SiC védőréteg létrehozása karbonszálon gyors hevítéses módszerrel

Hegman N.* – Szűcs P.** – Lakatos J.***

Miskolci Egyetem

Bevezetés

Napjainkban intenzíven kutatott terület a jó kopás- és hőszokkálló anyagok kifejlesztése az űrtechnika, a megmunkáló szerszámok, a turbinaalkatrészek és általában a magas hőmérsékleten erős súrlódással együtt járó alkalmazások területén. Jó példa erre a súrlódásnak kitett alkatrészek esete, ahol a felületen elnyelt súrlódási hő a véges hővezetés miatt magas hőmérséklet-emelkedést okoz a felületen és ezzel együtt nagy hőmérséklet-gradienst. Ez utóbbi jelenléte a hőtágulás és a mechanikai kényszerek okán termikus feszültségeket kelt a mintában (a használat során ciklikusan), ami főleg a felületen, annak mikroszerkezetétől függően, különböző károsodási mechanizmusokat indít el. Ennek elkerülése érdekében az ideális hőszokktűrő anyag jó hővezető, kis hőtágulású és mechanikai szilárdsága is a várható termikus feszültségek feletti érték [1]. Mivel egy anyag ezeket az eltérő követelményeket nehezen tudja teljesíteni, a megoldást a kompozit anyagok területén lehet keresni. Erre a célra a szénszál erősítésű, szénmátrixú kompozitok (C/C) már bevezetésre kerültek, igaz nem túl széles területen, de a mátrixanyag SiC-dal való helyettesítése (C/C-SiC) ígéretes fejlesztési irányt mutatkozik. A szénszál egyrészt jó hővezető, kis hőtágulásával jól társítható kerámia alapanyagokhoz, és mint erősítő anyag növeli a törési szívósságot. Szénszál erősítésű kerámiaanyagok már léteznek, de még továbbra is megoldandó ebben a kompozit szerkezetben a szénszál degradációjának a megállítása, ami 450 °C felett oxigén jelenlétében indul el [2-3]. A magas hőmérsékletű oxigén jelenléte melletti alkalmazás gyakori eset akár a kompozit szerkezetek gyártási technológiája során, akár a kész alkatrészek (pl. féktárcsa) súrlódása során, az ezer fok feletti ismétlődő hőterhelésre gondolva. Megoldásként vagy magára a kompozit felületére visznek védőréteget, vagy magára a szénszálakra képeznek oxigénálló (általában SiC) bevonatot, illetve mindkét eljárást alkalmazzák egyszerre [4]. Jelen munkában a szénszálak SiC-os bevonásával foglalkozunk egy gyors, tranziens jellegű, magas hőmérsékletű hevítés alkalmazásával, ami újszerű az eddig ismert, órákban mérhető hőkezelési technológiák mellett.

Kísérleti módszerek

Védőréteg kialakítása gyors pirolízises módszerrel

A gyors hevítéses eljárás egy atomabszorpciós spektrométer (AAS) elektrotermikus atomizáló (ETA) egységében zajlik. Az ETA AAS-t az analitikai kémia területén használják kémiai elemek koncentrációjának a meghatározására. A műszer működése azon az elven alapszik, hogy egy grafitcsövet magas hőmérsékletre hevítenek, miután abba a meghatározandó elemeket tartalmazó oldatból 50-100 µl-t cseppentenek. A 2000-3000 °C hőmérsékleten az oldatban lévő vegyületek atomjaikra bomlanak. Analitikai célú felhasználásnál az atomok fényabszorpcióját mérik. Jelen munkában a fényabszorpció adta információra nincs szükségünk, hanem a kis hőkapacitású csökkenése gyors felfűthetőségét használtuk ki.

Az ETA felhasználható általában mint gyors fűtésű kemence a grafit_(s) + Me_(l), grafit_(s) + Me_(v), C_v + Me_(v), különböző szilárd-folyadék, szilárd-gáz és gáz-gáz fázisok közti reakciók tanulmányozására és az ezeken alapuló bevonat létrehozására.

A legelterjedtebb elektrotermikus atomizáló berendezések a grafitcső kemenceatomizálók (1. ábra). A grafit-

1. ábra. A SiC bevonat előállításához használt kemenceatomizáló berendezés

- 1 – elektromos csatlakozás; 2 – hűtővíz-csatlakozás; 3 – száloptika;
4 – befogószabályozó; 5 – kemenceház; 6 – ajtózárr; 7 – befogó;
8 – keresztmetszet; 9 – grafitcső ($d = 7 \text{ mm}$, $l = 30 \text{ mm}$);
10 – adagolónyílás; 11 – szellőzőnyílás; 12 – ajtó; 13 – kvarcablak;
14 – kemenceház-állító csavar; 15 – házőrítő csavar; 16 – befogó

* PhD, egyetemi docens, Miskolci Egyetem

** egyetemi hallgató, Miskolci Egyetem

*** kémia tud. kand., egyetemi docens, Miskolci Egyetem

cső zárt, inertgáz-árammal öblíthető, vízzel hűtött egységben van elhelyezve, melyben kis ellenállású grafit-érintkezőkkel biztosított a kisfeszültségű kontaktus. Az áramerősség rövid ideig a 100 amperes nagyságrendet is elérheti. A kis hőkapacitásuk miatt a grafitcsőre jellemző az igen gyors fűtési sebesség (500 °C/s), vagyis néhány szekundum alatt a 2500 °C-ot is el lehet érni [5] a kívánt reakciók tanulmányozására.

A grafitcső kemenceatomizáló eddig említett előnyei mellett meg kell jegyezni a technológiai szempontból kifogásolható tulajdonságait is. A kemencében az érintkezők környezetében a hőmérséklet mindig alacsonyabb, mint a kemence közepén, ezért a kemence középső részében a homogén hőmérséklet-eloszlásának tekinthető tér-rész behatárolja a minta méretét kb. 0,5 cm-re, amin még azonos minőségű bevonatot lehet létrehozni. Másrészt a grafit fűtőcső védelmére hevítés közben Ar védőgáz áramlik át a grafitcsővön, amely gázáram a gáztérbe került reagensek egy részét elszállítja, és a rétegnövesztés számára ez veszteségként könyvelhető el. A védőgáz megfelelő idejű kikapcsolásával, ami még nem veszélyezteti a grafitcső működőképességét elérhető, hogy megfelelő mennyiségű reagens legyen a gáztérben a rétegeképződésre. Ezzel a feladattal a hőprogramok megfelelő kialakításakor foglalkoztunk. Összefoglalva: a grafitcső kemenceatomizáló kisméretű minták védőréteg-bevonására majd tesztelésére nagyon hatékony, gyors berendezés; a fent leírt módszernek hasonlóság alapján a legközelebbi ipari megfelelője a csökemencében szállított szálak CVD eljárású felületkezelése.

Minta-előkészítés

A vizsgálatok előkísérlete során grafitcsősztrátra, majd ezután PAN-prekursorból gyártott karbonszálra vittünk fel CMC (karboximetil-cellulóz) és szilíciumpor keverékéből (1:1 vagy 2:1 + desztillált víz) álló szuszpenziót. A réteg-

2. ábra. Hőprogram („egy tipikus eset”)

1. 105 °C beszáritás; 2. 500–1000 °C hamvasztás (hagyományos értelemben vett pirolízis, ahol a nem karbonelemek távoznak a szilárd mintából); 3. 2000 °C atomizálás (Ar gázáram mellett); 4. 2000 °C atomizálás (hirtelen felfűtés egy rövid fűtőáram-megszakítás után Ar gázáram nélkül)

anyag felhordásánál gondosan ügyelni kell arra, hogy az kellő mennyiségben fedje a szálak felületét, illetve bejusson azok közé, így a szálakat többször áthúztuk a bevonó szuszpenzió. Az így előkészített mintákat különböző hőprogramok szerint hevítettük a fenti ETA-AAS berendezéssel. A rétegalapanyagok kiválasztásánál általában a nagy szén-, illetve szilíciumtartalmú anyagból lehet kiindulni. Az eddigi kísérletek során több komponenspárosítás is előzetesen kipróbálásra került, mint például szénhordozóként korom, szilíciumhordozóként Si olaj/gél és vízüveg. A kiindulási anyagkombinációk szuszpenzióját először grafitlapra vittük fel, és így hőkezeltük a különböző hőprogramokkal. Ugyanis a grafitlap felülete szerkezetileg jól közelíti a szén-szál felületét, és a síkon növesztett réteg röntgendiffrakciós szerkezetmeghatározása sokkal egyszerűbb feladat. A grafitlapon megfelelőnek ítélt rétegek előállítási technológiáját alkalmaztuk később a szénszálakon.

Hőprogramok

A gyors pirolízises eljárás során alkalmazott hőprogramok egy tipikus esetét láthatjuk a 2. ábrán. A hevítési görbe szakaszainak mindegyikében szabályozott volt a fűtési sebesség, valamint a hőn tartás ideje. Az 1-3. lépések alatt folyamatos Ar gázáramlás van a grafithevítő csőben, amit a harmadik lépés hőn tartásának befejezésekor megszakítunk. Ezután a rendszer szabadon elkezd lehűlni néhány másodpercig, majd a negyedik lépésben gázáram nélkül a harmadik lépésben beállított hőmérsékletre újra felhevítjük 1-2 másodpercen belül a mintát. A hőprogramok tesztelése során a 2. ábrán nyíllal jelölt a hőn tartás hőmérséklete és ideje típusú paramétereket variáltuk. A magas hőmérsékleten történő reakció között több gázfázisú reakció feltételezhető, ezért a programot egy gázáramlás nélküli szakasszal célszerű zárni. A gázáramlás ideje alatt a képződött bevonóanyag nem tud hatékonyan lerakódni, mivel nagy része eltávozik a grafitcsőből. A harmadik és negyedik lépés közti fűtés megszakítás a berendezés működési logikájából fakad, így azt nem szándékosan iktattuk be, inkább mint kényszerhez kellett alkalmazkodunk. A 3. ábrán a SiC lehetséges képződési csatornáit láthatjuk irodalmi adatokat összefoglalva [6-8]. A SiC képződése mellett párhuzamosan annak a bomlása is lehetséges, illetve SiC₂ és SiO₂ keletkezése. Az argon gáz-öblítés ellenére az oxigén jelenléte nem kizárt, mivel a szénhordozó anyag pirolízisekor keletkező oxigén nem távozik tökéletesen a grafitcsőből, illetve a negyedik hevítési szakaszban már nincs Ar gázáram.

A védőrétegek kialakítása során a fentieket figyelembe véve több programot is teszteltünk. A hőprogramok befolyásoló hatására a továbbiakban két hőprogram közti különbségből fakadó rétegmínőséget mutatunk be. Az „A” és „B” típusú hőprogramok közötti különbség a 3. és 4. lépésekben van. Az „A” hőprogram szerint a 3. és 4. lépések 2000 °C-on 10 másodpercig tartottak. Ezzel szemben a „B” hőprogramban a 3. szakaszt 2000 °C-on 20

3. ábra. A gyors hevítéses módszer során a SiC lehetséges képződési csatornái.
A szaggatott vonal felel meg a második hevítési szakasz befejezésének,
ahol a SiC elemi alkotórészei készen állnak szilárd fázisban a további reakciókra

másodpercre növeltük, a 4. szakasz gyakorlatilag elmaradt, mivel a korábbi 4. szakasz beállítását 2000 °C-ról 600 °C-ra és 5 másodpercre csökkentettük. A 4. szakasz teljes elhagyását a rendszer nem engedi meg, ezért a hőmérsékletet és az időt a lehető legkisebbre állítottuk. A harmadik szakasz – negyedik szakasz idejének rovására történő – túl hosszúra vételével a bevonatra szánt anyag a gázárammal nagyrészt eltávozott.

Eredmények

A rétegek tesztelése először grafit-szubsztráton (lapforma 1 x 5 x 20 mm³) történt. A kísérletek során legjobban sikerült SiC réteg képét láthatjuk a 4. ábrán. A létrehozott poliéderez SiC védőréteg (CMC és Si-por keverék 1:1 arányban) az „A” hőprogram szerint készült. A röntgendiffrakciós vizsgálat szerint kockarácsú β -SiC található a felületen (5. ábra). A grafitlap alkalmazása meg-

könnyítette a röntgendiffrakciós detektálását a keletkező rétegeknek.

A sok kísérleti réteggártás közül a 6. és 7. ábrák jól szemléltetik a két eltérő hőprogrammal („A” és „B”) készült, azonos anyagiindulású rétegeken a kialakult különbségeket. Ezen eredmények függvényében megállapítható, hogy megfelelő bevonat kialakítása az „A” hőprogrammal jobban elérhető. Továbbá az is, hogy az eljárás során a képződő SiC gőzfázisú reakciók útján választódik le, mivel főleg olyan szálfelületeken keletkezik, ahol nagy a rálátás a gáztérre (belső felületeken kevésbé volt megfigyelhető). A képződés mechanizmusa vélhetően bonyolult és további kutatást igényel. Irodalmi modellek alapján az általunk használt hőmérsékleteken mind a Si-gáznak, mind a SiO₂-nak a pirolízis útján nyert szénnel lehetséges a reakciója, amiből SiC keletkezik, miközben oxigén jelenléte esetén a keletkező SiC folyamatosan elbomolhat, mint ahogyan azt a 3. ábra is szemlélteti.

4. ábra. SiC réteg a grafit-szubsztráton, SEM-felvétel („A” hőprogrammal)

5. ábra. SiC réteg és a grafit-szubsztrát röntgenspektruma, amely β -SiC felületi réteg jelenlétére utal. A reflexiók vonalak mellett feltüntetett nevek a megfelelő fázisra (grafitlap és SiC réteg) vonatkoznak

6a ábra. SiC bevonat a „X11 Zoltek” karbonszálon (CMC:Si = 1:1, „A” hőprogram szerint)

6b ábra. SiC bevonat a „X11 Zoltek” karbonszál végén, amely benyúlt a gáztérbe (CMC:Si = 1:1, „A” hőprogram szerint)

7a ábra. Kis felületen fedő SiC bevonat a „X11 Zoltek” karbonszálon „B” hőprogrammal készítve. A hosszú idejű 3. szakasz alatt a bevonatot képező gőz eláramlott az Ar-gázzal

7b ábra. Kis felületen fedő nem tiszta SiC bevonat a „X11 Zoltek” karbonszálon a „B” hőprogrammal készítve, azonban a közeli szálat összeköti a bevonat

A grafitlappal történt előkísérletek során kedvezőnek ítélt technológiát, amely a legjobb SiC réteget produkálta, karbonszálak esetére is alkalmaztuk. Az így kialakított SiC fedőréteg látható a 6 a-b ábrán („A” hőprogram). A bevonat eloszlása a szál teljes felületén meglehetősen inhomogén, viszont egyes helyeken (főleg a szálvégeken) a bevonat nagyon jól fedi a szálát. A bevonat inhomogenitásának több magyarázata lehet. Egyrészt elképzelhető, hogy a szénszára felvitt szuszpenziós bevonat még nem volt egyenletes, másrészt a grafitcsőben a hőmérséklet-eloszlás és az Ar-gáz áramlási eloszlása a transziens alatt inhomogén, és így a gőzfázisból történő bevonat leválasztódása inkább kedvez a gáztérbe nyúló szálvégeknek. A 7 a-b ábrán egy gyenge minőségű réteg látható a „B” hőprogrammal készítve.

Érdemes megjegyezni, hogy míg a szénszál erősítésű, SiC mátrixú kerámiakompozitoknál az a megszokott,

hogy a SiC-fázis a szénszálak 20–100 darabos szálkötegét veszik körbe, addig a gyors hevítés módszerével kapott SiC (vagy Si-, illetve SiO_2 -dal kevert) réteg, ahol keletkezett, ott a közeli elemi szálak közé is beépül, kötetést létesítve azok közt. Ez a jelenség még akkor is megfigyelhető volt, amikor a nem érintkező felületeken gyakorlatilag már nem keletkezett bevonat.

Oxigénállóság vizsgálata

Az oxigénállósági tulajdonság magas hőmérsékleten alkalmazott, illetve működő anyagok esetén mindenképpen fontos tényező. A karbonstruktúrákra jellemző, hogy igen magas hőmérsékleten is stabilak, de ezen tulajdonságukat levegőatmoszférán már viszonylag alacsony hőmérsékleten elvesztik, és megindul a degradáció. Az anyagnak ezt a tulajdonságát adott hőmérsékleten törté-

nő hőkezelés során a relatív súlycsökkenéssel jellemezhetjük és mérhetjük a legegyszerűbben az alábbi összefüggés szerint [9, 10]:

$$\text{Oxidációs fok (\%)} = \frac{\text{súlycsökkenés } (\Delta m)}{\text{eredeti súly } (m_o)} \cdot 100\%$$

Ha a környező hőmérséklet meghaladja a 450 °C-ot oxigéndús atmoszférában (levegőn), a kompozit anyagok előállítása vagy használata során a bevonatlan karbonszálok oxidációja megindul. Szakítószilárdságuk kezdetben meredeken 10%-kal csökken a karbonszál 1%-os súlycsökkenése során. Ezért az oxigénállóság a karbonszálok esetén igen fontos, és a hőszokktűrő, szénszál erősítéses kompozit anyag előállításakor mindenképpen figyelembe kell venni [11]. A környező hőmérséklet emelkedésével a karbonszál oxidációja és így a struktúra detektálható relatív súlycsökkenése növekszik. A bevont szál oxidációja bármilyen hőmérsékleten alacsonyabb értéket mutat, mint a bevonatlan szálé, és ez a differencia magasabb hőmérsékleten még jobban kimutatható. (Azonban azt is figyelembe kell venni, hogy ha a bevonat tartalmaz tiszta Si-t, akkor az abból keletkező SiO₂ súlynövekedést ad.)

Bevont szálak esetén a karbonszál oxidációja csak akkor indul meg, ha a reagens gázok elérik a szénszál felületét úgy, hogy a mátrixon és a szál bevonatán, azok repedései mentén átdiffundálnak. A bevont szál degradációja viszonylag gyorsan beindul, ha a bevonat nem egyenletes, hibák találhatók benne [12, 13].

A százalékos súlycsökkenést bevonatlan és bevont szénszál esetén 550 °C-os oxidációs hőmérséklet mellett a 8. ábra mutatja. Az oxidáció levegőn 50 percen keresztül történt.

Köszönetnyilvánítás. Ezúton is szeretné az első szerző köszönetét kifejezni az MTA Bolyai János Ösztöndíj, valamint az M36330 és M041536-os OTKA műszerpályázatok támogatásáért.

Irodalom

- [1] W. Krenkel, T. Henke: Design of High Performance Brake Disc. Key Engineering Mat. 164-165, pp. 421-424. (1999).
- [2] L. Cheng et. al.: Effect of glass sealing on the oxidation behaviour of the three dimensional C/SiC composites in air. Carbon, 39, pp. 1127-1133. (2001).
- [3] Sheehan J. E.: Oxidation protection for carbon fibre composites. Carbon, 27 (5), pp. 709-715. (1989).
- [4] Tajuya Aoki et. al.: SiC/C multi-layered coating contributing to the antioxidation of C/C composites on the suppression of through-thickness cracks in the layer. Carbon, 39, pp. 1477-1483.
- [5] B. Welz, M. Sperling: Atomic Absorption Spectrometry, Wiley-VCH (1999).
- [6] R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer: Materials Science and Technology, Structure and Properties of Ceramics, Vol. 11. VCH, pp. 180-207., 544-549.

8. ábra. SiC bevonattal ellátott és bevonatlan „X11 Zoltek” karbonszálok oxigénállósága az idő függvényében

- [7] Samuel J. Schneider, Jr. Volume Charmain: Engineered Materials Handbook, Ceramics and glasses, Vol. 4. ASM International, pp. 806-811.
- [8] S. Band, F. Thévenot, C. Chatillon: High temperature sintering of SiC with oxide additives... J. of European Ceramic Soc. pp. 9-18. (2003).
- [9] S. Zhang, W. E. Lee: Improving the water-wettability and oxidation resistance of graphite using Al₂O₃/SiO₂ sol-gel coatings. Journal of the European Ceramic Society, 23, pp. 1215-1221. (2003).
- [10] T. Kachi, Y. Kato, N. Ushigome, N. Arai: Evaluation of the coating layer formed on the substrate of C/C composite.
- [11] Shuangjie Chu, Haowei Wang, Renjie Wu: Investigation of the properties of carbon fibre with C-Si functionally graded coating. Surface and Coatings Technology 88, pp. 38-43. (1996).
- [12] S. Labruque're, H. Blanchard, R. Pailler, R. Naslain: Enhancement of the oxidation resistance of interfacial area in C/C composites. Part I: oxidation resistance of B-C, Si-B-C and Si-C coated carbon fibres. Journal of the European Ceramic Society 22, pp.1001-1009. (2002).
- [13] S. Kluska, S. Jonas, E. Walasek, T. Stapinski, M. Pyzalski: Influence of SiC infiltration on some properties of porous carbon materials. Journal of the European Ceramic Society 23, pp. 1509-1515. (2003).

Rendelje meg az „Építőanyag” folyóiratot!