

## 論文

## 탄소섬유 프리폼의 고밀도화 공정을 위한 Matrix Precursor 핏치의 개질

김호상\* · 오인석\* · 최돈묵\*\* · 박인서\*\*\* · 주혁중\*

Modification of Matrix Precursor Pitch for  
Densification Process of Carbon Fiber PreformHo-Sang Kim\*, In-Seok Oh\*\*, Don-Mook Choi\*\*,  
In-Seo Park\*\*\* and Hyeok-Jong Joo\*

## ABSTRACT

Sulfur and chloranil were added into the raw coal tar pitch for modification to prepare the matrix pitch of 4 directional Carbon/Carbon Composites, and the changes in characteristics of the modified pitch were investigated.

Instead of conventional liquid impregnation process and pressure impregnation carbonization process(PIC), the evacuation pressure impregnation carbonization process (EPIC), combining the above two processes, was employed to make the densification process simple. The 4-directional Carbon/Carbon Composites were then fabricated with weaving type 4-directional pre-forms and modified matrix pitch.

Softening point and carbon yield of the matrix pitch, modified with sulfur and chloranil, were linearly increased to the amount of additives and the heat treatment temperature.

Matrix pitch modified with chloranil exhibited good modification in terms of high carbon yield.

After carbonization-graphitization, cokes porosity of the chloranil modified pitch was lower than that of a raw pitch or a sulfur modified pitch. Densification effect of chloranil modified matrix pitch was also dominant over other modified matrix pitch.

## 초 록

4방향성 탄소/탄소 복합재의 결합재용 핏치를 제조하기 위하여 석탄계 원료핏치에 유황과 클로라닐을 첨가하여 개질하고 특성변화를 관찰하였다. 기존의 고밀도화 방법인 액상 함침공정(Liquid Impregnation Process)과 가압 함침 탄화(Pressure Impregnation Carbonization; PIC)공정을 단일화시킨 감압 가압 함침 탄화(Evacuation Pressure Impregnation Carbonization; EPIC)공정을 도입하여 고밀도화 공정을 단축, 개선하였으며, 직조한 weaving type 4D 프리폼에 개질 핏치를 사용하여 EPIC 공정으로 4방향성 탄소/탄소 복합재를 제조하였다.

\* 충남대학교 고분자공학과

\*\* 경원전문대학 소방안전관리과

\*\*\* 국방과학 연구소

유황과 클로라닐로 개질한 핏치의 연화점과 탄소수율은 첨가제의 양과 온도가 증가함에 따라서 선형적으로 증가하였다. 클로라닐로 개질한 핏치는 탄소수율 등의 개질효과가 우수하였다.

탄화-흑연화 후 코우크스의 기공도는 클로라닐로 개질한 핏치가 원료핏치나 유황으로 개질한 핏치에 비하여 낮게 나타났다. 탄화-흑연화 후 클로라닐로 개질한 핏치로 고밀도화한 것이 다른 것에 비하여 함침효율이 높게 나타났다.

## 1. 서 론

탄소/탄소 복합재(Carbon Fiber Reinforced Carbon; CFRC)는 내열 특성과 열충격 저항성이 우수하고 고온에서 기계적 강도 등이 우수하기 때문에 로켓노즐, 노스콘, 항공기 브레이크 그리고 핵반응기 등과 같은 고온 내열재료로 널리 응용되고 있다[1].

CFRC를 이와같은 초고온 재료로 응용하기 위해서는 밀도가  $1.8 \text{ g/cm}^3$  이상이 되어야 하며, 복합재 내부에 존재하는 기공은 크기가 균일하고 작게 이루어지도록 해야 한다. 이상과 같은 조건을 갖춘 CFRC를 제조하기 위해서는 매트릭스의 선택과 고밀도화 공정의 최적화가 중요한 요건이 된다.

CFRC의 매트릭스로 주로 핏치가 사용되고 있으며, 이 핏치의 열처리후 탄소수율은 CFRC의 고밀도화에 큰 영향을 미치므로 고밀도화 공정을 단축하기 위해서는 탄소수율에 관심을 갖고 접근해야 한다. 높은 탄소수율을 얻기 위해서는 가압 함침 탄화방법과 핏치를 개질하는 방법 그리고 저온 산화방법 등을 통하여 가능하다[2~3].

가압 함침 탄화방법은 고밀도화시 높은 압력을 가하여 핏치내 저비점 물질의 방출을 억제해 주고 열충합을 유도해 줌으로써 90% 이상의 탄소수율이 되도록 상승시킬 수 있을 뿐만아니라 강압적으로 미세기공까지 핏치를 유입시킬 수 있어 고밀도화 효율이 우수한 것으로 알려져 있다[4~5]. 또한 가하는 압력이 증가함에 따라 기공의 크기가 축소되며, 결국 고압조건하에서 기공의 형태는 거의 구형에 가까워지게 된다. 일반적으로 많이 사용되는 핏치의 개질 방법으로는 공기 취입법, 질소취입법 등이 있으며 첨가제를 이용하는 방법으로는 유황 첨가법이 널리 알려져 있다[6~8]. 이와같은 공정으로 처리를 하는 이유는 원료핏치 내부에 존재하

는 휘발성 분자의 다량 방출에 따라 탄소수율이 감소하므로 이를 막기 위해서이다. 즉 탄화중인 액체상에서의 이들 휘발성 성분을 제어된 열분해 조건을 통해 방향족화와 더불어 중합과정에 참여 시킴으로서 탄소수율을 높일 수 있다.

다방향성 CFRC의 제조는 UD(Unidirectional)나 2D CFRC와는 달리 프리폼의 제작공정이 복잡하므로 경제성을 충분히 발휘하기 위해서는 공정의 단순화가 요구된다. 이와 같은 요구를 만족시키기 위해서는 프리폼의 제작과정에 대한 단순화된 연구가 선행되어야 하지만 무엇보다도 중요한 것은 앞서도 언급하였듯이 매트릭스로 사용되는 핏치의 개질과 함께 고밀도화 공정의 단축을 통하여 함침효율을 최대한으로 높여줄 수 있는 것이 중요한 관건이 된다.

따라서 본 연구에서는 유황과 클로라닐을 첨가제로 채택하여 원료 핏치를 개질하고, 연화점과 탄소수율 그리고 주사전자현미경 관찰 등을 통하여 개질효과를 알아보았다.

함침공정에 기존의 PIC(Pressure Impregnation Carbonization) 공정을 감압 가압 함침 탄화(Evacuation Pressure Impregnation Carbonization; EPIC) 공정으로 개선하고 개질한 핏치로 4D 프리폼을 고밀도화하여 4D CFRC 제조공정의 단축 가능성에 대하여 연구하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 실험 재료

4D CFRC 제조에 사용한 보강섬유는 (주)태광산업의 PAN제 고강도 섬유(TZ-307)를 사용하였으며, 매트릭스는 정우석탄화확(주)의 석탄계 핏치를 사용하였다[9].

또한 매트릭스 핏치를 개발하기 위하여 사용한 첨가제중 유황은 Shinyo Pure Chemicals사의 것을 사용하였으며, 클로라닐(Tetrachloro-1, 4-benzoquinone)은 Aldrich사의 융점이 289°C이고 순도가 99%인 것을 사용하였다.

## 2-2. 실험 방법

### 2-2-1. 매트릭스 핏치의 개발

#### 2-2-1-1. 유황 처리

매트릭스 핏치의 특성을 갖는 동시에 고밀도화 공정을 단축시킬 수 있는 핏치를 제조하기 위하여 석탄계 원료 핏치에 유황을 첨가하여 개발하였다.

200mm 높이와 25mm 직경의 시험관에 유황이 4~10wt% 첨가된 핏치를 충전하고 fluidized sand bath에서 4°C/min의 승온속도로 질소를 1l/min로 주입하면서 240~320°C까지 각 각 10~50분간 유지시키면서 개발하였다.

#### 2-2-1-2. 클로라닐 처리

유황을 첨가한 핏치의 개발시 사용한 동일한 장치를 사용하여 클로라닐(Tetrachloro-1, 4-benzoquinone)을 4~10wt%로 핏치에 혼합한 후, 290°C, 320°C 및 350°C의 세 온도조건에서 10분~50분간 유지시키면서 개발하였다.

### 2-2-2. 프리폼 제조

섬유 부피분율이 높은 프리폼을 얻기 위하여 탄소섬유속(bundle)을 그대로 사용하여 직조하는 weaving 방법으로 4D 프리폼을 제조하였다. 또한 4D 프리폼을 조밀하게 하기 위하여 프레스로 압착을 하였으며, 이러한 방법을 통하여 섬유의 부피분율은 기존의 30Vol.% 정도에서 60Vol.%에 이르는 매우 섬유분율이 높고 조밀한 프리폼을 얻을 수 있었다.

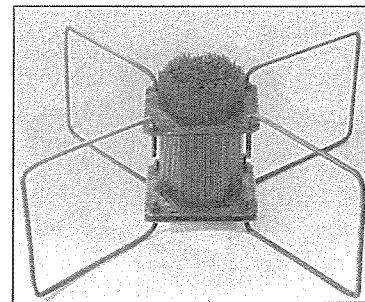
4D 프리폼의 기하학적인 구조는 Z축 방향을 축으로 하여 X, Y, U축 방향으로 60°씩 번갈아 보강된 형태를 취하였다.

Fig.1(a)와 같이 조립, 제작된 치구에 꽂은 금

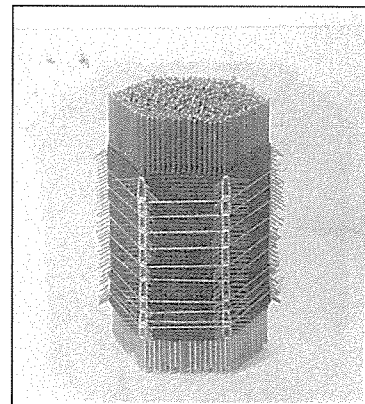
속봉 사이로 Fig.1(b)와 같이 TZ-307 12K, 2 yarn을 동일평면상에 3방향으로 번갈아 직조하였으며, 이렇게 배열된 섬유는 Fig.1(c)와 같이 프레스를 이용하여 섬유 압착판을 가압하여 장시간 유지시켜 주었다. 그리고 Fig.1(d)와 같이 Z방향의 금속봉을 제거하면서 TZ-307 12K, 4 yarn으로 치환하여 Fig.1(e)와 같이 제작하였다.

### 2-2-3. 함침 공정

기존의 함침공정인 진공 액상함침법과 가압 함침 탄화공정을 단일화한 감압 가압 함침 탄화(EPIC)공정을 채택하였다.

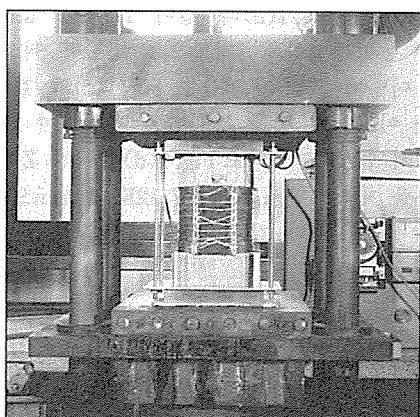


(a)

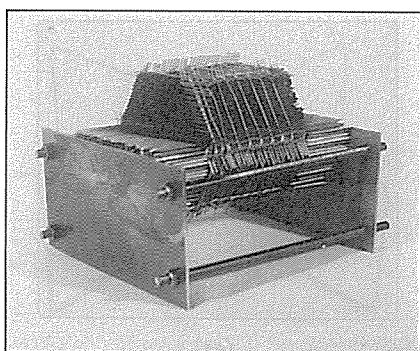


(b)

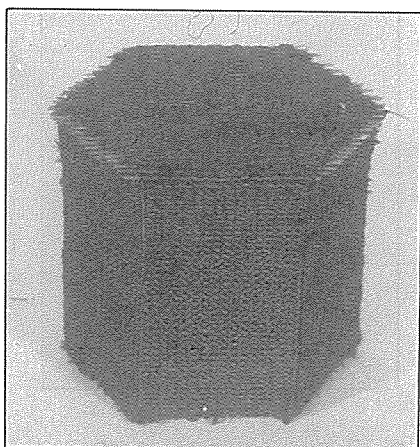
Fig.1. Preparation processes of 4D preform by weaving method ; (a) tool for weaving, (b) weaving of X,Y,U direction fiber bundles, (c) compaction by press, (d) substitution of Z direction metallic rods with fiber bundle, (e) weaving type 4D preform.



(c)



(d)



(e)

Fig. 1. Continued

분말상으로 분쇄한 핏치에 유황 또는 클로라닐을 8wt% 첨가한 후 균일하게 혼합하여 Fig.2와 같은

PIC 반응기속에 프리폼과 함께 넣은 후, Fig.3과 같은 온도-압력 profile로 가압 함침 탄화하였다. 먼저 저비점 물질의 방출을 촉진시켜 탄소수율을 상승시키고 용융된 핏치가 시편내부로의 유입이 용이하도록 하기 위하여 320°C까지 3시간 동안 가압해 주었다.

이때 반응기내에서 용융된 핏치가 함침과 동시에 첨가제에 의한 개질이 이루어지도록 유도하였다.

동시에 반응기의 바닥에 별도로 설치된 하부가 열로를 사용하여, 아래부분 부터 가열하여 모세관 현상에 의한 시편내부의 핏치 유입을 유도하였다. 이렇게 가압을 한 후 핏치의 점도가 낮은 320°C에서 100bar의 압력하에서 5시간 동안 유지하여 시편

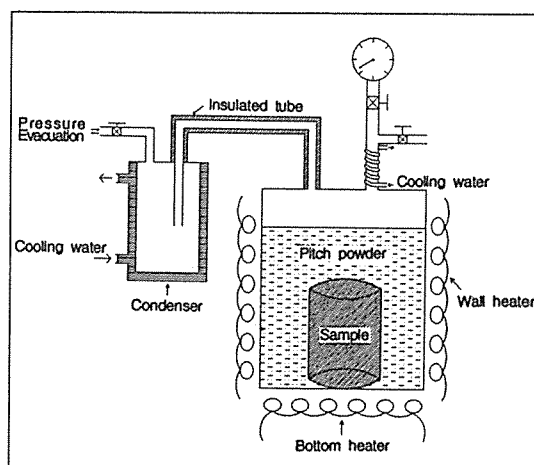


Fig. 2. Schematic diagram of EPIC apparatus

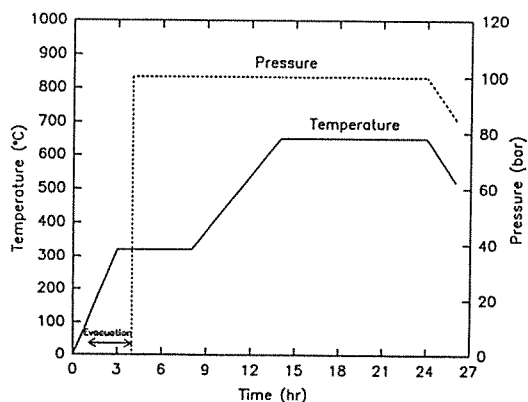


Fig. 3. Temperature and pressure profile of EPIC process

내부까지의 함침을 유도하였고, 다시 이를 650℃까지 상승시켜 10시간 동안 코우크스화 시켰다. 이를 다시 box furnace에서 1000℃까지 탄화시켰으며, 흑연화도를 높여주고 복합재내의 단힌기공을 열어주기 위하여 100℃/hr의 승온속도로 2300℃까지 고온 열처리하였다.

## 2-3. 분석

### 2-3-1. 연화점 측정

석탄계 원료핏치 및 개질핏치의 연화점은 Mettler FP 800을 이용하여 2℃/min의 승온속도로 가열하여 측정하였다.

### 2-3-2. 열중량 분석

개질한 핏치의 탄소수율을 측정하기 위하여 Du-pont Model 951 Thermo Gravimetric Analyzer (TGA)를 사용하여 질소분위기하에서 10℃/min의 승온속도로 상온에서 1000℃까지의 무게 감소율을 측정하였다.

### 2-3-3. 기공면적 측정

감압 가압 탄화공정으로 개질한 핏치의 상대적 기공도를 비교하기 위하여 코우크스를 주사 전자현미경으로 촬영한 다음 image analyzer로 기공면적비를 측정하였다.

### 2-3-4. 주사 전자현미경 관찰

감압 가압 탄화공정으로 개질한 핏치 코우크스의 기공형태를 관찰하기 위하여 JEOL Co.의 JSM-840A 주사 전자현미경을 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 함침용 핏치의 개질 효과

#### 3-1-1. 연화점 변화

핏치의 연화점은 함침온도를 결정하는데 있어서 상당히 중요한 인자이므로 유황과 클로라닐의 첨가량과 열처리온도에 따른 연화점을 분석하였다.

Fig.4는 유황을 첨가했을 때 나타나는 연화점변화로써 유황이 첨가되지 않은 것의 연화점은 123℃정도였으나 첨가량과 처리온도가 증가함에 따라 거의 선형적으로 상승하였다. 240℃에서는 10wt% 첨가한 경우 연화점이 약 100℃정도 상승하였으며 그 이상의 온도에서는 첨가량이 증가할수록 상승효과가 상당히 크게 나타내었다. 이같은 이유는 유황으로 인한 탈수소화, 가교 및 고리화반응 때문인 것으로 생각된다.

280℃에서 10wt%, 320℃에서 8wt% 첨가해 준 경우, 본 실험에 사용한 연화점 측정 장치로는 측정되지 않는 것을 볼 때 300℃ 이상인 것으로 추측되며, 본 내용에는 도시하지 않았지만 동일한 온도에서의 개질시간(10, 30, 50분)에 따른 영향은 미약한 반면에 유황의 함량과 온도가 직접적으로 영향을 주는 인자임을 알 수 있었다.

동일한 양의 황을 첨가한 핏치의 연화점 상승곡선은 그 반응온도가 높아질 수록 곡선의 기울기가 큰 것으로 보아 핏치의 중합반응 속도가 빨라지는 것으로 판단되었다.

Fig.5는 클로라닐의 첨가량에 따른 연화점의 변화로써 클로라닐은 유황으로 개질한 경우 보다 효과적으로 연화점 상승에 기여하였는데, 이것은 열

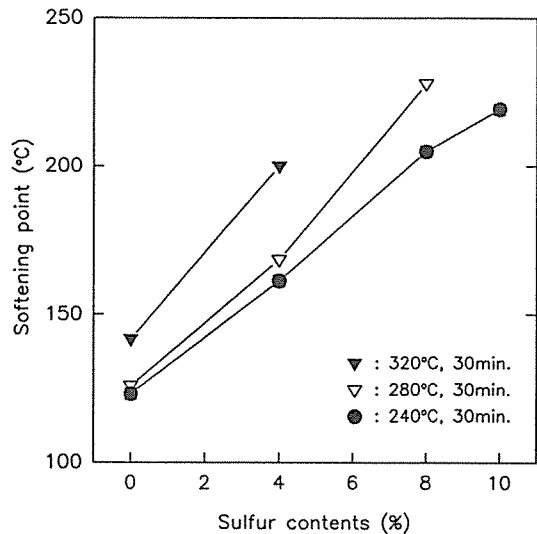


Fig. 4. Variation of softening point with the amounts of added sulfur at different heat treatment temperatures.

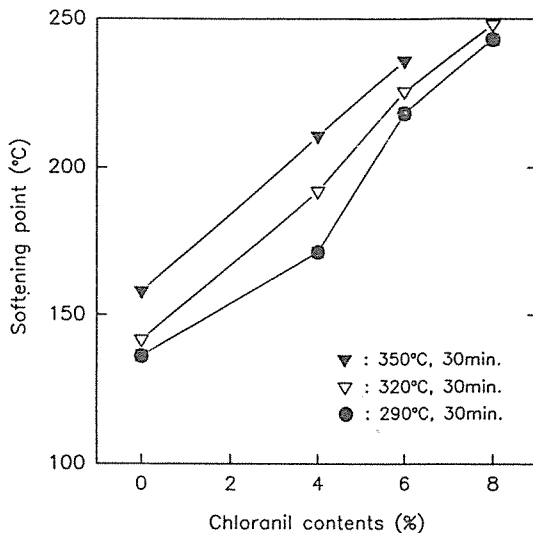


Fig. 5. Variation of softening point with the amounts of added chloranil at different heat treatment temperatures.

처리온도가 높을 뿐만아니라 클로라닐에 포함되어 있는 염소에 의한 탈수소화 중합반응속도가 보다 빠르기 때문인 것으로 보여진다. 즉, 염소는 핏치의 성분과 함께 탈수소화 반응을 일으켜 Quinone의 형성 및 핏치의 다방향축화를 유도한 것으로 판단 된다.

### 3-1-2. 탄소수율 변화

연화점 측정에서 나타난 결과를 토대로하여 열처리 온도가 320°C인 경우 첨가량에 따라 탄소수율을 측정하기 위하여 1000°C까지 질소분위기 하에서 열중량 분석을 하였다.

Fig. 6에 나타내었듯이 유허의 함량에 따른 탄소수율 변화는 8wt% 첨가했을 때 66%의 높은 탄소수율을 얻을 수 있었다. 이와같이 탄소수율이 증가되는 이유는 탈수소화와 함께 핏치내의 탄소 성분으로 가교화가 잘 이루어졌기 때문으로 판단 된다. 10wt%의 첨가는 탄소수율이 약간은 증가하였으나 탄소수율의 증가 폭보다 연화점과 용융점도의 증가폭이 커져 함침에 있어서는 문제가 있을 것으로 판단되었다.

클로라닐의 함량에 따른 탄소수율의 변화는 역시 8wt% 첨가했을 경우에 70%의 높은 탄소수율을

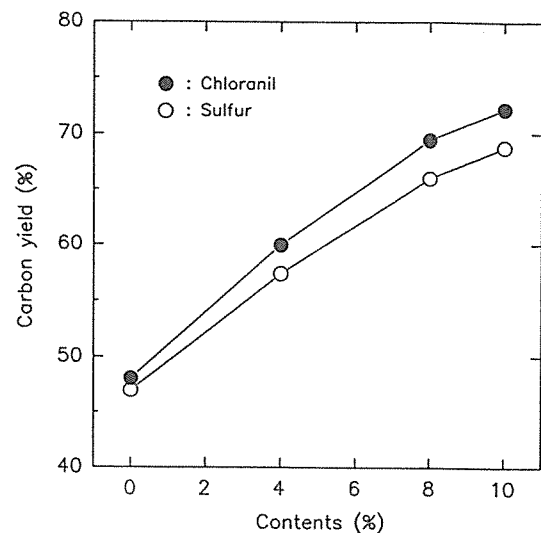


Fig. 6. Variation of carbon yield with the amounts of added sulfur and chloranil after heat treatment at 320°C

나타내었으며, 이때의 연화점은 250°C 정도로써 함침에는 문제점이 없을 것으로 보였다. 그러나 10wt%를 첨가한 경우는 탄소수율이 72.2%로 보다 높았으나 연화점이 300°C 이상으로 용융점도 역시 상당히 높을 것으로 추측되므로 함침면에서의 문제점이 있을 것으로 판단되었다.

### 3-1-3. 기공분포도 관찰

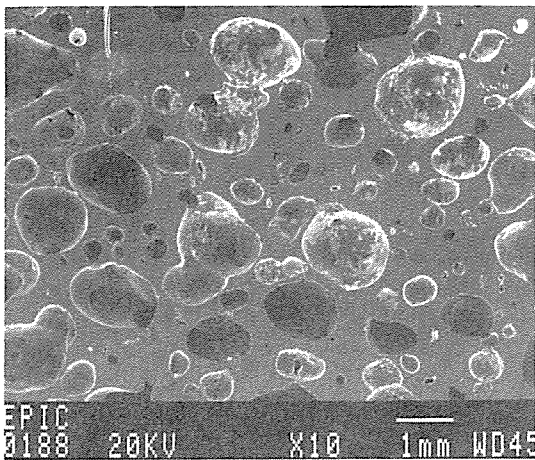
메트릭스로 사용된 핏치는 열처리 과정에서 저비점 물질을 다량 방출함에 따라 큰 기공을 많이 형성하게 된다. 이와같은 기공들은 탄소/탄소 복합체의 물성 감소를 초래하므로 가능한 한 기공이 형성되지 않도록 조절하는 것이 바람직하다. 기공도와 밀도의 관계가 밀접하다고 볼 때 기공도가 클수록 고밀도화에 필요한 시간이 증가되므로 고밀도화를 단축하기 위해서는 기공도를 줄여주는 것이 중요하다. 그러므로 본 실험에서는 가압 탄화공정중에 핏치를 개질하고 난 뒤 형성된 코우크스의 기공 관찰을 통하여 기공 감소의 가능성을 알아보았다.

Fig. 7(a)는 첨가제를 첨가하지 않고 가압 가압 탄화한 코우크스의 기공 사진으로서 지속적인 가압에 의하여 전체적으로 큰 기공들이 균일하게 다량

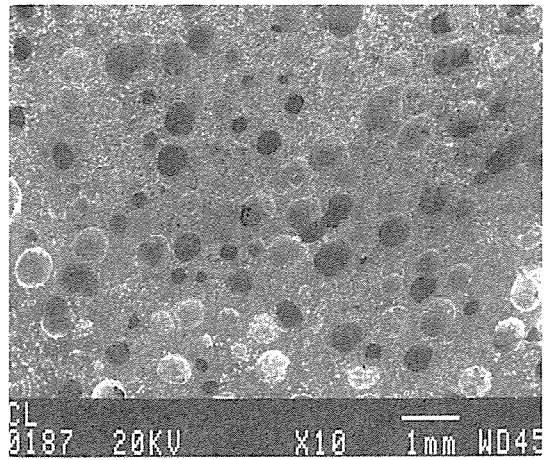
분포하고 있음을 관찰 할 수 있었다. Fig.7(b)는 유황을 8wt% 첨가하고 감압 가압 탄화한 것으로 전체적으로 기공들이 매우 불균일한 현상을 나타내고 있으며 부분적으로 큰 기공들이 존재하고 있음을 알 수 있었다. 이같은 원인은 유황이 핏치내에서 격렬한 반응을 일으켰기 때문이며 이와 동시에 유황으로 인한 격렬한 탈수소화 중합과 가교반응으로 점도가 매우 빠른 속도로 상승하여 큰 기공들이 미처 방출되지 못하였음을 보여주는 결과이다.

Fig.7(c)는 클로라닐을 8wt% 첨가하고 감압 가

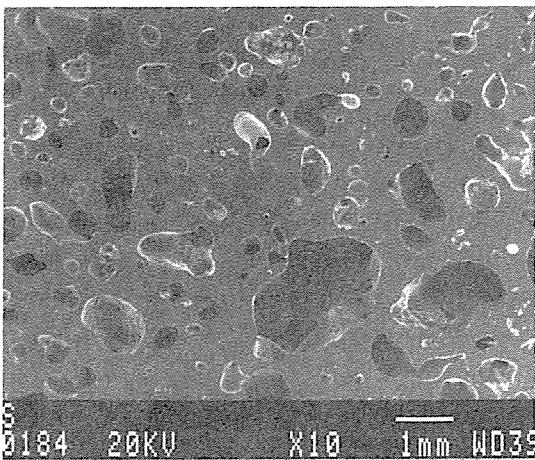
압 탄화한 것으로 전체적으로 기공의 크기가 상당히 감소하였으며 기공분포 역시 균일하게 분포하고 있음을 알 수 있었다. 클로라닐에 존재하는 염소기는 탈수소화 중합을 유발하여 크기가 동일한 염소기체를 지배적으로 상당량 방출하여 매우 고르고 작은 기공을 형성함과 동시에 핏치내의 크고 작은 기공형성 물질들은 중합에 대부분 참여시키므로 기포형성을 억제시켰기 때문으로 생각된다. 또한 Fig.7의 (d) 사진을 보면 큰 기공 주위에 다른 코우크스에서는 나타나지 않았던 50 $\mu$ m 정도의 또다른



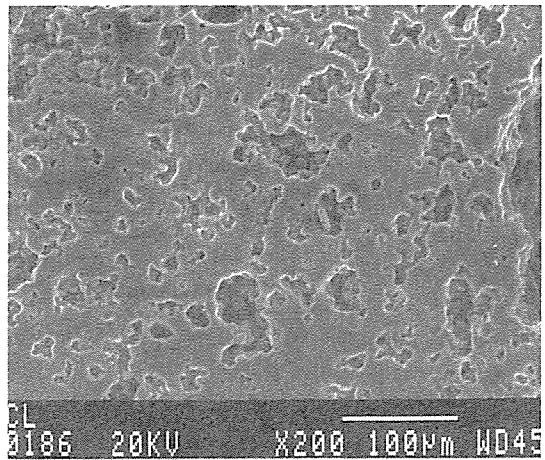
(a)



(c)



(b)



(d)

Fig. 7. SEM Photographs of cokes after EPIC with additives ; (a) raw pitch( $\times 10$ ), (b) sulfur added( $\times 10$ ), (c) chloranil added( $\times 10$ ), (d) chloranil added( $\times 200$ ).

미세 기공들이 존재하여 다공질의 코우크스 상으로 이루어졌음을 관찰할 수 있었다. 이와같은 기공은 아주 미세한 염소기체가 핏치내에서 방출되면서 형성된 기공으로 보여진다. 결국 이 기공은 복합재의 재함침시에 핏치가 유입될 수 있는 통로로 작용하여 함침효율을 높여주는데 지대한 영향을 미칠 것으로 기대된다.

각 코우크스의 기공을 화상분석한 결과 Fig. 8 과 같이 편적비에 있어서 개질하지 않은 경우가 64.44%였으나 유황으로 처리한 경우 47.69%였으며 클로라닐로 처리했을 경우는 40.67%로 가장 작게 나타났다. 그러나 클로라닐로 처리한 경우는 Fig. 7(d)에서 관찰된 바와 같이 미세기공을 감안 한다면 기공도가 보다 클 것으로 예상된다.

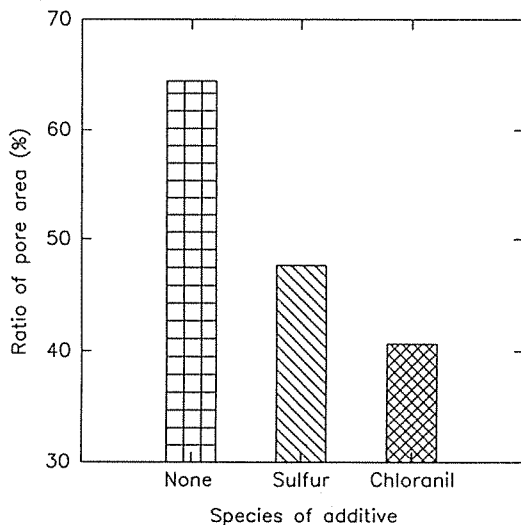


Fig. 8. Ratio of pore area of cokes after EPIC with different additives.

### 3-2. 4D 프리폼의 밀도 변화

Weaving type 4D 프리폼과 함께 핏치에 유황 또는 클로라닐을 첨가하고 감압 가압 함침 탄화공정에 적용해 보았으며, 이에 따른 2차 함침까지의 밀도변화는 Fig. 9와 같이 나타났다.

전체적인 밀도 증가율을 보면 2차 함침전까지는 개질하지 않은 경우와 유황으로 처리한 경우가 클로라닐로 처리한 경우 보다 높게 나타났으나, 2차

함침을 거치면서 유황으로 처리한 경우의 밀도 증가율이 낮은 결과를 보였다. 탄소수율면에서 유황으로 개질한 경우가 개질하지 않은 경우 보다 높게 나타난 것으로 보아 함침핏치의 잔류탄소량이 많아 밀도 증가율이 높을 것으로 예상해 보았으나, 유황을 첨가한 경우는 핏치내에서 탈수소화와 가교 반응에 따른 급격한 점도상승이 이루어지므로써 복합재 기공내로의 함침효율이 떨어졌기 때문에 밀도증가율이 낮은 것으로 보여진다. 반면에 클로라닐 처리의 경우는 1차 함침에서 2차 함침까지 대략 20%의 높은 상승률을 보여 주었다.

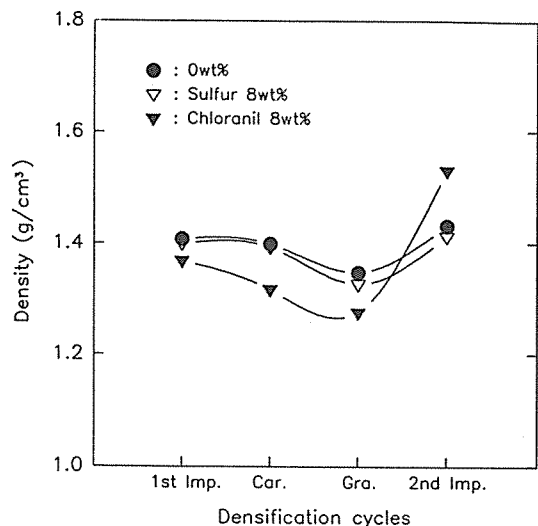


Fig. 9. Density changes of 4D CFRC with the densification cycles for modified pitch.

이는 클로라닐로 처리된 핏치 코우크스의 기공은 매우 작지만 다공질로 이루어져 있으므로 재함침시 핏치의 유입이 양호할 뿐만아니라 Fig. 10에 나타난 바와 같이 코우크스의 흑연화시 상당한 열 수축률(31.283%)로 인해 많은 균열이 형성되어 함침에 유리한 열린기공을 형성하였기 때문으로 생각된다.

반면 유황처리한 경우에 있어서는 유황의 가교 반응으로 인한 매트릭스의 고형화 현상으로 인해 흑연화시 열 수축률(13.929%)이 적어 탄화 및 흑연화시 열린기공의 형성이 미흡하였기 때문으로 보여진다. 이상의 결과로 볼 때 2차 함침까지 밖에



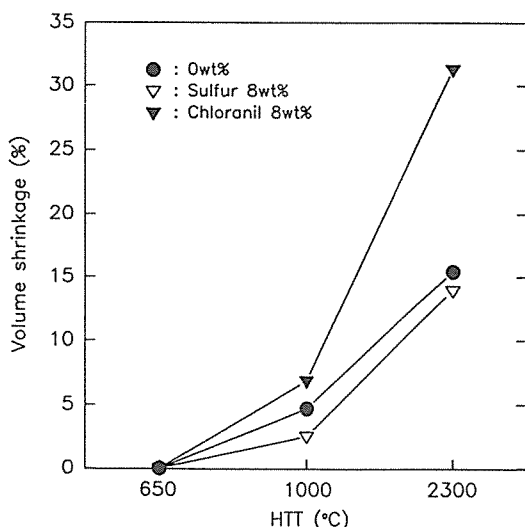


Fig. 10. Variation of volume shrinkage of cokes with the heat treatment temperature after EPIC with different additives.

하지 않았지만 감압 가압 함침 탄화공정에 클로라닐을 첨가해 줄 경우가 고밀도화 공정의 단축 가능성이 가장 클 것으로 판단되었다.

#### 4. 결 론

유황과 클로라닐을 첨가하여 석탄계 원료 핏치를 개질하였으며, 직조한 weaving type 4D 프리폼을 개질핏치와 함께 EPIC 공정에 도입해 본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 유황과 클로라닐로 개질한 매트릭스 핏치의 연화점은 첨가량과 온도가 증가함에 따라서 선형적으로 증가하였으며 클로라닐로 개질한 경우가 연화점이 가장 높게 나타났다.

(2) 탄소수율은 첨가제의 첨가량이 증가함에 따라서 선형적으로 증가하였으며, 320°C, 8wt% 첨가하여 개질하였을 경우, 탄소수율이 유황은 66% 인 반면에 클로라닐은 70%로 개질효과가 보다 우수하게 나타났다.

(3) 코우크스의 기공도에 있어서 개질하지 않은 원료핏치가 64.44%로 가장 크게 나타났으나 클로라닐로 개질한 것은 40.67%로 상당한 감소효과를 보였다.

(4) 4D 프리폼에 원료핏치와 유황으로 개질한 핏치로 함침해 주었을 경우 1차 함침시에는 가장 높은 밀도를 보였으나 2차 함침시에는 클로라닐로 개질한 것이 가장 높은 밀도를 나타내었다.

#### 참 고 문 헌

1. Fitzer, E. and Gkogkidis, A., Carbon fiber reinforced carbon composite fabricated by liquid impregnation, petroleum-derived carbons", ACS Symposium series 303, (1986) 346-378.
2. White, J. L. and Sheaffer, P.M. "Pitch based processing of carbon-carbon composites", Carbon, 27(5), (1989) 697.
3. Hosomura, T. and Okamoto, H., "Effect of pressure carbonization in the C/C composite process.", Mat. Sci. & Eng., A143 (1991) 223-229.
4. Fitzer, E., Hüttinger, K.J. and Tillmanns, H., Proc. 4th Int. Conf. on Carbon and Graphite, London (1974) 108.
5. Hüttinger, K.J and Rosenblatt, U., Prepr. 12th Biennal Conf. on Carbon, Pittsburgh (1975) 269.
6. Barr, J.B. and Lewis, I.C., "Chemical changes during the mild air oxidation of pitch", Carbon, 16, (1978) 439.
7. Park, Y.D., Korai, Y. and Mochida, I., "Preparation of anisotropic mesophase pitch by carbonization under vacuum", J. Mater. Sci., 21 (1986) 424-428.
8. Fitzer, E., Huttner, W. and Manocha, L. M., "Influence of Process Parameters on the Mechanical Properties of Carbon/Carbon Composites with Pitch as Matrix Precursor", Carbon, 18, (1980) 291-295.
9. 주혁중 외 4인, "Hexagonal형 프리폼을 이용한 4방향성 탄소/탄소 복합재의 물성", 한국복합재료학회지, 제9권 제1호, (1996) 63-71.