

CARBON/CARBON COMPOSITE (Part I)

(AN ULTRAHIGH - TEMPERATURE COMPOSITE)

คุณชาตรี หลักทอง
นักวิจัย
สถาบันวิจัยโลหะและวัสดุ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คาร์บอน-คาร์บอน คอมโพสิตเริ่มนำมาใช้งานครั้งแรกในโครงการอวกาศเป็นวัสดุที่มีน้ำหนักเบาสามารถทนต่อ thermal cycle จากอุณหภูมิต่ำกว่า 0 °F จนถึง 2800°F อย่างรวดเร็วได้ จึงนำมาใช้แทน Polycrystalline graphite ในโครงการอวกาศและการบิน ซึ่งไม่สามารถทนความร้อนและความสึกกร่อนได้ดีพอ โดยเฉพาะในขณะที่ยังร้อนหัวเบนเข้าสู่พื้นโลก การเสริมเส้นใยเข้าไปในเนื้อของคาร์บอนสามารถปรับปรุงวัสดุให้มีสมบัติเชิงกล และสามารถทนต่อสภาพความร้อนสูงได้ดีขึ้นมาก ดังนั้นวัสดุชนิดนี้จึงเป็นประโยชน์มากในงานทางวิศวกรรม โดยเฉพาะทางทหาร, ทางอวกาศ, อุตสาหกรรม และทางการแพทย์

วัสดุชนิดนี้ทำจากเส้นใยคาร์บอนกับคาร์บอนเมทริกซ์ ผลออกมาได้สมบัติผสมจาก โลหะ, โพลีเมอร์ และ เซรามิกส์ หรือแก้ว ⁽¹⁾ การสานกันมีลักษณะที่ต่างกัน จะได้สมบัติที่ต่างกัน เช่น ลักษณะเป็นเส้นด้ายยาวๆ สานกันเหมือนแผ่นผ้า, แบบเส้นใยที่ตัดเป็นชิ้นๆ และนำมาสานกัน หรือเส้นใยสานกันในแบบ 3 มิติ, แบบ 2 มิติ เป็นต้น การสานของเส้นใย ก็ยังแบ่งแยกได้เป็นหลายลักษณะคือ เส้นใยสานกันอย่างไม่มีทิศทางอันแน่นอน ⁽²⁾ (random fibers), สานกันแบบมีทิศทางเดียวกัน (unidirectional fibers), สานกันแบบถักเป็นเกลียว (braided yarns) แบบเป็นผืนแล้วนำมาซ้อนกัน (stacked 2-D fabrics), แบบเจาะทะแยงของเส้นใยในเนื้อผ้า (pierced fabrics) เพื่อเสริมสมบัติป้องกันการฉีกขาด, สานกันแบบตั้งฉากกันใน 3 มิติ (orthogonal 3-D geometry) ทั้งระบบ cartesian หรือ cylindrical coordinates, หรือสานกันแบบ

หลายทิศทาง อย่างเป็นระเบียบเพื่อเพิ่มคุณสมบัติการรับแรงในแนวอื่น ๆ ทั้งยังลดช่องว่างที่เกิดระหว่างเส้นใยที่พันสานกันด้วย

การผสมผสานกันระหว่าง matrix resins กับเส้นใยคาร์บอน ในลักษณะต่างๆ กัน ทำให้ได้สมบัติที่แตกต่างกันแล้วแต่ชนิดและประเภทของวัสดุที่ใช้ เช่นในด้านความแข็งแรง (Stiffness), การทนต่อสภาพความร้อน, มีความทนต่อความล้า (Fatigue resistance), การยืดหดตัวต่ำ, ความจุความร้อนสูง การทนทานต่อสารเคมีและสิ่งแวดล้อมต่างๆ เป็นต้น

ถึงแม้ว่า C/C Composites จะมีสมบัติที่ดีหลายอย่าง เมื่อทำเป็นคอมโพสิตขึ้นมาแล้วจะนำตัวอย่างไปทดสอบ Fracture testing ก็ไม่สามารถทำได้โดยง่าย และผลการทดสอบก็ไม่สามารถสรุปได้ง่าย เนื่องจากผลการทดลองอาจมีการกระจายสูง เช่น ในการทดสอบความแข็งแรง (strength) และความเหนียว (fracture toughness) ในระยะยาว ตัวอย่างที่เตรียมเหมือนกัน ทดสอบทุกอย่างในสภาพอย่างเดียวกัน โดยใช้กฎของ Linear Elastic Fracture Mechanics (LEFM) สามารถให้ผลการทดลองที่ต่างกันได้ถึง 10 เท่า ถือเป็นสิ่งที่พบบ่อยครั้ง

ความละเอียดในการจัดตัวของกลุ่มมัดเส้นใยซึ่งค่อนข้างมีขนาดใหญ่ใน graphitic matrix ซึ่งมีสมบัติที่ไม่เหมือนกันในแต่ละทิศทาง (anisotropy) มีผลต่อ microstructure และสมบัติของคอมโพสิต อีกทั้งในการผลิตวัสดุชนิดนี้มีความเครียดที่เกิดจากความร้อน (thermal stress) สูง ทำให้มีรอยแตกขนาดเล็กไมครอน (microcrack)

เกิดขึ้นอย่างหลีกเลี่ยงไม่ได้ ดังจะให้เห็นในภาพวาด (รูปที่ 1) ของ C/C Composite แบบสานกัน 3 มิติ⁽³⁾ ความซับซ้อนของ Microstructure ฝ่าฝืนกฎความต่อเนื่องของวัสดุตามกฎของ LEFM จึงมีการพยายามคิดค้นดัดแปลงกฎ เพื่อให้ใช้ได้ดีกับ C/C Composites กันอยู่

บทต่อไปจะเป็นการกล่าวคร่าว ๆ ในเรื่อง ของวัสดุที่นำมาทำ C/C Composite และการผลิตคอมโพสิต ส่วนสมบัติของวัสดุ, ลักษณะการแตกหัก (fracture behavior) รวมทั้งประโยชน์และการใช้งานในปัจจุบันจะกล่าวต่อไปในภาคที่สองในนิตยสารฉบับต่อไป

เส้นใยเสริมแรง และ matrix

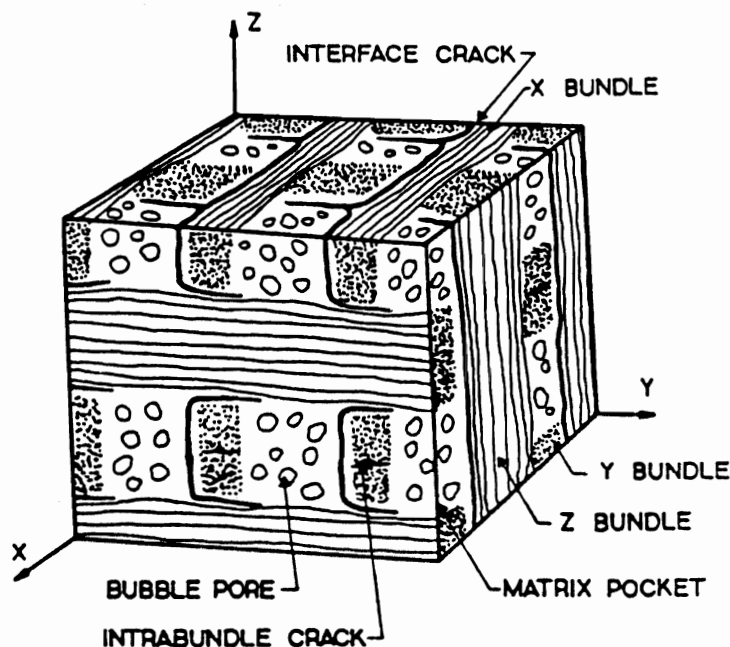
สมบัติของ C/C Composites จะขึ้นอยู่กับคุณสมบัติของ Matrices และเส้นใยที่นำมาสานประกอบใน matrix ความแข็งแรงจะขึ้นอยู่กับการยึดตัวของ fibers กับ matrix ดังนั้นการคัดเลือกทั้ง matrix และเส้นใยที่จะนำมาใช้ จะมีผลต่อกรรมวิธีการผลิต, รูปทรง และคุณสมบัติของผลผลิตที่จะได้

ก) เส้นใย

ถ้าพิจารณาทั้งคอมโพสิตแล้วเส้นใยคาร์บอนเปรียบเสมือนส่วนที่เป็นสันหลัง และสมบัติของ C/C Composite จะดีหรือไม่ขึ้นอยู่กับการพัฒนาสมบัติของ

เส้นใย อันรวมถึงความแข็งแรงต่อแรงดึง (Tensile Strength), Modulus of elasticity, ความแข็งแรงต่อความล้า (fatigue strength) และสัมประสิทธิ์การขยายตัวที่ต่ำ ตัวอย่างเช่น เส้นใยคาร์บอนที่มีความแข็งแรงสูง และโมดูลัสสูง จะมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 7-8 μm . ซึ่งประกอบด้วยผลึกของกราฟไฟต์ กราไฟต์เป็นผลึกเดี่ยวของอะตอมของ carbon มีการเรียงตัวกันแบบ hexagonal arrays อะตอมเกาะกันแบบ Covalent bond ระนาบเดียวกันและการเกาะระหว่างชั้นของ plane เป็นแบบ Van der Waals ซึ่งอ่อนมาก ถ้านำเส้นใยนี้ มาวางเรียงกัน โดยให้ plane ที่อ่อน ขนานกับแกนของ fiber จะได้ modulus และความแข็งแรงสูง แต่ถ้าจัดกันอีกแบบหนึ่ง จะมีผลต่อสมบัติเชิงกลทางด้านขวาง และต่อแรงเฉือน

คาร์บอน และเส้นใยกราฟไฟต์ ทำมาจาก fibrous organic precursors หรือ Petroleum pitch คำว่า organic precursors จะรวมถึง rayon, polyacrylonitrile (PAN) และ acrylic ภาพถ่ายจาก Scanning Electron Microscope (SEM) จากการศึกษาการขาดของเส้นใย (ดังแสดงในรูปที่ 2) สำหรับแบบ PAN carbon fibers จะมีลักษณะเป็นเปลือกกรอบๆ ใจกลางเหมือน random crystallites ภาพวาดตัวอย่าง fiber morphology 3 แบบ แสดงให้เห็นในรูปวาดที่ 3



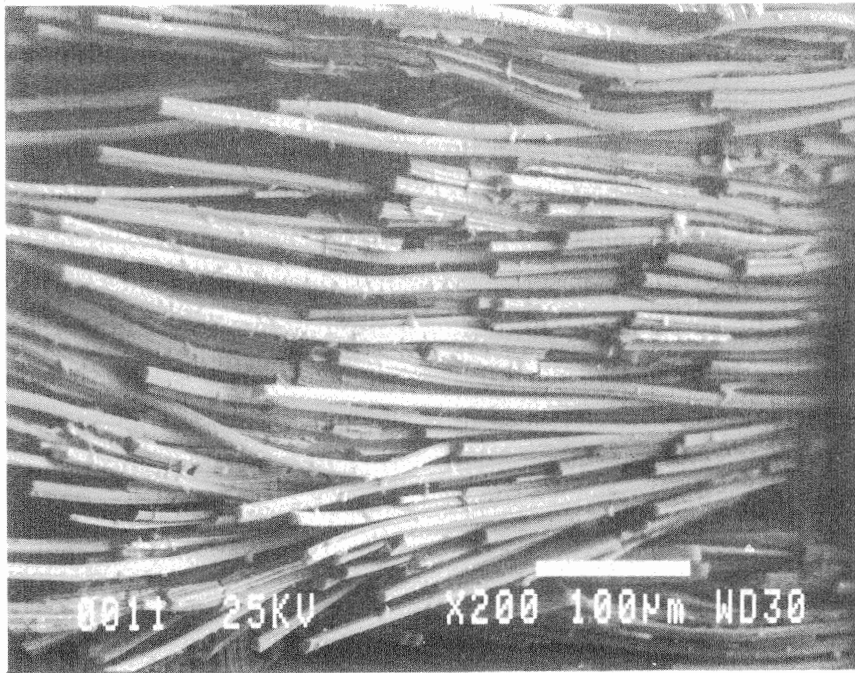
รูปที่ 1 ภาพวาด 3 มิติ แสดงการจัดตัวของเส้นใยเสริมแรง, เมทริกซ์ และรอยแตกขนาดไมครอน

การผลิตเส้นใยมีอยู่หลายวิธี วิธีใหญ่ๆที่ใช้โดยทั่วไป มี 3 วิธี โดยสรุปดังนี้

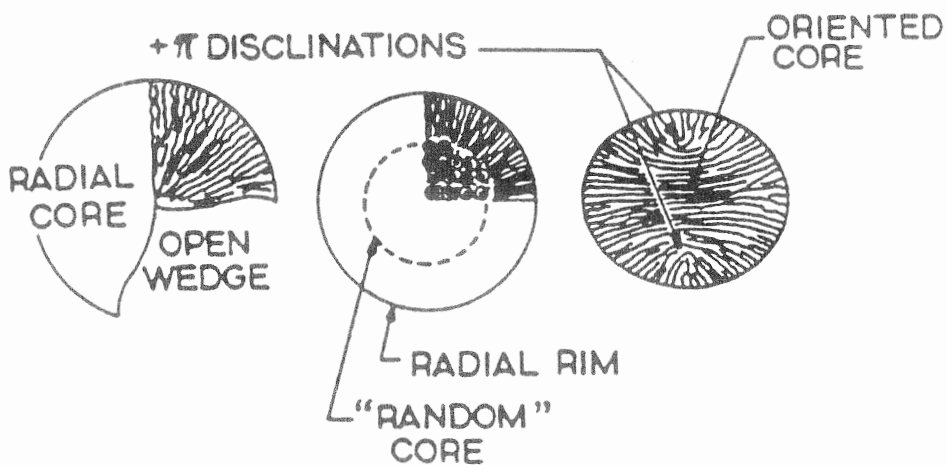
a) Orientation by stretching

การผลิตแบบนี้ใช้ PAN เป็นวัสดุเริ่มต้น โดยการดึง bulk PAN ให้เป็นเส้นใยในลักษณะให้ molecular chain ขนานกับแกนของเส้นใย และให้ความร้อนแก่เส้นใยที่ดึงในบรรยากาศออกซิเจนเพื่อให้ Nitrile groups ทำ

ปฏิกิริยาต่อกันได้ Ladder polymer ซึ่งประกอบด้วยแถวของ membered ring 6 ตัว ตูรูปภาพที่ 4 ประกอบ (4) จนกระทั่งเกิด cross-link ระหว่าง ladder molecule และเมื่อ PAN ทำปฏิกิริยากับออกซิเจนจะได้กราฟไฟต์ ขั้นตอน heat treatment ขั้นสุดท้ายจะมีผลต่อคุณสมบัติที่ได้ของเส้นใย ส่วน rayon precursor ก็สามารถใช้วิธีเดียวกันนี้ได้เช่นกัน



รูปที่ 2 ภาพถ่าย SEM ของ PAN fibers ที่กำลังขยาย 200 เท่า



รูปที่ 3 ภาพวาด fiber morphology 3 แบบ

b) Orientation by Spinning

เส้นใยคาร์บอนแบบใช้ pitch เริ่มต้นพบโดย Otani ในประเทศญี่ปุ่น⁽⁵⁾ คาร์บอนที่มีลักษณะเส้นใยแบบ Whisker พบครั้งแรกในขณะเตรียมคาร์บอน โดยให้ความร้อนแก่ Lignin powder ในอากาศที่อุณหภูมิ 500°C เมื่อ Lignin powder หลอมตัว จะนำไปปั่นเป็นเส้นใย และ stabilize ที่อุณหภูมิประมาณ 300°C แล้วนำไปเผาต่อในบรรยากาศไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 1000°C จะ carbonize ได้เส้นใยที่ต้องการ⁽⁶⁾

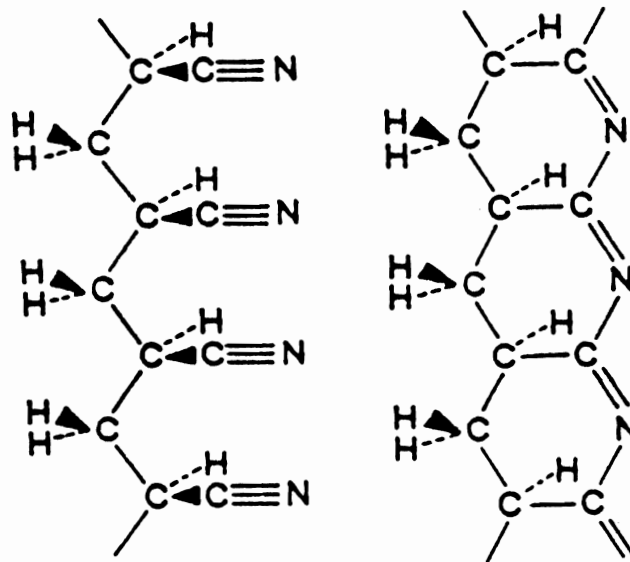
ในระยะ 5 ปีที่ผ่านมา ได้มีการพัฒนา pitch โดยเปลี่ยน pretreatment technique หลายวิธี เพื่อใช้เป็น Carbon fiber precursors⁽⁷⁻¹²⁾ Petroleum หรือ coal tar pitch สามารถ polymerize เป็น "mesophase" pitch โดยเผาที่อุณหภูมิมากกว่า 350°C ส่วนของ Mesophase pitch ประกอบด้วยส่วนที่เป็น isotropic และ anisotropic (liquid crystal phase) ซึ่งสามารถนำมาหลอมและปั่นเป็นเส้นด้าย ต่อมาก็นำมาทำปฏิกิริยากับออกซิเจนที่อุณหภูมิต่ำกว่า softening temperature ตามด้วย carbonize ที่อุณหภูมิราว 2000°C⁽⁴⁾ ในขณะที่ผลิตเส้นด้ายนี้ต้องดึงไว้เพื่อจะได้มีการจัดเรียงตัวที่เหมาะสมและไม่ให้เส้นด้าย

หย่อนยานด้วยขนาดผลึก (crystallite) ของ mesophase pitch ที่ได้จะใหญ่กว่าแบบ PAN fiber หรือ Rayon fiber

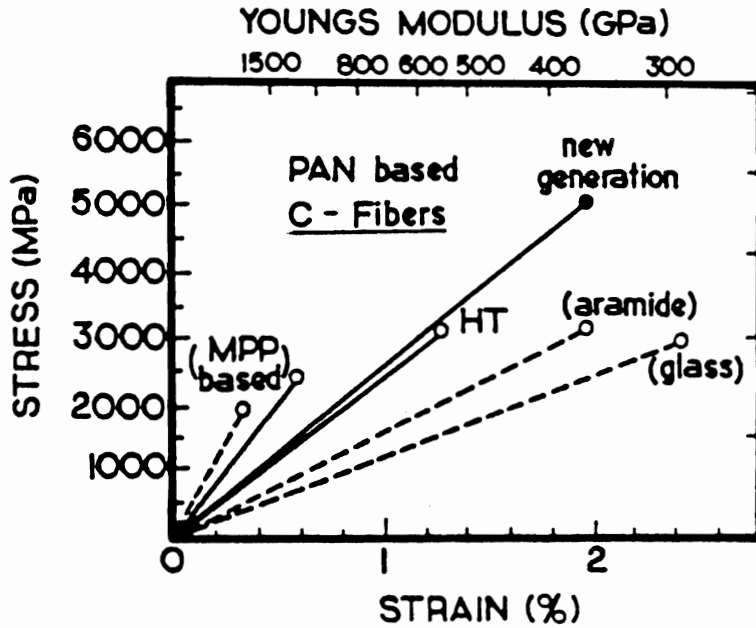
c) Orientation during graphitization

ขั้นตอนนี้เกี่ยวกับการยัดเส้นใยระหว่าง Graphitization ที่อุณหภูมิสูงมาก ทำให้เกิดการเลื่อนตัวของชั้น graphite เพื่อจะได้การจัดเรียงชั้นที่ขนานไปกับแนวแกนของเส้นใย ทั้งแบบ PAN, rayon หรือ pitch fiber ก็ใช้วิธีเดียวกันนี้ได้

ค่า Young's modulus และ tensile strength ของ Carbon fiber สามารถเป็นไปได้หลายค่า เช่น ใน batch เดียวกัน ค่า strength ของ Carbon PAN based fibers สามารถเป็นได้ตั้งแต่ 0.5-4.3 GN/m² และค่า Young's Modulus ตั้งแต่ 270-580 GN/m²⁽¹³⁾ เหตุผลที่ทำให้ข้อมูลจากการทดสอบสมบัติเชิงกลของเส้นใยคาร์บอนกระจายสูง ก็คือ microflaws ที่เกิดระหว่างการผลิต กระจายไปตามความยาวของ fiber ดังนั้นการวิเคราะห์ข้อมูลการทดลอง จึงมักใช้ statistical approach มาช่วยในการประมาณค่า strength ของเส้นใยคาร์บอน ข้อมูลสมบัติเชิงกล เช่น ความแข็งแรงต่อแรงดึง และโมดูลัส ของเส้นใยบางชนิด Fitzer ได้รวบรวมไว้ในรูปที่ 5⁽¹⁵⁾



รูปที่ 4 การเปลี่ยนโมเลกุลที่ flexible ของ polyacrylonitrile (PAN) ไปเป็นโมเลกุลแบบ rigid ladder



รูปที่ 5 สมบัติเชิงกลของเส้นใยคาร์บอนชนิดต่างๆ

ข) MATRIX

การเลือกวัสดุที่จะมาใช้เป็น matrix ของ C/C Composites มีความสำคัญมากในการออกแบบการทอเส้นใยเพื่อให้ได้สมบัติที่ต้องการ เพราะ matrix มีผลต่อการเรียง หรือสานกันของ fiber ที่มาประกอบ ดังนั้นจึงมีผลต่อสมบัติของคอมโพสิตด้วย matrix ทำมาจาก synthetic thermosetting resins หรือ petroleum และ coal tar pitches (2,14) Resin 2 ชนิด ที่นิยมนำมาใช้ทำ matrix คือ

1) Thermosetting Resins

Resin ชนิดนี้ช่วยต่อการ impregnate เข้าไปในเนื้อของคอมโพสิต โดยปกติจะนำ resin มา polymerize ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 250 °C เพื่อจะได้เปอร์เซ็นต์ Crosslink สูง ได้กราฟไฟต์เป็นก้อนแข็ง เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นไปอีกประมาณ 300 °C จะเปลี่ยนเป็น graphite resin ชนิดที่ใช้กันในระบบนี้ได้แก่ phenolics, furfuryls, furan และ epoxy บางตัว (16-18)

Phenolic resins นิยมใช้กันในการผลิต C/C Composite เพราะสามารถทนอุณหภูมิได้สูง, เปลี่ยนแปลงขนาดและรูปร่างน้อย, มีความต้านทาน creep สูง resins ชนิดนี้จัดอยู่ในพวก Condensation polymerization

polymers เตรียมจากปฏิกิริยาระหว่าง phenols กับ aldehydes phenolics ใช้ทำ C/C Composite สำหรับงานที่ต้องการความแข็งแรงที่อุณหภูมิสูง ซึ่งถ้าใช้ Organic Resins ตัวอื่นจะ degrade ก่อน (16)

Furfuryl ก็เป็นที่นิยมใช้เนื่องจากมีความแข็งแรงที่อุณหภูมิสูง โดยส่วนมากจะใช้ reimpregnate คอมโพสิตที่มี phenolic resin อยู่แล้ว Furan ก็นำมาใช้เหมือนกัน เพราะมีสมบัติที่แน่น และมีโครงสร้างผลึกที่มีเนื้อสม่ำเสมอ (19)

2) Tar Pitch Resins

Petroleum และ Coal tar pitch ก็นำมาใช้เป็น matrix precursor ในการผลิต C/C Composite Coal tar pitch เป็นผลิตผลจาก Coke ซึ่งมีจุดอ่อนตัวต่ำ, ความหนืดต่ำ และมี graphitic yield สูง

Pitch จะนำมาผ่านขบวนการหลายขั้นตอนระหว่างการ Carbonization เช่น volatilization, polymerization, cleavage และการจัดโครงสร้างใหม่ของโมเลกุล ในขบวนการ carbonization ผลึกทรงกลมที่เกิดขึ้นใน resin มีโครงสร้างที่อะตอมมีการจัดตัวอย่างเป็นระเบียบคล้ายๆ กับ liquid crystals ผลึกทรงกลมที่เกิดขึ้นนี้

เป็น mesophase สามารถควบคุมได้โดย pressure cycling และขบวนการ oxidation การเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้ผลึกแข็งตัว เมื่ออุณหภูมิเกือบถึง 2500 °C จะเปลี่ยนโครงสร้างเป็น graphite⁽¹⁷⁾

ค) FABRICATION AND PROCESSING

คุณสมบัติเชิงกลและการทนต่อความร้อนสูงของ C/C Composite ขึ้นอยู่กับชนิดของ carbon fiber, matrix, ลักษณะการสานของเส้นใยกับ matrix และเทคนิคในการผลิต โดยปกติคอมโพสิตจะทำขึ้นโดย pyrolyze fiber/resin composite ในช่วงอุณหภูมิที่สามารถสลาย resin ได้ แล้วตามด้วย impregnation และ pyrolysis เพื่อให้ matrix (carbonaceous material) มีความแข็งแรงที่อุณหภูมิสูงขึ้น และติดแน่นอยู่กับ graphite fiber ที่แข็งแรงและมีโมดูลัสสูง

การผสมผสานและเทคนิคการผลิต จะขึ้นอยู่กับการจัดเรียงเส้นใยและรูปทรงที่ต้องการ วิธีการใหญ่ ๆ 2 แบบที่จะกล่าวต่อไปในช่วงหลัง คือ

1. Chemical Vapor Deposition (CVD)
2. Liquid Impregnation Process (LIP)

ง) PREFORM STRUCTURE (โครงสร้างเบื้องต้นก่อนจะเป็นผลิตภัณฑ์ขั้นสุดท้าย)

เพื่อให้ได้ความแข็งแรง คุณสมบัติ และรูปร่างตามที่ต้องการ จึงมีการสานตัวของเส้นใยในหลายรูปลักษณะ เช่น random fibers, unidirectional fibers, yarns, stacked two-directional (2-D) fabric, pierced fabric, orthogonal และ three-directional (3-D) fabric^(1,16)

ด้าย (yarn) เป็นส่วนที่สำคัญใน Preform structure (Yarn คือ เส้นใยต่อเนื่องลักษณะบิดม้วน twisted plied fiber) การเคลือบผิวของเส้นด้ายมีความสำคัญมากเพราะจะช่วยให้การถักสานกัน และยังช่วยในการผสมผสานกันของ fiber และ matrix ให้ดีขึ้น ปกติด้ายจะเป็นเกลียวขัดกัน ลักษณะต่าง ๆ ขึ้นอยู่กับจำนวนของเส้นใยต่อมัด ขนาดของมัด ดังนั้นด้ายจะเป็นตัวกำหนดความพลิกแพลงของผลิตภัณฑ์

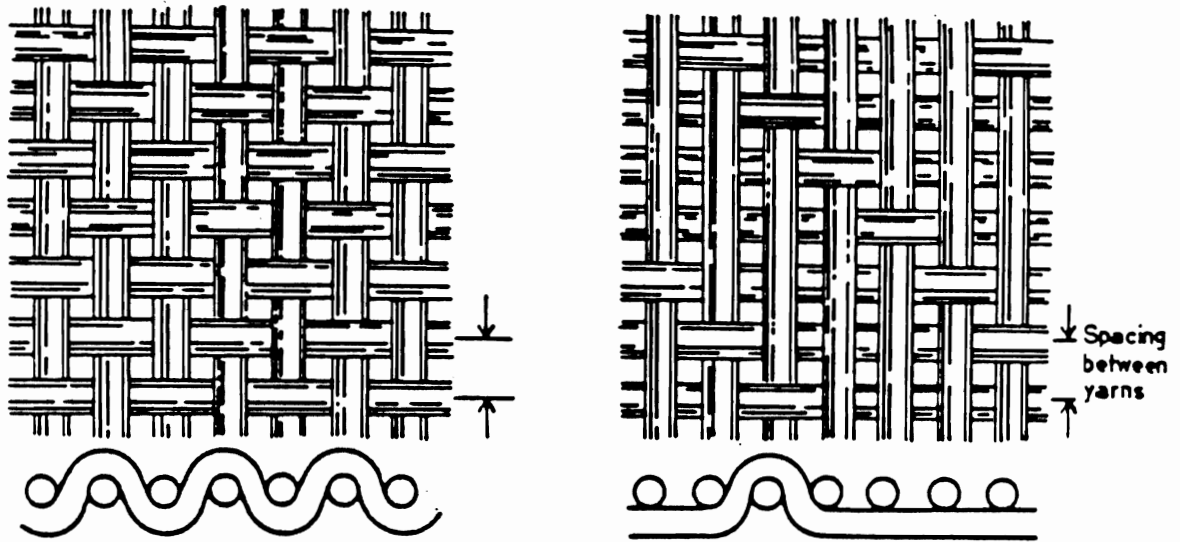
ในการผลิตชิ้นงานเริ่มต้น ก่อนจะทำเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ (preform) เริ่มด้วยการสานด้ายให้เป็นผืน (fabrics) ดังแสดงในรูปวาด รูปที่ 6 แสดงการสานกัน 2 แบบ ขึ้นอยู่กับช่องว่างระหว่างด้ายที่ติดกัน, ขนาดของมัดเส้นใย (bundle), ปริมาณของด้ายในแต่ละแนว, yarn packing efficiency และความซับซ้อนในการสานเป็นผืนหรือแผ่น ดังนั้นความแข็งแรงของแผ่นคอมโพสิตชนิดนี้จะเป็นแบบ 2 ทิศทางเหมือนผืนผ้า (2-Directional plane) เมื่อนำมาเรียงซ้อนกันก็จะได้ความหนาขึ้นมา

Fabrics ยังสามารถสานเส้นใยกัน ทั้ง 3 ทิศทาง (three-directional woven fabrics) ได้ด้วย เช่น ในรูปที่ 7 เป็นการสานแบบขัดกันไปมา ลักษณะการสานแบบนี้ นอกจากจะเพื่อรักษาตำแหน่งของเส้นใยแล้ว ยังช่วยเพิ่มความแข็งแรงแก่โครงสร้างด้วย

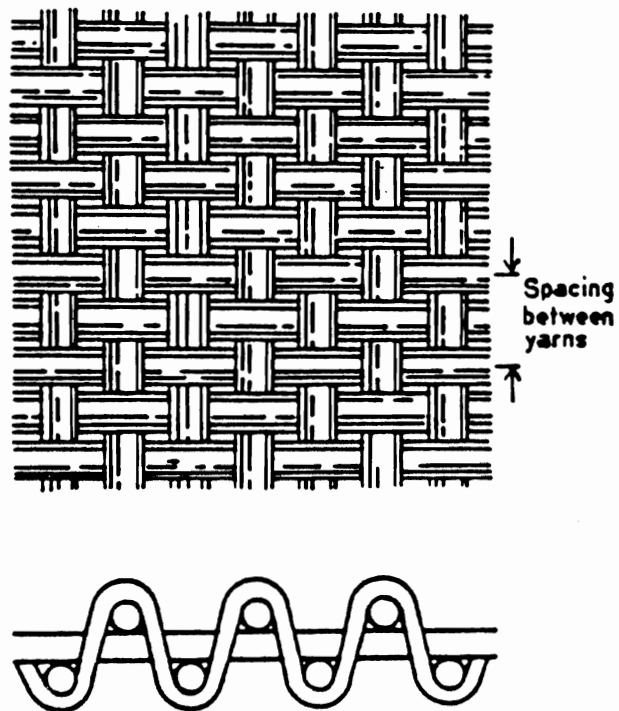
การถักสานกันหลายๆ ทิศทางจะช่วยให้การผลิต Composites ให้มีรูปทรง และความแข็งแรงได้ตามที่ต้องการ ตัวอย่างภาพวาดที่เป็น 3-D orthogonal structure แบบ Cartesian Coordinates ดังแสดงในรูปที่ 8 นอกจากเปลี่ยนทิศทางในการถักสานแล้วยังสามารถเปลี่ยนชนิด และจำนวนของด้ายในแต่ละทิศทางให้เหมาะสมกับรูปทรงที่ต้องการได้อีกด้วย ส่วนความหนาแน่น, สัดส่วนปริมาตรของเส้นใย และการกระจายของเส้นใยก็สามารถควบคุมได้ โดยปรับจำนวนด้ายต่อ site และระยะห่างของ site โดยปกติปริมาตรของเส้นใย จะน้อยกว่า 75% ของปริมาตร preform

Isotropic preform แบบอื่น ๆ ก็สามารถทำได้ โดยการถักสานโดยวิธีต่างๆ เป็นรูปทรงกระบอก, กรวย หรือรูปร่างอื่นๆ ที่สามารถสานกันได้ใน 3 ทิศทาง ดังเช่นในรูปที่ 9 มีการสานกันของเส้นใยทั้งแนวยาว (axial), แนวรัศมี (radial) และแนวเส้นรอบวงของทรงกระบอก (circumferential)

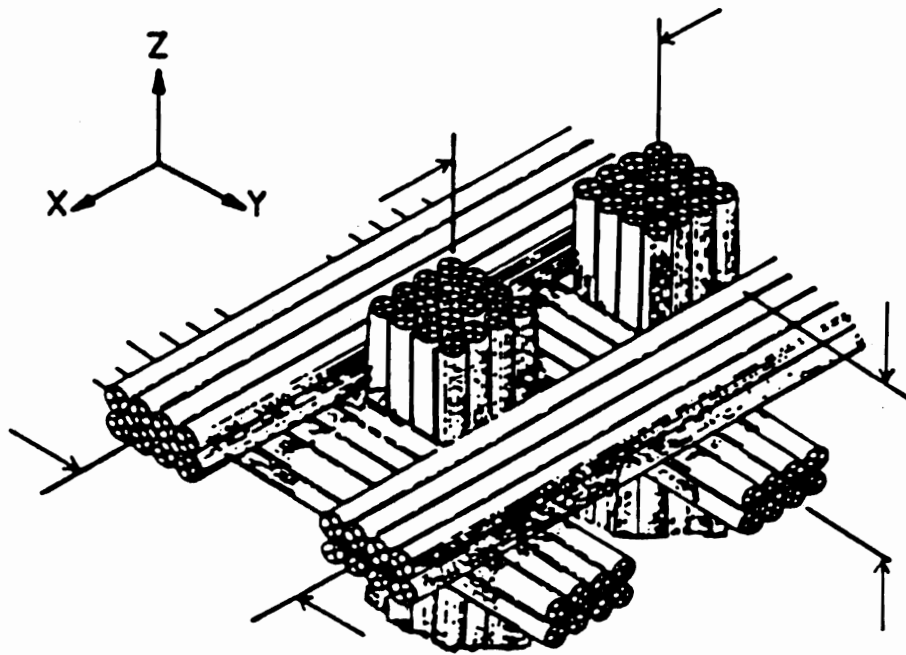
การเลือก preform structure จะมีผลโดยตรงต่อคุณภาพของชิ้นงานคอมโพสิตขั้นสุดท้าย ปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อผลิตภัณฑ์ขั้นสุดท้ายคือ ขนาดและรูปร่างของ preform, ชนิดของ fiber, ชนิดของ yarn, การขัดสานกันของเส้นใย (weave geometry), fiber volume fraction และ nature of preform



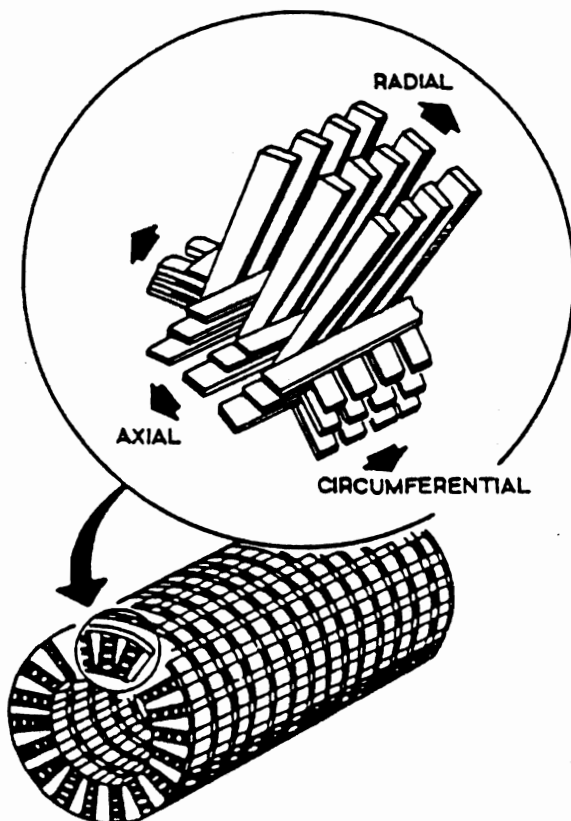
รูปที่ 6 ภาพวาดตัวอย่างการสานกันของเส้นใย แบบ 2 ทิศทาง



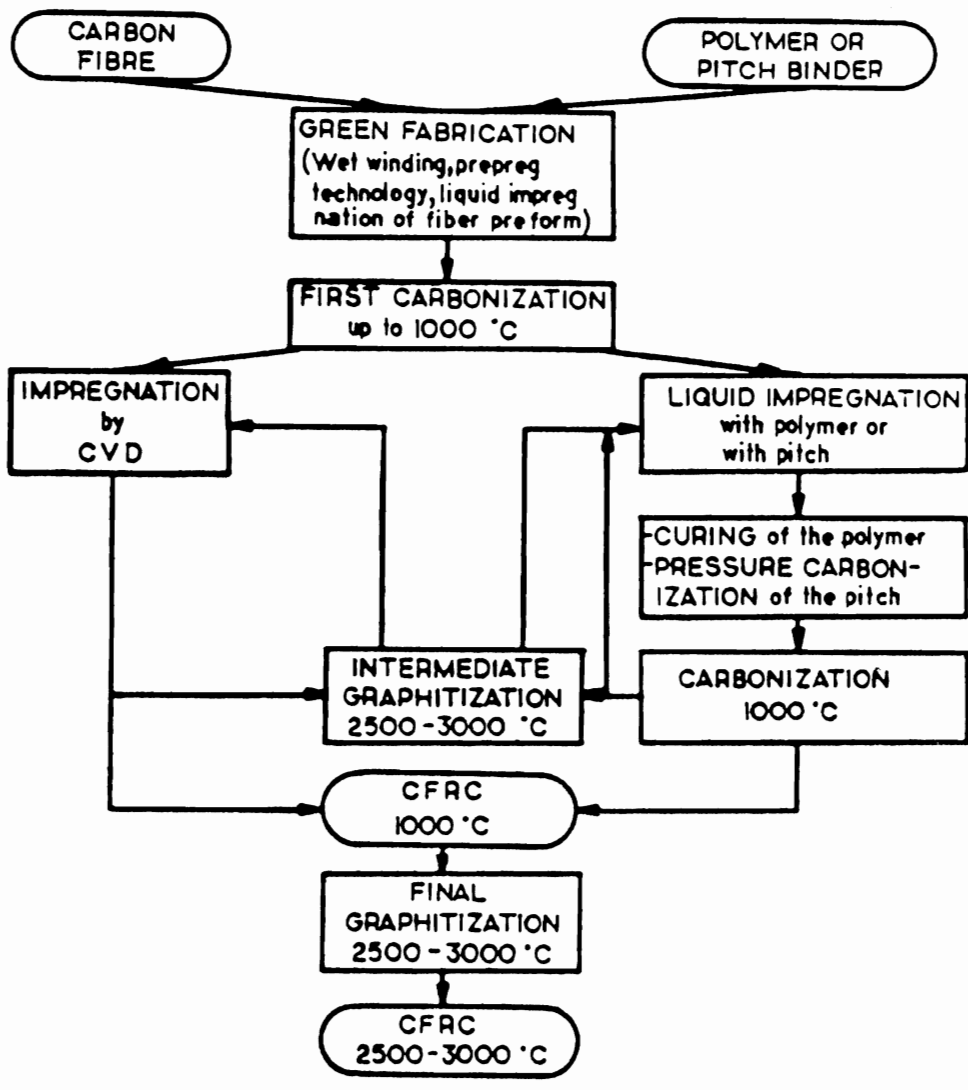
รูปที่ 7 ภาพวาดแสดงการสานเส้นใย 3 ทิศทาง



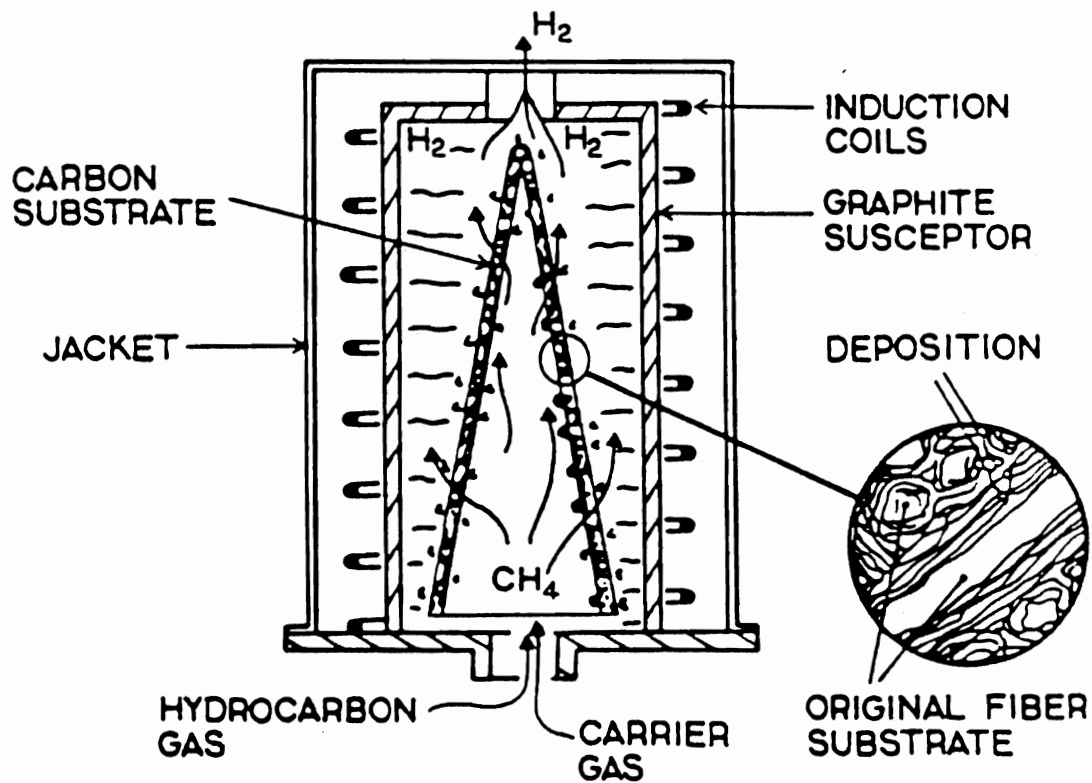
รูปที่ 8 การถักสานของเส้นใย แบบ 3 มิติ orthogonal structure



รูปที่ 9 การถักสานของเส้นใย แบบ 3 ทิศทาง เป็นรูปทรงกระบอก



รูปที่ 10 แผนภูมิแสดงการผลิตคาร์บอน-คาร์บอนคอมโพสิต



รูปที่ 11 ภาพวาดของ induction furnace susceptor (วิธี CVD)

PROCESSING

โครงสร้าง preform ของ C/C Composites มีความพรุนสูง ดังนั้นกรรมวิธีต่อไปจะต้องเพิ่มความหนาแน่นของคอมโพสิต โดยลดความพรุน วิธีการคือ impregnate ด้วย Organic materials (Carbon precursor) ขบวนการทำ⁽²⁰⁻²²⁾ 2 วิธีใหญ่ๆ ที่นิยมใช้คือ

- 1) Chemical Vapor Deposition (CVD) และ
- 2) Liquid Impregnation Process (LIP)

ขั้นตอนการผลิตสามารถเขียนโดยย่อในแผนภูมิ รูปที่ 10 วิธี CVD เป็นวิธีแรกที่ใช้ densify preform C/C Composites ส่วนวิธี LIP เป็นที่นิยมใช้กันในปัจจุบัน ทั้งนี้ก็เพราะความประหยัด และเป็นขบวนการที่ง่ายกว่า

(1) CHEMICAL VAPOR DEPOSITION (CVD)

กรรมวิธีนี้คาร์บอนจะไปเกาะบน fibrous substrate โดยวิธี thermal pyrolysis ของ hydrocarbon vapors เช่น แก๊สธรรมชาติ ซึ่งประกอบด้วย 85-95% มีเทน, โน-

โตรเจน ปริมาณเล็กน้อย และยังมีสาร hydrocarbon ที่มีโมเลกุลหนัก เช่น อีเทน, เอทิลีน และโพรเพนปะปนอยู่เพียงปริมาณเล็กน้อยเท่านั้น หลักการก็คือ แก๊สธรรมชาติแพร่เข้าไปในเส้นใยของ preform การสลายตัวเนื่องจากความร้อนของ hydrocarbon เกิดขึ้นที่ผิวด้านที่ร้อนของเส้นใย ทำให้ carbon จากแก๊สไปเกาะบน preform structure ส่วนแก๊สไฮโดรเจนที่แยกตัวออกมาจะระเหยไป อุณหภูมิที่ hydrocarbon จะสลายตัวเกิดที่ประมาณ 1100 °C

Densification ของ C/C Composites โดยวิธี CVD นี้สามารถทำได้ 3 วิธี คือ

วิธีแรก โดยการเผา หรืออบ porous preform structure ที่อุณหภูมิคงที่ช่วงระหว่าง 950-1100 °C นานประมาณ 60-120 ชั่วโมง ต่อ densification cycle และเพิ่มความดันจาก 100-20,000 Pa. ใน induction furnace

susceptor ในสภาพนี้ reactant hydrocarbon gas แพร่เข้าไปในรูพรุนเปิด (Open pore) และสะสมบนผิวของ preform ภาควาด induction furnace susceptor แสดงในรูปที่ 11 คาร์บอนที่สะสมโดยวิธี CVD นี้จะทำให้คอมโพสิตที่มีความหนาแน่นสูง, modulus สูง และ graphitizable สูง นอกจากนี้ข้อดีของวิธีการนี้ยังสามารถ densify preform หลายชั้นได้ในเวลาเดียวกัน แต่ข้อเสียของวิธีการนี้ก็คือ ใช้เวลานานกว่าจะเสร็จขบวนการ

วิธีที่สอง อาศัยความแตกต่างของความดันที่เกิดขึ้นตามชั้นความหนาของ preform เมื่อได้รับความร้อนที่อุณหภูมิคงที่แก๊ส Hydrocarbon จะแทรกซึมผ่านช่องว่างของ preform การแตกต่างของความดันนี้จะช่วยเร่งการแทรกซึมของ Hydrocarbon และยังช่วยให้คาร์บอนสะสมอย่างสม่ำเสมอบน preform ด้วย

วิธีที่สาม อาศัยอุณหภูมิที่แตกต่างกันในชั้นความหนาของ preform เมื่อความดันในเตาคงที่ ณ ที่ความดันปกติแก๊ส hydrocarbon จะไหลผ่านผิว preform ซึ่งมีอุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิ pyrolysis ของแก๊สเล็กน้อย วิธีนี้ induction coil และ susceptor จะถูกปรับให้มีรูปทรงเหมือน substrate carbon และการสะสมจะเริ่มบนผิวนอกของ substrate เมื่อแก๊ส Hydrocarbon แพร่ผ่านเข้าไปในเนื้อ substrate ทำให้คอมโพสิตแน่นขึ้น ปกติวิธีนี้จะเร็วกว่าสองวิธีแรก ข้อเสียของวิธีนี้คือ reproducibility ต่ำ, การสะสมของคาร์บอนใน preform ชั้นเดียวกันก็อาจไม่สม่ำเสมอ, ทั้งต้องใช้ coil แยกในแต่ละ preform และสามารถผลิต preform ได้เพียงครั้งละชั้นเดียว⁽¹⁶⁾

คุณสมบัติของคอมโพสิตที่ได้จากการผลิตโดยวิธี CVD นี้ขึ้นอยู่กับ morphology ที่ได้ และกรรมวิธีการผลิต โดยเฉพาะอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ถ้าใช้อุณหภูมิต่ำไปอาจทำให้คาร์บอนสะสมบนผิว Preform อย่างไม่สม่ำเสมอ เนื่องจากเวลาที่ใช้สำหรับ impregnation จะนานขึ้นเพื่อที่จะทำให้คอมโพสิตแน่นขึ้น แต่ถ้าใช้อุณหภูมิสูงไปอาจเกิด closed pore ขึ้นในลักษณะ "bottle-neck" ซึ่งไม่ต้องการให้เกิดขึ้น การเลือกใช้ขนาด fiber ที่เหมาะสมจะช่วยลด "bottle-neck" ได้

(2) LIQUID IMPREGNATION PROCESS (LIP)

วิธีการนี้ preform จะถูก impreg ด้วย pitch หรือ organic materials (precursors) ตามด้วย recarbonization เพื่อจะได้สมบัติความหนาแน่นสูง, ความแข็งแรงสูง,

modulus สูง, การนำความร้อนต่ำ และยังต้องผ่านขบวนการผลิตที่ซ้ำขั้นตอน คือ impregnation-recarbonization อีกที จึงจะได้คุณสมบัติที่ต้องการ ในการเลือกใช้ precursors ต้องเลือกที่มี carbon yield สูงๆ และการสูญเสียน้ำหนักระหว่างการ Carbonization ต่ำๆ เช่น Coal tar pitch ซึ่งเกิดขึ้นได้โดยให้ carbonize อย่างช้าๆ หรือเพิ่มความกดดันสูง (ประมาณ 10 MPa) ค่าความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักที่หายไป และอุณหภูมิ Carbonization ของ precursor บางตัวหาได้จากผลงานของ Huttner⁽²³⁾ ส่วนผลของความดันระหว่างการ Carbonization กับน้ำหนักที่หายไปของ coal tar pitch บางตัวหาได้จากผลงานของ Fitzer⁽²⁴⁾

Thermosetting resins สามารถ carbonized ได้ง่ายที่อุณหภูมิต่ำ โดยปกติจะมีความหนืดต่ำ, ค่า wetting บนผิว preform สูง และสามารถบ่มก่อน carbonization ได้ สมบัติเหล่านี้ช่วยลดการระเหยของของเหลวที่มีอยู่ในขณะได้รับความร้อน ถ้าเปรียบเทียบด้านคุณสมบัติของ thermosetting resins จึงดีกว่า coal tar pitches มาก

Thermosetting resins ที่ใช้กันอยู่ก็มี polybenzimidazole, polyphenylene, Biphenol formaldehyde, furfuryl alcohol, phenol formaldehyde (phenolic), epoxy novalac และ polyimide สำหรับ pitch แล้วที่นิยมใช้กันคือ coal tar และ petroleum

Oxidation Behavior and Protection

คุณสมบัติที่เด่นของคอมโพสิตชนิดนี้ ก็คือ ความแข็งแรง, น้ำหนักเบา, เหนียว และการนำความร้อนต่ำ ปัญหาสำคัญที่เกิดขึ้นถ้านำไปใช้ในอุณหภูมิสูงๆ ก็คือ oxidation โดยปกติแล้วคาร์บอนในทุกรูปแบบจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศ และเผาไหม้อย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิประมาณ 500°C ขึ้นไป ถ้าชิ้นงานมีความหนาแน่นน้อย อัตราการสูญเสียน้ำหนักจะมีมาก

วิธีการป้องกันที่ใช้โดยทั่วไป มี 2 วิธี คือ

1) การเคลือบผิว โดยวิธี Chemical vapor deposition ใช้วัสดุประเภท Silicon carbide, titanium carbide หรือ boron nitride การเลือกใช้สารเคลือบขึ้นกับอุณหภูมิ และสภาพแวดล้อมที่จะนำไปใช้⁽²⁵⁻²⁷⁾

2) โดยการเปลี่ยนผิวของคอมโพสิตให้เป็น Carbide โดยทางปฏิกิริยาเคมีระหว่าง carbon และ silicon เมื่อหลอมตัวเข้าด้วยกันจะได้ silicon carbide บนผิวของ C/C Composite⁽¹⁾ เป็นต้น

References

1. E.Fitzer, Carbon, [25], p. 163-190 (1987)
2. A.A. Watts, ed., "Commercial Opportunities for Advanced Composites" ASTM, Philadelphia, 1980
3. J. Jortner, Carbon, [24] p. 5 (1986)
4. D. Hull, An Introduction to Composite Materials, Cambridge Univ.Press, 1981
5. S. Otani, Mol. Cryst.Liq. Cryst., [63], p.249 (1981)
6. S. Otani, and A.Oya, Am. Chem.Soc.Symp. Series, [303] p. 62 (1986)
7. S. Otani, Carbon, [3], p. 31 (1965)
8. S. Otani, and K.Yamada, J.Chem.Soc., Japan Ind. Section, [69], p.626 (1969)
9. S. Otani, K.Yamada, T.Koitaishi and A.Yokoyama, Carbon, [4], p.425 (1966)
10. S. Otani, Carbon, [5], p.219 (1967)
11. S. Otani, and A.Yokoyama, Bull.Chem.Soc. Japan, [42], p.1417 (1969)
12. S. Otani, Japanese Patent, No 2511, (1969)
13. B. Proctor, Farady Special discussions of the Chemical Society, England [2] 63 (1976)
14. R.A.Meyer and S.R.Gyetway, Am.Chem.Soc. Symp.Series 303-380 (1986)
15. E.Fitzer, J.Chem.Phys., [18] 678 (1984)
16. L.E.Mc Allister, in Fabrication of Composites, A, Kelly and S.T.Mileiko, eds., Chapter 3, Elsevier, N.Y. (1983)
17. J. Delmonte, in Tech, of Carbon and Graphite Fiber Comp., Van Nortrand Reinhold Co., N. Y. 1981.
18. A.J. Klein, Advanced Matl. and Proc. [131] 64 (1986)
19. R. Prescott, Modern Plastics Encyclopedia, 114 (1988)
20. M. Deviney and T.O. Grady, eds, Petroleum Derived Carbons, Am. Chem.Soc.Symp.Series [303], 21 (1976)
21. E. Fitzer, K.Geigl and W. Huttner, Carbon [18], 265 (1980)
22. S. Marinkovic'and S. Dimitrijevic', Carbon [23] 691 (1985)
23. W. Huttner, Ph.D. Thesis, Unv. of Karlsruhe, (1980)
24. E. Fitzer and B.Terwiesch, Carbon, [10] 383 (1972)
25. D. Mckee, Carbon, [25] 551 (1987)
26. P. Ehrburger, P.Baranne and J.Lahaye, Carbon [24] 495 (1986)
27. D. Mckee, C.Spiro and E. Lamby, Carbon [22] 507 (1984)