

VISOKOTEMPERATURNA OKSIDACIJA KOMPOZITA Cu-C

HIGH-TEMPERATURE OXIDATION OF A Cu-C COMPOSITE

Rebeka Rudolf, Ivan Anžel, Alojz Križman

Fakulteta za strojništvo, Smetanova 17, 2000 Maribor, Slovenija
rebeka.rudolf@uni-mb.si

Prejem rokopisa - received: 2000-12-18; sprejem za objavo - accepted for publication: 2001-05-10

Baker je odličen toplotni in električni prevodnik ter ne reagira tako intenzivno s kisikom kot večina drugih kovin, zato je razmišljanje o njegovi uporabi pri visokih temperaturah dokaj smiselno. Ker pa ima slabe mehanske lastnosti, mu jih je potrebno izboljšati, kar lahko dosežemo z dodatkom utrjevalnih faz. Kot utrjevalna faza se pogosto uporablja grafit, za katerega je značilno, da intenzivno reagira s kisikom tako v zračni atmosferi, kakor tudi v atmosferah z bistveno nižjim parcialnim tlakom kisika. Ker nastajajo pri takšni reakciji grafita s kisikom plinski produkti, delujejo posledično v notranjosti kompozita visoki tlaki, zaradi katerih se lahko material v mikrometrskem smislu poškoduje in izgubi dobre mehanske lastnosti.

Namen našega dela, katerega del rezultatov predstavljamo v tem prispevku, je bil raziskati mehanizem oksidacije grafita v Cu-matici ter ugotoviti vpliv te reakcije na mikrostrukturo kompozitnega gradiva.

Ključne besede: Cu-kompoziti, visokotemperaturna oksidacija, mikrostruktura

Copper has a high thermal and electrical conductivity and it does not react intensively with oxygen like most other metals, therefore, the speculation about its use at high temperature is justified. On the other hand, copper has poor mechanical properties, which must be improved by adding reinforcement elements. Graphite is often used for reinforcement elements, but it reacts very fast with oxygen in the air and in the atmosphere with a low partial pressure of oxygen. Gas products are formed in the reaction of graphite with oxygen, and consequently high pressures inside the composite occur. The material can be damaged at the micron level and can lose its good mechanical properties.

The aim of this work was to verify the high temperature oxidation of graphite in a Cu matrix with the objective of defining the mechanism and the influence on the composite microstructure.

Key words: Cu-composite, high-temperature oxidation, microstructure

1 UVOD

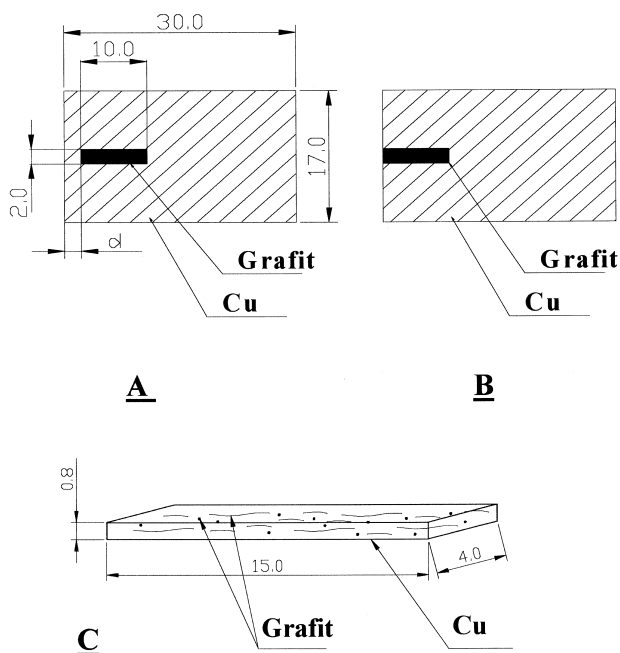
Baker ima zelo dobro električno in toplotno prevodnost, vendar pa se zaradi slabih mehanskih lastnosti le redko uporablja kot čista kovina. Povečanje mehanskih lastnosti lahko dosežemo z različnimi načini utrjanja, ki pa v večini primerov pri povišanih temperaturah niso uspešni. Novejše raziskave so zato usmerjene v iskanje takšnih načinov utrjanja bakra, ki bi bili uspešni pri visokih temperaturah in s katerimi bi minimalno poslabšali njegove dobre izhodne lastnosti. V zadnjem času se za utrjanje bakra za visokotemperaturne aplikacije največ uporabljata disperzijsko utrjanje in utrjanje z delci, pri čemer nastane Cu-kompozit. Pri izdelavi Cu-kompozitov se kot utrjevalna faza zelo pogosto uporabljajo grafitni delci ter druga vlakna, ki imajo visoko tališče (Nb, W,...). Neugodno pri tem je, da grafitni delci in vsa vlakna zelo intenzivno reagirajo s kisikom. Ker se obenem pri povišanih temperaturah v bakru raztaplja tudi kisik iz atmosfere, obstaja pri uporabi teh kompozitov pri višjih temperaturah nevarnost, da se na zraku pa tudi v atmosferah z zelo majhnim parcialnim tlakom kisika utrjevalna faza oksidira. Pri tem lahko pride do razpada delcev oziroma vlaken ali pa delujejo zaradi plinskega produkta visoki tlaki v notranjosti kompozita (kot je to mogoče v

primeru oksidacije grafitnih delcev), ki lahko kompozit zaradi nastalih notranjih napetosti porušijo ali vsaj poškodujejo. Zato so raziskave v novejšem času usmerjene v iskanje novih utrjevalnih faz oziroma v boljše razumevanje pojavov, ki potekajo pri obstoječih kompozitih.

Namen našega dela je bil raziskati stabilnost kompozita Cu-C pri izbrani povišani temperaturi v atmosferah z različnim parcialnim tlakom kisika. Ker so dobre mehanske lastnosti in stabilnost mikrostrukture kompozita pri visokih temperaturah odvisne predvsem od lastnosti utrjevalne faze, smo zato hoteli ugotoviti, ali lahko pri danih pogojih poteče oksidacija grafita, do katere stopnje reakcija poteka in ali pride pri tem do trajnih poškodb ali celo do razpada kompozita. S tem smo želeli raziskati ali obstaja pri povišanih temperaturah možnost kontinuirne uporabe kompozita Cu-C, ali pa obstaja realna nevarnost, da bi se tak material v mikrometrskem smislu porušil in na ta način izgubil svoje mehanske lastnosti zaradi oksidacije utrjevalne faze.

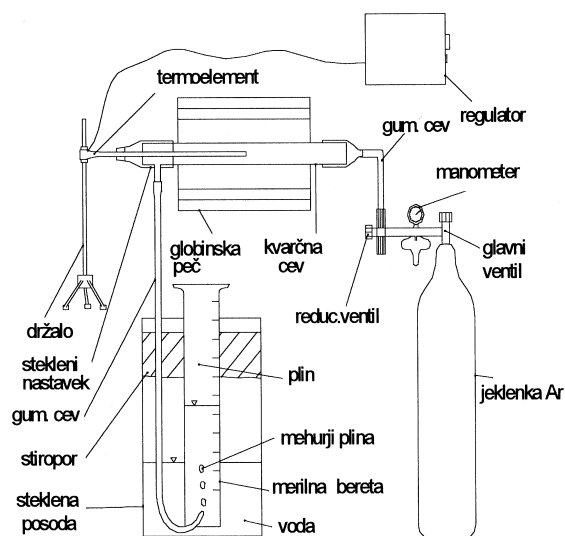
2 EKSPERIMENTALNO DELO

Preiskave visokotemperaturne stabilnosti smo opravili na različnih Cu-C vzorcih, s katerimi smo simulirali razmere oziroma stanja, v katerih se lahko kompozit

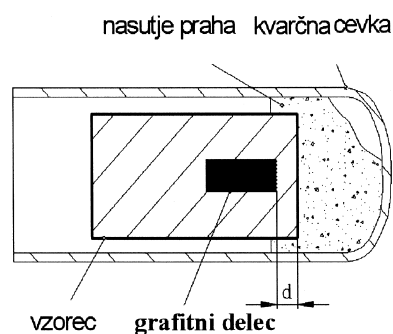


Slika 1: Različni vzorci Cu-C kompozita (mere v mm)
 Figure 1: Different Cu-C composite samples (dimensions in mm)

nahaja (slika 1). Tako smo z vzorci A na sliki 1 simulirali situacijo, ko je utrjevalno vlakno popolnoma zaščiteno z Cu-matico. Z vzorci vrste B smo vzpostavili situacijo, ko je ustvarjen direkten kontakt med atmosfero in utrjevalnim vlaknom, vzorci vrste C pa so predstavljal primer, ko je bila utrjevalna faza v obliki drobno dispergiranih delcev v Cu-matici. Preskuse smo naredili pri $T = 1173 \text{ K}$ v cevni peči, ki je imela v sredini približno 6 cm dolgo cono z dokaj homogeno temperaturo (slika 2). V primeru, ko je bilo potrebno zagotoviti zaščitno atmosfero, smo cevno peč preprihovali z Ar 5.0.



Slika 2: Shema naprave
 Figure 2: Schematic presentation of appliance



Slika 3: Shematski prikaz vzorca A v kvarčni epruveti
 Figure 3: Schematic presentation of sample A in quartz test-tube

Vzorci A smo visokotemperaturno oksidirali le v atmosferi Ar 5.0. Pri vzorcih $A_{t[h]}$ s konstantno debelino Cu-stene (0,5mm) nad grafitnim delcem so preskusi potekali časovno stopenjsko (24, 48, 72 in 96 ur), pri vzorcih $A_{d[mm]}$ s spremenljivo debelino Cu-stene (0,2; 0,3 in 0,4 mm) pa le pri enem času (72 ur). Vzorci smo pripravili tako, da smo jih vstavili v kvarčno epruveto, v katero smo predhodno nasuli mešanico prahov Cu/Cu₂O v razmerju 1:1 (slika 3). S tem smo preprečili zunanjo oksidacijo osnovne kovine in dosegli maksimalno topnost kisika v Cu-matici pri temperaturi žarjenja.

Z eksperimenti oksidacije vzorcev vrste B smo ugotavljali kinetiko odgorevanja grafita v atmosferah z različnimi parcialnimi tlaki kisika (p_{O_2}) pri izbranih časih:

- v zračni atmosferi ($p_{O_2} = 2 \times 10^4 \text{ Pa}$) → 1/2, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ur
- v zaščitni atmosferi argona 5.0 ($p_{O_2} = 0,25 \text{ Pa}$) → 72, 144, 264, 409 ur
- v mešanici prahov Cu/Cu₂O → 24, 48, 72, 96 ur.

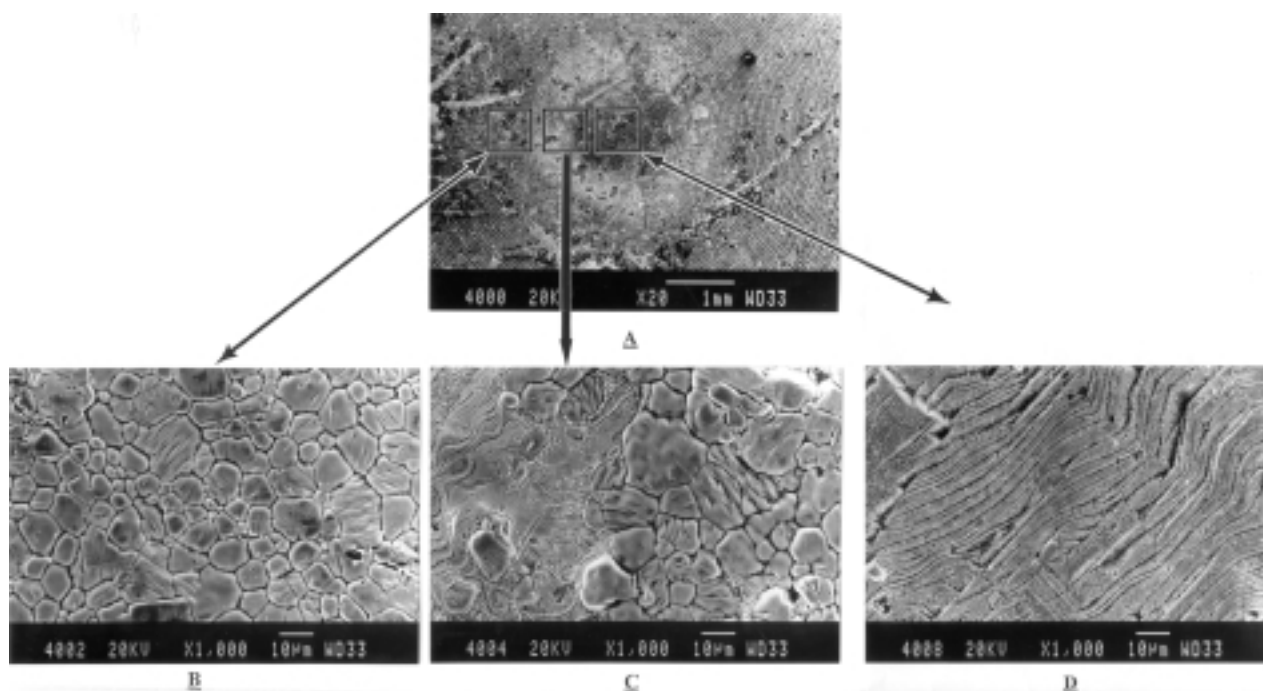
Pri seriji eksperimentov v mešanici prahov Cu/Cu₂O smo preverjali, ali lahko poteče oksidacija grafita v atmosferi, kjer je koncentracija kisika takšna kot v kristalni mreži Cu ob doseženi maksimalni topnosti, ter kakšna je hitrost oksidacije, če ni zaviralnega vpliva povišanja tlaka.

Vzorci vrste C z vsebnostjo 5 vol.% grafita smo notranje oksidirali po enakem postopku in pri enakih pogojih kot vzorce vrste A, in sicer za izbrane čase 1, 4, 8 in 16 ur. Raziskave mikrostrukture smo opravili z optičnim mikroskopom NIKON EPIPHOT 300 in z vrstičnim elektronskim mikroskopom JEOL JSM 840A, opremljenim z analizatorjem EDS in programskim paketom za kvantitativno mikrostrukturno analizo Digiscan-FDC.

3 REZULTATI

3.1 Visokotemperaturna oksidacija vzorcev vrste A

Pregled zunanje površine oksidiranih vzorcev $A_{t[h]}$ je pokazal, da je pri vseh prišlo do izbočenja čelne stene



Slika 4: A- tloris izbočene čelne bakrene površine vzorca A₂₄ s prikazom karakterističnih con, B- izhodna mikrostruktura, C- delno deformirana Cu- zrna, D- deformirana mikrostruktura

Figure 4: A- plan view of the A₂₄ sample face Cu-surface with the characteristic zone, B- characteristic microstructure, C- partly deformed Cu-grains, D- deformed microstructure

bakra nad grafitnim delcem kot posledica delovanja pritiska nastalih plinskih produktov, kar nakazuje potek selektivne notranje oksidacije grafita (**slika 4a**). Z elektronskim mikroskopom smo natančneje pregledali mikrostrukturi karakterističnih področij izbokline in neizbočene Cu-stene (**slika 4b**). Na površini izbokline smo v področju začetka dviga identificirali prehodno območje, kjer so bila vidna delno deformirana zrna bakra (**slika 4c**) oziroma v področju izbočene površine Cu-zrna z visoko stopnjo deformiranosti (**slika 4d**), kjer več ni bilo mogoče ločiti mej med njimi.

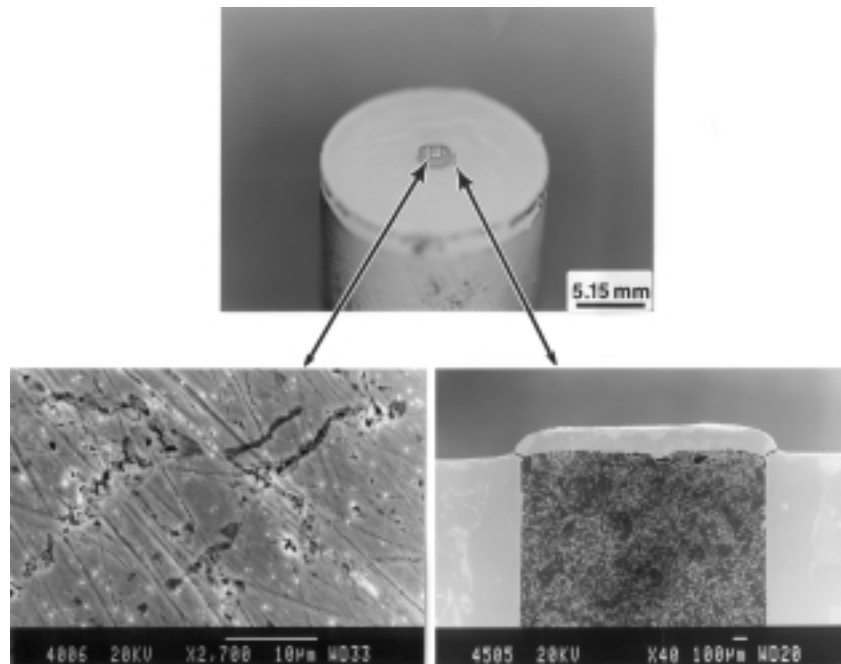
Za merilo kinetike procesa oksidacije vzorcev A_{t[h]} smo izbrali meritev višine (h) in premera (2r) izbokline. Iz rezultatov meritev, zbranih v **tabeli 1**, je razvidno, da sta časovna prirastka karakterističnih izmer izbokline največja pri vzorcu A_{24[h]}, pri drugih vzorcih pa se zmanjšuje odklon od te maksimalne vrednosti, dokler ne doseže pri vzorcu A_{72[h]} praktično ničelne vrednosti.

Tabela 1: Rezultati meritev višine (h) in premera (2r) izbokline pri vzorcih A_{t[h]} z 0,5 mm Cu steno nad grafitnim delcem po izbranih časih notranje oksidacije

Table 1: Height (h) and diameter results (2r) of camber by the A_{t[h]} samples with 0,5 mm Cu wall over graphite particle after different time of internal oxidation

A _{t[h]}	h (mm)	2r (mm)
A ₂₄	0,253	2,283
A ₄₈	0,423	2,470
A ₇₂	0,450	2,605
A ₉₆	0,455	2,606

Tudi makroskopski pregled zunanje površine vseh oksidiranih vzorcev A_{d[mm]} je pokazal, da je prišlo do nastanka izbokline. Ker so imeli vzorci v tem primeru tanjše debeline Cu-sten, smo pričakovali, da bodo karakteristične izmere izboklin večje kot pri vzorcu A_{72[h]}. Toda rezultati meritev, zbrani v **tabeli 2**, so bili bistveno manjši, kar je posledično nakazovalo drugačen potek notranje oksidacije grafita. Da bi lahko določili morebitni vzrok spremenjenega poteka oksidacije, smo natančneje pregledali površine izboklin vseh vzorcev A_{d[mm]} in jih primerjali z izboklino vzorca A_{72[h]}. Vzorce smo zato dvostopenjsko obarvali z indikatorskima razpršilcema proizvajalca Helling po navodilih standarda DIN 54152, pri čemer so se v drugi stopnji naprševanja odkrile makroskopsko nevidne razpoke, obarvane rdeče. Na ta način smo ugotovili, da na površini vzorca A_{72[h]} ni razpok in da so na površini izboklin vseh vzorcev A_{d[mm]} razpoke dveh vrst (**slika 5a**). Prvo vrsto predstavljajo manjše (mikro) razpoke (**slika 5b**), ki se nahajajo v vrhu izbokline, medtem ko druge tvorijo sklenjen obroč v področju začetka dviga izbokline (**slika 5c**). Da bi lahko opisali značilnosti posamezne vrste razpok in njihov vpliv na potek notranje oksidacije, smo vzdolžno prerezane vzorce pregledali z elektronskim mikroskopom. Pri tem smo ugotovili, da se mikrorazpoke širijo z vrha izbokline v notranjost in ne ustvarijo kontakta s grafitnim delcem. Vzrok za nastanek teh razpok lahko posledično pripišemo napetostim, ki se pojavijo zaradi delovanja pritiska nastalih plinskih produktov, in so na zunanji površini bakrene stene



Slika 5: a) vzorec, obarvan s penetrantom, b) površinske mikrorazpoke, c) notranje razpoke
Figure 5: a) sample after colouring penetration process, b) surface microcracks, c) internal cracks

natezne ter na notranji strani tlačne. Dolžina mikrorazpok je odvisna od debeline Cu-stene in se povečuje z njenim naraščanjem (pri vzorcu $A_{0,2[\text{mm}]}$ je $\sim 50 \mu\text{m}$ oziroma pri $A_{0,4[\text{mm}]}$ $\sim 100 \mu\text{m}$). Druga vrsta so razpoke, ki izvirajo iz notranjega predela bakrene stene, in sicer s področja plašča grafitnega delca. Od tam se valovito širijo pod kotom 45° proti zunanji površini, kjer se razpro in pri tem ustvarijo direkten kontakt med grafitom ter zunanjo atmosfero.

Tabela 2: Rezultati meritev višine (h) in premera (2r) izbokline pri vzorcih $A_{d[\text{mm}]}$ s spremenljivo debelino Cu-stene nad grafitnim delcem

Table 2: Height (h) and diameter (2r) results of camber by the $A_{d[\text{mm}]}$ samples with variable thickness copper wall over graphite particle

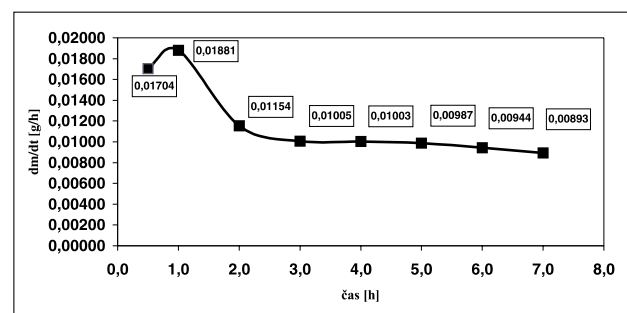
$A_{d[\text{mm}]}$	h (mm)	2r (mm)
$A_{0,2}$	0,254	2,165
$A_{0,3}$	0,370	2,250
$A_{0,4}$	0,383	2,456

3.2 Visokotemperaturna oksidacija vzorcev vrste B

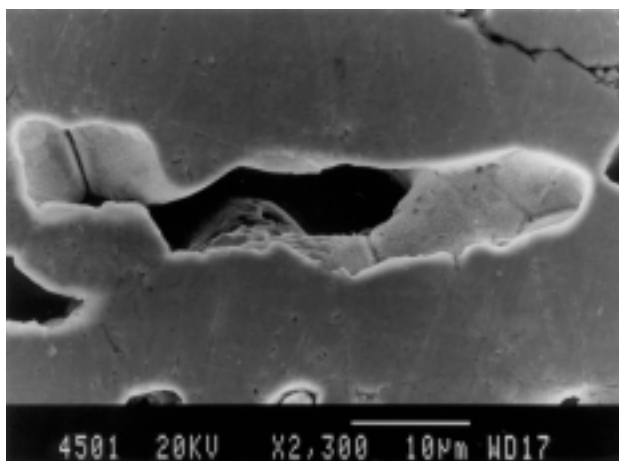
Pregled vzorcev B, oksidiranih v zračni atmosferi, je pokazal, da je prišlo do intenzivne oksidacije grafita na makroskopskem nivoju. Za merilo kinetike procesa smo izbrali meritev višine zgorelega grafitnega delca in nato z izračunom določili njegovo spremembo mase (**slika 6**). Z diagrama na **sliki 6** je razvidno, da povprečna hitrost oksidacije grafita v prvi uri narašča do vrednosti 18,81 [mg/h], nato upade in po relativno daljšem času oksidacije limitira k vrednosti 9,0 [mg/h].

Pri vzorcih B, ki so bili oksidirani 72 in 144 ur v Ar 5.0, je bila na makroskopskem nivoju komaj opazna oksidacija grafita. Zato smo preostale vzorce oksidirali dalj časa, in sicer 264 ter 408 ur, kjer je ocenjena dolžina oksidirane grafitnega delca okoli 0,378 mm. Na osnovi meritev smo izračunali povprečno hitrost oksidacije grafita (0,007 mg/h), in le ta se s časom bistveno ni spreminjala.

Pri seriji oksidacije vzorcev B v mešanici Cu/Cu₂O smo ustvarili v okolici grafitnega delca tlak kisika, ki je enak ravnotežnemu tlaku kisika za reakcijo $4\text{Cu}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \Leftrightarrow 2\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$. Takšna atmosfera je ustvarjena tudi takrat, ko je grafit popolnoma zaščiten s Cu-matico in je v kristalni mreži Cu dosežena koncentracija kisika enaka maksimalni topnosti pri opazovani temperaturi (pri $T=1173 \text{ K}$ je $c_{[\text{O}]\text{max}} = 0,00621 \text{ at.}\%$). Razlika je le v tem, da je v tem primeru omogočala poroznost v prašni mešanici nemoten odtok plinskega reakcijskega produkta pri oksidaciji. Na osnovi rezultatov, zbranih v **tabeli 3**,



Slika 6: Kinetika oksidacije grafitnega delca na zraku
Figure 6: Oxidation kinetics of graphite particle in the air



Slika 7: Pore v coni notranje oksidacije vzorca C ($T = 1173 \text{ K}$, $t = 16 \text{ h}$)

Figure 7: Pores in the zone of internal oxidation in sample C ($T = 1173 \text{ K}$, $t = 16 \text{ h}$)

smo izračunali povprečno hitrost oksidacije grafita, ki je $0,0369 \text{ [mg/h]}$. Nekoliko manjši odklon od te vrednosti smo registrirali le pri vzorcu, ki smo ga žarili 24 ur.

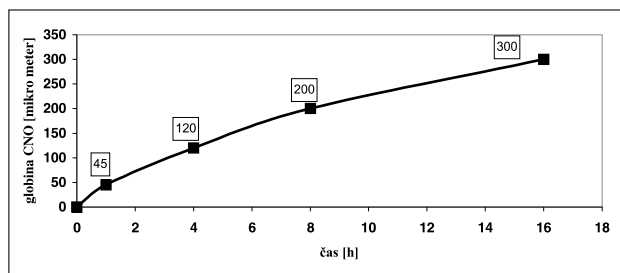
Tabela 3: Oksidirana globina grafitnega delca v $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ prašni mešanici

Table 3: Oxidation depth of the graphite particle in $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ powder mixture

t(h)	24	48	72	96
h (μm)	50	250	375	500

3.3 Visokotemperaturna oksidacija vzorcev vrste C

Pri pregledu vseh prečno prerezanih visokotemperaturno oksidiranih vzorcev C smo ugotovili, da na makroskopskem nivoju ni prišlo do njihovega izbočenja. Natančnejša analiza z elektronskim mikroskopom pa je pokazala, da so v mikrostrukturi v oksidiranem delu vzorca pore (**slika 7**). Zaradi problema svetlobnega kontrasta (svetlo področje - bakrova zrna, temno področje-grafit in pore) smo določili pore z uporabo EDX- in kvantitativne analize. EDX-analiza temnih področij v coni notranje oksidacije (CNO) je pokazala, da so praktično vsa temna področja brez grafita, medtem ko je analiza temnih področij v neoksidiranem delu vzorca potrdila prisotnost ogljika. Ker so bili delci



Slika 8: Izmerjena globina CNO pri vzorcih C

Figure 8: Depth of internal oxidation zone by samples C

grafita v izhodni mikrostrukturi vzorcev C porazdeljeni bimodalno-dvogorbo (zelo drobni grafitni delci v notranjosti zrn in grafitne lamele na mejah) smo posledično v mikrostrukturi notranje oksidiranih vzorcev C identificirali sferične in podolgovate pore. S kvantitativno analizo smo določili povprečne vrednosti izmer por iz CNO in grafitnih delcev z neoksidiranega področja, pri tem smo privzeli, da so podolgovate pore elipse in grafitne lamele romboidi. Rezultati izmer v **tabeli 4** kažejo, da so sferične in podolgovate pore po relativno kratkih časih oksidacije za $\sim 1,5$ -krat večje od grafitnih delcev oziroma grafitnih lamel, iz katerih so nastale. Ker po daljših časih oksidacije ($t > 8 \text{ ur}$) začne naraščati njihova povprečna velikost, predvidevamo, da poteka tako proces sferoidizacije por, kakor tudi grafita. S kvantitativno analizo mikrostrukture vzorcev, ki so bili oksidirani kratek čas, smo tudi ugotovili, da se število oziroma gostota nastalih por v oksidiranem delu vzorca ne razlikuje od gostote grafitnih delcev v neoksidiranem delu. Razlike obstajajo samo v ozkem nekaj mikrometrskem pasu ob površini, kjer so področja matice brez por.

Tabela 4: Povprečne vrednosti izmer por v CNO in grafitnih delcev v neoksidiranem delu mikrostrukture pri vzorcih C v $[\mu\text{m}]$

Table 4: Average size of pores in oxidized zone and of graphite in un-oxidized zone in the microstructure of C samples in $[\mu\text{m}]$

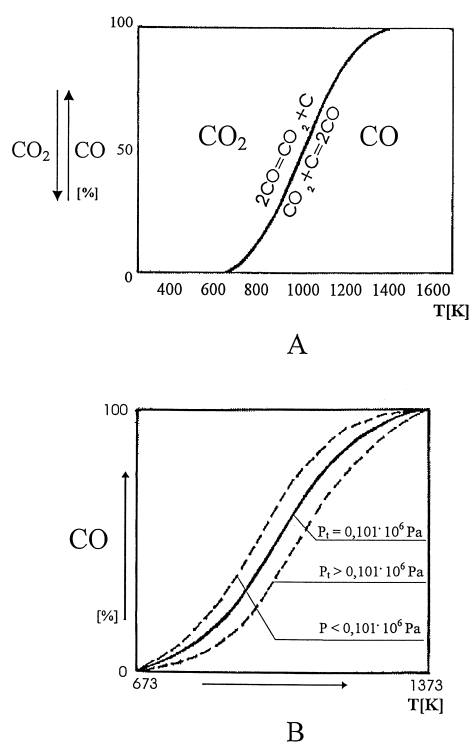
Področje analize v mikrostrukturi	Cona notranje oksidacije		Neoksidirano področje	
	Oblika pore		Oblika grafitnega delca	
Čas oksidacije [h]	Sferična (2r)	Elipsasta (2b,2a)	Sferična (2r)	Romboidna (h,a)
1	0,35	1,46 7,26	0,29	0,78 6,16
4	0,65	1,91 9,44	0,58	1,14 8,77
8	0,79	1,93 13,21	0,77	1,50 11,92
16	3,34	7,54 33,41	2,41	6,50 21,59

Kinetiko notranje oksidacije smo določili z meritvijo pomika čela CNO v notranjost prečnega prereza vsakega vzorca C, kar je predstavljalo določitev globine področja, kjer je prišlo do oksidacije grafitnih delcev. Čeprav je bila dosežena globina CNO na nekaterih mestih v prečnem prerezu vzorcev dokaj neenakomerna in slabše ločljiva, smo z meritvijo določili, da kinetika sledi skoraj parabolični odvisnosti od časa (diagram na **sliki 8**).

4 DISKUSIJA

4.1 Analiza oksidiranih vzorcev A

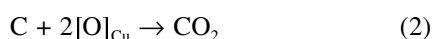
Pri žarjenju vzorcev vrste A v začetku procesa visokotemperaturne oksidacije poteka na površini vzorca adsorpcija kisika, ki nato razpade v atomarni kisik. Ta se raztopi v Cu-mreži in zaradi nastalega koncentracijskega gradienta difundira v notranjost skozi Cu-steno. Koncentracija kisika v površinski plasti vzorca narašča do njegove največje topnosti in ko na meji Cu/grafit doseže kritično vrednost (oksidativna atmosfera za ogljik), pri



Slika 9: a) Boudouardova krivulja za sistem C-O, b) Vpliv tlaka na lego Boudouardove krivulje

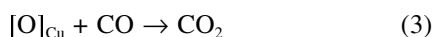
Figure 9: a) Boudouard curve for C-O system, b) Influence of pressure on position of the Boudouard curve

tem poteče na tej meji direktna oksidacije grafita, ki jo lahko zapišemo z reakcijama:



Pri tem nastanejo plinske molekule, ki zasedejo volumski prostor zreagirane grafita. Ker je molški volumen plina - $V_{(g)}^{CO,CO_2}$ bistveno večji kot volumen trdnega grafita, ki je zreagirala ($V_{(s)}^C \ll V_{(g)}^{CO,CO_2}$), se v tem prostoru ustvari velik tlak. To povzroči velike tlačne napetosti na okoliško kristalno mrežo, kar ima za posledico plastično deformacijo matice.

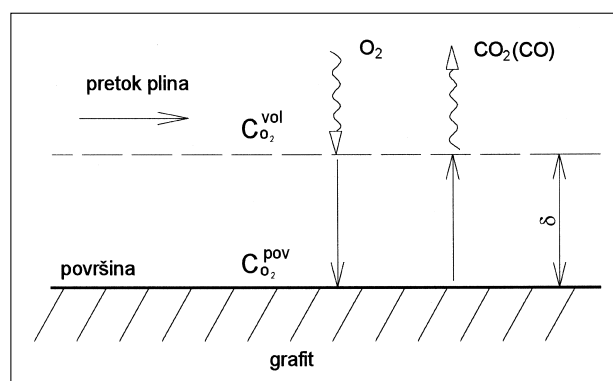
Ko se grafit na stiku s Cu-steno oksidira, ni več neposrednega kontakta med grafitom in kisikom, raztopljenim v bakru. Neoksidiran grafit postane obdan s plinsko fazo, preko katere se prenaša kisik za nadaljnjo oksidacijo grafita. Predvidevamo, da poteka pri tem na meji plinska faza/Cu-matica reakcija:



in nastali CO_2 sedaj prenaša kisik do neoksidiranega grafita, kjer poteka na meji plinska faza/grafit reakcija:



Z nadaljevanjem notranje oksidacije grafita naraščata tlak v (volumskem) prostoru zreagirane grafita in posledično deformacija Cu-stene (napetost tečenja bakra pri $T = 1173 \text{ K}$ je relativno nizka $\sim 50 \text{ MPa}^3$), kar se



Slika 10: Shematičen prikaz oksidacije grafita v zračni atmosferi
Figure 10: Schematic presentation of the graphite oxidation in air

izraža tudi v časovnem povečanju karakterističnih izmer izbokline pri vzorcih $A_{[t]h}$, ki so bili žarjeni do 48 ur.

Natančnejši potek reakcije (4) v odvisnosti od temperature je razviden iz Boudouardovega diagrama na **sliki 9a**, kjer je pri višjih temperaturah ob prisotnosti ogljika bolj obstojen CO. Ker se pri tej reakciji poveča število plinskih molov, sili naraščanje tlaka reakcijo v smeri razkroja CO (**slika 9b**):

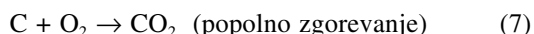


kar pomeni, da se oksidacija grafita, preko plinske faze CO_2 , pri določenem času zaustavi. To pa je tudi razlog, da pri vzorcih $A_{[t]h}$, ki so bili oksidirani 72 ur in več, nismo zasledili nikakršnega prirastka karakterističnih izmer izbokline.

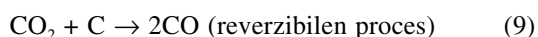
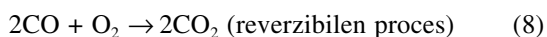
Tudi pri vzorcih $A_{h[mm]}$ je potekala notranja oksidacija grafita po zgoraj opisanem mehanizmu, kar se je posledično izražalo kot izbočenje čelne stene bakra nad grafitnim delcem. Vendar pa so plinski produkti v notranjosti pore po daljšem času oksidacije ustvarili tako velik tlak, da so nastale razpoke, ki so dosegle prosto površino in pri tem ustvarile direkten kontakt z atmosfero. Tako se je ustvarila pot za odtok reakcijskih produktov in posledično je padel tlak v pori. Nadaljnja oksidacija je potekala po mehanizmu, ki je opisan za oksidacijo vzorca B v Ar 5.0. To je tudi razlog, da so rezultati karakterističnih izmer izbokline pri vzorcih $A_{h[mm]}$ manjši kot pri vzorcu $A_{72[h]}$. Ker pa so raziskave pokazale, da se pri vzorcih sorazmerno z izhodno debelino Cu-stene tanjša tudi Cu-stena v področju začetka dviga izbokline ($A_{0,2[mm]} \rightarrow 80 \mu\text{m}$, $A_{0,4[mm]} \rightarrow 270 \mu\text{m}$), je to bil verjeten vzrok, da so razpoke pri vzorcih s tanjšo Cu-steno hitreje ustvarile kontakt. To je omogočilo odtok plinskega produkta in posledično hitrejši padec tlaka v pori, zaradi česar so rezultati meritev karakterističnih dimenzij izbokline po 72 urah oksidacije pri vzorcu z najtanjšo steno, najmanjši.

4.2 Analiza oksidiranih vzorcev B

Pri oksidaciji grafita v zračni atmosferi sta možni naslednji dve reakciji:



To sta reakciji neposrednega zgorevanja ogljika s kisikom. Obe reakciji (6) in (7) sta praktično neobrnljivi oziroma ireverzibilni in potekata istočasno na površini grafita. Neposredno določanje ravnotežja in s tem ravnotežnih koncentracij reaktantov ter reakcijskih produktov pri teh reakcijah zato ni možno, je pa posredno odvisno od sestave plinske faze nad reakcijsko površino (p_{CO} , p_{CO_2} , p_{O_2}). Torej je ravnotežje pri oksidaciji grafita posredno določeno z reakcijama:



Proces oksidacije, ki je shematično prikazan na **sliki 10**, je sestavljen iz naslednjih delnih procesov:

1. Zunanja difuzija kisika iz jedra pretoka plina do površine grafita
2. Adsorpcija kisika na trdni površini
3. Kemična reakcija med kisikom in ogljikom
4. Desorpcija reakcijskih produktov CO in CO₂
5. Difuzija CO₂ in CO v notranjost plinskega toka

Procesi 2, 3 in 4 so kemijske narave, procesa 1 in 5 pa sta difuzijska. Hitrost integralnega procesa - oksidacije je najpogosteje kontrolirana s transportom plinskih molekul - difuzijo. Kot kažejo rezultati meritve kinetike, so se v primeru naših eksperimentov dokaj hitro (po 3 urah) ustvarili stacionarni pogoji ($C_{O_2}^{vol} = \text{konst.}$, $C_{O_2}^{pov} = \text{konst.}$), ki se nato s časom praktično niso spreminjali. Ker pa so bili med procesom majhni odmiki, se je hitrost reakcije regulirala sama. Če je lokalno na površini padla koncentracija kisika $C_{O_2}^{pov}$, se je povečala razlika $C_{O_2}^{vol} - C_{O_2}^{pov}$, tako sta narasli hitrost difuzije in koncentracija $C_{O_2}^{pov}$. Če pa je prišlo do lokalnega povečanja koncentracije kisika $C_{O_2}^{pov}$ nad vrednostjo, ki ustreza stacionarnim pogojem, se je razlika $C_{O_2}^{vol} - C_{O_2}^{pov}$ zmanjšala in s tem sta se zmanjšali tudi hitrost difuzije in koncentracija kisika $C_{O_2}^{pov}$.

Kot kažejo rezultati oksidacije vzorcev B v zračni atmosferi, se v primeru, ko pridejo grafitna vlakna v kontakt z zračno atmosfero, življenjska doba močno skrajša. Tako bi v kompozitu površinska poškodba matice, ki bi omogočila direkten kontakt vlaken z zračno atmosfero pri povišanih temperaturah, imela za posledico relativno hiter odgor in s tem pretrganje vlakna. Če upoštevamo, da so v kompozitih premeri vlaken navadno okrog 0,1 mm, bi bila v tem primeru življenjska doba vlakna le nekaj minut.

Tudi oksidacija vzorcev B v atmosferi Ar 5.0 poteka po zgoraj opisanem mehanizmu, z razliko, da je v tem primeru delni tlak kisika v Ar 5.0 precej manjši (za ~5 velikostnih redov v primerjavi z zračno atmosfero), kar se izraža v 1300-krat manjši hitrosti oksidacije grafita. Na podlagi tega lahko predpostavimo, da bi pri izpostavljenem direktnem kontaktu finih grafitnih vlaken z

atmosfero Ar 5.0 prišlo do upočasnjene odgora vlaken, pri čemer bi bila življenjska doba le-teh nekaj dni.

S serijo eksperimentov oksidacije vzorcev B v mešanici Cu/Cu₂O smo potrdili potek oksidacije grafita v atmosferi, kjer je koncentracija kisika takšna kot v kristalni mreži Cu ob doseženi maksimalni topnosti. Izračunana kinetika oksidacije grafita 0,0369 [mg/h] ni povsem uporabna za določitev poteka oksidacije pri vzorcih A_[h] in A_[mm], saj pri teh vzorcih po relativno daljših časih oksidacije prevladajo vplivi drugih dejavnikov (pojav razpok in zaviralni učinek tlaka), ki spremenijo kinetiko notranje oksidacije.

4.3 Analiza oksidiranih vzorcev vrste C

Pri vzorcih C je začela potekati notranja oksidacija mikrometrskih grafitnih delcev, ki so bili na mejah in tik pod površino po mehanizmu, opisanem za potek notranje oksidacije vzorcev A. Ker je analiza mikrostrukture pokazala, da se število oz. gostota nastalih por v oksidiranem delu vzorca ne razlikuje od gostote grafitnih delcev v neoksidiranem delu, sklepamo, da poteka notranja oksidacija z direktno oksidacijo grafitnih delcev.

Nastale pore so po velikosti precej večje kot grafitni delci oziroma lamele, iz katerih so nastale. To je posledica bistveno večjega volumna plinskih produktov od volumna grafita, kar povzroči, da delujejo v mikroporah veliki tlaki. Ker je napetost tečenja čistega bakra zelo majhna, se matica v okolici pore plastično deformira oziroma ustvarja tlačne napetosti v kristalni mreži bakra v okolici pore. Na osnovi teh rezultatov predvidevamo, da bi lahko efekt notranje oksidacije submikrometrskih delcev grafita izkoristili za disperzijsko utrjanje kovinskih materialov.

Ker sledi kinetika notranje oksidacije grafitnih delcev skoraj parabolni odvisnosti od časa, sklepamo, da jo kontrolira difuzija kisika v matici bakra.

5 SKLEPI

Pri notranji oksidaciji grafita nastajajo plinski produkti (CO, CO₂), ki zaradi večjega molarnega volumna od trdnega grafita ustvarjajo tlačne napetosti na okoliško kristalno mrežo, kar ima za posledico plastično deformacijo matice. V začetni fazi notranje oksidacije poteka direktna reakcija med grafitom in raztopljenim kisikom. V nadaljevanju procesa, ko ni več neposrednega kontakta med grafitom in Cu-matico, pa se kisik prenaša na reakcijsko površino preko plinske faze CO₂. Ker se pri tej reakciji poveča število plinskih molov, sili naraščanje tlaka reakcijo v smeri razkroja CO, kar pomeni, da se oksidacija grafita, preko plinske faze CO₂, zaustavi. Naraščanje tlaka pri notranji oksidaciji pa lahko povzroči tudi tvorbo razpok v Cu-matici in njihovo širjenje do zunanje proste površine. Z analizo notranje oksidiranega grafitnega delca s premerom 2 mm je bilo ugotovljeno, da je 0,5 mm Cu-stena tista mejna vrednost,

pri kateri ne pride do nastanka razpok, ki bi ustvarile kontakt z zunanjo atmosfero in pri kateri se v nadaljevanju procesa reakcija notranje oksidacije grafita pri 72 urah zaustavi.

Oksidacija grafita v zračni atmosferi poteka z neposrednim zgorevanjem ogljika s kisikom. Hitrost je kontrolirana z dotokom kisika na in odtokom reakcijskih produktov (CO, CO₂) z reakcijske površine. Izmerjena hitrost oksidacije grafita v zračni atmosferi je okoli 9 mg/h. Takšna hitrost odgora grafita skrajša življenjsko dobo grafitnih vlaken s premerom okoli 0,1 mm na le nekaj minut.

Tudi v atmosferah z zelo nizkim parcialnim tlakom kisika poteka zgorevanje grafita, le da je hitrost

oksidacije bistveno počasnejša. Zato bi bila v tem primeru življenjska doba finih vlaken nekaj dni.

Posebna zahvala za pomoč pri izpeljavi eksperimentov velja tehničnemu sodelavcu Šulek Roku.

6 LITERATURA

¹ Anžel I.: Notranja oksidacija hitrostrjenih bakrovih zlitin, Doktorska disertacija (Internal oxidation of rapidly solidified Cu-alloys), Ph. D. thesis, Ljubljana: NTF Oddelek za materiale in metalurgijo, 1996

² Rudolf R., Anžel I., Križman A.: Quantitative microstructural analysis of Cu-C composites, *Materiali in tehnologije* 34 (2000) 5, 243-248

³ Doege, Meyer-Nolkemper, Saeed: Fließkurvenatlas metallischer Werkstoffe, Carl Hanser Verlag, München, 1986