

Oksidacija in zaščita ogljikovih kompozitov

Oxidation and Protection of Carbon/Carbon Composites

Nardin V¹, R. Turk, Univerza v Ljubljani, FNT, Odsek za metalurgijo in materiale
G. Borchardt, Institut für Allgemeine Metallurgie, Technische Universität Clausthal,
Deutschland

S pomočjo termogravimetrične analize smo raziskali potek oksidacije ogljikovih kompozitov na zraku in učinkovitost različnih zaščitnih oplaščenj v temperaturnem območju med 500 in 800°C. Vpliv oksidacije na mehanske lastnosti smo določili s tlačnimi testi.

Ključne besede: ogljikovi kompoziti (C/C kompoziti), oksidacija, mehanske lastnosti, večplastna oplaščenja

The oxidation behavior of Carbon/Carbon composites and oxidation protection of different multilayer coatings have been studied in temperature range 500 to 800°C. Effect of oxidation on compression strength was determined using compression test.

Key words: carbon/carbon composites, oxidation, multilayer coatings, compression strength

1. Uvod

Ogljikove kompozite sestavlja ogljikova grafitna matrika, ojačana z ogljikovimi vlakni (od tod tudi ime C/C - kompoziti). Zaradi izrednih mehanskih in trdnostnih lastnosti ter nizke teže, postajajo C/C kompoziti eni najpomembnejših gradbenih materialov v vesoljski, letalski, medicinski, športni industriji in drugih vejah industrije.

C/C kompoziti v inertni atmosferi ohranjajo trdoto, dimenzije, modul elastičnosti in ostale mehanske lastnosti tudi pri visokih temperaturah (do 2400°C in več), ki so usodne za večino drugih materialov^(1,2,3,4). Različni spleti ogljikovih vlaken (v eni, dveh ali treh smereh) zagotavljajo željene mehanske lastnosti posameznim izdelkom. Močne kovalentne vezi povzročajo majhno difuzivnost ogljikovega atoma, ki v kombinaciji z grafitno kristalno strukturo, ki je močno anizotropna, omogoča dobro odpornost proti lezenju.

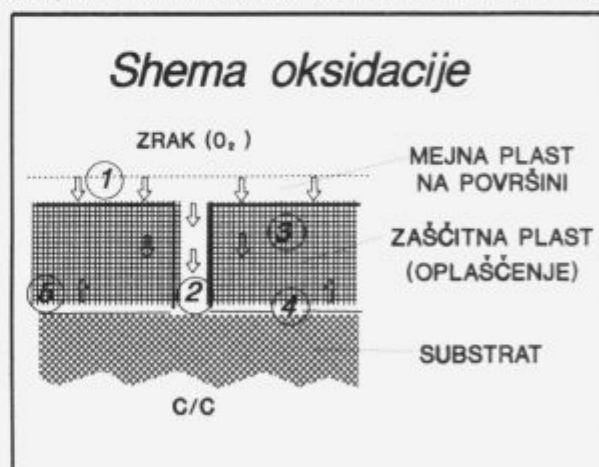
Največja slabost C/C kompozitov je močna reakcija ogljika s kisikom pri temperaturah nad 500°C. Zaradi tega C/C kompozite zaščitimo z različnimi oplaščenji oziroma inhibitorji, ki naj bi zmanjšali oziroma preprečili dostop kisika v notranjost kompozita.

2. Eksperimentalno delo in analiza rezultatov

S pomočjo termogravimetrične analize smo določevali kinetiko oksidacij C/C vzorcev. Izbran material je bil BB 77655, ogljikov kompozit z dvodimenzionalnim spletom vlaken, dobavljen v dveh oblikah: izdelan v laboratoriju in industriji. Povprečna izmerjena gostota vzorcev je bila 1.64 g/cm³, povprečna odprta poroznost pa 6.5 %. Vzorci so bili kapilarno silicirani, dimenzij: 20.1/20.1/1.8 mm.

Vzorci smo izotermično oksidirali v vertikalni, na obeh koncih odprti, Sartoriusovi peči, v mirujočem zraku pri tlaku 101325 Pa. Pred oksidacijo smo določili temperaturni profil peči, sredino delovne cone in morebitna izparevanja Pt nosilcev.

Spremembo teže zaradi odgora ogljika v odvisnosti od časa oksidacije smo direktno merili z Sartoriusovim računalniško krmiljenim merilnim sistemom in jih zapisovali v računalnik.



Slika 1: Potek oksidacije oplaščenih C/C vzorcev in možni oksidacijski procesi
Figure 1: Oxidation of coated C/C samples with possible oxidation processes

Hitrost oksidacije oplaščenih C/C vzorcev uravnava naslednji oksidacijski procesi⁽¹⁻⁶⁾:

1. Difuzija plinske faze skozi mejno plast na površini
Diffusion across the boundary layer
2. Difuzija plinske faze skozi pore in razpoke
Diffusion through cracks and pores

¹ Vladimir Nardin, dipl. inž. met.
FNT, Odsek za metalurgijo in materiale
Aškerčeva 12, 61000 Ljubljana

3. Difuzija plinske faze skozi kondenzirano fazo
Condensed phase diffusion
4. Površinska reakcija med ogljikom in kisikom
Reaction at the interface
5. Difuzija CO in CO₂ oziroma reakcijskih produktov navzven
Backward diffusion of reaction products

Ko vzorec iz kapilarno siliciranega ogljikovega kompozita izpostavimo temperaturni obremenitvi, pride zaradi razlik v temperaturnem razteznostnem koeficientu do bolj ali manj intenzivnega pojava razpok. Le-te predstavljajo proste poti za difuzijo kisika do grafitne površine, njihova geometrija in število pa je glavni vzrok oksidacije. Shema oksidacije in procese, ki uravnavajo hitrost oksidacije, prikazuje **slika 1**.



Slika 2: Hitrost oksidacije ogljikovih kompozitov na zraku pri temperaturah nad 500°C strmo narašča

Figure 2: Oxidation rate of Carbon/Carbon composites in air at temperatures, higher than 500°C rapidly increases



Slika 3: Oksidacija laboratorijsko in industrijsko izdelanih C/C vzorcev. Naključna odstopanja se povečujejo s časom oksidacije oziroma z neenakim povečevanjem reakcijske površine

Figure 3: Oxidation of laboratorial and industrial produced C/C samples. Difference in weight loss vs. time increases with oxidation time and is a function of reaction surface

Potek oksidacije oziroma relativno spremembo teže s časom oksidacije prikazuje **slika 2**. Termogravimetrične meritve so pokazale, da potek oksidacije ni odvisen od razlik v izmerjeni odprti poroznosti, ki je za testirane vzorce znašala od 3 in 10%.

Opazovanja s SEM so razkrila mikrorazpoke že v silicijevem oplášenju neoksidiranih vzorcev, kar je verjetno posledica proizvodnega postopka. Število razpok in njihova geometrija se pri povišanih temperaturah močno poveča, razpoke pa za kisik predstavljajo prosto pot do površine. Zaradi oksidacije postaja površina vzorca vse bolj porozna, realna reakcijska površina pa se poveča za nekaj sto-krat. Po daljših časih oksidacije so v vzorcu že opazne izdobljene kapilare, na koncu pa od kompaktnega materiala ostane le še silicijev skelet.

Pri določevanju kinetike oksidacije smo se osredotočili na kratkotrajno oksidacijo, ki ima bistven tehničen pomen. Spreminjanje teže kompozita zaradi odgora ogljika smo lahko dobro opisali s polinomi druge stopnje v naslednji obliki:

$$\Delta m = f(t) = at^2 + bt + c$$

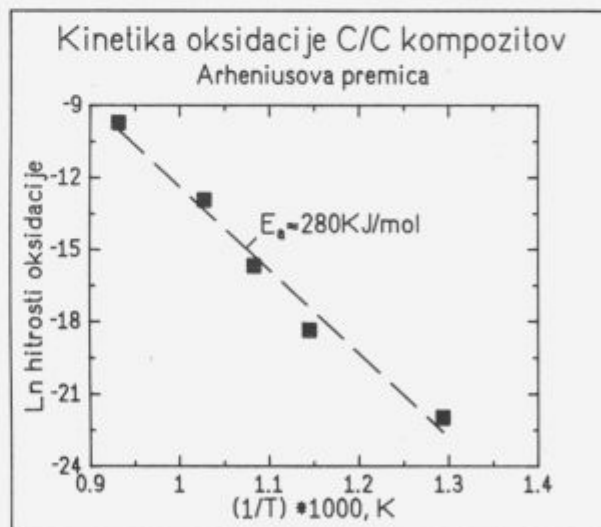
$$T = \text{konst}, p = \text{konst}$$

Z odvajanjem zgornje enačbe po času t in s poenostavitvijo, da pri naših pogojih poteka le površinska reakcija med ogljikom in kisikom v naslednji obliki:



smo sestavili Arrheniusovo premico in določili aktivacijsko energijo za odgorevanje ogljika iz kompozita, ki za kratkotrajno oksidacijo (zmanjšanje teže do 10%) znaša 280 kJ/mol.

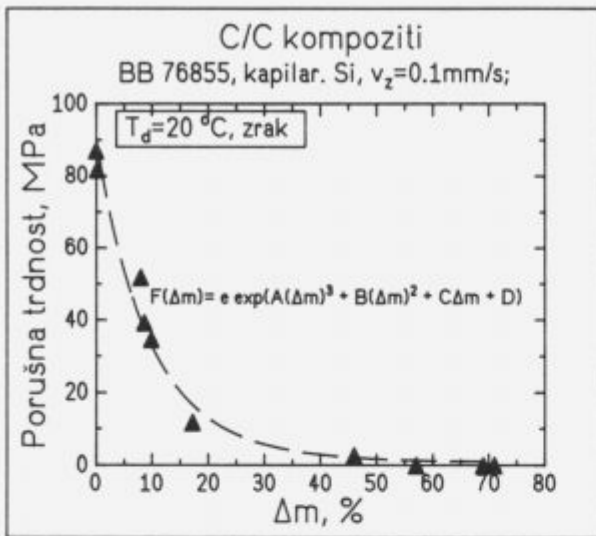
Po prvi fazi, v kateri hitrost oksidacije uravnava površinska reakcija med ogljikom in kisikom, nastopi pri večjih procentih odgora druga faza, v kateri hitrost oksidacije uravnava difuzija kisika v notranjost kompozita in difuzija CO₂ oziroma reaktantov navzven.



Slika 4: Arrheniusova premica

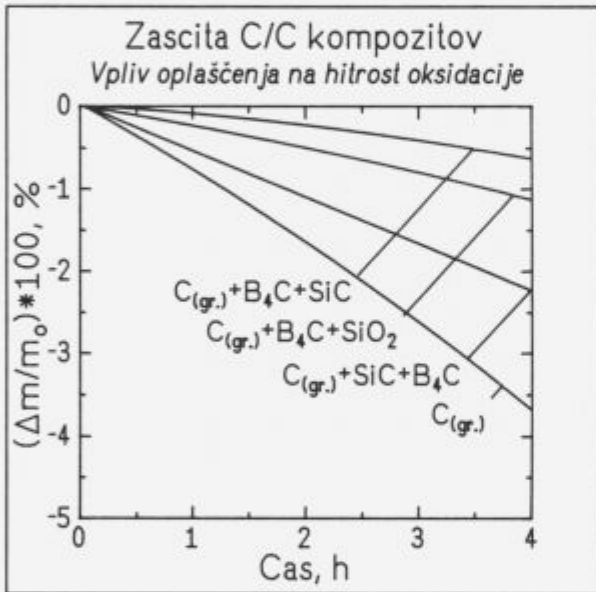
Figure 4: Arrhenius Plot

Oksidacija močno vpliva na mehanske in trdnostne lastnosti C/C kompozitov. Oksidacija uniči kompaktnost matrike in razjeda ogljikova vlakna, ki so glavni nosilec trdnosti. Že nekaj odstotkov izgube teže zaradi odgorevanja ogljika popolnoma izniči njihovo uporabnost.



Slika 5: Vpliv zmanjšanja teže zaradi oksidacije ogljika na tlačno trdnost ogljikovih kompozitov

Figure 5: Effect of weight loss on compression strenght of oxided C/C samples



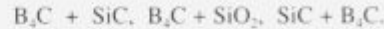
Slika 6: Vpliv oplaščenja na hitrost oksidacije pri temperaturi 600°C

Figure 6: Effect of different C/C coatings on oxidation behaviour at 600°C

Različno oksidirane vzorce smo na testni napravi Gleeble 1500 tlačno obremenjevali do porušitve.

Rezultate teh testov prikazuje **slika 5**:

Ker je učinkovitost oplaščenja bistvenega pomena za uporabnost C/C kompozitov na povišanih temperaturah, smo testirali še naslednje kombinacije večplastnih PVD oziroma CVD nanosov:



Zelo pomemben segment v oplaščenju je borov karbid B_4C , ki na povišanih temperaturah v prisotnosti kisika tvori tekočo fazo B_2O_3 , le-ta pa zapolni pore v SiC v oplaščenju, razpoke zaradi različnega temperaturnega razteznostnega koeficienta med C/C in oplaščenjem, razpoke zaradi temperaturnih šokov in ostale napake v keramičnem oplaščenju. Učinkovitost tega oplaščenja pa se zmanjšuje pri temperaturah nad 650°C zaradi vedno večje hlapljivosti borovega oksida.

Potek oksidacije različno oplaščenih vzorcev na 600°C prikazuje **slika 6**.

3. Zaključek

Kritična temperatura za intenzivno oksidacijo kapilarno siliciranih ogljikovih kompozitov je 600°C. Pri kratkotrajni oksidaciji hitrost oksidacije uravnava površinska reakcija med ogljikom in kisikom. Že nekaj odstotkov odgora ogljika izniči mehanske in trdnostne lastnosti kompozita.

Razvoj večplastnih oplaščenj gre v taki smeri, da s poviševanjem temperature različne plasti zapolnjujejo napake, ki so nastale v sosednjih plasteh.

Literatura

- 1 D. W. McKee: Oxidation and Protection of C/C Composites, *Carbon* (Pergamon Journals), 25, 1987, 4, 551-557
- 2 D. W. McKee: Oxidation Behaviour of Matrix-Inhibited C/C Composites, *Carbon* (Pergamon Press), 26, 1988, 5, 659-665
- 3 S. M. Gee, J. A. Little: Oxidation Behaviour and Protection of C/C Composites, *Journal of Material and Science*, 26, 1991, 1093-1100
- 4 Krishan Luthra: Oxidation of C/C Composites-A Theoretical Analysis, *Carbon* (Pergamon Press), 26, 1988, 2, 217-224
- 5 Tsung-Ming Wu, Wen-Cheng Wei, Shu-En Hsu: On the Oxidation Kinetics and Mechanisms of Various SiC-Coated C/C Composites, *Carbon* (Pergamon Press), 29, 1991, 8, 1257-1265
- 7 Philippa Crocker and Brian McEnaney: Oxidation and Fracture of a Woven Carbon-Carbon Composites, *Carbon* (Pergamon Press), 29, 1991, 881-885
- 8 K. L. Luthra: Chemical Interactions in High-Temperature Ceramic Composites; *J. Am. Cer. Soc.*, 71, 1988, 1114