drvo u pravom smislu te reči, jer njihova transportna tkiva nisu prstenasto raspoređena po godovima, već nasumično po poprečnom preseku. U ovoj grupi su drvenaste biljke malobrojne, najpoznatiji su bambusi, banane i palme. Dikotiledone skrivenosemenice su grupa u koju spada mnoštvo vrsta lišćara koji naseljavaju umerenu i tropsku zonu. Poput četinara, prirastaju putem građivnog tkiva kambijuma, koje sa unutrašnje strane stvara drvo, a sa spoljašnje živu koru. Njihovo lišće je pljosnato i uglavnom listopadno, ali ima i vrsta koje su uvek zelene.

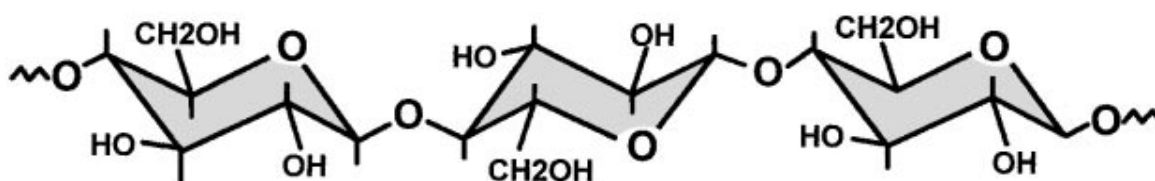
### 2.5.1. Struktura drveta

Pojam strukture drveta obuhvata nekoliko nivoa. Osnovni je molekularna struktura, gde se sastav drveta definiše preko konstituentnih polimera. Oni su preko međustruktura, poput mikrofibrila i makrofibrila, uključeni u mikrostrukturu drveta, koja je definisana oblikom i funkcijom ćelija. Makrostruktura drveta obuhvata pojmove kao što su kora, srčika, beljika, pluta, godišnji prirasti...

#### 2.5.1.1. Molekularna struktura drveta

U hemijskom pogledu, tri najvažnija konstituenta drveta predstavljaju celuloza, hemiceluloza i lignin.

Celuloza ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>n</sub> je polisaharid u kojem je β-glikozidnom vezom povezano obično više hiljada molekula D-glukoze. Postoji i bočna povezanost slabim vodoničnim vezama.

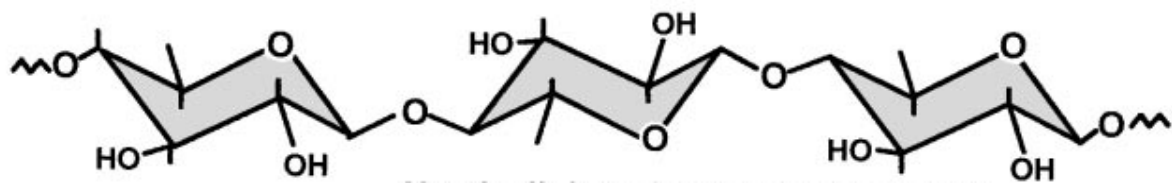


P. Greil, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 110

Slika 14. *Celuloza*

Celulozni mikrofibrili su snopovi ovih linearnih polimernih makromolekula, koji grupisani (najčešće po 11) čine makrofibrile. Celuloza čini između 40 i 50 % mase drveta.

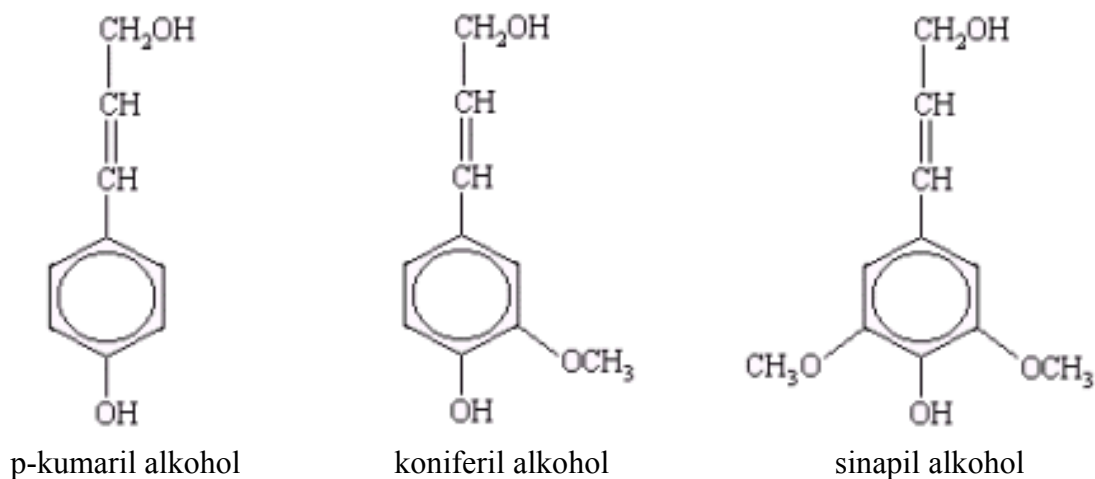
Maseni udeo hemiceluloze je oko 20 % kod stabla listopadnog drveća i blizu 30 % kod četinara. Njeni molekuli se sastoje od više različitih saharida, a uz glukozu su tu i ksiloza, manoz, galaktoza, ramnoza i arabinoza. Znatno je slabija od celuloze u mehaničkom smislu i podložnija je hidrolizi. Za razliku od celuloze, molekuli se sastoje od znatno manje mera i razgranati su.



P. Greil, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 110

Slika 15. Hemiceluloza

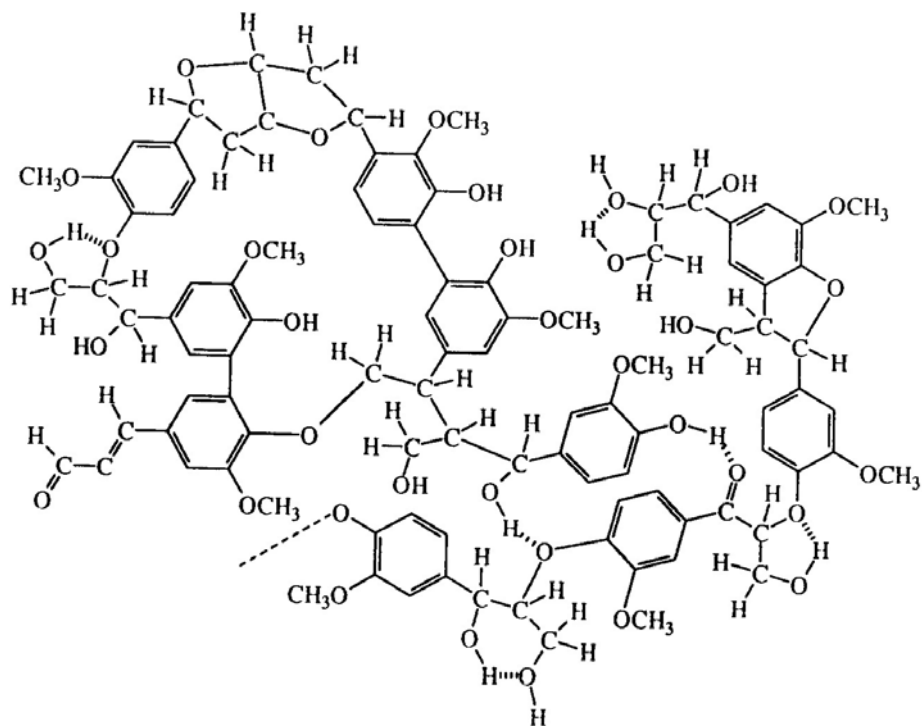
Lignin predstavlja matricu koja obavija celulozu i hemicelulozu. Tri aromatična alkohola su njegovi monomeri: p-kumaril-alkohol, koniferil-alkohol i sinapil-alkohol, a u ligninu se nalaze u formi fenil-propanoida: p-hidroksifenila, gvajacila i siringila. Lignin je umreženi polimer – racemski makromolekul molekulske mase obično veće od 10 000 u.



<http://www.engin.umich.edu/dept/che/research/savage/energy.html>

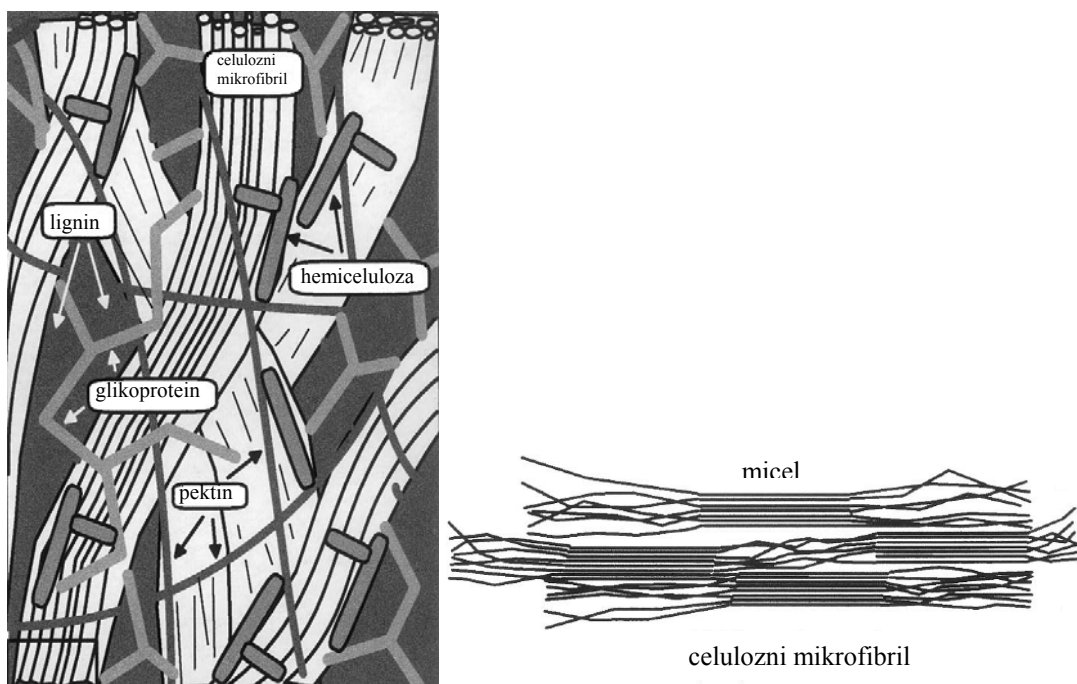
Slika 16. Sastojci lignina: p-kumaril alkohol, koniferil-alkohol i sinapil-alkohol

Za razliku od celuloze i hemiceluloze, lignin se sastoji od različitih podstruktura koje su u prostoru nasumično raspoređene. Maseni udeo lignina je između 27 % kod četinara i 23 % kod listopadnih vrsta. Takođe, postoji razlika u sastavu lignina kod ove dve grupe. Kod četinara je lignin najvećim delom od gvajacila, a kod listopadnih mešavina gvajacila i siringila.



<http://www.themeanings.com/p/lignin>

Slika 17. Lignin – primer moguće strukture



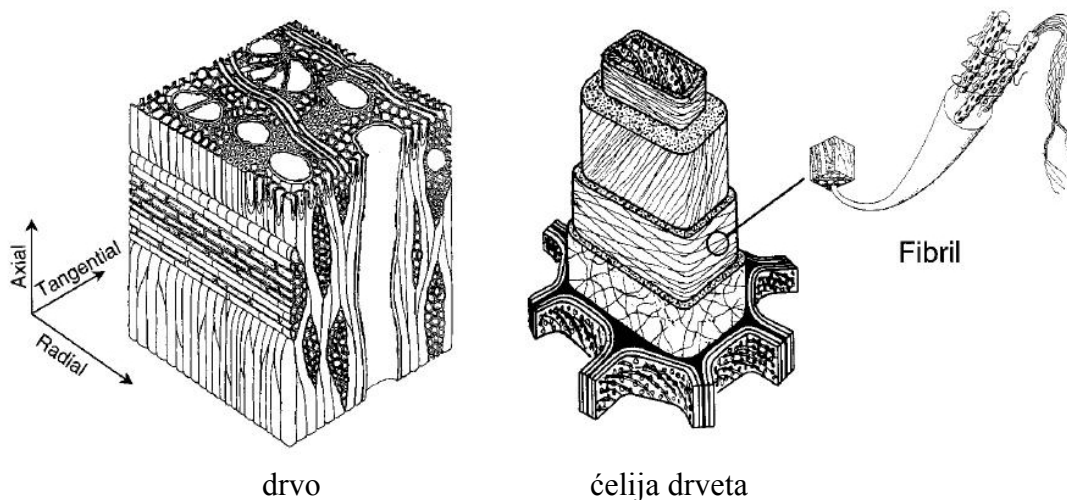
P. Greil, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 110

Slika 18. Anatomija ćelijskog zida drveta i celuloznog mikrofibrila

### 2.5.1.2. Čelijska struktura drveta

Strukturu drveta karakteriše posebna vrsta biljnih ćelija. Unutrašnjost svake biljne ćelije ispunjava protoplast, skup svih živih sadržaja. Protoplast je okružen ćelijskom membranom, sa čije se spoljašnje strane nalazi ćelijski zid. Čelijski zid je, za razliku od protoplasta i membrane, neživa ugljovodonična matrica. On ćelijama daje strukturnu podršku i zaštitu, uz filtriranje spoljašnjih uticaja.

Osnovna funkcija većeg dela ćelije drveta sastoji se u stvaranju ćelijskog zida, što znači da se iz zrelih ćelija kao nepotrebni elementi mogu ukloniti protoplasti. Lumen je prazan prostor koji ostaje posle uklanjanja protoplasta, a osnovna funkcija koju dobija jeste provođenje vode. Čelijski zid se sastoji od srednje lamele, primarnog i sekundarnog zida. Struktura svih delova je kompozitna sa celuloznim linearnim vlaknima, delimično razgranatim hemiceluloznim vlaknima i ligninskom matricom. Čelije su povezane srednjom lamelom, dodirnom površinom između susednih ćelijskih zidova, kod drvenastih biljaka najvećim delom od lignina. Spoljašnji zid ćelije je primarni zid – tanak sloj sa nasumično orijentisanim vlaknima. Kod drveta se srednja lamela i primarni zid ne mogu jasno razlučiti.



P. Greil, *J. Eur. Ceram. Soc.* 18/14 (1998) 1961

Slika 19. *Struktura ćelije drveta*

Ispod primarnog zida se nalazi sekundarni, sastavljen od tri sloja. Prvi do primarnog ima vlakna pod malim uglom ( $20^\circ$  do  $30^\circ$ ) u odnosu na poprečnu ravan ćelije drveta. Drugi sloj je najdeblji i vlakna su kod njega pod malim uglom ( $5^\circ$  do  $30^\circ$ ) u odnosu na

uzdužnu osu ćelije. Orijehtacija ovih vlakana, uz orijentaciju ćelija, dominantno utiče na anizotropna svojstva drveta. Poslednji, treći sloj ima orijentaciju vlakana sličnu prvom, malo različitu od poprečne. Funkcija transporta vode je olakšana time što u trećem, unutrašnjem sloju preovladavaju celuloza i hemiceluloza, koje su higroskopne, za razliku od lignina.

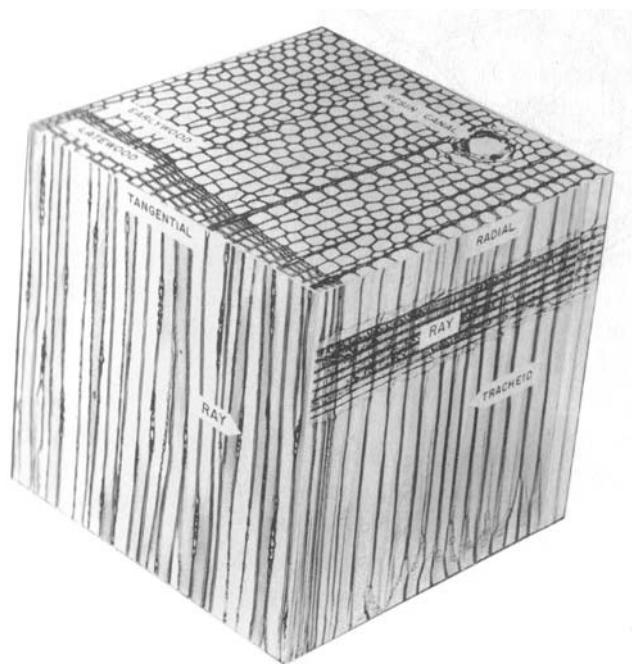
Komunikacija između ćelija je omogućena mikroskopskim područjima u kojima nema sekundarnog zida, dok je primarni tanak i porozan, koja se nazivaju sekundarnim porama ili jamama. Ova modifikacija ćeliskog zida počinje membranom, koja predstavlja poluporozni ostatak zida ćelije, i nastavlja se otvorom koji vodi do komore. Pore se najčešće javljaju koordinisano locirane na susednim ćelijama, a ako se ne poklope, nazivaju se slepim jamama.

Između golosemenica i skrivenosemenica postoje značajne razlike u strukturi.

Kod golosemenica najzastupljenije ćelije su aksijalne traheide, izdužene ćelije pravougaonog poprečnog preseka, pri čemu po debljini zida razlikujemo rano i kasno drvo. Ove aksijalno orijentisane ćelije čine od 90 % do 95 % zapremine debla. Dužina im je oko sto puta veća od širine (3 mm do 4 mm prema 0,025 mm do 0,045 mm). Krajevi traheida su zašiljeni, a u njima se nalaze spiralne granične pore, koje služe za provođenje vode. Ono nije posebno efikasno, zbog skretanja vode između ćelija, prisustva membrana u porama, kao i zbog male površine preseka lumena. Osim aksijalnih traheida, u građu četinara ulaze i radijalne traheide, koje imaju funkciju radijalnog transporta vode.

Drugu grupu ćelija koja ulazi u sastav golosemenica sačinjavaju parenhimske ćelije, a mogu biti radijalne i aksijalne. Radijalne parenhimske ćelije obrazuju trake lignuma – zrakaste strukove ćelija koje povezuju centar stabla sa periferijom. Ove trake imaju funkciju provođenja vode i mineralnih materija između ksilema i sekundarnog floema preko kambijalnih ćelija, akumulacije hranljivih materija i razmene gasova između ksilema i spoljašnje sredine.

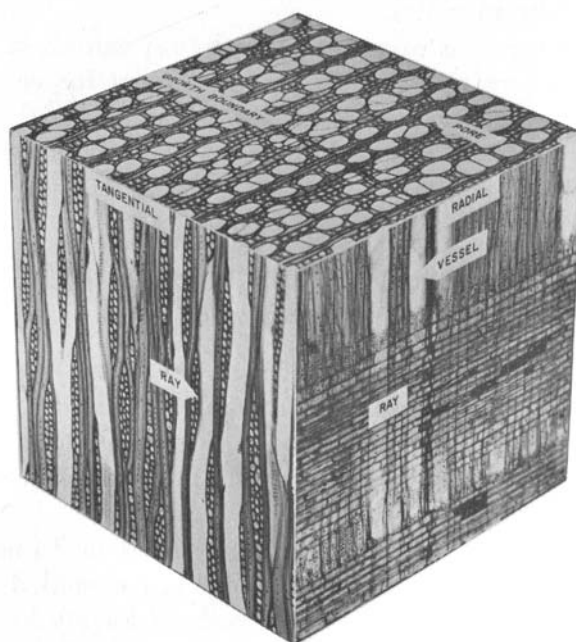
Kod nekih vrsta mogu biti zastupljene i aksijalne parenhimske ćelije koje se grupišu u tzv. struk parenhima. Obično se mogu prepoznati kao tamnije obojeni snop ćelija, pri čemu boja potiče od nešto drugačijeg hemijskog sastava. Neke vrste golosemenica (smrča, bor, ariš) nemaju aksijalni parenhim, već strukture koje se



[http://www.afrc.uamont.edu/pattersond/Coursework/Undergrad/softwood\\_cells.htm](http://www.afrc.uamont.edu/pattersond/Coursework/Undergrad/softwood_cells.htm)

Slika 20. *Struktura drveta golosemenica*

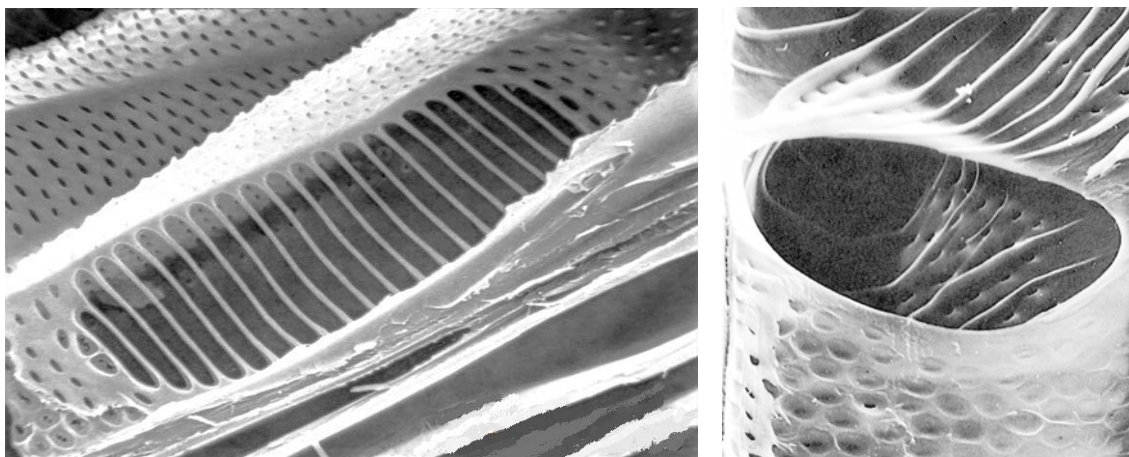
nazivaju kanalima smole. Oni predstavljaju cevi obložene specijalnim parenhimskim ćelijama koje učestvuju u proizvodnji smole. Kanali su grupisani u komplekse koji se prostiru u aksijalnom i radijalnom pravcu. Kod nekih vrsta se mogu javiti i traumatski smolni kanali koji su grupisani u tangencijalne nizove.



[http://www.afrc.uamont.edu/pattersond/Coursework/Undergrad/hardwood\\_cells.htm](http://www.afrc.uamont.edu/pattersond/Coursework/Undergrad/hardwood_cells.htm)

Slika 21. *Struktura drveta skrivenosemenica*

Skrivenosemenice imaju znatno složeniju strukturu od golosemenica. Osnovnu građu ovih vrsta čine traheje (provodni elementi), libriform (drvena vlakna) i parenhim. Glavnu razliku u strukturi skrivenosemenica predstavlja prisustvo traheja – dugih cevastih elemenata nastalih povezivanjem većeg broja ćelija u duge nizove. Za razliku od sekundarnih pora kod traheida golosemenica, ovde se na kontaktu dve ćelije pojavljuje otvor – perforirana završna membrana.



<http://www.worldwoodday.org/activity/2013/e-card/>,

<http://www.studyblue.com/notes/note/n/chapter-23/deck/3668255>

Slika 22. *Lestvičasta (levo) i prosta (desno) završna membrana*

Završna membrana može biti lestvičasta (perforacije izdužene i međusobno paralelne), mrežasta i jednostavna (nepodeljena), ali, u svakom slučaju, vodu provodi mnogo efikasnije od sekundarnih pora. Dužina pojedinačnih ćelija znatno je manja od dužine traheja i najčešće je između 100  $\mu\text{m}$  i 200  $\mu\text{m}$ . Traheje mogu biti sličnih dimenzija i nasumično raspoređene po preseku, pa se takvo drvo naziva difuzno ili rastresito porozno. Kod nekih vrsta unutar prstena prirasta postoji izražena razlika između prečnika traheja u zonama ranog i kasnog drveta (npr. 500  $\mu\text{m}$  prema 100  $\mu\text{m}$ ). Tada je rano drvo upadljivo svetlije nego kasno drvo, pa je u pitanju prstenasto porozan tip. Ova grupa se dalje deli na krupno i sitno prstenasto porozne vrste. Predstavnicima prve grupe su hrast, bagrem, brest i jasen, a druge trešnja i zova.

Traheide četinarara su kod listopadnog drveća evoluirale u traheje i drvena vlakna, što znači da je došlo do razdvajanja provodne i mehaničke uloge na specijalizovane ćelije. Drvena vlakna su kraća i sa debljim zidovima nego traheide. Vlaknaste traheide,



koje su međufaza u evoluciji drvenih vlakana, u manjoj su meri i dalje zastupljene u građi skrivenosemenica. Čelije libriforma su duge sa uskim lumenima i zašiljenim krajevima. Debljina zidova varira u širokom rasponu, npr. od balze do javora, pa su, posledično, različita i mehanička svojstva. Provodna funkcija gotovo da ne postoji, pa su kod drvenih vlakana zaostale samo malobrojne pukotinaste jamice. Mehanički elementi čine preko 50 % mase lišćara.

Radijalne parenhimske ćelije grupisane su u trake lignuma, koje kod različitih vrsta imaju veliki raspon širina i visina. Širina dostiže i 40 ćelija, a visina i nekoliko santimetara. Aksijalni parenhim je redak kod četinarara, ali je u strukturi listopadnih vrsta uvek prisutan. Parenhimske ćelije čuvaju rezerve različitih materija, a mogu se u osnovi podeliti na one koje su povezane sa trahejama – paratrahealne, i one koje nisu – apotrahealne. Prva vrsta može okruživati traheje delimično (unilateralne) ili potpuno (vazicentrične, aliformne i konfluentne).

#### 2.5.1.3. *Makrostruktura drveta*

Dominantna orijentacija vlakana unutar ćelijskih zidova jeste duž ose stabla, a to utiče na izrazitu anizotropnost drveta. Kod drveta možemo razlikovati tri značajne ose: u pravcu rasta – aksijalnu (nekada se pominje i kao transverzalna), radijalnu i tangencijalnu. Sastav i svojstva ćelijskih zidova veoma su slični kod svih vrsta drveta, pa raznolikost svojstava potiče od oblika, veličine i uređenosti ćelija. I pored velikog raspona gustina kod različitih vrsta drveća, gustina materijala ćelijskih zidova vrlo malo varira.

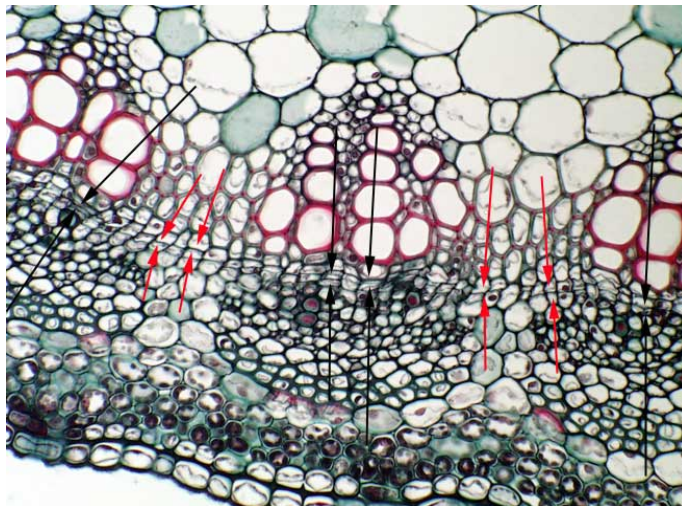
Drvo kao biljku u celini možemo podeliti na podzemni i nadzemni deo. Podzemni deo – koren – uzima vodu i hranljive materije iz zemlje, skladišti ih i snabdeva nadzemni deo. Takođe, predstavlja mehaničku podršku nadzemnom delu – izdanku. Nadzemni deo se sastoji od stabla, grana i lišća. Najveći deo mase ove biljke čini stablo. Na poprečnom preseku stabla razlikujemo koncentrične slojeve posmatrano ka spoljašnjosti: srž, srčika, beljika, vaskularni kambijum, unutrašnja kora i naposljetku spoljašnja kora.



<http://www.britannica.com/elementary/art-66141/Cross-section-of-a-tree-trunk>

Slika 23. *Poprečni presek stabla*

Rast drveta se odvija iz vaskularnog kambijuma, tankog sloja ćelija između unutrašnje kore i drveta. Vaskularni kambijum deljenjem ćelija stvara sa spoljašnje strane sekundarni floem – unutrašnju koru, a sa unutrašnje strane sekundarni ksilem – beljiku.



<http://botit.botany.wisc.edu/Anatomy/Glossary/vc1.html>

Slika 24. *Vaskularni kambijum pokazan strelicama na preseku stabla*

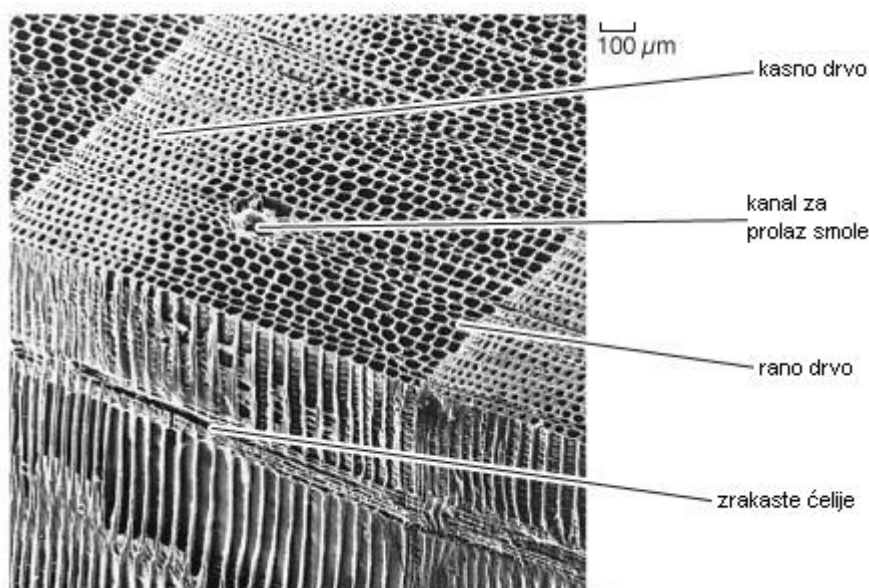
Floem provodi prerađen sok, šećere i ostale organske materije nastale u procesu fotosinteze ka korenu. Prekriven je spoljašnjom korom čije funkcije su mehanička

zaštita i sprečavanje gubitka vode iz stabla. Beljika se nalazi sa unutrašnje strane kambijuma i čine je žive ćelije koje provode sirovi sok (vodu i mineralne materije) od korena ka ostatku izdanka.

Kod većine vrsta postoji razlika u boji srčike i beljike, ponegde povećana delovanjem mikroorganizama. Beljika, osim transportne, ima i funkciju skladištenja produkata fotosinteze, kao i sinteze biojedinjenja. Produkti fotosinteze se čuvaju kao supstancijalna osnova za formiranje novog tkiva, a takođe i kao hranjive materije (npr. skrob i lipidi).

Srčika predstavlja mehaničku potporu drveta koju čine odumrle ćelije. Parenhimske ćelije na granici srčike i beljike luče ekstrakte i izlučuju ih kroz otvore u mrtve ćelije srčike. Ekstrakti deponovani u srčiki imaju zaštitnu funkciju u odnosu na bakterije i gljivice.

Na poprečnom preseku drveta se najčešće jasno razlikuju godišnji priraštaji – godovi. Vidljivost ovih prstenova omogućena je razlikom između ranog i kasnog drveta.



<http://www.realmagick.com/xylem-structure/>

Slika 25. *Struktura godišnjeg priraštaja crvenog bora (Pinus resinosa)*

Početak vegetativnog perioda u godini, u proleće, formiraju se ćelije sa tanjim zidovima. Kasnije, tokom leta i jeseni, ćelije imaju znatno deblje zidove i na preseku se vide kao tamnije. Kod skrivenosemenica, na početku vegetativnog perioda prvo su

neophodne nove ćelije za transport vode do novih listova. Kasnije, kada je funkcija prenošenja vode zadovoljena, drvo se vraća stvaranju malih traheida, pa su ćelijski zidovi deblji.

Kod golosemenica u proleće nema stvaranja novih listova, pa je mehanizam nešto drugačiji. Njihovi rastući pupoljci tada proizvode dosta auksina (grupa biljnih hormona), čija je jedna od funkcija stimulacija rasta ćelija. Tako su u tom periodu traheide velike i sa velikim šupljinama. Fotosinteza u listovima još uvek nije maksimalna zbog nedovoljno razvijenih novih listova, pa su zidovi tanki. Kasnije, sa manje auksina i više fotosinteze, ćelije su manje sa debljim zidovima.

### 2.5.2. Mehanička svojstva drveta

Drvo je najstariji konstrukcioni materijal, sa veoma raširenom upotrebom i u sadašnjosti. I same reči *materija* i *materijal* potiču od latinske reči za stablo drveta, tj. drvenu građu. Danas je godišnja proizvodnja drveta slična proizvodnji čelika –  $10^9$  tona<sup>49</sup>. Upotrebljivosti drveta pogoduje kako cena, tako i varijabilnost karakteristika različitih vrsta drveta. One se razlikuju drastično, pa tako hrast ima deset puta veću čvrstoću i žilavost nego balza. Pri tome, ovo ni izdaleka nisu najveće razlike svojstava, jer npr. drvo bulok ima tvrdoću preko 200 puta veću nego kuipo. Drvo je kao materijal anizotropno, ali se i stepen anizotropnosti razlikuje između vrsta, dostižući kod nekih vrsta pedeset (uobičajene vrednosti su od 2 do 20). Drvo se koristi kao materijal za različite primene, kao što su gradnja, oblaganje podova, izrada nameštaja, stolarije, muzičkih instrumenata, plovila itd.

Mehaničke karakteristike drveta su u velikoj meri uslovljene gustinom, strukturom, starošću i sadržajem vlage, kao i uslovima pri testiranju, poput temperature. Fizička gustina varira kod različitih vrsta u veoma širokom rasponu od balze, sa ispod  $100 \text{ kg/m}^3$ , do drveta gvajako, sa preko  $1300 \text{ kg/m}^3$ , ali je gustina materijala od kojeg su sastavljeni ćelijski zidovi približno ista –  $1500 \text{ kg/m}^3$ . Ponašanje drveta je linearno elastično u sva tri pravca pri malim deformacijama (do oko 2 %). Jangov modul je najveći duž ose rasta, dok su mu vrednosti približne u radijalnom i tangencijalnom pravcu.

## 2.6. Biomorfna keramika

Biomorfna keramika je novorazvijeni materijal koji se uklapa u današnje trendove u tehnologiji. Potičući od prekursora iz biljnog sveta sa velikom raznovrsnošću mikrostruktura i poroznosti, omogućava dizajniranje materijala prema nameni. Takođe, ekološki je podoban, pošto koristi jednim delom obnovljive izvore sirovina (drvo), ili čak otpad (piljevina).

Keramika igra veoma značajnu ulogu među današnjim tehničkim materijalima. Neporozni oblici su potrebni za mnoštvo primena, međutim, ponegde porozni oblici imaju prednosti. Imaju manju gustinu, a zadovoljavajuća druga svojstva, smanjenu termičku provodljivost i osetljivost na termošok. Biokeramika je jedan od nedavno aktuelizovanih oblika porozne keramike kod kojeg je polazni materijal za dobijanje pirolizovani organski materijal biljnog porekla.

Drvo je solidna osnova za pirolizu, zbog velikog procenta nežive materije i malog sadržaja vode. Strukturno gledano, pirolizom organskog materijala dobija se amorfni ugljenik. Među alotropskim modifikacijama ugljenika, grafit ima znatno širu upotrebu od amornog ugljenika, a industrijski je proizvođen još krajem 19. veka. Postupak za proizvodnju u električnim pećima pronašao je Ejksen, inače zaslužan i za sličan proces proizvodnje silicijum-karbida. Grafit ima primene kao moderator u nuklearnim reaktorima, obloga peći, materijal za četkice u električnim motorima, grejače, konusne vrhove raketa itd.

Od amornog ugljenika se proizvode sudovi za procesiranje i analitičku hemiju, naročito za visokotemperaturne reakcije. Amorfni ugljenik se proizvodi i u formi kuglica za funkciju nosača katalizatora<sup>50</sup>, a proizvode se i otvoreno porozne pene. Potencijalna primena ovog materijala odnosi se na mikroporozne membrane za filtraciju, anode baterija, elektrode superkondenzatora, a služi i kao laki strukturni materijal. Amorfni ugljenik u formi pene dobija se od visokoumreženih polimera koji prilikom zagrevanja ne prolaze kroz tečno stanje. U pogodne polimere ubrajaju se polifurfuril-alkohol, fenolne smole, poliakrilonitril, poliuretan i rezorcinol. Kod nekih procesa pri zagrevanju svi atomi sem ugljenika napuštaju trodimenzionalnu matricu, dok se u drugima pena dobija pravljenjem mehurića pri produvavanju.

Pirolizom drveta se takođe dobija amorfni ugljenik. Iako se često u literaturi naziva staklastim [engl. *glassy, vitreous*], na visokim temperaturama (2800 K) dolazi do rekristalizacije<sup>50</sup>.

Sledeći procesi učestvuju u pretvaranju drveta u amorfni ugljenik<sup>51</sup>:

- desorpcija adsorbovane vode do 423 K,
- nestajanje strukturno vezane vode između 423 K i 533 K,
- kidanje lanaca (depolimerizacija) i razaranje veza C-O i C-C unutar prstenova, što rezultuje formiranjem H<sub>2</sub>O, CO i CO<sub>2</sub> između 533 K i 673 K,
- aromatizacija – povezivanje atoma ugljenika iznad 673 K.

Na temperaturama iznad 1073 K praktično više nema reakcija dekompozicije i preuređenja strukture i preostaje gotovo čist ugljenik. Na visokim temperaturama se tri glavne komponente drveta razaraju, i to hemiceluloza između 473 K i 533 K, celuloza 573 K i 623 K i lignin 553 K i 773 K. Oko 80 % ukupnog gubitka mase se dešava između 533 K i 673 K. Materijal napuštaju H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, kao i različiti ugljovodonici nastali fragmentacijom poliaromatičnih sastojaka kroz sistem pora unutar drveta. Zbog toga je pirolizu veoma bitno izvoditi pri maloj brzini zagrevanja, kako bi struktura ostala očuvana. Tako dobijeni ugljenični materijal lako se obrađuje i zadržava oblik prilikom konverzije u keramiku.

U literaturi se mogu naći<sup>52</sup> analize uticaja temperature karbonizacije na promenu dimenzija, gubitak mase, gustinu i kompresionu čvrstoću. Izvođenje pirolize na temperaturi od 1073 K dovodi do 79 % veće redukcije aksijalnih dimenzija (25 % prema 14 %) i 44 % radijalnih (36 % prema 25 %) nego piroliza na 673 K. Gustina dobijenog pirolizovanog drveta približno je jednaka kod temperatura 673 K i 773 K, dok za 923 K i 1073 K raste, tako da je pri najvišoj temperaturi 12 % veća nego kod najniže. Kompresiona čvrstoća pirolizovanog drveta ima slične vrednosti za temperature 673 K i 773 K, dok je kod oba naredna povećanja temperature na 923 K i 1073 K porast za po 50 %.

Osim temperature pirolize, i brzina zagrevanja ima veliki uticaj na svojstva dobijenog materijala<sup>53</sup>. Brzine zagrevanja između 1 K/min i 10 K/min dovode do različitog smanjenja aksijalnih dimenzija (21,9 % i 24,7 %), dok je kod radijalnih trend drugačiji (smanjenje od 33,8 % do 24,7 %). Sa rastom brzine zagrevanja povećava se i ukupan gubitak mase, i to sa 63,9 % na 68,9 %, a kao rezultat toga i gustina se smanjuje

od 0,74 kg/m<sup>3</sup> do 0,63 kg/m<sup>3</sup>. Brzina zagrevanja ima uticaj i na mehanička svojstva pirolizovanog drveta, pa je tako zatezna čvrstoća kod veće brzine 0,4 MPa (1,1 MPa kod manje), a kompresiona 22 MPa (10 MPa). Takođe, dolazi i do promene specifične površine, koja je kod veće brzine zagrevanja 450 m<sup>2</sup>/g u odnosu na 337 m<sup>2</sup>/g kod manje.

Silicijum-karbid se često koristi kao materijal za visokotemperaturne grejače, pa su zanimljiva i električna svojstva biomorfne SiC keramike. Analiza električne provodljivosti<sup>54</sup> u temperaturnom rasponu od 25 do 1073 K pokazuje dobra električna svojstva, uz očekivanu anizotropiju. Značajna promena oblika krive zavisnosti električne provodljivosti javlja se na različitim temperaturama za aksijalni i radijalno-tangencijalni pravac (162 K i 256 K respektivno). Biokeramika dobijena impregnacijom fenolnom smolom takođe ima potencijalno primenljiva električna svojstva<sup>55</sup>.

Tako dobijeni materijal ima ojačane ćelijske zidove od amorfnog ugljenika ili nekih organskih jedinjenja (C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub> i C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>) i ima linearnu zavisnost električnog otpora i od vlažnosti i od temperature, koja se može koristiti radi konstrukcije odgovarajućih senzora. Porozna struktura biokeramike dobijene impregnacijom fenolnom smolom posebno je pogodna da bi se ovaj materijal upotrebio za elektromagnetnu zaštitu<sup>56</sup>. Dielektrični gubici u materijalu, u opsegu od 0 do 1 GHz, a posebno preko 300 MHz, prouzrokuju zaštitnu efikasnost do 43 dB (iznad 300 MHz ona iznosi 40 dB).

U literaturi se mogu naći rezultati mehaničkih ispitivanja biomorfne keramike<sup>57-61</sup> koji se uglavnom odnose na materijal dobijen infiltracijom tečnim silicijumom ili parom Si, SiO, ili CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>. Višak silicijuma kod tih postupaka dobijanja omogućava potpunu konverziju ugljenika u SiC, dok pore mogu u različitoj meri biti ispunjene zaostalim silicijumom. Mehanička svojstva takvog materijala su odlična<sup>57</sup>, ali je proces dobijanja povezan sa brojnim problemima. U radovima su korišćene različite vrste drveta, a najčešće je ispitivana čvrstoća na savijanje u četiri tačke. Ispitivanja koja su poredila mehanička svojstva na sobnoj i povišenim temperaturama<sup>58</sup> nisu pokazala značajne razlike.

Žilavost loma određena standardnom metodom SEVNB (*Single-Edged-V Notched-Beam*) ima vrednosti slične ostalim tipovima silicijum-karbida. Žilavost biomorfne keramike raste sa smanjenjem poroznosti uzoraka. Testirana su i neka specifična mehanička svojstva, kao što su trenje, habanje i erozija pri bombardovanju

čvrstim česticama<sup>60</sup>. Ova merenja su pokazala nešto slabije rezultate biomorfne keramike u odnosu na neporozne oblike.



### **3. CILJ RADA**

Biomorfna keramika je aktuelan materijal u ekonomskom, ekološkom i tehnološkom smislu kod kojeg se željena mikrostruktura dobija korišćenjem široko rasprostranjenog biljnog materijala kao osnove.

Cilj ovog doktorskog rada je bio optimizacija procesa dobijanja biomorfne keramike SiC/C postupkom koji obuhvata pirolizu drveta i infiltraciju pirolizovanog drveta prekursorom silicijum-dioksida. Takođe, cilj rada je bila analiza uticaja temperature pirolize, sastava prekursora za impregnaciju drveta, broja ciklusa impregnacije i vrste drveta na mikrostrukturu i svojstva dobijene biomorfne keramike. Na taj način smo želeli da u potpunosti dizajniramo proces dobijanja biomorfne keramike prema njenim očekivanim svojstvima i potencijalnoj primeni.

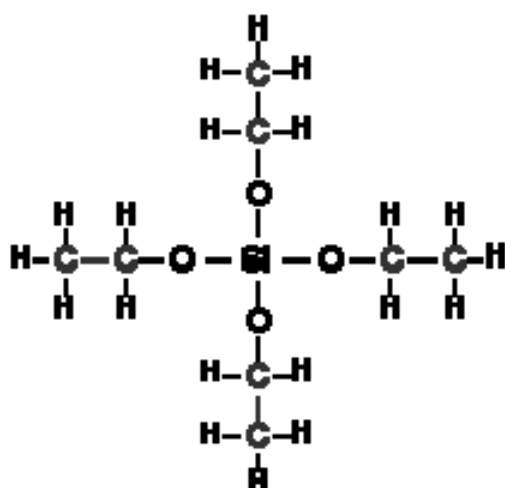
## 4. EKSPERIMENTALNI DEO

### 4.1 Eksperimentalni postupak

Biomorfna keramika je dobijena od polaznih materijala sledećim postupkom.

Drvo je pripremano tako što su iz većih komada isecani uzorci kvadratnog poprečnog preseka stranice između 5 mm i 10 mm a dužina uzoraka drveta je bila između 50 mm i 100 mm. Izmerene su dimenzije i masa svakog uzorka. Uzorci su držani u sušnici 48 h na temperaturi 373 K kako bi se smanjio sadržaj vlage. Zatim su uzorci drveta pirolizovani na temperaturi od 1123 K u protočnoj atmosferi argona (prve dve grupe uzoraka) i azota (treća grupa uzoraka). Temperatura je merena pomoću Pt – 10 % Rh termopara. Kako bi struktura drveta ostala očuvana prilikom isparavanja vlage iz drveta i hemijskih reakcija koje se odvijaju prilikom pirolize, korišćena je vrlo mala brzina zagrevanja od 1 K/min. Vreme zadržavanja uzoraka na najvišoj temperaturi od 1123 K bilo je 2 h. Posle toga je peć isključena, a hlađenje uzoraka drveta u peći do sobne temperature je trajalo desetak sati. Na taj način je dobijena matrica koja se sastoji od amornog ugljenika sa strukturom drveta. Posle pirolize su opet izmerene dimenzije i masa uzoraka.

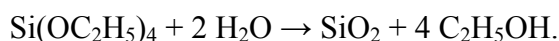
Da bi se u uzorke drveta pripremljene na prethodno opisan način uneo silicijum u obliku SiO<sub>2</sub>, korišćen je sol-gel postupak sa tetraetil-ortosilikatom (TEOS). Struktura TEOS-a je predstavljena na Slici 26.



[http://www.timedomaincvd.com/CVD\\_Fundamentals/films/TEOS\\_O2\\_thermal.html](http://www.timedomaincvd.com/CVD_Fundamentals/films/TEOS_O2_thermal.html)

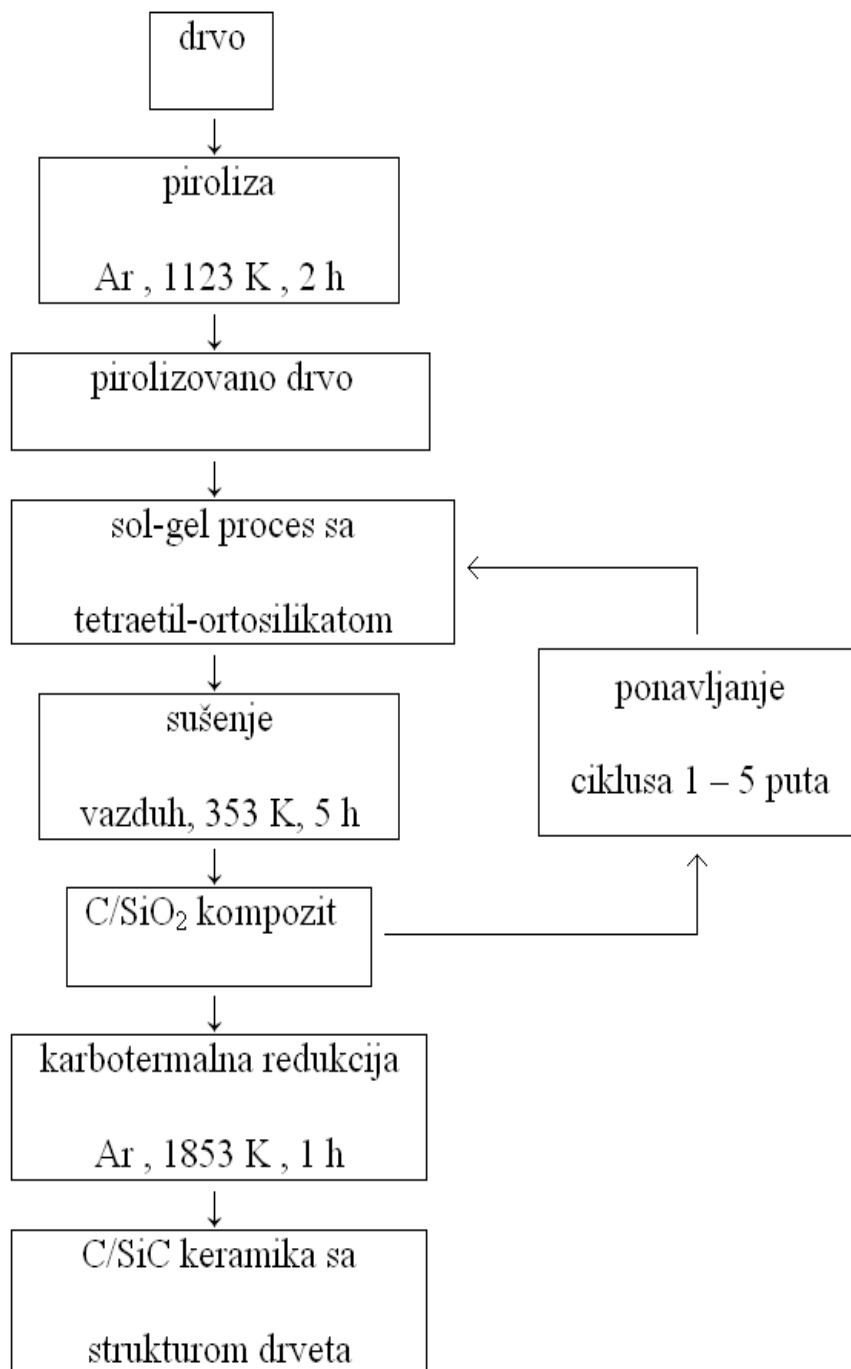
Slika 26. Molekul tetraetil-ortosilikata

TEOS je alkoksid sa hemijskom formulom  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , koji u vodenom rastvoru vrlo lako prelazi u silicijum-dioksid:

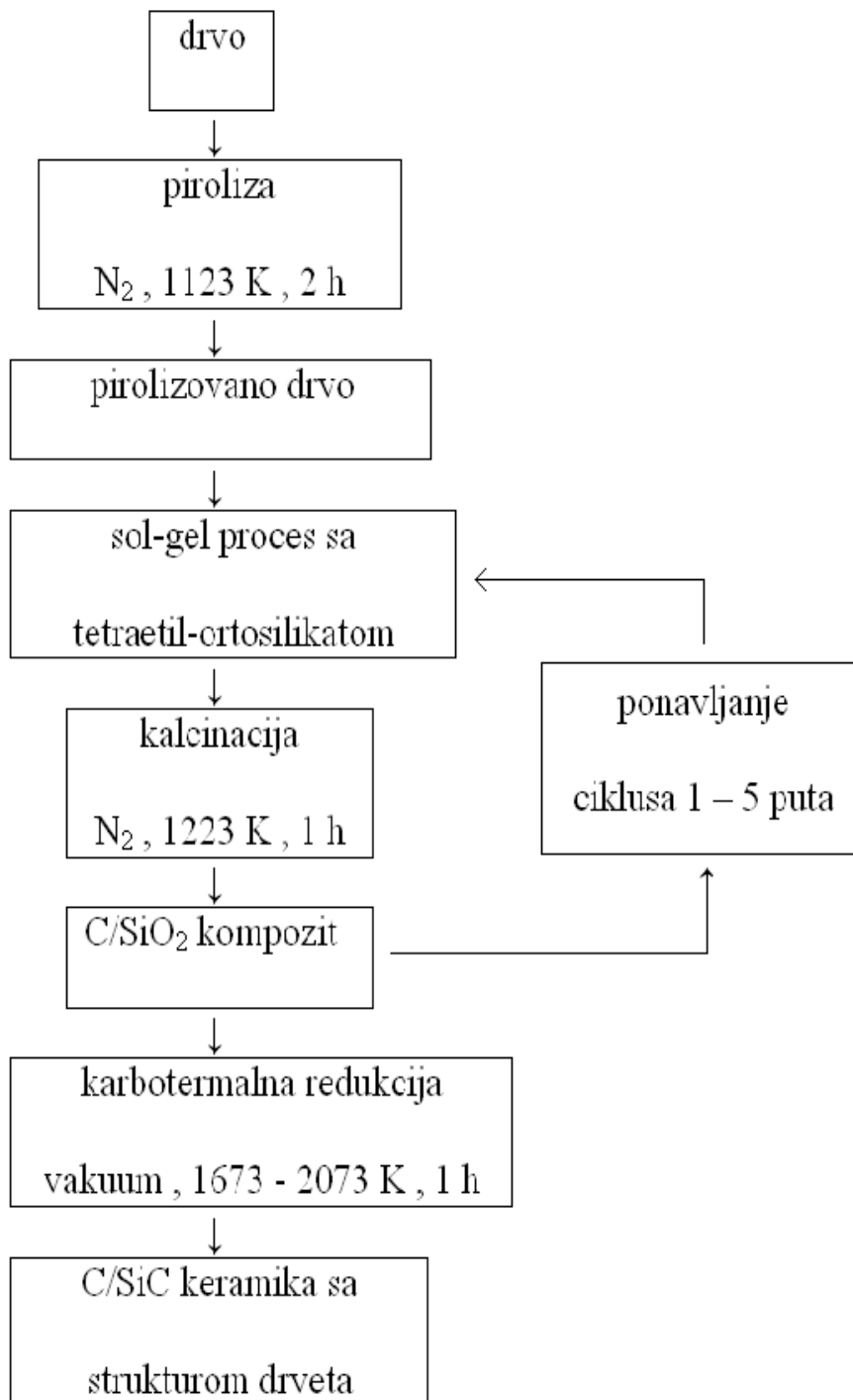


Kao što se vidi, nusprodukt reakcije je etil-alkohol. Brzina reakcije se povećava dodavanjem baze ili kiseline. U eksperimentima u ovom radu testirani su različiti mogući sastavi, a kao najbolji se pokazao sol pripremljen od tetraetil-ortosilikata, etil-alkohola i destilovane vode u molarnom odnosu 1 : 4 : 12. Optimalna kiselost ( $\text{pH} = 4$ ) dobijena je dodavanjem vrlo male količine sirćetne kiseline i proverena lakmus-papirom sa četiri pigmenta. Mešanjem tetraetil-ortosilikata, etil-alkohola i destilovane vode dobija se raslojena tečnost, koju je neophodno držati na vibro-mlinu tokom 3 h kako bi postala homogena. Matrica od pirolizovanog drveta je stavljana u ovaj homogenizovani rastvor kako bi se njime popunile pore matrice. Popunjavanje pora je poboljšavano vakuumiranjem, a geliranje koloidnog rastvora tetraetil-ortosilikata je nastupalo posle oko dva dana. Posle još dva dana gel je od skupljanja ispucao, tako da su se uzorci sami odvajali bez primene sile i mogućeg oštećenja uzoraka. Da bi se završio ciklus unošenja  $\text{SiO}_2$  u pirolizovano drvo, uzorci su prolazili još jedan termički tretman. Kod prve grupe uzoraka to je bio tretman u sušnici na 353 K sa vremenom zadržavanja od 5 h, dok je kod druge grupe uzoraka to bila kalcinacija u peći na 1223 K. Prilikom kalcinacije je korišćena brzina zagrevanja od 2 K/min sa vremenom zadržavanja 1 h na najvišoj temperaturi, a odvijala se u protočnoj atmosferi azota. Ciklus geliranja i sušenja/kalcinacije ponavljan je kako bi se dobili uzorci sa različitim sadržajem silicijuma u vidu  $\text{SiO}_2$ . Postupci dobijanja biomorfne keramike su predstavljeni na slikama 27 i 28.

Dobijanje C/SiC keramike završavano je karbotermalnom redukcijom. Kod prve grupe uzoraka ona se odvijala u argonu na temperaturi 1853 K, uz brzinu zagrevanja 30 K/min i zadržavanje od 1 h na najvišoj temperaturi. Kod druge i treće grupe uzoraka karbotermalna redukcija se vršila u vakuumu na tri temperature: 1673 K, 1873 K i 2073 K. Brzina zagrevanja je kod ovih uzoraka bila 10 K/min.



Slika 27. Shema dobijanja biomorfne keramike kod prve grupe uzoraka



Slika 28. Shema dobijanja biomorfne keramike kod treće grupe uzoraka

## 4.2. Materijal

Prilikom pripreme eksperimenata kao polazni materijal za formiranje prekursora za biomorfnu keramiku uzeto je devet vrsta drveta:

- srebrna lipa [engl. *linden*, lat. *Tilia argentea*],
- brest [engl. *field elm*, lat. *Ulmus Campestris*],
- divlja trešnja [engl. *wild cherry*, lat. *Prunus avium*],
- crna jova [engl. *black alder*, lat. *Alnus glutinosa*],
- orah [engl. *Persian walnut*, lat. *Juglans regia*],
- hrast kitnjak [engl. *sessile oak*, lat. *Quercus petraea*],
- grab [engl. *European hornbeam*, lat. *Carpinus betulis*],
- beli jasen [engl. *common ash*, lat. *Fraxinus excelsior*],
- kruška [engl. *pear*, lat. *Pyrus*].

Korišćene su sledeće hemikalije:

- tetraetil-ortosilikat (> 99 %, “VWR International”, Francuska),
- tetraetil-ortosilikat (98 %, “Alfa Aesar”, Nemačka),
- destilovana voda (dobijena destilacijom u laboratoriji),
- etil-alkohol (99,5 %, “Zorka”, Šabac),
- sirćetna kiselina (> 99,5 %, “Alkaloid”, Skoplje).

Tabela 5. Gustine i molarne mase sastojaka sola

| Jedinjenje            | Gustina<br>$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> ) | Molarna masa<br>M (g/mol) |
|-----------------------|--|---------------------------|
| Tetraetil-ortosilikat | 0,936                                  | 208,33                    |
| Etil-alkohol          | 0,789                                  | 46,07                     |
| Voda                  | 0,997                                  | 18,02                     |

U dve serije eksperimenata korišćena je samo srebrna lipa, dok je u ostalim eksperimentima u cilju ispitivanja uticaja strukture i gustine drveta na svojstva dobijene biokeramike korišćeno jos osam vrsta drveta: brest, divlja trešnja, crna jova, orah, hrast kitnjak, grab, beli jasen i kruška. Radi realnog poređenja, svi uzorci drveta su držani petnaest dana pod jednakim uslovima sobne temperature i vlažnosti, posle čega su merene njihove dimenzije i mase, a zatim su im izračunate gustine. Pirolizovano je pet

vrsta drveta, pri čemu je kao kriterijum izbora drveta uzeto najveće rasipanje po gustini. Osim jove (sa najmanjom), uzeti su orah, divlja trešnja, hrast i, naposljetku, jasen (sa najvećom gustinom).

#### 4.3. Uređaji za obradu i karakterizaciju uzoraka

##### 4.3.1. Uređaji za termičku obradu uzoraka

Termička obrada uzoraka je vršena pomoću četiri peći.

– Piroлиза uzoraka se odvija u peći proizvođača Adamel–Lhomargy CT7, francuske proizvodnje, koju čini cev od vatrostalnog čelika unutar cilindra sa vatrostalnom izolacionom oblogom. Uzorci se u posudama od amornog ugljenika smeštaju u sredinu cevi (koja je na sredini peći), gde se nalazi i termopar. Krajevi cevi se zatvaraju mesinganim flanšnama sa dihtunzima hlađenim protokom hladne vode. Rad u protočnoj atmosferi inertnog gasa omogućen je otvorima na flanšnama, kroz koje sa jedne strane ulazi, a sa druge strane izlazi gas. Gas izlazi iz sistema kroz vodeni čep, kako ne bi došlo do ulaska kiseonika u peć ni u slučaju nestanka gasa. Maksimalna radna temperatura peći iznosi 1323 K. Digitalnim programatorom povezanim sa Pt – 10 % Rh termoparom može se definisati režim grejanja – brzina, maksimalna temperatura i vreme zadržavanja.

Karbotermalna redukcija je izvođena u dve peći.

– Kod prve grupe uzoraka korišćena je vertikalna grafitna peć Astro Industries, tip 1000-3060, proizvedena u Santa Barbari, SAD. Uzorci u grafitnim posudama smeštani su u unutrašnjost grafitnog grejača oblika šupljeg cilindra. Vatrostalna obloga se hermetički zatvara i uspostavlja se protok inertnog gasa, u ovom slučaju argona. Nakon toga se peć zagreva do maksimalne temperature brzinom definisanom pomoću programatora. Posle isteklog vremena zadržavanja na toj temperaturi isključuje se grejanje, a peć se do sobne temperature ohladi za oko 90 minuta, pri čemu se i dalje održava protok inertnog gasa.

– Za karbotermalnu redukciju druge i treće grupe uzoraka korišćena je vakuumska peć Gero HTG 2400/6, proizvođača iz Nojhauzena, Nemačka. Posude za uzorke su grafitne, kao i vertikalno postavljen grejač cilindričnog oblika. Pomoću mehaničke vakuum-pumpe postiže se radni pritisak reda veličine 10 Pa, posle čega počinje ciklus zadat

programatorom. Uzorci su ponovo izloženi vazduhu tek nakon hlađenja peći do sobne temperature.

– Žarenje uzoraka je rađeno u peći Elektron VTP 35, domaćeg proizvođača iz Banje Koviljače. To je peć sa horizontalno postavljenom keramičkom cevi, u koju se stavljaju uzorci u keramičkim posudama. Programatorom se određuju parametri zagrevanja.

#### 4.3.2. Uređaji za rendgenostrukturnu analizu

Rendgenostrukturna analiza uzoraka je rađena metodom difraktometrije praha pomoću uređaja Siemens D500 u Laboratoriji za materijale, INN Vinča . Korišćeno je Cu K $\alpha$  zračenje, s tim što je Cu K $\beta$  uklanjano pomoću Ni-filtera. Takođe, u kasnijim eksperimentima je korišćen i difraktometar X-zraka Rigaku Ultima IV, takođe sa niklom filtriranim Cu K $\alpha$  zračenjem. Kvalitativna analiza difraktograma, odnosno identifikacija faza, vršena je uz pomoć pratećeg softvera (EVA DiffracPlus, Bruker) i baza podataka difraktograma (JCPDS-ICDD PDF database).

#### 4.3.3. Uređaji za mikrostrukturnu analizu uzoraka

Analiza mikrostrukture uzoraka vršena je pomoću dva skening-elektronska mikroskopa: Tescan Vega TS 5130MM, u Centru za multidisciplinarne studije u Beogradu, i JEOL JSM 5800LV, u Laboratoriji za materijale u Vinči. Uzorci su na metalne nosače pričvršćeni pomoću provodne obostrano samolepljive karbonske trake. Korišćeni su nosači uzoraka od aluminijuma ili mesinga (Cu i Zn). Naparavanje uzoraka nije bilo potrebno, zbog zadovoljavajuće provodljivosti uzoraka.

#### 4.3.4. Uređaji za mehanička ispitivanja

Mehanička ispitivanja uzoraka su obavljena pomoću dve univerzalne mašine za mehaničko ispitivanje – kidalice:

– Instron 1185, proizvođača iz Haj Vajkomba u Engleskoj, sa maksimalnom vrednošću sile od 100 000 N. Ispitivani uzorak se nalazi između nepokretnog dela na okviru kidalice i pokretnog dela koji se naziva mostom. Most se paralelno pokreće elektromotorom pomoću dve osovine sa navojima. Na nepokretnom delu – okviru kidalice – nalazi se merna glava za određivanje sile. Sila se prevodi u električni signal preko Vitstonovog mosta sačinjenog od četiri merne trake, pri čemu su parovi



naspramnih u istežanju, odnosno sabijanju. Izlazna veličina koja se meri jeste električni napon, linearno srazmeran sili za datu vrednost napona na krajevima Vitstonovog mosta. Kod ove kidalice signal sa merne glave prvo se beležio preko pisača, dok je kasnije ona povezana sa kompjuterom. Osim sile, prate se još dve veličine – pomeranje mosta i deformacija uzorka. Pomeranje je zadato brzinom mosta, dok se deformacija određenog dela uzorka meri pričvršćenim ekstenziometrom ili mernom trakom zalepljenom na mestu deformisanja uzorka. Merenje na kidalici omogućava dobijanje grafika zavisnosti sile od deformacije za oba smera opterećivanja. Analizom grafika se mogu odrediti parametri kao što su granica proporcionalnosti, granica elastičnosti, granice tečenja, čvrstoća materijala, Jangov modul elastičnosti, Poasonov odnos i rad plastične deformacije. Prilikom istraživanja ispitivano je sabijanje, kao i savijanje uzoraka u tri tačke. Korišćene su merne glave od 1 000 i 10 000 N. Za sva merenja korišćena je brzina kretanja mosta od 1 mm/min. Upotrebljeni su Instronovi pribori za savijanje u tri tačke i kompresiju.

– Instron TT-BM-L, istog proizvođača, sa maksimalnom vrednošću sile od 50 000 N. Kod ovog uređaja merna glava je povezana sa modulom Mantracourt DSC USB, koji je spoj mernog pojačavača i analogno-digitalnog konvertora. Na digitalni izlaz ovog uređaja vezan je kompjuter, gde se pomoću programa Instrument Explorer vrši kalibracija, prate i beleže rezultati merenja. Za ovu kidalicu takođe postoje odgovarajući pribori. Brzina mosta koja je ovde korišćena takođe je bila 1 mm/min, a merne glave su bile opsega od 20, 500 i 5000 N.

#### 4.3.5. Uređaj za ultrazvučna merenja

Određivanje dinamičkog Jangovog modula elastičnosti izvedeno je merenjem brzine ultrazvučnog pulsa<sup>62</sup> [*ultrasonic pulse velocity testing* – UPVT]. Korišćeni su pulsi longitudinalnih talasa frekvencije od 1 MHz, generisani elektro-akustičkim pretvaračem. Posle prolaska kroz materijal registrovani su i konvertovani nazad u električne signale drugim pretvaračem. Merenja su obavljena pomoću uređaja OYO 5210, uz korišćenje standarda JUS. D. B8. 121. Pulsi longitudinalnog napona kretali su se kroz uzorak u aksijalnom, tangencijalnom i radijalnom pravcu.

Brzina ultrazvučnog pulsa je računata na osnovu poznatog rastojanja između dva pretvarača i izmerenog vremena putovanja pulsa kao:

$$v = L / t \quad (24)$$

gde je  $L$  razmak pretvarača, a  $t$  je vreme putovanja ultrazvučnog pulsa.

Dinamički modul elastičnosti  $E_{dyn}$  određen je pomoću jednačine<sup>63</sup>:

$$E_{dyn} = v^2 \rho \left( \frac{(1 + \mu_{dyn})(1 - 2\mu_{dyn})}{1 - \mu_{dyn}} \right) \quad (25)$$

gde je  $v$  brzina ultrazvučnog pulsa kroz uzorak,  $\rho$  je gustina, a  $\mu_{dyn}$  dinamički Poasonov odnos. Dinamički Poasonov odnos je dobijen pomoću sledeće jednakosti:

$$\mu_{dyn} = (2\alpha^2 - 1) / (2\alpha^2 - 2) \quad (26)$$

pri čemu je  $\alpha$  je odnos longitudinalne brzine  $v_p$  i transverzalne brzine  $v_s$ :

$$\alpha = v_p / v_s \quad (27)$$

Pretvarači za ultrazvučna merenja namešteni su na dve paralelne strane kubičnih uzoraka na približnom rastojanju od 1 cm, uz korišćenje vazelina kao povezujuće sredine.

#### 4.3.6. Laser

Korišćen je Nd:YAG laser proizvođača EKSPLA Company, model SL212/SH/FH, sa zračenjem talasnih dužina 1064 nm i 532 nm; trajanjem pulsa od 150 ps; maksimalnom energijom izlaznih pulsa od 150 mJ (odgovara mu talasna dužina od 1064 nm) i 50 mJ (odgovara mu talasna dužina od 532 nm). Ovaj laserski sistem se sastoji od oscilatora, pojačavača i nelinearnog kristala (KD\*P), a radio je u aktivno-pasivnom modu. Za eksperimente iz ovog rada energija pulsa je bila (35–45) mJ za zračenje talasne dužine 532 nm i 15 mJ za zračenje talasne dužine 1064 nm. Korišćen je laserski snop fokusiran kvarcnim sočivom žižne daljine 12 cm, pri čemu je laser radio u glavnom transverzalnom modu. Upadni ugao zraka na površinu uzorka je bio oko 90°. Laser je radio u TEM<sub>00</sub> modu, sa tipičnom frekvencijom okidanja od 10 Hz. Trajanje pulsa je obezbeđeno korišćenjem saturacionog apsorbera i akusto-optičkog modulatora stojećih talasa. Ozračivanje uzoraka je obavljeno u vazduhu pri standardnim vrednostima pritiska i relativne vlažnosti vazduha.

#### 4.3.7. *Određivanje poroznosti uzoraka*

Poroznost i distribucija pora po veličini određeni su metodom živine porozimetrije pomoću uređaja Carlo Erba Series 2000. Ovim metodom se može meriti otvorena poroznost, a zasniva se na zavisnosti dimenzija popunjavanih pora od primenjenog pritiska. Faktori koji određuju ovu zavisnost jesu loše kvašenje i veliki površinski napon žive, a opseg veličina pora koje se na ovaj način mogu analizirati iznosi 3,5 nm – 500 μm. Uzorak se prvo vakuumira, zatim se sud u kojem se nalazi uzorak ispunjava živom, posle čega se uz merenje nivoa žive pritisak postupno povećava do 200 MPa. Popunjavanje pora se registruje preko spuštanja nivoa žive u kapilarnoj cevi. Diferenciranjem zavisnosti nivoa žive od pritiska (uz konverziju pritiska u veličinu pora) dobija se raspodela pora po veličini, dok se ukupna poroznost određuje pomoću ukupnog smanjenja zapremine žive.

#### 4.3.8. *Dilatometrija*

Termičko širenje dobijenog materijala analizirano je pomoću dilatometra Bähr RHT 08/17. U pitanju je uređaj sa mernim jezgrom čiji se deo sa uzorkom smešta u unutrašnjost peći. Dimenzione promene uzorka u peći prate se pomoću dva štapa koji se pružaju duž jezgra i iz dela sa uzorkom u peći dolaze do merača koji je van peći. Celo merno jezgro sa štapovima izrađeno je od Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Merenje promene linearnih dimenzija uzoraka vrši se diferencijalno – kao razlika pomeranja dva štapa koji su oprugom nategnuti da pritiskaju isti deo jezgra, jedan direktno, a drugi sa uzorkom između. Razlika pomeranja dva štapa registruje se pomoću linearnog varijabilnog diferencijalnog transformatora (LVDT). U pitanju je transformator sa jednim primarom, dva sekundara i pokretnim jezgrom. Primarno kolo je priključeno na stalni izvor naizmenične struje, a položaj jezgra utiče na magnetni fluks kroz oba sekundarna kola. Sekundari su unakrsno vezani, tako da je struja kroz električno kolo u kome su vezani linearno zavisna od pomeranja feromagnetnog jezgra. Korišćena je brzina zagrevanja 10 K/min od sobne do maksimalne temperature od 1673 K, na kojoj su uzorci držani tokom jednog sata. Registrovanje dimenzionih promena uzoraka je nastavljeno tokom hlađenja peći do temperature 673 K istom brzinom od 10 K/min. Merenje se odvijalo u vakuumu.

- Za merenje mase su korišćene analitička vaga Mettler i digitalna laboratorijska vaga.
- Dimenzije uzoraka su merene pomoću digitalnog nonijusa.

## 5. REZULTATI I DISKUSIJA

### 5.1. Karakterizacija polaznog materijala

Početnim uzorcima drveta su izmerene dimenzije i masa radi izračunavanja gustine, koja je predstavljena u Tabeli 6. Pored gustine drveta u Tabeli 6 je data i relativna gustina svake vrste drveta u odnosu na jovu, drvo sa najmanjom gustom.

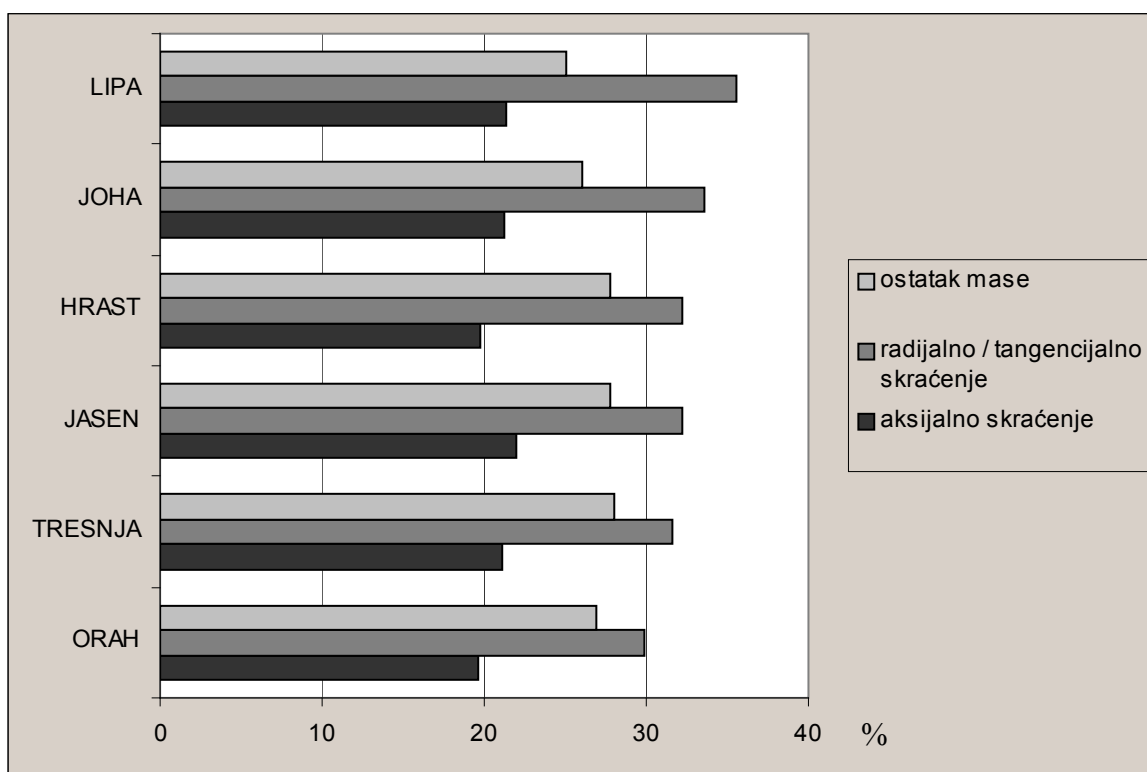
Tabela 6. *Gustine korišćenih vrsta drveta*

| Vrsta drveta                                | Gustina<br>(kg/m <sup>3</sup> ) | Gustina /<br>gustina jove |
|---|---------------------------------|---------------------------|
| crna jova<br>[ <i>Alnus glutinosa</i> ]     | 509                             | 1                         |
| orah [ <i>Juglans regia</i> ]               | 561                             | 1,10                      |
| kruška [ <i>Pyrus</i> ]                     | 639                             | 1,25                      |
| divlja trešnja<br>[ <i>Prunus avium</i> ]   | 656                             | 1,29                      |
| brest<br>[ <i>Ulmus Campestris</i> ]        | 665                             | 1.31                      |
| hrast kitnjak<br>[ <i>Quercus petraea</i> ] | 729                             | 1,43                      |
| grab<br>[ <i>Carpinus betulis</i> ]         | 788                             | 1,55                      |
| beli jasen<br>( <i>Fraxinus excelsior</i> ) | 793                             | 1,56                      |

Na osnovu najvećeg rasipanja po gustini od početnih devet izabrano je šest vrsta drveta za pirolizu. Za pirolizu su osim lipe uzeti jova, orah, divlja trešnja, hrast i jasen. Posle pirolize su izmerene dimenzije uzoraka u različitim pravcima i mase uzoraka, i obavljena je analiza promena. Rezultati su dat u Tabeli 7.

Tabela 7. Smanjenje dimenzija uzoraka u različitim pravcima i ostatak mase nakon pirolize

| Vrsta drveta | Aksijalno skraćenje (%) | Radijalno/tangencijalno skraćenje (%) | Ostatak mase (%) |
|--------------|-------------------------|---------------------------------------|------------------|
| Orah         | 19,66                   | 29,89                                 | 26,90            |
| Trešnja      | 21,13                   | 31,65                                 | 28,07            |
| Jasen        | 21,99                   | 32,26                                 | 27,83            |
| Hrast        | 19,71                   | 32,21                                 | 27,78            |
| Jova         | 21,19                   | 33,54                                 | 26,07            |
| Lipa         | 21,41                   | 35,60                                 | 25,02            |



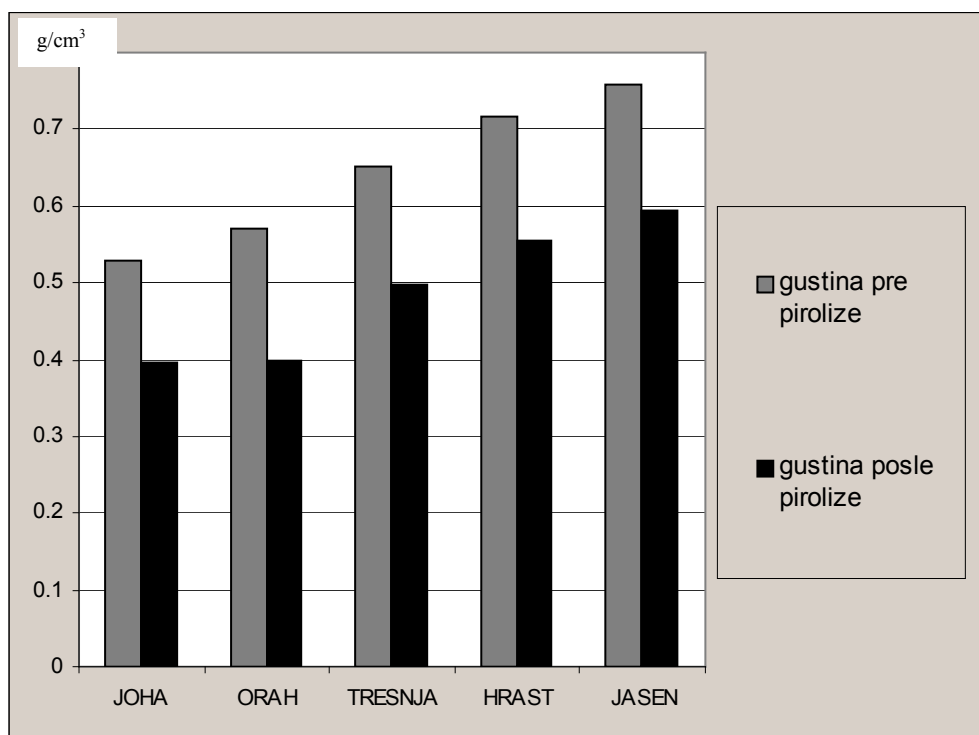
Slika 29. Histogram smanjenja dimenzija uzoraka i ostatka mase različitih vrsta drveta

Merenja i izračunavanja koja su obavljena na isečenim i osušenim uzorcima dala su nešto drugačije vrednosti gustine nego pre sečenja i sušenja. Postupak je ponovljen i sa

pirolizovanim uzorcima. Ponovo su gustine upoređene sa gustinom jove, kao najmanjom (Tabela 8).

Tabela 8. *Gustine pre i posle pirolize*

| Vrsta drveta | Gustina posle pirolize (g/cm <sup>3</sup> ) | Gustina posle pirolize u odnosu na gustinu jove |
|--------------|---|---|
| Jova         | 0,395                                       | 1   |
| Orah         | 0,398                                       | 1,01  |
| Trešnja      | 0,497                                       | 1,26  |
| Hrast        | 0,555                                       | 1,40  |
| Jasen        | 0,594                                       | 1,50  |



Slika 30. *Gustine uzoraka drveta pre i posle pirolize*

Urađena je i analiza higroskopsnosti pirolizovanog drveta i C/SiO<sub>2</sub> kako bi se utvrdilo da li je nadalje potrebno koristiti sušnicu. Četiri uzorka različitih masa i oblika držana su u

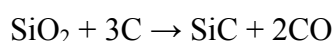
sobnim uslovima sa oko 40 % relativne vlažnosti vazduha na temperaturi od 293 K, a zatim izmerena i stavljena u sušnicu tokom 24 h na temperaturi od 363 K. Posle sušenja je opet izmerena masa i izračunate su promena mase i relativna promena mase, prikazane u Tabeli 9.

Tabela 9. *Apsolutna i relativna promena mase pirolizovanog drveta prilikom tretmana u sušnici*

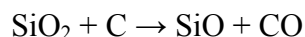
| <b>Masa pre sušenja (g)</b> | <b>Masa posle sušenja (g)</b> | <b>Promena mase (g)</b> | <b>Relativna promena mase</b> |
|-----------------------------|-------------------------------|-------------------------|-------------------------------|
| 0,6715                      | 0,6712                        | 0,0003                  | 0,000447                      |
| 0,6843                      | 0,6840                        | 0,0003                  | 0,000438                      |
| 0,7746                      | 0,7742                        | 0,0004                  | 0,000516                      |
| 3,9643                      | 3,9624                        | 0,0019                  | 0,000479                      |

Srednja vrednost relativne promene mase pirolizovanog drveta za ova četiri uzorka iznosi 0,047 %, što znači da pirolizovano drvo i C/SiO<sub>2</sub> nisu higroskopi i nije potreban tretman u sušnici.

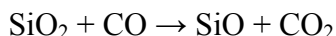
Prilikom karbotermalne redukcije silicijum-karbid nastaje kao rezultat reakcije SiO<sub>2</sub> sa ugljeničnom matricom<sup>64</sup>:



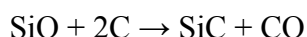
Ova reakcija se u stvari odvija u dva koraka, sa gasovitim intermedijarnim silicijum-monoksidom<sup>65</sup>:



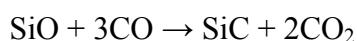
Kada se formira ugljen-monoksid, silicijum-monoksid može nastati sledećom reakcijom:



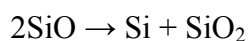
Tada silicijum-monoksid reaguje sa ugljenikom:



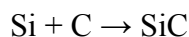
ili sa ugljen-monoksidom<sup>66</sup>:



Pod visokim parcijalnim pritiskom SiO, gasoviti SiO reaguje ovako:



pri čemu rezultujući Si reaguje sa ugljenikom<sup>67</sup>:



Udeo formirane SiC faze u dobijenoj C/SiC poroznoj keramici određen je njenim žarenjem u peći u prisustvu kiseonika na povišenoj temperaturi, uz zadržavanje koje je dovoljno za sagorevanje ugljenika, dok je ostatak stabilni SiC, uz nešto pepela.

Promena mase uzoraka zavisi od broja ciklusa natapanja uzoraka tetraetil-ortosilikatom. U svakom ciklusu se u pore pirolizovanog drveta unese nova količina silike koja pri karbotermalnoj redukciji prikazanim reakcijama gradi SiC. Masa silicijum-karbida  $m_{\text{SiC}}$  je određivana na sledeći način:

$$m_{\text{SiC}} = m_{\text{uzorka}} - m_{\text{C}} \quad (28)$$

pri čemu je  $m_{\text{C}}$  masa zaostalog ugljenika. Relativni udeo silicijum-karbida u uzorcima  $\delta m$  je određivan:

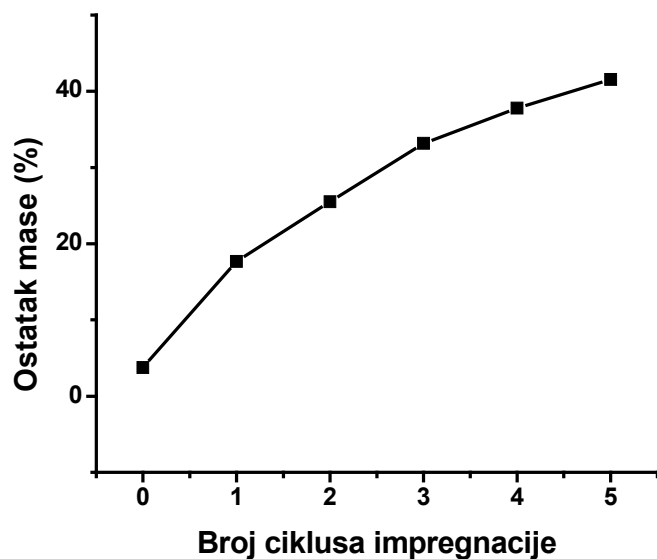
$$\delta m = (m_{\text{uzorka}} - m_{\text{C}}) / m_{\text{uzorka}} \quad (29)$$

Određivanje udela silicijum-karbida u dobijenom materijalu zahtevalo je uklanjanje zaostalog ugljenika iz uzoraka. Temperatura od 923 K je izabrana kao dovoljna da se ugljenik tokom nešto dužeg vremenskog perioda odstrani oksidacijom, ali nedovoljna za oksidaciju silicijum-karbida. Uzorci su zatim stavljeni u peć Elektron VTP 35 i zagrevani do maksimalnih 923 K, pri čemu je brzina zagrevanja bila 30 K/min. Žarenje uzoraka je trajalo 5 h u vazduhu, posle čega je peć isključena da se sama ohladi do sobne temperature. Rezultati predstavljeni u Tabeli 10 i na Slici 31 su dobijeni analizom po deset uzoraka biomorne keramike od drveta lipe za svaku od šest kategorija sa 0 - 5 ciklusa impregnacije.

Tabela 10. *Ostatak mase posle žarenja na 923 K u prisustvu O<sub>2</sub>*

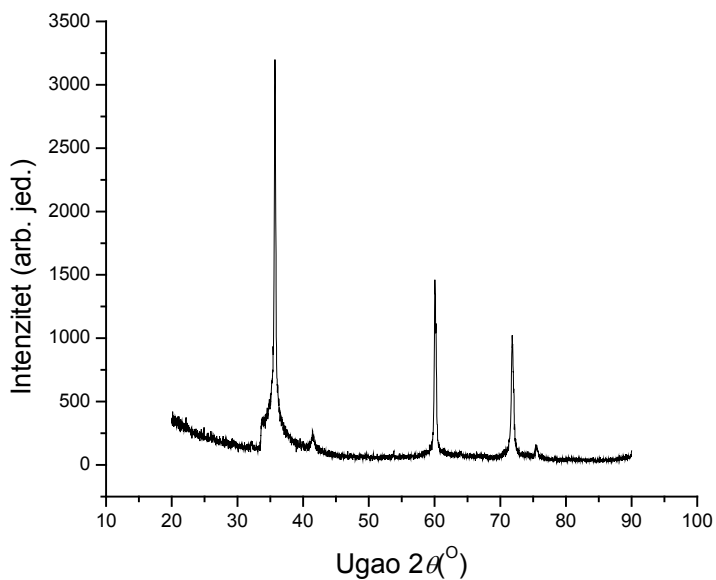
| <b>Broj ciklusa impregnacije</b> | <b>Ostatak mase (%)</b> |
|----------------------------------|-------------------------|
| 0                                | 3,8                     |
| 1                                | 17,7                    |
| 2                                | 25,4                    |
| 3                                | 33,2                    |
| 4                                | 37,8                    |
| 5                                | 41,6                    |





Slika 31. *Ostatak mase posle žarenja na 923 K u prisustvu  $O_2$*

Urađena je rendgenostrukturalna analiza uzorka biomorfne keramike dobijene od pirolizovanog drveta posle žarenja u vazduhu tokom 5 h. Na dobijenom difraktogramu biomorfne keramike se mogu identifikovati pikovi koji pripadaju kubičnom polimorfu silicijum-karbida (Slika 32).



Slika 32. *Difraktogram materijala dobijenog žarenjem biomorfne keramike u vazduhu*

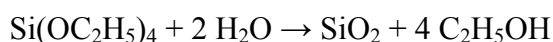
## 5.2. Priprema sola

Analizirane su karakteristike različitih varijanti pripreme sola. U literaturi se može naći više načina pripreme i sastava početne supstance za metod sol-gel. U radu Ramboa i saradnika<sup>68</sup> sol za infiltriranje je pripreman sa molarnim odnosom TEOS: EtOH: H<sub>2</sub>O od 1: 1: 3. Šin i saradnici<sup>69</sup> umesto etil-alkohola koriste HCl u molarnom odnosu TEOS: HCl: H<sub>2</sub>O od 1,00: 1,58: 46,24.

U radu Viks-Guterla i Erburgera<sup>64</sup> priprema se odvija u dve faze. U prvi sud se sipa 11 ml tetraetil-ortosilikata i 5,5 ml etanola i intenzivno meša tokom 30 minuta. Rastvor 19 ml vode, 5,5 ml etanola i 1 ml (1 mol/l) hlorovodonične kiseline polako se dodaje prvom rastvoru, čime se formira sol.

Kod Prajsa, Bergera i Brauna<sup>70</sup> rastvor 4,16 g TEOS-a (0,02 mol) i 4 ml vode dovodi se na pH = 3 korišćenjem 1 M HNO<sub>3</sub>, da bi se posle jednosatnog mešanja dobio homogeni sol. Loč i saradnici<sup>71</sup> silika-sol pripremaju od TEOS-a, vode, HCl i etanola tako da maseni udeo SiO<sub>2</sub> bude oko 15 %. U Laboratoriji za materijale u Vinči je za silika-sol korišćen molarni odnos TEOS: EtOH: H<sub>2</sub>O od 1: 4: 12. Kao sredstvo za dobijanje optimalne pH vrednosti korišćena je sirćetna kiselina. Za testiranje optimalnog sastava sola upotrebljavane su te četiri supstance u deset različitih odnosa.

Za pripremu sola su bitna dva vremenska parametra. Tetraetil-ortosilikat se ne meša ni sa etil-alkoholom ni sa vodom, tako da se na početku pripreme sola dobija dvofazni sistem. Prvi bitan parametar je vreme koje je potrebno za dobijanje jednofaznog sistema, jer se samo takav sol može koristiti za impregnaciju uzoraka. Zatim, posle određenog vremena rastvor gelira, čime se završava vreme upotrebljivosti sola za natapanje uzoraka. Tetraetil-ortosilikat je alkoksid sa velikom upotrebljivošću, zbog lake konverzije u silicijum-dioksid. Do nje dolazi u prisustvu vode:



Sem SiO<sub>2</sub>, produkt reakcije je etil-alkohol. Reakcija se odvija kroz niz reakcija kondenzacije koje TEOS transformišu u čvrstu supstancu putem stvaranja "mostova" Si-O-Si između susednih molekula. Brzina ove konverzije je osetljiva na prisustvo kiselina i baza, tako da obe grupe mogu poslužiti kao katalizatori. Prilikom pregleda raspoložive literature nije nađena upotreba baza kao katalizatora, pa je i u ovom radu korišćena kiselina (sirćetna).

Pripremljeno je deset sola različitog sastava. Molarni odnosi komponenata u solu su dati u Tabeli 11.

Tabela 11. *Molarni odnosi testiranih različitih sastava sola*

| <b>Sol</b> | <b>Tetraetil-ortosilikat</b> | <b>Etil-alkohol</b> | <b>Voda</b> |
|------------|------------------------------|---------------------|-------------|
| A          | 1                            | –                   | 3           |
| B          | 1                            | –                   | 6           |
| C          | 1                            | –                   | 12          |
| D          | 1                            | 1                   | 3           |
| E          | 1                            | 1                   | 6           |
| F          | 1                            | 1                   | 12          |
| G          | 1                            | 4                   | 3           |
| H          | 1                            | 4                   | 6           |
| I          | 1                            | 4                   | 12          |
| J          | 1                            | 4                   | 18          |

Kod sedam rastvora su bile u pitanju smeše TEOS-a, etil-alkohola i destilovane vode, a kod tri je izostavljen etil-alkohol. Molarni odnos tetraetil-ortosilikata i vode iznosi po reakciji 1 : 2, međutim, za kompletnu reakciju je poželjan višak vode, koji se u ovom testiranju kretao između 50 % i 800 %. Etil-alkohol po reakciji geliranja ne učestvuje kao polazna supstanca, već kao produkt reakcije. Međutim, njegovo prisustvo je bilo poželjno zbog pomeranja ravnoteže reakcije u desnu stranu.

Na osnovu gustina i molarnih masa komponenata sola (Tabela 5) izračunati su zapremine i zapreminski procenti jedinjenja u solu (Tabela 12).

Tabela 12. Zapremine i zapreminski procenti komponenata u solu

| Sol | Zapremine odgovarajućih količina jedinjenja u solu(cm <sup>3</sup> ) |              |        | Zapreminski procenti odgovarajućih količina jedinjenja u rastvoru solu (%) |              |       |
|-----|--|--------------|--------|--|--------------|-------|
|     | Tetraetil-ortosilikat  | Etil-alkohol | Voda   | Tetraetil-ortosilikat  | Etil-alkohol | Voda  |
| A   | 222,57   | 0            | 54,22  | 80,41  | 0            | 19,59 |
| B   | 222,57   | 0            | 108,45 | 67,24  | 0            | 32,76 |
| C   | 222,57   | 0            | 162,67 | 57,77  | 0            | 42,23 |
| D   | 222,57   | 58,39        | 54,22  | 66,40  | 17,42        | 16,18 |
| E   | 222,57   | 58,39        | 108,45 | 57,16  | 14,99        | 27,85 |
| F   | 222,57   | 58,39        | 162,67 | 50,17  | 13,16        | 36,67 |
| G   | 222,57   | 233,56       | 54,22  | 43,61  | 45,77        | 10,62 |
| H   | 222,57   | 233,56       | 108,45 | 39,42  | 41,37        | 19,21 |
| I   | 222,57   | 233,56       | 162,67 | 35,97  | 37,74        | 26,29 |
| J   | 222,57   | 233,56       | 216,89 | 33,07  | 34,70        | 32,23 |

Rastvor A je formiran kao dvofazan i takav je ostao do oko 100 h kasnije, kada je gelirala donja četvrtina sola. Gornja polovina sola je ostala u tečnom stanju.

Rastvor B se ponašao slično rastvoru E – bio je dvofazan dok nije gelirala donja faza, u ovom slučaju 7 dana kasnije.

Rastvor C je sedam dana posle formiranja bio dvofazan sa dve tečne faze, da bi donja polovina gelirala posle 8 dana.

Kod rastvora D je svega 2 sata posle pravljenja uočena pojava još jedne, treće faze, koja je zauzimala donju četvrtinu suda i nejasnom granicom je odvojena od susedne. Druga granica dve faze, približno na granici donje trećine, bila je potpuno jasno definisana. Ovaj rastvor je, i dalje kao dvofazan, gelirao posle 48 h.

Rastvor E je od početka bio dvofazan i takav je ostao do 96 h posle formiranja, kada je registrovano geliranje donje polovine. Tri dana kasnije i gornja polovina je gelirala.

Rastvor F je posle formiranja bio dvofazan, sa dve tečne faze. Posle 8 dana je gelirala donja polovina rastvora.

Rastvor G kroz 2 sata posle formiranja nije imao jasnu granicu dve faze, dok posle 5 h postao jednofazan. Trideset sati posle formiranja došlo je do geliranja pri samom dnu suda (donjih 5 % visine). Oko 70 h kasnije gelirao je i ostatak.

Rastvor H je prvobitno bio jasno dvofazan, dok posle 5 h polovina donje faze postala zamućena (donja i dalje transparentna). Dva sata kasnije ceo rastvor je postao zamućen. Trideset sati posle formiranja je gelirao, zadržavajući istu translucenciju (jedini od deset rastvora).

Rastvor I je bio dvofazan na početku, a 24 h posle formiranja postaje jednofazan. Ovaj rastvor je 52 h posle formiranja gelirao.

Rastvor J, je posle početne dve faze, 2 sata kasnije ima četiri faze. Negde oko sredine donje polovine formirao se zamućen sloj bez jasne granice prema prozirnim fazama iznad i ispod. Pet sati posle formiranja nestale su faze u ovom rastvoru, i on je kao jednofazan ostao do geliranja posle još oko 90 h.

Rezultati testiranja rastvora različitih sastava su dati u Tabeli 13.

Tabela 13. *Rezultati testiranja rastvora različitih sastava za sol-gel postupak*

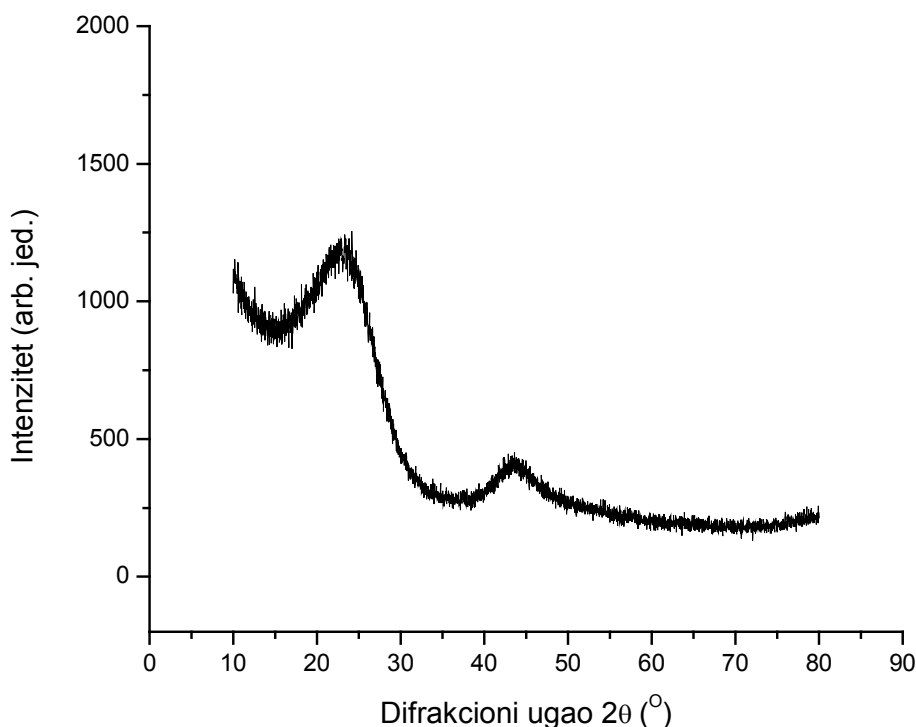
| Sol | Vreme do jednofaznog sola (h) | Vreme do geliranja (h) | Primedba                               |
|-----|-------------------------------|------------------------|--|
| A   | –                             | –                      | donja $\frac{1}{4}$ gelirala za 4 dana |
| B   | –                             | –                      | donja $\frac{1}{3}$ gelirala za 7 dana |
| C   | –                             | –                      | donja polovina gelirala za 8 dana      |
| D   | –                             | –                      | dve faze zasebno gelirale za 48 h      |
| E   | –                             | –                      | dve faze zasebno gelirale za 7 dana    |
| F   | –                             | –                      | donja polovina gelirala za 8 dana      |
| G   | 5                             | 100                    | donjih 5 % geliralo za 30 h            |
| H   | 7                             | 30                     | mutan                                  |
| I   | 24                            | 52                     |  |
| J   | 5                             | 95                     |  |

Testiranje sola je bilo neophodno jer bi bilo kakvo višestepeno geliranje i nehomogenost sola u postupku impregnacije mogli bi dovesti do postojanja različitih koncentracija  $\text{SiO}_2$  i, samim tim, neregularnosti uzorka. Testiranje je pokazalo da se rastvori sastava H, I i J mogu koristiti za metodu sol-gel impregnacije. Sol sastava I korišćen je u svim impregnacijama u ovoj tezi.

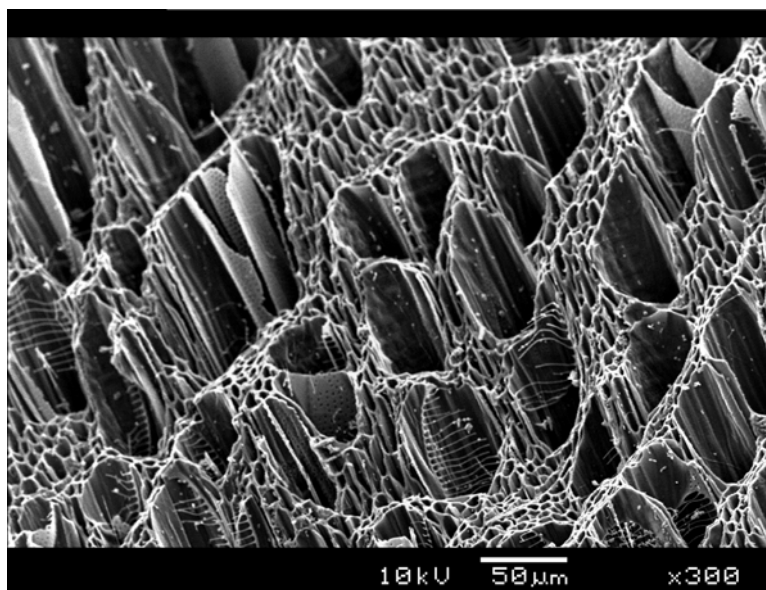
### 5.3. Mehanička ispitivanja

Mehanička svojstva materijala ispitivana su metodama kompresije i savijanja u tri tačke. Korišćeni su uzorci sa najdužom osom u aksijalnom i radijalnom/tangencijalnom pravcu. Od četiri merene čvrstoće najveće vrednosti ima aksijalna kompresiona čvrstoća. Kako se dobijeni materijal može svrstati u keramički kompozit, jasno je da će izdržati najveće napone u kompresiji. Ojačanje u vidu cevčica silicijum-karbida formira se sa unutrašnje strane izduženih ćelija drveta, što rezultuje izraženom anizotropijom.

Tri pomenuta materijala – drvo, pirolizovano drvo i biomorfna keramika – anizotropna su na različite načine. Drvo je kompozit sa ligninskom matricom ojačanom polimernim vlaknima celuloze (dugim, nerazgranatim) i hemiceluloze (kraćim, ali poprečno povezanim). Pirolizovano drvo je u smislu sastava homogeni materijal sačinjen od amorfnog ugljenika, što se može videti na difraktogramu na Slici 33, ali je anizotropno zbog zadržane mikrostrukture sa većinski aksijalnim izduženim porama (Slika 34).



Slika 33. XRD pirolizovanog drveta sa dva široka pika amorfnog ugljenika



Slika 34. SEM pirolizovane jove, anizotropija potiče od ćelijskih zidova, koji se prostiru pretežno u aksijalnom pravcu

I, naposljetku, biomorfna keramika je anizotropna kao dvofazni materijal, pri čemu cevčice jače faze (ovde SiC) imaju pretežno aksijalni pravac.

### 5.3.1. Ispitivanje metodom kompresije

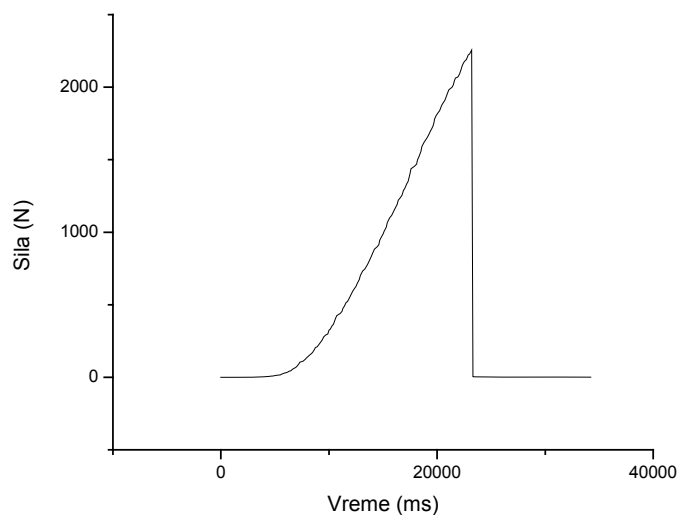
Sve kategorije uzoraka pokazuju najbolja svojstva kod kompresije u aksijalnom pravcu. Polazni materijal – pirolizovano drvo – ima srednju čvrstoću pri aksijalnoj kompresiji od 65,8 MPa. Poredak vrsta drveta po aksijalnoj kompresionoj čvrstoći isti je kao prema gustini sa izuzetkom oraha i divlje trešnje, koji imaju vrednosti koje se delimično preklapaju u granicama greške,  $(57 \pm 6)$  MPa i  $(59 \pm 4)$  MPa. Kod ovih merenja uzorak je stavljan između paralelnih površina montiranih na ramu kidalice i na mernoj ćeliji.

Merenje kompresione čvrstoće pokazalo se kao osetljivo na pripremu uzoraka. Samo uzorci sa idealno paralelnim površinama kojima naležu na odgovarajuće površine kidalice mogu postići ravnomerno opterećenje po celom poprečnom preseku. Na slikama 35 i 36 mogu se videti grafici sile u zavisnosti od vremena pomeranja mosta konstantnom brzinom (sile u zavisnosti od pomeranja) za pravilno i nepravilno opterećen uzorak.

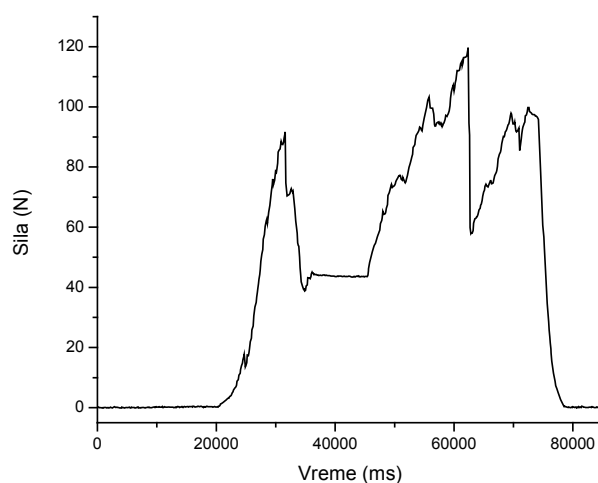
Kod pravilno opterećenog uzorka cele dodirne površine uzorka i pribora za kompresiju na kidalici prenose opterećenje. Pri pomeranju mosta kidalice sila

ravnomerno raste do maksimalne vrednosti, kada ceo uzorak istovremeno popušta i ostaje smrvljen.

Kod neravnog uzorka jedan deo poprečnog preseka jače je opterećen, pa se razara ranije, posle čega se sila povećava na susednom delu dok i on ne popusti itd. Grafik ovakvog merenja ima nepravilan oblik, kao na Slici 36, i takvo merenje se mora odbaciti, jer ne pokazuje pravu meru čvrstoće materijala.



Slika 35. Zavisnost sile od vremena za radijalno/tangencijalni uzorak bioSiC-a drveta hrasta kod ispitivanja kompresione čvrstoće u radijalno/tangencijalnom pravcu pri brzini mosta od 1 mm/min; primer za pravilno opterećen uzorak



Slika 36. Zavisnost sile od vremena za radijalno/tangencijalni uzorak bioSiC-a drveta hrasta kod ispitivanja kompresione čvrstoće u radijalno/tangencijalnom pravcu pri brzini mosta od 1 mm/min; primer za loše opterećen uzorak

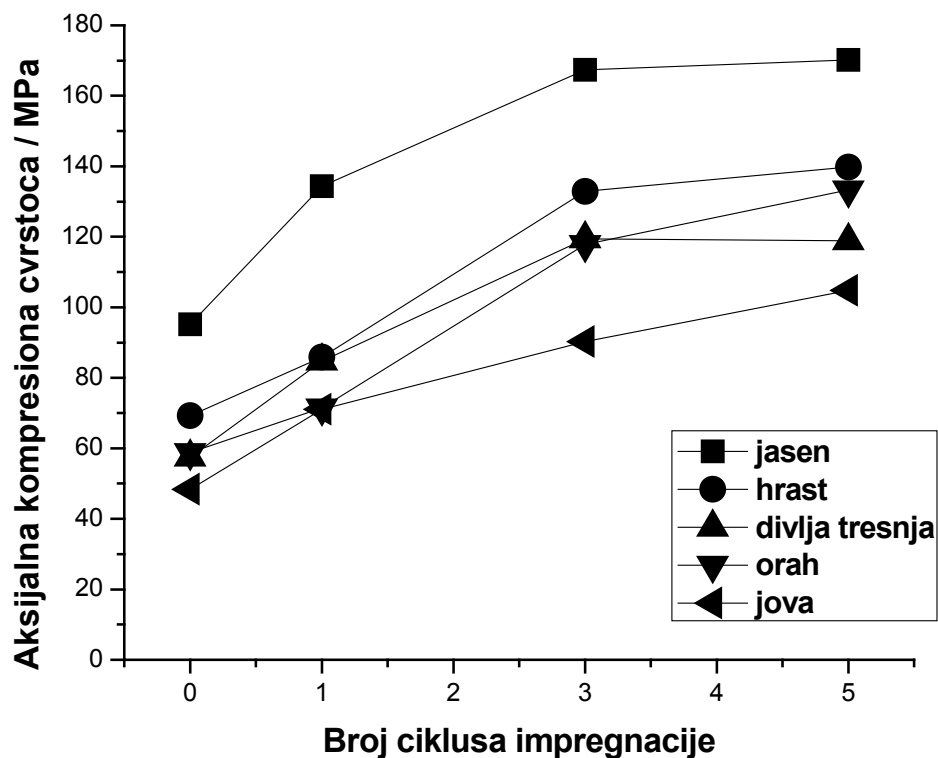


Vrednosti aksijalne kompresione čvrstoće date su u Tabeli 14. Sve greške su date kao dvostruka standardna devijacija (interval pouzdanosti 95,4 %).

Tabela 14. *Aksijalna kompresiona čvrstoća različitih vrsta drveta za različite brojeve ciklusa impregnacije tetraetil-ortosilikatom*

| Broj ciklusa impregnacije | Aksijalna kompresiona čvrstoća (MPa) |          |                |          |         |
|---------------------------|--------------------------------------|----------|----------------|----------|---------|
|                           | Jasen                                | Hrast    | Divlja trešnja | Orah     | Jova    |
| 0                         | 95 ± 8                               | 69 ± 11  | 57 ± 6         | 59 ± 4   | 48 ± 4  |
| 1                         | 134 ± 7                              | 86 ± 6   | 85 ± 7         | 72 ± 12  | 71 ± 5  |
| 3                         | 167 ± 18                             | 133 ± 12 | 119 ± 7        | 118 ± 9  | 90 ± 8  |
| 5                         | 170 ± 13                             | 140 ± 11 | 119 ± 16       | 133 ± 12 | 105 ± 9 |

Iz Tabele 14 se vidi da se čvrstoća svih vrsta drveta povećava sa brojem natapanja prekursorom silicijum-dioksida. Prvo natapanje ima najveći uticaj na poboljšavanje svojstava biomorfne keramike – čvrstoća je u proseku 36 % veća. Sa sledeće dve impregnacije se postiže porast čvrstoće za ukupno 40 % i, naposljetku, četvrta i peta zajedno daju samo 6,3 % povećanja čvrstoće. Posle pet ciklusa infiltracije pirolizovani orah ima najveći ukupni porast kompresione čvrstoće od 127 %, dok jasen ima najmanji – svega 79 %. Srednja vrednost ukupnog povećanja kompresione čvrstoće za sve vrste drveta iznosi 106 %.



Slika 37. Aksijalna kompresiona čvrstoća različitih vrsta drveta u zavisnosti od broja ciklusa impregnacije TEOS-om

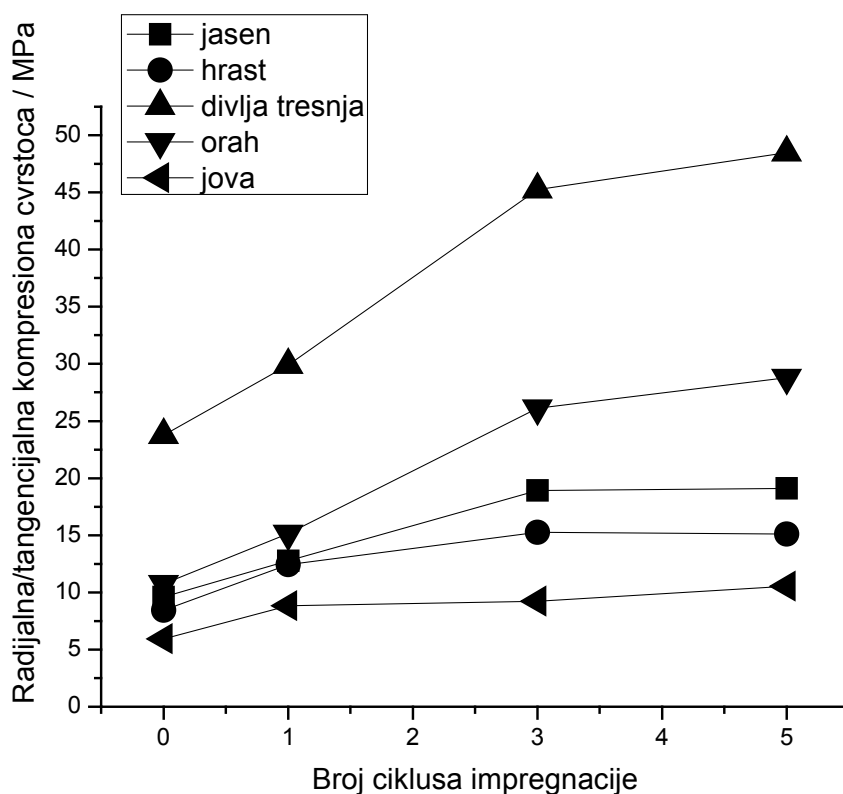
Aksijalna kompresiona čvrstoća kod hrasta dostiže vrednost od  $(170 \pm 13)$  MPa posle pet ciklusa impregnacije tetraetil-ortosilikatom. Na Slici 37 može se videti aksijalna kompresiona čvrstoća pet vrsta drveta. Poredak kompresionih čvrstoća isti je kao poredak gustina (Tabela 8).

Srednja vrednost radijalno-tangencijalne kompresione čvrstoće ima znatno nižu vrednost od srednje vrednosti aksijalne, 19 MPa, u odnosu na 104 MPa. Vrednosti radijalno-tangencijalne čvrstoće mogu se videti u Tabeli 15.

Tabela 15. Radijalno-tangencijalna kompresiona čvrstoća različitih vrsta drveta za različite brojeve ciklusa impregnacije tetraetil-ortosilikatom

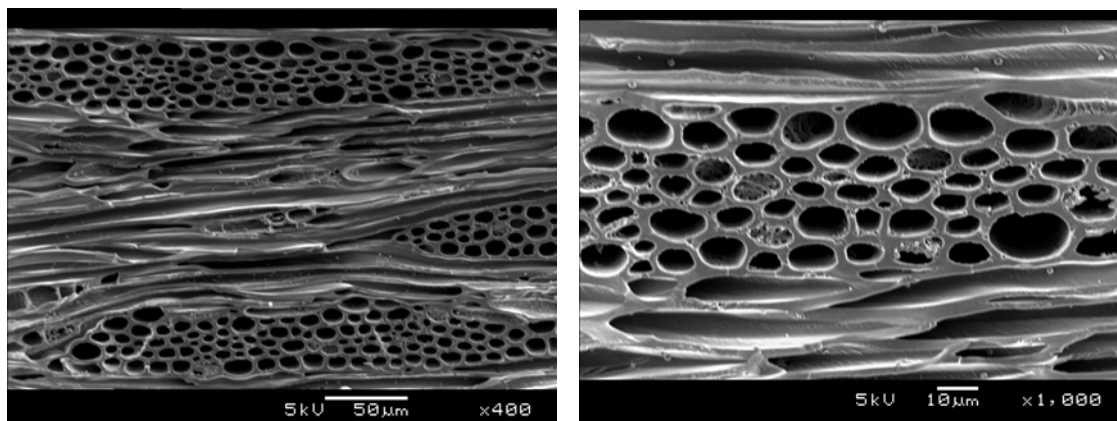
| Broj ciklusa impregnacije | Radijalno-tangencijalna kompresiona čvrstoća (MPa) |            |                |            |            |
|---------------------------|--|------------|----------------|------------|------------|
|                           | Jasen  | Hrast      | Divlja trešnja | Orah       | Jova       |
| 0                         | 9,6 ± 1,6  | 8,4 ± 1,2  | 23,8 ± 3,3     | 10,8 ± 2,1 | 5,9 ± 0,9  |
| 1                         | 12,8 ± 1,2   | 12,4 ± 2,1 | 29,9 ± 4,2     | 15,1 ± 0,8 | 8,8 ± 1,2  |
| 3                         | 18,9 ± 1,3   | 15,3 ± 1,8 | 45,2 ± 3,0     | 26,1 ± 1,9 | 9,2 ± 0,8  |
| 5                         | 19,1 ± 3,1   | 15,1 ± 0,9 | 48,5 ± 6,3     | 28,8 ± 3,2 | 10,5 ± 2,2 |

Prvo natapanje, slično kao kod aksijalne čvrstoće, poboljšava radijalno tangencijalnu čvrstoću za 35 %, sledeća dva ciklusa do 45 % i poslednja dva malo preko 6 %. Kod oraha je ukupno poboljšanje radijalno-tangencijalne čvrstoće opet najveće, 167 %, a kod jove najmanje, 78 %. Prosečno povećanje kompresione čvrstoće u ovom pravcu iznosi 105 %



Slika 38. Radijalno-tangencijalna kompresiona čvrstoća različitih vrsta drveta u zavisnosti od broja ciklusa impregnacije TEOS-om

Vrednosti radijalno-tangencijalne kompresione čvrstoće biomorfne keramike od divlje trešnje sasvim jasno odstupaju od vrednosti za ostale vrste drveta i poretka po kojem su mehanička svojstva u velikoj meri korelisana sa gustinom. Ove vrednosti kompresione čvrstoće, ponegde više nego dvostruko veće u odnosu na prvu sledeću vrstu, mogu se objasniti mikrostrukturom. Divlja trešnja ima u odnosu na druge vrste veći udeo višerednih traka lignuma – poprečno ukrštenih elemenata (Slika 39).



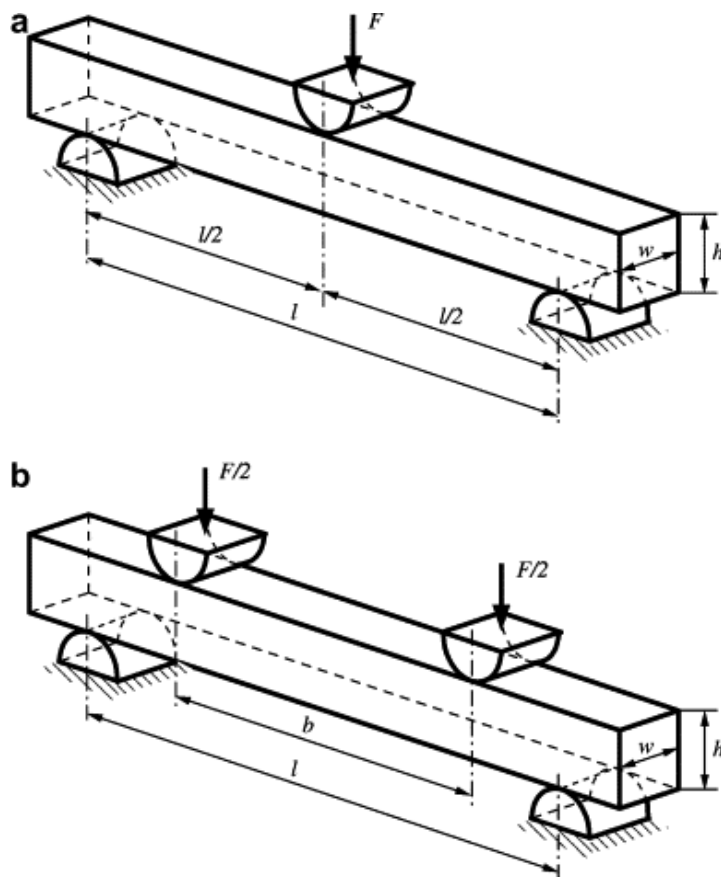
Slika 39. SEM pirolizovanog drveta divlje trešnje na kojem se može videti veliki udeo traka lignuma na tangencijalnom preseku

Na osnovu prethodnog se može zaključiti da je kod divlje trešnje radijalno-tangencijalna kompresija u znatno većoj meri kompresija duž vlakana (i cevčica SiC) nego što je to slučaj kod ostalih vrsta drveta.

Aksijalna kompresija kod biomorfne keramike paralelno opterećuje obe faze (amorfni ugljenik i silicijum-karbid), što nije slučaj kod radijalno-tangencijalne gde se može upotrebiti redni model, jer amorfni ugljenik kao slabija faza može popustiti bez razaranja silicijum-karbida kao jače. Time se može objasniti 5,5 puta veća kompresiona čvrstoća u aksijalnom nego u radijalno-tangencijalnom pravcu.

### 5.3.2. Ispitivanje metodom savijanja u tri tačke

Druga od standardnih metoda za ispitivanje keramike jeste metoda savijanja. U radovima su ravnopravno zastupljene metode savijanja u tri i četiri tačke (Slika 40). Ove metode predstavljaju kombinaciju istežanja i sabijanja.



S. Schoenfelder et al, Investigations of the influence of dicing techniques on the strength properties of thin silicon, *Microelectronics Reliability*, Volume 47, Issues 2–3 (2007), 173

Slika 40. Savijanje u tri i četiri tačke

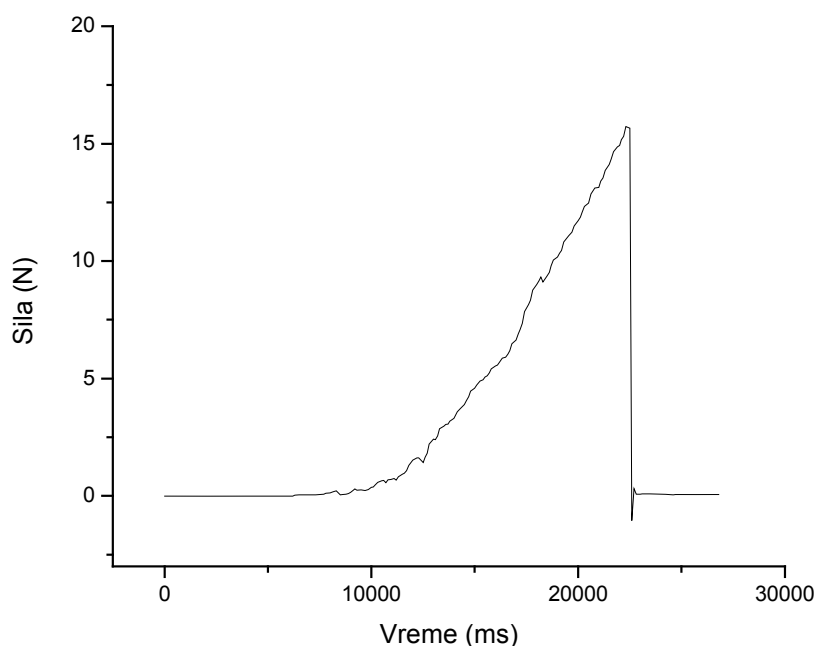
Keramički materijali su osetljivi na istežanje, a čvrstoća pri takvom smeru opterećenja najčešće je za jedan red veličine manja od one za sabijanje<sup>72</sup>. Na sobnoj temperaturi keramički materijali imaju nagli krta lom bez imalo plastične deformacije. Prostiranje prsline apsorbuje vrlo malo energije, a inicira se lako, zbog sveprisutnih defekata. Metoda savijanjem u četiri tačke opterećuje čitav raspon unutrašnjih oslonaca (na slici označen kao  $b$ ), za razliku od savijanja u tri tačke, gde je u pitanju znatno manja oblast ispod jedinog unutrašnjeg oslonca. U ovom radu je korišćeno opterećivanje u tri tačke,

jer se na taj način dobija čvrstoća kao intrinzičko svojstvo materijala više nego mera koncentracije defekata. Čvrstoća na savijanje u tri tačke  $\sigma_{fs}$  računa se preko relacije<sup>73</sup>:

$$\sigma_{fs} = 3F_f L / (2bd^2) \quad (30)$$

gde je  $F_f$  maksimalna sila zabeležena u trenutku loma uzorka,  $L$  raspon donjih oslonaca (kao na Slici 40),  $b$  širina uzorka i  $d$  visina.

Ispitivanje savijanjem pokazuje manje vrednosti čvrstoće nego kod kompresije. Kod pirolizovanog drveta je izmerena srednja vrednost čvrstoće aksijalnog savijanja u tri tačke od 7,6 MPa i radijalno-tangencijalnog savijanja u tri tačke 6,0 MPa. Grafici koji predstavljaju zavisnost sile pri opterećivanju uzoraka slični su kao kod kompresije (Slika 41), sem toga što pri povećanju sile ima manjih neravnomernosti usled prilagođavanja uzorka obliku oslonaca – “urezivanja” u uzorak.



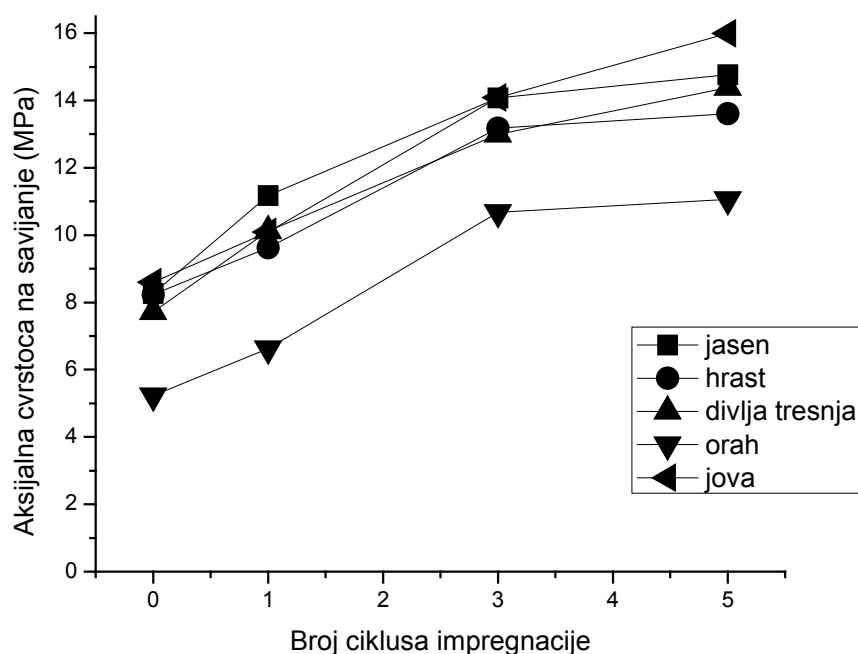
Slika 41. Zavisnost sile od vremena za radijalno-tangencijalni uzorak bioSiC-a drveta jove kod ispitivanja u tri tačke pri brzini mosta od 1 mm/min

Vrednosti dobijene merenjem uzoraka sečenih da im najveća dimenzija bude u aksijalnom pravcu (nadalje u radu – aksijalna čvrstoća) date su u Tabeli 16.

Tabela 16. *Aksijalna čvrstoća na savijanje različitih vrsta drveta za različite brojeve ciklusa impregnacije tetraetil-ortosilikatom*

| Broj ciklusa impregnacije | Aksijalna čvrstoća na savijanje (MPa) |            |                |            |            |
|---------------------------|---------------------------------------|------------|----------------|------------|------------|
|                           | Jasen                                 | Hrast      | Divlja trešnja | Orah       | Jova       |
| 0                         | 8,3 ± 0,7                             | 8,2 ± 0,9  | 7,7 ± 0,1      | 5,2 ± 1,8  | 8,6 ± 0,3  |
| 1                         | 11,2 ± 2,0                            | 9,6 ± 2,0  | 10,1 ± 1,7     | 6,6 ± 0,8  | 10,1 ± 1,0 |
| 3                         | 14,1 ± 0,7                            | 13,2 ± 1,0 | 13,0 ± 1,5     | 10,7 ± 1,3 | 14,1 ± 1,9 |
| 5                         | 14,8 ± 0,8                            | 13,6 ± 1,7 | 14,4 ± 1,5     | 11,1 ± 1,1 | 16,0 ± 1,6 |

Uzorci koji su prošli jedan sol-gel ciklus posle karbotermalne redukcije pokazuju u proseku nešto manje poboljšanje čvrstoće na savijanje nego kod kompresije (25 % prema 36 %). Trend je isti i kasnije, pa za sledeća dva ciklusa promena iznosi 36 %, dok je za četvrto i peto natapanje 7,4 %. Iz ovih promena je jasno da je i ukupno povećanje aksijalne čvrstoće na savijanje manje, u proseku iznosi 86 %. Pritom, najmanju vrednost ima hrast – 65 %, a najveću, kao i kod kompresije orah – 112 %. Na Slici 42 mogu se videti upoređene vrednosti aksijalne čvrstoće pet vrsta drveta.



Slika 42. *Aksijalna čvrstoća na savijanje u tri tačke različitih vrsta drveta u zavisnosti od broja ciklusa impregnacije tetraetil-ortosilikatom*

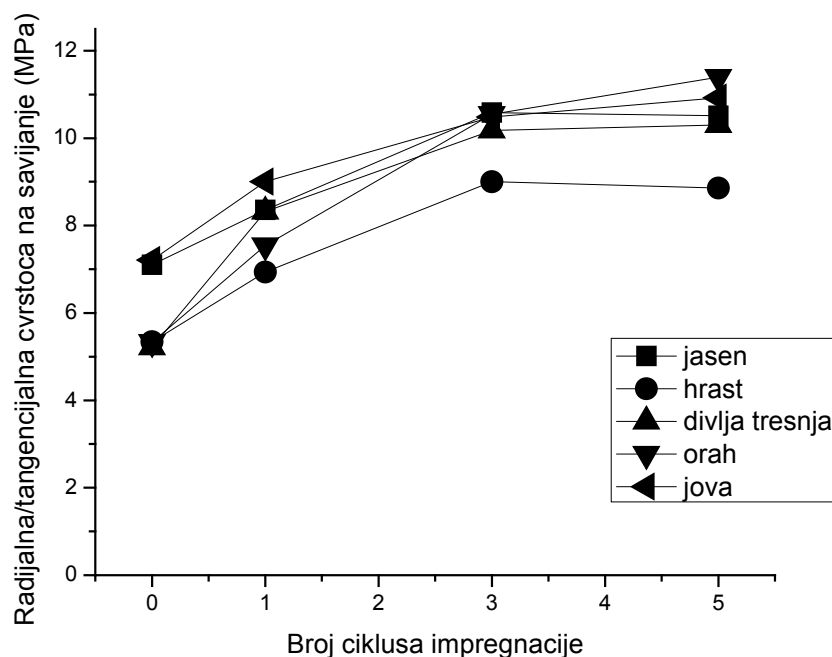
Vrednosti dobijene merenjem uzoraka sečenih tako da im najveća dimenzija bude u radijalno-tangencijalnom pravcu (nadalje u radu – radijalno-tangencijalna čvrstoća) date su u Tabeli 17.

Tabela 17. *Radijalno-tangencijalna čvrstoća na savijanje različitih vrsta drveta za različite brojeve ciklusa impregnacije tetraetil-ortosilikatom*

| Broj ciklusa impregnacije | Radijalno-tangencijalna čvrstoća na savijanje (MPa) |           |                |            |            |
|---------------------------|---|-----------|----------------|------------|------------|
|                           | Jasen   | Hrast     | Divlja trešnja | Orah       | Jova       |
| 0                         | 7,1 ± 0,5   | 5,3 ± 0,9 | 5,2 ± 0,8      | 5,3 ± 0,9  | 7,2 ± 0,5  |
| 1                         | 8,4 ± 0,2   | 6,9 ± 2,0 | 8,3 ± 0,4      | 7,6 ± 0,9  | 8,5 ± 1,1  |
| 3                         | 10,6 ± 1,0  | 9,0 ± 1,0 | 10,2 ± 1,0     | 10,6 ± 1,2 | 10,5 ± 0,9 |
| 5                         | 10,5 ± 0,6  | 8,9 ± 1,7 | 10,0 ± 1,3     | 11,1 ± 0,9 | 10,9 ± 0,6 |

Kod ovog tipa čvrstoće poboljšanje koje se dobija jednom impregnacijom tetraetil-ortosilikatom nešto je veće nego kod aksijalnog savijanja i iznosi 31 %. Od ove vrednosti do vrednosti za tri ciklusa dobija se još 28 % bolja čvrstoća, dok poslednja dva natapanja praktično ne donose nikakvo poboljšanje (1,1 %). Ukupno srednje povećanje radijalno-tangencijalne čvrstoće na savijanje od pirolizovanog drveta do biomorfne keramike sa pet ciklusa natapanja iznosi 73 %, pri čemu orah opet ima najbolju vrednost od 107 %, a jasen, kao i kod aksijalne kompresione čvrstoće, najmanju, od svega 48 %. Rezultati radijalno-tangencijalne čvrstoće na savijanje prikazani su na grafiku (Slika 43) sa koga se jasno vidi najmanje rasipanje vrednosti između različitih vrsta drveta.

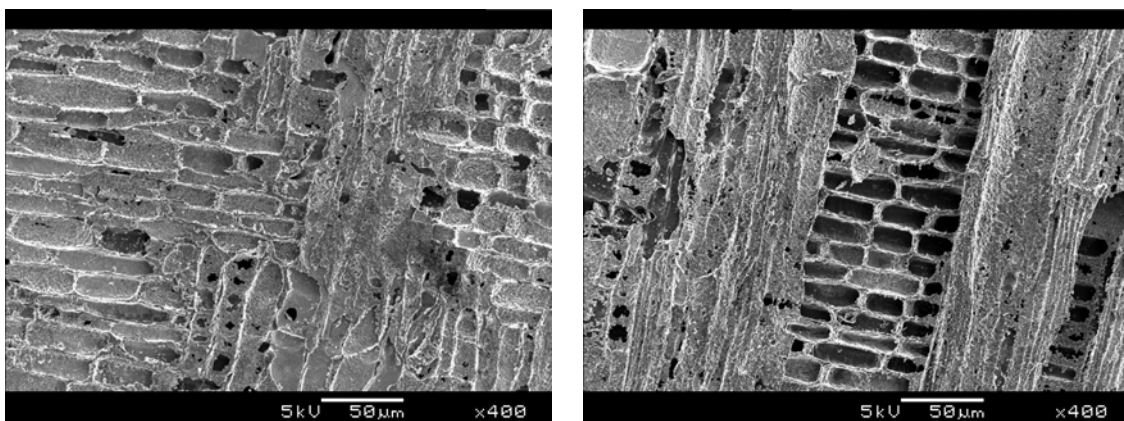




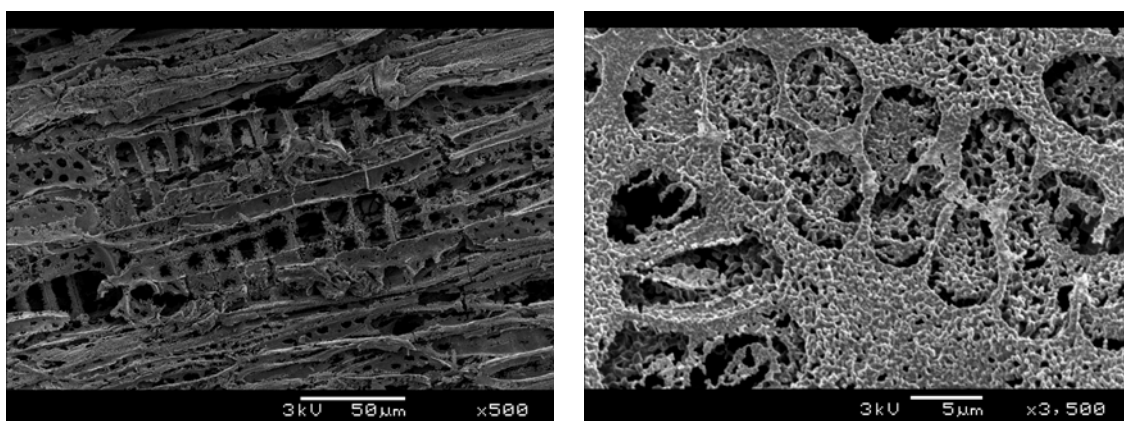
Slika 43. Radijalno-tangencijalna čvrstoća na savijanje u tri tačke različitih vrsta drveta u zavisnosti od broja ciklusa impregnacije tetraetil-ortosilikatom

Najveći porast kod finalnog materijala sa pet ciklusa natapanja uočava se kod kompresione čvrstoće (106 % aksijalno i 105 % radijalno/tangencijalno), dok je znatno manji kod čvrstoće na savijanje (86 % i 73 % respektivno).

Takođe, uočljivo je najmanje poboljšanje svojstava kod četvrtog i petog sol-gel ciklusa, kod jasena, hrasta i divlje trešnje, i malo smanjenje kod oraha i jove (koje je ipak u granicama greške). Može se zaključiti da se radijalno-tangencijalna čvrstoća ne menja posle trećeg ciklusa unošenja silicijum-dioksida. Tu je najizraženiji fenomen koji je rasprostranjen kod svih vrsta drveta i svih tipova čvrstoće, kasnije impregnacije su znatno neefikasnije nego prva. To se može objasniti postepenim zatvaranjem pora pirolizovanog drveta sa ponavljanjem ciklusa infiltracije. Ovo zatvaranje se može jasno videti na površinskim snimcima dobijenim pomoću SEM-a (slike 44 i 45).



Slika 44. Zatvorene površinske pore divlje trešnje posle pet ciklusa natapanja TEOS-om

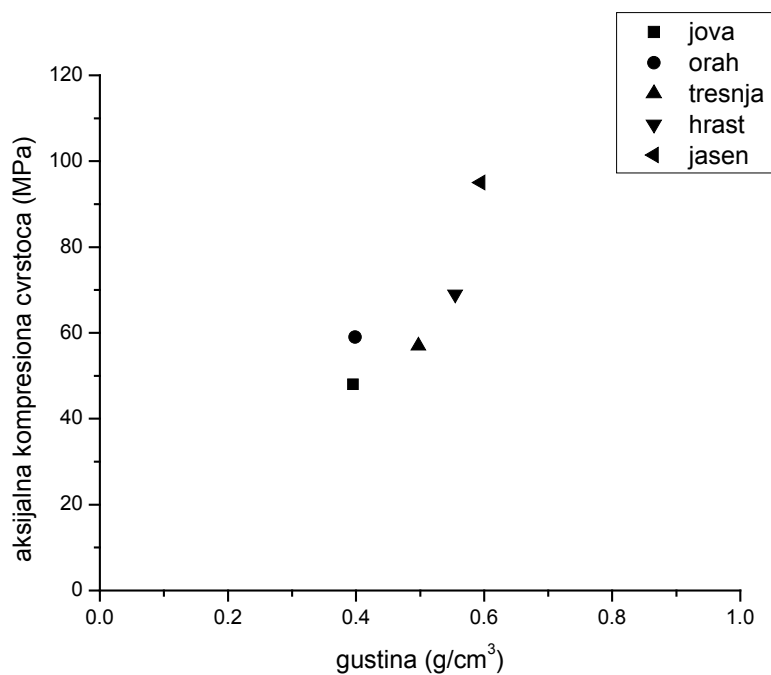


Slika 45. Zatvorene površinske pore hrasta posle pet ciklusa natapanja TEOS-om

Prema prethodnim rezultatima može se zaključiti da bi tri ciklusa natapanja bila optimalni izbor ako se  $\text{SiO}_2$  unosi na ovaj način.

Uočava se i značajna razlika u poboljšavanju svojstava kod različitih vrsta drveta. Orah ima najveću vrednost srednjeg povećanja čvrstoće od 128 %, slede divlja trešnja sa 97 % i jova sa 83 %, dok najmanje vrednosti imaju jasen i hrast sa 76 % i 78 % respektivno.

Ako se čvrstoća koreliše sa gustinom, dobija se povezanost kakva se može videti na Slici 46.



Slika 46. Zavisnost aksijalne kompresione čvrstoće od gustine

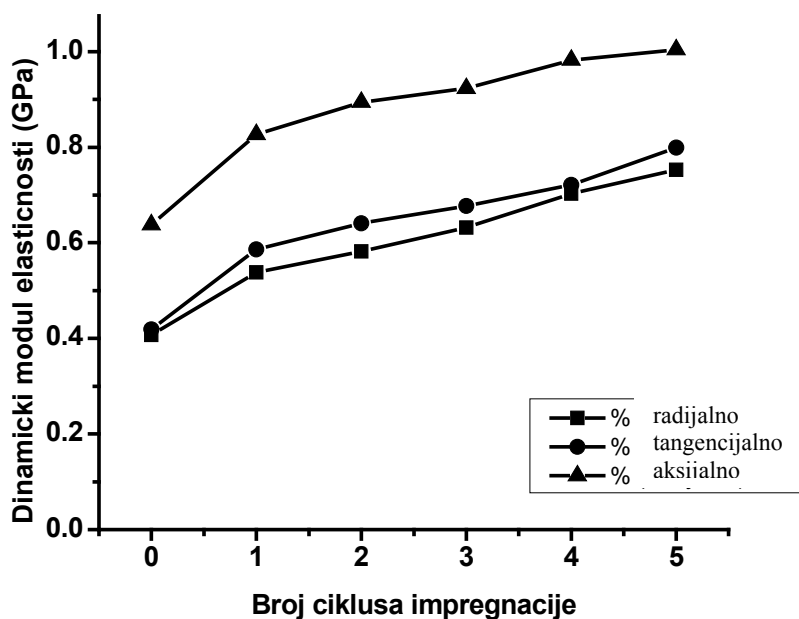
Slični grafici se dobijaju i za ostale merene čvrstoće. Rezultati analize pokazuju povezanost mehaničkih svojstava sa gustinom uz neka odstupanja uslovljena mikrostrukturuom.

### 5.3.3. Ultrazvučna merenja

Rezultati merenja dinamičkog modula elastičnosti u odnosu na broj ciklusa infiltracije predstavljeni su u Tabeli 18 i na Slici 47.

Tabela 18. *Dinamički moduli elastičnosti u tri bitna pravca pirolizovanog drveta i biomorfne keramike*

| Broj ciklusa impregnacije | Dinamički modul elastičnosti u radijalnom pravcu (GPa) | Dinamički modul elastičnosti u tangencijalnom pravcu (GPa) | Dinamički modul elastičnosti u aksijalnom pravcu (GPa) |
|---------------------------|--|--|--|
| 0                         | 0,407  | 0,419  | 0,638  |
| 1                         | 0,538  | 0,586  | 0,827  |
| 2                         | 0,582  | 0,641  | 0,894  |
| 3                         | 0,632  | 0,677  | 0,923  |
| 4                         | 0,703  | 0,721  | 0,982  |



Slika 47. *Grafik zavisnosti dinamičkih modula elastičnosti u tri bitna pravca od broja ciklusa impregnacije*

Aksijalni dinamički Jangov modul elastičnosti veći je za oko 50 % nego u tangencijalnom i radijalnom pravcu (koji su približno jednaki). Posle prve infiltracije

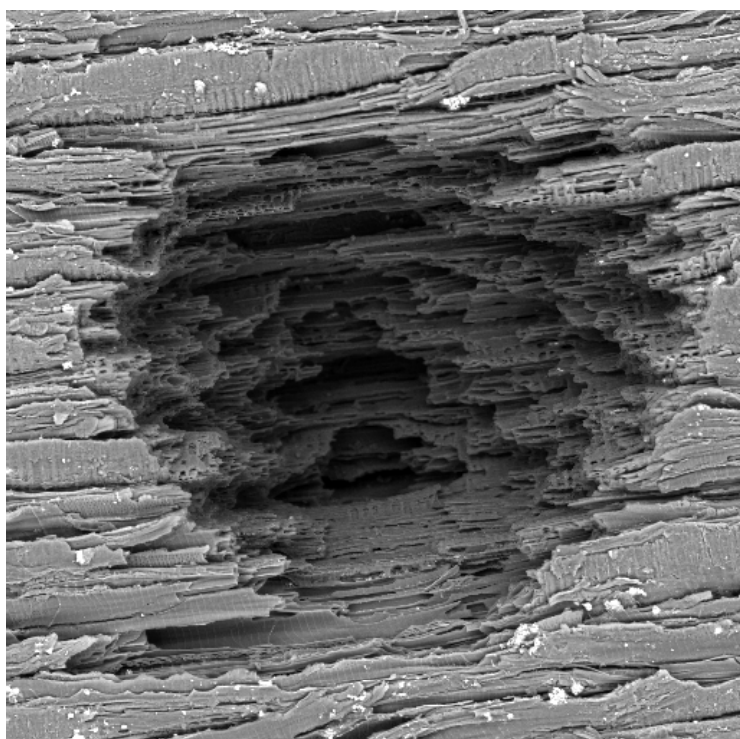
tetraetil-ortosilikatom i karbotermalne redukcije dinamički modul u sva tri pravca ima porast od 30 % do 40 %. Posle ponovljenih ciklusa infiltracije modul raste i dostiže 1,004 GPa u aksijalnom pravcu i 0,799 GPa i 0,753 GPa u tangencijalnom i radijalnom pravcu respektivno.

#### 5.4. Ozračivanje laserom

U cilju ispitivanja dobijene biomorfne keramike, uzorci su izloženi ponovljenim kratkim laserskim pulsima, pri čemu su praćene pojave na površini uzoraka. Rezultati ozračivanja su analizirani pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa. Uzorci su ozračeni laserskim snopom fokusiranim kvarcnim sočivom žižne daljine 12 cm. Tokom ozračivanja laser je radio u glavnom transverzalnemu modu. Upadni ugao zraka na površinu uzorka bio je oko 90°.

Ozračivanje je obavljeno u vazduhu pri standardnim vrednostima pritiska i relativne vlažnosti vazduha. Laserski sistem Nd:YAG koji se sastoji iz oscilatora, pojačavača i nelinearnog kristala (KD\*P) je bio u aktivno-pasivnom modu. Trajanje impulsa od 150 ps obezbeđeno je korišćenjem saturacionog apsorbera i akusto-optičkog

modulatora stojećih talasa. Laser je radio u  $TEM_{00}$  modu, sa tipičnom frekvencijom okidanja od 10 Hz i talasnim dužinama 1064 nm i 532 nm.



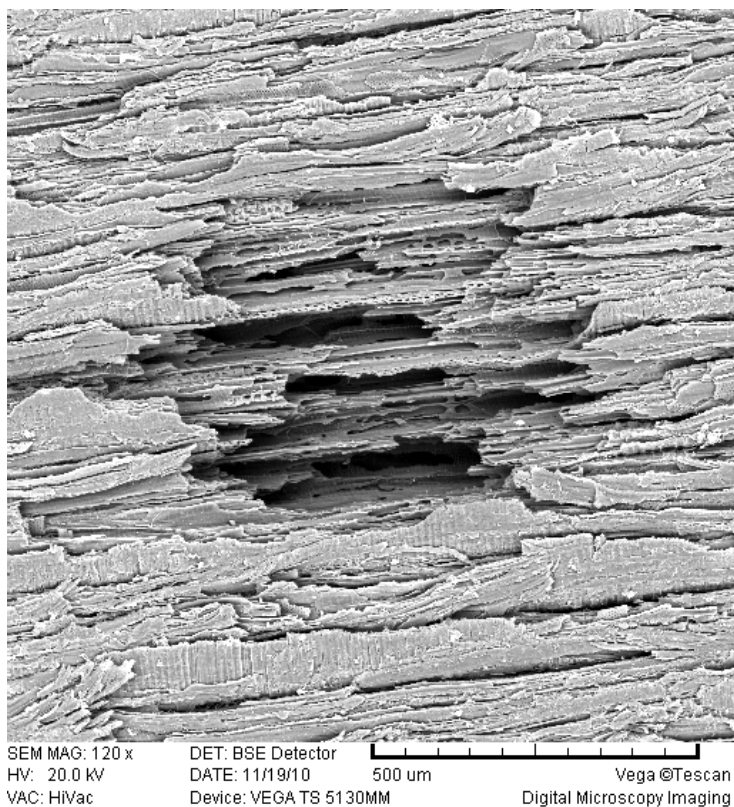
SEM MAG: 150 x  
HV: 20.0 kV  
VAC: HiVac

DET: BSE Detector  
DATE: 11/19/10  
Device: VEGA TS 5130MM

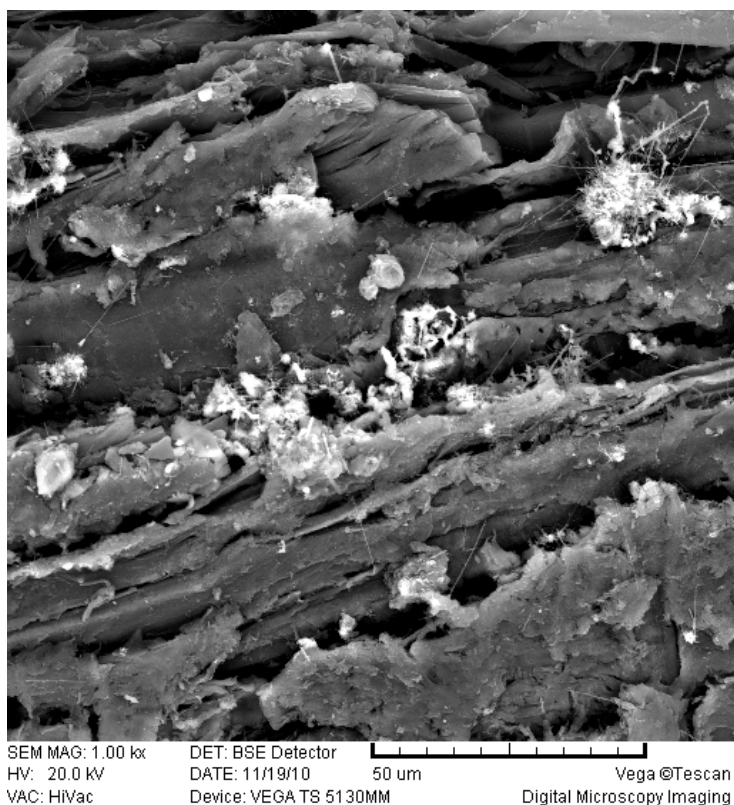
200 um

Vega ©Tescan  
Digital Microscopy Imaging

Slika 48. SEM mikrografija kratera stvorenog laserskim zrakom energije 15 mJ, trajanja 5 s, talasne dužine 1064 nm na površini pirolizovanog drveta



Slika 49. SEM  
 mikrofotografija kratera  
 stvorenog laserskim zrakom  
 energije 15 mJ, trajanja  
 5 s, talasne dužine 1064 nm  
 na površini uzorka  
 biomorfnog SiC  
 od pirolizovane lipe  
 sa pet ciklusa infiltracije



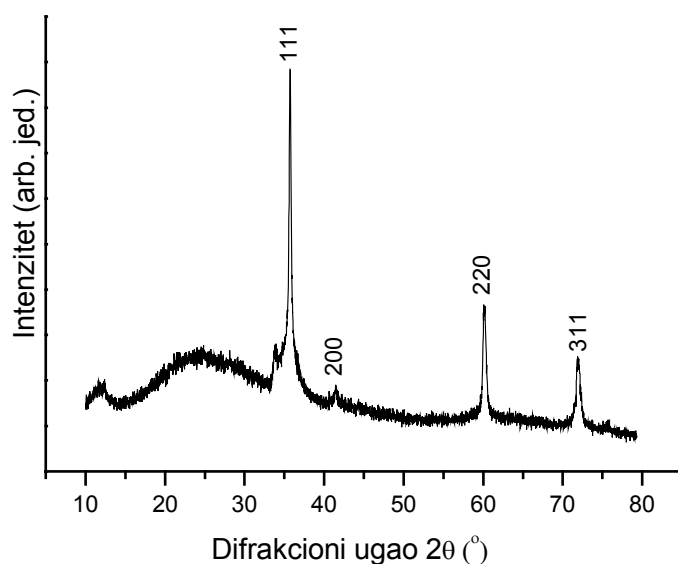
Slika 50. SEM  
 mikrofotografija dna kratera  
 stvorenog laserskim zrakom  
 energije 35 mJ, trajanja  
 2 s, talasne dužine 532 nm  
 na površini uzorka  
 biomorfnog SiC od  
 pirolizovane lipe sa pet  
 ciklusa infiltracije. Na slici  
 se mogu uočiti strukture koje  
 sadrže i viskere silicijum-  
 karbida

Ozračivanje laserom je prouzrokovalo promene strukture i na pirolizovanom drvetu i na biomorfnom silicijum-karbidu. Intenzitet efekata je zavisio od karakteristika laserskog zraka – površinske gustine energije, vršne gustine snage, broja akumulisanih impulsa, talasne dužine itd. Trajanje ozračivanja je bilo (2–25) s, sa učestalošću od 10 Hz i impulsa trajanja 150 ps. Energija impulsa je bila (35–45) mJ za zračenje talasne dužine 532 nm i 15 mJ za talasnu dužinu 1064 nm.

Prilikom ozračivanja pirolizovanog drveta laserskim snopom talasne dužine 1064 nm nastao je 5 mm dug snop belo-žute plazme ispred pogođene tačke uzorka, a pri ozračivanju laserskim snopom talasne dužine 532 nm snop žuto-oranž plazme dužine 1 mm. U oba slučaja su nastali snopovi plazme bili koničnog oblika. Sa porastom broja ozračivanja biomorfni SiC je stvarao sve kraći snop plazme, do dužine od 0,5 mm kod uzorka sa 5 ciklusa. Laser talasne dužine 1064 nm stvorio je kratere prečnika do 750  $\mu\text{m}$ , a laser talasne dužine 532 nm kratere prečnika do 200  $\mu\text{m}$ . Pri različitim ozračivanjima nije uočen prag oštećenja. Takođe, nisu uočene hidrodinamičke karakteristike oštećenja niti periodične površinske strukture.

### 5.5. Rendgenostrukturna analiza

Prva serija uzoraka dobijena je karbotermalnom redukcijom pirolizovane lipe impregnirane rastvorom TEOS-a, etil-alkohola i vode. Karbotermalna redukcija je vršena u protočnoj atmosferi argona, a difraktogram je dat na Slici 51.

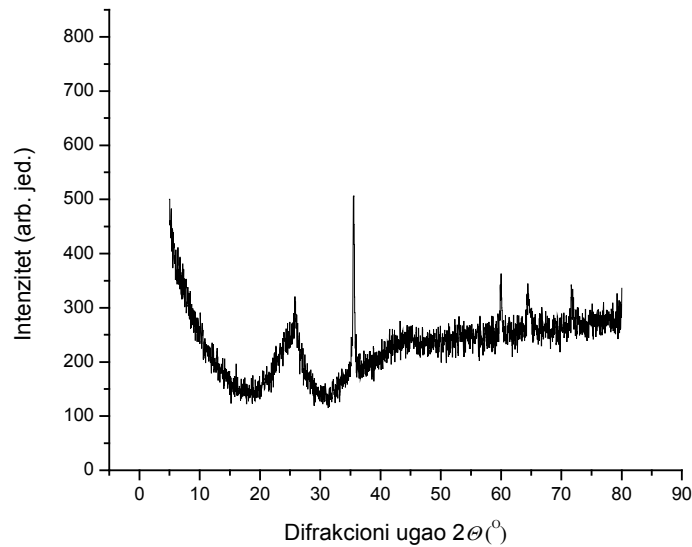


Slika 51. Difraktogram biomorfne SiC keramike sa pet infiltracija dobijene na 1853 K

Pikovi označeni Milerovim indeksima (111), (200), (220) i (311) na difraktogramu na Slici 51 ukazuju na kristalnu strukturu kubičnog silicijum-karbida. Takođe, u blizini  $2\theta = 25^\circ$  može se videti jedan od dva najčešće zastupljena široka zaobljena pika amorfnog ugljenika, dok drugi, na oko  $2\theta = 43^\circ$  nedostaje. Na nekim difraktogramima se maksimum prvog nalazi na nešto nižoj vrednosti Bregovog ugla, bliže  $20^\circ$  nego  $25^\circ$ . U literaturi se to nekad povezuje sa temperaturom dobijanja<sup>74</sup>, pri čemu niža temperatura znači i manji ugao.

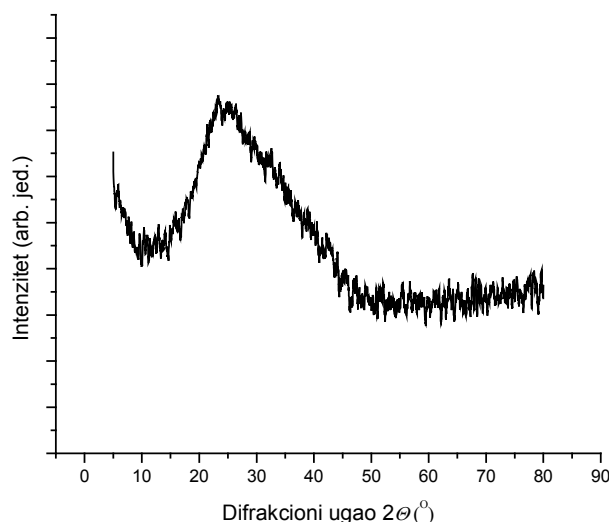
Kod nekih ispitivanih uzoraka su dobijani i difraktogrami koji su ukazivali na delimičnu grafitizaciju zaostalog amorfno ugljenika u materijalu. To se može videti na difraktogramima biomorfne SiC keramike dobijene od dva puta infiltriranog pirolizovanog drveta lipe (Slika 52). Oštar vrh širokog pika na  $2\theta = 26^\circ$  pripada ravni (002) grafita. U literaturi<sup>74</sup> postoji podatak da se takav pik dobija pri karbonizaciji na 2773 K.



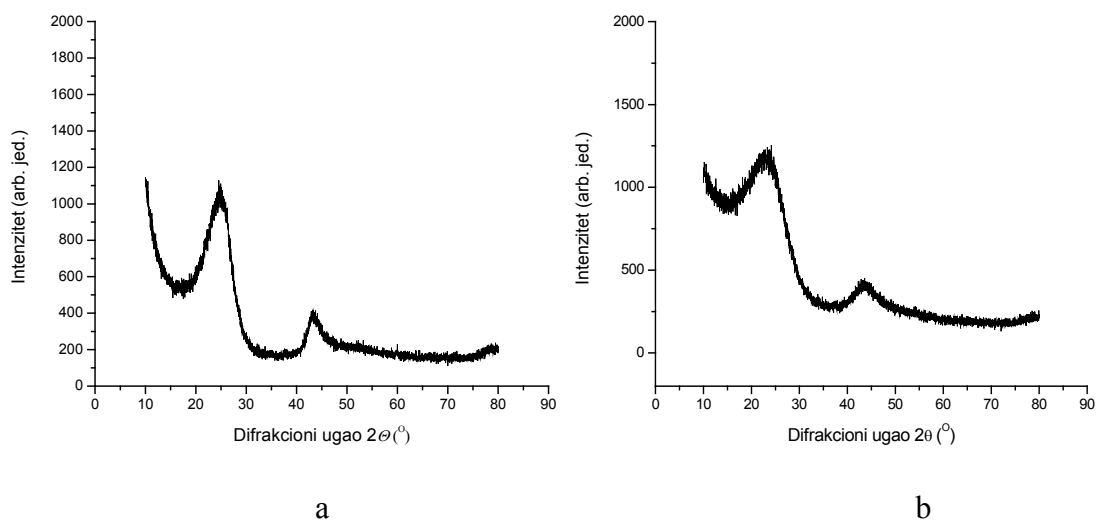


Slika 52. Difraktogram biomorfne SiC keramike sa dve infiltracije dobijene na 1853 K

Uočene su razlike difraktograma amornog ugljenika iz prve dve i treće serije uzoraka. U postupku dobijanja razlikovala se inertna atmosfera (u prvoj seriji Ar, u drugoj N<sub>2</sub>) i vrsta drveta koja je pirolizovana. Na rendgenogramima treće serije jasno su definisana dva maksimuma, prvi oko  $2\theta = 25^\circ$  i drugi na oko  $2\theta = 43^\circ$ . Ovi maksimumi potiču od ravni (002) kao i preklapajućih ravni (101) i (100) kristala grafita. Kod prve dve serije izostaje pik na oko  $2\theta = 43^\circ$ . Upoređenja radi, dati su jedan iz prve i dva iz druge serije (slike 53 i 54).

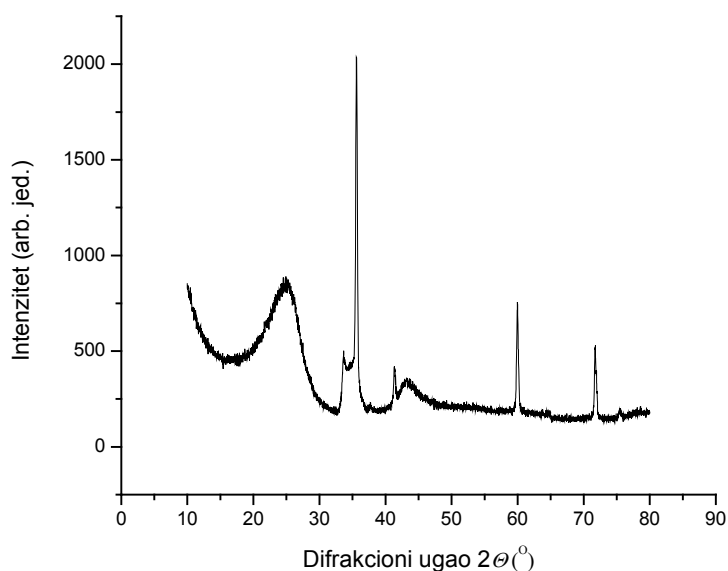


Slika 53. Difraktogram pirolizovanog drveta dobijenog na 1123 K u protočnom argonu

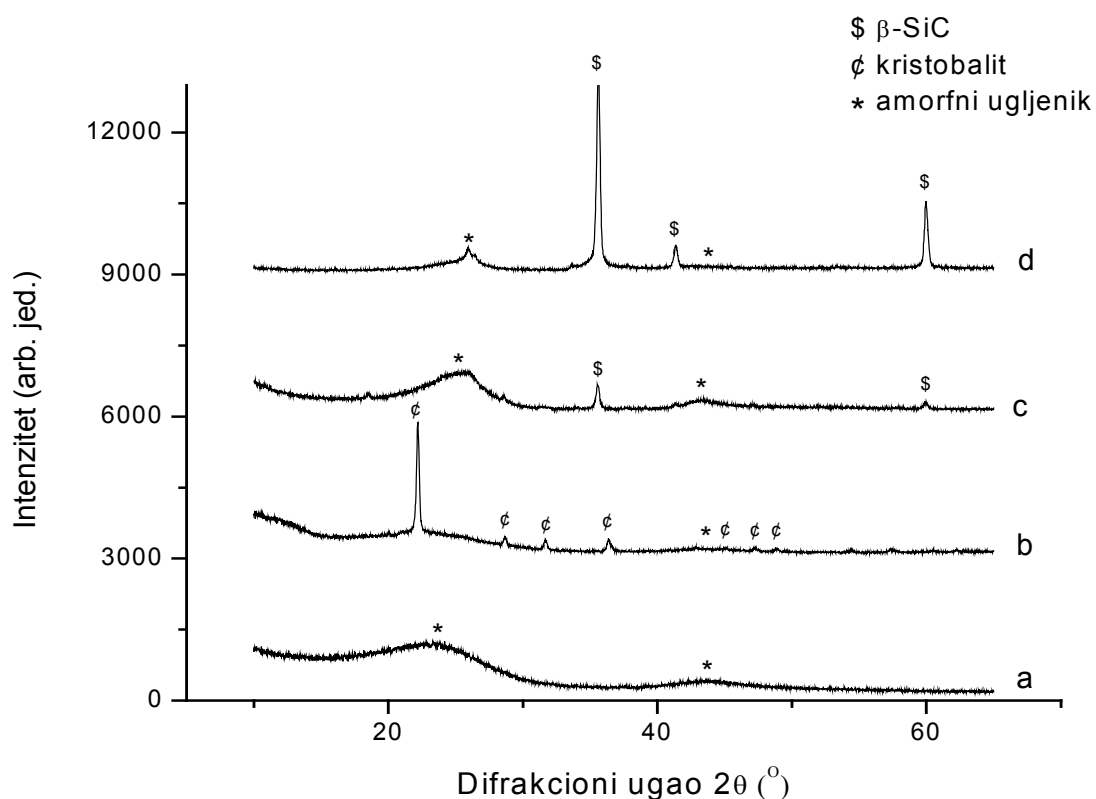


Slika 54. Difraktogrami dva uzorka pirolizovanog drveta dobijenog na 1123 K u protočnom azotu

Tipičan difraktogram biomorfne keramike iz treće grupe uzoraka može se videti na Slici 55. Uočljiva su dva široka pika amornog ugljenika i oštri pikovi silicijum-karbida. Može se videti i dodatni difrakcioni pik kod Bregovog ugla  $2\theta = 34^\circ$ , koji predstavlja greške u slaganju (111) ravni kubičnog SiC-a<sup>75</sup>.



Slika 55. Difraktogram biomorfne SiC keramike sa jednom infiltracijom dobijene na 2073 K u vakuumu

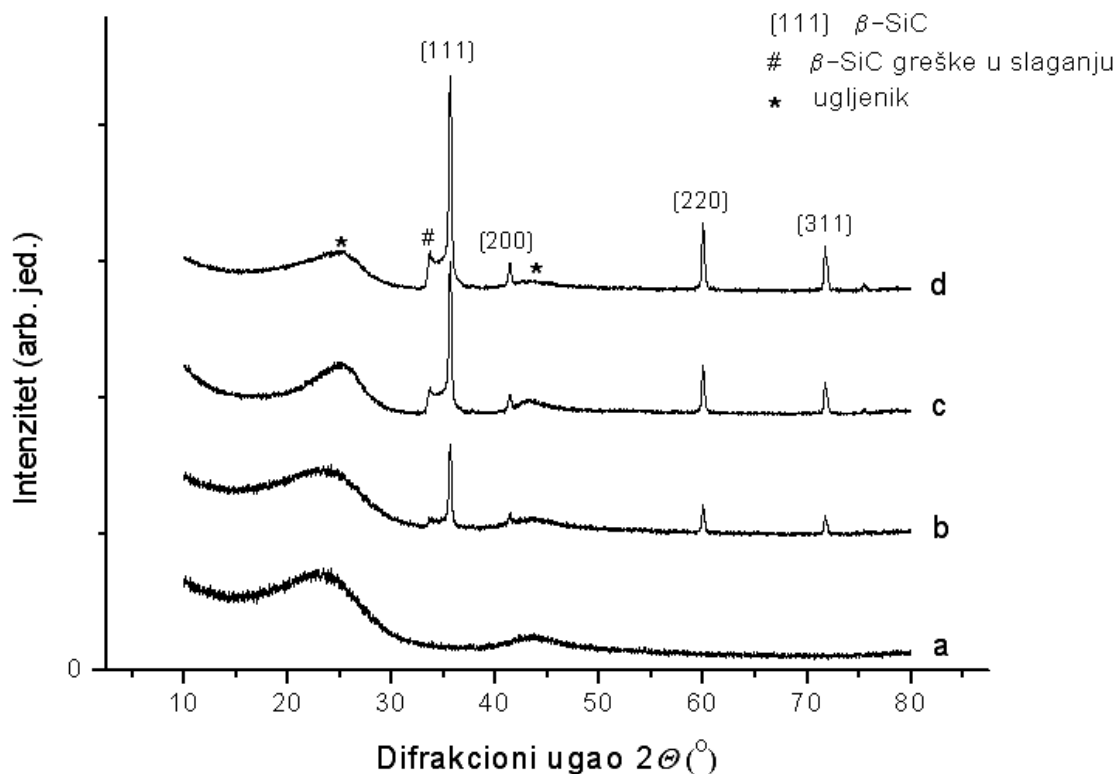


Slika 56. Difraktogrami pirolizovanog drveta (a) i biomorfne keramike termički tretirane na temperaturama 1473 K (b), 1673 K (c) i 1873 K (d)

Difraktogrami pirolizovanog drveta i produkata karbotermalne redukcije na temperaturama 1473 K, 1673 K i 1873 K dati su na Slici 56. Difraktogram na Slici 56a sadrži dva široka pika koji svojim oblikom pokazuju amorfnu prirodu ugljenika u pirolizovanom drvetu. Difraktogram na Slici 56b predstavlja rezultat karbotermalne redukcija vršene na 1473 K. Ta temperatura je bila nedovoljna za formiranje silicijum-karbida, ali na toj temperaturi  $\text{SiO}_2$  iz sola kristališe, i to gotovo u potpunosti u kristobalit, čiji se maksimumi na  $2\theta = 22^\circ, 36^\circ, 32^\circ$  i  $29^\circ$  jasno uočavaju. Obeleženi su još i slabije izraženi pikovi kristobalita na  $2\theta = 49^\circ, 47^\circ$  i  $57^\circ$ . Ako se karbotermalna redukcija odvija na temperaturi 1673 K (Slika 56c), ne dolazi do formiranja kristalnog oblika silicijum-dioksida. Na difraktogramu na Slici 56c pojavljuju se i pikovi na  $2\theta = 36^\circ$  i  $60^\circ$ , vezani za difrakciju na ravnima (111) i (220) kubičnog silicijum-karbida. Sem prethodno navedenih pikova na difraktogramu, jasno su uočljivi i široki pikovi koji pripadaju amorfnom ugljeniku. Pri temperaturi karbotermalne redukcije od 1873 K

dobijena je dominantna faza  $\beta$ -SiC, (difraktogram na Slici 56d) pored koje se pojavljuje i amorfni ugljenik.

Na Slici 57 su prikazani difraktogrami uzoraka biomorfne keramike dobijene posle različitog broja infiltracija.



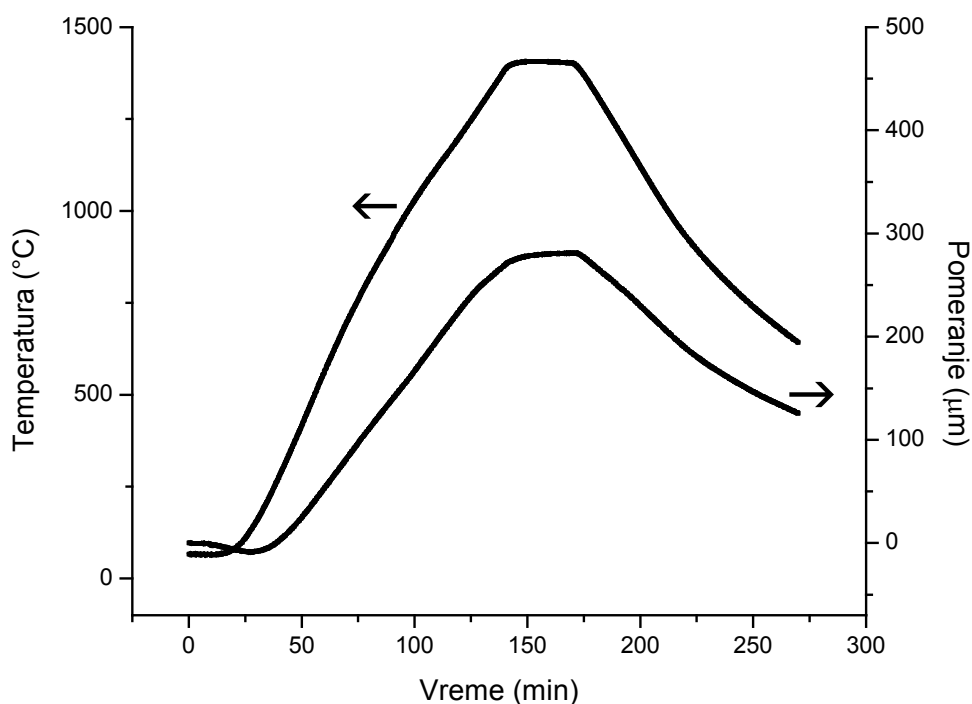
Slika 57. difraktogrami pirolizovanog oraha (a) i biomorfne keramike dobijene na 2073 K u vakuumu sa jednim (b), tri (c) i pet ciklusa infiltracije (d)

Na svim difraktogramima su uočljiva dva široka zaobljena pika amornog ugljenika. Posle prve infiltracije se na difraktogramu pojavljuju i oštri pikovi kubičnog silicijum-karbida. Očekivano, udeo silicijum-karbida raste sa brojem infiltracija, što se može videti po površinama ispod pikova. Difrakcioni ugao glavnog pika iznosi  $2\theta = 36^{\circ}$  (odgovara difrakciji sa (111) ravni  $\beta$ -SiC), a ostalih  $41^{\circ}$  (200),  $60^{\circ}$  (220),  $72^{\circ}$  (311) i  $76^{\circ}$  (222). Takođe, na  $2\theta = 34^{\circ}$  vidljiv je i dodatni pik, koji potiče od grešaka u slaganju (111) ravni 3C SiC-a. Sa difraktograma na Slici 57 je jasno da temperatura karbotermalne redukcije (2073 K) nije bila dovoljna za formiranje  $\alpha$ -SiC. Treba

naglasiti i da difraktogrami uzoraka za koje je karbotermalna redukcija vršena na temperaturama od 1673 K do 2073 K ne pokazuju prisustvo kristobalita (ili nekog drugog oblika kristalnog  $\text{SiO}_2$ ), što sugerira da je silicijum-dioksid u potpunosti iskorišćen u reakciji formiranja silicijum-karbida.

### 5.6 Dilatometrijska analiza

Cilj ovog merenja je bilo određivanje koeficijenta termičkog širenja i analiza visokotemperaturnih dimenzionih promena, koje bi ukazivale na eventualne promene u strukturi. Termičko širenje biomorfnog SiC mereno je u temperaturnom opsegu između 293 K i 1673 K. Na Slici 58 može se videti dilatometrijska kriva i temperatura jezgra dilatometra u zavisnosti od vremena izvođenja merenja.



Slika 58. Zavisnost temperature jezgra i dimenzija uzorka od vremena izvođenja merenja za biomorfnu keramiku od lipe dobijenu na 1853 K u argonu

Na Slici 58 se može uočiti skoro linearno širenje materijala sa zagrevanjem, bez naglih promena koje bi ukazivale na strukturne transformacije. Pažljivijim posmatranjem se

uočava da se nagib u nekoj meri menja u datom opsegu temperatura. Koeficijent termičkog širenja  $\alpha$  računat je pomoću relacije:

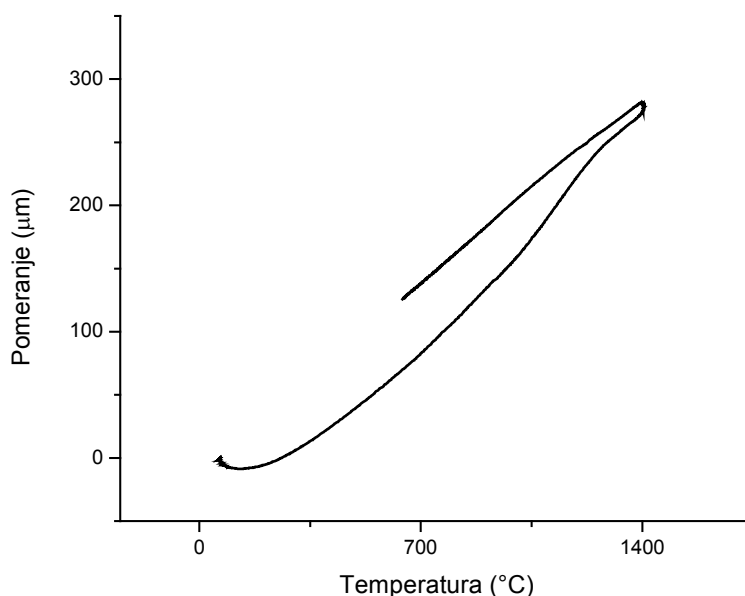
$$\alpha = \Delta L / (L_0 \Delta T) \quad (31)$$

gde je  $\Delta L$  promena dužine,  $L_0$  početna dužina a  $\Delta T$  promena temperature.

Izračunati su koeficijenti termičkog širenja biomorfne keramike za tri opsega temperatura u kojima je dilatometrijska kriva približno linearna. Dobijene vrednosti su prikazane u Tabeli 19.

Tabela 19. *Linearni koeficijenti termičkog širenja biomorfne keramike od lipe dobijene na 1853 K u argonu u tri temperaturna opsega*

| Opseg temperatura (K) | Koeficijent termičkog širenja $\alpha$ (K <sup>-1</sup> ) |
|-----------------------|---|
| 770–970               | $5,07 \cdot 10^{-6}$                                      |
| 1320–1420             | $8,19 \cdot 10^{-6}$                                      |
| 1520–1620             | $5,51 \cdot 10^{-6}$                                      |



Slika 59. *Zavisnost promene dimenzija uzorka od temperature*

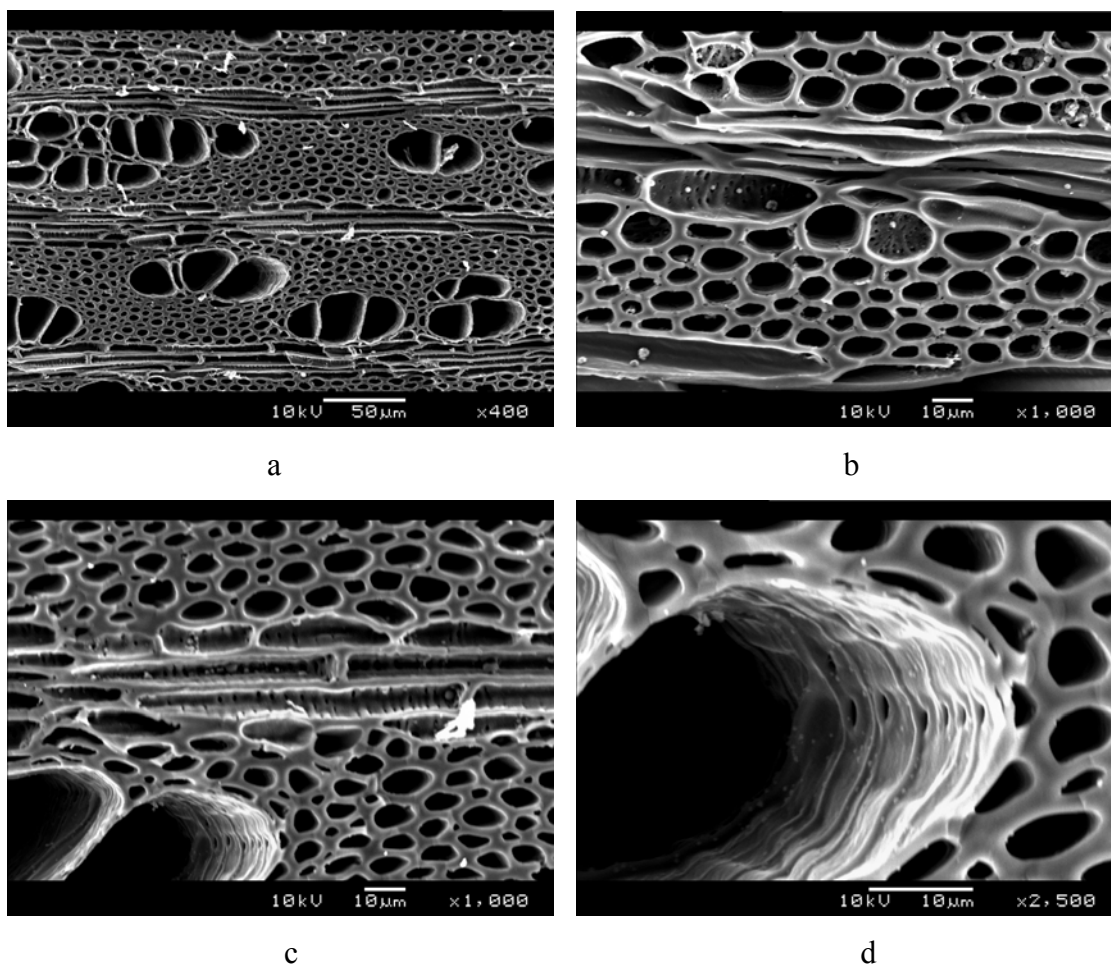
Na grafiku pomeranja u odnosu na temperaturu (Slika 59) može se uočiti histerezis – odstupanje linearnih dimenzija na istoj temperaturi kod krive hlađenja u odnosu na krivu zagrevanja. Ovo odstupanje se može pripisati naprezanjima u materijalu

izazvanim nejednakim termičkim koeficijentima širenja ugljenika i silicijum-karbida. Posle hlađenja do sobne temperature izvršeno je merenje koje je pokazalo skupljanje uzorka od 0,22 % u odnosu na dužinu pre merenja.

## 5.7. Mikrostrukturalna analiza

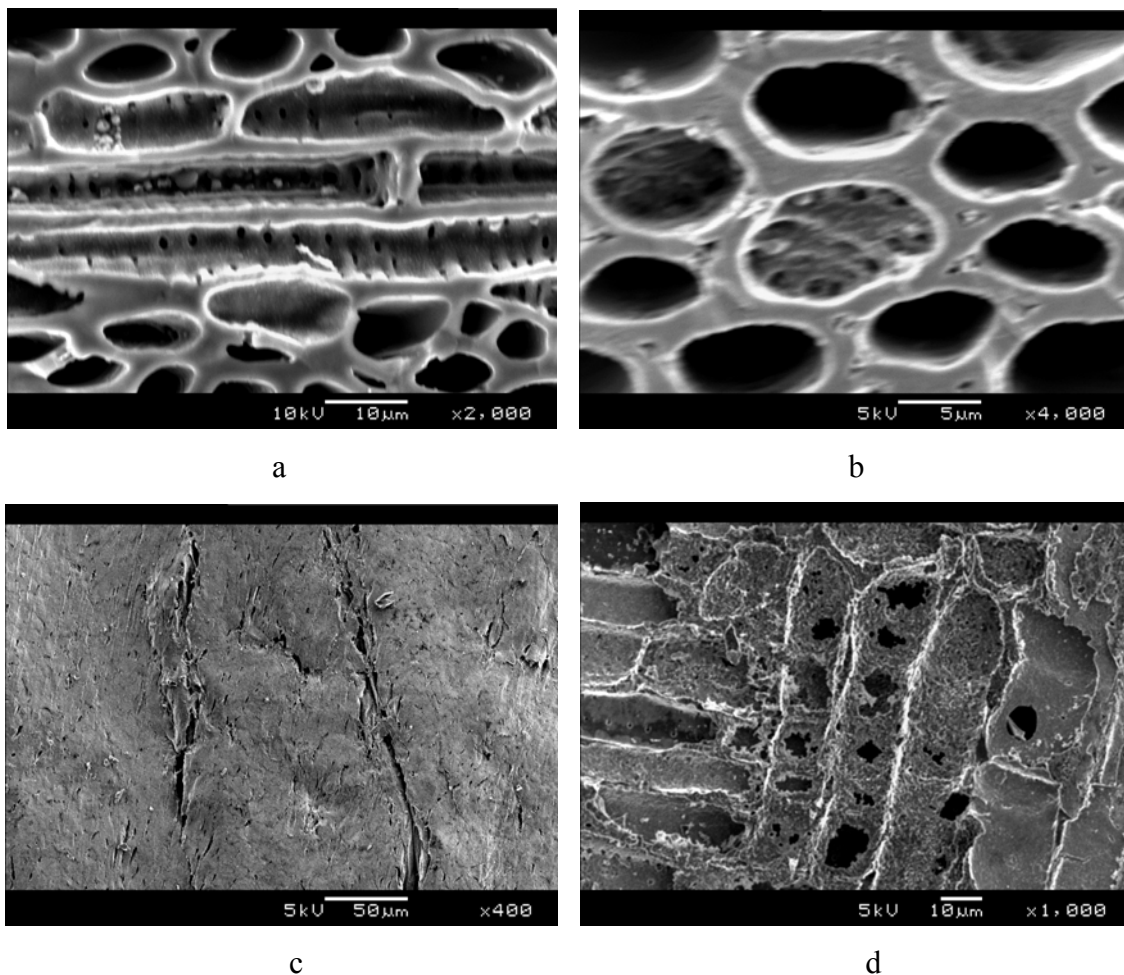
### 5.7.1. Mikrostruktura divlje trešnje

Divlja trešnja je jedričavo drvo (postoji jasna razlika u boji srčike i beljike) sa sitnom prstenastom poroznošću<sup>76</sup>. Mikrostrukturu ovog drveta odlikuju traheje prečnika između 50  $\mu\text{m}$  i 90  $\mu\text{m}$ , grupisane po 2 – 6, jasno uočljive na Slici 60a. Zid traheje sa nadsvođenim jamicama prema ćeliji aksijalnog parenhima može se videti na Slici 60d.



Slika 60. Mikrofotografije biomorfne keramike dobijene od pirolizovane divlje trešnje

Površinska gustina traheja iznosi između  $60 \text{ mm}^{-2}$  i  $100 \text{ mm}^{-2}$ , a perforacione ravni su proste. Osnovnu masu divlje trešnje čine vlaknaste traheide (najbolje uočljive na Slici 60b).



Slika 61. Mikrofotografije biomorfne keramike dobijene od divlje trešnje sa pet ciklusa impregnacije, unutrašnjost (a, b) i spoljna površina (c, d)

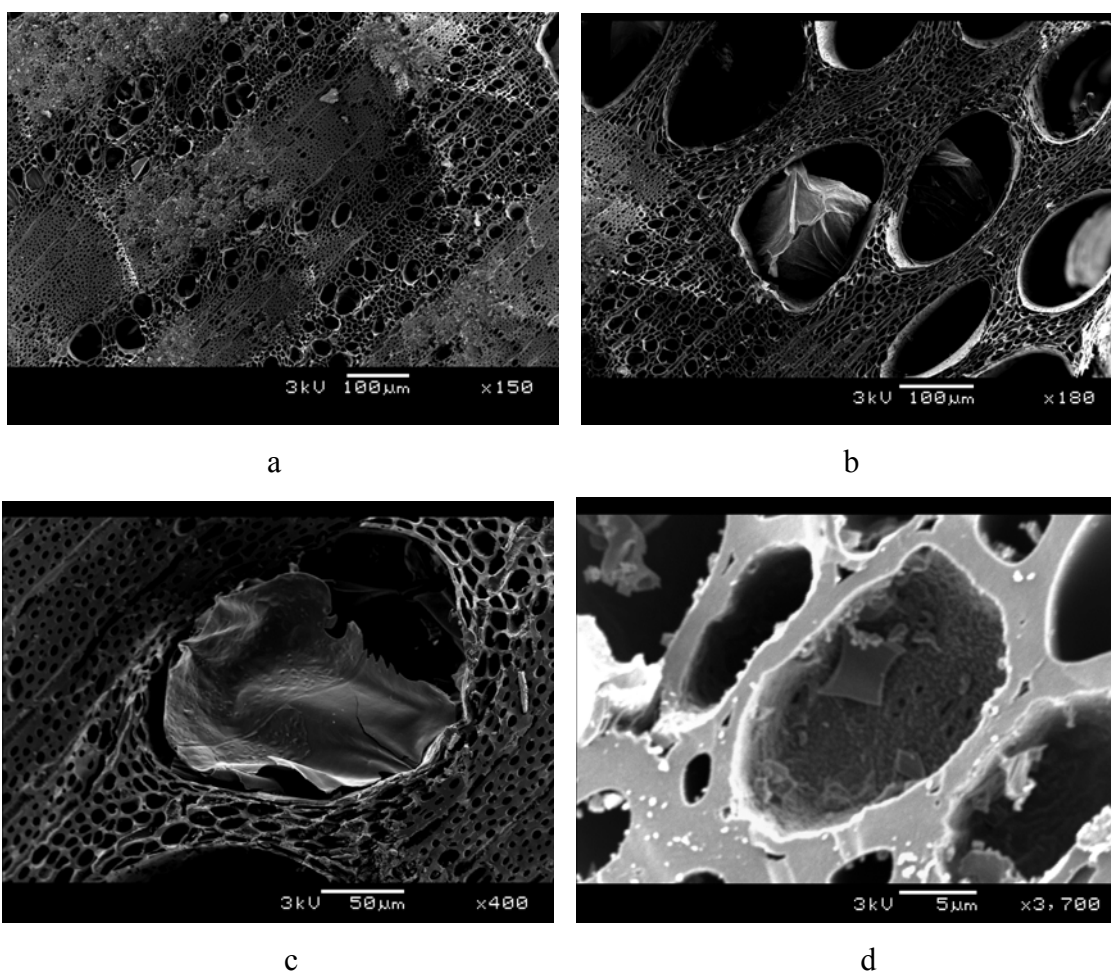
Poprečni elementi – trake lignuma – ranije su prikazane na Slici 39 i po visini sadrže do 50 ćelija, dok im je tipična širina 4 ćelije<sup>77</sup>.

Na slikama 61a i 61b se jasno može uočiti faza silicijum-karbida na unutrašnjoj strani traheida. Efikasnost postupaka impregnacije opada sa brojem ponavljanja, što se jasno može videti na slikama 61c i 61d. Spoljašnja površina uzorka na 61c potpuno je neprepoznatljiva, dok na 61d i dalje ima otvora i jasno se raspoznaju trake lignuma.



### 5.7.2 Mikrostruktura hrasta

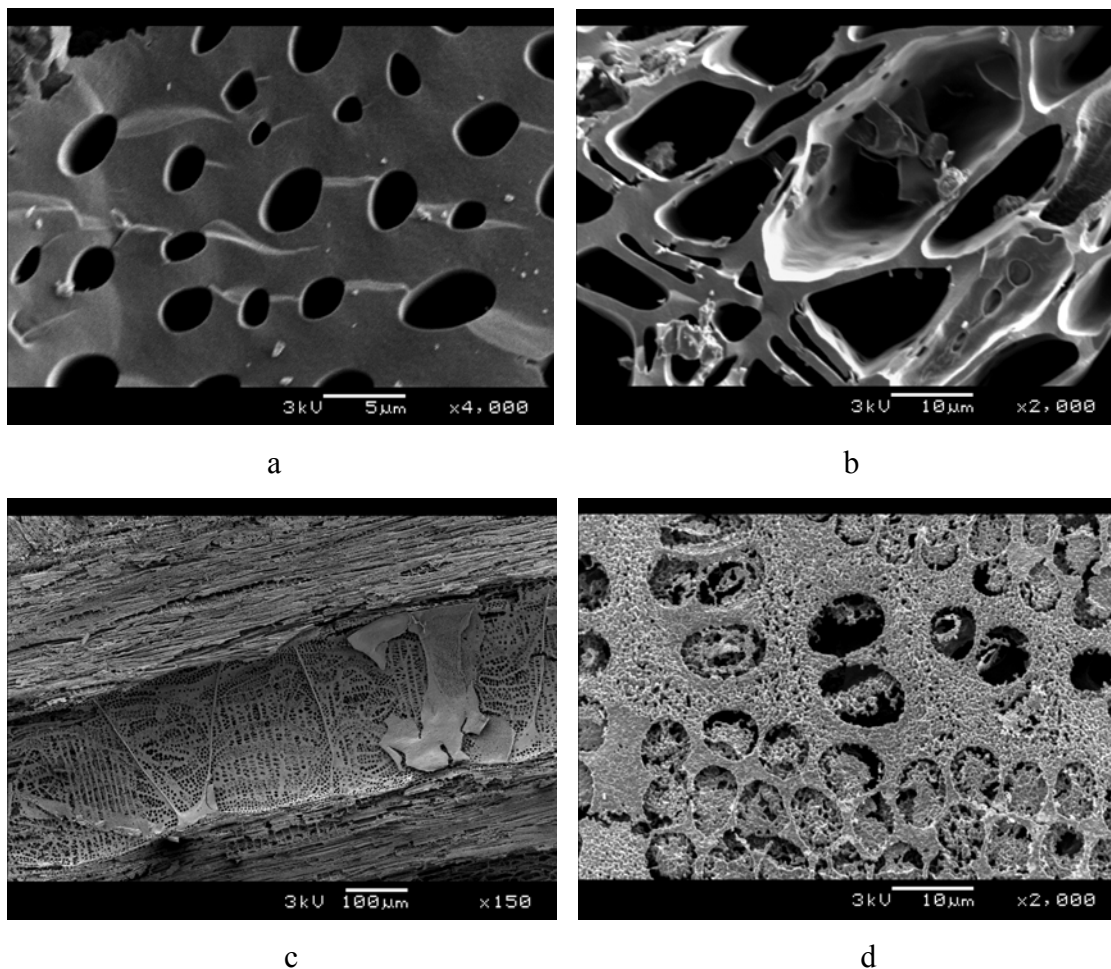
Hrast kitnjak je jedričava vrsta sa krupno-prstenastom poroznošću. Transport vode i hranljivih materija vrši se trahejama, koje se na slikama 62a, b i c mogu videti kao otvori najčešće elipsastog preseka. One mogu kod hrasta biti i grupisane po tri, ali su ovde zasebne. Dimenzije i zastupljenost traheja razlikuju se kod ranog i kasnog drveta (250  $\mu\text{m}$  prema 100  $\mu\text{m}$ , i 40 % prema 8 % respektivno), pa je jasno da se na Slici 62b vidi rano drvo. Traheje ranog drveta imaju prostu, a kasnog lestvičastu perforaciju. Na Slici 62c se vidi tila (izraslina parenhimske ćelije) u unutrašnjosti rane traheje.



Slika 62. Mikrofotografije biomorfne keramike dobijene od pirolizovanog hrasta

Mehanički elementi su vlaknaste traheide (između traheja na Slici 62c) i drvena vlakna. Drvena vlakna (libriform) imaju jako lignifikovane ćelijske zidove i uske lumene u poznom drvetu (na Slici 63a).

Lumeni traheida često odstupaju od ujednačenog oblika i dimenzija, kao na Slici 63b.

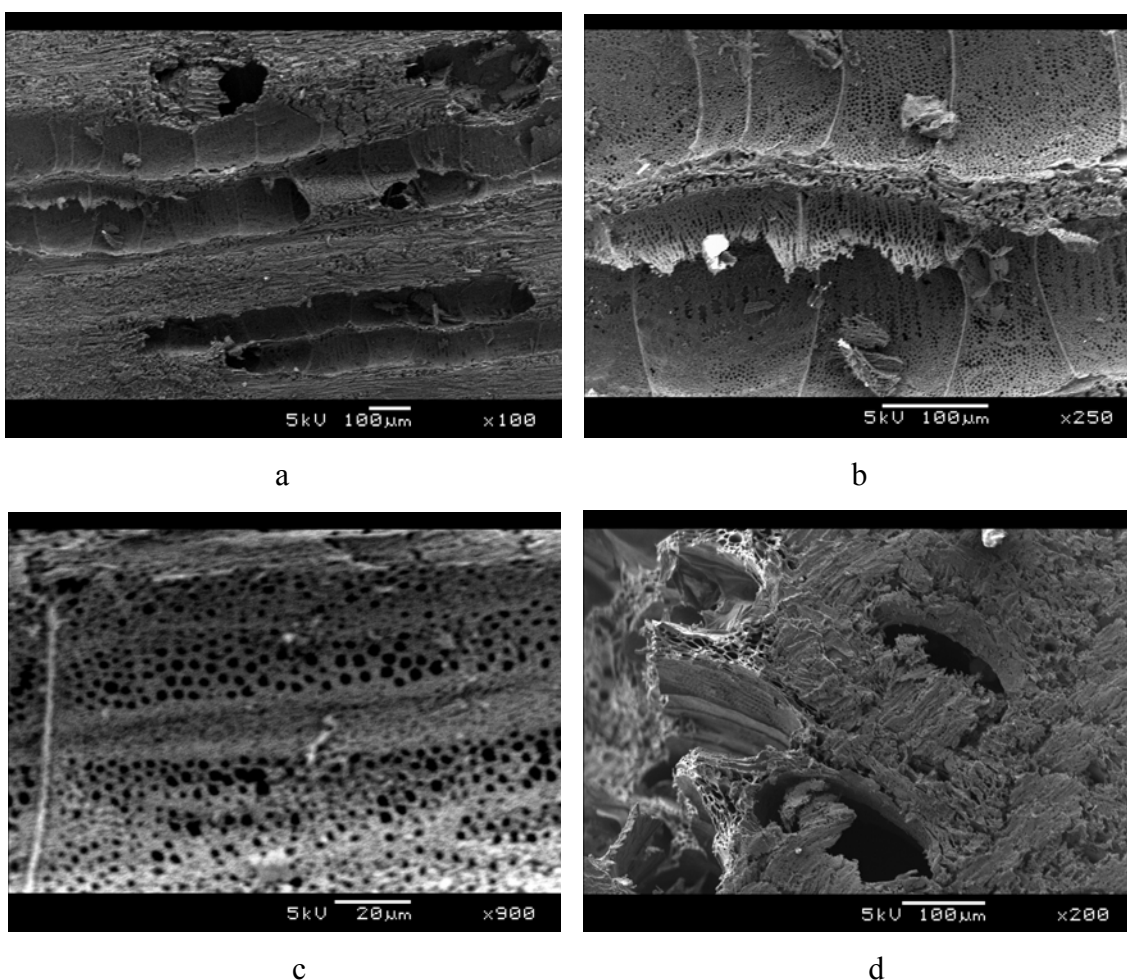


Slika 63. Mikrofotografije biomorfne keramike dobijene od hrasta

Na slikama 63c i d može se videti spoljašnja površina uzoraka sa pet ciklusa impregnacije. Prva od slika pokazuje uzdužni presek traheje sa vidljivim nadsvođenim jamicama i tilom. Na drugoj se može videti poprečni presek libriforma sa poroznom prevlakom silicijum-karbida. Na Slici 45 se takođe može videti ova porozna prevlaka koja u velikoj meri zatvara pore i sprečava efikasno infiltriranje.

### 5.7.3. Mikrostruktura jasena

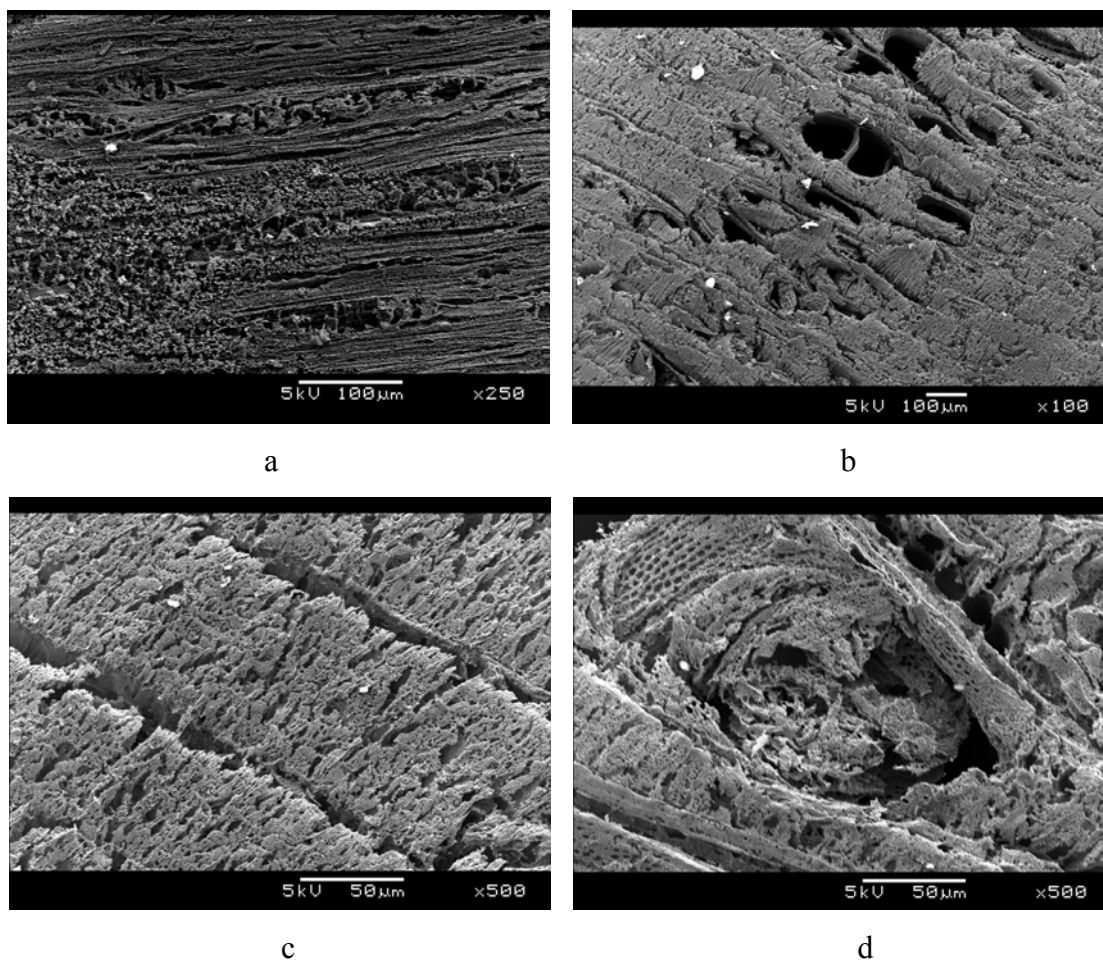
Jasen spada u jedričave krupno prstenasto-porozne vrste. Elementi mikrostrukture jasena su traheje ranog i kasnog drveta, vazicentrične traheide, libriformi, radijalni parenhim u sastavu traka drveta i aksijalni parenhim. Traheje su kod ranog drveta široke između 150  $\mu\text{m}$  i 350  $\mu\text{m}$ , a kod kasnog 15  $\mu\text{m}$  do 80  $\mu\text{m}$ . Pojedinačne su ili po dve u grupi, kao što je na slikama 64a i b. Zidovi lumena su zadebljani, a prema susednim trahejama su potpuno perforirani (slike 64b i c). Kod jasena su pored traheja zastupljeni i prelazni provodni elementi vazicentrične traheide.



Slika 64. Mikrofotografije biomorfne keramike dobijene od pirolizovanog jasena

Mehanički elementi jasena su drvena vlakna, lumena širokih do 50  $\mu\text{m}$ , a dužine do 1,6 mm. Čelije aksijalnog parenhima u potpunosti oblažu traheje i mogu se videti između traheja na Slici 64d. One u zapremini jasena mogu imati udeo do 15 %.

Na Slici 65a mogu se videti trake lignuma, koje su kod jasena homocelularne građe. Mogu biti jednoredne i višeredne (2, 3, ređe 4 ćelije po širini), dok im je visina 10 – 15 ćelija. Na njihovim radijalnim zidovima nalaze se uske jamice.

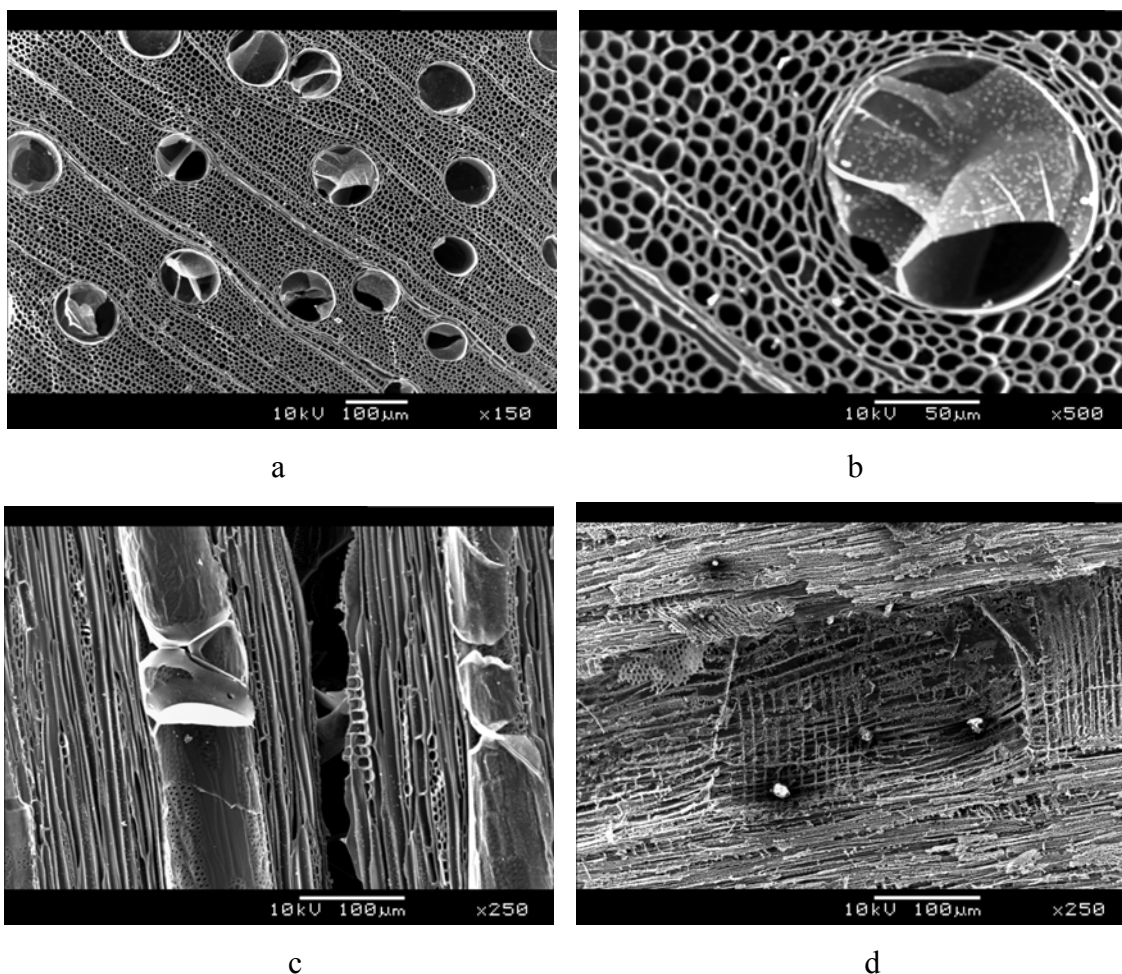


Slika 65. Mikrofotografije biomorfne keramike dobijene od jasena

Na Slici 65b može se videti par traheja na poprečnom preseku biomorfne keramike. Poslednje tri slike predstavljaju materijal sa pet ciklusa impregnacije. Vidljive su delimično zatvorene pore drveta i sitnoporozna prevlaka silicijum-karbida.

#### 5.7.4. Mikrostruktura oraha

Orah je jedričava vrsta drveta čija poroznost može biti difuzna ili prstenasta, zavisno od širine godova. Kod širokih godova traheje ranog drveta mogu dostići širinu od 240  $\mu\text{m}$ , dok su pri granici goda 60  $\mu\text{m}$ , a tada je orah prstenasto porozan. Kod uskih godova su traheje ranog i kasnog drveta jednakog prečnika, od oko 120  $\mu\text{m}$ , pa je tada orah difuzno porozan.

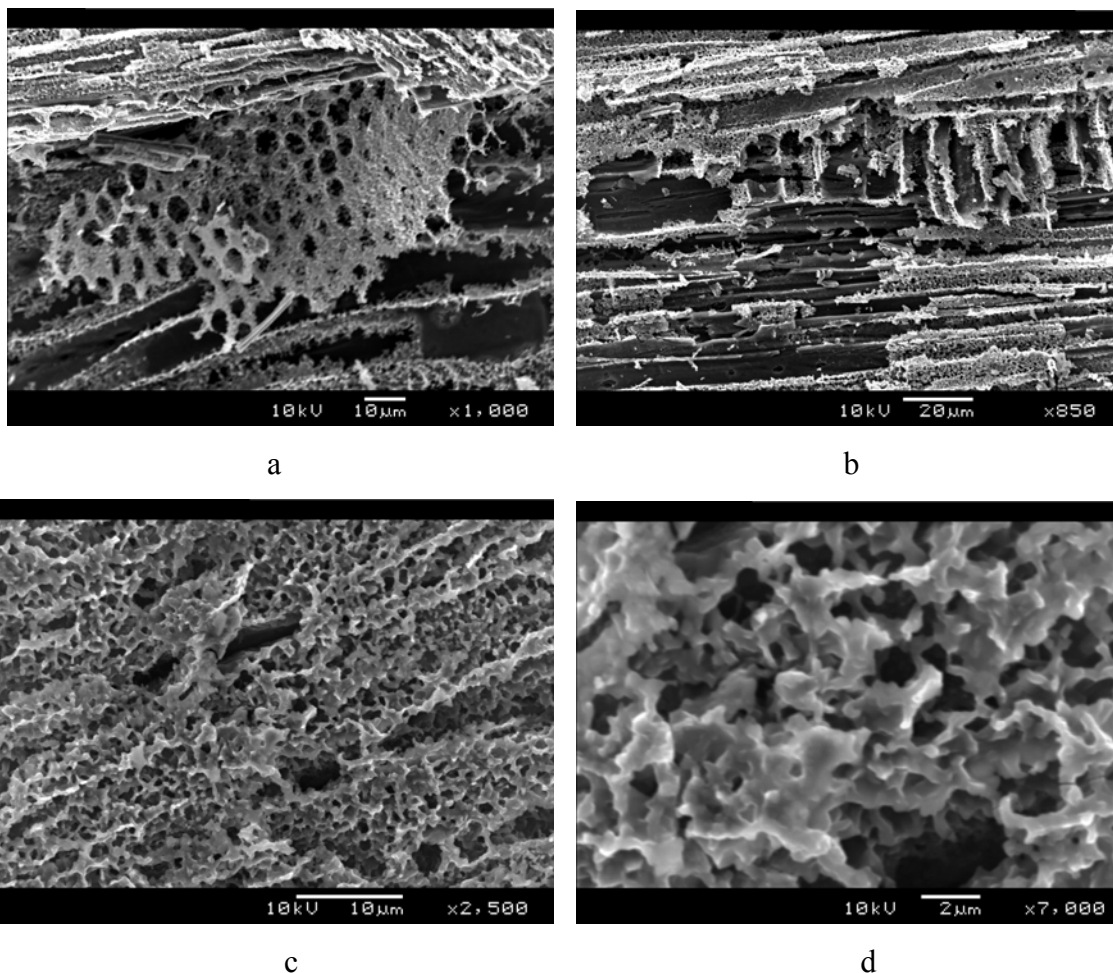


Slika 66. Mikrofotografije pirolizovanog oraha (a, b i c) i dobijene biomorfne keramike (d)

Na slikama 66a i b može se videti poprečni presek oraha sa pojedinačnim kružnim trahejama prečnika oko 100  $\mu\text{m}$  i tankim zidovima. Unutar nekih traheja na Slici 66a i unutar jedine na Slici 66b vidi se tila – izraslina parenhimskih ćelija. Dijagonalno se na tim slikama prostiru trake lignuma, koje su po građi homocelularne,

ovde širine između jedne i tri ćelije. Visina im je između 20 i 40 ćelija, što se može videti na uzdužnom preseku na Slici 66c.

Traheje su na toj slici gotovo vertikalni kanali, a na zidu leve se mogu primetiti jamice. Traheje oraha imaju jednostavne resorpcione pločice. Od mehaničkih elemenata uočljiva su drvena vlakna i vlaknaste traheide. Drvena vlakna imaju široke lumene, dužina im je 1 mm do 2 mm, a na krajevima su zašiljeni (Slika 66c). Na Slici 66d vidi se poprečni presek sa trahejom kod biomorfne keramike sa tri ciklusa impregnacije. Uvećani detalj zida traheje sa jamicama može se videti na Slici 67a. Uočljiva je neravna prevlaka od silicijum-karbida. Na Slici 67b vide se drvena vlakna istog uzorka sa prevlakom.

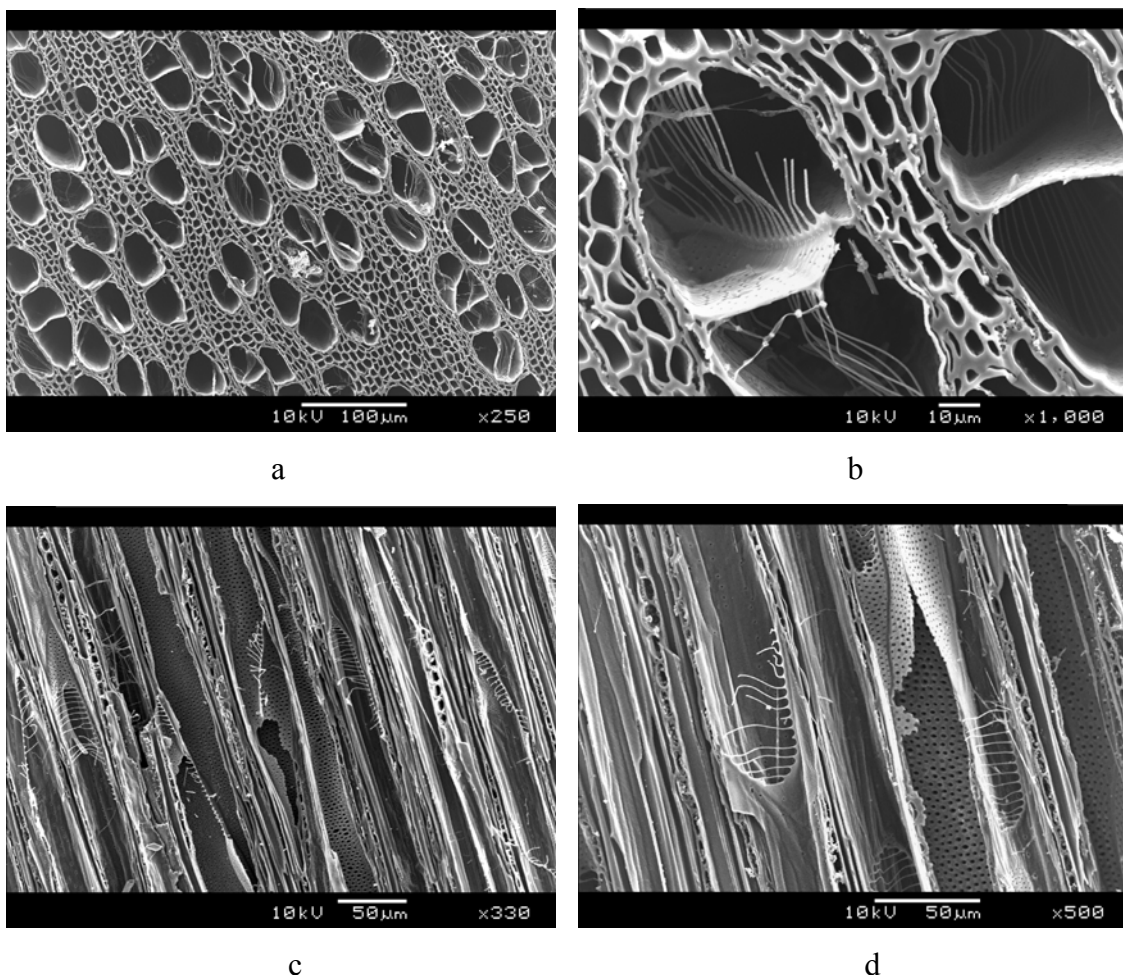


Slika 67. Mikrofotografije biomorfne keramike dobijene od oraha

Struktura prevlake je posmatrana kod uzorka sa pet infiltracija, koji se može videti na slikama 67c i d. Dimenzije pora prevlake kreću se od 1  $\mu\text{m}$  do 5  $\mu\text{m}$ .

### 5.7.5. Mikrostruktura jove

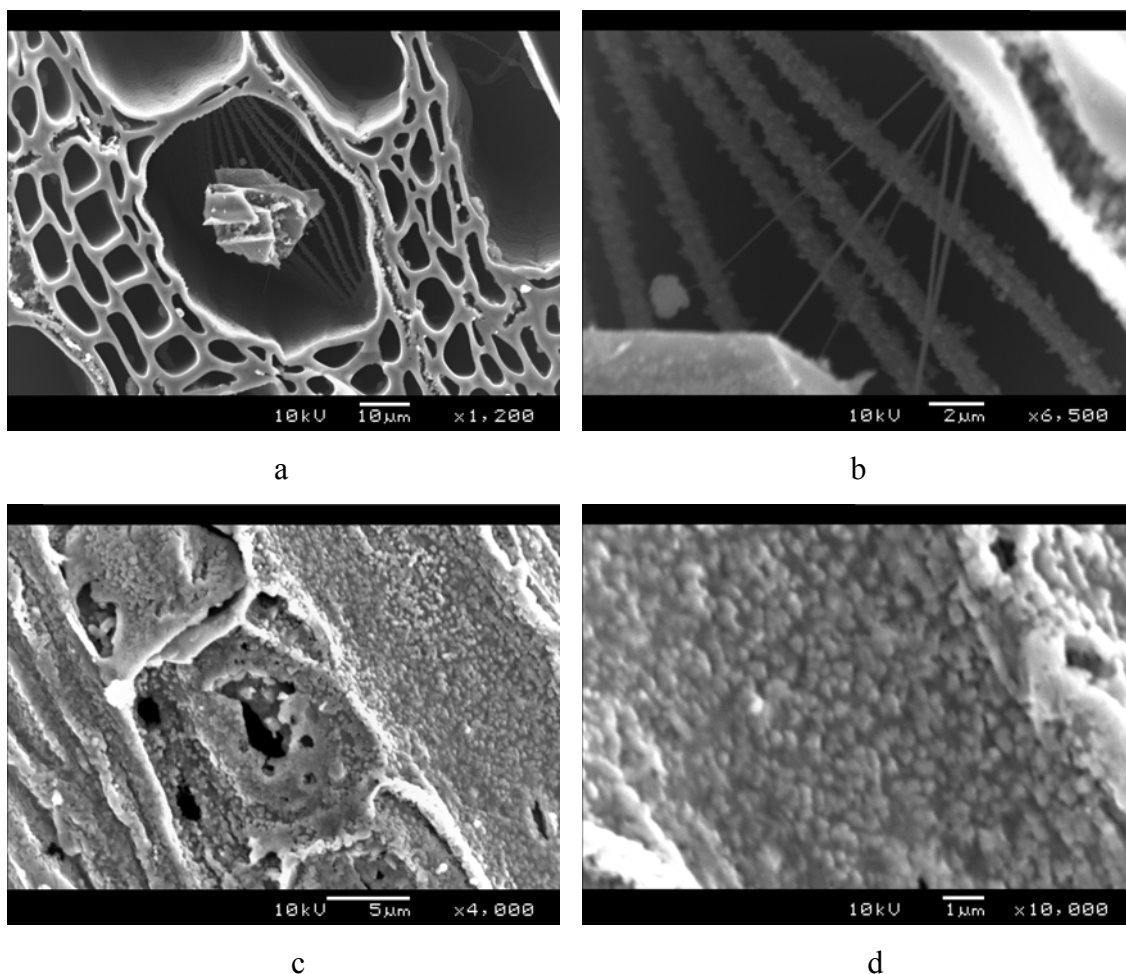
Crna jova je bakuljava vrsta (nema izražene razlike između srčike i beljike), sa difuznom poroznošću. Elementi koji čine mikrostrukturu ove vrste drveta jesu: traheje, libriformi, vlaknaste traheide, radijalni parenhim u sastavu traka drveta i aksijalni parenhim. Na Slici 68a mogu se videti traheje, koje mogu biti pojedinačne ili u grupama do 8 (na ovoj slici do 5). Prečnici traheja su između 30  $\mu\text{m}$  i 90  $\mu\text{m}$ , a površinska gustina na preseku iznosi im od 100  $\text{mm}^{-2}$  do 150  $\text{mm}^{-2}$ . Perforacione ravni su lestvičaste, sa 12 – 25 lestvica širine oko 1  $\mu\text{m}$  (Slika 68b). Drvena vlakna imaju velike lumene i tanke zidove, a dužina im dostiže 1,6 mm.



Slika 68. Mikrofotografije pirolizovane jove

Na uzdužnom preseku na Slici 68c kao niz otvora pod malim uglom u odnosu na vertikalu mogu se prepoznati trake lignuma. One su homocelularne i jednoredne sa

visinom do 30 ćelija. Zapreminski udeo im se može kretati do 20 %. Na Slici 68d vidi se razlika u poroznosti zida traheje prema drvenim vlaknima (retko porozan) i zida prema susednoj traheji iz grupe (gusto porozan). U unutrašnjosti traheje biomorfne keramike sa jednom infiltracijom (slike 69a i b) otkrivene su zanimljive končaste strukture prečnika od oko 200 nm. Pretpostavka je da su u pitanju viskeri silicijum-karbida.



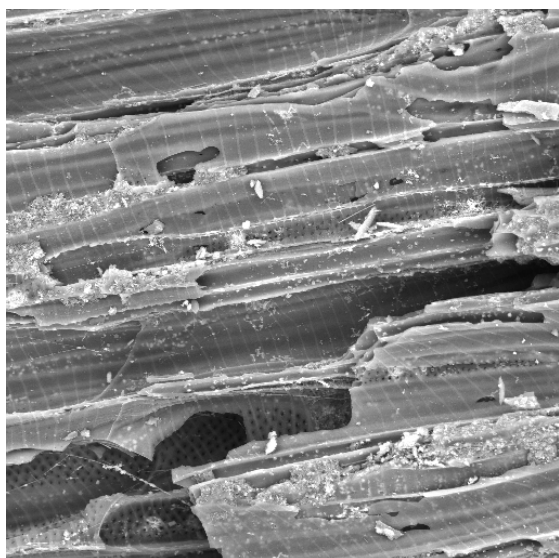
Slika 69. Mikrofotografije biomorfne keramike dobijene od jove

Na slikama 69c i d može se videti površina uzoraka sa pet ciklusa infiltracije. Traheje su gotovo u potpunosti zatvorene, a drvena vlakna se više ne raspoznaju ispod površine silicijum-karbida. Formirana prevlaka silicijum-karbida ima nešto drugačiju strukturu i manju poroznost nego kod oraha.

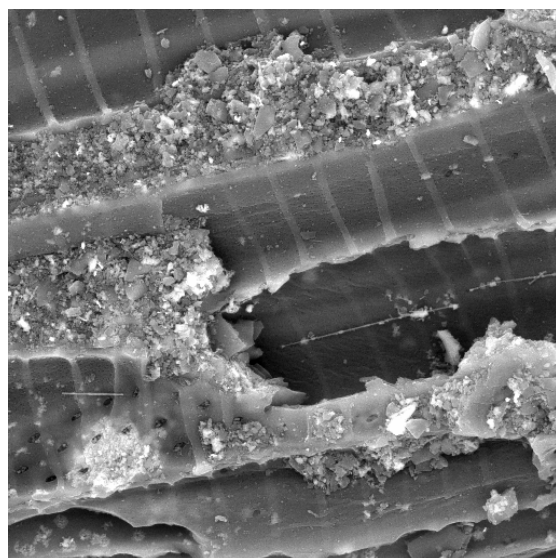


### 5.7.6. Mikrostruktura lipe

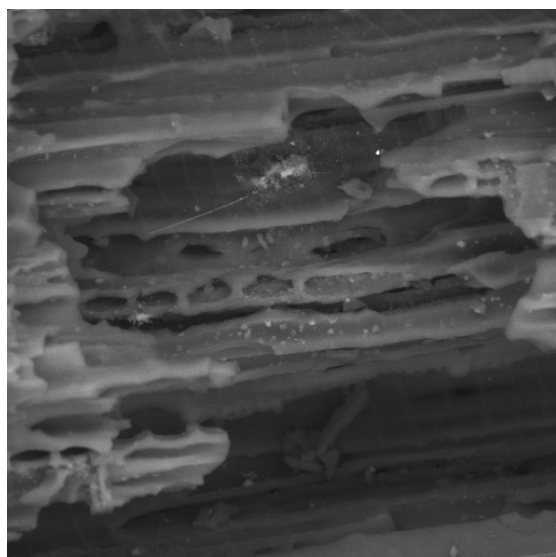
Ovo je bakuljava vrsta drveta sa difuznom poroznošću. Osim traheja okruženih vazicentričnim traheidama i libriforma, zastupljeni mikrostrukturni elementi su radijalni i aksijalni parenhim.



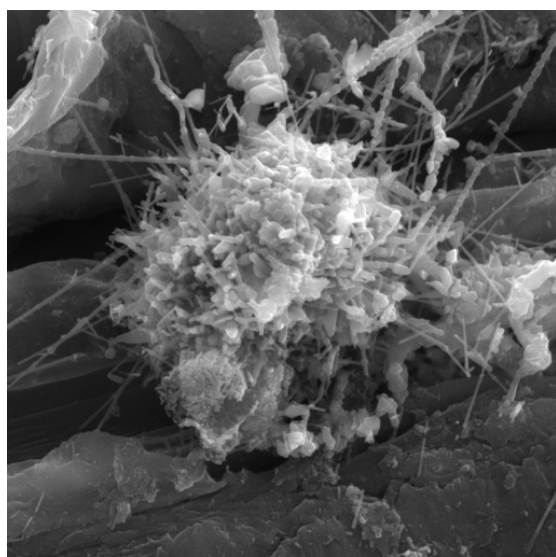
a



b



c



d

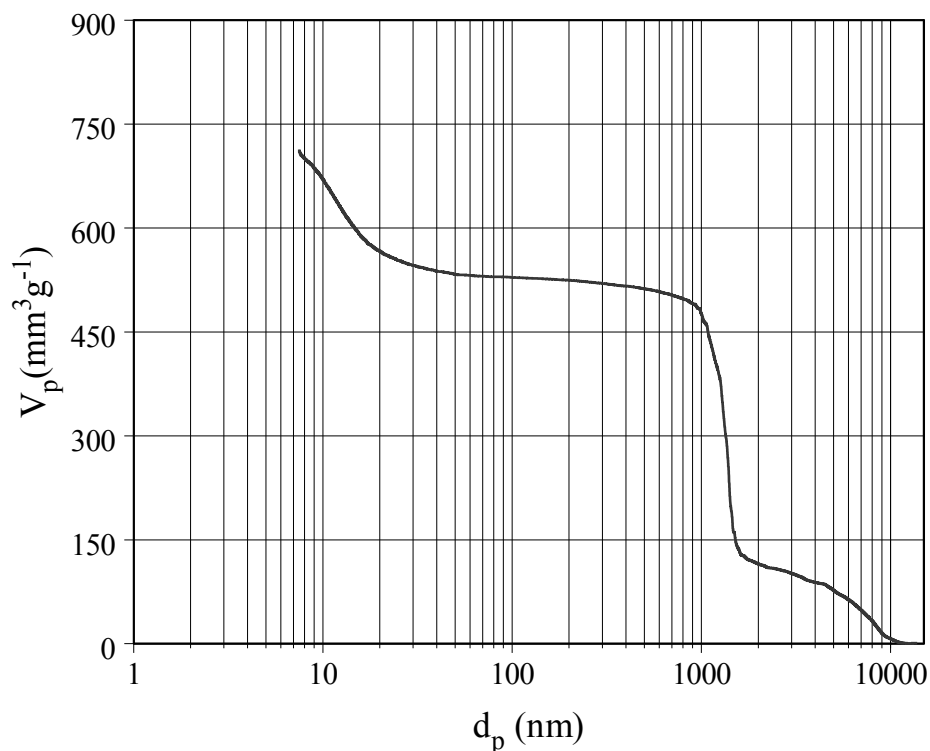
Slika 70. Mikrofotografije biomorfne keramike dobijene od lipe

Traheje mogu biti pojedinačne ili u manjim grupama (dve do tri), kada su odvojene pregradama sa gusto raspoređenim porama, kao pri dnu Slike 70a. Na Slici 70b vidi se zid traheje prema vazicentričnoj traheidi sa retkim porama. Širina im je oko 90  $\mu\text{m}$  i imaju spiralna zadebljanja uočljiva na slikama. Poprečni zidovi su im potpuno resorbovani (prosta perforaciona ravan).

Mehaničke elemente čine drvena vlakna sa tankim zidovima i vlaknaste traheide (Slika 70c). Na istoj slici se pri sredini vidi i jednorodna heterocelularna traka lignuma, čija visina može dostići i 100 ćelija. Mehanički elementi mogu obuhvatati do 72 % zapremine. Aksijalni parenhim je apotrahealnog tipa i difuzno je raspoređen. Na SEM mikrofotografijama biomorfne keramike od lipe mogu se uočiti zanimljive vlaknaste strukture, kao na Slici 70d. Prečnik od oko 200 nm odgovara onome što je registrovano kod biokeramike dobijene od jove.

## 5.8. Poroznost

Analizirana je poroznost dve vrste drveta, jove kao najporoznije i jasena kao najmanje porozne. Poroznost je lako korelisati sa gustinom kod sve tri korišćene vrste materijala. Drvo, i pored velikog raspona fizičkih gustina mase, ima približno istu gustinu ćelijskih zidova od oko  $1500 \text{ kg/m}^3$ . Pirolizom se ugljeni hidrati od kojih je drvo sastavljeno konvertuju u amorfni ugljenik sa gustinom između  $1530$  i  $1950 \text{ kg/m}^3$ <sup>78,79</sup> i najčešće navođenom vrednošću od  $1850 \text{ kg/m}^3$ <sup>80</sup>. Konvertovanjem dela ugljenika u SiC gustina ćelijskih zidova se povećava, jer silicijum-karbid ima gustinu od  $3210 \text{ kg/m}^3$ . Metodom živine porozimetrije odeđena je poroznost biomorfne keramike dobijene od jasena (Slika 71).



Slika 71. Kriva zavisnosti nivoa žive od vremena postupnog povećavanja pritiska od vakuuma do 200 MPa za biomorfnu keramiku dobijenu od jasena

Za obradu rezultata koristi koriscen se model cilindričnih pora, koji je, pored različitih mogućnosti za određivanje oblika pora (konični model, *plate* model, *ink bottle* model kod ovde korišćenog softvera Milestone 200), najčešće korišćen model.

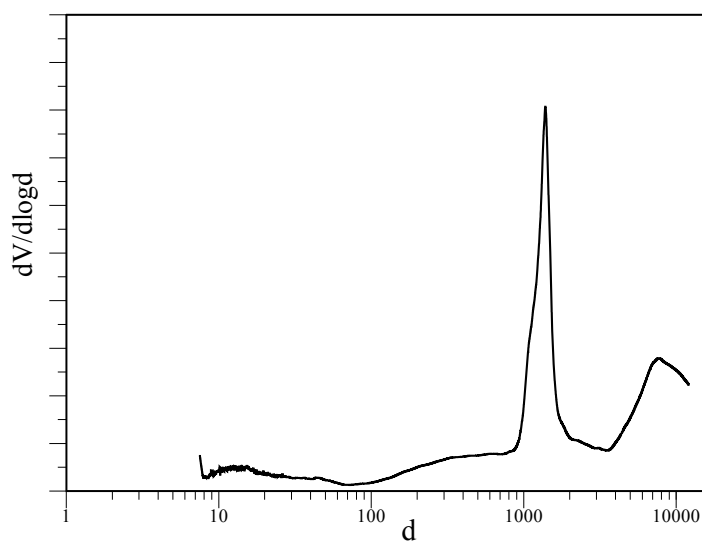
Dijametar pora je izračunat preko razlike pritiska ispod i iznad zakrivljene površine žive unutar pora pomoću modifikovane Jang–Laplasove jednačine (zove se još i Vošbernova jednačina)<sup>81</sup>:

$$\Delta P = \gamma (r_1^{-1} + r_2^{-1}) = 2 \gamma \cos \theta / r_{pore}, \quad (32)$$

pri čemu je  $\gamma$  koeficijent površinskog napona žive (obično se uzima 0,485 N/m),  $r_1$  i  $r_2$  poluprečnici krivina površine žive unutar pore,  $r_{pore}$  ekvivalentni poluprečnik pore, a  $\theta$  ugao kvašenja površine zida pore i žive.

Na taj način se podaci o vremenu konstantnog povećanja pritiska mogu konvertovati u veličinu pora. Zapravo, prethodni grafik (Slika 71) bi se mogao posmatrati i kao prikaz kumulativne zapremine pora po jedinici mase, pri čemu treba naglasiti da su na apscisi grafika podaci upisivani obratnim smerom (kako se povećava pritisak, prvo se popunjavaju veće pore).

Diferenciranjem zavisnosti sa prethodnog dijagrama (Slika 71) dobija se pregledniji grafik raspodele pora po veličinama (Slika 72).

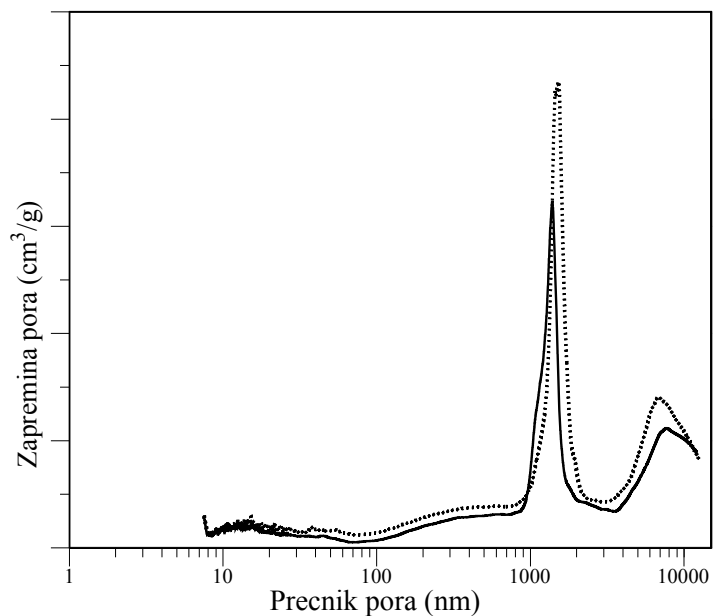


Slika 72. Raspodela pora po veličinama za pirolizovani jasen

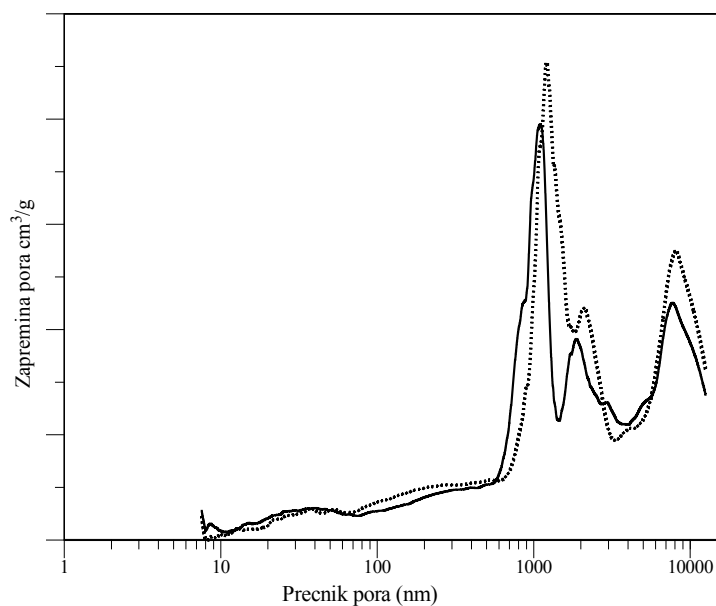
Na grafiku na Slici 72 se jasno vidi bimodalna raspodela pora sa dva karakteristična pika na oko 1  $\mu\text{m}$  i 10  $\mu\text{m}$  što odgovara dimenzijama najzastupljenijih pora drveta od kojeg je dobijena biomorfna keramika.

Uporedni grafici raspodele pora po veličini za pirolizovani jasen i jovu dati su na slikama 73 i 74. Na osnovu smanjenja intenziteta pikova na graficima može se zaključiti da se ukupna zapremina pora smanjila posle impregnacija i karbotermalne redukcije kao

posledica uvođenja nove faze i njene transformacije u biomorfnu keramiku. Posle pet ciklusa infiltracije dobijeni grafici za raspodelu pora na slikama 73 i 74 jasno pokazuju popunjavanje oba glavna tipa pora i smanjivanje veličine najzastupljenijih pora veličine oko 1  $\mu\text{m}$ .



Slika 73. Raspodela pora po veličini za pirolizovani jasen (istačkano) i pet puta infiltriran uzorak biokeramike od jasena (puna linija)



Slika 74. Raspodela pora po veličini za pirolizovanu jovu (istačkano) i pet puta infiltriran uzorak biokeramike od jove (puna linija)

Biomorfna keramika dobijena od jasena ima srednji dijametar pora od 1,34  $\mu\text{m}$  i najnižu poroznost od svih vrsta drveta (53 %). Jova ima najvišu vrednost poroznosti (70 %), sa srednjim dijametrom pora od 1,08  $\mu\text{m}$ . Ove dve vrste drveta takođe imaju najveći raspon u ukupnoj zapremini otvorenih pora – 712  $\text{mm}^3/\text{g}$  kod jasena i 1422  $\text{mm}^3/\text{g}$  kod jove.

## 6. ZAKLJUČAK

Biomorfna SiC keramika je dobijena sol-gel infiltracijom pirolizovanog drveta i karbotermalnom redukcijom na temperaturama između 1673 K i 2073 K u argonu i vakuumu. Matrica od amornog ugljenika je dobijena pirolizom šest vrsta drveta, odabranih od devet vrsta po kriterijumu rasipanja po gustini. Optimalan sastav sola – prekursora SiO<sub>2</sub> je utvrđen analiziranjem parametara pripreme i geliranja deset različitih rastvora, pri čemu su se svega tri sola pokazala kao pogodna (molarni odnos TEOS:EtOH:H<sub>2</sub>O 1:4:6, 1:4:12 i 1:4:18). Ciklusi vakuumske infiltracije, geliranja i termičke obrade su ponavljani 1 – 5 puta kako bi se dobili uzorci sa rastućim sadržajem SiO<sub>2</sub>. Termička obrada unutar ciklusa je obavljena na dva načina, sušenjem i kalcinacijom, sa jednakim rezultatima. Rendgenostrukturalna analiza je pokazala da je u karbotermalnoj redukciji na temperaturama iznad 1673 K u procesu dobijanja SiC u potpunosti iskorišćen SiO<sub>2</sub>, dok ugljenik ostaje u višku. Rezultati su pokazali da bi tri ciklusa natapanja bila optimalni izbor ako se SiO<sub>2</sub> unosi sol-gel metodom. Mikrostrukturnom analizom je utvrđeno da u površinskim slojevima uzoraka dolazi do zatvaranja pora koje onemogućava efikasnu ponovnu infiltraciju. Takođe, ovom analizom je utvrđen oblik i tekstura formirane silicijum-karbidne faze u matrici od amornog ugljenika. Mehanička ispitivanja na kidalici su obuhvatila određivanje kompresione i čvrstoće pri savijanju u tri tačke u aksijalnom i radijalno-tangencijalnom pravcu. Najveća čvrstoća biomorfne keramike je registrovana pri merenju aksijalne kompresije i uzoraka sa pet ciklusa infiltracije sa vrednostima od preko 100 MPa kod svih vrsta drveta. Najveći potencijal za formiranje biokeramike ima orah sa najvećim vrednostima povećanja svih vrsta čvrstoće. Analizom promene mase tokom kalcinacije biomorfne keramike određen je sadržaj silicijum-karbida u dobijenom materijalu. Analizirane su promene na površini biomorfne keramike izazvane laserskim zračenjem na dve talasne dužine i više vrednosti trajanja impulsa. Ultrazvučnim merenjima u aksijalnom, radijalnom i tangencijalnom pravcu je utvrđeno povećanje dinamičkog modula elastičnosti sa brojem infiltracija, kao i anizotropnost dobijenog materijala. Dimenzione promene materijala su određene dilatometrijskim merenjima, a pritom je utvrđeno da u temperaturnom rasponu 293 K – 1673 K ne dolazi do značajnih strukturnih promena. Rezultati merenja poroznosti su pokazali promene profila

poroznosti biomorfne keramike sa više ciklusa infiltracije u odnosu na pirolizovano drvo.



## 7. LITERATURA

1. W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, *Introduction to ceramics*, Wiley, New York (1976).
2. C. B. Carter, M. G. Norton, *Ceramic Materials – Science and Engineering*, Springer, Berlin (2007).
3. M. W. Barsoum, *Fundamentals of Ceramics*, McGraw-Hill, New York (1997).
4. R. Riedel – *Handbook of Ceramic Hard Materials*, Wiley, New York (2000).
5. T. Y. Kosolapova, *Carbides*, Plenum Press, New York (1971).
6. S. Prochazka, *Final Report SRD 72-171*, General Electric, Schenectady, NY (1972).
7. J. S. Nadeau, *Ceram. Bull.* 52 (1973) 170–174.
8. Z. Li, R. C. Bradt, *J. Mater. Sci.* 21 (1986) 4366.
9. R. J. Price, *Nucl. Technol.* 35 (1977) 320.
10. M. Bonnke, E. Fitzer, *Ber. Deut. Keram. Ges.* 43 (1966) 180.
11. A. Taylor, R. M. Jones, in *Silicon Carbide – A High Temperature Semiconductor*, Pergamon Press, Oxford (1960).
12. R. I. Scace, G. A. Slack, in *Silicon Carbide – A High Temperature Semiconductor*, Pergamon Press, Oxford (1960).
13. Yu. M. Tairov, V. F. Tsvetkov, *Handbook on Electrotechnical Materials 3*, Sec.19, Energomashizdat, Leningrad (1988) 446–471.
14. <http://www.hexoloy.com/data-sheets/thermal-components/pdf/pdf/B-1006-3.pdf>
15. T. D. Gulden, *J. Am. Ceram. Soc.* 51 (1968) 424.
16. R. G. Munro, Material Properties of a Sintered alpha-SiC, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 26 (1997) 1195–1203.
17. R. J. Price, *J. Am. Ceram. Soc. Bull.* 48 (1969) 859.
18. Yu. Goldberg, M. E. Levinshtein, S. L. Rumyantsev, *Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, SiC, BN, SiC, SiGe*, Wiley, New York (2001) 93–148.
19. Y. V. Milman et al. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 17 (1999) 361–368.
20. T. Darroudi, *Projects Within the Center for Advanced Materials* (1989) 63.

21. G. A. Graves, N. L. Hecht, UDR-TR-94-136 (1995) 1.
22. O. L. Anderson, *Phys. Rev.* 144 (1966) 553.
23. H. O. Pierson, *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides*, Noyes Publications, New Jersey (1996).
24. M. J. Slavin, G. D. Quinn, *Int. J. High Technol.* 2 (1986) 47.
25. Rohm and Haas Co., <http://www.cvdmaterials.com/sicprop2.htm>
26. R. G. Munro, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 26 (1997) 1195.
27. K. Niihara, *J. Am. Ceram. Soc. Bull.* 63 (1984) 1160
28. D. E. McCullum, N. L. Hecht, L. Chuck, S. M. Goodrich, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 12 (1991) 1886.
29. C. Tracy, M. Slavin, D. Viechnicki, *Adv. Ceram.* 22 (1988) 295.
30. C. H. McMurtry, W. D. G. Boecker, S. G. Seshadri, J. S. Zanghi, J. E. Garnier, *J. Am. Ceram. Soc. Bull.* 66 (1987) 325.
31. A. Ghosh, M. G. Jenkins, K. W. White, A. S. Kobayashi, R. C. Bradt, *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (1989) 242.
32. D. Chakrabarty, A. K. Mukhopadhyay, J. Mukerji, *Revue Internationale des Hautes Temperatures et des Refractaires* 22 (1985) 105.
33. E. H. Kraft, R. H. Smoak, *Report – Fall Meeting, American Ceramic Society* (1977) 3.
34. K. Niihara, *J. Less Common Met.* 65 (1979) 155.
35. B. O. Yavuz, R. E. Tressler, *Ceram. Int.* 18 (1992) 19.
36. T. Ohji, Y. Yamauchi, W. Kanematsu, S. Ito, *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (1989) 688.
37. M. L. Torti, M. L. Paille, J. J. Litwinowich, *Adv. Ceram.* 14 (1985) 291.
38. B. V. Cockeram, *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (2002) 603.
39. B. O. Yavuz, R. E. Tressler, *Ceram. Int.* 18 (1992) 19.
40. A. Briggs, R. W. Davidge, C. Padgett, S. Quickenden, *J. Nucl. Mater.* 61 (1976) 233.
41. C. H. Carter Jr., R. F. Davis, J. Bentley, *J. Am. Ceram. Soc.* 67 (1984) 732.
42. L. Snead et al., Handbook of SiC properties for fuel performance modeling, *Journal of Nuclear Materials* 371 (2007) 351.
43. N.B. Pilling, R. E. Bedworth, The Oxidation of Metals at High Temperatures, *J. Inst. Met* 29 (1923) 529-591.

44. K. L. Luthra, *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (1991) 1095.
45. P. R. Van Loan, A Study of Polytypism in Silicon Carbide, *The American Mineralogist*, 52 (1967).
46. P. T. B. Shaffer, R. G. Naum, *J. Opt. Soc. Am.* 59, 11 (1969) 1498.
47. P. T. B. Shaffer, *Appl. Opt.* 10 (1971) 1034–1036.
48. J. W. Morlan, Wood Species Janka Hardness Scale/Chart By Common/Trade Name A – J. (2011).
49. L. J. Gibson, M. F. Ashby, *Cellular Solids – Structure and Properties*, Cambridge University Press, Cambridge (1999).
50. D. C. Nagle et al, *Carbonized wood and materials formed therefrom*, U.S. Patent 6670039 (2003).
51. P. Greil, Biomorphous ceramics from lignocellulosis, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 105.
52. T. Hirose, T. X. Fan, T. Okabe, M. Yoshimura, Effect of carbonization temperature on the basic properties of woodceramics impregnated with liquefied wood, *Journal of Materials Science* 36 (2001) 4145–4149.
53. T. Hirose, T. Fan, T. Okabe, M. Yoshimura, Effect of carbonizing speed on the property changes of woodceramics impregnated with liquefacient wood, *Materials Letters* 52 (2002) 229–233.
54. D. Mallick, O. Chakrabarti, D. Bhattacharya, Electrical conductivity of cellular Si/SiC ceramic composites prepared from plant precursors, *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 707.
55. T. Suda, N. Kondo, T. Okabe, K. Saito, Electrical Properties of Woodceramics, *Journal of Porous Materials* 6 (1999) 255–258.
56. K. Shibata, T. Okabe, K. Saito, Electromagnetic Shielding Properties of Woodceramics Made from Wastepaper, *Journal of Porous Materials* 4 (1997) 269–275.
57. P. Greil, T. Lifka, A. Kaindl, Biomorphic cellular silicon carbide ceramics from wood: II. Mechanical properties. *J. Eur. Ceram. Soc.* 18 (1998) 1975.
58. M. Singh, Environment Conscious Ceramics (Ecoceramics): An Eco-Friendly Route to Advanced Ceramic Materials, NASA/CR-211202 (2001).

59. P. Greil, E. Vogli, T. Fey, Effect of microstructure on the fracture behavior of biomorphous silicon carbide ceramics, *Journal of the European Ceramic Society* 22 (2002) 2697–2707.
60. A. R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, F. M. Varela-Feria, Erosion and strength degradation of biomorphic SiC, *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 861–870.
61. G. Qiao, R. Ma, N. Cai, C. Zhang, Z. Jin, Erosion and strength degradation of biomorphic SiC, *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 861–870.
62. A. Fawzly, C. E. Semler, Prediction of refractory strength using non destructive sonic measurements. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 64 (1985) 1555–1558.
63. G. E. Lockyer, E. A. Proudfoot, Nondestructive determinations of mechanical properties of refractory materials, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 46 (1967) 521–526.
64. C. Vix-Guterl, P. Ehrburger, Effect of the properties of a carbon substrate on its reaction with silica for silicon carbide formation, *Carbon* 35 (1997) 1587–1592.
65. J. M. Qian, J. P. Wang, G. J. Qiao, Z. H. Jin, Preparation of porous SiC ceramic with a woodlike microstructure by sol-gel and carbothermal reduction processing, *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 3251–3259.
66. R. Koc, S. V. Cattamanchi, Synthesis of  $\beta$  silicon carbide powders using carbon coated fumed silica, *J. Mat. Sci.* 33 (1998) 2537–2549.
67. W. S. Seo, K. Koumoto, Stacking faults in  $\beta$ -SiC formed during carbothermal reduction of SiO<sub>2</sub>, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 1777–1782.
68. C. R. Rambo, J. Cao, O. Rusina, H. Sieber, Manufacturing of biomorphic (Si, Ti, Zr)-carbide ceramics by sol-gel processing, *Carbon* 43 (2005) 1174–1183.
69. Y. Shin, C. Wang, W. D. Samuels, G. J. Exarhos, Synthesis of SiC nanorods from bleached wood pulp, *Materials Letters* 61 (2007) 2814–2817.
70. H. Preiss, L. M. Berger, M. Braun, Formation of Black Glasses and Silicon Carbide from Binary Carbonaceous/Silica Hydrogels, *Carbon* 33-12 (1995) 1739–1746.
71. J. Locs, L. Berzina-Cimdina, A. Zhurinsh, D. Loca, Optimized vacuum/pressure sol impregnation processing of wood for the synthesis of porous, biomorphic SiC ceramics, *Journal of the European Ceramic Society* 29 (2009) 1513–1519.

72. W. D. Callister, *Materials Science and Engineering – An Introduction*, Wiley, New York (2007).
73. ASTM Standard C1161, “Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature”
74. C. E. Byrne, D. C. Nagle, Carbonized wood monoliths – characterization, *Carbon* 35-2 (1997) 267–273.
75. Y. Shin, C. Wang, W. D. Samuels, G. J. Exarhos, Synthesis of SiC nanorods from bleached wood pulp, *Mater. Lett.* 61 (2007) 2814–2817.
76. D. M. Vilotić, *Uporedna anatomija drveta*, Šumarski fakultet u Beogradu (2000).
77. D. Sisojević, *Anatomija drveta*, Šumarski fakultet u Beogradu (1987).
78. <http://www.hitachi-chem.co.jp/english/products/cc/008.html>
79. <http://www.customthermoelectric.com/MaterialProperties.htm>
80. J. C. H. Spence, *High-Resolution Electron Microscopy*, Oxford University Press, Oxford (2003).
81. H. Giesche, Mercury Porosimetry: A General Overview, *Particle & Particle Systems Characterization* 23 (2006) 1–11.

## **Biografija autora**

Milan (Velibora) Gordić rođen je 28. 7. 1970. godine u Beogradu. Osnovnu školu i XIV gimnaziju završio je u Beogradu. Diplomirao je na Fizičkom fakultetu u Beogradu, odseku primenjena fizika, 12. 11. 1998, sa prosečnom ocenom 8,03, čime je stekao stručno zvanje diplomirani fizičar. Školske 2002/03. godine upisao je poslediplomske studije – magistraturu u Centru za multidisciplinarne studije Univerziteta u Beogradu, na odseku nauka o materijalima, mentor dr Momčilo Stevanović, naučni savetnik u INN „Vinča“, a magistrirao je 29. 1. 2009. godine, čime je stekao zvanje magistar nauka iz oblasti nauke o materijalima.

Prvog februara 2002. zaposlen je u INN „Vinča“ kao istraživač pripravnik u Laboratoriji za materijale, na odeljenju za kompozitne materijale. Posle završenih magistarskih studija prešao je na Odeljenje za keramičke materijale iste laboratorije. Izabran je u zvanje istraživača saradnika 25. 12. 2009. Ima šest radova publikovanih u međunarodnim časopisima.

Прилог 1.

### Изјава о ауторству

Потписани Милан Гордић

број индекса \_\_\_\_\_

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Синтеза и механичка својства биоморфне SiC керамике

---

---

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

**Потпис докторанда**

У Београду, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Прилог 2.

**Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада**

Име и презиме аутора Милан Гордић

Број индекса

%

Студијски програм

%

Наслов рада Синтеза и механичка својства биоморфне SiC керамике

Ментор др Радмила Херцигоња

Потписани Милан Гордић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду.**

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

**Потпис докторанда**

У Београду, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_



Прилог 3.

### Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Синтеза и механичка својства биоморфне SiC керамике,

---

---

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио.

1. Ауторство
2. Ауторство – некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа.)

**Потпис докторанда**

У Београду, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_