

論文

4방향성 탄소/탄소 복합재의 제조 및 고밀도화

심규윤* · 오인석* · 최돈묵* · 주혁중* · 윤병일**

Fabrication and Densification of the 4D Carbon/Carbon Composites

K.Y. Sheem*, I.S. Oh*, D.M. Choi*, H.J. Joo* and B.I. Yoon**

ABSTRACT

The 4D preforms were fabricated with pultruded rods which were made with carbon fiber reinforcement and phenolic resin matrix. The highly densified 4D CFRCs(Carbon Fiber Reinforced Carbon) were fabricated by PIC(Pressure Impregnation & Carbonization) process with pitch matrix after graphitization process.

After 7 times densification cycles, the density of Type II-4D CFRC was reached 1.806g/cm^3 . In spite of the 8 times densification cycles, the density of Type I-4D CFRC was raised only up to 1.723g/cm^3 .

By the precarbonization process of preform before PIC process, the rods of preform could keep thier round shape and molten pitch could easily permeate into the preform, which had good effect on raising the density of 4D CFRC.

Softening points and carbon yield were increased by blowing the N_2 gas into raw coal tar pitch. After 4th times densification cycles, the density of a 4D CFRC, densified with raw coal tar pitch, reached to 1.368g/cm^3 . On the other hand, that of densified with modified pitch showed a little higher density 1.405g/cm^3

초 록

페놀수지 결합재에 고강도 탄소섬유를 보강하고 인발성형하여 만든 rod를 4방향으로 보강하여 4D(directional) 프리폼을 제작하였다. 석탄계 핏치를 가압함침탄화(PIC) 및 흑연화 처리를 하여 고밀도화된 4방향 탄소/탄소 복합재료(4D CFRC)를 제조하였다. Type II-4D CFRC는 7회의 고밀도화 공정후 밀도가 1.806g/cm^3 에 도달하였으나, Type I-4D CFRC는 고밀도화 공정을 8회 실시하여도 밀도는 1.723g/cm^3 로 Type II-4D CFRC에 비하여 낮게 나타내었다.

PIC공정 이전에 프리폼을 탄화해준 결과, rod의 원형이 그대로 유지되어 용융핏치의 유입이 원활하므로써 4D CFRC의 밀도상승 효과가 양호하였다.

석탄계 원료 핏치를 질소취입 방법으로 개질한 결과 연화점과 탄소수율이 증가하였다. 4회의 고밀도화 후 개질하지 않은 원료핏치를 함침재로 사용한 4D CFRC의 밀도는 1.368g/cm^3 로 나타났고, 개질핏치를 함침재로 사용한 4D CFRC의 밀도는 1.405g/cm^3 로 보다 높게 나타났다.

* 충남대학교 공과대학 고분자공학과

** 국방과학연구소

1. 서 론

탄소섬유 보강 플라스틱(Carbon Fiber Reinforced Plastics ; CFRP)을 고온에서도 기계적 물성을 그대로 유지하는 재료로 고성능화시키기 위해서는 탄화후 함침, 재탄화 및 흑연화 공정을 반복하여 모두 탄소성분으로 구성되어 있는 탄소/탄소 복합재료(Carbon Fiber Reinforced Carbon ; CFRC)로 전환시켜 주어야 한다.

CFRC는 2200℃의 고온에서도 인장강도의 저하가 일어나지 않고 있으며, 치수 안정성 및 내충격성 또한 큰 차이 없이 기계적 물성을 그대로 유지하기 때문에 우주왕복선의 Nose cone이나 Leading edge와 같이 대기권 재돌입시 초고온에 직접 노출되는 부분 및 핵반응기의 열차단재료 등에 응용되고 있다.

또한 항공기나 스포츠카와 같이 급제동시 높은 마찰열이 발생하는 브레이크 부분에 사용되고 있으며 최근에는 인체와의 호환성이 우수한 것으로 나타나 생체 대체재료로서의 연구도 활발히 진행되고 있다[1~3].

CFRC를 제조하기 위한 프리폼의 섬유보강 방법은 여러가지가 있으며 탄소섬유의 보강 방향에 따라 각각 다른 물성을 나타낸다. 프리폼의 보강형태에 따라 단일방향(Uni directional ; UD), 두방향(Two directional ; 2D), 세방향(Three directional ; 3D) 및 다방향(Multi directional ; nD)으로 분류된다. 4D 이상으로 보강된 CFRC는 층간탈리현상이 적어 열적, 기계적으로 전달되는 부하를 균일하게 분산시킬 수 있는 장점이 있다[4].

CFRC 제조시 결합재료로 사용되는 핏치는 가압하에서 탄화를 하면 90% 이상의 탄소수율을 나타내고 고온 열처리시 분자간의 배향이 잘 이루어져 쉽게 흑연구조로 전환되므로 고온에서 우수한 비강도와 열전도도 등을 보여줄 수 있는 이상적인 결합재이다. 고밀도화를 시키기 위해서는 고압하에서 용융 핏치를 작은 기공에 함침 탄화시키는 가압함침 탄화(Pressure Impregnation & Carbonization ; PIC)공정이 필요하다[5~6].

따라서 본 실험에서는 4D 프리폼을 제작하고 PIC 공정을 통하여 고밀도화시켰으며 고밀도화 공정중

주사전자현미경 관찰을 통하여 프리폼 기공 내에 핏치가 침착되는 현상과 핏치 및 계면간의 결합정도를 관찰하였다. 또한 프리폼을 구성하는 인발성형 rod의 형태가 복합재의 고밀도화에 미치는 영향을 관찰하여 프리폼의 구조적인 인자가 고밀도화에 미치는 영향도 관찰하였으며, 결합재인 석탄계 핏치를 질소로 개질하여 핏치의 수율을 향상시키고 고밀도화 특성을 연구하였다.

2. 실험

2-1. 실험재료

4D CFRC의 제조시 사용한 보강재는 (주)태광에서 제조한 PAN계 고강도 탄소섬유(TZ-307)를 사용하였으며, 고밀도화에 사용된 함침용 핏치는 (주)정우석탄화학에서 생산된 석탄계 핏치를 질소가스로 개질하여 사용하였다. 보강재와 결합재 핏치의 특성은 각각 Table 1과 2에 나타내었다.

Table 1. Characteristics of carbon fiber used for fabrication of 4D CFRC

Fiber types	Filament no.	Diameter (μm)	T.S (MPa)
TZ-307	6,000	7	3530
T.M (GPa)	U.E (%)	Yield (g/1000m)	Density (g/cm ³)
230	1.5	396	1.76

T.S : Tensile strength, T.M : Tensile Modulus,
U.E : Ultimate Elongation

Table 2. Characteristics of raw coal tar pitch & N₂ gas blown pitch used for fabrication of 4D CFRC as a matrix and impregnent

(Raw coal tar pitch)

Solubility (wt. %)	Elemental analysis (wt. %)				C/H	S.P (°C)
TI	C	H	N	O	1.70	119
27.3	92.82	4.54	1.20	1.09		

(N₂ gas blown pitch)

Solubility (wt. %)	Elemental analysis (wt. %)				C/H	S.P (°C)
TI	C	H	N	O	1.92	208
53.0	94.38	4.09	1.16	0.2		

2-2. 실험 및 실험방법

레졸계 페놀수지에 고강도계 탄소섬유를 보강하여 인발성형한 rod로 치구를 사용하여 4D 프리폼을 제작한 다음 rod속의 결합재를 탄화하기 위하여 650°C에서 열처리하였다.

이와같이 제작된 프리폼을 석탄계 핏치로 rigidization 시키고 650°C, 100기압으로 PIC 공정을 거친후 가압함침 및 탄화 그리고 흑연화를 반복하여 고밀도화 된 4D CFRC를 제조하였다.

각 공정의 상세한 내용은 (Fig.1 참조) 다음과 같다.

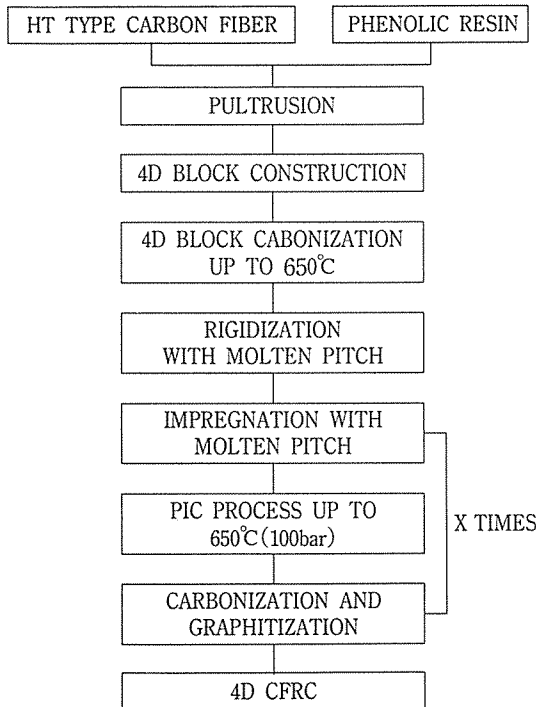


Fig.1. Schematic diagram of the fabrication and densification cycles of 4D CFRC.

2-2-1. 프리폼 제작

레졸계 페놀수지 결합재에 탄소섬유를 보강재로 하고 열성형하여 원형의 인발성형 rod를 제조하였다. Fig.2에서 볼 수 있는 바와 같이 서로 형

태가 다른 프리폼을 구분하기 위하여 편의상 Type I 과 Type II로 구분하였으며 지름 1.4mm, 30K의 탄소섬유를 사용한 rod는 Type I의 재료로, 지름 2.0mm, 48K와 지름 1.2mm, 18K는 Type II의 재료로 사용하였다.

Fig.2(a)의 Type I 치구는 X, Y, U 평면과 이에 수직인 Z축이 동일한 지름으로 구성되어 있다.

Fig.2(b)의 Type II 치구는 프리폼의 밀도를 높게 하기 위하여 직경이 X, Y, U 평면은 1.2mm, Z축은 2.0mm로 구성하였다. 이렇게 제작한 치구를 조립한 후 rod로 먼저 수직(Z) 방향을 보강한 다음 Z축을 기준으로 X, Y, U 3방향을 차례로 일정한 각도(120°)를 유지하여 보강하였다.

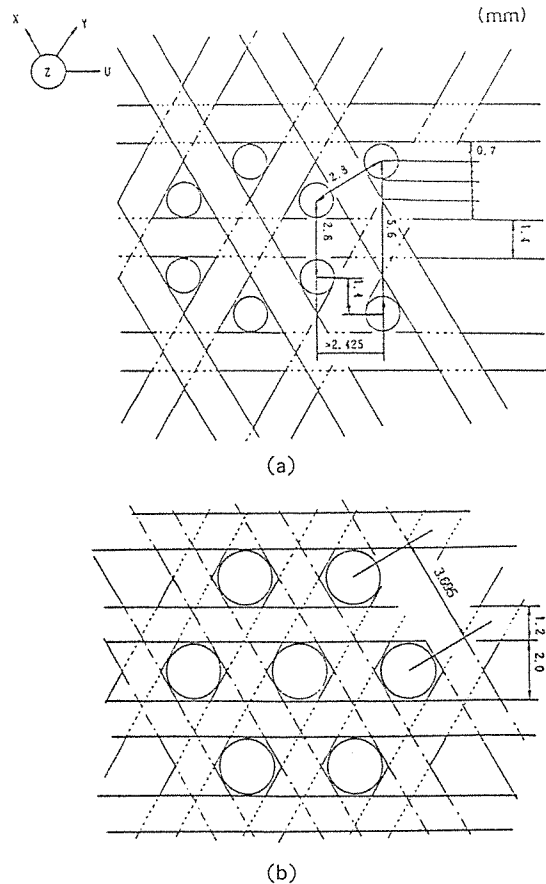


Fig.2. Reinforcing patterns of 4D hexagonal type preform.

(a) Type I (X, Y, U = 1.4mm, Z = 1.4mm)

(b) Type II (X, Y, U = 1.2mm, Z = 2.0mm)

2-2-2. 프리폼 탄화

프리폼을 구성하고 있는 rod의 결합재인 페놀수지는 200~500°C에서 분해기체들이 다량 방출됨에 따라 약간의 부피팽창이 수반되며 대부분의 잔류성분이 방출하는 700°C 이전에 부피수축을 보인다[7]. 탄화하지 않은 rod를 사용하여 rigidization 공정을 거칠 경우 위 온도구간에서 발생된 분해기체가 주변의 용융핏치에 의하여 방출이 억제되므로 rod 내부에 잔류되어 더욱더 rod를 팽창시킨다. 팽창된 rod는 용융핏치의 코크스화로 인하여 그대로 형상을 유지함으로써 프리폼내의 닫힌기공을 형성하게 된다. 그러므로 rigidization 이전에 rod내 페놀수지의 저비점물질이 대부분 방출되는 650°C에서 3시간동안 탄화시켜 주므로써 함침온도에서 분해기체의 방출이 거의 이루어지지 않아 rod가 원형을 유지하여 프리폼내에 용융핏치의 유입이 용이하도록 하였다.

2-2-3. 결합재 핏치의 개질

지름 34mm, 높이 170mm인 기포탐 반응기를 사용하였으며 기포탐 하단에서 취입되는 질소 가스의 분산을 고르게 유도하기 위하여 다공질 유리판(세공크기는 10~15 μ m, 두께 4mm)을 부착하였다. 전구체로 사용되는 석탄계 원료핏치를 약 60g정도 기포탐 반응기에 넣은 후 230°C, 250°C, 300°C, 350°C에서 각각 25cc/g·min.의 유속으로 질소를 취입하면서 30분 동안 반응시켰다. 이들 조건에서 얻은 결과를 토대로 하여 350°C를 반응온도를 정하고 이 온도에서 반응시간을 10분~40분까지 10분 간격으로 변화시키면서 개질하였다.

2-2-4. 고밀도화

프리폼을 이루고 있는 rod 사이에 존재하는 기공들이 CFRC의 최종물성에 좋지 않은 영향을 미치므로 이 기공들은 반드시 함침재로 채워야 한다.

함침시 고밀도화 효율을 높이기 위하여 반응용기 내부를 감압한 후 300°C에서 용융핏치를 주입하고 30Kg/cm²의 압력으로 약 3시간 동안 유지시켰다.

1차 함침이 끝난 후 함침효과 및 핏치의 탄소수

율을 높이기 위하여 PIC 장치에서 100Kg/cm²의 고압으로 복합재의 미세기공까지 핏치로 가압함침한 후 650°C 까지 승온하여 10시간 동안 유지하여 함침된 핏치를 코크스로 전환시킨 다음 1000°C까지 탄화하고 2500°C에서 흑연화 시켰다. 이를 다시 함침-PIC-탄화-흑연화 공정을 반복하여 고밀도화된 CFRC를 얻었다.

2-2-5. 본 석

가압함침 및 탄화공정의 횟수를 거듭하면서 복합재 내부에서 결합재핏치가 가공내부에 함침되는 현상, 인발성형한 rod와 결합재 사이의 계면 등을 주사전자현미경을 통하여 관찰하였다.

개질한 핏치는 Mettler FP-800을 사용하여 2°C/min의 승온속도로 연화점을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 프리폼의 형태 및 고밀도화 공정에 따른 밀도 변화

보강된 rod의 직경이 4방향 모두 동일한 Type I 프리폼의 밀도는 0.462g/cm³이었으며, 보강형태와 보강비를 다르게 한 Type II 프리폼은 보강섬유의 충전률이 향상되어 밀도가 0.626g/cm³로

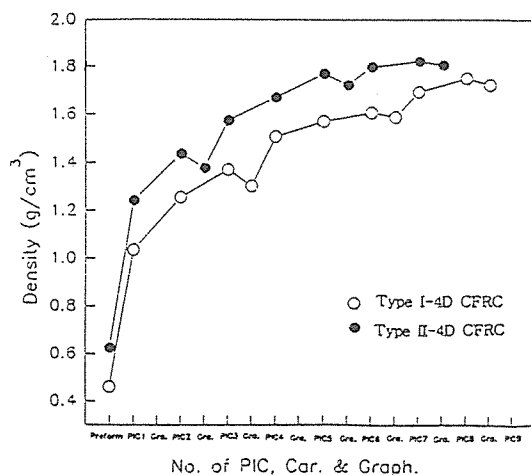


Fig. 3. Density changes of 4D CFRC with the repeated No. of cycles.

상승되었다. Rod의 충전률은 Type I 이 약 38% 인 반면에 Type II는 약 54%로 증가되었다.

Fig.3에 고밀도화 공정에 따른 Type I 과 Type II CFRC의 밀도 상승 곡선을 나타내었다.

8회의 PIC 공정, 탄화 그리고 중간 흑연화 공정을 거친 Type I 은 1.723g/cm^3 에 도달하였으나 같은 조건으로 고밀도화 공정을 7회 한 Type II의 밀도는 1.806g/cm^3 으로 Type I 에 비하여 밀도가 높게 나타났다.

이와같은 결과는 Type II가 Type I 보다 프리폼 밀도가 높음에도 불구하고 기하학적으로 열린기공이 많이 존재하고 있기 때문이다. 또한 프리폼의 열처리 여부도 함침효율과 밀접한 관계가 있다.

Type I 은 프리폼을 열처리하지 않고 핏치로 함침하였기 때문에 PIC 과정에서 rod의 팽창으로 인하여 CFRC 내부에 용융핏치의 유입통로가 폐쇄되어 닫힌기공이 많이 존재하기 때문에 함침효율이 낮았다. Type II는 핏치를 함침하기 전에 프리폼을 구성하는 rod내의 폐놀수지를 미리 탄화하였기 때문에 PIC 공정 중에 rod가 원형을 유지하므로 기하학적으로 열린기공이 많이 존재하여 함침효율이 상대적으로 양호한 것으로 보여진다.

고밀도화 초기에는 Type II가 높은 밀도 상승폭을 나타내었지만, 7회 이상의 고밀도화 공정 이후부터는 밀도상승폭이 둔화됨을 알 수 있었다.

그러나 7회 이상의 고밀도화 공정 이후에도 Type I 에는 열린기공이 아직도 많이 존재하기 때문에 밀도는 계속 상승되었다. 따라서 고밀도화된 탄소/탄소 복합재를 제조하기 위해서는 중간흑연화 공정을 도입하여 닫힌 기공을 열린 기공형태로 전환시키면서 고밀도화 공정을 수행하여야만 한다.

3-2. 프리폼의 열처리가 고밀도화에 미치는 영향

열처리를 하지 않은 프리폼은 프리폼을 구성하는 rod의 결합재인 폐놀수지가 가압탄화 중 열분해되면서 분해가스를 방출한다. 발생된 가스는 주변의 조건이 고압이기 때문에 쉽게 외부로 방출되지 못하여 Fig.4의 (a)와 같이 프리폼을 구성하는 rod의

섬유 길이 방향으로 터널형태의 기공을 형성하면서 rod가 부풀어 변형되었다. 변형된 rod는 인접한 다른 rod와의 구조적인 영향으로 원형의 단면을 유지하지 못하고 불규칙한 형태를 이루게 된다. 결과적으로 함침된 용융핏치의 유입로가 폐쇄되어 핏치의 함침이 어려워져, rod 사이에 큰 기공을 형성하게 되므로 섬유의 배향이 직선을 이루지 않아 CFRC의 물성에 좋지 않은 영향을 미칠 수 있다.

반면에 불활성 분위기에서 약 650°C 의 고온으로 열처리를 한 rod는 열처리과정에 폐놀의 열분해가스가 쉽게 방출되어 PIC 공정을 마친 이후에도 Fig.4의 (b)와 같이 rod의 원형이 그대로 유지되므로 용융핏치의 함침이 원활해져 CFRC의 고밀도화가 용이함은 물론 섬유의 배향도 완벽한 직선을 이루고 있음을 관찰 할 수 있었다.

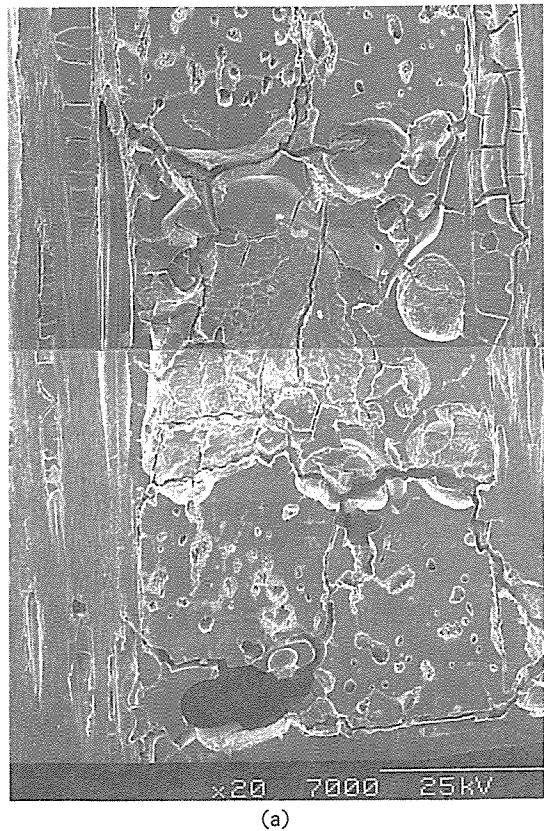


Fig. 4. SEM photographs of 4D CFRC after 2nd PIC process(a) uncarbonized preform, (b) carbonized preform.

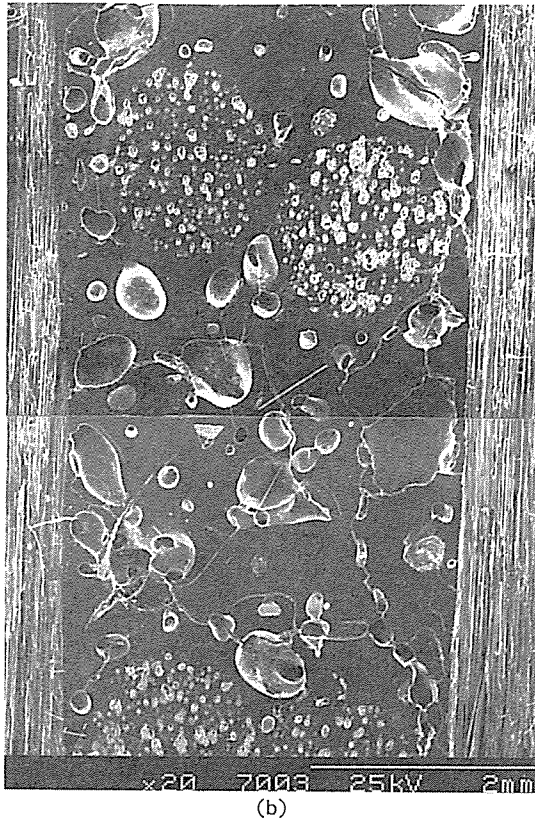


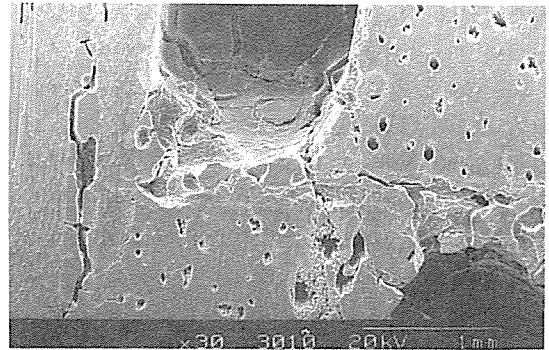
Fig. 4. Continued

3-3. 고밀도화에 따른 결합재 핏치의 함침거동

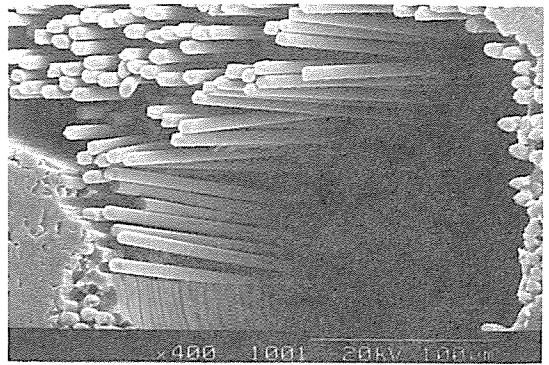
5회의 고밀도화 공정을 거치는 동안 프리폼의 기공 내부에 핏치가 함침되는 과정을 주사 전자 현미경을 통하여 관찰하였다.

1회 함침탄화 공정을 마친 후 핏치는 Fig.5에서와 같이 보강재 사이의 기공을 상당 부분 채우고 있음을 관찰할 수 있었다. Fig.5(a)에서 볼 수 있는 rod내의 많은 기공은 결합재 페놀수지의 분해가스가 PIC 공정 동안 방출되면서 길이방향으로 생성된 기공이다. Fig.5(b)는 rod내에 존재하는 작은 기공을 확대한 것으로서 아직 충분하지 못한 핏치의 함침으로 섬유사이가 잘 지지되지 않은 것을 관찰할 수 있었다.

Fig.6은 3회의 함침 및 탄화 공정을 마친 CFRC의



(a)



(b)

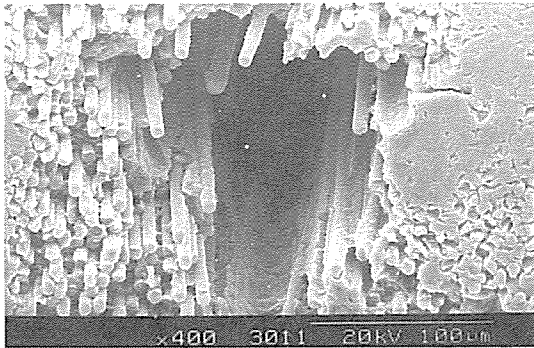
Fig. 5. SEM photographs of 4D CFRC after 1st impregnation & carbonization.

단면으로서 1회의 경우보다 많은 기공을 채워 Fig. 6(a)에서 볼 수 있듯이 rod 사이의 계면 결합이 어느정도 이루어진 것을 볼 수 있고 rod내에 존재하는 기공 또한 상당부분 핏치로 채워진 것을 관찰할



(a)

Fig. 6. SEM photographs of 4D CFRC after 3rd impregnation & PIC.

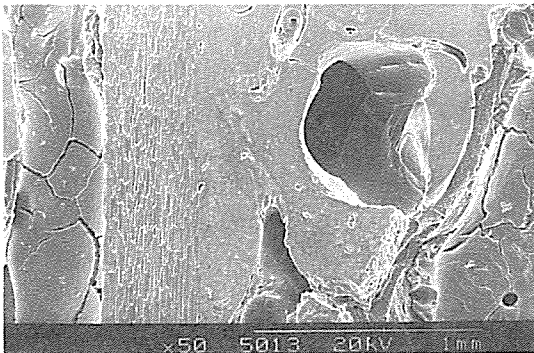


(b)

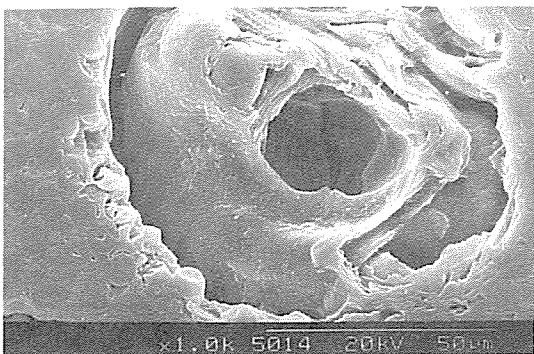
Fig. 6. Continued

수 있었다. 따라서 1회 함침한 경우에 비해 rod를 구성하는 섬유들의 결속이 더욱 강해진 것을 Fig. 6 (b)에서 관찰 할 수 있었다.

고밀도화 공정이 진행됨에 따라 핏치는 5회의 함침 및 탄화공정 이후 Fig. 7(a)와 같이 대부분의



(a)



(b)

Fig. 7. SEM photographs of 4D CFRC after 5th impregnation & PIC.

기공을 채워나가 rod 제면간의 결합이 강해졌으며 거듭되는 고밀도화공정에 따라 핏치는 Fig. 7(b)와 같이 기공의 벽면에서 중심을 향해 한 층씩 성장하고 있음을 관찰 할 수 있었다.

3-4. 결합재 핏치의 개질효과

Fig. 8은 원료 핏치를 반응시간(30min)을 고정시키고 각 온도별로 질소를 취입하여 저비점 물질을 제거한 뒤 핏치의 수율을 측정한 것으로 온도가 상승할수록 저비점 물질들이 급속하게 감소하는 것을 볼 수 있었다. 연화점은 Fig. 9에서 볼 수 있듯이 반응온도의 상승과 더불어 점차 상승하였으며 탄소수율의 증가에도 기여할 것으로 예상된다.

Fig. 10은 반응온도를 350℃로 고정시키고 10분에서 40분까지 10분 간격을 두고 실험한 후의 잔존핏치의 양을 측정한 결과로 10분에서 30분까지는 잔존한 핏치의 양에 큰 변화는 없었다. 이것은 저비점 물질이 휘발하는데 충분한 에너지를 얻기에는 반응시간이 짧았던 것으로 판단된다. 그러나 40분의 반응 실험결과, 잔존 핏치의 수율은 69.5%로 나타났다으며 결과적으로 30% 정도의 저비점 물질을 제거하기 위해서는 적어도 40분간의 반응 시간이 저비점 물질이 휘발하는데 충분한 에너지를 공급한

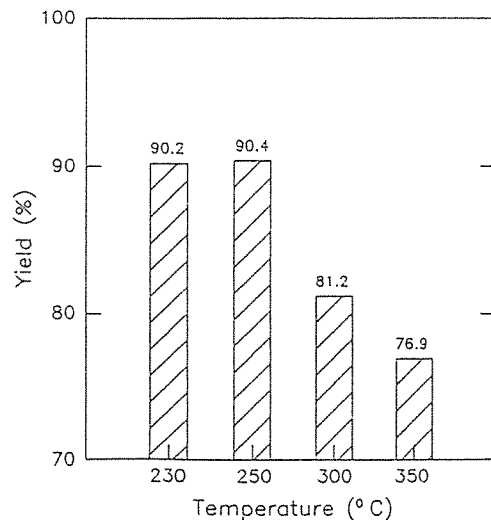


Fig. 8. Residual yield changes of modified pitch after N₂ gas blowing for 30min.

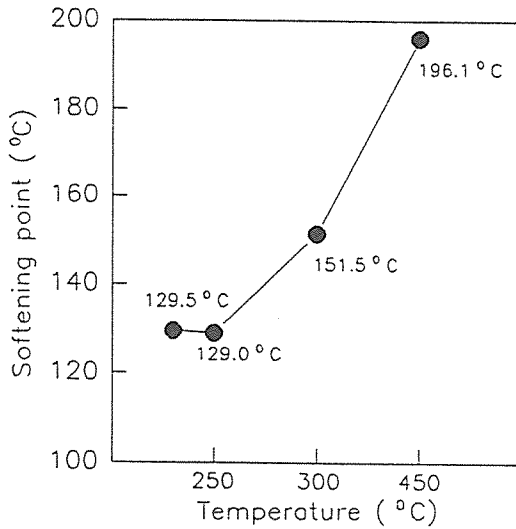


Fig. 9. Softening point changes of modified pitch after N_2 gas blowing for 30min.

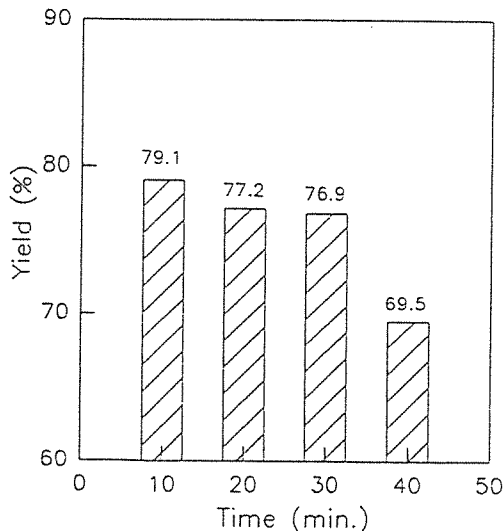


Fig. 10. Residual yield changes of modified pitch after N_2 gas blowing at 350°C .

것으로 판단된다.

Fig. 11은 연화점을 측정한 결과로 시간이 증가할수록 연화점이 계속적으로 높아진 것을 볼 수 있었다. 그러나 시간을 고정하고 온도를 상승시킨 앞선 실험과는 달리 적은양의 저비점물질의 휘발할 때에도 연화점은 꾸준히 높아졌다. 이는 질소 개질 반응시 취입된 질소와의 반응으로 핏치내 저비점 물질이 제거되었을 뿐만 아니라 반응온도와 반응

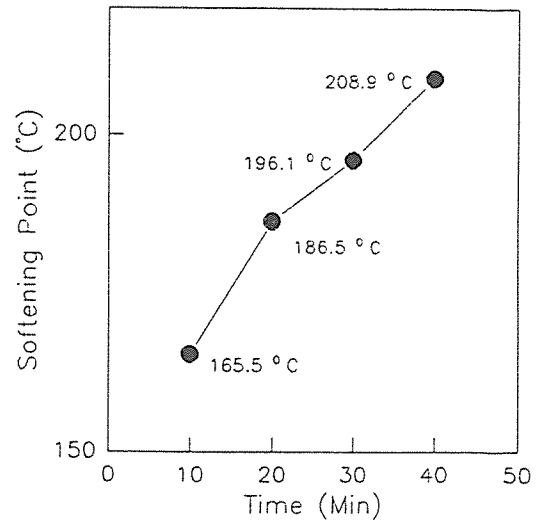


Fig. 11. Softening point changes of modified pitch after N_2 gas blowing for 30min.

시간의 증가에 따라 핏치를 구성하고 있는 방향족 채들의 중축합 반응이 일어나 핏치 분자의 고분자량이 어느정도 일어나기 때문으로 판단된다.

Fig. 12는 질소로 개질한 핏치를 결합재로 사용한 복합재의 밀도상승과 원료 핏치를 사용한 복합재의 밀도 상승효과를 비교한 것이다. 4회의 PIC 공정과 탄화 공정을 마친 복합재의 밀도는 원료계 핏치를 함침재로 사용한 시편이 1.368g/cm^3 그리고 질소 개질 핏치를 사용한 시편은 1.405g/cm^3 의 밀도에 도달하였다. 고밀도화의 횟수가 거듭될 수록 질소

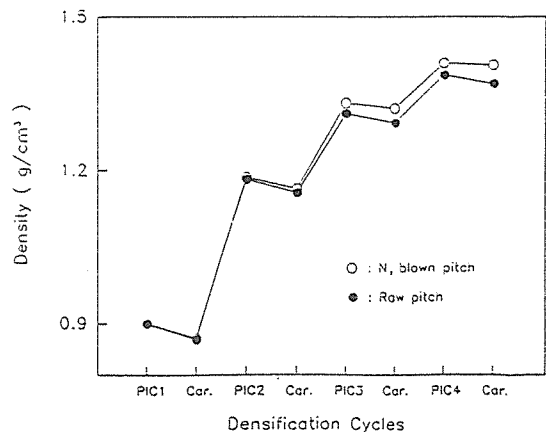


Fig. 12. Density changes of 4D CFRC densified with raw pitch and N_2 gas blown pitch through PIC process.

개질 핏치의 밀도 상승율이 원료핏치 보다 약간 높은 결과를 나타냈다. 특히 질소 개질 핏치는 원료 핏치에 비해 탄화공정 이후에 감소된 질량이 약간 적게 나타났는데 이는 핏치의 개질 과정을 통해 다량의 저비점 물질이 미리 제거됨으로써 개질 핏치가 원료 핏치 보다 상대적으로 훨씬 적은 저비점 화합물을 포함하기 때문으로 판단된다.

4. 결 론

기계적 물성 및 열적 성질이 뛰어난 4D CFRC를 제조하기 위하여 탄소섬유에 페놀수지를 침적시켜 rod를 인발성형한 후 4D CFRC의 프리폼을 조립한 뒤 핏치를 함침재로 사용하였으며 고밀도화는 가압함침탄화 공정을 반복하여 수행하였다. 복합재의 고밀도화 공정 중 나타나는 핏치의 함침특성 및 핏치의 성질 그리고 프리폼의 구조적 인자가 고밀도화에 미치는 영향을 고찰하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 보강형태를 개선한 결과 프리폼의 밀도는 0.462g/cm^3 에서 0.626g/cm^3 으로 향상되었으며 rod의 충진율 또한 38%에서 54%로 증가되었다. 고밀도화 공정을 8회 마친 후 Type I-4D CFRC는 1.723g/cm^3 에 도달하였으며 Type II-4D CFRC는 보다 높은 1.806g/cm^3 에 도달하였다.

(2) 고밀도화 공정에 앞선 프리폼 탄화는 rod내의 페놀수지를 탄화하여 분해가스를 미리 제거함으로써 PIC 공정시 rod의 팽창 현상이 제거되어 원활한 용융핏치의 유입이 이루어져 CFRC의 고밀도화가 용이하게 되었다.

(3) 질소취입을 이용한 핏치의 개질은 핏치내의

저비점물질을 제거함으로써 연화점 및 탄소수율을 증가시켰다. 각각의 핏치를 함침재로 사용하여 4회의 고밀도화 공정이후 개질핏치를 사용한 복합재의 밀도(1.405g/cm^3)가 원료계 핏치를 사용한 복합재의 밀도(1.368g/cm^3) 보다 우수하게 나타났다.

참 고 문 헌

1. Fitzer, E., Gkogkidis, A., & Heine, M. *High-Temp. High-Press.* Vol.16, 1984, pp.363-392.
2. Buckley, J.D., "Carbon-Carbon Am Overview", *Ceramic Bulletin*, 67, 1988, p.364.
3. Awasthi, S. and Jerry, L., Wood, "C-C Composite Materials", 3, 5, 1988, pp.449-451.
4. Lawrence E. McAllister, Walter L. Lachman, "Multidirectional Carbon-Carbon Composites", *Handbook of Composites*, Vol.3, 1983, pp.111-131.
5. G. Savage, *Carbon-Carbon Composite*, 1st Ed., Chapman & Hall, London, 1993, p.176.
6. H.J. Joo et al., "The Effects of the Pressure Impregnation Carbonization Process on the Characteristics of 3D Carbon/Carbon Composites", *J. of The Korean Society for Composite Materials*, Vol.7, No.3, 1994, pp.51-57.
7. H.J. Joo et al., "Carbonization Behaviors of Chopped Carbon Fiber/Phenolic Resin Composites According to the Pyrolysis Temperature", *J. of The Korean Society for Composite Materials*, Vol.5, No.2, 1992, pp.91-97.