

論文

Hexagonal형 프리폼을 이용한 4방향성 탄소/탄소 복합재의 물성

홍명호* · 오인석** · 최돈묵** · 주혁중** · 윤병일***

Properties of 4D Carbon/Carbon Composites with Hexagonal Type 4D Preforms

M.H. Hong*, I.S. Oh**, D.M. Choi**, H.J. Joo** and B.I. Yoon***

ABSTRACT

Two kinds of hexagonal type 4D preforms were fabricated by using pultruded rods with three different diameters. Pultruded rods with the same diameter of 1.4mm were applied to X, Y, U and Z direction for type I preform. Type II preform was fabricated by introducing pultruded rods with the diameter of 1.2mm to the X, Y, U direction and 2.0mm to the Z direction.

These preforms were impregnated with coal tar pitch and then densified by repeating PIC (Pressure Impregnation & Carbonization), carbonization and graphitization process.

The density of type II could be obtained up to 1.828 g/cm³ after the 5th repeated process, while that of type I was less than 1.723 g/cm³ even after the 8th repeated process.

Porosity data coincided with the density trends : 12.393% for type I and 10.441% for type II. The higher values of flexural strength and modulus were measured for the higher volume fraction of reinforced fibers : the highest one was for type II and Z direction.

초 록

인발성형한 rod로 두 종류의 hexagonal형 4D 프리폼을 제작하였다. Type I 프리폼은 직경이 X, Y, U 방향과 Z방향 모두 1.4mm인 rod로 제작하였으며, type II 프리폼은 직경이 X, Y, U 방향에 대해서는 1.2mm, Z 방향에 대해서는 2.0mm인 rod로 제작하였다.

프리폼은 석탄계 핏치로 함침한 후 가압함침 탄화공정(PIC)과 탄화 및 흑연화 공정을 반복하여 고밀도화된 4D CRFC를 제조하였다.

Type II는 5차 PIC 후 밀도가 1.828 g/cm³로 높게 나타났지만 type I은 8차 PIC 후에도 1.723 g/cm³에 불과하였다.

기공률에 있어서는 type I이 12.393%인 반면에 type II는 10.441%로 보다 기공이 적게 나타났다. 굴곡강도와 탄성률은 전체적으로는 섬유분율이 높은 Z축 방향이 X, Y, U축 방향에 비하여 높게 나타났고 섬유분율이 높은 type II가 type I에 비하여 높은 강도를 나타내었다.

* 삼양그룹 중앙연구소

** 충남대학교 공과대학 고분자공학과

*** 국방과학연구소

1. 서 론

탄소/탄소 복합재료(Carbon Fiber Reinforced Composites ; CFRC)는 요구되는 물성에 따라 다양한 방향으로 보강하여 제작할 수가 있다. UD(Uni-direction)와 2D(Two-direction)는 프리프레그 적층방향의 수직방향으로는 물성이 우수하지만 다른 방향에 대해서는 낮은 물성을 갖기 때문에 응용상 제한점이 있다. 따라서 모든 방향에 대하여 균일한 물성이 요구되는 재료에서는 3D 이상의 형태로 제작해야만 한다[1].

3D 구조는 등방성이 약하고 보강섬유속 간의 접착력이 약해 탈리현상이 일어날 수 있으며, 닫힌 기공이 형성되어 고밀도화 공정이 다소 어려운 문제점이 있으나, 4D 구조는 섬유의 층진율이 이상적으로 높으며 기공이 열린 형태로 되어 있어 고밀도화시 함침효율이 높은 장점을 가지고 있다.

다방향성 4D CFRC는 제작공정이 복잡하고 여러 단계를 거치므로 더욱 복잡한 미세구조를 갖게 되고 내부의 여러 계면사이에 다양한 형태의 기공 및 균열을 나타낸다. 이들 균열 및 기공은 복합재의 내부에서 서로 망상구조로서 연결되어 있으므로 계속되는 함침/탄화 공정시 새로 유입되는 매트릭스 수지에 유입구 및 통로로 제공하게 되어 밀도상승에 중요한 매개체 역할을 한다[2].

낮은 압력으로 함침하면 휘발성 물질의 방출이 심하여 이미 기공과 균열 사이에 채워졌던 피치를 밀어내어 전체적으로 탄소수율이 저하된다[3]. 반면에 높은 압력으로 함침할 경우에는 함침재가 밖으로 밀려나오는 것과 저비점 물질의 기체화를 억

제하며 동시에 분자간의 화학반응효율을 향상시켜 탄소화에 참가하도록 함으로서 탄소수율을 저압으로 가압할 때보다 훨씬 높일 수 있다[4~5]. 또한 고압은 각기 기포의 크기를 감소시키고 함체된 기포가 내부로 유입되는 흐름을 억제하여 복합재내의 기공도를 감소시키므로써 기계적 강도를 향상시킬 수 있다[6~7].

고밀도화시 복합재내에 형성된 기공의 크기는 반복적인 함침에 의하여 점차로 작아지기 때문에 함침효율이 떨어지게 된다. 따라서 중간흑연화에 의하여 닫힌기공을 열어 줌으로써 함침효율을 높임은 물론 코우크스의 구조가 흑연구조로 발달하도록 유도하여 물성을 향상시킬 수 있는 것으로 알려져 있다[8].

따라서 본 실험에서는 인발성형 한 rod를 사용하여 2가지 형태의 hexagonal type 4D 프리폼을 제조한 뒤, 제조된 프리폼은 피치를 기질로 하고 함침, 가압탄화 그리고 중간흑연화 공정을 반복하여 고밀도화된 CFRC의 형태로 제조하였다. 각 고밀도화 공정에 따른 기질의 결정화도를 분석하였으며 4D CFRC의 보강형태에 따른 밀도변화, 기공률 그리고 기계적강도 등의 물성을 비교하여 기하학적인 영향을 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 실험재료

2-1-1. 보강재

4D CFRC 제조시 보강재로 사용한 탄소섬유는

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

Fiber type	Filament No.	Diameter (μm)	T.S. (MPa)	T.M. (GPa)	U.E. (%)	Specific Heat (Cal/g $^{\circ}\text{C}$)	Density (g/cm 3)
TZ-307	3,000	6.85	3.4	235	1.3	17	1.80

T.S. : Tensile Strength T.M. : Tensile Modulus U.E. : Ultimate Elongation

Table 2. Characteristics of coal tar pitch used for fabrication of the 4D CFRC as a matrix impregnant

Pitch type	Q.I. (wt. %)	B.I. (wt. %)	S.P. ($^{\circ}\text{C}$)	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	C/H	Carbon Yield (%)
Coal tar pitch	6.31	29.30	114.7	92.61	4.44	1.20	0.49	1.738	39.52

Q.I. : Quinoline insoluble B.I. : Benzene insoluble S.P. : Softening point

(주)태광산업의 PAN계 고강도 섬유 ACELAN TZ-307 3K로 물성은 Table 1과 같다.

2-1-2. Matrix precursor

Matrix precursor는 정우석탄화학(주)의 석탄계 핏치를 사용하였으며, 물성은 Table 2와 같다.

2-2. 실험 및 실험방법

물성이 우수하고 층간탈리현상이 발생하지 않는 고밀도화된 양질의 4D CFRC를 제조하기 위하여 레졸형의 페놀수지에 탄소섬유를 보강하여 인발성형한 rod로 hexagonal 형태의 4D 프리폼을 제조한 다음, 이 프리폼을 기지에 고착화시키기 위하여 rigidization을 하였다. 그리고 제조과정 중 최대한으로 탄소수율을 높이기 위하여 고밀도화 공정에서 가압함침 탄화공정(Pressure Impregnation & Carbonization; PIC)을 도입하였으며 실험의 전체적인 공정은 Fig.1과 같다.

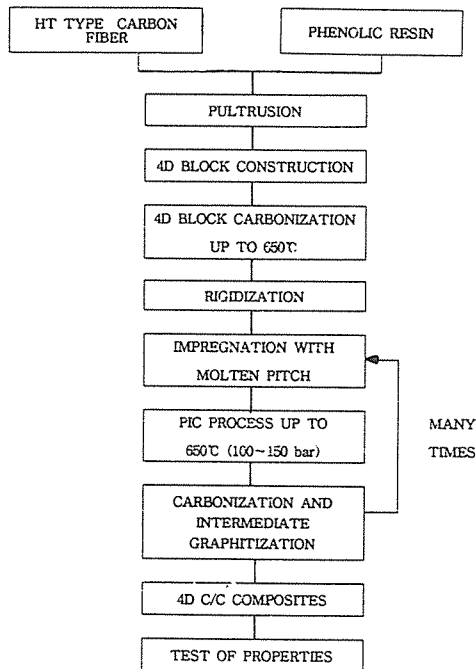


Fig. 1. Schematic flow chart for the 4D CFRC.

2-2-1. Hexagonal형 4D 프리폼 제작

4D 프리폼 제작은 레졸형 페놀수지에 탄소섬유를 보강하여 인발성형한 rod를 사용하였으며, rod는 필라멘트 수에 따라서 각각 18K(ϕ :1.2mm), 30K(ϕ :1.4mm), 48K(ϕ :2.0mm) 등으로 직경을 달리하여 제조하였다. 제조한 rod는 Fig.2 (a)와 (b) 같은 규격으로 섬유의 보강 분율이 다른 두

Table 3. Fiber volume fraction of pultruded rod

Fiber type	Fiber Diameter (μ m)	Rod Diameter (mm)	Fiber Vol. Fraction (%)
TZ-307	6.85	1.186	60.05
TZ-307	6.85	1.400	71.82
TZ-307	6.85	1.938	56.25

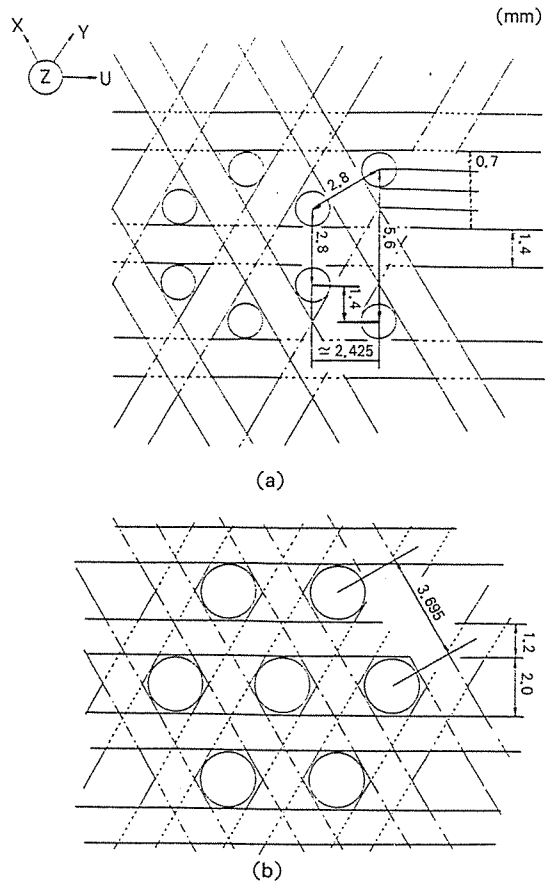


Fig. 2. Across section of the reinforcement direction of 4-D preform with pultruded rods (a) type I, (b) type II.

Table 4. Volume fraction and density of hexagonal type 4D preform

Type	Axis	X (Vol. %)	Y (Vol. %)	U (Vol. %)	Z (Vol. %)	Total (Vol. %)	Density (g/cm ³)
Type I	1*	7.316	7.316	7.316	15.780	37.728	0.462
	2*	4.393	4.393	4.393	9.476	22.655	
Type II	1*	8.831	8.831	8.831	27.188	53.681	0.626
	2*	6.342	6.342	6.342	15.293	34.319	

* 1 : Rod bulk density를 1로 가정한 경우의 부피분율

* 2 : 실제 섬유분율(프리폼의 rod분율 × 각 Rod의 섬유분율)

종류의 hexagonal 형태로 제작하였다. 이와같이 제조한 인발성형 rod의 섬유충진율을 Table 3에, Type I 과 Type II의 형태로 제작된 프리폼의 각 방향에 대한 rod의 충진율과 밀도를 Table 4에 나타내었다.

프리폼을 직접 rigidization하면 고온에서 rod 내부의 페놀수지가 방출됨에 따라 rod의 팽창을 일으킬 수 있으므로 이를 방지하기 위하여 질소분위기에서 100°C/hr 승온속도로 650°C까지 열처리한 뒤 3시간동안 탄화하였다.

2-2-2. 4D CFRC의 제조

탄화가 끝난 프리폼을 질소분위기에서 용융핏치로 함침한 뒤, 450°C에서 20시간 동안 열중합시키고, 650°C에서 코우크스화시켜 프리폼이 변형되지 않도록 rigidization시켰다. 그리고 다시 상압에서 1000°C까지 승온하여 완전히 탄화되도록 하였다.

프리폼 내부의 기공을 핏치로 채우기 위하여 용융핏치가 유입되기 용이하도록 0.1mm Torr로 1시간 이상 감압한 다음, 350°C에서 용융된 핏치를 주입한 뒤 다시 30 kg/cm²의 압력하에서 250°C로 3시간 동안 유지시켰다. 함침된 핏치는 Fig.3과 같은 profile로 가압 함침 탄화공정을 수행하여 외부로 방출되는 탄화수소를 억제하여 탄소수율을 높여 주었다. 예비실험에 의하면 핏치의 점도는 200~400°C 사이에서 가장 낮았기 때문에 400°C로 5시간 동안 유지하면서 100~150 bar의 압력을 가하여 내부까지의 함침을 유도하였고, 핏치가 코우크스로 완전히 전환되는 온도인 650°C까지 승온시켰다.

PIC후, 기질을 완전히 탄화하기 위하여 박스형로에서 33.3°C/hr의 속도로 1000°C까지 승온시킨

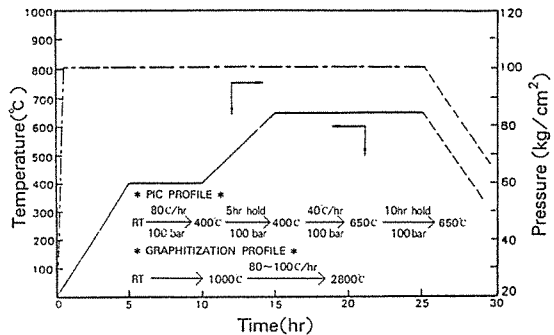


Fig.3. Temperature and pressure profile of the PIC process.

뒤, 1시간을 유지하여 탄화시켰으며 반복적인 함침 및 탄화과정에 의하여 단힌기공을 2300°C까지 중간흑연화하여 열린 기공으로 전환시켰다.

2-3. 분 석

2-3-1. X-선 회절 분석

핏치가 각 공정을 거침에 따라서 보이게 되는 결정화도 및 결정크기(L_c)를 알아보기 위하여 JEOL사의 JDX-8030 X-선 분광기를 사용하여 분석하였다.

2-3-2. 기공률 측정

고밀도화된 4D CFRC의 기공률을 알아보기 위하여 Autopore II 9220 porosimeter를 사용하여 기공률을 측정하였다. 기공의 측정 가능 범위는 0.002~1,000 μm 이고 기공률 측정시 mercury filling pressure는 60,000 psi였다.

2-3-3. 굴곡강도 및 굴곡 탄성을 측정

4D CFRC의 굴곡강도와 굴곡탄성은 ASTM D

790에 의하여 three point bending법으로 Instron Testing Machine을 사용하여 측정하였다. 시험조건으로 cross head speed는 2mm/min, 시편의 두께와 지지대 거리(support span)와의 비는 1 : 16으로 측정하였다.

2-3-4. 주사전자현미경 관찰

굴곡강도 시험한 뒤 보강형태에 따른 4D CFRC의 파괴형태 및 계면현상을 관찰하기 위하여 일본 아카시사의 주사전자현미경을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 고밀도화 공정에 따른 밀도변화

보강형태가 다른 4D CFRC의 고밀도화 공정에 따른 밀도 변화를 Fig.4에 나타내었다.

1차 PIC 이후의 보강형태에 따른 밀도상승을 비교해 보면 type I의 경우 2회 중간흑연화와 8회 PIC 과정을 거친 것으로 최종 고밀도화 후 1.723 g/cm³에 도달한 반면에, type II의 경우는 3회의 중간흑연화와 PIC 공정을 5회 거친 것으로 1.828 g/cm³까지 고밀도화 되었다. 이와같이 type II의 고밀도화 공정을 type I에 비하여 단축시킬 수 있었던 것은 프리폼 제조시 기하학적인 구조 차이와 프리폼의 고착화(Rigidization) 과정에서 함침 핏치의 열중합과정을 유도해 주었기 때문으로 판단된다.

프리폼의 고착화 과정을 살펴보면, 프리폼에 함침된 핏치를 질소분위기로 상압하에 450°C에서 20시간 동안 열중합하여 핏치내에 존재하는 저비점 물질을 충분히 방출시키고 아울러 축합반응을 유도하여 고분자량의 탄소물질만 남도록 하였다. 그리고 1차 PIC가 끝난 후 밀도가 1.323 g/cm³으로 급상승한 것을 볼 때 열중합의 효과가 대단히 우수함을 알 수 있었다.

그리고 기하학적인 측면을 고려해 볼 때, type II가 열린기공이 많이 존재하기 때문에 함침효율이 보다 우수한 것으로 보여진다.

고밀도화 초기에는 열린기공이 많이 존재하고

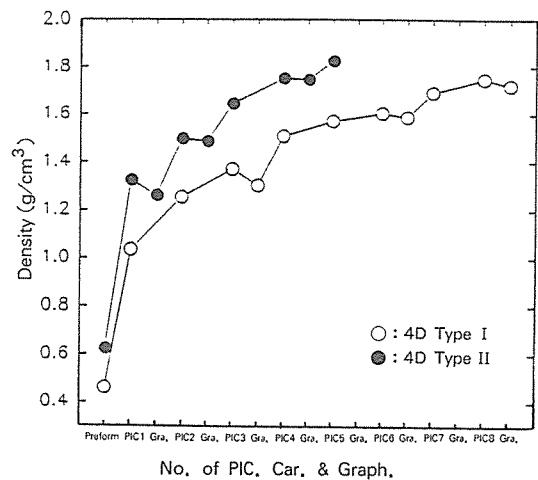


Fig. 4. Density changes of 4D CFRC according to densification cycles.

초기에 흑연화공정을 도입해 주므로써 기공의 열림을 촉진시켜 주어 함침효율이 높게 나타난 반면에, 고밀도화가 될수록 닫힌 기공이 많이 존재하여 밀도의 상승률이 점차 낮게 나타났다. 또한 중간 흑연화공정을 도입해 주므로써 밀도 상승폭이 커진 것을 볼 때 닫힌 기공을 열어준 것으로 보이며 복합재의 내열성을 향상 시켜주기 위해서는 반드시 필요한 공정인 것을 알 수 있었다.

3-2. Matrix precursor의 X-선 회절분석

4D CFRC의 고밀도화 공정에 따른 기질의 결정화도 변화를 관찰하기 위하여 각 공정이 끝난 뒤 시료를 채취하고, X-선 회절 분석을 한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

층간의 거리는 가장 강도가 큰 피크에서의 2θ 값과 Bragg's law를 이용하여 계산하였다.

Table 5와 Fig.5에서 볼 수 있듯이, 열처리 온도가 증가할 수록 2θ=26°에서의 sharp한 intensity가 나타났고, 원료핏치의 결정 크기가 7.70Å에서 각 열처리 단계를 거침에 따라 그 크기가 점차 커져 천연흑연의 결정크기인 300Å에는 미치지 못하였지만 2300°C까지의 흑연화 후에는 결정의 크기가 127.46Å까지 증가한 것을 볼 때 열처리에 의해서 결정화도가 향상되었음을 알 수 있었다. 그러나

Table 5. Crystallographic properties of matrix pitches after each process

Process	Crystallographic parameter Interlayer Spacing, d_{002} (Å)	Crystal Size (Å)
Raw Pitch	3.651	7.70
PIC	3.450	15.45
Carbonization	3.482	16.31
Graphitization	3.450	127.46

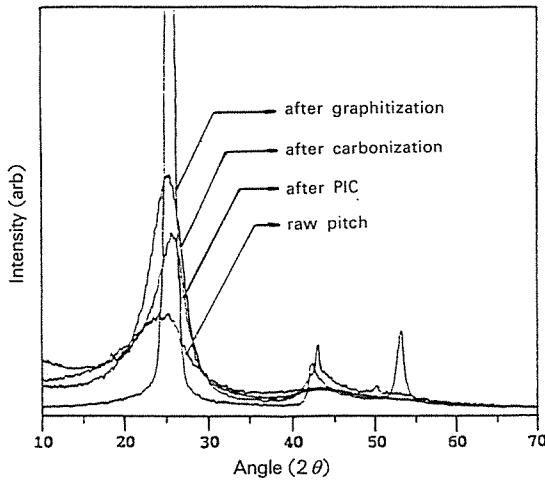


Fig. 5. X-ray diffraction patterns after each densification process.

결정의 층간 거리에 있어서 최종 흑연화 처리후의 거리는 (002)면에서 3.450\AA 으로 천연흑연의 층간 거리인 3.350\AA 에 미치지 못하는 것을 볼 때, 2300°C 의 열처리로는 완전한 흑연화에 미치지 못한 것으로 판단된다. 그러므로 흑연화도를 더욱 높이기 위해서는 보다 높은 온도에서 열처리를 해주어야 할 것으로 판단된다.

3-3. 4D CFRC의 기공률 변화

고밀도화 한 4D CFRC의 기공크기와 기공분포를 측정하기 위하여 mercury porosimeter를 사용하였으며, 그 기공률의 측정결과는 Table 6과 같다. Type I의 경우 보강된 rod가 기공이 없는 완전한 rod로 생각할 때 프리폼의 기공률은 62.272%였으며, 함침 후 기공률은 12.393%로 49.879%가 기질로 채워졌음을 알 수 있다. Type II의 경우는

Table 6. Porosity and pore volume of 4D preform and CRFC

Type	Preform porosity(%)	CFRC Porosity(%)	Pore Vol. (ml/g)
I	62.272	12.393	0.0692
II	46.319	10.441	0.0569

함침전 프리폼의 기공도가 46.319%였고, 고밀도화가 끝난 후 기공률은 10.441%로 35.878%가 기질로 채워졌음을 알 수 있으며, 프리폼의 밀도가 높은 type II가 type I에 비하여 최종 고밀도화 후에도 높은 밀도와 함께 낮은 기공도를 나타내었다.

이와같은 이유는 type II가 type I보다 프리폼의 기공률이 작았음에도 불구하고 최종 고밀도화 후 기공률이 작은 것을 볼때 기하학적으로 열린기공이 보다 많이 존재하기 때문으로 판단된다.

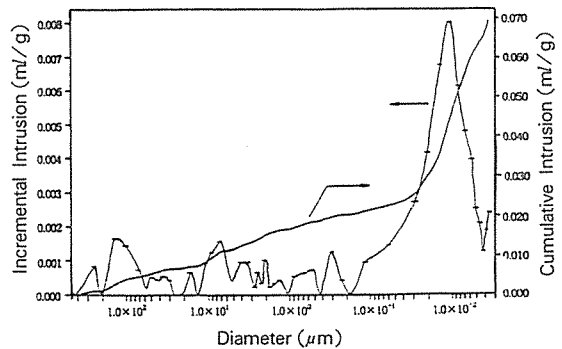


Fig. 6. Pore distribution and cumulative pore area according to pore diameter of 4D CFRC (type I).

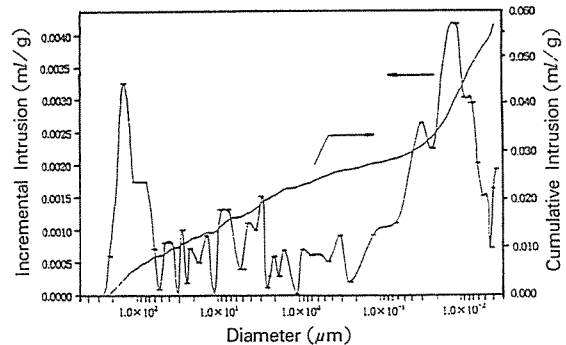


Fig. 7. Pore distribution and cumulative pore area according to pore diameter of 4D CFRC (type II).

Fig.6과 Fig.7은 type I 과 type II의 전체 기공의 직경 및 분포도로서, type I 은 전반적으로 $0.1\ \mu\text{m}$ 이하의 작은 기공들이 다량 분포되어 있는 반면에, type II는 $0.1\ \mu\text{m}$ 뿐만 아니라 $10\ \mu\text{m}$ 이상의 기공도 다량 분포하고 있음을 볼 수 있다. 이같은 양상으로 미루어 볼 때 type II가 type I에 비하여 보다 큰 열리기공이 존재하므로써 핏치의 함침효율이 우수함은 물론 앞으로 함침될 수 있는 공간이 존재하여 고밀도화 효율이 높은 것으로 예측해 볼 수 있다.

3-4. 4D CFRC의 굴곡강도 및 굴곡탄성을

고밀도화 된 4D CFRC의 굴곡시험은 시편에 하중이 가해진면에 대하여 수직평면방향의 기하학적 인 보강형태에 따라 X, Y, U 방향과 Z방향의 두 방향으로 나누어 측정하였다.

전반적으로 4D CFRC의 굴곡강도 및 굴곡탄성은 섬유의 보강분율과 보강방향에 크게 영향을 받는 것으로 나타났다.

Fig.8은 굴곡강도를 나타낸 것으로 평균값을 비교해 보면 type I의 경우는 X, Y, U 방향으로 보강된 시편이 78.6 MPa, Z 방향으로 보강된 시편이 130.3 MPa, type II의 경우는 X, Y, U 방향으로 보강된 시편이 111.3 MPa, Z 방향으로 보강된 시편이 156.3 MPa이었다.

Type I, II 모두 보강방향이 X, Y, U 방향인 경우 보다 Z 방향일 때가 높은 강도를 나타낸 것으로 볼 때 시편의 기하학적인 형태에 크게 의존함을 알 수 있었다. 다시 말하면 하중이 가해지는 방향에 수직평면방향으로 보강된 rod가 X, Y, U 방향일 경우는 Y, U와 Z 방향의 rod가 분산되어서 강도에 기여하고 실제적으로 강도에 기여하는 X 방향의 rod 부피 분율이 type I, II 각각 7.316%와 8.831% 밖에 안되기 때문에 낮은 강도를 나타내었다.

또한 보강된 rod가 Z 방향일 경우는 X, Y, U 방향의 rod는 강도에 거의 기여해 주지 못하였으나 실제적으로 강도에 기여하는 Z 방향의 rod 부피분율이 type I, II 각각 15.780%와 27.188%로 높기 때문에 높은 강도를 나타낸 것으로 판단된다.

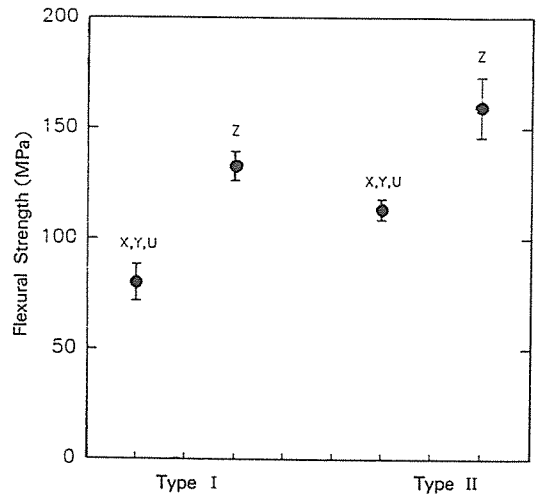


Fig. 8. Flexural strength of 4D CFRC fabricated with PIC, carbonization and graphitization.

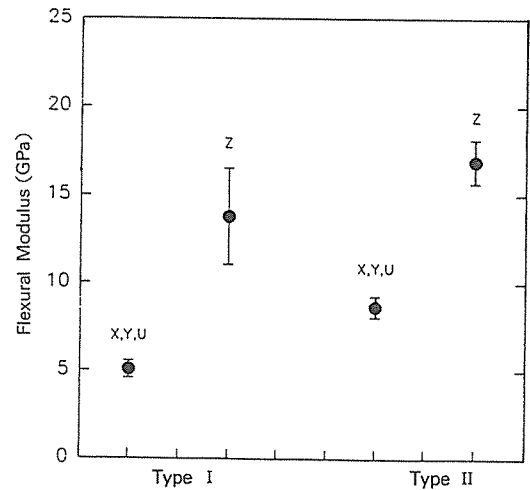


Fig. 9. Flexural modulus of 4D CFRC fabricated with PIC, carbonization and graphitization.

보강형태에 따라서는 type II가 높은 강도를 나타내었는데 이는 실제적으로 강도에 기여할 수 있는 시편내 rod의 보강분율과 시편의 밀도가 type I 보다 높기 때문으로 판단된다.

굴곡탄성률도 굴곡강도와 같은 경향을 보였으며, Fig.9에서 볼 수 있듯이 type I의 X, Y, U 방향이 5.082 GPa, Z 방향이 13.782 GPa, type II는 X, Y, U 방향이 8.666 GPa, Z 방향이 16.913 GPa를 나타내었다.

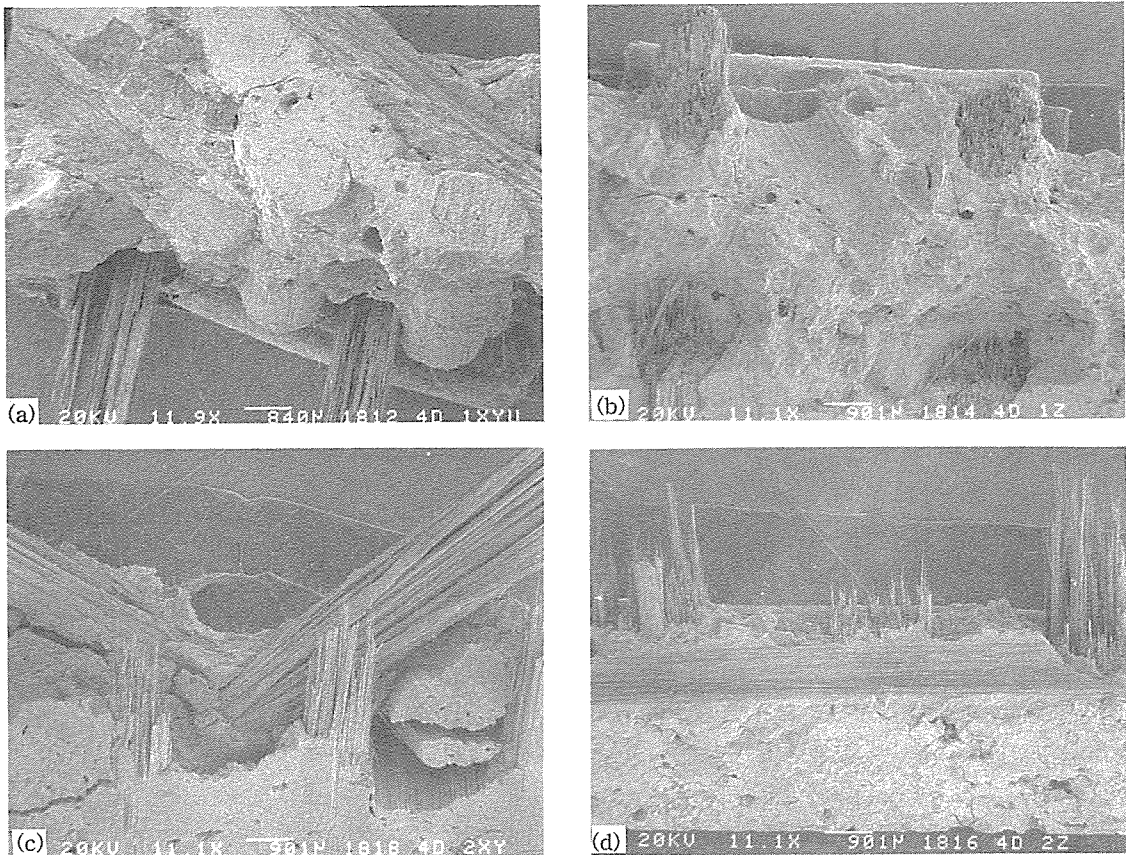


Fig. 10. SEM photographs of fractured surfaces after flexural test of 4D CRFC (a) Type I (X, Y, U) (b) Type I (Z) (c) Type II (X, Y, U) (d) Type II (Z).

Fig. 10은 4D CRFC type I 과 II의 기계적 강도 측정한 후 파괴된 시편의 단면을 SEM을 이용하여 관찰한 사진이다. X, Y, U 방향과 Z 방향의 경우, 모두에 있어서 길이 방향으로 보강된 rod가 강도에 가장 큰 영향을 주어 섬유 pull-out 현상이나 계면의 탈리현상이 일어나지 않고 절단된 것을 볼 수 있고, 폭 방향이나 사선 방향으로의 보강은 강도에 별다른 도움을 주지 못하고 취약한 계면부분에서 탈리된 것을 볼 수 있다.

Type I 은 보강섬유 보다 matrix가 과도하게 많이 존재하므로써 matrix에 의한 파괴형태를 관찰할 수 있었으며 이와 반대로 type II는 보강섬유의 파괴 형태가 나타난 것을 볼 때 강도가 높게 나타나는 데 기여한 것으로 보여진다.

4. 결 론

Hexagonal형의 4방향성 프리폼을 석탄계 핏치로 고밀도화하여 탄소/탄소 복합재를 제조하고 그의 물성을 관찰해 본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) 가압함침탄화에 의한 밀도의 변화를 측정해 본 결과, type I 은 8차 PIC 후 1.723g/cm^3 에 도달하였고, type II는 5차 PIC 후 1.828g/cm^3 에 도달하였다.
- (2) 함침용 핏치의 열처리온도가 증가함에 따라 결정화도가 증가하는 것을 볼 수 있었으며, 2300°C 의 열처리로는 완전한 흑연화에 이르지 못한다는 것을 알았다.

- (3) Type I 은 전반적으로 $0.1\mu\text{m}$ 이하의 작은 기공들이 다량 분포하였으며, type II는 $0.1\mu\text{m}$ 뿐만 아니라 $10\mu\text{m}$ 이상의 기공도 다량 분포함을 알 수 있었다. 기공률은 Type I 이 12.393%인 반면에 type II는 10.441%로 보다 적게 나타났다.
- (4) 굴곡강도는 섬유분율이 높은 type II가 type I 에 비하여 높게 나타내었고, 섬유보강 방향에 따라서는 실제적으로 강도에 기여하는 섬유분율이 높은 Z축 방향이 X, Y, U축 방향에 비하여 높은 기계적 강도를 나타내었다.

참 고 문 헌

1. E. Fitzer and B. Terwiesch, "Carbon-carbon composites unidirectionally reinforced with carbon and graphite fibers", Carbon, Vol.10, (1972) pp.383-390.
2. J. Jortner, "Macroporosity and Interface Cracking in Multidirectional Carbon-Carbons", Carbon, Vol.24, No.5, (1986) pp.603-613.
3. J. Jortner, In Extended Abstracts of 13th Biennial Conference on Carbon, (1977) pp.377-378.
4. R. L. Burns and J. L. Cook, "In Petroleum Derived Carbons", ACS symposium Series No. 21, (1976) pp.139-1154.
5. T. Hosomura and H. Okamoto, "Effects of pressure carbonization in the C-C composite process" Materials Science and Engineering, A143, (1991) pp.223-229.
6. J. H. Cranmer, I. G. Plotzker, L. H. Peebles. Jr. and D. R. Uhlmann, Carbon 21, (1983) p.201.
7. E. Fitzer and B. Terwiesch, "The pyrolysis of pitch and the baking of pitch bonded carbon/carbon composites under nitrogen pressure up to 100 bar", Carbon, Vol.11, (1973) pp.570-574.
8. 주혁중 외 3인, "가압함침 탄화공정이 3차원 탄소/탄소 복합재의 특성에 미치는 영향", 한국복합재료학회지, 7권 3호, (1994) pp.51-57.