

## C/C Composites의 生産 Process의 單純化

李 輔 成

忠南大學校 工科大学 化學工學科

(접수 1976. 6. 14)

## Vereinfachen der Verfahrens zur Herstellung Von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verbundkörpern

B. Rhee

*Institut für Chemietechnik der Universität Chungnam*

*Taejon 300, Korea*

(Eingang 10. Juni 1976)

### 要 約

Pitch-matrix와 炭素, 黑鉛, 纖維를 使用해서 C/C-Composites를 生産할때 硫黃을 添加 함으로서 全工程가운데 가장 어려운 工程인 加壓熱分解를 생략할수 있었고, 그밖에 炭素收率을 높이고 機械的強度를 더 增加시킬 수 있다는 것을 發見했다. 또한 硫黃 添加로 纖維 monofile과 熔融 pitch 사이에 wetting이 增加되는것이 確認되었고, 收縮動態를 調査 함으로서 強度 增加를 豫見할 수 있었다.

### Inhalt

Durch Schwefelzusätze zum Binderpech konnte das verfahrenstechnisch aufwendige Druckpyrolyseverfahren bei der Herstellung des Skelettkörpers kohlenstoffaserverstärkter Kohlenstoffkörper hoher Festigkeit abgekürzt werden. Die grüne Probekörper ohne Einschlagen der Al-Folie konnte bis 1000°C unter Normaldruck verkocht werden und nach der Imprägnierung fuhr es auch so ohne weiteres. Der Vakuum-Druck-Imprägnierung wurde durch Vakuumimprägnierung ersetzt. Der optimale Schwefelgehalt betrug 12,7%. Ubrigens konnte dadurch die mechanische Eigenschaften der

Kohlenstoffkörper viel verbessert werden, d. h. der höchste Biegefestigkeitswert, den bisher erreicht worden ist, wurde 16% erhöht.

## 1. Einleitung

In den letzten Jahren wurde eine umfangreiche Untersuchung über C/C-Composites am Institut für Chemische Technik der Universität Karlsruhe durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den Abschlußberichten T-713-I-204 vom März 1970<sup>1)</sup>, T-0240/92420-91 vom November 1972<sup>2)</sup> und T/RF 52/RF 520/21218 vom Oktober 1974<sup>3)</sup> zusammengestellt. Es wurde der Einfluß verschiedener Fasertypen (verschiedene Glühentemperaturen, Oberflächenzustände usw.), verschiedener Matrixprecursor (wie Pech, Polyimid, Phenolharz, Polyphenylen usw.) und verschiedener Herstellungsparameter auf die Verbundkörpereigenschaften studiert. Diese Arbeiten haben C/C-Composites mit Raumtemperatur-Biegefestigkeiten bis 120 kp/mm<sup>2</sup> gezeigt. Diese Festigkeitseigenschaften entsprechen den in der neuesten englischen und amerikanischen Literatur<sup>4)</sup> angegebenen Werten für C/C-Composites, die nach dem sehr aufwendigen Gasphaseninfiltrations-Verfahren hergestellt wurden.

Das von TERWIESCH<sup>5,6)</sup> entwickelte Herstellungsverfahren von C/C-Composites ist in Abb. 1 schematisch dargestellt, in dem die Druckpyrolyse bei 550°C die schwerste und wichtigste ist. Wenn diese Stufe abgekürzt werden könnte,

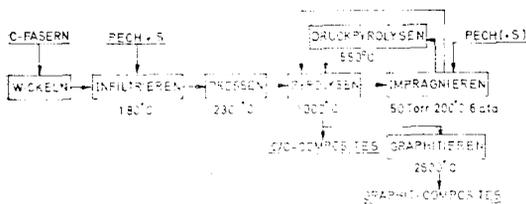


Abb. 1. Schema des Verfahrens zur Herstellung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verbundkörpern.

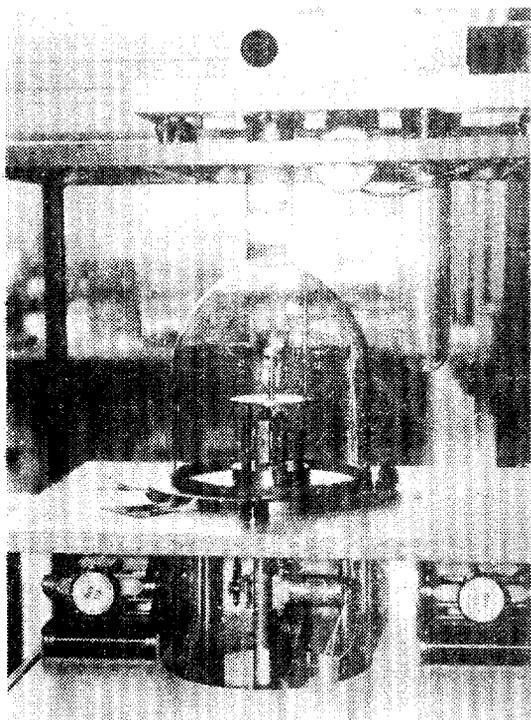
wird das Gesamtverfahren in zwei Drittel vereinfacht. In dieser Stufe werden das Herausfließen der Pechmatrix und die Fixierung der geometrischen Form der Probekörper durch die Anwendung der Alu.-Folie und einer passenden Probenhalterung aufrechterhalten und durch die Anwendung des Drucks in einem Autoklaven die Koksausbeute erhöht.

Es ist bekannt, daß die Schwefelzusätze zum Binderpech bis zu Mengen von 12 Atom % eine höhere Koksausbeute bewirken, ohne gleichzeitig eine Verschlechterung der Graphitierbarkeit zur Folge zu haben<sup>7,8)</sup>. Anknüpfend an erfolgversprechenden Vorversuchen im Rahmen des Forschungsprogramms T/RF 52/RF 520/21218 sollte in der vorliegenden Studie systematisch untersucht werden, wie sich ein Schwefelzusatz zum Binderpech auf das Verkokungsverhalten, die Imprägnierbarkeit und schließlich auf die mechanische End Eigenschaften von C/C-Composites auswirkt und ob durch die Verwendung von Schwefel eine Verfahrensvereinfachung der bisher angewendeten Druckpyrolyse durch Normaldruckpyrolyse möglich ist.

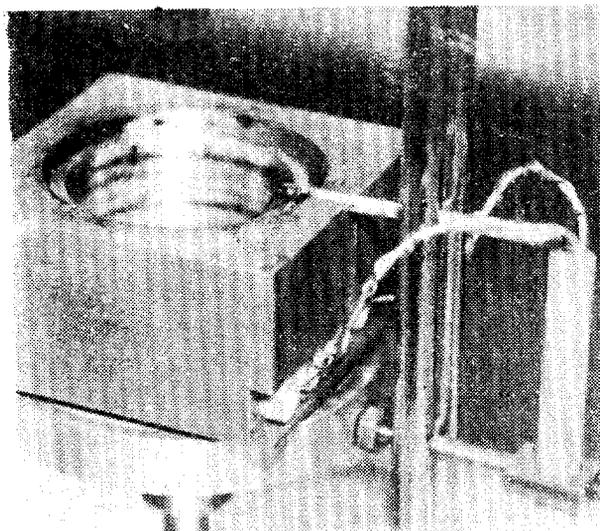
## 2. Experimenteller Teil

### 2.1. Benetzung von Kohlenstofffasern durch flüssige Matrix

Die Ermittlung von Randwinkel an Fasern erfolgt im allgemeinen durch indirekte Meßmethoden, da die direkte Messung mittels eines Winkelfernrohres oder photographischer Methoden bei kleinen Faserdurchmesser und Randwinkeln wegen allzu großer Ungenauigkeit nicht mehr sinnvoll ist. Als brauchbares Verfahren wird in der Literatur<sup>9,11)</sup> die Gewichtsmethode



(a) natürliche Größe Beheizbare Meßköpfe der



(b) Benetzungsapparat, 4/5 natürliche Größe

Abb. 2. Gesamtansicht der Apparatur für Benetzungsmessungen an Kohlenstoffaser, etwa 1/8.

beschrieben, die darauf beruht, die an einem hochempfindlichen Wägesystem hängende Faser senkrecht in die Meßflüssigkeit einzutauchen und

die dabei kapillar über das ebene Flüssigkeitsniveau gehobene Flüssigkeitsmenge durch Wägung zu ermitteln. Aus dem Kräftegleichgewicht an der Faser und der Young'schen Gleichung erhält man die gesuchte Beziehung für den sich einstellenden Randwinkel:

$$\cos \theta = \frac{G \cdot g}{U \cdot \sigma_f} \quad (I)$$

wobei  $G$  die Masse der kapillar gehobenen Flüssigkeit,  $g$  die Erdbeschleunigung,  $U$  der Faserumfang und  $\sigma_f$  die Oberflächenspannung der Flüssigkeit.

Aus diesem Grund wurde eine Methode ausgearbeitet, die es gestattet, die Benetzung individueller Fasermonofile durch Lösungen oder Schmelzen von Precursoren exakt messend zu verfolgen. In der für diese Messungen angefertigten Apparatur (Abb. 2) wird das Monofil an eine hochempfindliche elektronische Mikrowaage angehängt und ein darunter angeordneter Tiegel, der die Meßflüssigkeit enthält, mit einer Geschwindigkeit von ca.  $30 \mu\text{m}/\text{sec}$  kontinuierlich gehoben, bis die Faser die Flüssigkeitsoberfläche gerade berührt, die dabei durch die hochsteigende Flüssigkeitsmenge auf die Faser ausgeübte Kraft wird von der Waage registriert. Dies sogenannte "Anspringkraft" liefert nach Gleichung I den Randwinkel. Danach wird die Meßflüssigkeit abgesenkt, bis die Flüssigkeitlamelle von der Faser abreißt. Aus dieser Abreißkraft kann nach Gleichung II die Oberflächenspannung der Flüssigkeit berechnet werden, sofern der Faserdurchmesser bzw. -umfang benannt ist. Die Abreißkraft  $K_{ab}$  beträgt.

$$K_{ab} = U \cdot \sigma_f \cdot \cos \theta \quad (II)$$

Da beim Abreißvorgang die maximale Kraft gerade dann auftritt, wenn  $\theta = 0$  und damit  $\cos \theta = 1$  ist, läßt sich mit Hilfe von Gleichung (II) die Oberflächenspannung  $\sigma_f$  ermitteln. Für bekanntes  $\sigma_f$  ist umgekehrt aus Gleichung (II) der Randwinkel zu berechnen, wenn man statt

der Abreißkraft die Anspringkraft einsetzt. Zur Überprüfung der Meßmethode wurde zunächst die Benetzung eines ca.  $30\mu\text{m}$  dicken Kohlenstoffadens (Great Lakes) mit nahezu kreisrundem Querschnitt durch Lösungsmittel bekannter Oberflächenspannung gemessen. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur und an Luft durchgeführt. Da die auftretenden Maximalkräfte beim Randwinkel 0 auf 1 bis 2% reproduzierbar sind, ist es umgekehrt möglich, bei nicht runden Faserquerschnittsformen mit Hilfe einer Eichflüssigkeit stimmen. Nach der Ermittlung des Äquivalentradius können dann in einem einzigen Meßvorgang, durch Anspring- und Abreißwert, sowohl die unbekannte Oberflächenspannung der Meßflüssigkeit als auch der Benetzungswinkel bestimmt werden.

## 2. 2. Grünkörperherstellung

Ein mit Kohlenstoffasern bewickelter Metallkern wurde im Trockenschrank auf  $250^{\circ}\text{C}$  aufgeheizt und anschließend mit einer Mischung aus Steinkohlenteerpech (EP 67) und Schwefel gleichmäßig bestreut. Die dabei schmelzende Pech/Schwefel-Mischung infiltrierte die Fasern. Zur Herstellung der Pech/Schwefel-Mischung wurden Pech und Schwefel zunächst trocken gemischt, dann aufgeschmolzen und wieder gemahlen.

Es wurden Mischungen mit 5, 7, 6, 10, 4, 12, 7 und 15, 4 Gew. % Schwefelzusatz zum Pech verwendet. Berücksichtigt man, daß das verwendete Pech 4, 5% Wasserstoff enthält, so ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen den Gewichtsprozenten und den Atomprozenten bezogen auf den Wasserstoffgehalt:

Schwefel Gew. %	5	7, 6	10, 4	12, 7	15, 4
Pech Gew. %	95	92, 4	89, 6	87, 3	84, 6
Schwefel Atoma. %	3, 7	6	8	10	12

Als Verstärkungsfasern wurden Stgrafil HF- und HM-, Modmor I- und II-Fasern eingesetzt. Der

Faservolumengehalt wurden zwischen 45 und 84 v/o variiert.

Die mit der Pech/Schwefel-Mischung infiltrierten Faserstränge wurden anschließend in eine Preßform (s. Lit. 12) eingelegt. Danach wurde bei  $180^{\circ}\text{C}$  beginnend langsam abgepreßt. Die Endtemperatur von  $230^{\circ}\text{C}$  wurde je nach Schwefelgehalt im Pech über einen Zeitraum von 15-25 Minuten gehalten. Während dieser Zeit reagiert der Schwefel mit den Pechinhaltsstoffen dehydrierend unter starker  $\text{H}_2\text{S}$ -Entwicklung, wobei das Pech erhärtet. Je höher der Schwefelzusatz zum Pech war, desto geringer konnte die Verweilzeit in der Presse sein. Zu hohe Verweilzeit in der Presse führte zum Festbacken der Körper an der Form und somit leicht zu Beschädigung der Probekörper beim Entformen. Die gepreßten Grünkörper wurden auf eine Länge von 140mm zugesägt, wobei zur Vermeidung einer Delamination seitliche Stützung der Stäbe nötig war. Der Querschnitt der grünen Körper betrug  $2, 3 \times 4, 6 \text{ mm}^2$ .

## 2. 3. Normaldruckpyrolyse

Die grünen Probekörper wurden ohne vorherige Druckpyrolyse unter strömendem Stickstoff mit einer Aufheizrate von  $20^{\circ}\text{C}/\text{h}$  bis  $1000^{\circ}\text{C}$  pyrolysiert. Die Proben mit Schwefelzusatz unter 7 Gew. % waren aufgrund einer leichten Erweichung etwas zusammengeklebt, konnten jedoch ohne Schwierigkeit getrennt werden. Proben mit Schwefelzusatz zum Pech über 7 Gew. % zeigten keine Erweichung während der Pyrolyse.

## 2. 4. Imprägnierung

Die pyrolysierten Probekörper wurde in geschmolzener Flüssigkeit der Pech/Schwefel-Mischung unter Wasserstrahlvakuum (50 Torr) imprägniert. Die mit der Pech/Schwefel-Mischung imprägnierten Proben wurden ohne vorherige

Druckpyrolyse bis 1000°C rekarbonisiert.

## 2.5. Graphitierung

Die Graphitierung wurde in einem Graphitrohrofen unter Argon-Schutz mit einer Aufheizrate von 400°C/h durchgeführt. Die Endtemperatur von 2800°C wurde 15 min gehalten.

## 3. Ergebnisse und Diskussion

### 3.1. Benetzung

Zum Vergleichen wurden die mit Rein-Pech sowie mit Mischung von Pech und Schwefel bei 220°C gemessene Randwinkel in Abb. 3 läßt erkennen, daß die Randwinkel durch Schwefelzusätze sehr niedrig reduziert wurden und zwar während der kurzen Zeit auf ein Drittel reduziert wurden: d. h. man kann erwarten, ein besseres C/C-Composites herzustellen.

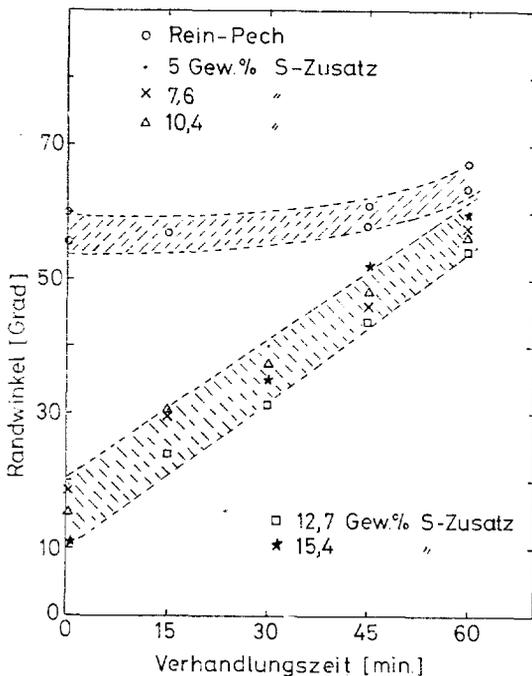


Abb. 3. Der Einfluß des Schwefelzusatzes auf die Benetzung der Faseroberfläche.

Mit der Behandlungszeit sind die Randwinkel wieder gestiegen und die Differenz zwischen Rein-Pech und Mischung verkleinert, da Schwefel mit Pech reagiert und verkettet werden.

### 3.2. Graphitierbarkeit und Gewichtsverlust

Nach MOUTAND<sup>13)</sup> wird die Graphitierbarkeit eines Pechs durch Schwefelzusatz über 5 Gew. % wesentlich verschlechtert. FITZER und TILLMANN<sup>7)</sup> zeigten dagegen, daß erst Schwefelzusätze über 10 Gew. % die Graphitierbarkeit beeinträchtigen. In eigener Arbeit wurde bestätigt, daß ein Schwefelzusatz zum Pechprecursor bis 10 Atom% die Graphitierbarkeit nicht beeinträchtigt. Tabelle 2 zeigt die  $\bar{c}/2$ - und  $L_c$ -Werte nach der Graphitierung bei 2800°C, gemessen an C/C-Composites.

Tab. 1. Einflüsse des Schwefelzusatzes auf die Strukturparameter

Schwefelzusätze %	$\bar{c}/2(\text{Å})$	$L_c(\text{Å})$
0	3,3670	379(TERWIESCH)
10,4	3,3767	235
12,7	3,3705	226
15,4	3,3775	214

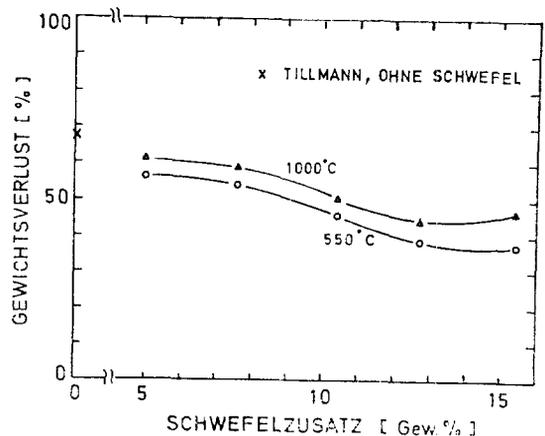


Abb. 4. Der Gewichtsverlust als Funktion der Schwefelzusätze zum Binderpech.

Es ist bekannt, daß die Koksausbeute von Pech durch die Verwendung von Schwefelzusätzen wesentlich erhöht wird. In *Abb. 4* sind die Matrix-Gewichtsverluste, berechnet aus den Composite-Gewichtsverlusten, gegen den Schwefelzusatz zum Pech aufgetragen.

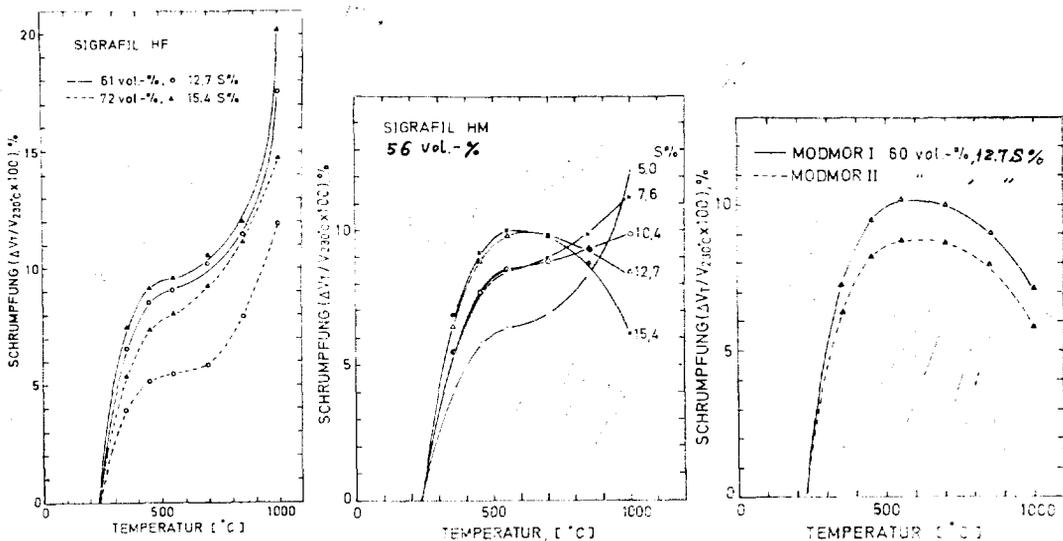
Mit steigendem Schwefelzusatz nimmt der Gewichtsverlust ab. Nach TILLMANN<sup>5)</sup> betrug der Gewichtsverlust des reinen Peches nach 1000°C-Pyrolyse 68%, während er bei einem Schwefelzusatz von 12,7% nur 45% beträgt.

### 3.3 Schrumpfung

Nach BÜRGER<sup>14)</sup>, der das Problem der Matrixschrumpfung während der Pyrolyse bei der Herstellung von C/C-Composites mit Glaskohlenstoffmatrix aus Thermiduren erstmals systematisch untersuchte, reagierte die nicht-graphitierte Kohlenstofffaser WYB besonders empfin-

dlich auf die Pyrolyseschrumpfung, so daß sich mit dieser Faser keine brauchbaren kohlenstoffaserverstärkten Kohlenstoffkörper herstellen ließen. Als eine mögliche Erklärung dafür wurde die aufgrund der hohen spezifischen Oberfläche der Faser sehr gute Haftung zwischen Faser und Matrix angesehen, welche ein Entlangsschrumpfen der Matrix an der Faser unmöglich macht. Diese gute Haftung könnte auch bei der in dieser im weiteren Verlauf der Pyrolyse noch schrumpft (s. *Abb. 5a*). Bei reiner Pechmatrix betrug die Schrumpfung der Verbundkörper 48,96% bei 29,0%  $V_F$ , 22,66% bei 40,6%  $V_F$ , und 5,41% bei 51,7%  $V_F$  (TERWIESCH)<sup>5)</sup>.

Arbeit verwendeten Sigrafil HF-Faser (spez. Oberfl. ca. 10m<sup>2</sup>/g) zu einer Schädigung der Faser bzw. des strukturellen Aufbaues des Verbundes führen, da die Pechkoksmatrix nach ihrer Verfestigung ja ebenso wie die Harzmatrix



Add 5. Schrumpfungsverhalten der Verbundkörper bei der Wärmebehandlung.

Die Schrumpfung der Probekörper mit 62%  $V_F$  und 15.4 Gew. % S wurde nach 1000°C-Pyrolyse zu 20% gemessen. In *Abb. 5a* sind die

Schrumpfungskurven der Probekörper mit Faser-volumenanteilen von 61 bzw. 72% von Sigrafil HF als Funktion des Schwefelzusatzes aufgetra-

gen. Durch die Schrumpfung erhielt man einerseits einen kompakten Verbundkörper und andererseits Faserschädigung im Verbundkörper. Es muß daher einen optimalen Schwefelzusatz geben.

In Abb. 5 (b, c) sind die Schrumpfungen von Sigrafil HM, Modmor I und II als Funktion der Wärmebehandlung zu betrachten. Bei Sigrafil HM-Fasern nimmt die Schrumpfung bei niederen Schwefelzusätze zu, bei hohen Schwefelzusätze im Gegenteil zum Sigrafil HF ab. Daher ist es erwarten, die Faserschädigung im Verbundkörper zu vermeiden. Bei Modmor-Fasern zeigt sich ein Maximum in der Schrumpfungskurve. Alle Probe mit einem Maximum wiesen tatsächlich immer bessere Festigkeiten auf. Deshalb kann man aus den Schrumpfungsverhalten voraussagen, welche Faser für das C/C-Composites geeignet

ist.

### 3.4. Mechanische Eigenschaften

Um die optimale Zusatzmenge Schwefel und den optimalen Faservolumenanteil zu finden, wurden systematische Versuche am Beispiel Sigrafil HF-faserverstärkter Körper durchgeführt. Die Bemühungen konzentrierten sich dabei zunächst auf die Herstellung von Verbundkörpern mit möglichst guten mechanischen Eigenschaften nach einmaligem Brennen bis 1000°C ohne anschließende Imprägnierungsbehandlung.

Die Probekörper mit niedrigen Schwefelzusätzen (bis 7 Gew. %) wiesen sehr niedrige Festigkeiten auf, während die mit höheren Schwefelzusätzen (über 10 Gew. %) relativ hohe Festigkeiten zeigten. In Abb. 6 sind Biegefestigkeit und Faserausnutzung gegen den Schwefelzusatz auf-

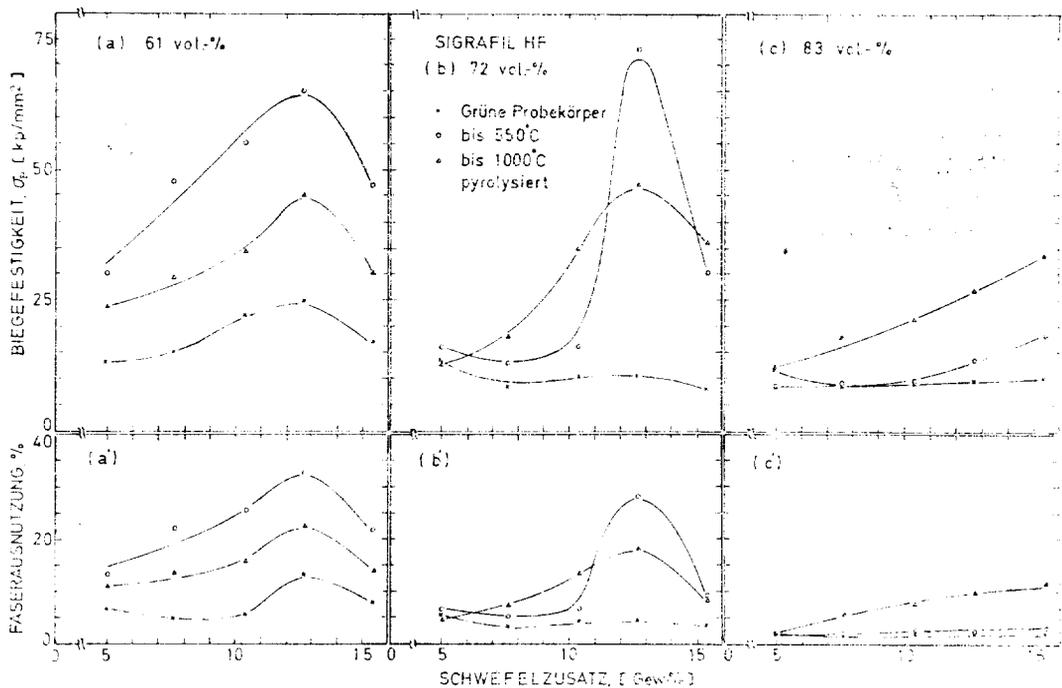


Abb. 6. Mechanische Eigenschaften der Verbundkörper als Funktion von Schwefelzusätze zum Binderpech.

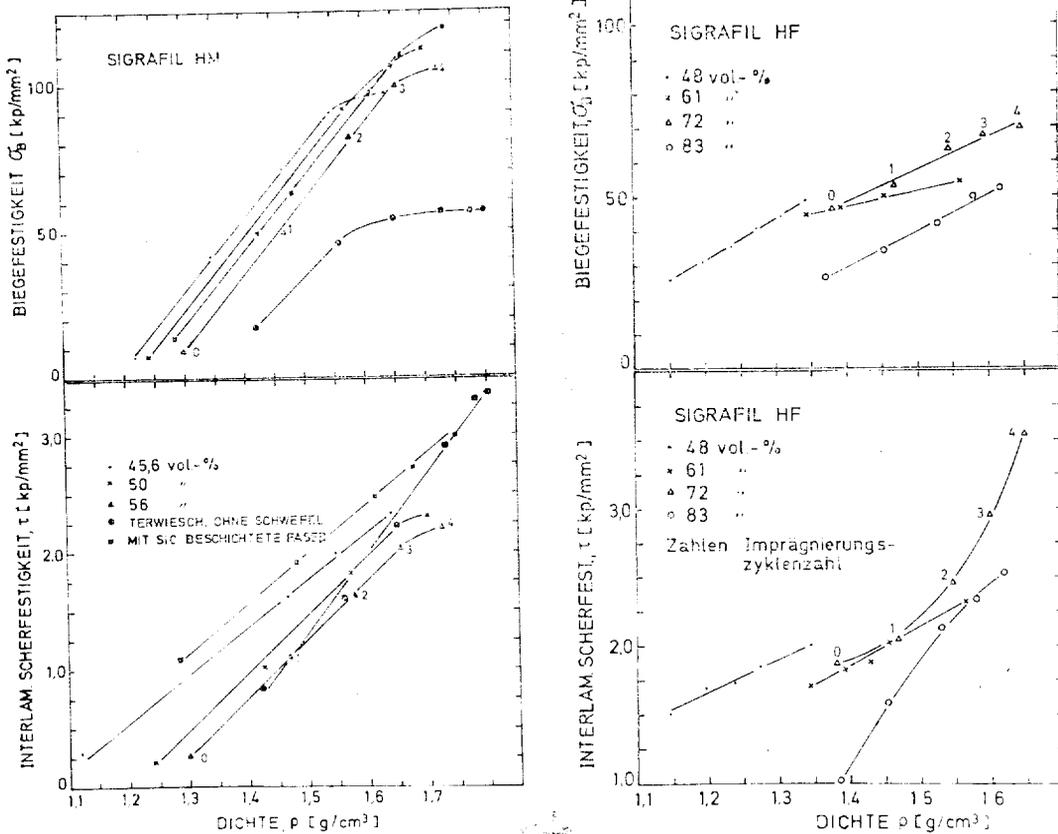


Abb. 7. Mechanische Festigkeiten als Funktion der Dichte von C/C-Composites, Sigrafil-Fasern (a).

getragen. Dabei sei besonders auf den Schwefelgehalt von 12,7 Gew. % hingewiesen, bei dem die bis 550°C pyrolysierten Proben mit einem Faservolumenanteil von 72% (in der grünen Masse) die hohe Biegefestigkeit von 73  $\text{kp/mm}^2$  und nach der 1000°C Pyrolyse noch 47  $\text{kp/mm}^2$  aufwiesen. Bezüglich der Faserausnutzung erreichten jedoch die Proben mit demselben Schwefelzusatz, mit 61% Faservolumenanteil höhere Werte. Diese Proben zeigten je nach der Behandlung eine Faserausnutzung von 33% bzw. 23%.

Aus obigem Ergebnis und dem Schrumpfungsverhalten kann man schließen daß der optimale Schwefelzusatz auf etwa 12,7 Gew. % liegt und ohne Druckpyrolyse gute Verbundkörper mit hohen mechanischen Festigkeiten erzielen.

Abb. 7 (a, b, c, d) zeigt den Zusammenhang zwischen Festigkeiten und Dichte im Verbundkörper. Auf den Kurven in der Abb. bedeuten die Zahlen Imprägnierungszyklenzahlen. Nach einmaligem Brennen bis 1000°C ohne anschließende Imprägnierungsbehandlung wiesen sich die Festigkeiten von Sigrafil HF den höchsten Wert auf. Aber nach einmaliger Imprägnierungsbehandlung nahm die Biegefestigkeit der Verbundkörper mit Sigrafil HM um den Faktor 5 zu, während die mit HF nur geringfügig zunahm. Nach dreimaliger Imprägnierung wurde bei HM der theoretische Wert für die Festigkeit des Verbundkörpers fast erreicht. Nach viermaliger Imprägnierung erreicht bei Sigrafil HM die Dichte einen Wert von 1,7  $\text{g/cm}^2$ , die gerech-

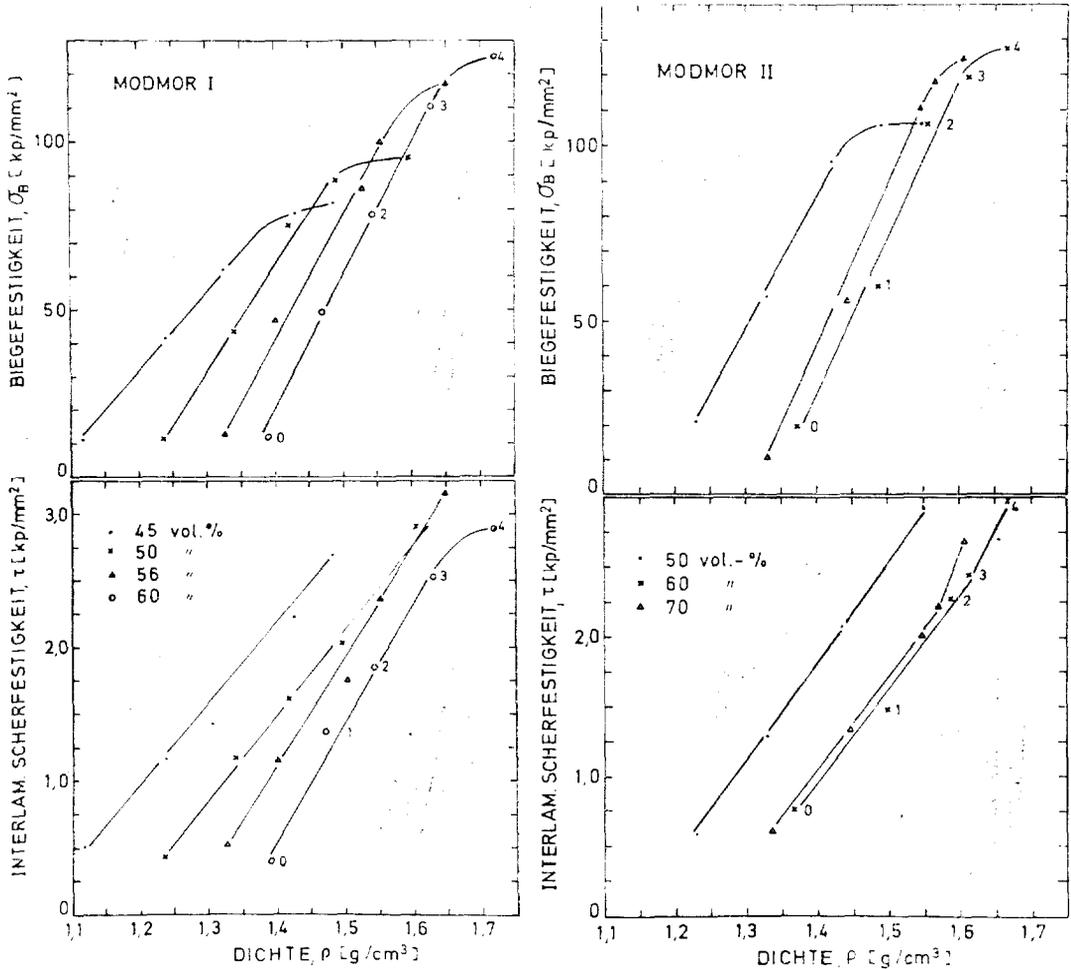


Abb. 7. Modmor-Fasern(b).

nete Porosität einen Wert von 10 % und die Faserausnutzung einen Wert von 97 %. Bei TERWIESCH wies sich die Biegefestigkeit sehr niederen Wert auf, während die interlaminare Scherfestigkeit erstaunlich höheren Wert aufwies, dessen Grund einfach unerklärbar ist. Außerdem zeigt sich die Dichte bei ihm auch höheren Wert als die bei eigener Arbeit.

Vielsprechend wies sich die Festigkeit bei Modmor-Fasern auf als Sigrafil-Fasern. Bei Mndmor II trotz der nicht graphitierten Faser, findet man noch höhere Festigkeit mit höherer Faservolumenanteile als die bei Sigrafil. Nach viermaliger Imprägnierungsbehandlung erreicht

die höchste Festigkeit mit 60 % Volumenanteil bis 130  $\text{kp/mm}^2$ , Faserausnutzung 98 % und die Porosität bis 4 % herabgesetzt.

Das Verhalten der Probekörper war fastgleich wie bei denen mit Sigrafil HM: Während der Pyrolyse schrumpften sich die Körper bis 550°C und dehnten sich danach bis 1000°C wieder aus. Daher ist es zu erwarten, daß nach einmaligem Brennen bis 1000°C nur niedrige Festigkeiten und erst nach mehrmaligen Imprägnierungsbehandlungen hohe Festigkeiten zu erzielen können.

### 3.5. Mikroskopische Untersuchung

In der Abb. 8(a-f) sind Schliffaufnahmen aus

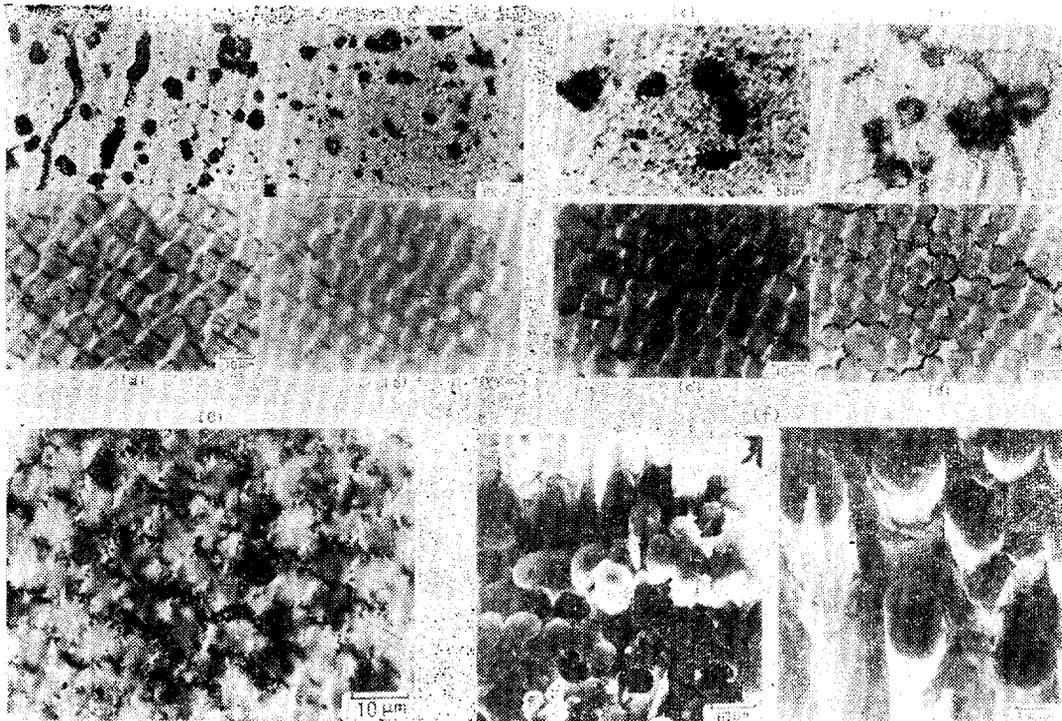


Abb. 8. Lichtmikroskopische Schliffaufnahmen aus Verschiedenen Verbundkörper (a-e), Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Bruchflächen des Verbundkörper (f)

verschiedenen Proben dargestellt. Bei nicht-graphitisierten Faser, besonders bei Sigrafil HF, findet man zahlreiche Löcher (siehe Bild a und b). Die Sigrafil-Faser hat eine deformierte Kreisform, während Modmor-Faser einen kreisrunden Querschnitt aufweist.

Bei Sigrafil HF findet man keinen Riß zwischen dem einzelnen Filament und der Matrix (a'), während bei Sigrafil HM (c') und Modmor (b', d') zahlreiche Risse zu finden sind. Bei Modmor II-Körpern sind nur leichte Risse wenige Löcher vorhanden (b, b'). Damit erklärt sich die hohe Festigkeit. Bild(e) zeigt die Schliffaufnahme eines Sigrafil HF-Körpers nach der Graphitierung bei 2700°C. Zwischen dem einzelnen Filament und der Matrix ist kein Riß vorhanden, sondern man erkennt eine starke Verzahnung von Faser und Matrix. Bild(f) zeigt die Elektroscaanningaufnahme, daraus erkennt

man eine starke Verhaftung zwischen Faser und Matrix, die durch Schwefelzusätze noch verbessert worden ist.

## 9. Zusammenfassung

Durch Schwefelzusätze zum Binderpech konnte eine Verfahrensvereinfachung der bisher angewendeten Druckpyrolyse ermöglicht werden. Der Einfluß von Schwefel auf C/C-Composites erschien zuerst bei der Herstellung der grünen Probekörper: Die Benetzung der Faseroberfläche durch die Pechmatrix wurde stark verbessert, dadurch gute Haftung zwischen Faser und Matrix bringt und die Kraft von der Matrix auf die Faser überägt. Da sich der Verbundkörper während der Pyrolyse schrumpften, erhielt man sehr kompakte Probe, während starke Schrumpfung eine der Faserschädigung, dadurch eine

Abnahme Biegefestigkeit zur Folge hat. Jedoch ist das nicht der Fall bei Sigrafil HM- und Modmor-Fasern, bei denen zeigte sich Schrumpfungsverhalten ganz anders als bei Sigrafil HM-Fasern, bei denen zeigte sich das Schrumpfungsverhalten ganz anders als bei Sigrafil HF, dadurch die Erklärung möglich macht.

Die Imprägnierungsbehandlung konnte auch durch die Flüssigphasenimprägnierung unter Wasserstrahlvakuum (50 Torr) viel vereinfacht werden.

Der optimale Schwefelzusatz befindet sich bei 10 Atom% S und die höchste Biegefestigkeit nach viermaliger Imprägnierungsbehandlung betrug 130 kp/mm<sup>2</sup>.

### Literaturverzeichnis

- 1) E. FITZER, et al., Abschlußbericht T-713-I-204 von März 1970, Universität Karlsruhe.
- 2) E. FITZER, et al., Abschlußbericht T-0240/9240-91 von November 1972.
- 3) FITZER, et al., Forschungsbericht, T/RF 520/21218(1974) Universität Karlsruhe.
- 4) B. BRANOFF, H. O. PIERSON, D. M. SCHUSTER, *Carbon*, **11**, 177(1973).
- 5) B. TERWIESCH, *Dissertation*, Universität Karlsruhe (1972).
- 6) E. FITZER, B. TERWIESCH, *Carbon*, **10** 383. (1972)
- 7) E. FITZER, et al., Prep. 11th Bien. Conf. on Carbon, Gatlinburg, 24(1973).
- 8) K. TILLMANN, *Dissertation*, Universität Karlsruhe (1975).
- 9) A. W. NEUMANN, *Zeitschrift für Phys. Chem., Neue Folge*, **41** (1994), 339.
- 10) A. W. NEUMANN, W. TANNER, "Beispiele angewandeter Forschung" Jahrbuch 1966/1967 der Fraunhoff-Gesellschaft, S. 39/42.
- 11) A. W. NEUMANN, *Chemie-Ing.-Techn.*, 42 Jahrg., (1970), 969.
- 12) B. RHEE, H. B. YIM, *Hwahak Konghak (J. Korean Inst. Chem. Engr.,)* **12** (1974), 189.
- 13) G. MOUTAUD, J. MILLOT, J. PARISOT, *Proc. 5th Conf. of Carbon*, **1** (1962), 502.
- 14) A. BÜRGER, E. FITZER, *Chemie-Ing.-Techn.*, **42** (1973), 12203.

## Reduced Process of CC-Composites Production

### Abstract

By the addition of sulfur into the binding material, pitch for the production of C/C-Composites, the press-pyrolysis process could be omitted. In general, the press-pyrolysis process is the most important and difficult process. It was found that the sulfur addition contributed to the increase in carbon yield and to the improvement in mechanical strength. It was also found that the sulfur addition improved the wetting capacity between monofile and melted pitch. Finally, the effect of shrinking behavior vs. the mechanical strength of C/C-composites was discussed.

