

VISOKOTEMPERATURNA OKSIDACIJA GRAFITA

Saša Javorič, Fakulteta za naravoslovje in tehnologijo, Oddelek za metalurgijo in materiale, Univerza v Ljubljani, Lepi pot 11, 1000 Ljubljana, Slovenija

High Temperature Oxidation of Graphite



ABSTRACT

A major problem of C/C composites is their application in oxidative environments. Due to the of carbon burn off from fibers and matrix during oxidation, the cracking and erosion of fiber and matrix structure appear. With protective layer on the surface, it is possible to reduce the burn off of the carbon. During oxidation the oxide layer forms and prevents diffusion of oxygen into the composite. Results show that protective layers of SiC and B₄C offer an efficient protection against oxidation in the temperature interval between 600 and 1000 °C.

POVZETEK

Največji problem uporabe C/C kompozitov je njihova uporaba v oksidativnih atmosferah. Odgor ogljika iz vlaken in matice med oksidacijo povzroča nastanek razpok in erozijo strukture vlaken in grafitne matice. Odgor ogljika lahko zmanjšamo z nanosom zaščitne plasti na površino. Med oksidacijo se na površini tvori oksidna plast, ki preprečuje difuzijo kisika v notranjost. Rezultati kažejo, da je zaščitna plast, sestavljena iz SiC in B₄C, učinkovita v temperaturnem intervalu 600 - 1000 °C.

1 Uvod

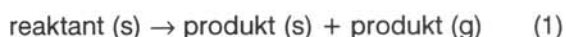
Ogljikova vlakna in ogljikovi kompoziti (C/C kompoziti) so tehnološko pomembni materiali predvsem zaradi kombinacije dobrih mehanskih lastnosti in majhne gostote. Uspešno nadomeščajo klasične materiale v letalski, raketni in vesoljski tehniki (kjer je njihova majhna specifična teža ključnega pomena), v avtomobilski industriji, medicini in v proizvodnji športne opreme.

C/C kompoziti so sestavljeni iz spletovalnih ogljikovih vlaken in grafitne matice. V reaktivnih atmosferah (vroči strujajoči plini) C/C kompoziti oksidirajo, pri tem nastajajo plinski produkti (CO, CO₂). Odgor ogljika iz vlaken in matice med oksidacijo povzroča nastanek razpok, ki se širijo v notranjost kompozita. Zaradi razpok in erozije so kompoziti bolj krhki, njihove mehanske lastnosti so slabše. Ker so zaradi oksidacije kompoziti kot trajno gradivo v oksidativnih atmosferah skoraj neuporabni, jih moramo predhodno zaščititi.

Odgor ogljika lahko zmanjšamo z nanosom zaščitne plasti na površino. Na površini se tvori oksidna plast, ki preprečuje difuzijo kisika v notranjost. Med oksidacijo grafita se zaradi tvorbe oksidov in odgorevanja ogljika masa vzorca spreminja. Kontinuirno in natančno spremljanje spremembe mase vzorca v odvisnosti od temperature in/ali časa oksidacije omogoča termogravimetrična analiza (TGA).

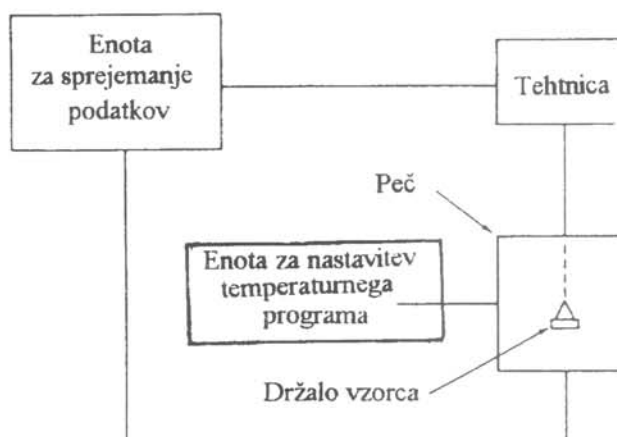
2 Termogravimetrična analiza (TGA)

S termogravimetrično analizo lahko spremljamo potek vseh reakcij, kjer se med segrevanjem spreminja masa vzorca: pri adsorpciji ali desorpciji plina, izhlapevanju, izparevanju, razkroju ali sublimaciji. Reakcije lahko v splošnem zapišemo v naslednji obliki:



Z enačbo (1) lahko ponazorimo izparevanje ogljika med oksidacijo grafita, kjer se masa vzorca zmanjšuje zaradi plinastega produkta (CO₂), ki izhaja. Pri oksidaciji zaščitne plasti B₄C oz. SiC pa nastaja oksidna plast B₂O₃ oz. SiO₂, kar lahko ponazorimo z enačbo (2). Masa vzorca se pri tem povečuje.

Naprava za termogravimetrično analizo se imenuje toplotna tehtnica in je sestavljena iz natančne tehtnice, peči, enote za nastavitve temperaturnega programa in enote za sprejemanje podatkov (slika 1). Zagotoviti moramo kontinuirno in natančno spremljanje spremembe mase vzorca. Nekatere tehtnice so narejene tako, da lahko kar direktno odčitavamo spremembo mase vzorca v procentih glede na začetno maso.

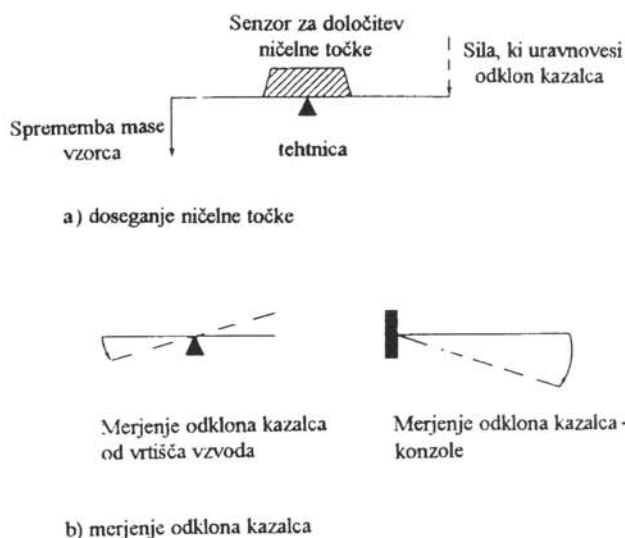


Slika 1: Shematični prikaz naprave za termogravimetrično analizo

Kapaciteta tehtnic je reda velikosti 1 g; vzorec tehta nekaj mg. Zelo pomembne so točnost, občutljivost, visoka stopnja stabilnosti in odzivnost tehtnice. Za uravnovešanje toplotnih tehtnic uporabljamo dva načina: doseganje nične točke in merjenje odklona kazalca (slika 2a, b). Pri merjenju odklona kazalca lahko merimo odklon od vrtišča vzvoda ali odklon kazalca, ki je vpet na eni strani kot konzola (slika 2b).

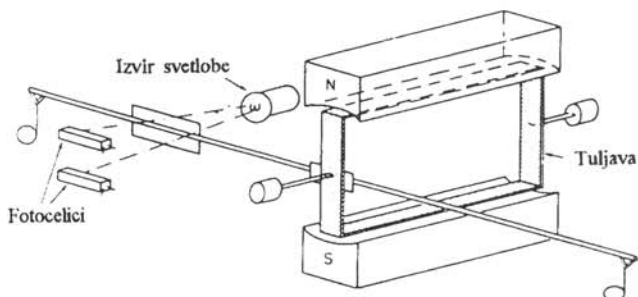
Pri doseganju nične točke je tehtnica pred spremembo v elektromagnetnem ravnovesju (slika 3). Kazalec tehtnice se pri spremembi teže vzorca odkloni od ničnega položaja. Fotocelici zaznata spremembo svetlobnega toka iz izvira svetlobe, ki nastane zaradi odklona kazalca tehtnice. Tok, ki pri tem nastane, je premo sorazmeren spremembi mase vzorca. Zaradi tuljave se kazalec tehtnice vrne nazaj v nični položaj.

Peč je sestavljena iz grelca, ki je prevlečen s keramiko, in vodno hlajenega ohišja. Maksimalna temperatura peči naj bo vsaj 100 °C višja od delovne temperature.



Slika 2: Dva osnovna načina za ravnotežanje toplotnih tehtnic

Peč mora imeti možnost nastavitve temperaturnega programa za segrevanje peči, zaželjena je tudi možnost izotermnega držanja na določeni temperaturi, uporabe zaščitne atmosfere ali vakuumu in možnost povezave tehtnice z ostalimi tehnikami (DTA).



Slika 3. Uravnotežanje tehtnice z metodo ničelne točke

Pri izbiri peči je zelo pomembna linearna hitrost segrevanja peči in področje konstantne temperature v peči. Pri masivnih pečeh lažje dosežemo te zahteve, vendar se te peči zelo počasi ohlajajo, potreben je daljši čas za doseg željene temperature. Manjše peči se hitreje segrevajo in ohlajajo, vendar je težko doseči linearen dvig temperature. Oblika peči mora zagotavljati, da je držalo vzorca nameščeno znotraj enotne cone segrevanja v peči, kar je še posebej pomembno pri tehtnicah, kjer merimo odklon kazalca. Pri odklonu kazalca lahko držalo vzorca zaniha in v skrajnem primeru celo zadane ob steno peči. Ohišje peči ne sme biti narejeno iz materialov, ki lahko pri višjih temperaturah reagirajo z materialom vzorcev ali držala.

Za merjenje temperatur do 1000°C uporabljamo NiCr, do 1500 °C pa Pt-PtRh termoelemente. Zelo pomembna je namestitev termoelementov v peči. Temperatura, ki jo merimo, mora biti dejanska temperatura

vzorca, zato mora biti termoelement v tesnem stiku z vzorcem, stran od ohišja peči in držala vzorca.

Pri obdelavi rezultatov, dobljenih s termogravimetrično analizo, moramo upoštevati napake, ki lahko nastanejo pri merjenju. Glavni vzroki napak so naslednji:

1. Vzgon, ki se pojavi zaradi držala vzorca. Pri novejših tehtnicah skušajo vpliv vzgona zmanjšati na minimum s pravilno oblikovanim držalom in tehtnico. Pomagamo si na tak način, da segrevamo samo držalo in rezultate uporabimo kot korekcijsko krivuljo pri enakih pogojih.
2. Vpliv peči: zaradi visokih temperatur peči je prisotna konvekcija toplote, možne so interakcije materiala vzorca z ohišjem peči.
3. Pretok plina preko držala lahko povzroča turbulence, ki vplivajo na položaj držala in vzorca.
4. Prisotna je lahko interakcija vzorca z držalom ali izparevanje materiala držala pri višjih temperaturah.
5. V praksi je dejanska temperatura vzorca manjša od temperature, ki jo izmerimo s termoelementi. Paziti moramo, da je termoelement v tesnem stiku z vzorcem, ne z držalom ali pečjo. Na razliko med dejansko in izmerjeno temperaturo vzorca vpliva tudi narava reakcij: pri endotermnih reakcijah je dejanska temperatura vzorca manjša od izmerjene, pri eksotermnih reakcijah pa je dejanska temperatura večja.

V splošnem lahko pričakujemo, da bo pri večjih masah vzorcev zaradi velikega temperaturnega gradienta znotraj vzorca in zaradi težav pri izhajanju hlapnih produktov točnost rezultatov manjša.

3 Eksperimentalni del

Vpliv zaščitnih plasti B₄C oz. SiC smo preizkušali na vzorcih grafita EK 986 (proizvajalec RINGSDORF GmbH). Povprečna gostota vzorcev je bila 1.85 g/cm³, odprta poroznost 8 %. Povprečna velikost vzorcev je bila 0.7 x 0.7 x 0.7 (± 0.01 mm).

3.1 Visokofrekvenčno naprševanje

Zaščitne plasti B₄C in SiC smo na vzorce grafita nanegli z visokofrekvenčnim naprševanjem.

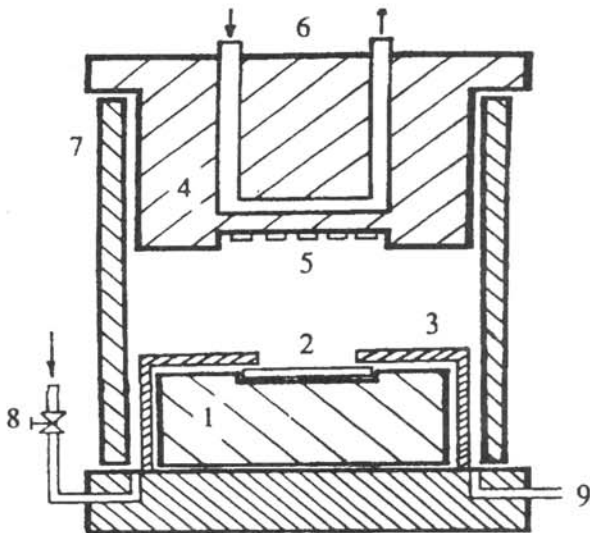
Naprava za naprševanje je sestavljena iz komore, kjer poteka naprševanje, sistema črpalk za doseg vakuumu, dovoda plina, izvora moči za vzpostavitev plazme in merilnega sistema, s katerim kontroliramo parametre naprševanja.

Komora predstavlja delovno okolje, kjer poteka naprševanje. Tarča iz materiala, ki ga želimo napršiti, predstavlja negativno elektrodo - katodo. Na pozitivni elektrodi - anodi so vpeti vzorci, na katere želimo napršiti material tarče (slika 4).

S sistemom črpalk ustvarimo željen vakuum v komori, dovedemo argon in prižgemo izvir moči. Z razelektrenjem med nabitima elektrodama se vzpostavi argonska plazma. Nastali ioni Ar se pospešijo proti katodi in izbijajo atome materiala tarče. Razpršeni atomi tarče se

pospešijo k anodi in se kondenzirajo na vzorcih, nameščenih na anodi.

Parametri pri naprševanju B₄C oz. SiC plasti na grafit so bili naslednji: $p = 2 - 3 \times 10^{-5}$ mbar; $p_{Ar} = 30 \times 10^{-3}$ mbar; $\nu = 10$ MHz, $U = 1$ kV. Z upoštevanjem že znanih vrednosti iz literature smo določili željeno debelino zaščitnih plasti, nato smo eksperimentalno določili odvisnost debeline napršene plasti od časa naprševanja in z interpolacijo izračunali potrebne čase naprševanja: $t = 80$ min za $\sim 0.30 \mu\text{m}$ B₄C plasti oz. $t = 75$ min za $\sim 0.70 \mu\text{m}$ SiC plasti. Na vzorce smo najprej napršili B₄C, nato pa še plast SiC. Del vzorcev smo zaščitili le z B₄C plastjo.



Slika 4: Komora, kjer poteka naprševanje: (1) katoda, (2) tarča, (3) Al zaščitna plošča, (4) anoda, (5) vzorci, (6) sistem vodnega hlajenja anode, (7) zaščitni stekleni valj, (8) dovod Ar, (9) povezava s sistemom za doseganje vakuumu in merilnim sistemom

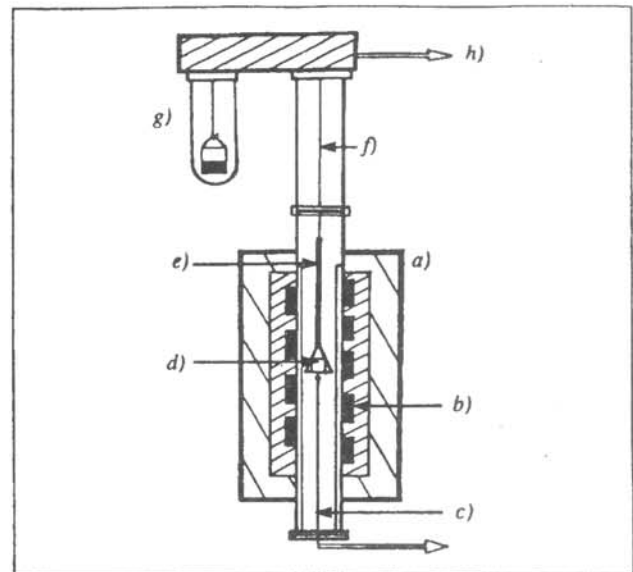
3.2 Oksidacija

Tako zaščitene vzorce grafitu smo izotermno oksidirali v vertikalni odprti peči SARTORIUS M 25 D-V pri temperaturah $T = 600^\circ\text{C}$, 1000°C oz. 1200°C v mirujočem zraku pri tlaku $p = 1.01 \times 10^5$ Pa. Za primerjavo smo oksidirali tudi neprekrите vzorce. Potek oksidacije smo spremljali s termogravimetrično analizo. Shema naprave je prikazana na sliki 5.

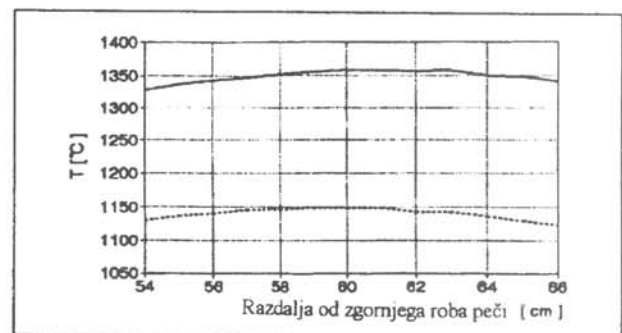
Pred samim poskusom smo izmerili temperaturni profil peči ter s tem določili območje enotne temperature znotraj peči (slika 6). Zaradi relativno visokih temperatur smo uporabili držalo iz aluminijevega oksida. Držalo iz platine je namreč pri temperaturah nad 1100°C preveč izparevalo, kar je vplivalo na natančnost rezultatov. Pred in po oksidaciji smo merili maso Al₂O₃ držala, vendar izparevanja aluminijevega oksida nismo zaznali.

Vzorce smo oksidirali v časovnem intervalu 0 - 24 ur do $\sim 20\%$ izgube začetne mase v območju kratkotrajne oksidacije. Potek oksidacije smo spremljali s termogravimetrično analizo. Merili smo spremembo mase vzorca zaradi odgora ogljika v odvisnosti od tempera-

ture in časa oksidiranja. Rezultate smo s pomočjo sistema za elektronsko odčitavanje vnesli v računalnik in jih matematično obdelali.



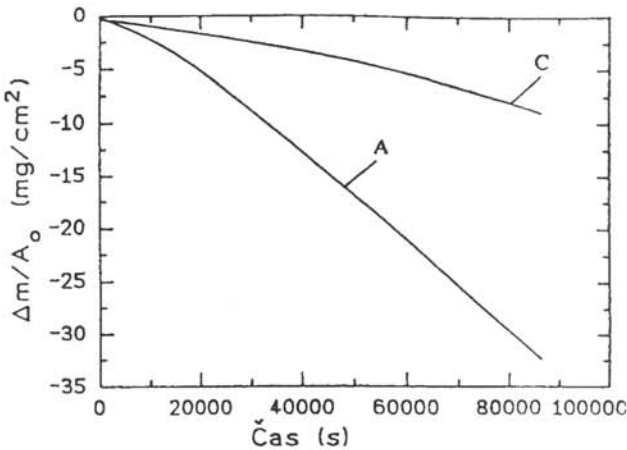
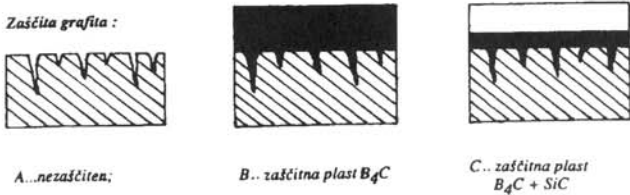
Slika 5. Shema toplotne tehniice, v kateri smo oksidirali grafitne vzorce: a) izolirano ohišje peči; b) grelni elementi; c) termoelement v povezavi s sistemom za programiranje temperature peči; d) vzorec; e) držalo vzorca iz Al₂O₃; f) Pt žica; g) sistem za uravnovešanje tehniice; h) povezava z računalnikom



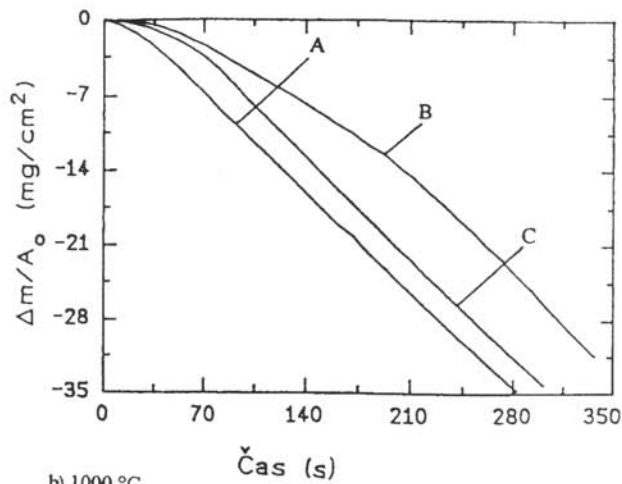
Slika 6. Temperaturni profil peči

4. Rezultati

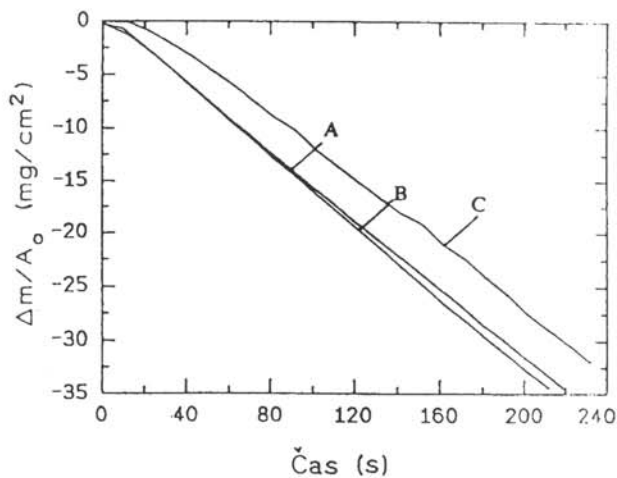
Potek oksidacije vzorcev grafitu je razviden iz diagramov na sliki 7a, b in c, ki prikazujejo relativno spremembo mase zaradi odgora ogljika pri oksidaciji na enoto površine ($\Delta m / A_0$) v odvisnosti od časa in temperature. Površina A_0 je izračunana geometrijska površina vzorcev glede na izmerjene dimenzije. Upoštevati moramo, da je zaradi poroznosti grafitu dejanska površina vzorcev, preko katere poteka oksidacija, 10 - 100 krat večja od izračunane.



a) 600 °C



b) 1000 °C

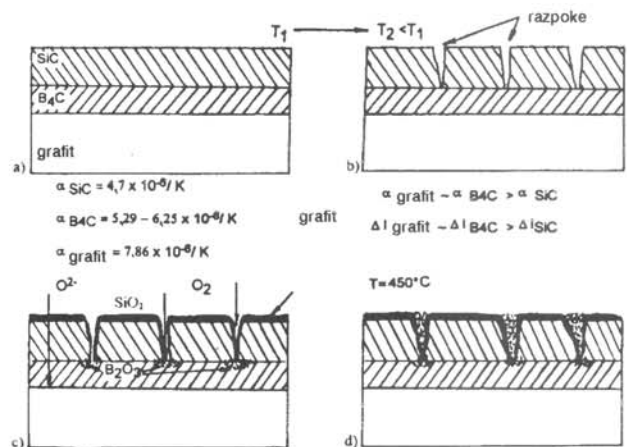
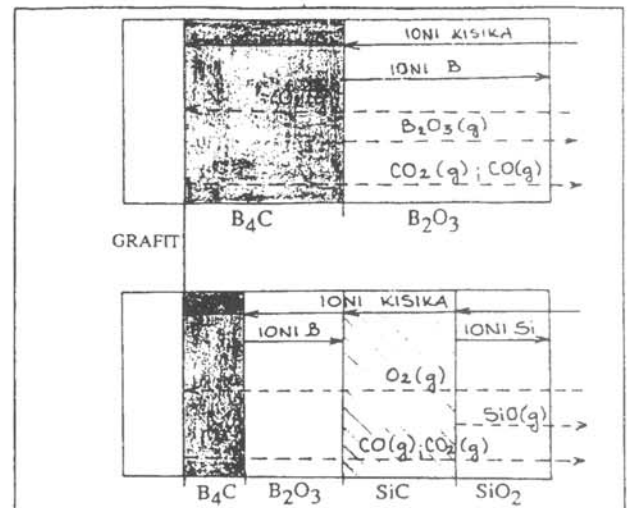


c) 1200 °C

Slika 7. Oksidacija vzorcev pri visokih temperaturah
a) 600 °C, b) 1000 °C in c) 1200 °C

Zaščitna plast prekrije odprto poroznost na površini vzorca, zmanjša reakcijsko površino in onemogoči direkten stik kisika z aktivnimi mesti na površini ogljika, kjer prične oksidacija. Odgor ogljika se zato zmanjša. Shematični potek procesov, ki potekajo med oksidacijo, je prikazan na sliki 8. Zaradi razlik v temperaturnih razteznostnih koeficientih zunanja plast SiC razpoka (slika 8b). Pri oksidaciji nastaja plast SiO₂ z nizko prepustnostjo kisika pri višjih temperaturah, ki predstavlja primarno prepreko za difuzijo kisika (slika 8c). Skozi razpoke v SiC plasti penetrira kisik do notranje plasti B₄C. Tvori se steklasta tekoča faza B₂O₃, ki zapolni razpoke v SiC zaščitni plasti (slika 8d) in dodatno prispeva k zaščiti kompozita pred oksidacijo.

Ugotovili smo, da prične oksidacija na robovih vzorca, kjer se zaščitna plast slabše prilega (adhezija podlage je na teh mestih manjša). Opazili smo tudi, da je pri 1000 °C zaščitna plast ponekod razpokala in povsem odstopila od vzorca. Pri oksidaciji plasti B₄C v B₂O₃ se volumen poveča tudi do 2,5 krat, pri teh temperaturah pa poteka tudi hidroliza B₂O₃ v ortoborično kislino HBO₂. Reakcijski produkti (HBO₂) so verjetno povzročili porušitev vezi med zaščitno plastjo in grafitom ter ločili dele plasti od površine grafita. Grafit je tako ostal nezaščiten, zato se je hitrost oksidacije povečala.



Slika 8. Shematični potek procesov, ki potekajo pri oksidaciji

ZAKLJUČEK

Med oksidacijo C/C kompozitov odgoreva ogljik iz vlaken in grafitne matice, zato moramo površino kompozita zaščititi z učinkovito zaščitno plastjo, ki preprečuje oksidacijo. Na grafitne vzorce smo napršili plasti B₄C in SiC, ki naj bi grafit zaščitile pred oksidacijo. Tako zaščitene vzorce smo nato oksidirali pri temperaturah 600 °C, 1000 °C in 1200 °C. Ugotovili smo, da je hitrost oksidacije zaščitjenih vzorcev manjša, plast oksidov SiO₂ in B₂O₃, ki nastajajo na površini grafita, pa dejansko ščiti grafit pred oksidacijo.

LITERATURA

- /1/ M. S. Dresselhaus: "Graphite fibers and filaments" SPRINGER - VERLAG, 1988
- /2/ J. E. Sheehan: "Oxidation protection for Carbon Fiber Composites" CARBON (Pergamon Press), Vol. 27, No. 5, pp. 709-715, 1989
- /3/ J. W. Dood, K. H. Tonge: "Thermal methods. Analytical Chemistry by Open Learning" John Wiley and sons, Chichester, 1987
- /4/ J.L. Vossen, J.J. O'Neill JR: "R-F Sputtering processes" RCA Review, Vol. 29, pp.149-179, 1968
- /5/ K. Luthra: "Oxidation of C/C Composites - A theoretical Analysis" CARBON (Pergamon Press), Vol. 26, No. 2, pp. 217-224, 1988
- /6/ T. M. Wu, W. C. Wei, S. E. Hsu: "The Effect of Boron Additive on the Oxidation Resistance of SiC - Protected Graphite" Ceramics International, Vol. 18, pp. 167-172, 1992

Bližnje znanstveno strokovne konference

16. -19. marec 1997:

Evropska delavnica "Materials for advanced metallization - MAM'97"; Villard de Lans, France; Societe Francaise de Vide (SFV), 19 Rue de Renard, 75004 Paris, France, tel.: +33 (0) 1 53 019030

2. - 4. april 1997:

7. mednarodna konferenca o metrologiji in lastnostih načrtovanja površin; Göteborg, Švedska; inf.: dr. Robert Ohlsson, 7th Int. conf. on M&ES, Chalmers Univ.of Technology, S-41296 Göteborg, Sweden (tel.: 46 31 772 1270)

6. -10. april 1997:

16.delavnica IUVSTA "Razplinjevalne lastnosti materialov"; Uppsala, Švedska, The Swedish Vacuum Society; informacije: OPM, c/o Bjogvin Hjorvarsson, Uppsala University-Dept. of Physics Box 530, 75121 Uppsala, Sweden in Lars Westberg tel.: + 46 18 183060

21. - 23. april 97:

5. evropska konferenca o sodobnih materialih, procesih in uporabi - Euromat 97; Maastricht, Nizozemska; inf.: Euromat 97, PO Box 390, NL 3330 AJ Zwijndrecht, The Neederlands; tel.: 31 78 6192655

21. - 25 april 97:

Mednarodna konferenca o metalurških prekritjih in tankih vakuumskih plasteh; San Diego ZDA; inf.:Mary S Gray, ICMCTF 97, Suite 502 1090 G Smallwood Drive, Waldorf MD20603 USA; tel.: 10301 870 8756

pomlad 97:

5. srečanje slovenskih in hrvaških vakuumistov, verjetno na Hrvaškem

26. - 29. maj 1997:

7. Združena vakuumaska konferenca (JVC-7) Madž., Avst., Hrv. in Slovenije; Debrecen, Madžarska; informacije: S.Bohatka, Atomki, H-4001 Debrecen, POBox 51, tel.: +36 52 417 266 in tudi v DVTS, Ljubljana

2. - 5. junij 97:

Mednarodna delavnica o vakuumski znanosti (2. delavnica Otta Guerickeja) z glavno temo: Problemi merjenja vakuuma; Magdeburg, Nemčija; inf.: prof. dr. Chr.Edelman, Otto von Guericke Universität Magdeburg, FNW Institut für Experimentelle Physik, Abt. für Vakuumphysik und -technik, PF 4120, D-39016 Magdeburg, Germany

2. -5. junij 97:

5. mednarodna konferenca o tehnologijah elektronskih curkov; Varna, Bolgarija; inf.: prof. G Mladenov, Institute of electronics, 72 Tsarigradsko Shosse, 1784 Sofia, Bulgaria

4. - 6. junij 97:

4. mednarodni simpozij o naprševanju in plazemskih tehnologijah (ISSP-97); Kanazawa Institute of technology, Kanazawa, Japonska; inf.: ISSP-97 Secretariat, Japan Technology Transfer Association, Sec. Yuko Chijimatsu, Dai-ni Koujimachi bld. 2F Koujimachi 4-2, Chiyoda-ku, Tokio 102, Japan; tel.: 81 3 3238 5300

16. - 20. junij 97:

7. evr. konf. o uporabnih analizah površin in stičnih ploskev (ECASIA 97); Göteborg, Švedska; inf.: ECASIA 97, Chalmers Univ. of Technology Eng. Materials, S-41296 Göteborg, Sweden; fax.: 46 31 772 1262

20. - 25. julij 97:

9. mednarodna konferenca o STM in podobnih tehnikah (STM 97); Hamburg, Nemčija; inf.: prof Wiessendanger, Inst of Applied Physics and Microstructure Research Centre, Univ. of Hamburg, D-20355 Hamburg, Germany

22. - 26. julij 97:

Medn. konf. o sodobnih materialih in procesnih tehnologijah (AMPT-97); Universidade do Minho, Guimaraes, Portugalska; inf.: prof. M.Andritschky, Univ.do Minho, Inst. de materials, Campus de Azurem, P-4810 Guimaraes, Portugal; tel.: 351 53 510 152

23. - 29. julij 97:

20. medn. konf. o fiziki elektronskih in atomskih trkov; (XX ICPEAC); Dunaj, Avstrija; inf.: F Aumayr, Inst. für Allgemeine Physik, TU Wien, Wiedner Hauptstr. 8-10, A-Wien, Austria; tel: 43 1 58 801 5711

5. - 8. september 97:

1. azijsko-evropska konf. o plazemskih obdelavah površin; Seul, Koreja; inf.: dr Hanjung Kim; email: hangjung@aliant.snu.ac.kr

21. - 26. september 97:

10. medn. konf. o vplivih ionskih curkov na površine kovin (SMMIB 97); inf.: Vicki Barnes, Oak Ridge National Laboratory Building 3137, MS 6057 Oak Ridge, TN 37831-6057, USA; tel.: 1 423 576 6816

1. - 3. oktober 97:

5.slovenska konferenca o materialih in tehnologijah; Portorož; inf.: dr. Monika Jenko, IMT, Lepi pot 11, 1000 Ljubljana (tel.: 061 1251161)

20. - 24. oktober 97:

44. nacionalni simpozij Ameriškega vakuumskega društva (AVS); inf.: AVS, 120 Wall Street, 32 nd Floor, New York, NY 10005, USA; tel.: 1 212 248 0200