遗态材料的制备及微观组织分析*

张 荻** 孙炳合 范同祥

(上海交通大学金属基复合材料国家重点实验室、上海 200030)

摘要 通过选用以白松、黑胡桃木和水曲柳等植物结构为模板,预处理后经硅树脂和钛酸丁酯等物质的浸渍与耦合处理,制备了具有保持植物纤维原始形态的多孔碳化物遗态材料.研究结果表明:制备得到的遗态材料均为多孔材料,其组织特征继承了所选用的天然植物模板材料的原有组织形态,具有不同尺寸层次的孔径分布结构.

关键词 植物模板 遗态材料 微观结构 孔径分布

自然界在长期进化演变过程中,形成了各种完美独特的结构组态及优异性能. 受自然界的启发,材料研究者试图揭示生物系统中的结构特征与形成机制,从而进一步应用于材料设计与制备. 由此发展了以研究生物系统的结构和性质并为工程技术提供设计思想及工作原理的仿生学[1-9]. 近年来,研究者发现: 可以利用天然生物系统中的有机组织,例如: 木材、黄麻、硅藻土及鱼鳞等,通过工艺控制,直接转化为复制了原有结构形态的无机陶瓷材料,在导电、导热、耐磨、耐腐蚀及吸附性能等方面显示了良好的应用性能,是传统材料制备方法所不能及的[10-17]. 同时,国内外研究者还采用了多种不同的浸渍熔融物,如无机熔融硅、液化木材、金属及磁性物质等材料,在各种不同工艺控制下与木质材料复合制备了不同种类的复合陶瓷材料,以期实现天然材料的高性能化和功能化,例如:高强度、耐磨性、抗阻尼及保温性能等[18-25]. 为了达到不同应用性能的要求,研究者对天然材料进行了不同的工艺处理,例如组织密实化及多孔结构优化等. 这一研究领域的发展体现了人类向大自然学习层次的不断深入,即借用自然界经亿万年优化的生物自身多层次、多维的本征结构和形貌作为模板,采用人工耦合处理,通过生物结构和形态的遗传,化学组分的变异,制备既保持自然界生物精

²⁰⁰³⁻¹¹⁻¹⁵ 收稿, 2004-05-27 收修改稿

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 50271041, 50371055)、"863"计划(批准号: 2002AA334030)、上海市基础研究重点项目(批准号: 03JC14044)、霍英东基金(批准号: 94010)和教育部优秀青年教师资助计划资助项目

^{**} E-mail: zhangdi@sjtu.edu.cn

细形貌和结构, 又有人为赋予特性和功能的新型材料, 由生物的形貌和结构向新 型材料的转化和处理过程,称为材料的遗态过程,得到的新型材料可称为遗态材 料.

本文中选用具有多孔结构的木材为生物模板材料, 如白松、黑胡桃木及水曲 柳等。通过不同浸渍剂的选择与工艺处理。制备了具有高度保持生物模板材料原 有分级多孔结构的 SiC/C 和 TiC/C 遗态陶瓷材料, 并对其制备前后的微观结构等 特征变化进行了讨论分析.



1 实验方法

选用具有不同结构特征的木材,如 白松、黑胡桃木及水曲柳等作为模板, 分别采用硅树脂(20℃时黏度 6~25 mPa · s, 固体含量 27.5~32.5%)及钛酸 丁酯(化学纯、浓度>98.0%、密度 0.999~1.003 g/mL)作为浸渍溶液. 根据 图 1 给出的遗态陶瓷材料制备工艺. 制 备了 SiC/C 和 TiC/C 遗态陶瓷材料.

采用 X 射线衍射(XRD, Cu-Kα, Rakaku-D/ maxAIIIX)检测了材料的相组 成,用扫描电子显微镜(SEM, HITACHI, S-520)、透射电子显微镜(TEM, H800,加 速电压 200kV)和高分辨电子显微镜 (HRTEM, H9000, 加速电压 300 kV)观 察了遗态陶瓷材料制备前后的微观组织

结构变化, 并用压汞仪(AutoPoreIV 9500, Micromeritics)研究了材料的孔径分布 等特征.

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

将选用的木材炭化, 在不同方向上(轴向、径向和切向)会产生不同程度的收 缩, 但其孔隙率一般比炭化前增加 20~30%. 炭化后, 木材原有的纳米到微米尺 度范围内的分级结构保留了下来, 疏松多孔的结构更加有利于浸渍物的渗透Ш. 图 2~4 显示了不同木材结构在经不同浸渍物浸渍烧结后制备SiC/C和TiC/C遗态陶 瓷材料前后的微观组织结构. 从炭化后木材模板的原始微观组织结构(图2)可以 发现. 不同木材具有迥异的结构形态, 它们主要由孔径较大的导管与较小的纤

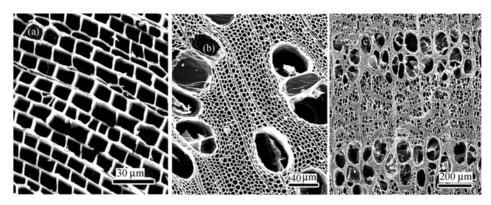


图 2 不同木材模板的微观组织结构 (a) 白松, (b) 黑胡桃木, (c) 水曲柳

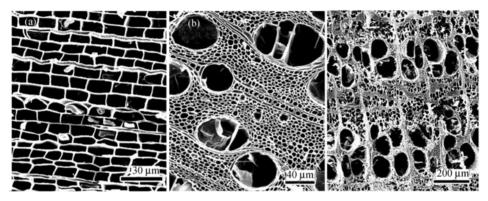


图 3 SiC/C 遗态陶瓷的微观组织结构 (a) 白松, (b) 黑胡桃木, (c) 水曲柳

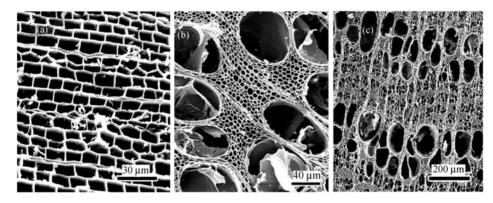


图 4 TiC/C 遗态陶瓷的微观组织结构 (a) 白松, (b) 黑胡桃木, (c) 水曲柳

维管胞组成,具有不同尺寸结构,组织排列比较规整.图 3 是不同木材模板材料 浸渍甲基硅树脂后经 1400℃烧结条件后制备的 SiC/C 遗态陶瓷材料的微观结构.

图 4 是木材模板浸渍钛酸丁酯后烧结制备的 TiC/C 遗态陶瓷材料的微观组织结构.可以发现,同一木材模板经不同浸渍物浸渍制备得到的遗态陶瓷材料较好地保留了模板材料的原有多孔结构特征,没有出现形态畸变及孔隙堵塞等现象.

2.2 XRD 分析

木材模板在浸渍甲基有机硅树脂后,在真空炉中高温烧结可以制备得到SiC/C遗态陶瓷材料.高温条件下,会导致沉积在模板中的有机硅树脂解聚,并伴随着甲基聚硅氧烷重新合成具有简单结构的无定形化合物^[26].图 5(a)显示了不同温度下制备SiC/C遗态陶瓷材料的X射线衍射图.研究结果表明,碳与含硅化

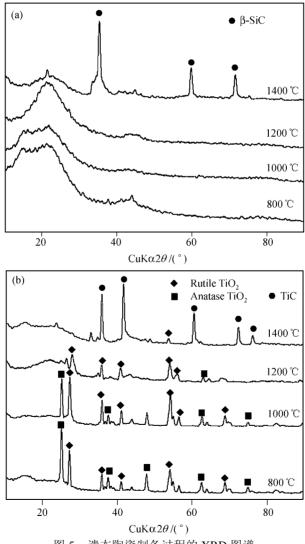


图 5 遗态陶瓷制备过程的 XRD 图谱 (a) SiC/C 遗态陶瓷, (b) TiC/C 遗态陶瓷

SCIENCE IN CHINA Ser. E Engineering & Materials Science

合物在 1400°C时反应生成β-SiC^[29]. 对于TiC/C遗态陶瓷材料的制备过程,通过 XRD结果表明,作为制备TiC/C的钛酸丁酯,易在空气中吸湿水解,干燥后在低于 800°C烧结温度下发生分解,形成低温相锐钛型(anatase)TiO₂ 和少量的高温相 金红石型(rutile)TiO₂,随着温度的升高,锐钛型TiO₂ 不断地转变为金红石型TiO₂ 在 1400°C时和碳反应生成了TiC(如图 5(b))^[27,28]. 从制备碳化物遗态陶瓷的XRD 图谱可以看出,经 1400°C高温烧结后,在 22°附近仍存在着较大的非晶碳峰,说明碳的组织仍主要为非晶碳.

2.3 TEM 分析

图 6 是制备得到的SiC/C遗态陶瓷材料的透射电子显微镜形貌图和相应的选区电子衍射谱. 从透射电子显微镜照片可以看出, 反应生成物SiC主要分布在模板材料细胞孔壁的外层部分, 细胞壁中间部分仍残存着未反应的碳^[29]. 其中, SiC/C遗态陶瓷中的SiC含量可以通过多次浸渍的方法得到提高, 加厚SiC层. 由图 6(b)中SiC的电子衍射可知, 生成物SiC中存在大量的层错. 图 7(a)中SiC的高分辨电子显微镜图像证实了这一点. 图 6(c)是SiC/C遗态陶瓷中残存的碳的

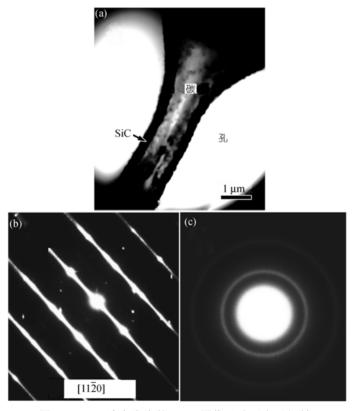


图 6 SiC/C 遗态陶瓷的 TEM 图像及选区电子衍射 (a) SiC/C 形貌, (b) SiC 电子衍射, (c) 残余碳电子衍射

www.scichina.com

电子衍射图谱,可以看出未参与反应的碳在 1400℃的高温烧结后仍主要处于无 定形状态,但由图 7(b)中碳的高分辨电子显微镜结果可以观察到,碳已在纳米尺 度范围内趋向有序化排列.

图 8 是制备得到的 TiC/C 遗态陶瓷的 TEM 形貌和反应生成物 TiC 的高分辨 TEM 图像以及相应的电子衍射图谱. 生成物 TiC 同样分布在模板材料细胞壁的

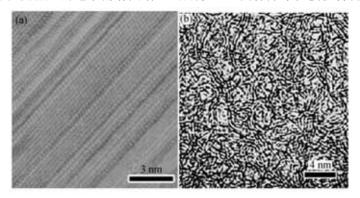


图 7 SiC/C 遗态陶瓷中 SiC(a)和碳(b)的高分辨 TEM 图像

(a)

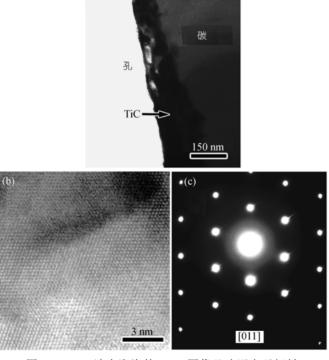


图 8 TiC/C 遗态陶瓷的 TEM 图像及选区电子衍射 (a) TiC/C 形貌, (b) TiC 的高分辨 TEM, (c) TiC 电子衍射

SCIENCE IN CHINA Ser. E Engineering & Materials Science

表层部分,内部仍存在大量未反应的碳.由图 8(b)中TiC的高分辨TEM照片和图 8(c)中其相应的电子衍射谱表明,TiC的衍射花样完整,斑点清晰,结晶完整,并且TiC/C遗态陶瓷中残存的碳表现出了同制备SiC/C遗态陶瓷中残存碳同样的形貌变化[27].

综上说明,经一次渗透后,浸渍液经模板胞壁表面的孔隙渗透到细胞壁内部,由于内部较为密实的结构,致使浸渍物主要渗透沉积在模板材料细胞管壁外层,在高温下与基体碳材料发生原位反应,造成反应产物主要分布在细胞壁的表层.这同时表明,实验中经一次浸渍制备的遗态陶瓷材料为 SiC/C 或 TiC/C 复合材料.

2.4 孔径分布

图 9 是木材模板在制备遗态陶瓷材料前后的孔径分布曲线图. 图 9(a)显示,

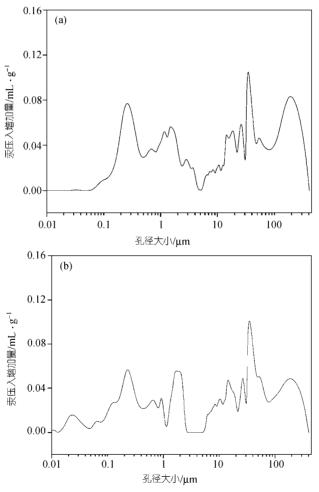


图 9 遗态陶瓷材料制备前后的孔径分布曲线图 (a) 木炭, (b) SiC/C 遗态陶瓷

www.scichina.com

炭化后的水曲柳模板在不同尺度上具有结构特征,这也正是天然材料所特有的分级结构(主要由孔径较大的导管与较小的纹孔及其他微孔形成). 图 9(b)给出了1400℃条件下制备的SiC/C遗态陶瓷材料的孔径分布图. 比较发现,浸渍烧结后得到的SiC/C遗态陶瓷材料仍然保持了很好的孔径尺度分级特征,并且与原模板结构具有近乎一致的孔径分布. 同时,在 10~50 nm尺度范围内,遗态陶瓷材料出现了模板材料所没有的孔径分布峰. 这可能由于细胞壁外层生成了碳化硅,由此表面产生了许多微孔隙造成的. 实验数据说明,制备得到的SiC/C遗态陶瓷材料遗传了原模板材料的结构与形态,具有多级尺寸分布特征,而且,这一遗态材料保持的孔径尺寸分级,与TiC/C遗态陶瓷材料研究中所得到的结果趋势相同^[27,29]. 这一结果表明,人们可以利用自然界的天然材料结构特征设计制备多种不同的结构功能材料.

3 总结

研究结果表明:通过采用不同结构生物模板材料,可以制备多孔碳化物等多种遗态材料.这种材料的微观组织结构继承了植物模板原有的多结构及多维的形态特征,具有良好的多级孔径分布特征.目前,遗态材料的研究无论在其结构性还是在其功能性方面都取得了一定的成果,但许多问题仍处于探索阶段,并有待进一步深入的研究探讨.向自然界学习,以天然生物本征形貌与结构为模板,发展新型结构功能化材料.为今后材料设计与制备领域拓展了极大的空间.

参 考 文 献

- 1 Mann S, Hannington J P, Williams R J P. Phospholipid vesicles as a model system for biomineralization. Nature, 1986, 324: 565~567
- 2 Clegg W J, Kendall K, Alford N M, et al. A simple way to make tough ceramics. Nature, 1990, 347: 455~457[DOI]
- 3 Mann S. Molecular tectonics in biomineralization and biomimetic materials chemistry. Nature, 1993: 365, 499~505[DOI]
- 4 Fiona C M, Vanessa J W, Duncan L N, et al. Synthesis of inorganic nanophase material in supramolecular protein cages. Nature, 1991, 349: 684~687[DOI]
- 5 Fritz M, Belcher A M, Radmacher M, et al. Flat pearls from biofabrication of organized composites on inorganic substrates. Nature, 1994, 373: 49~51[DOI]
- 6 Heuer A H, Fink K J, Laraia V J, et al. Innovative materials processing strategies: a biomimetic approach. Science, 1992, 255: 1098~1105
- 7 姚康德, 沈 锋. 生物材料的仿生构思. 中国工程科学, 2000, 2(6): 16~20
- 8 李恒德, 冯庆玲, 崔福斋, 等. 贝壳珍珠层及仿生制备研究. 清华大学学报, 2001, 41(4~5): 41~47
- 9 张刚生. 生物矿物材料及仿生材料工程. 矿产与地质, 2002, 16(2): 98~102
- 10 Patel M, Padhi B K. Titania fibres through jute fibre substrates. J Mater Sci Lett, 1993, 12: 1234~1235
- 11 Greil P, Lifka T, Kaindl A. Biomorphic cellular silicon carbide ceramics from wood: I processing and microstructure. J Eur Ceram Soc, 1998, 18(14): 1961~1974[DOI]
- 12 Sieber H, Kaindl A, Greil P. Biostructure derived ceramics. Ceramic Engineering and Science Proceedings, 2000, 21(4): 53~60
- 13 Shin Y, Liu J, Chang J H, et al. Hierarchically ordered ceramics through surfactant templated sol-gel mineralization of biological cellular structures. Adv Mater, 2001, 13(10): 728~732[DOI]

- 14 Okabe T, Saito K, Hokkirigawa K. New porous carbon materials, woodceramics: Development and fundamental properties. J Porous Mater, 1996, 2: 207~213
- 15 Hokkirigawa K, Okabe T, Saito K. Wear properties of new carbon materials: Woodceramics. J Porous Mater, 1996, 2: 229~235
- 16 Kano M, Momota M, Okabe T, et al. Specific heat capacity of new porous carbon materials: Woodceramics. Thermochimica Acta, 1997, 191: 175~177[DOI]
- 17 Shibata K, Okabe T, Saito K, et al. Electromagnetic shielding properties of woodceramics made from wastepaper. J Porous Mater, 1997, 4: 269~275[DOI]
- 18 王西成, 田 杰. 陶瓷化木材的复合机理. 材料研究学报, 1995, 10(4): 435~440
- 19 谢贤清,张 荻,范同祥,等. 具有网络互穿结构的木质陶瓷复合材料. 材料研究学报, 2002, 16(3): 259~262
- 20 Hirose T, Fujino T, Fan T X, et al. Effect of carbonization temperature on the structural changes of woodceramics impregnated with liquefied wood. Carbon, 2002, 40(5): 761~765[DOI]
- 21 Singh M, Salem J A. Mechanical properties and microstructure of biomorphic silicon carbide ceramics fabricated from wood precursors. J Eur Ceram Soc, 2002, 22: 2709~2717[DOI]
- 22 Qiao G J, Ma R, Cai N, et al. Microstructure transmissibility in preparing SiC ceramics from natural wood. J Mater Proc Tech, 2002, 120: 107~110[DOI]
- 23 Zhang D, Fan T X, Sun B H, et al. Microstructure and properties analysis of composites based on woodceramics. Key Eng Mater, 2003, 249: 31~36
- 24 Oka H, Hojo A, Seki K, et al. Wood construction and magnetic characteristics of impregnated type magnetic wood. J Magnetism and Magnetic Mater, 2002, 239: 617~619[DOI]
- 25 Nagasawa C, Kumagai Y, Urabe K, et al. Electromagnetic shielding particleboard with nickel-plated wood particles. J Porous Mater, 1999, 6: 247~254[DOI]
- 26 A Π 克列什科夫. 硅有机化合物及其应用. 北京: 中国工业出版社, 1962. 11, 204
- 27 Sun B H, Fan T X, Zhang D, et al. The synthesis and microstructure of morph-genetic TiC/C ceramics. Carbon, 2004, 42: 177~182[DOI]
- 28 Sun B H, Fan T X, Zhang D. Production of morph-genetic TiC/C ceramic. Materials Letters, 2004, 58: 798~801[DOI]
- Zhang D, Sun B H, Fan T X, et al. Morph-genetic materials derived from plants. Trans MRS-J, 2004, in press