

APPLICATION NOTE

Composites – LFA, DSC und DIL/TMA

Präzision in Hochtemperaturwerkstoffen C/C und C/C-SiC: Wenn LFA, DSC und DIL/TMA ein unschlagbares Team bilden

Fabia Beckstein und Dorothea Stobitzer, Applications Laboratory Selb, Andrew Gillen, Head of ANZ Region, NETZSCH Australia PTY

Einleitung

Carbon/Carbon- (C/C) und Carbon/Carbon-Siliziumcarbid-(C/C-SiC)-Faserverbundwerkstoffe zählen zu den leistungsfähigsten Materialien für extreme thermische und mechanische Bedingungen. Sie bieten ein sehr hohes Festigkeits-zu-Gewichts-Verhältnis und ausgezeichnete Beständigkeit bei hohen Temperaturen. C/C-Verbundwerkstoffe werden vor allem in Luft- und Raumfahrttechnologien sowie für Hochleistungsbremsen eingesetzt, beispielsweise für Hitzeschilde beim Wiedereintritt in die Atmosphäre, während C/C-SiC-Verbundwerkstoffe in Hochleistungsbremssystemen zum Einsatz kommen [1]. Darüber hinaus sind C/C-Verbundwerkstoffe aufgrund ihrer hervorragenden Biokompatibilität und Inertheit von unschätzbarem Werte für Nischenbereiche der Medizin, wie für orthopädische Implantate und Komponenten für Herzklappenprothesen.

Eine zentrale Eigenschaft beider Werkstoffklassen ist ihre deutliche höhere Wärmeleitfähigkeit als bei herkömmlichen Strukturkeramiken, die für das Wärmemanagement von entscheidender Bedeutung ist. Hochgraphitierte C/C-Verbundwerkstoffe können eine Wärmeleitfähigkeit in der Ebene aufweisen, die mit der von hochschmelzenden Metallen wie Wolfram und Tantal vergleichbar ist oder diese sogar übertrifft [2]. Die hocheffiziente Wärmeableitung aus thermisch hochbelasteten Strukturen verhindert lokale Überhitzung, thermische Spannungen und Strukturversagen. Diese Kombination aus mechanischer Stabilität, geringer thermischer Ausdehnung und effektiver Wärmeabfuhr macht C/C- und C/C-SiC-Komposite besonders vielversprechend für anspruchsvolle zukünftige Energieanwendungen wie Komponenten in Reaktoren der Generation IV- und Fusionsreaktoren [3].

Wärmeleitfähigkeitsmessungen

Die präzise Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit gelingt im Hochtemperaturbereich nur mittels LFA (Laser Flash Analyse) in Kombination mit DSC (Differential Scanning Calorimetry) und DIL (Dilatometer) bzw. TMA (Thermo-mechanische Analyse). Alle Methoden leisten einen Beitrag, um die Wärmeleitfähigkeit λ nach folgender Gleichung (Formel 1, [4]) zu berechnen:

$$\text{Formel 1: } \lambda(T) = \alpha(T) \cdot c_p(T) \cdot \rho(T)$$

Die Temperaturleitfähigkeit α wird über die LFA bestimmt, die spezifische Wärmekapazität c_p mittels DSC und die Änderung der temperaturabhängigen Dichte ρ wird über die thermische Ausdehnung aufgrund von Dilatometer- bzw. TMA-Messungen berechnet. Alle Eigenschaften sind temperaturabhängig (T) und müssen für eine genaue Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit auch über den gesamten Temperaturbereich von Interesse charakterisiert werden. Insbesondere im Hochtemperaturbereich von bis zu 2000 °C und höher ist das eine große Herausforderung.

Experimentelles

Mit der LFA 427 und der DSC 500 *Pegasus*® in Kombination mit Daten zur thermischen Ausdehnung wurden Proben aus C/C und C/C-SiC bis 1300 °C bzw. knapp 2000 °C untersucht. Die Messparameter für die LFA- und DSC-Messungen sind in den Tabellen 1 und 2 dargestellt.

Tabelle 1 Parameter LFA-Messung

LFA-Modell	LFA 427 mit 2000 °C-Ofen
Proben	1 x C/C, 1 x C/C-SiC
Proben- dimensionen	Ø12,7 mm; Dicke ca. 3 mm
Probenhalter	12,7 mm Grafit
Beschichtung	Keine
Atmosphäre	Argon (120 ml/min)
Temperatur- punkte	C/C-SiC: RT/400/1000/1300 C/C:RT/400/1000/1300/1500/1700/1990

Tabelle 2 Parameter DSC-Messung

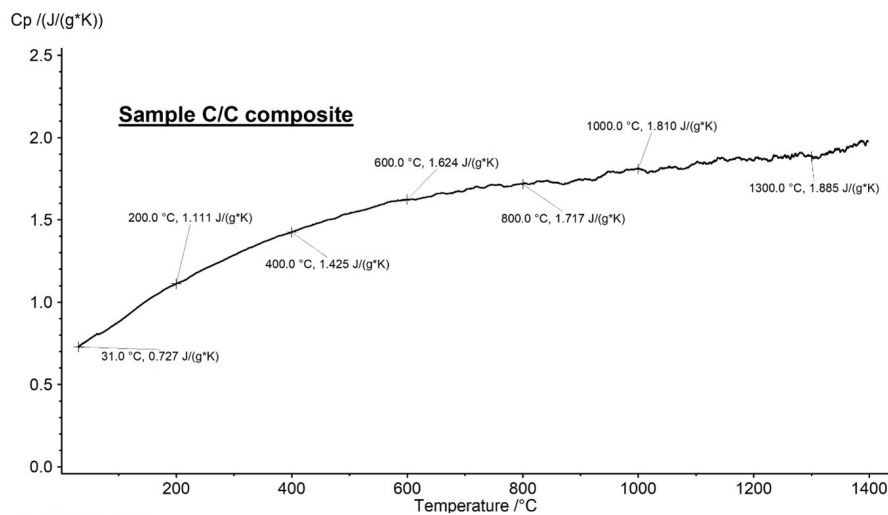
DSC-Modell und Ofen	DSC 500 <i>Pegasus</i> ® mit Rhodium-Ofen
Probenträger/ Thermoelement	DSC c_p / Typ S
Proben	1 x C/C, 1 x C/C-SiC
Probeneinwaage	C/C: 38,000 mg C/C-SiC: 59,713 mg
Tiegel	Grafit mit Deckel und Al ₂ O ₃ -Washer
Atmosphäre	Argon (70 ml/min)
Temperatur- programm	C/C: RT - 1400 °C mit 20 K/min C/C-SiC: RT - 1300 °C mit 20 K/min
Kalibrierstandard	C/C-SiC: RT/400/1000/1300 POCO Graphite

Ergebnisse und Diskussion

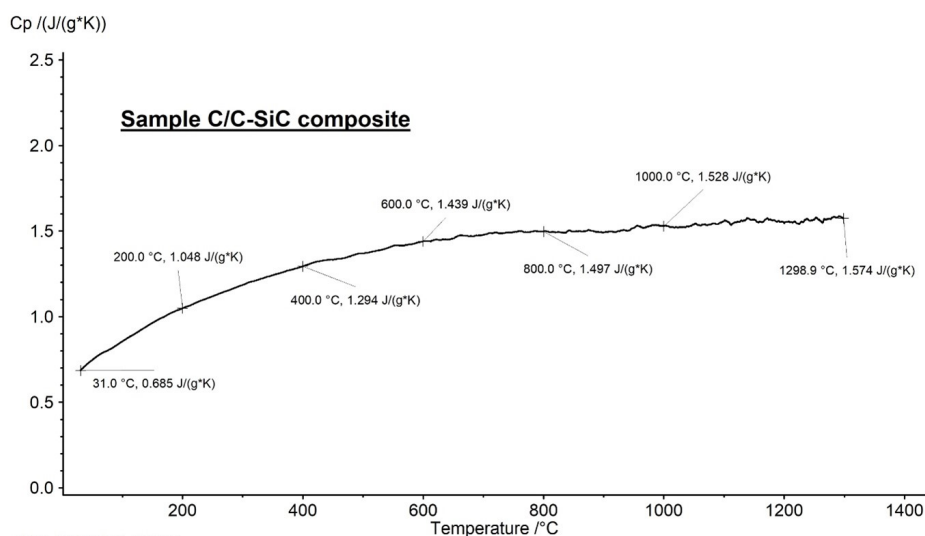
Die Abbildungen 1 und 2 zeigen die spezifische Wärmekapazität der Proben C/C und C/C-SiC von Raumtemperatur bis ~1400 °C unter Argonatmosphäre. In Übereinstimmung mit der Debye-Theorie nehmen die c_p -Werte mit steigender Temperatur zu. Nach den Messungen wurde für die Probe C/C ein Massenverlust von etwa 0,15 % beobachtet, während die Probe C/C-SiC einen Massenverlust von etwa 0,06 % aufwies.

Es ist zu beachten, dass die c_p -Bestimmung theoretisch auch mittels LFA erfolgen könnte. Die anisotrope Struktur der Proben ist dafür jedoch ungeeignet. Die

DSC-Messungen wurden jeweils bis 1300 bzw. 1400 °C durchgeführt. Bei der Untersuchung von Carbonproben werden in der Regel Grafittiegel verwendet. Zusätzlich werden Al_2O_3 -Scheibchen für den Schutz des Sensors zwischen Grafittiegel und Pt/Rh-Probenträger positioniert, um Wechselwirkungen zwischen den Materialien bei hohen Temperaturen zu vermeiden. Hierbei ist die Nutzung des Grafittiegels bis 1400 °C sichergestellt und technisch freigegeben. Bei höheren Temperaturen sind Interaktionen zwischen Graphit und Al_2O_3 zu erwarten. Zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit bis zu 2000 °C wurde die spezifische Wärmekapazität der Probe C/C aus den DSC-Messdaten bis 1400 °C extrapoliert.



2 Spezifische Wärmekapazität von C/C



2 Spezifische Wärmekapazität von C/C-SiC

APPLICATIONNOTE Präzision in Hochtemperaturwerkstoffen C/C und C/C-SiC: Wenn LFA, DSC und DIL/TMA ein unschlagbares Team bilden

Abbildung 3 und 4 stellen die thermophysikalischen Eigenschaften beider Proben dar.

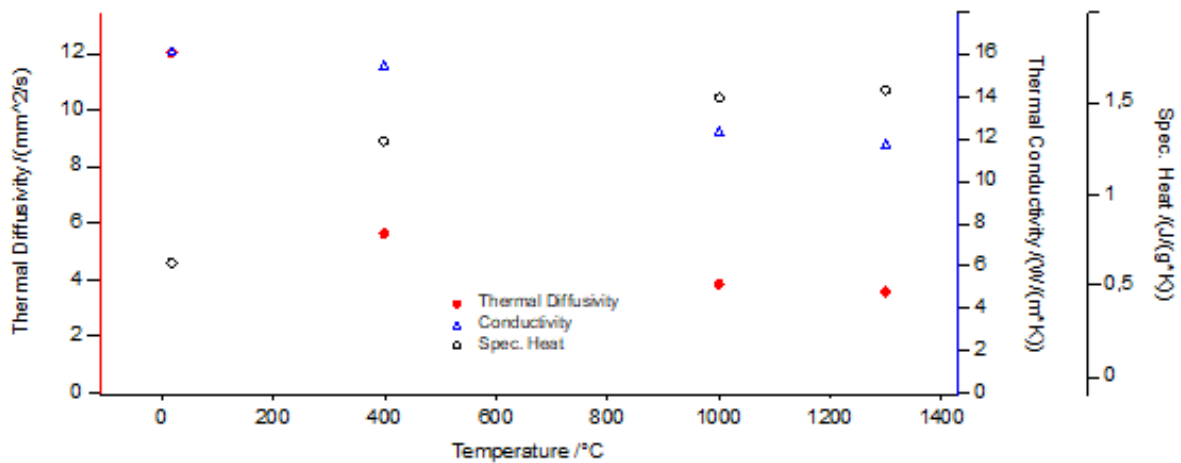
Sowohl die Temperatur- als auch die Wärmeleitfähigkeit nehmen bei beiden Proben mit steigender Temperatur ab, wie es für die meisten Materialien aufgrund der stärkeren Phonon-Phonon-Wechselwirkung bei höheren Temperaturen zu erwarten ist.

Da die Temperaturleitfähigkeit α unter anderem von der Dicke der Proben d abhängt (siehe Formel 2, [1]), wurden die Werte mit Daten zur thermischen Ausdehnung korrigiert. Wird die thermische Ausdehnung nicht korrigiert, muss mit einem erhöhten Fehler bei höheren

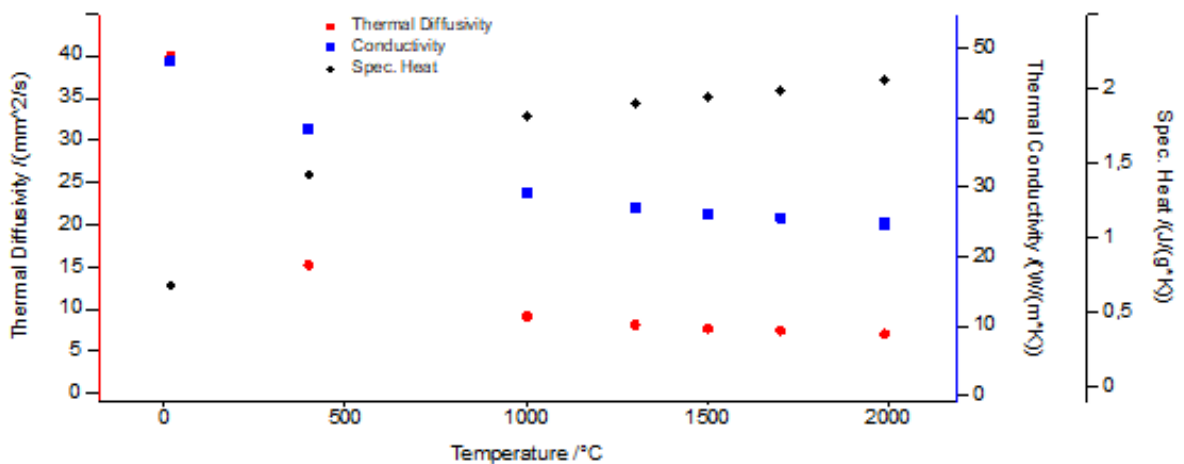
Temperaturen gerechnet werden.

$$\text{Formel 2: } \alpha \sim \frac{d^2}{t_{1/2}}$$

Zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit wurde die spezifische Wärmekapazität aus den DSC-Messungen (teilweise extrapoliert) und die temperaturabhängige Dichte über die thermische Ausdehnung berücksichtigt (Annahme eines isotropen Körpers). Die LFA-Signale wurden mit dem Standardmodell basierend auf Cape-Lehman für homogene und isotrope Materialien ausgewertet.

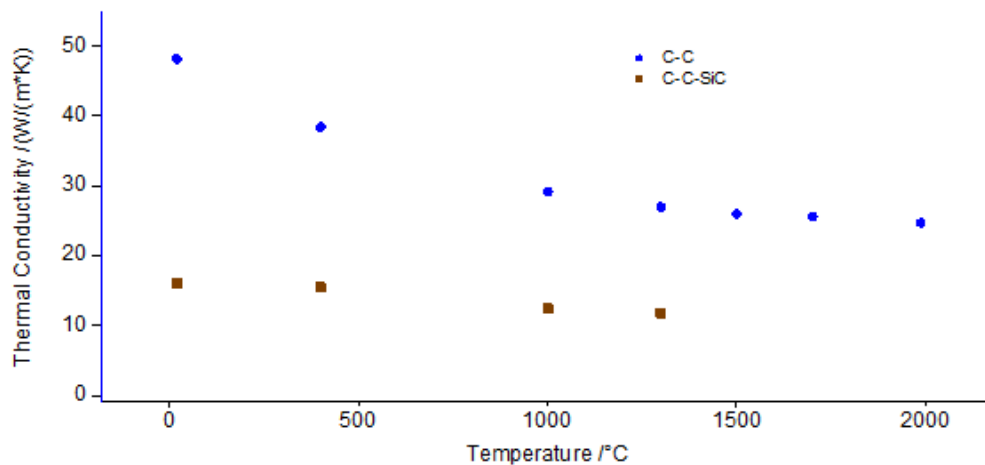


3 Thermophysikalische Eigenschaften der Probe C/C-SiC



4 Thermophysikalische Eigenschaften der Probe C/C

APPLICATIONNOTE Präzision in Hochtemperaturwerkstoffen C/C und C/C-SiC: Wenn LFA, DSC und DIL/TMA ein unschlagbares Team bilden



5 Wärmeleitfähigkeit beider Proben

Abbildung 5 zeigt die Wärmeleitfähigkeit beider Proben im Vergleich. Die Probe C/C weist deutlich höhere Werte auf als die Probe C/C-SiC.

Zusammenfassung

Die genaue Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit im Hochtemperaturbereich bringt einige Herausforderungen mit sich und bedingt die Wahl der Messmethoden. Auch die Struktur der Proben muss dabei berücksichtigt werden. Am Beispiel der Hochleistungswerkstoffe C/C und C/C-SiC wurde gezeigt, dass insbesondere die LFA 427 und die DSC 500 *Pegasus*® sowie die thermische Ausdehnung zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit im Hochtemperaturbereich unerlässlich sind und das Trio aus LFA, DSC und DIL/TMA dabei untrennbar miteinander verbunden sind.

Literatur

- [1] Krenkel, W. (Ed.). (2008). Ceramic Matrix Composites: Fiber Reinforced Ceramics and Ceramic Fibers. Wiley-VCH.
- [2] Chung, D. D. L. (2016). Carbon Composites: Composites with Carbon Fibers, Nanofibers, and Nanotubes. Netherlands: Elsevier.
- [3] David, P. (2017): "Carbon/carbon materials for Generation IV nuclear reactors", In: Yvon, P. (Ed.), Structural Materials for Generation IV Nuclear Reactors, Woodhead Publishing, 471–493.
- [4] Parker, Jenkins, Butler, Abbot (1961): "Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity and thermal conductivity", J. Appl. Phys., 32(9), 1679–1684.