

Ảnh hưởng của quá trình xử lý nhiệt và màng phủ ZrC đến tính chất cơ học và khả năng chống hao tổn nhiệt của compozit cacbon - cacbon

Vũ Minh Thành¹, Lê Văn Thu^{2,*}

¹*Viện Hóa học-Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Quân sự*

²*Viện Kỹ thuật Hoá học, Sinh học và Tài liệu nghiệp vụ, Bộ Công an*

Nhận ngày 24 tháng 7 năm 2016

Chỉnh sửa ngày 23 tháng 8 năm 2016; chấp nhận đăng ngày 01 tháng 9 năm 2016

Tóm tắt: Trong công nghệ chế tạo vật liệu compozit cacbon-cacbon, quá trình xử lý nhiệt đóng vai trò rất quan trọng, quyết định đến cấu trúc, sự ổn định tổ chức cũng như khả năng chịu nhiệt của vật liệu. Để tăng khả năng làm việc trong môi trường oxi hóa ở nhiệt độ cao (> 2000°C), vật liệu compozit cacbon-cacbon được phủ thêm màng ZrC. Quá trình xử lý nhiệt (XLN) kết hợp với thẩm cacbon từ thể khí (CVI) giúp tăng tính chất cơ học của vật liệu compozit cacbon-cacbon. Sau 4 chu kỳ CVI-XLN, độ bền nén và mô đun đàn hồi của vật liệu khi nén đạt 115 MPa và 4,27 GPa, tăng 114% và 364% tương ứng so với mẫu compozit cacbon-cacbon ban đầu. Vật liệu thu được sau 4 chu kỳ CVI-XLN có khả năng chịu nhiệt tốt, không bị nứt trên bề mặt, tuy nhiên trong vi cấu trúc đã xuất hiện những lỗ xốp do quá trình oxi hóa vật liệu ở nhiệt độ cao. Màng phủ ZrC đã khắc phục được hiện tượng oxi hóa bề mặt vật liệu compozit cacbon-cacbon do hình thành được màng ZrO₂ trên bề mặt vật liệu ở nhiệt độ cao.

Từ khóa: Compozit cacbon-cacbon, màng ZrC, CVI, xử lý nhiệt.

1. Đặt vấn đề

Vật liệu compozit cacbon-cacbon là vật liệu tổ hợp có nền là cacbon và cốt là sợi cacbon và có nhiều ứng dụng quan trọng trong kỹ thuật hàng không, công nghệ vũ trụ và an ninh, quốc phòng. Tính chất ưu việt của vật liệu compozit cacbon-cacbon là khả năng chịu nhiệt cao, khối lượng riêng nhỏ, bền với sự sốc nhiệt và bức xạ. Loại vật liệu này có các thông số về độ bền và độ cứng cao ở cả nhiệt độ thường và nhiệt độ cao, có hệ số giãn nở nhiệt tuyến tính thấp và hàng loạt các tính chất quý giá khác. Vật liệu compozit cacbon-cacbon có khả năng làm việc

lâu dài ở nhiệt độ đến 500°C trong môi trường oxi hóa và ở nhiệt độ đến 3000°C trong môi trường khí trơ hoặc chân không [1]. Trong công nghệ chế tạo vật liệu compozit cacbon-cacbon, quá trình xử lý nhiệt đóng vai trò rất quan trọng, quyết định đến cấu trúc, sự ổn định tổ chức cũng như khả năng chịu nhiệt của vật liệu [2-5]. Để tăng khả năng làm việc trong môi trường oxi hóa, vật liệu compozit cacbon-cacbon thường được phủ thêm màng cacbit (SiC, ZrC, HfC...) [7, 8] và được ứng dụng rộng rãi để chế tạo các chi tiết chịu nhiệt trong loa phụt của động cơ khí cụ bay nói chung và tuy-e tên lửa nói riêng. Bài báo này trình bày các khảo sát về ảnh hưởng của quá trình xử lý nhiệt đến cơ tính của vật liệu compozit cacbon-cacbon (độ bền nén, mô đun đàn hồi khi nén...) và khảo

* Tác giả liên hệ. ĐT: 84-989099584
E-mail: thulv81@yahoo.com

sát ảnh hưởng của màng ZrC đến khả năng chịu sốc nhiệt, chịu xói mòn nhiệt của vật liệu.

2. Thục nghiệm

2.1. Hóa chất

Ống nano cacbon đa tường (MWCNT), đường kính ống $10\div 30$ nm, chiều dài ống $10\div 100$ μm , độ tinh khiết $>90\%$ (tổng hợp tại Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Việt Nam); sợi cacbon môđun đàn hồi cao mác Culon-500, khối lượng riêng $1,9\text{ g/cm}^3$ (Argon, Nga); bột graphit, kích thước hạt <90 μm , hàm lượng C $>99\%$ (Trung Quốc); nhựa phenolformandehit (PF) dạng novolac (tổng hợp tại Viện Hóa học - Vật liệu/ Viện Khoa học công nghệ quân sự); etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), độ tinh khiết $>99,7\%$ (Xilong, Trung Quốc); hexametylen tetramin ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$), độ tinh khiết $>99\%$ (Xilong, Trung Quốc); khí argon (Ar), độ tinh khiết $>99\%$ (Singapo); khí nito (N_2), độ tinh khiết $>99\%$ (Singapo); khí metan (CH_4), độ tinh khiết $>99\%$ (Xilong, Trung Quốc); khí propan (C_3H_8), độ tinh khiết $>99\%$ (Xilong, Trung Quốc).

2.2. Chế tạo compozit cacbon-cacbon

Bề mặt sợi cacbon được xử lý ở 400°C , thời gian 2 giờ, trong môi trường không khí. Chất kết dính được chế tạo bằng cách: hòa tan 2 g MWCNTs đã biến tính vào 98 g etanol bằng phương pháp rung siêu âm trong 2 giờ thu được dung dịch A. Cân 15 g nhựa PF và 1,8 g hexametylen tetramin (bằng 12% khối lượng nhựa PF), sau đó hòa tan vào 100 g dung dịch A bằng máy khuấy từ thu được dung dịch PF. Trộn đều 93 g bột graphit và 5 g sợi cacbon vào dung dịch PF thu được hỗn hợp bột graphit, sợi cacbon, ống nano cacbon và nhựa phenolformandehit (G-CF-CNT/PF). Hỗn hợp trên được sấy ở 80°C trong 3 giờ để loại bỏ hết dung môi. Hỗn hợp sau khi sấy được ép tạo

hình trên máy ép gia nhiệt với chế độ: áp lực ép 150 kgf/cm^2 ; giữ đẳng nhiệt ở nhiệt độ ép 120°C trong 30 phút và ở 165°C trong 30 phút, mẫu được làm nguội tự nhiên theo khuôn ép đến nhiệt độ phòng thu được mẫu compozit G-CF-CNT/PF. Các mẫu compozit sau khi ép được cắt thành các mẫu nhỏ có kích thước $10\times 10\times 10$ mm.

Quá trình phân hủy nhiệt các mẫu vật liệu được thực hiện trên thiết bị lò nung kiểu ống (Ba Lan) trong môi trường khí N_2 , lưu lượng 20 ml/phút. Chế độ phân hủy nhiệt được thực hiện ở 1000°C , tốc độ nâng nhiệt 5°C/phút , thời gian 2 giờ.

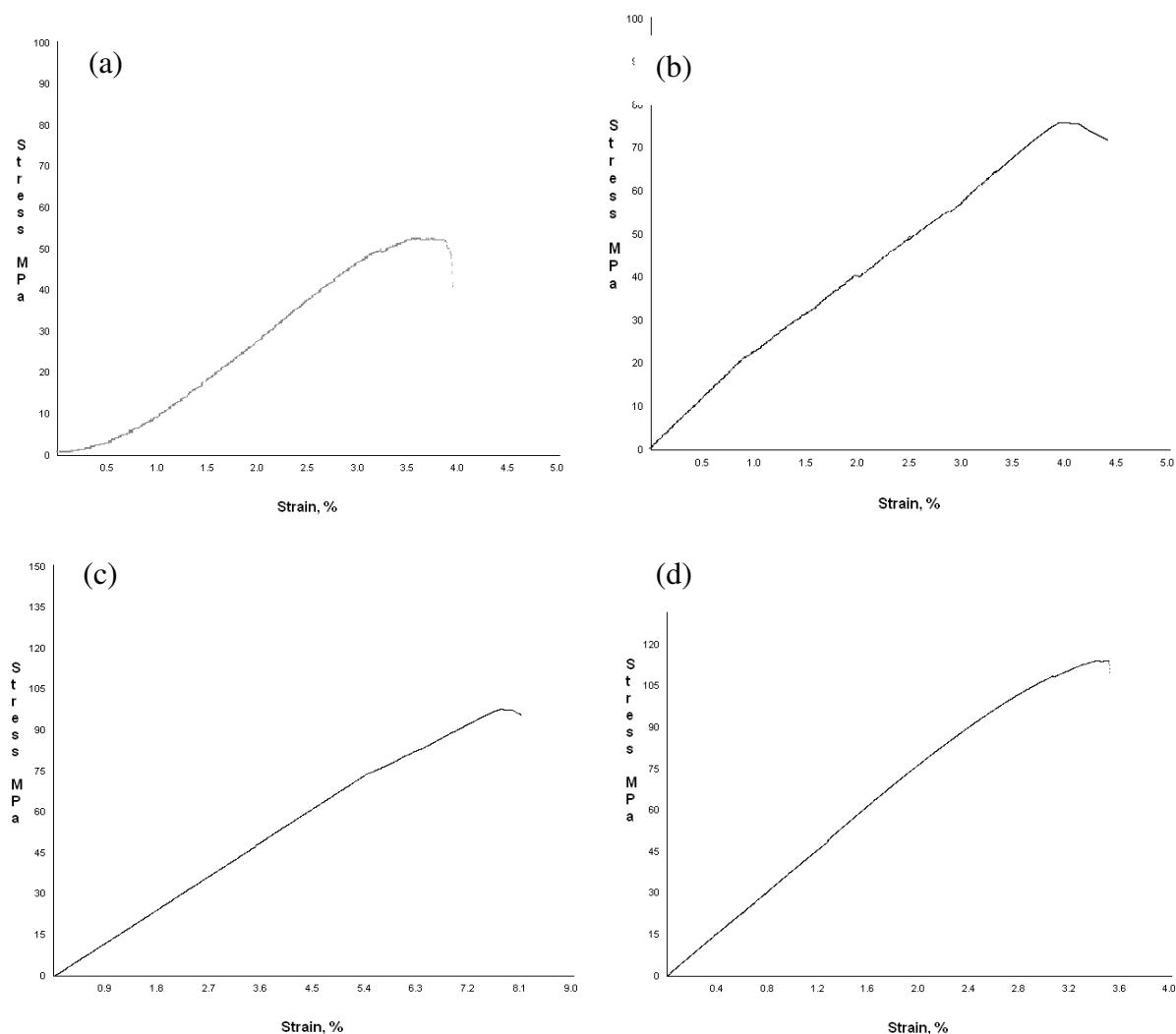
Quá trình thấm cacbon từ thể khí (CVI) vào vật liệu được thực hiện trên thiết bị lò nung kiểu ống (Ba Lan) tại 1100°C trong 4 giờ. Khí để tạo pirocacbon là CH_4 , lưu lượng 20 ml/phút; khí mang Ar, lưu lượng 20 ml/phút.

Quá trình xử lý nhiệt (XLN) ở nhiệt độ 2100°C , thời gian 60 phút, môi trường khí Ar. Mẫu sau XLN được khảo sát một số tính chất cơ, lý của vật liệu.

Lặp lại quá trình thấm cacbon từ thể khí và quá trình xử lý nhiệt nhiều lần và tiến hành khảo sát ảnh hưởng của số chu kỳ CVI-XLN đến cơ tính của mẫu vật liệu.

2.3. Chế tạo màng phủ ZrC

Màng phủ ZrC được tổng hợp bằng phương pháp lắng đọng hóa học từ pha hơi (CVD) [5] theo quy trình như sau: mẫu vật liệu nền graphit sau khi đưa vào buồng lò được thổi khí Ar để đuổi hết hơi nước và oxi, tiến hành gia nhiệt với tốc độ 10°C/phút . Khi nhiệt độ đạt 1200°C , tiến hành giữ nhiệt 15 phút để mẫu và vùng CVD được đồng đều nhiệt, đồng thời gia nhiệt bình chứa ZrCl_4 tới nhiệt độ $300\div 350^\circ\text{C}$ và mở van khí H_2 , C_3H_8 . Lưu lượng khí H_2 20 ml/phút; khí Ar và C_3H_8 tương ứng là 30 ml/phút; 80 ml/phút; ZrCl_4 8 g/lần, thời gian CVD là 1 giờ.



Hình 1. Giảm độ thử độ bền nén của các mẫu vật liệu sau CVI-XLN 1 (a); 2 (b); 3 (c); 4 chu kỳ (d).

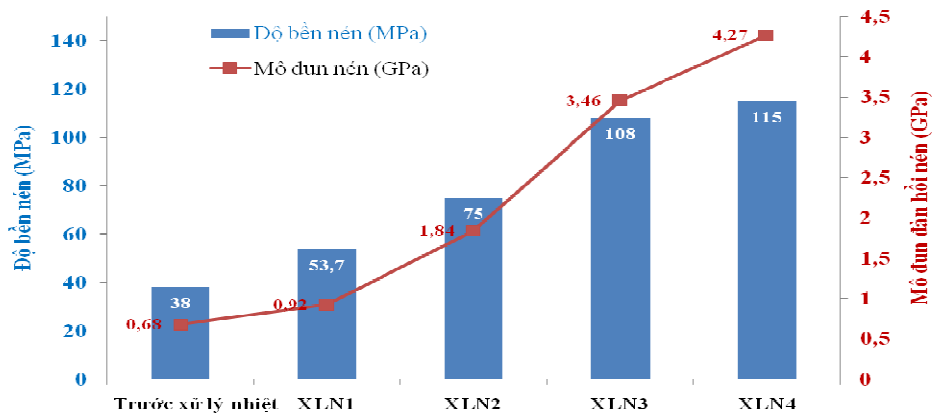
2.4. Phương pháp nghiên cứu

Độ bền nén, mô đun đàn hồi khi nén của các mẫu vật liệu sau xử lý nhiệt được xác định trên máy kéo nén vạn năng Tinius Olsen H100KT Hounfield, Anh. Khả năng chịu sốc nhiệt của các mẫu vật liệu được khảo sát bằng phương pháp khô trực tiếp trên dòng lửa xanh của đèn khò axetylen-oxi vào mẫu composit có phủ và không phủ màng ZrC trong thời gian 20 giây sau đó làm lạnh đột ngột vào trong nước. Cấu trúc bề mặt các mẫu vật liệu sau khi thử sốc nhiệt được khảo sát bằng thiết bị kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM) S-

4800, Nhật Bản. Thành phần hóa học của bề mặt mẫu vật liệu có màng phủ ZrC sau khi thử sốc nhiệt được xác định bằng phương pháp EDX trên thiết bị kính hiển vi điện tử quét (SEM) JEOL 6610 LA, Nhật Bản.

3. Kết quả nghiên cứu và thảo luận

Tiến hành thử nén các mẫu vật liệu sau số chu kỳ thẩm cacbon từ thể khí và xử lý nhiệt (CVI-XLN) khác nhau trên thiết bị thử kéo, nén, uốn vạn năng. Hình 1 là giản đồ thử độ bền nén của các mẫu vật liệu.



Hình 2. Cơ tính của các mẫu vật liệu sau số chu kỳ CVI-XLN khác nhau.

Kết quả xác định độ bền nén và mô đun đàn hồi khi nén của các mẫu vật liệu sau số chu kỳ CVI-XLN khác nhau được thể hiện trên hình 2.

Kết quả cho thấy, quá trình thấm cacbon từ thể khí và xử lý nhiệt ảnh hưởng rất nhiều đến tính chất của vật liệu, cụ thể là làm tăng độ bền nén và mô đun đàn hồi khi nén của vật liệu. Cơ tính của vật liệu tăng là do quá trình CVI giúp điền đầy pirocacbon vào các lỗ xốp hở, vết nứt tế vi trong cấu trúc vật liệu (một trong những nguyên nhân chính làm giảm cơ tính của vật liệu), đồng thời quá trình xử lý nhiệt giúp tăng khả năng liên kết, đồng nhất giữa các cấu tử tạo thành composít, giúp hoàn thiện cấu trúc nền cacbon của vật liệu. Tuy nhiên, cơ tính của vật liệu tăng sau mỗi chu kỳ CVI-XLN là không đồng đều. Sau ba chu kỳ CVI-XLN đầu tiên, cơ tính của vật liệu tăng rất nhanh, độ bền nén và độ xốp hở của vật liệu sau 1; 2; 3 chu kỳ tương ứng lần lượt đạt 53,7; 75; 108 MPa và 3,005; 1,690; 1,248 %. Sau chu kỳ 4 của quá trình CVI-XLN độ bền nén và độ xốp hở của vật liệu đạt 115 MPa và 0,982 %, tăng không đáng kể so với độ bền nén của vật liệu đạt được sau 3 chu kỳ. Nguyên nhân là do, ban đầu lượng lỗ xốp hở, vết nứt tế vi trong cấu trúc vật liệu lớn, quá trình CVI-XLN đạt hiệu suất cao, làm tăng nhanh cơ tính của vật liệu. Sau 3 chu kỳ CVI-XLN, có thể lượng lỗ xốp hở trong cấu trúc vật liệu giảm đến giá trị tới hạn, làm giảm quá trình thấm cacbon vào vật liệu. Do vậy, lựa chọn vật

liệu đã xử lý 4 chu kỳ CVI-XLN để tiến hành tạo lớp phủ chống xói mòn nhiệt ZrC và thử khả năng chịu nhiệt, sốc nhiệt của vật liệu.

Với mục đích chế tạo vật liệu composít cacbon-cacbon để chế tạo các chi tiết trong công nghệ kỹ thuật cao, trong đó có loa phụt của động cơ khí cụ bay, tuy-e tên lửa..., đã đặt ra bài toán phải kiểm tra khả năng chịu sốc nhiệt và xói mòn của vật liệu. Theo quy trình thử nghiệm hệ vật liệu này cho tên lửa thì quá trình phụt luồng lửa lớn hơn 2000°C, thời gian 5 ÷ 20 giây tùy từng loại tên lửa. Tuy nhiên việc thực hiện thử nghiệm của vật liệu trên tên lửa là khó khăn cả về kinh phí, thời gian và thủ tục thử nghiệm. Theo các công bố quốc tế thì việc thử nghiệm trên tên lửa có thể thay thế bằng việc thử nghiệm với ngọn lửa đèn hồ hỗn hợp axetylen-oxi [7-9]. Do vậy, bài báo này kiểm tra khả năng chịu sốc nhiệt và xói mòn của composít bằng cách dùng đèn hồ hỗn hợp axetylen-oxi khò trực tiếp ngọn lửa xanh (về lý thuyết ngọn lửa này nhiệt độ tối đa đạt đến 3500°C) vào trực tiếp bề mặt mẫu, thời gian khò 20 giây (thử nghiệm theo hình 3), lúc này bề mặt mẫu tiếp xúc với ngọn lửa đến 3000 °C, nhiệt độ mẫu đạt 2000 ÷ 2300 °C [6]. Mẫu từ nhiệt độ này được thử sốc nhiệt bằng cách thả trực tiếp vào nước lạnh (nhiệt độ 25°C). Mẫu ngâm trong nước sau 5 phút được lấy ra, sấy khô và xác định cấu trúc và thành phần hoá học của bề mặt để xác định sự biến đổi của hệ vật liệu.



Hình 3. Hình ảnh thử nghiệm khả năng chịu nhiệt, chịu sốc nhiệt của composit.

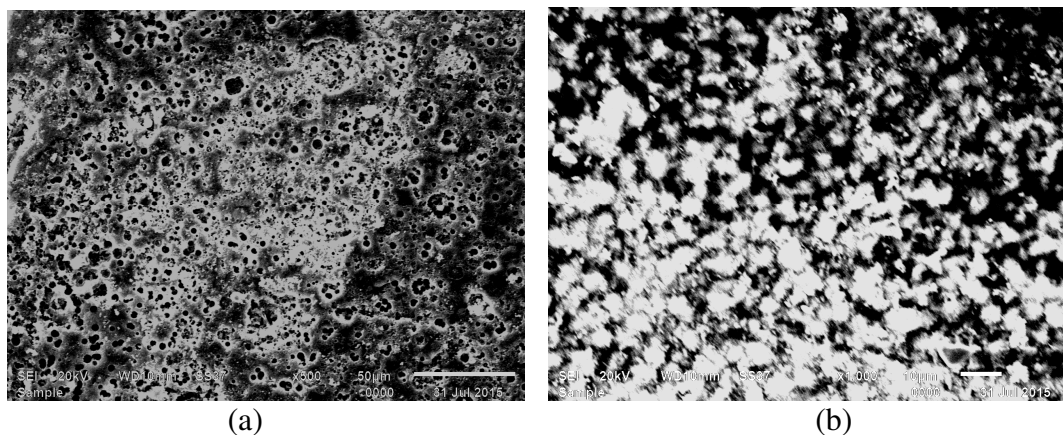
Kết quả cho thấy cả hai mẫu composit cacbon-cacbon không phủ và có phủ lớp ZrC đều không bị nứt vỡ, giữ nguyên hình dạng ban đầu sau khi thử nghiệm chịu nhiệt với ngọn lửa đèn hồ hỗn hợp axetylen-oxi và thử nghiệm sốc nhiệt khi làm lạnh đột ngột bằng cách thả trực tiếp vào nước lạnh.

Tiến hành xác định vi cấu trúc của vật liệu để so sánh sự khác biệt giữa hai mẫu vật liệu này. Hình 4 là ảnh SEM chụp bề mặt của mẫu vật liệu composit cacbon-cacbon ban đầu và mẫu vật liệu composit cacbon-cacbon được phủ lớp ZrC sau khi phụt ngọn lửa axetylen-oxi trong thời gian 20 giây và làm lạnh đột ngột trong nước.

Kết quả ảnh SEM trên hình 4a cho thấy, sau thử nghiệm sốc nhiệt, cấu trúc bề mặt của vật liệu không được phủ lớp bảo vệ nhiệt đã thay đổi, xuất hiện những lỗ rỗ phân bố đều trên bề mặt mẫu. Điều này cho thấy, ở nhiệt độ cao, dưới tác động của luồng nhiệt lớn trong môi trường oxi hóa đã diễn ra quá trình oxi hóa

manh bề mặt mẫu. Tuy nhiên, hình ảnh SEM cấu trúc bề mặt vật liệu cho thấy, không có vết nứt xuất hiện trên bề mặt của vật liệu. Điều này cho thấy, vật liệu chưa được phủ lớp bảo vệ nhiệt chịu sốc nhiệt tốt, tuy nhiên vẫn xảy ra quá trình oxi hóa bề mặt vật liệu.

Kết quả ảnh SEM trên hình 4b cho thấy sau khi phụt ngọn lửa thì cấu trúc bề mặt vật liệu đã thay đổi, bề mặt composit không còn bằng phẳng, tuy nhiên ít vị trí bị bong rộp hơn so với composit không phủ ZrC. Đặc biệt không xuất hiện lỗ thủng trên bề mặt vật liệu. Điều này cho thấy mặc dù ở nhiệt độ cao, chịu sự tác động của luồng nhiệt lớn trong môi trường không khí nhưng sự phá vỡ bề mặt không xảy ra, thay vào đó là sự biến đổi cấu trúc bề mặt vật liệu. Điều này có thể là do xuất hiện quá trình chuyển pha xảy ra trong quá trình cháy composit làm bề mặt mẫu có sự biến đổi lớn. Quan sát bề mặt mẫu không thấy sự xuất hiện vết nứt lớn của vật liệu. Điều này cho thấy vật liệu có khả năng chịu sốc nhiệt và chịu xói mòn rất tốt.

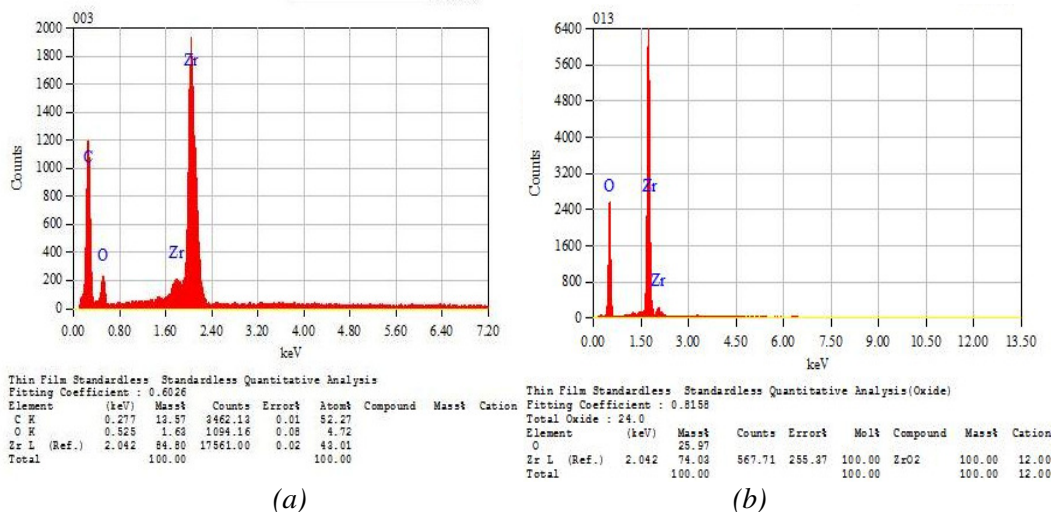


Hình 4. Ảnh SEM bề mặt của mẫu vật liệu compozit cacbon-cacbon không được phủ (a) và được phủ lớp ZrC (b) sau khi thử nghiệm sốc nhiệt.

Kết quả phân tích thành phần hoá học của bề mặt mẫu trước (hình 5a) và sau (hình 5b) thử nghiệm được trình bày tại hình 5.

Kết quả cho thấy mẫu sau thử nghiệm thành phần hoá học màng phủ chủ yếu gồm Zr (84,8%); O (13,57%) và C với hàm lượng rất nhỏ (1,63%). Mẫu sau thử nghiệm giản đồ chủ yếu xuất hiện pic đặc trưng cho nguyên tố Zr và O, pic đặc trưng cho C với cường độ rất thấp, hàm lượng Zr và O lần lượt đạt 74,03 và 25,97%. Điều này là do dưới tác dụng của dòng

nhật và trong môi trường không khí đã xảy ra quá trình oxy hoá ZrC tạo thành ZrO₂ làm cho lượng oxi tăng đáng kể. Quá trình này là quá trình chuyển pha kèm theo sự thu nhiệt do vậy mà màng ZrC có khả năng bảo vệ tốt cho compozit cacbon-cacbon. Như vậy quá trình tạo màng ZrC lên bề mặt compozit cacbon-cacbon là rất cần thiết để bảo vệ chống xói mòn cho vật liệu compozit cacbon-cacbon do nó có khả năng ngăn cản sự tiếp xúc với bề mặt cacbon của luồng nhiệt mạnh, trực tiếp ở nhiệt độ cao.



Hình 5. Giản đồ EDX của vật liệu compozit cacbon-cacbon được phủ ZrC trước (a) sau (b) khi thử nghiệm sốc nhiệt.

4. Kết luận

Quá trình xử lý nhiệt kết hợp với thấm cacbon từ thể khí giúp tăng cơ tính của vật liệu và đóng vai trò quan trọng trong công nghệ chế tạo compozit cacbon-cacbon. Sau 4 chu kỳ CVI-XLN, vật liệu thu được có độ bền nén, mô đun đàn hồi khi nén của vật liệu đạt 115 MPa và 4,27 GPa (tăng 114% và 364% tương ứng so với mẫu compozit cacbon-cacbon ban đầu), có khả năng chịu nhiệt tốt, không bị nứt trên bề mặt mẫu sau khi thử sốc nhiệt. Màng phủ ZrC đã khắc phục được hiện tượng oxi hóa bề mặt vật liệu compozit cacbon-cacbon do hình thành được màng ZrO₂ trên bề mặt vật liệu ở nhiệt độ cao. Kết quả này mở ra hướng ứng dụng rộng rãi để chế tạo các chi tiết chịu nhiệt của loa phụt động cơ khí cụ bay trong kỹ thuật hàng không, công nghệ vũ trụ và an ninh, quốc phòng..

Tài liệu tham khảo

- [1] Буланов И.М., Воробей В.В. (1998), Технология ракетных и аэрокосмических конструкций из композиционных материалов. Москва, Из-во МГТУ им.Н.Э. Баумана, 318-382 с. (Buranov I. M., Vorobei V. B. (1998), Công nghệ các kết cấu tên lửa và hàng không vũ trụ từ vật liệu compozit, NXB "MGTU Bauman N. E.", trang 318-392.
- [2] Zhi-hai F., Zhen F., Qing K., Xiang X., Bo-yun H. (2014), "Effect of high temperature treatment on the structure and thermal conductivity of 2D carbon/carbon composites with a high thermal conductivity", New Carbon Materials 29(5), pp. 357-362.
- [3] Zhishuang D., Zhang B., Shi F., Li M., Zhang Z., Gu Y. (2011), "Effect of heat treatment on carbon fiber surface properties and fibers/epoxy interfacial adhesion", Applied Surface Science 257, pp. 8457-8461.
- [4] Vix-Guterl C., Shah S., Dentzer J., Ehrburger P., Manocha L.M., Patel M. and Manocha S. (2001), "Carbon/carbon composites with heat-treated pitches: II. Development of porosity in composites", Carbon 39, pp. 673-683 .
- [5] Бушуев Ю.Г., Персин М.И., Соколов В.А. (1994), Углерод-углеродные композиционные материалы. Справочник, Москва, "Металлургия", 68-82 с. (Bushuev Yu. G, Persin M. I, Sokolov V. A. (1994), Sổ tay vật liệu compozit cacbon-cacbon, NXB "Luyện kim", trang 68-82)
- [6] Shen Xuetao, Li Kezhi, Li Hejun, Du Hongying, Cao Weifeng, Lan Fengtao. - Microstructure and ablation properties of zirconium carbide doped carbon/carbon composites, Original Research Article Carbon, 48 (2010) pp. 344-351.
- [7] Ткаченко Л.А., Шаулов А.Ю., Берлин А.А. - Защитные жаропрочные покрытия углеродных материалов, Неорганические материалы, том 48, №3 (2012) с. 261-271.
- [8] Vu Minh Thanh, Dang Van Duong, Le Kim Long and Nguyen Duc Nghia. - Synthesis and properties of zirconium carbide film on graphite, Tạp chí Hóa học, 52 (2) (2014), pp. 157-162.
- [9] Liu L. (2004), "Resistance to ablation of pitch-derived ZrC/C composites", Carbon 42, pp. 2495-2500.

Effect of Heat Treatment and ZrC Film Coating on Mechanical Properties and Heat Resistance Erosion of Carbon - Carbon Composite

Vu Minh Thanh¹, Le Van Thu²

¹*Institute of Material Chemistry, Vietnam Academy of Military Science and Technology*

²*Institute of Chemistry-Biology and Professional Documents, Ministry of Public Security*

Abstract: Heat treatment is an important process, decisively affects the structure and heat resistance of the material. In this study, the carbon-carbon composite material was fabricated by

thermal decomposition, carbon vapour infiltration (CVI) and heat treatment (XLN). In addition, ZrC film was coated to increase their heat resistance in oxidizing environments. Results showed that, after 4 cycles CVI-XLN, the compressive strength and compression modulus of the material was 115 MPa and 4.27 GPa, increased 114% and 364%, respectively, compared to the original carbon-carbon composite. Obtained materials possessed good heat resistance, no cracks appeared on the surface of the sample after thermal shock test. However, the surface of material has the pores due to oxidation at high temperature. ZrC films is used to improve oxidation resistance surface of carbon-carbon composites, due to formed ZrO_2 film on the surface of materials at high-temperature.

Keywords: Carbon-carbon composite, ZrC film, chemical vapour infiltration, heat treatment.