

Polyimid 를 Matrix 로 한 탄소—탄소 Composite 에 관한 研究

李 輔 成 · 任 洪 彬

忠南大學校 工科大学 化學工學科

(접수 1974. 3. 15)

Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verbundkörpern mit Polyimiden als Matrixprecursor

B. Rhee · H. B. Yim

Institut für Chemische Technik der Universität Chungnam. Taejon, Korea

Inhalt

In dieser Arbeit wurden Verbundkörper aus Kohlefasern und Polyimid 212 behandelt, die nach Trockenwickelverfahren hergestellt wurden. Nach verschiedenen Wärmebehandlungen wiesen sie sich als vielversprechendere Composites auf. Der höchste Werte von 100 kp/mm² der Biegefestigkeit wurde nach fünfmaligen Lösungs-impregnierungen erhalten. Das Oxidationsverhalten bei hohen Temperaturen auch sei sich als günstiger hingewiesen als die anderen. Die Versuche ergaben sich daß Polyimidcomposites weniger empfindlich gegen mechanisches Ritzen sind.

요 약

이 報文에서는 乾式卷糸方法에 依하여 炭素섬유와 polyimid 212로부터 만든 Composite 를 다루었다. 各種 熱處理를 거친 Composite 는 많은 유망한 장점을 나타냈다. 굴곡강도의 最高值 100 kp/mm² 는 5 번의 용액함침을 거쳐서 얻을수 있었고 高溫에서 酸化動態는 다른 것보다 더 쓸모있는 것으로 나타났다. 기계적 마찰에 對해서도 Polyimid Composite 가 다른것보다 덜 敏感하다는 것을 관찰할 수 있었다.

EINLEITUNG

Die höchsten bisher publizierten Festigkeiten für ein unidirektional verstärktes Carbon-Carbon-Composite betragen 102–104 kp/mm². Sie wurden durch nachträgliche Verdichtung von thermisch abgebauten, kohlenstoffaserverstärkten Harzkörpern mit Pyrokohlenstoff erzielt^{1,2)}. Die Herstellung der Körper erfolgte durch Imprägnierung der Faser mit Phenolharz, Formgebung und Aushärtung in einer Preßform, kontrollierten thermischen Abbau und schließlich Abscheidung von Pyrokohlenstoff in den Poren bis zur gewünschten Dichte.

Vor kurzem entwickelte B. TERWISCH³⁾ ein Verfahren zur Herstellung unidirektional mit Kohlenstoffasern verstärkter Kohlenstoffkörper auf Pechprecursorbasis und erreichte damit nach mehrmaliger Vakuum-Druck-Imprägnierung Raumtemperaturfestigkeiten bis zu 100 kp/mm². Die Festigkeiten waren auch nach 300 stündiger Temperaturbehandlung der Körper bei 400°C in Stickstoffatmosphäre noch voll erhalten. Ähnlich hohe Werte wurden auch von K. KARLISCH⁴⁾ bei der Herstellung von Pechcomposites nach einem verkürzten Verfahren erhalten. Die Verbundkörper mit Pechmatrix haben allerdings trotz gleicher Festigkeiten gegenüber mit Pyrokohlenstoff verdichteten Phenolharzcomposites den Nachteil, sehr oxidationsempfindlich zu sein.

In neuester Zeit werden im Handel lösliche Prepolymere zur Herstellung hochtemperaturbeständiger Polymere angeboten⁵⁾. A. BÜRGER⁶⁾ und B. RHEE⁷⁾ verwendeten aus der Gruppe der heteroaromatischen Polymeren Polyimide als Matrixrohstoff und erhielten ohne Nachimprägnierungsbehandlung Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verbundkörper mit brauchbaren mechanischen Eigenschaften. Die an diesen Körpern nach Temperaturbehandlung bis 1000°C gemessene Biegefestigkeit betrug 35 kp/mm². Der Befund von BÜRGER, daß das Polyimidharz QX 13 als vielversprechendes Matrixprecursormaterial für die Herstellung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verbundkörpern angesehen werden muß, stimmt mit den Ergebnissen von M. HEYM⁸⁾ überein.

Da die bisherigen Versuche, Verbundkörper mit Polyimidmatrix herzustellen, wegen der Verwendung von Lösungsmittel zu Schwierigkeiten bei der Temperaturbehandlung dieser Körper geführt hatten, sollte es die Aufgabe vorliegender Arbeit sein, ein Verfahren zur Lösungsmittelfreien Herstellung hochfester, unidirektional mit Kohlefasern verstärkter Verbundkörper mit Polyimidmatrix auszuarbeiten, diese Körper zu C/C-Composites abzubauen und ihre mechanischen Eigenschaften zu prüfen.

2. Experimentelle Teile

1) Herstellung der Verbundkörper

Bei der Herstellung der Probekörper kamen als Verstärkungsmaterialien Kohlefasern vom Typ WYB 125 1/5, Thornel 75 und 0,3/um dick mit SiC beschichtete Thornel 75-Fasern⁹⁾ zum Einsatz. Als Matrixprecursormaterialien standen Polyimid 212 der Firma Yorkshire Chemicals (vormals Laminierharz QX 13 der Firma ICI) bzw. Kerimid der Firma Rhone-Poulenc zur Verfügung.

Zur Herstellung der unidirektional verstärkten Lamine wurde eine sehr gleichmäßige parallele Anordnung der Fasern ermöglichte Wickelapparat, die in Abb. 1 schematisch dargestellt ist, angewandt. Das Kohlenstoffasergarn wird von der Faserspule 1 abgewickelt und nach Durchlaufen eines regelbaren Motorrads 2 auf einen mit Aluminiumfolie eingeschlagenen Kern 3 mit einem Strangabstand von 0,9 bzw. 0,65mm je nach den Faserarten auf gewickelt. Der mit dem Antrieb des Wickelkerns synchron laufende Verlegewagen 4 legt die Fäden in vorgebenem Abstand genau parallel ab. Durch Regelung der Drehzahl des Wickelkerns und der Abzugsvorrichtung 5 sowie geeignete Einstellung der Bremse der Abwickelvorrichtung 6 kann eine gleichmäßige, die sehr empfindliche Kohlenstofffaser weitgehend schonende Wickelung erreicht werden. Durch das Gewicht 7 wird die Fadenspannung während der Wickelung eingestellt. Durch diese Anordnung werden gleichzeitig ruckartige Fadenbelastungen unterdrückt.

Anschließend wurde der Kern in einem Wärmeschrank auf etwa 150°C aufgeheizt und dann wurde

mit einem Schüttelschieb den Prepolymeren des Polyimids auf die heißen Faserlagen aufgestreut. Während einer etwa einminütigen Verweilzeit unter einem Heizstrahler wurde das Aufschmelzen und Eindringen des Polyimids in die Faserlage noch vervollständigt. Nach dem Abschneiden der gekrümmten Flanken konnte das auf diese Weise erhaltene einschichtige Prepreg von der Aluminiumfolie abgelöst werden und das einlagige Prepreg zerlegt werden, die je nach Wickelabstand und verwendeter Faser 2–8 unbeschädigte Faserstränge auf einer Breite von 5 mm enthielten. Die dünne Polymerschicht zwischen jeweils zweibenachbarten Strängen konnte dabei leicht ohne Beschädigung der Faser zerteilt werden.

Beim anschließenden Preßvorgang wurden dann je nach Zusammensetzung des Prepregs und gewünschten Faservolumenanteil des fertigen Preßlings 3–5 Lagen bei WYB- und 5–14 Lagen bei Thornel-Faser übereinander in die Preßform (s. Abb. 2) eingelegt, welche die Herstellung von bis zu 10 Proben gleichzeitig gestattete und mit einer Preßkraft von 10 ton verpreßt. Die Preßtemperatur betrug bei Polyimid 212 200°C, im Falle von Kerimid wurde bei 240°C gepreßt. Durch das Verdampfung leichter flüchtiger Polyimidbestandteile aufwiesen die fertigen grünen Körper eine hohe Porosität. Zur Verminderung dieser Porosität wurde zuerst die Presse auf eine Temperatur von 140°C oberhalb des Polyimiderweichungspunktes vorgeheizt und dann die Form in die Presse eingeführt. Es wurde zunächst nur soweit heruntergepreßt, daß zwischen dem Stempel 4 und dem Verbundkörper 3 noch ein Lufspalt zum Abzug der Polyimiddämpfe blieb.

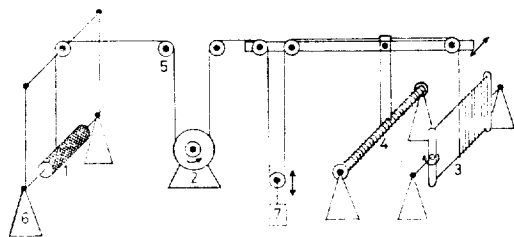


Abb. 1 Versuchsapparatur zum Wickel der Fasern: 1 Faserspule, 2 Motorrad, 3 Wickelkern, 4 Verle-gewagen, 5 Abzugsvorrichtung, 6 Abwickelvor-richtung, 7 Ausgleich und Belastung

Nach einer Verweilzeit von 20 min hatte sich die Temperatur bis auf der vorgegebenen Preßtemperatur angeglichen.

Die Presse wurde dann von Heizen auf Kühlen umgeschaltet und gleichzeitig wurde nun das Gesenk mit einer Kraft von 10 t belastet. Während der etwa halbstündigen Abkühlperiode blieb das Gesenk belastet. Durch Verwendung verschiedenen dicker Distanzstücke war es möglich, aus ein und demselben Laminat Probekörper mit verschiedenem Faservolumenanteil herzustellen.

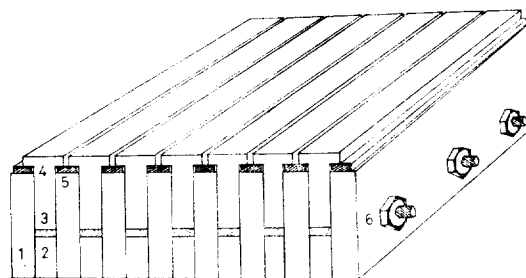


Abb. 2 Offenes Gesenk zum Pressen von Prüfstäben; 1 Seitenteil, 2 Bodenteil, 3 Prüfstab, 4 Stempel, 5 Distanzstück, 6 Verschraubung

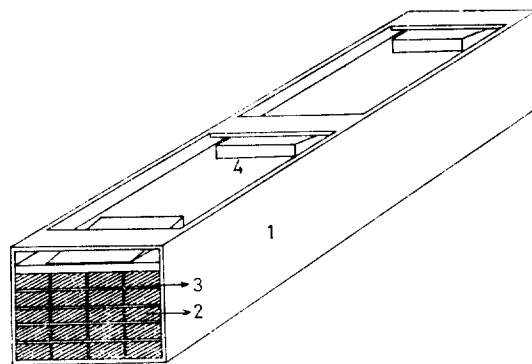


Abb. 3 Probenhalterung für die Druckpyrolyse; 1 Halte-rung, 2 Proben in Al-Folie, 3 Bleche, 4 Keile

Die Fixierung der geometrische Form der Probe-körper erfolgte mittels der in Abb. 3 schematisch dargestellten Vorrichtung. Die grüne Stäbe wurde zunächst sorgfältig in Al-Folie eingeschlagen und dann in den abgebildeten Probenhalter eingelegt. Die Al-Folie dient dabei als indifferentes, leicht zu entfer-

nendes Formtrennmittel.

Die Probenhalterung wurde in einen Autoklaven von 100 ml Inhalt eingesetzt, der für einen Betriebsdruck von 120 ata bei 600°C ausgelegt war. Die Berechnung des mit einer Konusdichtung versehenen, aus rostfreiem Stahl 17-4 PH hergestellten Autoklaven erfolgte nach dem von E. SIEBEL¹¹⁾ vorgeschlagenen Verfahren für dickwandige Hohlzylinder. Die Pyrolyse erfolgte in der Weise, daß der Autoklave zunächst mit Stickstoff reinst gespült und dann 20 atü Stickstoff vorgelegt wurden. Der Autoklav wurde dann in einen Ofen (s. 3 in Abb. 4) eingesetzt und mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 3°C/min auf 550°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur noch eine Stunde gehalten. Je nach Füllung des Autoklaven stellte sich dabei ein Enddruck von etwa 120-200 ata ein. In Abb. 4 ist diese Versuchsanordnung schematisch dargestellt.

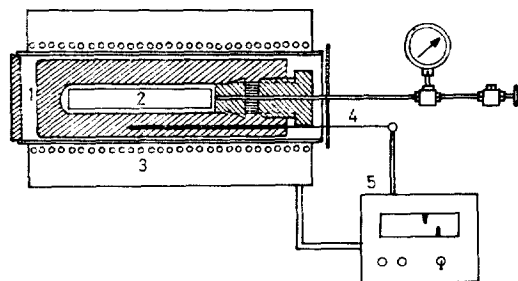


Abb. 4 Laborapparatur zur Druckpyrolyse polyimidgebundener Verbundkörper; 1 Autoklav, 2 Probenhalter, 3 Rohrofen, 4 Thermoelement, 5 Regler

Durch die Anwendung von Gasdruck bei der Pyrolyse wurde einerseits die Erhöhung der Koksausbeute und andererseits eine Verminderung der Auslaufverluste infolge geringerer Gasbildung während der Pyrolyse erreicht. Die tatsächlich erzielten Koksrückstände in den Verbundkörpern waren dann auch etwa doppelt so hoch wie bei der Pyrolyse unter Normaldruck und zwar ca. 80-90%.

Bei der darauffolgenden drucklosen Nachpyrolyse wurden die Probekörper von der Aluminiumfolie befreit und dann in einem Rohrofen unter Stickstoff von Normaldruck mit einer Aufheizrate von 30°C/h bis zu einer Endtemperatur von 1050°C abgebaut.

Besondere Maßnahmen zu Formerhlatung wurden dabei nicht mehr getroffen, da die bis 550°C druckpyrolysierten Proben bereits formbeständig waren.

Zur Erniedrigung der Porosität und damit zur Erhöhung der Verbundkörperfestigkeit wurde ein Teil der Proben in einer technische Anlage der Firma SIGRI-Elektrographit GmbH zur Vakuum-Druck-Imprägnierung von Kunstkohlekörpern bis zu dreimal mit Pech imprägniert. Ein anderer Teil der Probekörper wurde zur Verdichtung in 20%ige Lösung des Polyimids in Aceton getaucht, bei 150°C im Trockenschrank getrocknet und nochmals druckpyrolysiert, wie oben erwähnt. Danach wurden die Verfahrensschritte drucklose Lösungsimprägnierung-Druckpyrolyse noch wiederholt und die Körper nochmals bis 1050°C nachpyrolysiert. Versuchsweise wurde bei einem Teil der Probekörper ca. 5 min im Wasserstrahlvakuum eines Exsikkatoren gehalten, noch unter Vakuum in die Harzlösung eingetaucht, nach dem Entspannen auf Normaldruck herausgenommen und wie vorher getrocknet. Durch die Druckanwendung sollte besseres Eindringen des Harzes in die Poren und damit eine effektivere Imprägnierung erreicht werden. Der gesamte Vorgang der Imprägnierung und Rekarbonisierung wurde bis zu viermal durchgeführt.

2) Prüfung der mechanischen Eigenschaften

Zur Untersuchung der mechanischen Eigenschaften wurden die Biege- und die interlaminare Scher- und die Zugfestigkeit bzw. die Schlagzähigkeit gemessen. Die Messung der Biegefestigkeit erfolgte mit einer Biegebruchmaschinen der Firma ZWICK u. Co. KG mit mechanischer Kraftmessung. Es wurden Dreipunkt-Biegeversuche durchgeführt. Eine Normung über die Abmessung der Probekörper gibt es bislang nicht, in der Literatur¹²⁾ wurden 1/d-Verhältnisse zwischen 16 und 40 angegeben. Es wurde deshalb zunächst an zwei Versuchsmaterialien der Einfluß des 1/d-Verhältnisse auf die Biegefestigkeit im Bereich von 1/d = 5 bis 40 von TERWIESCH¹³⁾ untersucht, wobei er feststellte, daß innerhalb der angegebenen Streuung der Meßwerte (Höchst- und Tiefwert) die Biegefestigkeit praktisch vom 1/d-Verhältnis unabhängig ist, solange Zugversagen vorliegt. Erst im Falle eines

Schubversagens wurden bei kleinen 1/d-Verhältnissen erheblich geringere Biegefestigkeiten gefunden. Nach ihm wurden alle folgenden Biegefestigkeiten mit einem 1/d-Verhältnis von 40 und einer Durchbiegegeschwindigkeit von 5 mm/min gemessen und sind ebenfalls Mittelwerte aus 5 Einzelmessungen. Die Genauigkeit dieser Mittelwerte beträgt etwa $\pm 3\%$. Die Berechnung erfolgte mittels der Beziehung

$$\sigma_{\text{Biege}} = 1,5 \frac{P \cdot 1}{b \cdot d^2} \text{ (kp/mm}^2\text{)}$$

In der vorliegenden Arbeit wurden alle Scherfestigkeiten durch Biegemessungen mit 1/d=5 entsprechend der ASTM-Norm D 2344-65T (Short Beam Test) bestimmt. Es gilt

$$\tau = 0,75 \frac{P}{b \cdot d} \text{ (kp/mm}^2\text{)}$$

Um den bei der Zugfestigkeitsmessung auftretenden Einspannproblem, wurde besondere Einspannvorrichtung zum Probenhalten maßgenommen.

Die Bestimmung der Schlagzähigkeit a_n erfolgte durch Messung der Schlagarbeit A_n mittels eines Pendelschlagwerkes in Anlehnung an DIN 53453. Es gilt

$$a_n = \frac{A_n}{b \cdot d} \left[\frac{\text{kp} \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2} \right]$$

d. h. die Schlagzähigkeit ist der Quotient aus Schlagarbeit und durchschlagenem Querschnitt. Die Länge der Proben betrug 50mm, die Breite 5mm und die Dicke 1,6-2,2mm. Der Abstand der Widerlager betrug 40mm, die Schlagbeanspruchung erfolgte quer zur Faserrichtung. Mit Ausnahme der nicht imprägnierten Proben trat bei allen Prüfkörpern ein Trennbruch auf.

3. Ergebnisse und Diskussionen

1) Verbundkörper aus WYB 125 1/5 und Kerimid

Die mit diesen Composites erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 1 enthalten. Der Tabelle kann man entnehmen, daß die Biegefestigkeit der Harzkörper bei der Druckpyrolyse bis 550°C von 29 auf 26 kp/mm² sinkt. Bei der Nachpyrolyse bis 1000°C geht dem Verbund mit Kerimid als Matrixprecursor die Festigkeit vollständig verloren. Außerdem änderte sich die geometrische Form der Körper bei der Pyrolyse sehr stark. Aus diesem Grund wurden Composites mit Kerimid-Matrix nicht weiter untersucht.

Tab. 1 Biege- und interlaminare Scherfestigkeit von Verbundkörpern aus WYB 125 1/5 und Kerimid in verschiedenen Abbaustadien. [kp/mm²]

Tab. 1 Biege- und interlaminare Scherfestigkeit von Verbundkörpern aus WYB 125 1/5 und Kerimid in verschiedenen Abbaustadien. [kp/mm²]

Faservol.- anteil %	ungebrannte Körper		bis 550°C druckpyro- lysiert		bis 1000°C nachpyrolysiert	
	Biege.	Scher.	Biege.	Scher.	Biege.	Scher.
52,4	29	2,48	26	1,00	unmeßbar schwach	

2) Verbundkörper aus WYB 125 1/5 und Polyimid 212

In Tab. 2 sind die mit dieser Verbundkörperkombination erhaltenen Ergebnisse zusammengestellt. Die Festigkeitswerte liegen wesentlich höher als bei den Verbundkörpern mit Kerimid-Matrix. Bei ca. gleichem Faservolumenanteil konnte die Festigkeit der ungebrannten Körper um 48%, die Festigkeit der bis 550°C druckpyrolysierten Körper um 40%, gesteigert werden. Während die Composites mit Kerimid-Matrix nach der Pyrolyse bis 1000°C keine nennenswerte Festigkeit mehr aufwiesen, wurde mit der Kombination WYB/Polyimid 212 bei einem Faseranteil von 54 vol% eine Biegefestigkeit von 23 kp/mm² erreicht. Vergleicht man diese Werte mit unter gleichen Bedingungen hergestellten Pechcomposites, so ist zu erkennen, daß die Biegefestigkeit der bis 1000°C nachpyrolysierten Verbundkörper mit Polyimid 212-Matrix um den Faktor 6 höher liegt als die der Verbundkörper mit Pechmatrix. Die Tabelle zeigt weiterhin, daß nach einmaliger Vakuum-Druck-Imprägnierung mit Pech die Biegefestigkeit der Pechmatrix-Composites um Faktor 4 verbessert werden konnte, während sich die Biegefestigkeit der Körper mit Polyimidmatrix nur um 50% steigern ließ. jedoch ist damit die Festigkeit des Polyimidcomposites immerhin doppelt so hoch wie die des Pechcomposites. Es zeigt sich, daß durch dreimalige drucklose Lösungsprägnierung mit Polyimidharzlösung die gleiche Festigkeitssteigerung erzielt

werden kann wie mit einer Vakuum-Druck-Imprägnierung unter Verwendung von Pech.

Betrachtet man die Abhängigkeit der Festigkeit vom Faservolumenanteil, so sieht man, daß sowohl die Biegefestigkeit als auch die interlaminae Scherfestigkeit der ungebrannten Körper mit zunehmendem Faservolumenanteil steigen. Bei den bis 550°C bzw. bis 1000°C behandelten Proben steigt die Biegefestigkeit nur bis zu einem Faservolumenanteil von ca. 40% an, nimmt jedoch bei weiterer Erhöhung des

bei 35 und 40 vol% Faseranteil die interlaminae Scherfestigkeit der bis 1100°C behandelten Proben wesentlich höher liegt als der Wert für die ungebrannten Körper, sind die Biegefestigkeiten bei allen untersuchten Faservolumenanteilen während der gesamten Pyrolyse geringer als die der ungebrannten Körper. Ein ähnliches Minimum wurde schon früher bei der Verwendung von Phenol- und Polyfurfurylalkoholharzen als Matrixprecursor beobachtet⁶⁾ und ist darauf zurückzuführen, daß bis zu Temperaturen von

Tab. 2 Mechanische Eigenschaften der Verbundkörper aus WYB 125 1/5/Polyimid 212

WYB-Faser Vol. - %	Biege- und Scherfestigkeit [kp/mm ²]									
	ungebrannte Körper		500°C Druckpyrolyse		1000°C Nachpyrolyse		3 x Imp. Polyimidlösung		1 x Imp. mit Pech	
29	21	0,75	19	1,10	18	0,92	23	1,10	28	1,97
35 (39)	27	0,83	26	0,92	21 (6)	1,35 (0,45)	27	1,20	30 (17)	1,85 (1,29)
40	32	0,85	30	0,88	24	1,65	29	1,26	31	1,75
47 (50)	37	1,13	35	0,83	24 (4)	0,80 (0,28)	33	1,07	32 (17)	1,50 (1,02)
54	43	1,30	36	0,86	23	0,80	34	1,05	33	1,40
57 (59)	42	1,23	36	0,68	23 (2)	0,50 (0,13)	34	1,00	33 (16)	1,30 (0,80)

Klammerangaben, Pech-Composites von TERWIESCH.

Faservolumenanteils nicht mehr weiter zu. Die interlaminae Scherfestigkeit der pyrolysierten Composites fällt mit steigendem Faseranteil ab.

Dies deutet darauf hin, daß mit abnehmendem Matrixanteil die Kraftübertragung von der Matrix auf die Faser schlechter wird und sich immer mehr Einzelfasern direkt berühren.

Um den Einfluß der Wärmebehandlung auf die Festigkeit der Probekörper im Detail zu untersuchen, wurden die Proben nach der 550°C-Druckpyrolyse bei verschiedenen Temperaturen zwischen 600°C und 1100°C unter Stickstoff nachpyrolysiert und ihre mechanischen Eigenschaften geprüft. Die Ergebnisse sind in den Abb. 2 wiedergegeben. Alle Kurven zeigen qualitativ den gleichen Verlauf: Bei der Pyrolyse nehmen zunächst sowohl die Biegefestigkeit als auch die interlaminae Scherfestigkeit ab und erreichen bei 700°C einen minimalen Wert. Danach steigen die Festigkeit erst stark, ab 900°C nur noch schwach an und erreichen bei etwa 1100°C einen Sättigungswert. Während

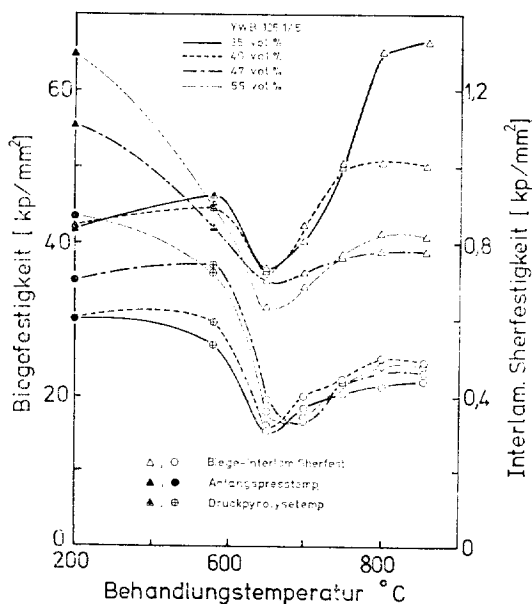


Abb. 5 Einfluß der Behandlungstemperaturen auf die Festigkeiten der Verbundkörper bei verschiedenen WYB-Faservolumenanteilen.

650°C die entweichenden gasförmigen Pyrolyseprodukte zu einer hohen Porosität des Kokes führen. Wohingegen oberhalb 650°C die Schrumpfung zur Verschließung der Poren führt, was sich anhand der Dichte- und Festigkeitserhöhung beobachten läßt. Speziell an unverstärkten Polyimid 212-Proben wurde bereits festgestellt, daß während der Pyrolyse die zugängliche Oberfläche bei 600°C ein Maximum erreicht⁸⁾

2) Verbundkörper aus Thornel 75 und Polyimid 212

Mit Betracht des obigen Parameterstudiums wurden Verbundkörper aus Thornel 75 und Polyimid 212 sehr sorgfältig hergestellt und die mit diesen Composites erzielten Festigkeiten sind in Tab. 3 zusammengestellt. Mit zunehmendem Faservolumenanteil nehmen die

Biegefestigkeit und interlaminare Scherfestigkeit der ungebrannten Körper zu, nach der Druckpyrolyse bis 550°C liegen die Werte der Biegefestigkeit etwas niedriger als die der Harzkörper und weisen bei Faservolumenanteilen zwischen 40 und 50% ein Maximum auf. Die interlaminare Scherfestigkeit der teilverkokten Körper fällt von 1,8 kp/mm² bei 21,6 vol% Faser auf 1,0 kp/mm² bei 61,8 vol% Fasern, die Scherfestigkeit der bei 1000°C behandelten Proben fällt von 2,21 kp/mm² auf 0,81 kp/mm². Die höchste Biegefestigkeit nach der ersten Verkokung bis 1000°C erreichten mit 50 kp/mm² die Körper mit 21,6 vol% Fasern. Mit steigendem Faseranteil fällt die Biegefestigkeit bis auf 27 kp/mm² bei 61,8 vol% Fasern. Durch dreimalige Lösungsimprägnierung konnte bei den Körpern mit dem niedrigsten Faservolumenanteil

Tab. 3 Mechanische Eigenschaften der Verbundkörper aus Thornel 75 und Polyimid 212

Thornel 75 vol%	21,6	31,6	40,2	50,4	61,8
Biege- und Scherfestigkeit, [kp/mm ²]	ungebr. Körper	28	38	45	46
		1,01	1,14	1,35	1,50
	550°C Druckpyr.	33	35	38	38
		1,80	1,38	1,21	1,10
	1000°C Nachpyr.	50	35	30 ^{(32)X} (19)XX	28(21)X
		2,21	1,14	0,92 ^{(0,83)X} (2,84)XX	0,85(0,79)X
	3 Polyim.-Lsgs-imp.	60	58	66	51
		2,80	1,96	1,54	1,25
	3 Vak.-imp. m.-Polyimid	60	68	78 (74)*	70 (94)*
		2,73	2,62	1,54 (2,53)*	1,83 (2,8)*
5 Polyim.-Lsgs-imp.		77	85	97	69
		2,80	2,72	2,50	1,92
Zugfestgk. nach 3 Vak.- imp., [kp/mm ²]	54	51	66 (58)*	64	50
Zugmod. nach 5 Vak.- imp., [10 ³ kp/mm ²]	21	24	38 (25)*	31	25
Schlagzähigk. 5 Vak.- imp., [kp/mm ²]	47	32	27 (19)*	25	24

X Werte entsprechender Pechcomposites von TERWIESCH

XX Werte von BÜRGER

* Festigkeiten von Pechcomposites nach 3 Vakuum-Druck-Imp.

die Biegefestigkeit auf 60 kp/mm² und die Scherfestigkeit auf 2,80 kp/mm² erhöht werden. Bei 40,2 vol% Fasern konnte zwar die Biegefestigkeit von 30 auf 66 kp/mm² erhöht werden, die Scherfestigkeit lag jedoch trotz einer Erhöhung von 0,92 auf 1,54 kp/mm² noch deutlich niedriger als bei den Körpern mit 21,6 vol% Fasern. Ein Vergleich mit den bis 1000° C behandelten C/C-Composites auf Pechprecursorbasis zeigt^{3,4)}, daß die Biegefestigkeit der Polyimidcomposites bei Fasergehalten um 40% mit 30 kp/mm² etwa um den Faktor 1,5 höher liegt.

Da sich die Abmessungen der Probekörper durch Wärmebehandlungen geändert wurden, hat zur Folge die Faservolumenanteilsänderung. Die in Tabellen gegebenen Angaben des Faservolumenanteils bedeuten den Anteil vor der Wärmebehandlung. Dies stellt in Abb. 6 zusammen, wie die Festigkeiten und die Faservolumenanteile von ungebrannten Körpern über Druck-bis Nachpyrolyse geändert werden.

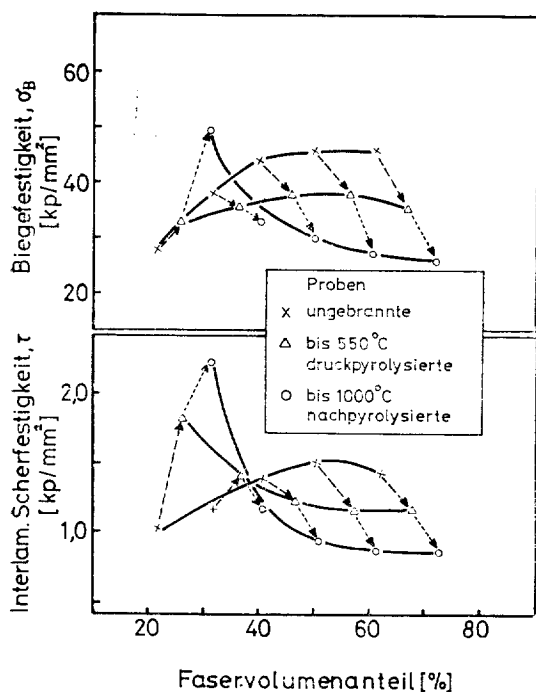


Abb. 6 Abhängigkeit der Biege- und interlaminaren Scherfestigkeiten der Verbundkörper aus Thornel 75 und Polyimid 212 von Faservolumenanteilen und ihre Änderung durch Wärmebehandlung (von ungebrannte Proben, —, über 500°C-Druckpyrolyse, ----, bis 1000°C-Nachpyrolyse, -·-·-)

Nach fünfmaliger Vakuumimprägnierung mit Polyimidlösung erreichte die Biegefestigkeit der Polyimidcomposites schließlich den höchst möglichen Wert,

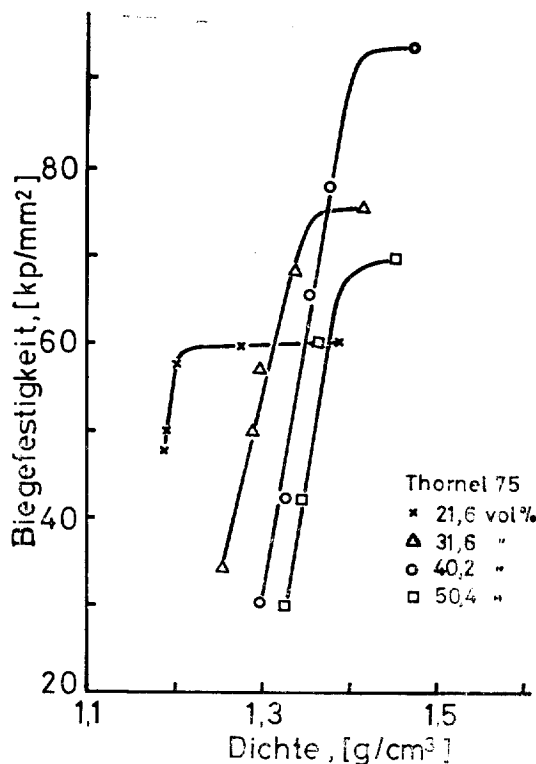


Abb. 7 Abhängigkeit der Biegefestigkeit der Verbundkörper aus Thornel 75 und Polyimid 212 von Dichten

eine weitere Behandlung nützte nicht mehr, diese Tatsache wies sich auf in Abb. 7, wo die Biegefestigkeit als Funktion der Dichtezunahme durch die Imprägnierung dargestellt ist. Dem Diagramm ist zu entnehmen, daß bei den Körpern mit 40,2 vol% Fasern die Biegefestigkeit durch weitere Imprägnierungen noch gesteigert werden konnte, während bei den anderen mit drei oder vier Imprägnierung schon die höchst mögliche Biegefestigkeit erreicht wird. Bezüglich der interlaminaren Scherfestigkeit sind die Pechcomposites den Polyimidcomposites deutlich überlegen.

Dagegen lag die Zugfestigkeit des Polyimidcomposites bei Fasergehalten um 40 vol% mit 66 kp/mm² deutlich über dem Wert von 58 kp/mm², der mit den Pechcomposites erzielt wurde. Die Schlagzähigkeit

der Composites auf Polyimidprecursorbasis von 25 kp · cm/cm² liegt 6 kp · cm/cm² höher als die der Pechmatrixcomposites und läßt die für bestimmte Anwendungen vorteilhafte hohe Energieverzehrerung dieser Werkstoffe beim Bruch erkennen. In Tab. 3 sind die Biege- und Scherfestigkeit sowie der Zugmodul zu erkennen, daß sie bei einem Fasergehalt von etwa 40 vol% Maxima aufwiesen, während die interlaminae Scherfestigkeit mit steigendem Fasergehalt abnahm.

3) Verbundkörper aus SiC-beschichteter Thornel 75-Faser und Polyimid 212

SAHEBKAR⁹⁾ berichtete, daß bei der Herstellung von C/C-Composites mit Pech als Matrixprecursor die Verwendung SiC-beschichteter Thornel 75-Faser als Verstärkungsmaterial zur Steigerung der Biegefestigkeit bis zu 22% und der Scherfestigkeit bis zu 15% führt. Deshalb wurde die gleiche SiC-beschichtete Faser zur Herstellung von C/C-Composites mit Polyimid 212 als Matrixprecursor eingesetzt. Tab. 4 enthält die Ergebnisse der Festigkeitsmessungen in verschiedenen thermischen Abbaustadien. Die Biegefestigkeit des bis 1000°C abgebauten Composites betrug 44 kp/mm², seine interlaminae Scherfestigkeit 1,48 kp/mm². Dies bedeutet eine Steigerung sowohl der Biegefestigkeit als auch der Scherfestigkeit um ca. 25% verglichen mit den Werten, die mit unbeschichteter Faser erhalten wurden.

Tab. 4 Biege- und Scherfestigkeit der Verbundkörper aus SiC-beschichteter Thornel 75-Faser und Polyimid 212

Faser- vol.- anteil %	ungebrannte Körper		bis 550°C druckpyro- lysiert		bis 1000°C nachpyro- lysiert	
	Biege.	Scherf.			Biege.	Scherf.
30	37	1,10	37	1,01	44	1,48

4) Mikroskopische Untersuchungen

Die mikroskopischen Untersuchungen wurden mit einem LEITZ-Metallmikroskop MMS in Auflichttechnik und einem Rasterelektronenmikroskop der Firma JEL (Japan) durchgeführt. Durch die Anwendung des Trochenwickelverfahrens und eines hohen Preßdruckes bei einer Preßtemperatur von 200°C ließ sich

ein im Inneren völlig kompakter Verbundkörper aus WYB-bzw. Thornel 75-Faser und Polyimid 212 herstellen. Abb. 8 zeigt den Querschliff eines Harzverbundkörpers aus WYB 125 1/5 und Polyimid 212. Man erkennt, daß die Faser fehlerlos in die Matrix eingebunden ist. Trotz geringen Faservolumenanteils und hohen Preßdrucks wurden die Faserstränge gut geordnet eingebettet. Es sind trotz Gasentwicklung beim Pressen keine Risse oder Poren zu sehen. Im Gegensatz dazu weist der bis 1000°C nachpyrolysierte Probekörper zahlreiche Poren auf, wie man in Abb. 9 im Quer- und Längsschliff sieht. Außer bei sehr kleinem Faservolumenanteil sank deshalb die Festigkeit der Verbundkörper nach der Wärmebehandlung stark ab.

In Abb. 10 ist die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Bruchfläche eines bis 1000°C nachpyrolysierten, nicht imprägnierten Verbundkörpers aus Thornel 75 und Polyimid 212 zu sehen, in dessen Mitte sich ein großer Hohlraum befindet. Eine Faserschädigung ist jedoch nicht zu erkennen. Wie Abb. 11 zeigt, werden die wahrscheinlich durch Abgasblasen entstandenen Poren trotz nachträglicher Imprägnierung nicht vollständig aufgefüllt. Abb. 12 zeigt eine weitere Aufnahme der Abgastunnel, die senkrecht zur Faserachse verlaufen. Solche Kerbstellen beeinflussen natürlich die mechanischen Eigenschaften eines Verbundes sehr negativ. Durch mehrmalige Imprägnierungen wurden diese Defekte zwar immer besser ausgeheilt, eine vollkommene Verschließung der



Abb. 8 Querschliff eines ungebrannten Verbundkörpers: WYB 125 1/5, Polyimidmatrix

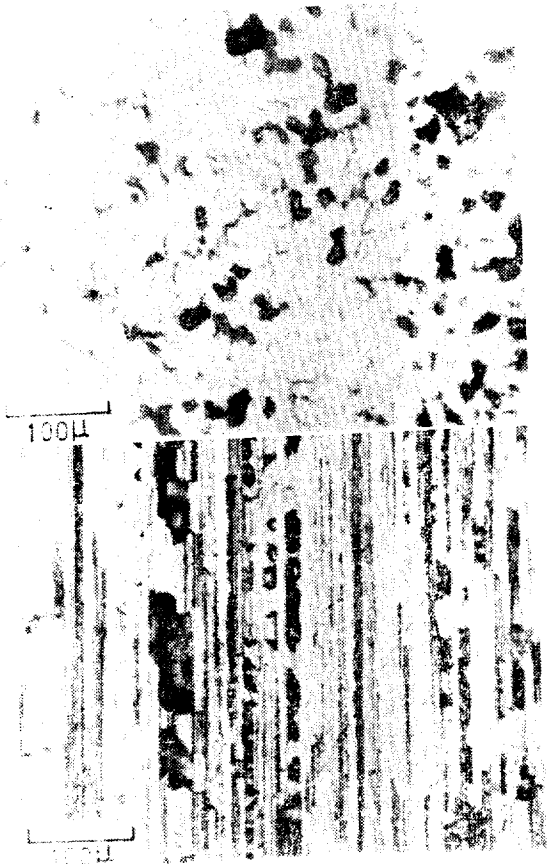


Abb. 9 Quer - (oben) und Längsschliff (unten) eines bis 1000°C nachpyrolysierten Probenkörpers



Abb. 10 Rasterelektronische Aufnahme der Bruchfläche eines bis 1000°C nachpyrolysierten Verbundkörpers

Poren durch Imprägnierung mit Precursor ist aber unmöglich, da bei der nachfolgenden Pyrolyse wieder Abgase entstehen. Deshalb wäre es günstiger, die Dichte und Festigkeit durch Gasphasenabscheidung



Abb. 11 Durch nachträglicher Imprägnierung wurde eine Pore in Verbundkörper unvollständig aufgefüllt

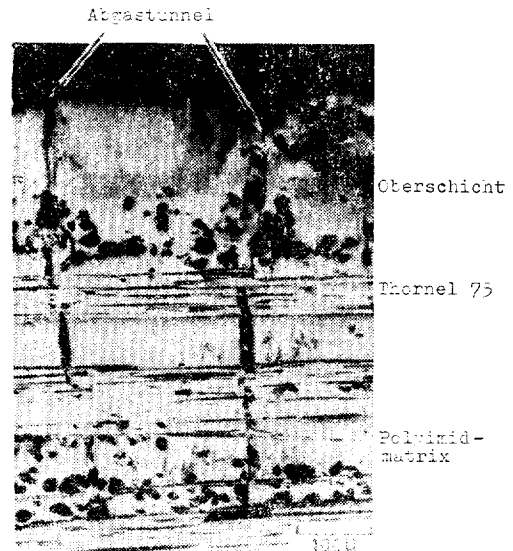
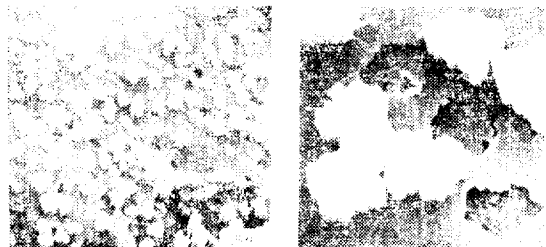


Abb. 12 Nach mehrmaligen Imprägnierungen sind Abgastunnel und Poren immernoch zu sehen



QX-13 / Thornel 75, T = 1000°C, $X_F = 42.6 \text{ Vol-\%}$

Abb. 13 Rasterelektronische Aufnahme der Querbruches eines bis 1000°C pyrolysierten Probenkörpers aus Thornel 75 und Polyimid 212

von Pyrokohlenstoff in den Poren zu erhöhen. Abb. 13 stellt eine rasterelektronische Aufnahme eines bis 1000°C pyrolysierten und nicht imprägnierten Probenkörpers aus Thornel 75 und Polyimid 212 dar. Es ist festzustellen, daß die Haftung zwischen Faser und Matrixmaterial besonders gut ist.

5) Verhalten bei thermischer Dauerbeanspruchung

Für diesen Versuch wurden ein bis 550°C druckpyrolysiertes und ein bis 1000°C nachpyrolysiertes Probekörper aus Thornel 75 als Verstärkungskomponente (40 vol%) und Polyimid 212 als Binderprecursor 300 h bei 450°C in einer Thermowaage der Firma Mettler unter Stickstoffatmosphäre behandelt und die Gewichts- und Festigkeitsabnahme verfolgt. Wie in Abb. 14 dargestellt ist, betrug der Gewichtsverlust nach 300 h weniger als 0,6% und die Biegefestigkeitsabnahme 0,1%.

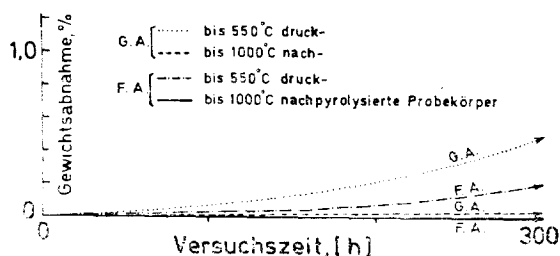


Abb. 14 Festigkeits- und Gewichtsabnahme der Verbundkörper aus Thornel 75/Polyimid 212 nach 300 stündiger Behandlung bei 450°C (unter Stickstoff)

6) Oxidationsverhalten

Gewichtsverluste während der Oxidation wurden mit einem Thermoanalyzer der Firma Mettler durchgeführt. Diese Thermowaage ermöglicht es, bis zu einer Temperatur von 1600°C Gewichtsänderungen reproduzierbar auf $\pm 0,05$ mg genau zu messen. Die Proben der Abmessungen $10 \times 1,5 \times 4,5$ mm wurden mit Äthanol abgespült und bis zur Gewichtskonstanz im Exsikkator getrocknet. Zur Oxidation wurde Preßluft mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 5 l/h über die Probe geleitet. Abb. 15 zeigt die Oxidationsisothermen der bis 550°C druckpyrolysierten bzw. bis 1000°C nachpyrolysierten Probekörper aus Thornel 75 und Polyimid 212 für Temperaturen zwischen

300° und 1000°C als Funktion der Versuchszeit.

Bis 400°C erleiden beide Probenarten –wie auch die Langzeitversuche gezeigt haben– keinen nennenswerten Gewichtsverlust. Bei 500°C ist der Gewichtsverlust der bis 1000°C nachpyrolysierten Probe immernoch sehr gering, während die bis 550°C druckpyrolysierte Probe innerhalb einer Stunde ca. 1,8 % ihres Anfangsgewichts verliert. Also begann die Oxidation der Verbundkörper aus Thornel 75 und Polyimid 212 zwischen 450° und 500°C. Bei 1000°C werden von der bis 1000°C vorbehandelten Probe innerhalb einer Stunde 17% des Gesamtgewichtes oxidiert.

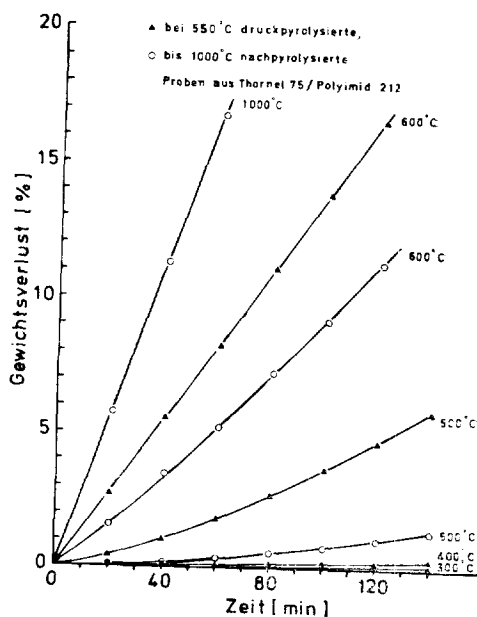


Abb. 15 Oxidationsisothermen der Verbundkörper aus Thornel 75/Polyimid 21 als Funktion der Versuchszeit

7) Thermische Ausdehnung

Die Messung der thermischen Ausdehnung erfolgte mit einem LEITZ-Dilatometer vom Typ UBD. Es wurden Verbundkörper aus WYB 125 1/5 bzw. Thornel 75 und Polyimid 212 mit den Abmessungen $51,0 \times 4,7 \times 1,6$ mm in Faserrichtung gemessen. Die relative Längenänderung der Probekörper ist in Abb. 16 über der Meßtemperatur aufgetragen. Zum Verg-

leich wurden die von TERWIESCH mit Pechcomposites erhaltenen Werte mit eingezeichnet. Man erkennt, daß an den bis 1000°C vorbehandelten Proben unterhalb 500°C Kontraktion und erst oberhalb dieser Temperatur Ausdehnung auftritt. Die bis 550°C vorbehandelten Proben zeigen über den ganzen untersuchten Temperaturbereich ausschließlich Kontraktion. Im Vergleich zu den Pechcomposites wiesen die Polyimidcomposites bei WYB-Faser bis 1.000°C drittel kleinere Ausdehnungswerte auf, während bei Thornel 75 einbißchen größeren Wert und dann ab 1000°C eine klein werdende Tendenz. Bis 300°C zeigte die Schrumpfung bei Polyimidcomposite 0,1%, oberhalb von 300° bis 1000°C einen Ausdehnungswert von 0,6% im Falle von Thornel und 0,8% bei WYB-Fasern.

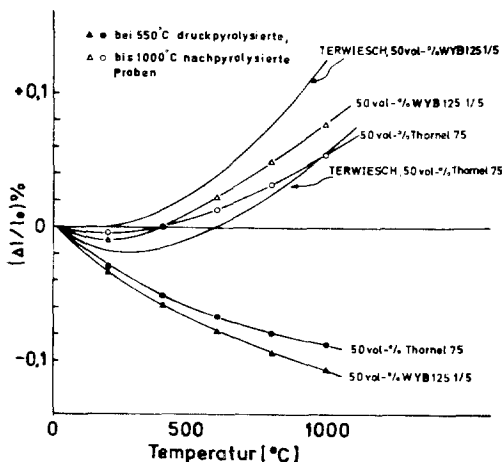


Abb. 16 Thermische Ausdehnung der mit Kohlefasern unidirektional verstärkten Verbundkörper

4. Zusammenfassung

Diese Arbeit befaß sich mit der Ausarbeitung eines brauchbaren Herstellungsverfahrens für mit Kohlefasern unidirektional verstärkte Verbundkörper mit Polyimidmatrix und der Herstellung einer Großzahl von Probekörpern nach diesem Verfahren. Darüberhinaus bestand die Aufgabe darin, die mechanischen Eigenschaften sowie das thermische Verhalten und die Oxidationsbeständigkeit zu untersuchen.

Einschichtige Lamine, die durch Tränken der gewickelten Faser mit geschmolzenem Harz herges-

tellt wurden, konnten zu Verbundkörpern verpresst werden. Es gelang auf diese Weise, unidirektional gut geordnete Probekörper herzustellen. Ohne nachträgliche Imprägnierungsbehandlung wiesen die bis 1000°C pyrolysierten Verbundkörper bessere mechanische Festigkeitswerte auf als die in früheren Arbeiten nach dem Naßwickelverfahren hergestellten Körper mit Polyimidmatrix und Pechcomposites. Durch die Anwendung von Lösungsimprägnierungen konnte die Festigkeit der Polyimidcomposites wesentlich verbessert werden. Bei der anfangs verwendeten schwachen WYB-Faser konnte nach dreimaliger Imprägnierung eine Biegefestigkeit von 34 kp/mm² erzielt werden, während mit Thornel 75-Faser als Verstärkungskomponente Werte bis 78 kp/mm². Durch weitere Lösungsimprägnierungen konnten diese Werte weiter verbessert werden und zwar nach fünfmaliger Imprägnierung die Biegefestigkeit des Verbundkörpers aus Thornel 75 und Polyimid 212 betrug etwa 100 kp/mm². Die Zugfestigkeit und E-Modul der Polyimidcomposites zeigen etwas höhere Werte als die der Pechcomposites. Ubrigens ergaben die Versuche, daß Polyimidcomposites oxidationständiger und weniger empfindlich gegen mechanische Ritzen sind. Die Ergebnisse zeigten sich, daß sich mit Polyimid als Matrixmaterial Verbundwerkstoffe herstellen lassen, deren Eigenschaften den im Vergleich zu anderen Matrixprecursoren hohen Preis rechtfertigen.

Literaturverzeichnis

- 1) PARMEE, A. C., Carbon Fibre/Carbon Composites, Paris Air Show (1971)
- 2) PARMEE, A. C., *J. Brit. Interplan. Soc.*, 25, 231 (1972)
- 3) TERWIESCH, B. FITZER, E., Internat. Kohlenstofftagung Baden-Baden 1972; Preprint S. 331; *Carbon*, 10, 383 (1972)
- 4) KARLISCH, K., Diplomarbeit, Univ. Karlsruhe (1973)
- 5) BEHR, E., Hochtemperaturbeständige Kunststoffe, Carl Hauser Verlag, München, 33(1969)
- 6) BÜRGER, A., Diss., Univ. Karlsruhe (1973)
- 7) RHEE, B., MOST-Project, M32-71 (1971); Theses Collection of Chungnam Univ., Nat.

- Sc., 10, 12 (1971), 11, 47 (1972); Forschungsberichte des Instituts für Chem. Tech., Univ. Karlsruhe, 8 (1973)
- 8) HEYM, M., Diplomarbeit, Univ. Karlsruhe (1973)
- 9) SAHEBKAR, M., Diss., Univ. Karlsruhe (1973)
- 10) HOLISTER, G.S., THOMAS, C., Fibre Reinforced Materials, Elsevier Publ. Co. Ltd., London, 32 (1966), JANES, S., et al., Batelle-Information H. 5, (Juni 1969)
- 11) SIEBEL, E., *Konstruktion*, 3, 137 (1951)
- 12) SIEBEL, E., Handbuch der Werkstoffprüfung, Springer-Verlag, 2. Auflage, 2, 109 (1955)
- 13) TERWIESCH, B., Diss., Univ. Karlsruhe, 87 (1973)

