

論文

압축탄화법을 이용한 탄소/탄소 복합재의 제조

I. 압축비 및 압축온도의 영향

오세민* · 박양덕* · 윤병일**

Fabrication of Carbon/Carbon Composites by Press Carbonization

I. Effects of pressing ratio and temperature

Seh-Min Oh*, Yang-Duk Park*, and Byung-Il Yoon**

ABSTRACT

The principle of press carbonization was theoretically analyzed as a fabrication method of carbon/carbon composite using pitch as a matrix precursor, and the effects of pressing ratio and temperature on the densification were experimentally confirmed. The press carbonization method proposed in this study, which consists of heat treatment, pressing, and carbonization process, utilizing the thermal characteristics of pitch, was more effective to prepare high-density carbon/carbon composites than the simple carbonization method.

The apparent density of C/C composites increased as increasing the pressing ratio up to the effective pressing ratio, and then it kept constant independent of the pressing ratio. The optimum pressing temperature to obtain a composite of the highest density was the temperature just before the coking of pitch, at which it was possible to increase the density about 0.2g/cm^3 more than that of the simple carbonization method.

초 록

핏치를 매트릭스 원료로 이용하여 탄소/탄소 복합재를 제조하는 방법으로서 압축탄화법의 원리를 이론적으로 고찰하고, 치밀화에 미치는 압축비와 압축온도의 영향을 실험적으로 확인하였다. 본 연구에서 제안된 압축탄화법은 핏치의 열적 특성을 이용하여 열처리, 압축, 및 탄화과정을 거치는 방법으로서, 단순탄화법에 비하여 더욱 치밀한 탄소/탄소 복합재를 제조하는데 효과적이었다.

압축탄화시 압축비가 유효압축비 보다 작을 때는 압축비의 증가에 따라 복합재의 밀도가 증가하였으며, 이보다 클 때는 압축비에 상관없이 일정한 밀도치를 나타내었다. 고밀도의 복합재를 얻기 위한 최적의 압축온도는 핏치가 고화되기 직전의 온도에서 나타났으며, 단순탄화법에 의한 경우 보다 밀도를 약 0.2g/cm^3 높이는 것이 가능하였다.

1. 서 론

탄소/탄소 복합재는 비강도가 높고 특히 고온에

서의 기계적 특성이 우수하며, 높은 내열충격성 및 낮은 열팽창성과 함께 우수한 마찰 및 마모 특성을 갖기 때문에, 로켓 노즐, 재돌입 비행체의 열차폐

* 산업과학기술연구소 환경에너지연구본부

** 국방과학연구소

재, 항공기 브레이크재 등 우주항공용 소재로 응용되고 있다[1].

탄소/탄소 복합재의 제조방법을 매트릭스 탄소의 제조 관점에서 분류하면, 유기화합물의 액상침투법과 탄화수소 기체의 화학증착법이 있으며, 한가지 방법 단독으로 또는 혼합하여 이용한다[2]. 이 중 액상침투법은 매트릭스 원료에 따라 다시 에폭시, 페놀, 폴란 수지 등의 열경화성 수지를 사용하는 방법과 석유계 또는 석탄계 피치를 사용하는 방법으로 구분되는데[3], 일반적으로 열경화성 수지가 고상 탄화 과정을 거쳐 흑연화성이 낮은 등방성 탄소(경질 탄소)로 되는데 반하여, 피치는 메조페이즈(mesophase)라 불리는 이방성 액정 상태를 거쳐 흑연화성이 우수한 이방성 탄소(연질 탄소)를 형성한다[4]. 탄소/탄소 복합재의 매트릭스 원료로 사용하기 위해서는 가능한 한 탄화수율이 높은 것이 유리하지만[4], 열경화성 수지의 탄화수율은 보통 50 내지 60%[5] 피치는 50%[6] 내외이기 때문에 탄화후에 매트릭스 내부에 기공이 많이 생기고, 따라서 고밀도의 복합재를 제조하기 위해서는 여러 번의 치밀화 공정을 거쳐야 한다. 그런데 치밀화 공정이 길어지면 제조효율이 떨어지므로, 최근 들어 한번에 밀도가 높은 복합재를 만듦으로써 치밀화 공정을 줄이거나 없애는 방법이 연구되고 있는데, 탄화수율이 높은 열경화성 수지를 합성하여 사용하거나[7] 등방성 피치를 메조페이즈 피치로 개질하여 사용하는 방법[8-10] 등이 있다. 그러나 이들의 새로운 원료가 높은 탄화수율과 함께, 낮은 용융점도 및 우수한 열경화성(피치의 경우 안정화성)을 동시에 가져야 하며 제조비용을 낮추어야 하는 등의 과제가 해결되어야 한다.

본 연구에서는 매트릭스 원료로서 등방성 피치를 그대로 이용하되, 피치가 가진 열적 특성을 이용하여 탄화과정에서 복합재의 밀도를 높일 수 있는 방법을 이론적으로 고찰하고 이를 실험적으로 확인하고 하였다.

2. 이론적 고찰

2-1. 피치의 열적 거동

피치는 일반적으로 열을 가하면 유리 전이점을 지나 액상을 이루며, 이것은 다시 메조페이즈상을 형성한 후에 코크(coke)로 고화되며[11~12], 이때 피치는 휘발성분의 증발과 함께 열분해 및 중축합 반응을 거쳐 평균 분자량이 증가하게 된다[12]. 이 과정을 피치의 열처리 온도에 따른 중량[11~12], 점도[13~14], 및 밀도[15] 변화의 관점에서 살펴보면 개략적으로 Fig. 1과 같은 거동을 나타낸다.

Fig. 1(a)에서 열처리에 따라 휘발성분이 증발하여 피치의 중량감소가 일어나는데, 약 250°C에서 시작하며 350~450°C 범위에서 가장 급격하게 일어나며, 최종 탄화온도(보통 1000°C 내외)에서 콜타르 피치의 탄화수율은 50% 전후로 얻어진다[12]. 피치의 점도(Fig. 1(b))는 열처리 온도에 따라 급격하게 감소하여 피치의 연화점보다 약 50~60°C

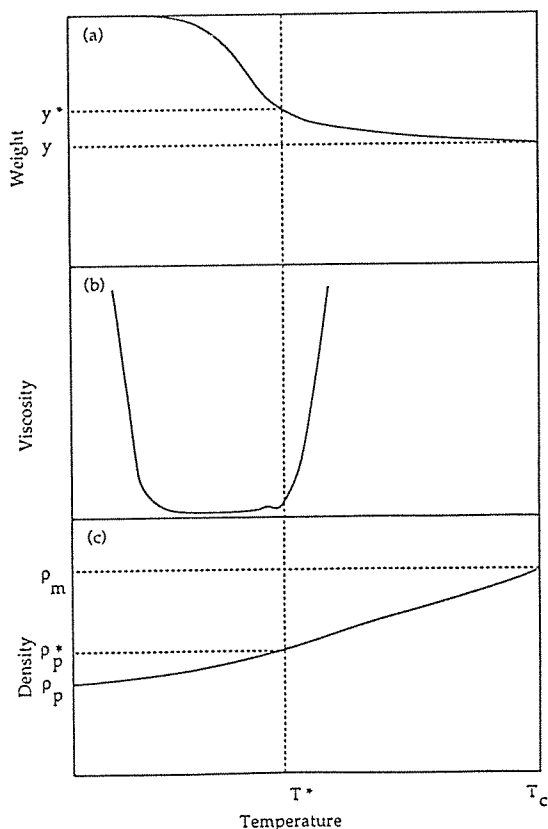


Fig. 1. Schematic diagrams for the variation of weight(a), viscosity(b) and density(c) of pitch as a function of heat treatment temperature.

더 높은 온도에 이르면 1Pas 이하로 내려가서 액상으로 유지되다가 약 500~600°C에서부터 점도가 급격히 증가한다[13]. 한편 Fig.1(c)에서와 같이 열처리에 따라 핏치의 밀도는 계속적으로 증가하는데, 열처리 전의 등방성 핏치의 밀도는 1.2~1.3g/cm³ 범위이며 점도가 급격히 증가하기 직전의 메조피이즈 핏치상은 1.4~1.5g/cm³이고 탄화 후에는 약 2.0g/cm³이 된다[10].

따라서 이와 같은 핏치의 열적 거동을 고려하면, Fig.2(a)에 나타낸 바와 같이 탄소섬유에 핏치를 함침한 green body를 Fig.1에 나타난 온도 T_c까지 직접 탄화하는 단순 탄화법 보다는, Fig.2(b)와 같이 매트릭스 원료인 핏치를 과도하게 함침하여 green body를 만든 후, 열처리를 하여 핏치 중의 휘발성분을 일부 증발시키고, 점도가 급격히 상승하여 고화되기 직전의 온도인 T*에서 압축하여 열처리시에 생긴 기공을 없앤 후, 계속해서 최종

탄화온도인 T_c까지 탄화하는 압축 탄화법을 이용하면 더 치밀한 탄소/탄소 복합재를 제조하는 것이 가능하다고 생각된다.

2-2. 단순탄화법에 의한 탄소/탄소 복합재의 제조

Fig.2(a)에서와 같이 핏치를 탄소/탄소 복합재의 매트릭스 원료로 이용하여 탄소섬유의 체적비가 V_f인 green body를 제조한 경우, 기공이 전혀 없다고 가정하면 green body의 밀도 ρ_g는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\rho_g = \rho_f V_f + \rho_p (1 - V_f) \quad \dots\dots\dots (1)$$

여기서 ρ_f와 ρ_p는 각각 탄소섬유와 핏치의 밀도를 나타낸다.

Green body를 탄화할 때, 탄소섬유는 이미 탄화온도와 비슷하거나 그 이상의 온도에서 처리된 것이므로 더 이상의 변화는 일어나지 않는다고 가정할 수 있으나, 핏치는 탄화과정에서 점도가 낮은 액상을 거치면서 일부 누출되거나 저분자량 성분이 휘발함으로써 매트릭스 내에 기공이 생기게 된다. 이때 복합재가 수축하거나 팽창하는 등의 부피변화가 없다고 가정하고, 핏치가 액상으로 누출되지 않고 남은 중량비를 보지효율(保持效率, retention efficiency) x, 기상으로 휘발되지 않고 남은 핏치 성분의 중량비를 탄화수율(炭化收率, coke yield) y라고 정의하면, 탄화 후의 탄소/탄소 복합재의 밀도 ρ₀는

$$\rho_0 = \rho_f V_f + \rho_p xy (1 - V_f) \quad \dots\dots\dots (2)$$

로 나타낼 수 있다. 여기서 x와 y는 핏치의 조성 및 분자량분포에 따라 달라질 수 있으며, 탄화시 승온속도와 압력 등에 의해서도 영향을 받는다. 또한 y는 온도에 따라 계속 변하는데 반하여, x는 핏치가 고화되기 시작하는 온도인 T* 전후에서부터는 거의 일정한 값을 가질 것으로 생각된다.

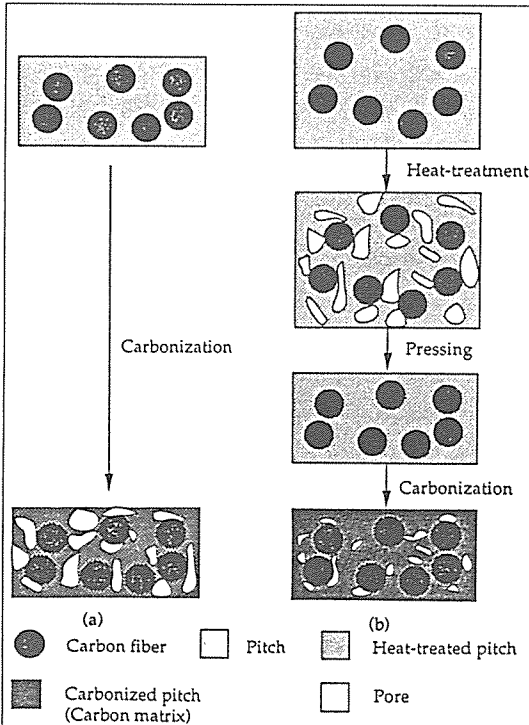


Fig.2. Schematic diagrams of the simple carbonization method(a) and press carbonization method(b) for the fabrication of C/C composites.

2-3. 압축탄화법에 의한 탄소/탄소 복합재의 제조

Fig. 2(b)와 같이 핏치를 과도하게 함침시켜 초기의 탄소섬유의 체적비가 $V_f'(\leq V_f)$ 가 되도록 조절하면 green body의 밀도 ρ_g' 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\rho_g' = \rho_f V_f' + \rho_p (1 - V_f') \quad \dots\dots\dots (3)$$

Green body를 온도 T^* 까지 열처리하면 핏치성분 중 일부가 액상 또는 기상으로 제거되면서 매트릭스 내부에 기공이 형성된다. 이때 핏치의 보지효율은 식(2)에서와 같이 x 로 나타낼 수 있으며, 탄화수율은 Fig. 1(a)에서 나타난 바와 같이 y^* 이라 하면 열처리 후의 복합재의 밀도 ρ^* 는

$$\rho^* = \rho_f V_f' + \rho_p x y^* (1 - V_f') \quad \dots\dots\dots (4)$$

로 얻어진다.

열처리 직후 복합재를 압축하면 열처리에 형성된 기공이 일부 또는 전부 메워지게 되는데, 초기의 green body의 부피에 대하여 압축에 의하여 줄어든 부피의 비율을 압축비 δ 로 정의하면, 압축 후 복합재의 섬유 체적비 V_f 는 초기의 섬유 체적비 V_f' 와

$$V_f = \frac{V_f'}{1 - \delta} \quad \dots\dots\dots (5)$$

와 같은 관계를 갖게 된다. 또한 기공이 전부 메워질 수 있는 유효 압축비 δ_e 는 열처리 후의 기공율과 같으므로 다음과 같이 얻어진다.

$$\delta_e = \left(1 - \frac{\rho_p}{\rho_p^*} x y^*\right) (1 - V_f') \quad \dots\dots\dots (6)$$

만일 압축비가 유효압축비 보다 작으면, Fig. 2(b)에서 압축에 의하여 열처리에 생긴 기공중 일부만 메워지게 되고, 이때 복합재는 중량변화는 없이 부피만 변하므로 압축 후의 복합재의 밀도 ρ 는 식(4)로부터

$$\rho' = \frac{\rho_f V_f' + \rho_p x y^* (1 - V_f')}{1 - \delta} \quad \dots\dots\dots (7)$$

와 같이 얻어진다.

압축된 복합재를 온도 T_c 까지 탄화하면 핏치성분의 추가적인 증발이 일어나서 결국 매트릭스 원료인 핏치의 최종 탄화수율은 y 가 되므로, 탄화 후의 탄소/탄소 복합재의 밀도 ρ 는 식(5)을 대입하여

구하면 다음과 같다.

$$\rho = \rho_f V_f + \rho_p x y \left(\frac{1}{1 - \delta} - V_f \right) \quad (\text{단, } \delta < \delta_e) \quad \dots\dots (8)$$

그런데 만일 열처리 후 압축과정에서 유효 압축비 이상으로 압축시키면, 과도하게 압축된 부피인 $(\delta - \delta_e)$ 만큼의 열처리된 핏치가 누출되므로 식(7)은

$$\rho' = \frac{\rho_f V_f' + \rho_p x y^* (1 - V_f') - \rho_p^* (\delta - \delta_e)}{1 - \delta} \quad \dots\dots (9)$$

로 변형되고, 이를 식(5)와 식(6)을 대입하여 정리하면

$$\rho' = \rho_f V_f + \rho_p^* (1 - V_f) \quad \dots\dots\dots (10)$$

로 나타난다. 압축 후 온도 T^* 에서 T_c 까지 탄화하는 과정에서의 핏치의 탄화수율은 y/y^* 이므로, 탄화한 후의 복합재의 밀도 ρ 는

$$\rho = \rho_f V_f + \rho_p^* \frac{y}{y^*} (1 - V_f) \quad (\text{단, } \delta \geq \delta_e) \quad \dots\dots\dots (11)$$

로 얻어진다.

따라서 압축탄화법으로 제조된 탄소/탄소 복합재의 밀도를 나타내는 식(8)과 식(11)을 살펴보면, 유효압축비 이하로 압축하는 경우에는 압축비가 증가할수록 밀도가 증가하며, 그 이상으로 압축하는 경우에는 압축비에 상관없이 일정한 밀도치를 갖는 복합재를 제조할 수 있음을 알 수 있다. 따라서 고밀도의 복합재를 제조하기 위하여는 유효압축비 이상으로 압축하는 것이 효과적이며, 이 경우 식(11)로부터 ρ_p^* 가 크고 y^* 이 적을수록 유리한데, 이는 Fig. 1에 본 바와 같이 압축온도 T^* 가 높을수록 더 효과적임을 알 수 있다. 그러나 다른 한편으로 지나치게 온도가 높으면 핏치가 고화하여 압축이 불가능하므로, 핏치가 고화하기 직전의 온도에서 압축하는 것이 중요하다고 생각된다.

3. 실험 방법

3-1. 원 료

실험에 사용한 탄소섬유는 태광산업(주)에서 생산한 카본 클로스(cloth)로서, 직경이 $5.5\mu\text{m}$ 이고 밀도가 1.8g/cm^3 인 PAN계 탄소섬유(모델명: TZ-

307) 3000가닥을 8매 주자직 형태로 짠 것을 사용하였다.

매트릭스 원료인 핏치는 정우석탄화학(주)에서 생산한 콜타르 핏치를 사용하였는데, 대표적인 물성치를 Table 1에 나타내었다. 여기서 탄화수율은 헬륨 분위기에서 분당 5°C로 승온하여 1000°C까지 열중량 분석을 하여 측정하였다.

Table 1. Properties of pitch.

Softening point(°C)	111
Density(g/cm ³)	1.32
C/H	1.62
Fixed Carbon(wt. %)	43.24
Volatile matter(wt. %)	56.67
Quinoline Insol. (wt. %)	8.3
Toluene Insol. (wt. %)	29.1
Coke yield(wt. %)	64.3 (at 600°C) 50.0 (at 1000°C)

3-2. 핏치 프리프레그의 제조

100매수 이하의 크기로 분쇄한 핏치분말을 평량하여 카본 클로스 위에 골고루 살포한 뒤, 210~230°C의 온도로 유지된 가열로를 통하여 연속적으로 통과시켜 핏치를 함침하였다. 이때 핏치의 살포량은 이후의 공정인 green body 제조시 목표로 하는 탄소섬유 체적비를 고려하여 조절하였다.

3-3. Green body의 제조

핏치 프리프레그를 직경 100mm의 원형으로 절단한 뒤, 내경이 100mm인 금속재원통형 몰드에 51장을 적층하여 넣고, 핫프레스에서 210°C까지

Table 2. Thickness and fiber volume fraction of green bodies.

Specimen	Thickness (mm)	Fiber volume fraction (%)
S	15.0	59.1
P1	16.3	54.5
P2	17.8	49.9
P3	20.0	44.3
P4	20.3	43.6
P5	22.8	38.9
P6	25.0	35.5

가열한 뒤 두께가 15~30mm 범위에서 조절하여 가압하여 green body를 제조한 뒤 냉각 후 몰드로부터 분리하였다. 이때 성형압력은 green body의 두께에 따라 달랐으며, 15mm의 경우 약 20kg/cm²으로 그리 크지는 않았다. Table 2는 제조된 green body의 두께와 탄소섬유 체적비를 나타낸다.

3-4. 탄 화

3-4-1. 단순탄화법

Table 2에 나타난 두께가 15mm인 green body 시편 S를 팽창 또는 변형을 방지하기 위하여 Fig.3과 같은 고정몰드에 넣고, 몰드의 상판과 몸체를 볼트로 조여서 고정시킨 상태에서 질소분위기에서 5°C/min의 승온속도로 가열하여 600°C에서 1시간 유지하여 저온탄화한 뒤 냉각시키고 시편을 몰드로부터 분리하였다. 저온 탄화를 마친 시편은 질소 분위기하에서 5°C/min의 승온속도로 가열하여 1000°C에서 1시간 유지하여 고온탄화하였다.

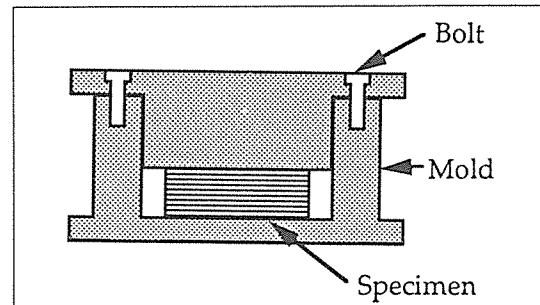


Fig.3. Schematic diagram of a fixing mold.

3-4-2. 압축탄화법

Table 2의 green body 시편 P1~P6를 Fig.4와 같이, 유압 피스톤 측에 linear scale을 부착하여 이동거리를 측정할 수 있도록 고안된 핫프레스의 몰드에 넣고, 질소분위기에서 5°C/min의 승온속도로 가열하여 550~675°C에 도달하였을 때 서서히 유압 피스톤을 움직여 시편의 두께가 15mm가 될 때까지 압축한 뒤 1시간 유지하여 저온탄화하였으며 냉각 후 시편을 몰드로부터 분리하였다. 저온탄화가 끝난 시편은 다시 질소분위기에서 5°C/min의 승온

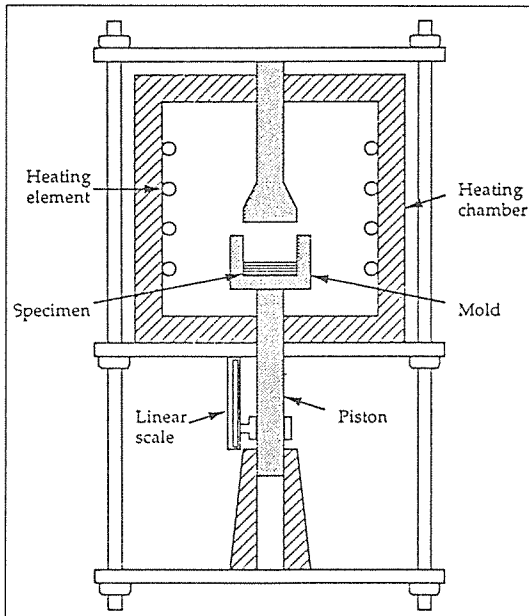


Fig. 4. Schematic diagram of a hot press.

Table 3. Pressing ratios of the composite samples.

Specimen	Pressing ratio(%)
S	0
P1	7.8
P2	15.6
P3	25.0
P4	26.2
P5	34.2
P6	39.9

속도로 가열하여 1000°C에서 1시간 유지하여 고온 탄화하였다. Table 3은 각 green body 시편을 압축하였을 때의 압축비를 나타낸다.

4. 결과 및 고찰

Fig.5에 Table 2에 나타난 green body 시편을 600°C까지 가열한 뒤 압축탄화하여 제조된 탄소/탄소 복합체의 밀도를 측정한 결과를 이론밀도치와 함께 압축비에 대하여 plot한 것이다. 여기서 압축비 0에서의 결과는 단순탄화법으로 제조된 복합체의 밀도를 나타내며, 이론밀도치는 식(8)과 식(11)로부터 계산하여 구하였는데, 보지효율 x 는 100%로

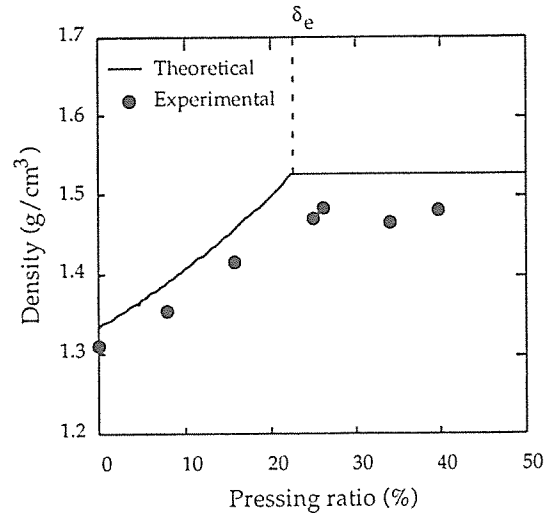


Fig. 5. Theoretical and experimental densities of C/C composites as a function of pressing ratio.

가정하였고, y^* 와 y 는 열중량분석 결과(Table 1)로부터 구한 값을 대입하였으며, ρ_p^* 는 메조페이즈 핏치의 평균적인 밀도인 1.45g/cm³[16]을 대입하였다. 또한 유효 압축비 δ_e 는 식(5)와 식(6)으로부터 계산한 결과 22.5%였다.

단순탄화법으로 제조한 복합체의 밀도가 약 1.3 g/cm³인데 대하여, 압축탄화법으로 제조한 경우에는 압축비에 따라 증가하다가 유효압축비 이상에서는 약 1.5g/cm³로서 거의 일정하여 이론치로부터 예상한 경향과 일치함을 알 수 있다. 다만 실험치가 이론치에 비하여 약간 낮은 결과를 얻었는데, 이는 우선 보지효율 x 를 100%로 가정하였지만 압축탄화 후 몰드 밖으로 핏치가 약간 누출되어 있어 실제로는 이보다 약간 낮을 것으로 생각된다. 그러나 이는 핏치 자체의 물성보다는 몰드의 형태나 제작상태에 의존할 것으로 판단되기 때문에 핏치가 누출되는 양을 이론적으로 결정하기에는 매우 힘들 것으로 생각된다. 또한 이론치는 최적의 압축온도 T^* 를 가정하고 계산된 값이기 때문에 실제로는 더 낮은 밀도치를 얻었다고 생각된다.

따라서 최적의 압축온도를 결정하기 위하여 green body 시편 P6를 여러 온도에서 압축탄화하여 복합체를 제조하였는데, 그 결과 얻어진 밀도를 Fig.6과 같이 압축온도에 대하여 plot하였다. 압축온도의

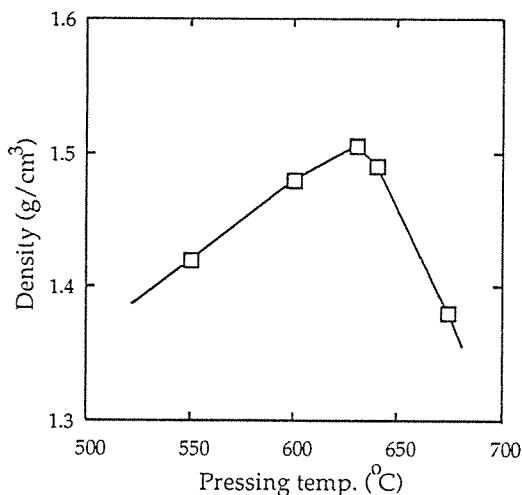


Fig. 6. Density of C/C composites as a function of Pressing temperature.

상승에 따라서 밀도가 증가하다가 630°C 부근에서 약 1.51g/cm³으로서 최대치를 나타내고 그 이후에는 급격히 감소하였다. 따라서 최대밀도를 나타내는 온도가 핏치가 고화하기 직전의 온도라고 생각되며, 그 이상의 온도에서 감소하는 것은 압축 이전에 이미 핏치가 고화하여 원하는 압축비만큼 압축되지 않았기 때문이다.

Green body의 열처리를 일정한 승온속도로 가열하면서 행할 경우, 압축이 이루어지는 600°C 이상의 고온에서는 핏치의 물성이 급격히 변화하기 때문에 Fig.6에서 본 바와 같이 복합재의 밀도가 매우 민감하게 변하여, 최적의 압축온도를 찾는 것이 쉽지 않다고 생각된다. 또한 실제로 압축이 행해지는 동안에도 핏치의 물성이 변화하는 등의 문제가 있다.

Fig.1에서 나타낸 핏치의 열적 거동은 일정한 승온속도로 가열하면서도 나타나지만, 일정한 온도에서 열처리하는 경우에도 시간에 따라 같은 거동을 보인다. 따라서 비교적 저온을 유지하면서 일정 시간 열처리하게 되면 핏치의 물성이 서서히 변하기 때문에 최적의 압축 시점을 찾기가 쉬워질 것으로 기대된다.

5. 결 론

핏치의 열적 특성을 이용하여 열처리, 압축, 및 탄화과정을 거치는 압축탄화법이 단순탄화법에 비하여 더욱 치밀한 탄소/탄소 복합재를 제조하는데 유효함을 이론적으로 보였으며, 이를 실험으로 확인하였다.

최종적으로 얻어지는 복합재의 탄소섬유 체적비를 동일하게 설계할 경우, 압축 탄화시 압축비가 유효압축비 보다 작을 때는 압축비가 증가할수록 밀도가 증가하며, 이보다 클 때는 압축비에 상관없이 일정한 값을 갖는다.

압축온도는 핏치가 고화되기 직전의 온도에서 가장 밀도가 높은 복합재를 얻을 수 있으며, 최적 압축온도에서 실험한 결과 단순탄화법에 의한 경우보다 밀도를 약 0.2g/cm³ 높이는 것이 가능하였다.

참 고 문 헌

1. J.D. Buckley, "Carbon-Carbon, An Overview", *Ceram. Bull.*, Vol.67, 1988. pp.364-368.
2. E. Fitzer, "The Future of Carbon-Carbon Composites", *Carbon*, Vol.25, 1987, pp.163-190.
3. G. Savage, *Carbon-Carbon Composites*, 1st Ed., Chapman & Hall, London, 1993, pp.158-159.
4. W. Hüttner, "Potential of Carbon/Carbon Composites As Structural Materials" in *Carbon Fibers Filaments and Composites*, J.L. Figueiredo Ed., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1989, pp.275-300.
5. Ref.3, pp.117.
6. Ref.3, pp.176.
7. J. Economy, H. Jung, and T. Gogeva, "A One-Step Process for Fabrication of Carbon-Carbon Composites", *Carbon*, Vol.30, 1992, pp.81-85.
8. J.L. White and P.M. Sheaffer, "Pitch-Based Processing of Carbon-Carbon Composites", *Carbon*, Vol.27, 1989, pp.697-707.
9. R. Fujiura, T. Kojima, and K. Kanno, "Evaluation of Naphthalene-Derived Mesophase Pitches As a Binder for Carbon-Carbon Compo-

sites", *Carbon*, Vol.31, 1993, pp.97-102.

10. K. Christ and K.J. Hüttinger, "Carbon-Fiber-Reinforced Carbon Composites Fabricated with Mesophase Pitch", *Carbon*, Vol.31, 1993, pp.731-750.

11. B. Rand, "The Pitch-Mesophase-Coke Transformation As Studied by Thermal Analytical and Rheological Techniques" in *Petroleum-Derived Carbons*, ACS Symposium Series 303, J.D. Bacha, J.W. Newman, J.L. White Eds., American Chemical Society, Washington, DC, 1986, pp. 45-61.

12. I.C. Lewis, "Chemistry of Pitch Carbonization", *Fuel*, Vol.66, 1987, pp.1527-1531.

13. E. Fitzer, D. Kompalik, and K. Yudate, "Rheological Characteristics of Coal-Tar Pitches", *Fuel*, Vol.66, 1987, pp.1504-1511.

14. G.W. Collett and B. Rand, "Rheological Investigation of Coal-Tar Pitch During Its Transformation to Mesophase", *Fuel*, Vol.57, 1978, pp.162-170.

15. Ref.3, pp.171.

16. K.J. Hüttinger, "Theoretical and Practical Aspects of Liquid-Phase Pyrolysis as Basis of the Carbon Matrix of CFRC", in *Carbon Fibers Filaments and Composites*, J.L. Figueiredo Ed., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1989, pp. 301-325.
