

# Keramikas struktūras iegūšana un īpašības ar biomimētikas un sola-gēla metodi

Inna Juhņēviča<sup>1</sup>, Gundars Mežinskis<sup>2</sup>, Inga Kļaviņa<sup>3</sup>, Aļona Gabrene<sup>4</sup>, <sup>1-4</sup>Rīgas Tehniskā universitāte

**Kopsavilkums.** Pieaugošā interese un jaunu biomateriālu pieprasījums sekmē materiālu sintēzi no dabiskām un sintētiskām izejvielām, lai radītu materiālus ar plaši pielietojamām īpašībām. SiC keramikas iegūšanai izmantoja sola iefiltrēšanas metodi dažāda veida koksnes materiāliem. Viens no veiksmīgākajiem sola-gēla sintēzes ceļiem ir tetraetoksilāna un titāna izoproksīda izmantošana. Iegūti porainie lazdas paraugi ar augstu stiprību un elastības moduli, kuros dominē SiC kristāliskā fāze.

**Atslēgas vārdi:** augstās temperatūras keramikas matricas kompozīti, SiC keramika ar orientētu porainu struktūru, TiO<sub>2</sub> - SiO<sub>2</sub> sola-gēla sistēma.

## I. IEVADS

Biomimētika ir zinātnes daļa, kas ir cēlusies no mēģinājumiem izveidot sistēmas un sintezēt materiālus, atveidojot dabiskos. Biomimētika ir ļoti plašs jēdziens, atkarībā no pielietojamās nozares sintezētie biomateriāli ir ļoti daudzīgi apkārtējā vidē.

Viens no pievilcīgākajiem dabas materiāliem biomateriālu izveidē ir koksne, jo tai piemīt augsta porainība un labas piebriešanas spējas šķīdumos. Koka anizotropiskā šūnainā struktūra var tikt izmantota, lai radītu šūnainu keramiku. Koksnei šūnaina ir gan mikro-, gan mezostruktūra. Koks nav vienīgais dabas materiāls, ko var izmantot kā veidni keramisko materiālu veidošanā, vēl var lietot jebkuru dabas materiālu, kura morfoloģija ir pietiekami interesanta, lai to kopētu uz neorganiskiem materiāliem. Tādi materiāli varētu būt ķērpji, kuru porainība ir pat lielāka nekā koku struktūrām. No šīs keramikas var ražot augstas temperatūras izturīgus gāzu filtrus, katalizatora nesējus, siltuma apmaiņtājus un termiskās izolācijas ierīces [1-3].

Lai pārvērstu koka struktūru keramiskā, kā priekšnoteikums ir pārvērst koku par oglekļa veidni un pēc tam seko attiecīgie keramizācijas posmi. To iespējams panākt ar gāzu iefiltrēšanu. SiC keramikas iegūšana ir iespējama arī ar solu iefiltrēšanu [4].

Sola-gēla metode ir jauna tehnoloģija, lai pārvērstu dabisku materiālu veidnes par augsti porainu SiC keramiku. Ar šo metodi makroskopiskās dabiskās koka struktūras var pārvērst keramiskā materiālā.

## II. LITERATŪRAS APSKATS

Poraina SiC keramika ir progresīvs materiāls jaunām tehniskām vajadzībām. SiC tiek lietots tur, kur ir vajadzīga neparasti augsta temperatūras izturība, zems termiskās lineārās izplešanās koeficients, liela izturība pret biežām un lielām temperatūras svārstībām un liela korozijas izturība.

Tipiskākais pielietojums ir filtri sašķidrinātai naftas gāzei, kvēpu daļiņām, metālu kausēšanai, inkubatori izpūtēju trokšņu slāpēšanai, katalizatoru nesēji, degļi un citi.

Lai gan iegūtie materiāli ir augsti porainas SiC keramikas, vēl joprojām pieprasa keramiku ar augstāku porainību, lielu īpatnējo virsmu un augstu temperatūras izturību. Šīs prasības varētu apmierināt dabas materiāli, tādi kā koks, kurš ir ar ļoti atklātu porainību un augstu īpatnējo virsmu, kombinējot to ar lielu stiprību [5].

Bioloģiskā pasaule tiek izmantota kā avots jaunām materiālu izstrādes tehnoloģijām [1] un biomimētika ir dzīvās dabas atdarināšana. Ķīmiski apstrādājot dabas materiālu virsmu un pirolizējot, iespējams iegūt materiālus ar lielu porainību un augstāku stiprību. Biomimētikas procesa pamatā ir izpratne par biomineralizācijas procesu, mērķtiecīgi sintezēt nanodaļiņas polimēru minerālu kompozītos un lokālus kristālus [6].

Literatūrā ir atrodama plaša informācija par biomineralizācijas procesiem, kur viens no vissvarīgākajiem atklājumiem šajā nozarē ir tas, ka visos gadījumos, kad veidojās biomineralizācijas makromolekulārās struktūras, kuras sastāv no lipīdiem, proteīniem un/vai polisaharīdiem, tās ir cieši saistītas ar mineralizācijas fāzēm un tām piemīt būtiska loma to kristalizācijā [2].

Koksnes unikālais sastāvs un struktūra nosaka tās fizikālās un ķīmiskās īpašības. Celuloze, kura veidota no lielmolekulārām polisaharīdu molekulām, ir galvenā koksnes sastāvdaļa, un tā galvenokārt nosaka cietību un stiprību. Vēl koksne atšķirīgos daudzumos atrodas mazmolekulārie saharīdi, kas veido matricu, ko sauc par lignīnu [7].

Koksnes piebriešanai šķīdumos ir fundamentāla nozīme gan no zinātniskā viedokļa, gan komerciālās ražošanas kontekstā. Koksnes piebriešana šķīdumos ietver tūluma stabilizāciju, ķīmisku modificēšanu, struktūras saglabāšanu un ekstraktu aizvākšanu. Tika konstatēts, ka koksnes piebriešanu ietekmē žāvēšanas ilgums un metode, koksnes blīvums, koksnes gadskārta un mikroskopiski un makroskopiski sari koksne.

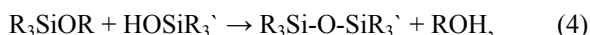
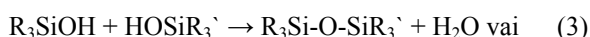
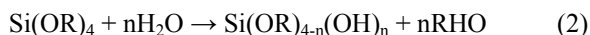
Koksnes piebriešana lielā mērā atkarīga no koksnes pirmapstrādes metodēm un paraugu mitruma satura piebriešanas procesa sākumā. Piebriešanas cēlonis koksne ir mitruma satura palielināšanās aptuveni par 10 – 12%, jo binārā sistēma vēlas panākt līdzsvaru starp šķīdumu un koksne esošo ūdeni. Tas norāda, ka koksnes piebriešanu var noteikti kontrolēt ar brīvā vai neasociētā ūdens palīdzību sistēmā un organisko sastāvdaļu udeņraža saturošām saitēm [8]. Dabīgo materiālu izmantošanas pozitīvā puse ir tā, ka

pietiekami attīstot to izpēti, tās var raksturot ražošanā ar biokompozītu zemizmaksu priekšrocību [9].

Viens no veidiem, kā oglekļa veidni pārvērst SiC, ir gāzu iefiltrēšana. Gāzes var būt Si vai SiO. Iztaikošanas laikā, pirolizētā koka ogleklis reaģē ar silīcija tvaiku un veidojas kristālisks SiC[10]:



Sola-gēla sintēzē raksturīgi divi procesi: hidrolīze un kondensācija [11]:



kur R - ir alkilgrupas CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> vai nātrija silikāta šķīdumi.

Gēla novecināšanas procesā pie neitrāla pH līmeņa polimerizācijas reakcijas notiek ar nukleofilu Si-O grupu kustību. Šo grupu nukleofilitāti var regulēt ar šķīdinātāju pievienošanu. Tādi polārie šķīdinātāji kā formamīds un spirti pazemina reaģētspēju un saīšina gēla veidošanās laiku. Novecošanas laikā gēls kļūst cietāks, pateicoties šķērssaišu veidošanās procesiem. Par to ir atbildīgas jaunizveidotās Si-O-Si saites. Silikātu gēlā izveidojušās poras var modificēt, novecinot tos šķīdumos. Novecošanas ātrums ir tieši attiecināms uz šķīdību: pie augstākas temperatūras hidroksīda joni palielina novecošanas ātrumu (un tādējādi arī poru izmērus un sadalījumu) [12].

Sola-gēla metodes priekšrocības ir iespēja kontrolēt paraugus ievadītā SiO<sub>2</sub> daudzumu, mainot sola koncentrāciju un piesūcināšanas ciklu skaitu, kā arī ražošanas ekonomiskie aspekti. Metodes trūkumi – lai nodrošinātu pilnīgai SiC sintēzei nepieciešamo SiO<sub>2</sub> daudzumu, tā ievadīšana paraugos jāveic atkārtoti [13].

Karsējot koksni bezskābekļa vidē 600°C temperatūrā, poliaromātiskās sastāvdaļas pārvēršas ogleklī, kam ir unikāla šūnaina struktūra. SiC ar izteiktu anizotropisku porainību var iegūt no koksnes ar šķidra tetraetoksilīkātā (TEOS) piesūcināšanu un karsēšanu 1400°C temperatūrā argona atmosfērā. Piesūcināšanas kinētika nosaka šķidrā silīcija plūsmas ātrumu kapilāros. SiC nukleāciju var ietekmēt koksnes molekulārā struktūra un oglekļa orientācija poru virsmā. Piesūcināšana ar oksīdus veidojošu solu/gēlu vai suspensiju un oglekļa matricas aizstāšana ar otru oksīdus veidojošu infiltrantu var dot dažāda sastāva šūnainu oksīdu keramiku [14].

Silīcija alkoksīdu hidrolīze ir ļoti jutīga pret apkārtējās vides efektiem. Polikondensācijas vai polimerizācijas rodas savienojuma lineāro izmaiņu rezultātā un daļējas sazarošanās dēļ alkoksīdu ligandos, seko straujš reakcijas ātruma kritums. Silīcija alkoksīdu hidrolīzi sekmē katalizatori. Ja skābe ir katalizators, tad sākotnējais hidrolīzes solis ir molekulu pārvēršanās par (RO)<sub>3</sub>Si-OH molekulām, kas notiek ļoti strauji. Līdzko Si-OR grupas kļūst reaģētspējīgākas, skābes

katalizētā hidrolīze veicina ķēžu pagarināšanos un tādējādi arī lineāro polimēru veidošanos.

Bāzes katalizētās sistēmās veidojas pilnībā hidrolizēts polimērs. Ūdens koncentrācijas palielināšana veicina atsevišķu polimēru saišu sašķelšanos un kavē starpmolekulārās kondensācijas reakcijas. Tam seko izolētu ciklisku un vairāk blīvu sfērisku daļiņu formēšanās.

Pievienojot tādus šķīdinātājus kā spirti, tetrahidrofurāni un dioksāni, tiek sagrautas ūdeņraža saites ūdens molekulā. Tas palielina H<sup>+</sup> un OH<sup>-</sup> jonu koncentrāciju un tādējādi attiecīgi samazina skābumu vai bāziskumu un rezultātā arī hidrolīzes ātrumu. Hidrolīzē ar HCl katalizatoru gēla veidošanās laiks samazinās [14].

### III. PĒTĪJUMU METODES (2)

Eksperimentiem izmantoti dažādi augu valsts materiāli – ķērpju ģints (*Cladonia*), platlapu vilkuvāle (*Typha latifolia*), oša (*Tussilago*), gobas (*Ulmus glabra*), priedes (*Pinus sylvestris*), lazdas (*Corylus avellana*) koksne. Izmantoto paraugu skaits katrā grupā bija 5, no kuriem aprēķinātas vidējās masas izmaiņas tālākajā procesā. Koka paraugus sagatavo noteiktos izmēros un izžāvētus 60°C temperatūrā, līdz konstantai masai.

Lai sintezētu solus sistēmā TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, izmantoti titāna un silīcija alkoksīdi ("ACROS Organics") ar SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> molu attiecību 3. Alkoksīdu hidrolīzes un kondensācijas procesa veikšanai pievienots izopropilspirts, kā arī procesu katalizatori etiķskābe un sāļsskābe.

Sintezēto materiālu struktūra, morfoloģija un fizikāli ķīmiskās īpašības tika pētītas, izmantojot, rentgenstaru difraktometru „Rigaku Ultima+”, skenējošo elektronu mikroskopu „JEOL-T200”, atomu spēka mikroskopu „CP II Scanning Probe Microscope”, disperģētās enerģijas rentgenstaru spektroskopu. Paraugu vaļēja porainība tika noteikta ar Arhimeda metodi, šķidrai videi izmantots destilēts ūdens.

Slāpekļa adsorbcijas porozimētrs „Nova 1000 e Series” un Hg porozimētrs „Pore Master 33 Quanta-chrome” ļāva noteikt poru tilpumu un izmērus, izmantojot N<sub>2</sub> adsorbciju un Hg iespiešanu vaļējās porās. Stiprību un elastības modeli noteica, paraugu sagraujot ar „UTS 100”.

Termiskās apstrādes laikā notiekošo procesu konstatēšanai izmantotas firmas „SETARAM” DTA-TDA SETSYS Evolution” derivatogrāfs.

### IV. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

Galvenais solis paraugu sagatavošanā ir to pirmapstrāde – paraugu uzbriedināšana un lignīna daļēja šķīdināšana etanola-ūdens (60.0 un 96.0%) šķīdumā, tādēļ (n, g, pr, la) paraugi tika ievietoti 60% etanola-ūdens vai (nk, gk, prk, lak) 96% etanola šķīdumā. Pēc tam sekoja izturēšana 5% NaOH šķīdumā un 5% γ-aminopropiltriētoksilānā – lai aktivētu koksnes celulozes hidroksilgrupas. Pirolīzi veica reducējošā N<sub>2</sub> vai gaisa atmosfērā.

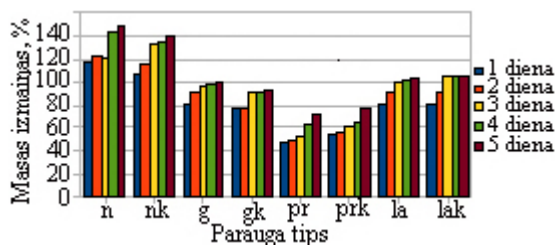
Paraugu piebriešanas laikā šķīdums kļūst dzeltens, kas liecina par sveķu un lignīna šķīšanu. Paraugu masas izmaiņas,

tos uzbriedinot spirtā, parādīta 1. attēlā. Liels masas pieaugums pirmās 3 dienas ir saistīts ar šķīduma etanols-ūdens difundēšanu materiāla porās un pārvietošanos pa kapilārkanāliem. Turpmākās 2 dienas vēl joprojām norisinās masas pieaugšana, lai gan tā ir relatīvi neliela, salīdzinot ar sākotnējo, kas liecina par to, ka šķīdums ir pilnībā uzbriedinājis materiālu visā tā tilpumā un nav īpašas nozīmes turēt paraugus etanola-ūdens šķīdumā vairāk par 5 dienām. Visaugstākā piebriešanas vērtība novērojama platlapu vilkuvāļītes paraugiem – 147,56%, kas skaidrojams ar caurejošām lielām porām parauga vidū, kurā var iefiltrēties molekulas, bet no koksnes vislabākā piebriešana novērojama lazdas paraugiem, 105,95%, kuriem piebriešanas vērtības ir tuvas gan 60% etanola-ūdens šķīdumā, gan 96% etanolā. Noteikts, ka koncentrētāks etanola šķīdums vairāk šķīdina sveķus, ko satur priedes koksne.

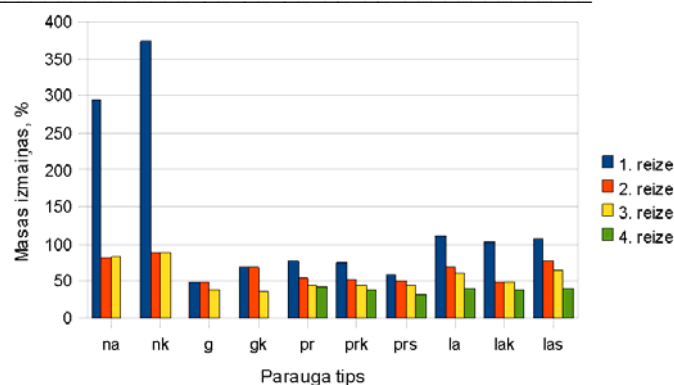
Sagatavoto, piesūcināšanai paredzēto, solu gelešanas laikiem jābūt ilgākiem par vienu diennakti, lai veicinātu labāku hidrolīzes procesa norisi. Šo solu pielietojamību nosaka vairāki faktori -  $H_2O$ /alkoksīda molārā attiecība, katalizatora daba, sola novecināšanas ilgums, temperatūra, reaģentu koncentrācijas. Mērķtiecīgi izmainot šos faktorus, iespējams kontrolēt iegūto materiālu struktūru un īpašības. Solu iefiltrēšanai tika izmantota  $SiO_2$ - $TiO_2$  sola gēla sistēma, visintensīvāk sola iefiltrēšana paraugos notiek pirmās 5 dienas. Piesūcinātie paraugi ievietoti boksā ar konstantu gaisa mitrumu 85 % un temperatūru 29 °C, lai koksne iefiltrētie alkoksīdi mitrā atmosfērā hidrolizējas un hidrolīzes rezultātā sāk veidoties kristālu dīgļu aizmetņi.

Iefiltrēto paraugu pirolīze notika reducējošā  $N_2$  vai gaisa atmosfērā 1000 vai 1300 °C temperatūrā, jo šajā temperatūrā iespējama SiC un TiC veidošanās slēgtās struktūrās. Pie 300-400 °C temperatūras notiek celulozes, lignīna, hemicelulozes un koksnes ekstraktvielu sadalīšanās.

Sakarība starp vairākām iefiltrēšanas pakāpēm parādīta 2. attēlā. Pirolizētos paraugus mērcējot atkārtoti, procentuāli vairs nav tik liela to piebriešana solā. Masas pieaugšana samazinās vidēji aptuveni par 1/3 ar katru nākamo mērcēšanas reizi, kas skaidrojams ar to, ka paraugi kļūst arvien cietāki pēc katras apdedzināšanas reizes un tajos nav vairs elastīgu saišu, kā arī vairums poru jau ir aizpildītas.

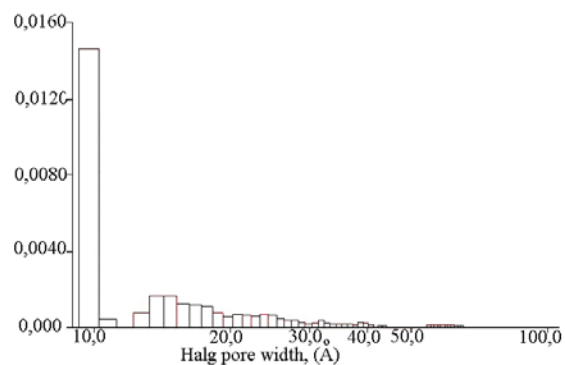


1.att. Paraugu masas izmaiņas tos uzbriedinot spirta-ūdens šķīdumā.

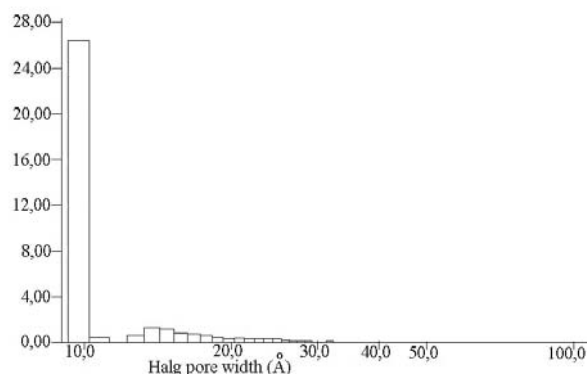


2.att. Paraugu masas izmaiņas atkarība no mērcēšanas pakāpēm solā.

Pirolizēto lazdas paraugu poru izmēru sadalījums un īpatnējās virsmas sadalījums pēc slāpekļa adsorbcijas līknēm parādīts 3., 4. un 5. att. Lielākā daļa poru sadalījuma atrodas zem slāpekļa adsorbcijas, vislielākais poru daudzums ir ar izmēriem 9 – 10 Å.



3.att. Pirolizēta parauga mikro- un makroporu sadalījums pēc izmēra.



4.att. Pirolizēta parauga īpatnējās virsmas sadalījums.

Izmantojot paraugu deformācijas līknes (6. att.), tika veikti spiedes spēku aprēķini pēc formulas:

$$P = \frac{F}{\pi R^2} \quad (5)$$

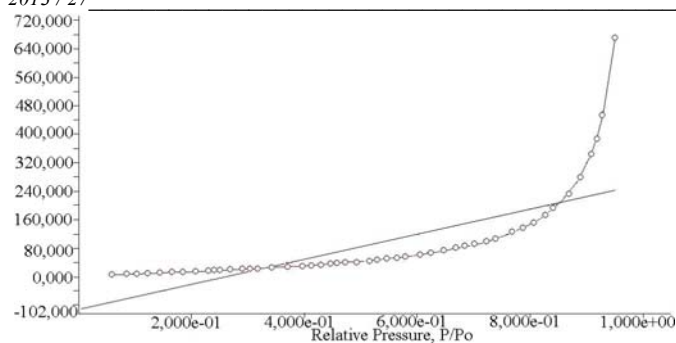
P – spiedes izturība, N/m<sup>2</sup>;

F – spiediena spēks, N;

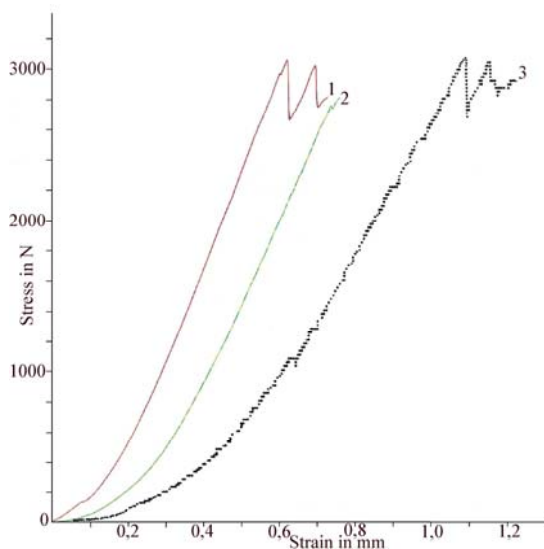
R – cilindra pamatnes rādiuss paraugam, m;

$\pi = 3,14$

2013 / 27



5.att. BET analīzes slāpekļa adsorbcijas līkne.



6.att. Deformācijas līknes 1-2 reizes, 2-3 reizes un 3-4 reizes apstrādātām koncentrētā solā lazdas koksnes paraugam pirolizētām 1450 °C.

Savukārt elastības moduli aprēķina no grafika pēc formulas:

$$E = \frac{(F_2 - F_1)h_0}{A_0(\Delta h_2 - \Delta h_1)} \quad (6)$$

E – elastības modulis, Pa;

$h_0$  – parauga augstums, m;

$F_2 - F_1$  – spiediena spēka starpība divos atsevišķos grafika punktos, N;

$\Delta h_2 - \Delta h_1$  – deformācijas starpība divos atsevišķos grafika punktos, m;

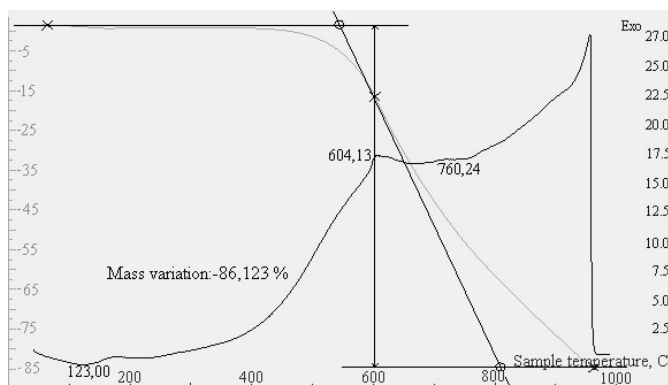
$A_0$  – parauga laukums,  $m^2$ .

Vislielākā spiedes stiprība 43,68 MPa ir lazdas paraugiem, kas 3 reizes piesūcināti ar solu un pirolizēti, bet elastības modulis 1798,68 MPa ir augstākais rādītājs paraugiem, kas četras reizes apstrādāti koncentrētā solā un apdedzināti (sk. 6.att.).

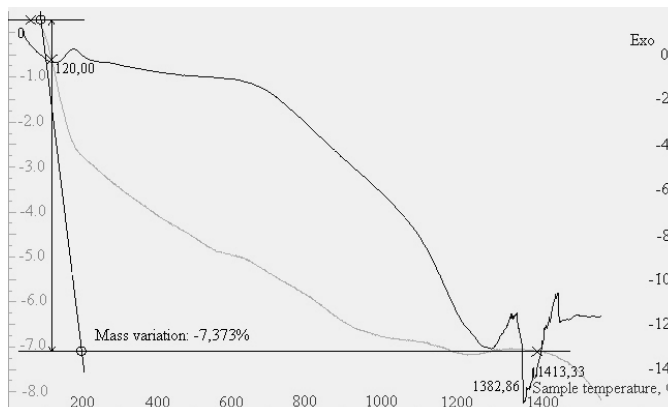
Diferenciāli termiskās analīzes termogrammā (sk. 7. att.), kas uzņemta gaisa atmosfērā 3 reizes pirolizētām lazdas paraugam, novērojami lieli masas zudumi – 86,123%, kas skaidrojams ar ogles izdegšanu gaisa atmosfērā. Temperatūras 123,00 °C un 168,78 °C notiek fizikāli saistītā ūdens aizvadišana, savukārt 604,13 °C temperatūrā notiek organisko vielu izdegšana un 754,29 °C temperatūrā notiek titāna dioksīda

modifikāciju maiņa – anatāzs pāriet rutilā, ko apliecina arī rentgenfāžu analīzes rezultāti (sk.9. att.).

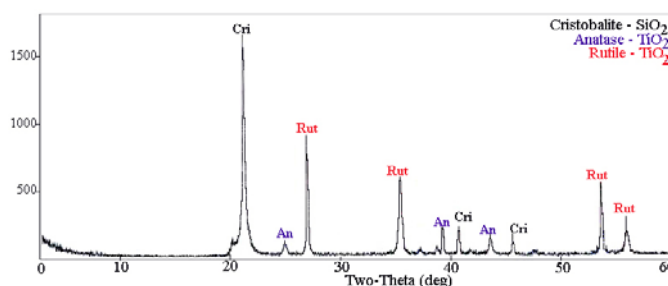
Uzņemta inertā He atmosfērā 3 reizes pirolizētām lazdas koksnes paraugam termogrammā (sk. 8. att.) nav novērojami lieli masas zudumi salīdzinājuma ar paraugiem, kuri apdedzināti gaisa atmosfērā. Paaugstinātās temperatūrās 1382,86 °C notiek SiC un attiecīgi 1413,33 °C temperatūrā kristobalīta veidošanās, ko apliecina arī rentgenfāžu analīzes rezultāti (sk.10. att.)



7.att. DTA līkne gaisa atmosfērā 3 reizes pirolizētām koksnes paraugam.



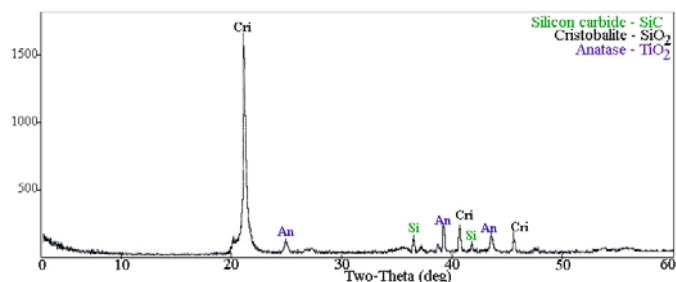
8.att. DTA līkne, kas uzņemta He atmosfērā 3 reizes pirolizētām paraugam.



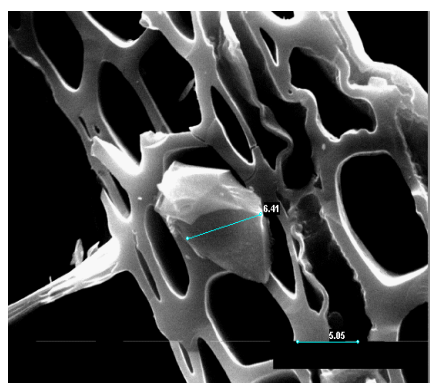
9.att. Ar solu apstrādāta un gaisa atmosfērā 1000 °C pirolizēta lazdas koksnes parauga rentgenogramma.

Rentgenfāžu analīze ar solu apstrādātam un 1000 °C gaisa atmosfērā pirolizētiem lazdas paraugiem uzrāda – anatāzu, rutilu, kristobalītu (sk. 9. attēlu). Trīs reizes apstrādāti un pirolizēti inertā atmosfērā 1450 °C temperatūrā lazdas un priedes koksnes paraugi uzrāda analogas rentgenogrammas ar

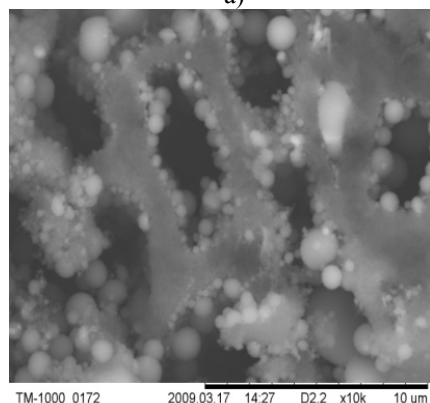
kristāliskām fāzēm – kristobalīts, anatāzs un SiC maksimumi (sk. 10. att.).



10.att. Trīs reizes apstrādāts un pirolizēts inertā atmosfērā lazdas koksnes paraugs.



a)



b)

11.att. a) Ar solu apstrādāts un apdedzināts lazdas koksnes paraugs. SEM attēls 25000 reižu palielinājumā; b) četras reizes apstrādāts un pirolizēts gaisa atmosfērā lazdas koksnes paraugs. SEM attēls 5000 reižu palielinājumā.

Pētot paraugu morfoloģiju un struktūru, izmantojot SEM attēlus, redzams, ka ar solu apstrādātā lazdas koksnes parauga porā izveidojies kristāls, kas ir 6,41 μm liels, izveidojušies kristāli ar tetragonālu raksturu (sk. 11.a. attēlu), kas liecina par titāna dioksīda - rutila modifikācijas kristāliem.

Trīs reizes ar solu apstrādātos un gaisa atmosfērā pirolizētos lazdas koksnes paraugos (sk. 11.b. attēlu) atšķirībā no vienas reizes apstrādātiem paraugiem porās parādās kristalizācijas dīgli un veidojas noapaļotie nanokristāliskie veidojumi, kas varētu būt SiO<sub>2</sub> vai TiO<sub>2</sub> sfēriskas daļiņas.

Eksperimentāli novērots, ka iespējams radīt jaunus materiālus, izmantojot sola-gēla tehnoloģiju ar vienkāršiem

principiem, selektīvi izvēloties dabas materiālus un labākos no tiem atlasot tālākām sintezēm. SiC keramikas iegūšana balstās uz gāzu iefiltrēšanas metodi paaugstinātā spiedienā, kura ir relatīvi dārga metode salīdzinājumā ar solu iefiltrēšanas metodi. Noskaidrots, ka vairākums koksnes tipu piebriest 60% etanola-ūdens šķīdumā labāk, salīdzinot ar 96% etanolu, kurā labāk piebriest tikai priedes koksnes paraugi, kas varētu būt skaidrojams ar koncentrētāka etanola šķīduma spēju efektīvāk šķīdināt tajā esošos sveķus un lignīnu. Rentgenfāzu analizē neapstrādātajos paraugos nav atrodamas kristāliskās fāzes, bet paraugiem ar SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> sistēmas sola iefiltrēšanu ir konstatētas galvenokārt anatāza, rutila, kristobalīta un silīcija karbīda kristāliskās fāzes.

#### LITERATŪRAS SARAKSTS

- [1] **Hench, L.** Biochemical Processing of Materials. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 1994, vol. 346, p. 993.
- [2] **Anderson, H. C.** Molecular biology of matrix vesicles. *Clinical Orthopaedics and Related Research*, 1995, vol. 314, p. 266-80.
- [3] **Collier, J. H., Messersmith, P. B.** Biomimetic mineralization: Mesoporous structures. *Nature*, 2001, vol. 356, N 6369, p. 516-518.
- [4] **Mandal, P.K., Majumdar, R., Mukherjee, K. K., et. al.** Active cellular preform derived from stems of jute and sticks of cane and their suitability for bulk porous Si/SiC ceramics. *Journal of Porous Materials*, 2009, vol.16, p. 157-163. <http://dx.doi.org/10.1007/s10934-007-9180-9>
- [5] **Shpeizman, V. V., Peschanskaya, N. N., Orlova T.S., et. al.** Microplasticity of biomorphic SiC/Al composite under uniaxial compression. *Physics of the Solid State*, 2009, vol. 51, p. 2458-62. <http://dx.doi.org/10.1134/S1063783409120051>
- [6] **Ratner, B. D., Bryant, S. J.** Biomaterials: Where we have been and where we are going. *Annual Review of Biomedical Engineering.*, 2004, vol. 6, p. 41-75. <http://dx.doi.org/10.1146/annurev.bioeng.6.040803.140027>
- [7] **Meier, P., Kaps, T., Kallavus, U.** Swelling of pinewood (*Pinus Sylvestris*) in binary aqueous solutions of organic substances. *Materials Science*, 2005, vol. 2, N 11, p. 140-146.
- [8] **Ota, T., Takahashi, M., Hibi, T.** Biomimetic Process for Producing SiC "Wood". *Journal of the American Ceramic Society*, 1995, vol. 78, p. 3409. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1995.tb07988.x>
- [9] **Greil, P., Lifka, T., Kaendl, A.** Biomorphic cellular silicon carbide ceramics from wood: I. Processing and microstructure. *Journal of the European Ceramic Society*, 1998, vol. 18, p. 1961-1973. [http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219\(98\)00156-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(98)00156-3)
- [10] **Bengisu, M.** *Engineering ceramics*. Berlin : Springer, 2001. 642 pp.
- [11] **Vogli, E., Mukerji, J., Hoffman, C., et. al.** Conversion of Oak to Cellular Silicon Carbide Ceramic by Gass Phase Reaction with Silicon Monoxide. *Journal of the American Ceramic Society*, 2001, vol. 84, N 6, p. 1236-1240. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb00822.x>
- [12] **Paccand, O., Derre, A.** Silicon Carbide Coating by Reactive Pack Cementation. *Chemical Vapor Deposition*, 2000, vol. 6, p. 33-40. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3862\(200002\)6:1<33::AID-CVDE33>3.0.CO;2-Z](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1521-3862(200002)6:1<33::AID-CVDE33>3.0.CO;2-Z)
- [13] **Vogt, U., Herzog, A., Graule, T., et. al.** Wood derived SiC ceramics with oriented porous structures via carbothermal reduction. *Materialica*, 2001, HTCMC 4, München.
- [14] **Willa J., Hoppea, A., Müllerb, F. A., et. al.** Bioactivation of biomorphous silicon carbide bone implants. *Acta Biomaterialia*, 2010, vol. 6, N 12, p. 4488-4494. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2010.06.036>

**Inna Juhneva**, Dr.sc.ing. (2003), Riga Technical University.

Since 1998 she has been working as a Senior Research Scientist, Assistant Professor at the Institute of Silicate Materials, Riga Technical University.- She is the author of 19 scientific publications; supervisor of bachelor, master theses.

Address: Azenes Str. 14/24, Riga, LV-1048, Latvia

E-mail: innaju@ktf.rtu.lv

**Gundars Mezinis**, Dr.habil.sc.ing. (1998), Professor at Riga Technical University.

Since 2000 he is a Head of the Institute of Silicate Materials, Riga Technical University.

He is the author of 158 scientific publications; supervisor of bachelor, master, doctoral theses.

Address: Azenes Str. 14/24, Riga, LV-1048, Latvia.

E-mail: gundarsm@ktf.rtu.lv

**Inga Klavina**, Mg.sc.ing. (2010), Riga Technical University.

From 2007 to 2010 she worked as an Assistant at the Institute of Silicate Materials, Riga Technical University.

Address: Azenes Str. 14/24, Riga, LV-1048, Latvia.

E-mail: inga.klavina@rtu.lv

**Alona Gabrene**, Mg.sc.ing. (2012), Riga Technical University.

Since 2007 she has been working as an Assistant at the Institute of Silicate Materials, Riga Technical University.

Address: Azenes Str. 14/24, Riga, LV-1048, Latvia.

E-mail: agabrene@ktf.rtu.lv

### **Inna Juhnevica, Gundars Mezinskis, Inga Klavina, Alona Gabrene. Synthesis and Properties of Ceramic Structure Using both Biomimetic and Sol-gel Methods**

Natural materials can be used as a source of new technologies for acquisition of materials. The principles of those new technologies are imitation of nature. Such a technology as bio-template is mainly used, which allows transforming bio-organic substances into high-strength and light-weight microcellular ceramic composites. The SiC ceramics is useful for new technical needs. It can be made by gas or sol infiltration. According to literature, understand conclusion can be made that sol-gel technology is a very progressive method. Hydrolysing ability of TOES under the condition of water vapour determines the stage of crystal formation. A very wide range of information is available about procuring of the SiC ceramics by the gas infiltration method under high pressure, which is a relatively expensive method compared to the sol infiltration method in air atmosphere.

The solution of ethanol-water dissolves a lignin and promotes the formation of individual cells along a cross-section.

If samples are treated with 5% NaOH liquid, then their mass decreases a little bit; this can be affected by the activation and removal of -OH groups. It is hard to treat pressed lichen samples, because of their solving process. The 3-aminopropyltriethoxysilane can be better infiltrated in samples, which were swelled in 60% ethanol-water liquid, compared to samples in 96% ethanol. Hazelnut-tree samples had the best results – 93.38 because of successful swelling in 60% ethanol – water liquid (compared to other type of wood) changed the structure and opened the capillaceous tubes. The sol infiltrated intensively for the first 5 days, but at repeated infiltration the proportion of increase was not so high anymore. The increase decreased approximately by 1/3 with each next cycle; this could be explained by the fact that samples became harder after each pyrolysis and there were not left any elastic bonds, but mostly the pores were already filled. However, the solid particles of sol continued to increase volumetric capacity in samples, even more than in the first infiltration cycle; the reason was the formation of crystalline centres. The process of hydrolysis is necessary for extra crystallization promotion.

The samples treated three times and pyrolysed in inert atmosphere at 1450 °C gave cristobalite, anatase and very significant SiC; however, the samples, which were treated in air atmosphere, gave only cristobalite, anatase and rutile.

Organic part controls the shape and direction of crystals made by crystallization processes; it can even determine the structure of crystals. The photos of SEM show that in wood there are regular, thread-like and oval crystals.

### **Инна Юхневича, Гундарс Межинскис, Инга Клявиня, Алёна Габрене. Получение и свойства структуры керамики биомиметическим и золь-гель методом**

Биологический мир может использоваться как источник новых технологий получения материалов. Принцип этой новейшей технологии - имитация природного материала. В основе лежит использование технологии биозаготовок, в результате которой биологическая субстанция превращается микроцеллюлярные керамические композиты с высокой прочностью и малым весом. SiC керамика связана с передовыми и новыми техническими потребностями. Данные композиции возможно получить с помощью насыщения биозаготовок газом или золем. Согласно литературным данным, можно сделать вывод, что технология золь гель очень распространённый метод. Способность TEOS гидролизироваться под действием паров воды определяет стадию образования кристаллов. В литературе доступен очень широкий спектр информации о получении SiC керамики методом насыщения образцов газом под давлением, который является относительно дорогостоящим методом по сравнению с методом насыщения золем в стандартных условиях.

Древесина очень хорошо набухает в различных растворителях и их растворах. Наибольшее влияние на адгезию древесины является водный раствор этанола небольших концентраций. Водный раствор этанола растворяет лигнин и способствует образованию индивидуальных ячеек в образце. Обработывая образцы 5 % раствором NaOH, немного уменьшается вес, что может объясняться активации и удалением - OH групп. Насыщение образцов 3-аминопропилтриэтоксисилоном происходит лучше в образцах которые предварительно были выдержаны в 60% водном растворе этанола по сравнению с образцами, выдержанными в 96% водном растворе этанола. Раствор, по сравнению с теми в этиловом спирте 96%. Используя неоднократную обработку 5% раствором аминопилтриэтоксисилана в бутаноле и неоднократно подвергая образцы гидролизу, с каждым последующим обжигом значительно уменьшаются массовая усадка. Получены пористые образцы орешника с высокой прочностью и модулем эластичности, значения которых увеличивается с каждым циклом насыщения и обжига образцов.

Три раза обработанные и обожжённые в инертной атмосфере при 1450°C образцы представляет кристаллические фазы - кристоболит, анатаз и очень интенсивную фазу SiC, в свою очередь обожжённые образцы в атмосфере воздуха не представляют SiC, а только кристаллические фазы кристоболит, анатаз и рутил.

Органическая часть образцов контролирует форму и направление образования кристаллов, которые образовались в результате кристаллизации, эта может даже определить структуру кристалла. Фотоснимки СЭМ в образцах древесины представляют кристаллы как регулярные, так и нитеобразные, а также овальные.