

論文

탄소섬유/페놀수지 복합재의 탄화공정에 관한 연구

III. 경화압력에 따른 기계적 물성

최철립* · 장정식** · 윤병일***

Carbonization Process of Carbon Fiber/Phenolic Resin Composites

III. Mechanical Properties with Different Cure Pressure

Chul Rim Choe*, Jyongsik Jang** and Byung-il Yoon***

ABSTRACT

Using the phenolic resin(SC-1008) for matrix resin, carbonization process has been performed by resin impregnation method. In order to improve the mechanical performance of carbon/carbon composite, different cure pressures of reimpregnated phenolic resin were introduced and heating rate, specimen thickness and different carbon fiber type and shape were evaluated for carbon/carbon composite in detail.

Compared to the conventional cure method, the mechanical properties of carbonized specimen were conspicuously improved by pressurized resin cure method. In the case of interlaminar shear strength, it does not strongly depend upon the heating rate of carbonization but increases with increasing the number of carbonization. For the comparison of mechanical properties between green body and final carbonized specimen, performance evaluations for flexural modulus and interlaminar shear strength were undertaken.

초 록

매트릭스 수지로 열경화성 수지인 SC-1008 페놀수지를 이용하여 수지함침법에 의해 탄소/탄소 복합재료의 탄화공정을 수행하였다.

탄소/탄소 복합재료의 물성 향상을 위하여 재함침 수지의 경화시 상압 경화법과 가압 경화법을

* 정회원, 한국과학기술연구원 고분자복합재료연구실

** 정회원, 서울대학교 공과대학 공업화학과

*** 정회원, 국방과학연구소 복합재료연구실

시도하였으며, 탄소섬유의 형태 및 조직, 가열속도, 시편의 두께 등이 기계적 물성에 미치는 영향을 검토하였다. 가압 경화법에 의한 탄화 시편이 상압 경화법에 비해 현저한 기계적 물성향상이 관찰되었다.

가열속도에 따른 최종 탄화물의 층간 전단력의 변화는 적었으나 탄화공정수가 증가함에 따라 점진적으로 증가하였다. 최종 탄화물의 기계적 물성은 탄소섬유의 종류와 형태, 그리고 탄화섬유/페놀수지의 계면특성에 크게 의존하였다.

Green body 물성과 최종 탄화물의 기계적 물성에 대한 고찰은 사용된 탄소섬유의 종류와 형태, 수지의 경화방법에 따라 비교, 고찰되었다.

1. 서 론

탄소섬유와 탄화 매트릭스에 의해 구성된 탄소섬유 강화 탄소 복합재료(탄소/탄소 복합재료)는 고온특성이 우수하여 광범위한 분야에 걸쳐 응용되어지는 첨단 고분자 복합재료이다[1-19]. 이와 같은 탄소/탄소 복합재료는 1960년대 후반기에 접어들면서부터 고강도 탄소섬유를 이용한 다방성 복합재료 구조물에 대한 연구가 활발히 진행되었다.

탄소/탄소 복합재료는 탄화수소를 열분해하여 탄소섬유 표면에 증착시키는 화학증착법(chemical vapor deposition)과 매트릭스 수지를 함침시켜 탄화시키는 수지 함침법(resin impregnation)에 의해 제조된다[20-22].

수지함침법은 광범위하게 사용되는 탄소 매트릭스의 도입방법으로써, preform 함침과 고밀도화를 위한 열처리의 반복 단계를 통해 수행되어진다. 수지함침법은 함침수지의 점도, 탄화수율, 밀도, 미세구조 및 흑연화도 등이 중요한 변수들이다. 함침수지의 종류, 탄화섬유의 표면처리, 탄화공정 방법, 탄화공정 cycle에 따르는 최종 탄화물의 기계적 물성, 미세구조 및 morphology, 탄소섬유/매트릭스 수지 사이의 계면특성은 최종 물성에 영향을 주는 중요한 인자로 보고되었다.

Markovic은 산화된 PAN계 탄소섬유와 미산화된 탄소섬유를 이용하여 페놀수지와 복합재료를 제조하여 1270°K까지 열처리하여 탄화공정에 관해 연구를 행하였다[23]. 탄화체의 수축의 경우, 770°K 이하에서는 매트릭스 수지에 의한 수축은 탄소

섬유에 의해 억제되며, 770°K 이상에서는 탄소섬유/수지의 접착력이 저하됨에 따라 porosity가 점진적으로 증가하게 된다. 탄화공정중 870~970°K에서는 화학적 변화가 크게 일어나며, 고온에서 탄화공정을 수행할 경우 산화된 PAN계 탄소섬유와 수지 사이의 반응은 섬유 물성을 저하시킴으로써 최종 물성의 감소를 야기시켰다.

Perry는 서로 다른 14개의 탄소섬유와 매트릭스 수지를 조합하여 탄화공정중 기계적 물성을 조사하였다[24]. 탄소섬유와 매트릭스 수지 사이의 계면결합이 나쁠 경우에는 전체적인 기계적 물성이 크게 저하되었다. 이와같은 약한 계면결합력은 주로 탄소섬유와 매트릭스 수지의 열팽창 계수의 차이에 의거하며, 탄화공정의 온도를 증가시켜줄 경우 탄화체 내부에 존재하는 휘발성 물질을 제거시켜 줄 수 있으며, 재함침시 계면간의 간격은 감소시켜 줄 수 있으므로 매트릭스층 사이에 계면결합력을 증진시켜 줄 수 있다.

탄소섬유 표면처리에 따른 기계적 물성의 영향에 대한 연구가 Fitzer에 의해 행하여졌다[25]. 탄화물의 물성 향상은 주로 매트릭스 수지의 충진을 통해 이루어지며, 고밀도화를 통한 탄소/탄소 복합재료의 최종적 접착력은 주로 탄화체의 물리적 특성에 기인한 것이다.

Jones는 PAN계와 pitch계 탄소섬유와 탄화 매트릭스로서 coal tar pitch와 페놀수지를 사용하여 3차원 탄소/탄소 복합재료의 미세구조에 관하여 연구하였다[26]. 탄화공정중 탄소섬유 주변의 매트릭스는 섬유의 미세구조에 의해 크게 영향을 받으며, 소량의 탄소섬유를 포함한 탄소/탄소 복합

재료의 경우에도 섬유의 미세구조는 최종 물성에 직접적인 영향을 미치게 된다.

Manocha는 2차원 탄소/탄소 복합재료 제조시 페놀수지를 탄화 매트릭스로 사용하고 coal tar pitch를 함침물질로 이용하여 inert한 분위기에서 1000°C까지 시간당 10°C로 탄화공정을 행하였다[27]. 탄화시편은 25 bar 압력하에서 coal tar pitch를 이용하여 재함침을 하여 밀도, 굴곡 강도, 굴곡 탄성율, 층간 전단력을 측정하여 기계적 물성에 관한 연구를 하였다. 탄화공정시 전반적으로 밀도는 감소추세를 나타내었으며, 4차 탄화공정 후에는 밀도증가가 둔화하는 현상을 나타내었다. 수지함침법에 의한 탄소/탄소 복합재료를 제조시, 재함침 수지의 경화압력은 탄화된 시편 내부에 도입되는 수지의 함량에 중요한 영향을 주게 되며, 효과적인 재함침은 궁극적으로 탄소/탄소 복합재료의 기계적 향상을 도모하게 된다.

본 연구에서는 페놀수지를 함침용 수지로 사용하여 서로 다른 탄소섬유에 함침시켜 green body를 제조하고, 탄화공정 및 고밀도화 공정시 재함침 수지의 경화압력 변화에 따른 탄화물의 기계적 물성을 고찰하였고, 탄화시 가열속도 및 탄화공정수에 따른 영향, 섬유의 형태 및 종류에 따른 최종 탄화물의 기계적 물성을 비교, 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 탄소섬유와 함침용 수지

사용된 탄소섬유는 Celanese사의 PAN계 고강도 섬유인 G-30 cloth와 Amoco사의 Rayon계 탄소섬

유인 Thornel WCA carbon cloth를 사용하였다. 이들 탄소섬유의 물성은 표 1과 같다.

수지로는 Monsanto사의 SC-1008 페놀수지를 사용하였다. SC-1008 수지는 레졸용 straight 페놀수지로서 비중은 1.134이며, 조성은 고형분 60.1%, free phenol 10.3%, isopropanol 23%, methanol 4%, 수분 2.6%로 구성되어 있다.

2-2. 탄소섬유의 표면처리

본 실험에서 사용된 탄소섬유를 용매로 Dichloromethane을 이용하여 Soxhlet 장치로 5일 동안 추출하여 탄소섬유 표면의 불순물을 제거하였다. 이와 같이 표면처리된 탄소섬유는 진공 오븐을 이용하여 상온에서 0.1 torr 진공하에서 2일간 건조를 행하였다.

2-3. 경화반응 및 탄화공정

탄소섬유를 페놀수지에 함침시켜 페놀수지가 함유하고 있는 용제를 상온에서 7일간 건조하여 제거하였다. 얻어진 prepreg는 green body를 제조하기 위하여 open leaky mold를 사용하였다. Green 제조를 위한 경화조건은 압력 250psi이며, 몇단계의 온도변화를 거쳐 경화를 시도하였다[28]. 제조된 green body의 fiber volume은 약 60vol%이었다.

탄소/탄소 복합재료의 green body를 탄화시키기 위하여 tube형 탄화로를 사용하였다. 헬륨을 충전 가스로 사용하여 서로 다른 heating rate로 1100°C까지 탄화를 시도하였다. 탄화공정에 의해 형성된 탄화물은 페놀수지를 이용하여 수지함침법에 의해 상온에서 재함침을 시도하였다. 수지함침 공정은 압력과 온도가 주요 변수로 작용되므로 수지함침용 Autoclave는 압력인자의 연구를 위해 질소가스를 주입하여 함침로내의 압력을 조절하였으며, 또한 외부에 가열장치와 온도 controller를 부착하여 내부 온도를 조절하여 사용하였다. 수지가 재함침된 탄화시편의 경우 20 기압하에서 가압경화를 시도하였다.

2-4. 기계적 물성 측정

Table 1. Properties of WCA Cloth and G-30 Fabric

Fiber	Fiber diameter (μm)	density (g/cm^3)	T.S (psi)	T.M (Msi)
Thornel	9.1	1.40	15,000	1.9
WCA cloth				
Celanese	6.93	1.75	514,000	34.4

T.S : tensile strength

T.M : tensile modulus

탄화시편의 굴곡 강도를 측정하기 위하여 UTM (Universal Testing Machine, Instron 4201)을 사용하여 three-point bending test에 의해 측정하였다. 사용된 support span은 30mm로 고정하였으며, support span과 시편 두께비(L/t)는 약 16이 되도록 고정하였다. 측정에 사용된 load cell은 50kg이었으며 head 속도는 0.5mm/min 이었다. 굴곡탄성율은 stress-strain 곡선의 초기 기울기를 이용하여 다음 공식을 통해 구하였다.

$$E_m = L^3 m / 4bd^3$$

E_m : modulus of elasticity in bending(kg/mm²)

L: Support span(mm)

m: slope of the tangent to the initial straight line portion of the load deflection curve(kg/mm)

b: width of specimen tested(mm)

d: depth of specimen test(mm)

여러가지 조건에 의해 탄화된 시편의 층간 전단력 (Interlaminar shear strength)을 UTM(Instron Model 1350)을 사용하여 측정하였다. 시편의 컷수는 길이 2cm, 폭 1cm로 하였으며, span length는 1.5

cm로 고정하여 측정하였다. 또한 탄화물의 bulk density는 직사각형 시편의 부피와 무게로 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

탄소섬유/페놀수지계를 이용한 탄소/탄소 복합재료의 제조시 탄화시편의 탄화공정수는 최종 물성에 직접적인 영향을 주게 된다. Fig. 1은 Celanese사 G-30 cloth를 이용하여 green body 경화압력을 400psi로 하여 2mm의 두께로 제조한 시편의 탄화공정수에 따른 굴곡탄성율을 나타내고 있다. 이때 사용한 가열속도는 10°C/hr이며, 굴곡탄성율은 탄화공정수가 증가함에 따라 전체적으로 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이같은 현상은 part I에서 전술한 바와 같이 100°C/hr, 50°C/hr에서도 유사하였는데 시간당 10°C의 가열속도로 탄화시킨 시편의 굴곡 탄성율은 빠른 가열속도의 시편에 비해 현저히 높은 값을 나타내고 있다. 탄화공정시 가열속도를 낮출수록 탄화시편의 물성은 급격히 향상되게 되며, 탄소/탄소 복합재료 제조의 경제적

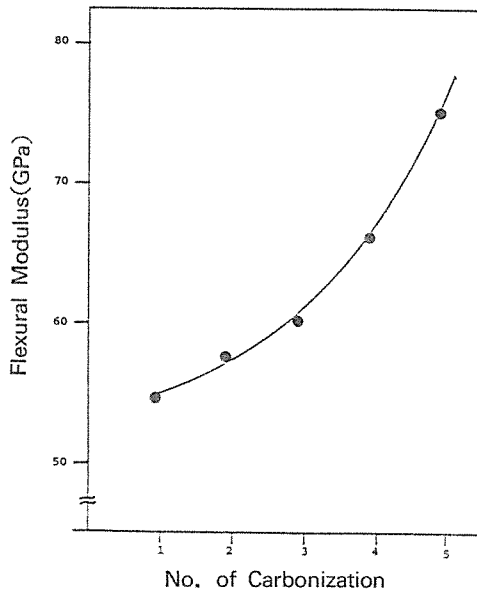


Fig. 1 Flexural Modulus vs. Number of Carbonization(heating rate : 10°C/hr)

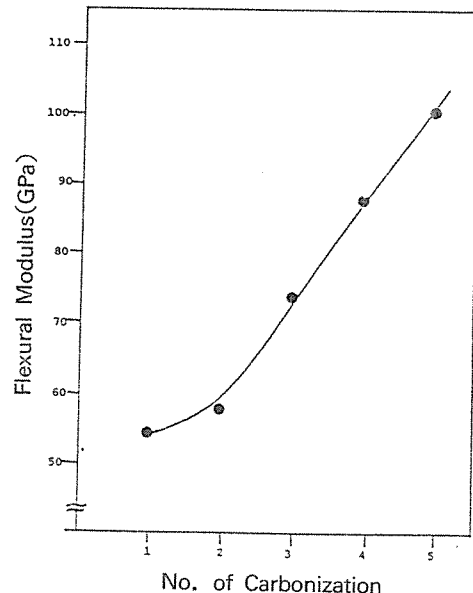


Fig. 2 Flexural Modulus vs. Number of Carbonization(pressurized curing)

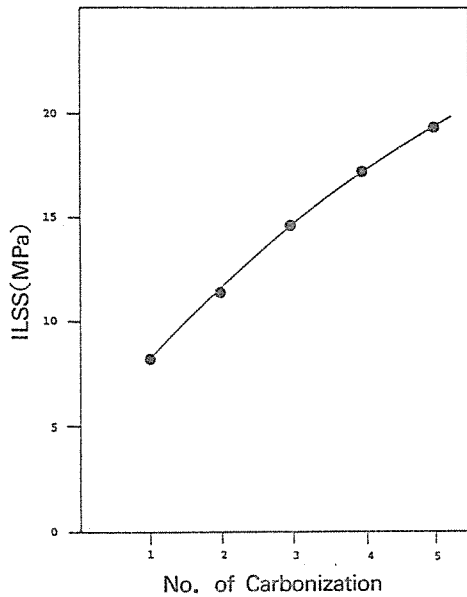


Fig. 3 ILSS vs. Carbonization Process(G-30 plain fabric, heating rate : 10°C/hr).

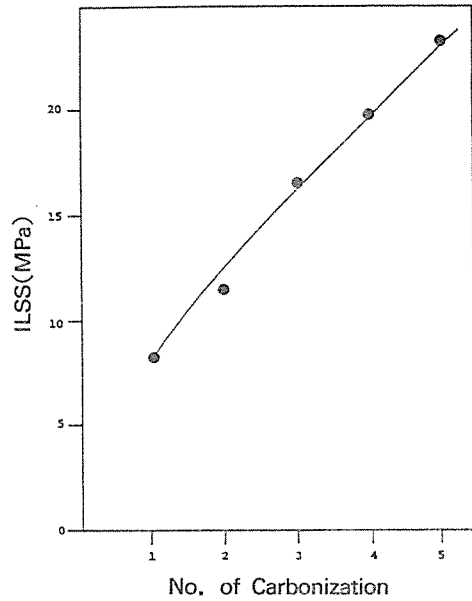


Fig. 4 ILSS vs. Number of Carbonization Process(pressurized cure, heating rate : 10°C/hr).

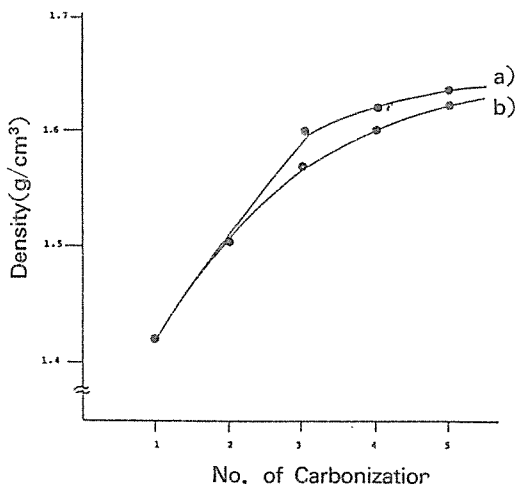


Fig. 5 Bulk Density vs. Number of Carbonization(2mm thickness).
a) resin cure under pressure
b) resin cure without pressure

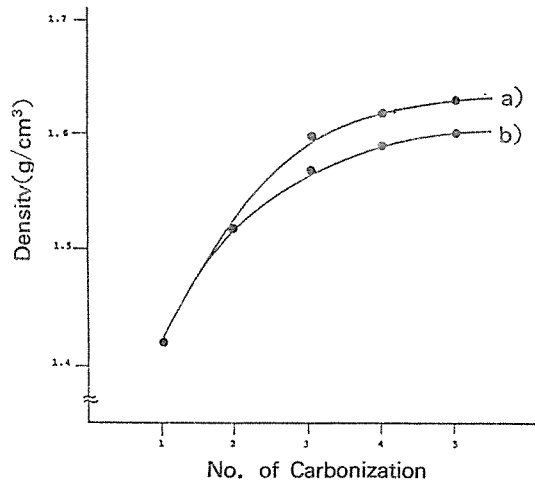


Fig. 6 Bulk Density vs. Number of Carbonization(4mm thickness)
a) pressurized resin cure
b) resin cure without pressure

측면을 고려하여 보면, 최적 가열속도를 정하는 연구가 추가적으로 필요할 것으로 사료된다.

수지의 재합침시 경화압력은 탄화시편 내부에 존재하는 경화된 페놀수지의 함량을 결정하게 되며, 이는 탄화후 탄화시편의 기계적 물성에 크게 영향을 주게 된다. 탄화된 시편에 재합침된 페놀수지를 경화시 상압경화법을 사용하였을 때, 2차 탄화후 탄화 시편 표면에 많은 양의 페놀수지가 시편 내부로부터 밀려나오는 현상을 관찰할 수 있었다. 이는 탄화공정이 진행됨에 따라 탄화시편 내부의 기공이 점진적으로 감소함에 따른 것으로 사료된다. 재합침 수지가 시편 내부에 합침된 상태에서 효과적으로 경화시키기 위해 3차 탄화공정으로 부터 가압경화법을 시도하였다. 수지를 재합침시킨 탄화시편을 Autoclave 속에 넣고, 경화온도 스케줄에 따라 20 기압으로 가압하에서 경화를 시도한 후 이 시편을 탄화하였다.

가압경화법에 의해 처리된 2mm 두께의 시편의 탄화공정수에 따른 굴곡탄성율은 Fig. 2에 나타내었다. 상압경화법에 의한 굴곡 탄성율에 비해 가압경화법에 의한 물성은 현저한 상승을 가져왔으며, 이는 재합침후의 탄화시편내 합침수지의 경화시 탄화시편의 내부 기공사이로 페놀수지가 충분히 확산된 상태에서 경화됨에 따라 시편의 내부조직이 매우 조밀한 상태로 형성되었기 때문으로 사료된다. 이와 같은 상태에서 탄화공정을 수행할 경우, 재 탄화된 시편의 내부는 상압경화법에 의한 시편 내부보다 페놀수지의 char yield가 더욱 증가하게 되며, 이는 탄화체의 기계적 물성에 향상을 가져오게 된다.

Fig. 3은 Celanese사 G-30 cloth로 제조한 2mm 두께의 green body에 가열속도를 10°C/hr로 하였을 때의 층간 전단력을 탄화공정수의 함수로 나타내었다. 가열속도 100°C 경우에 비해 층간 전단력은 약간 정도의 향상은 있었지만 전반적으로 가열속도에 크게 의존하지 않음을 알 수 있다. 탄화시편의 층간 접착력은 탄화공정 수가 증가함에 따라 증가하지만 가열속도 변화에 따른 접착력 변화는 매우 적게 나타났다. 이같은 현상으로 볼 때, 층간 전단력은 가열속도에 따른 층간변화 현상보다는 사

용된 강화재 형태와 수지의 종류에 크게 의존함을 알 수 있다.

Fig. 4는 재합침 페놀수지의 경화시 가압경화법을 사용하여 제조한 시편의 층간 전단력을 나타내고 있다. 3차 탄화공정시부터 가압경화를 시도하였으며, 상압경화보다 층간 전단력이 크게 향상됨을 알 수 있다. 이는 재합침 수지가 효과적으로 시편 내부에 존재한 상태에서 탄화가 수행되어 내부조직이 상압경화에 비해 치밀한 형태를 가지고 있기 때문으로 사료된다. 이 현상은 Part II의 형태학적 연구를 통해 시편 내부의 미세구조 분석으로 확인하였다[29].

Fig. 5는 Celanese사 G-30 cloth를 이용하여 2mm의 두께로 제조한 green body를, 가열속도 10°C/hr로 하여 탄화공정수에 따른 밀도변화를 나타낸다. 탄화공정수가 증가함에 따라 탄화시편의 밀도는 증가하였다. 가압경화법에 의한 시편의 밀도는 상압경화에 비해 증가하였지만 증가폭은 크지 않았다. 이상의 결과로 볼 때, 상압경화시는 재합침수지의 일부가 시편 표면으로 밀려나온 상태에서 탄화되는 반면, 가압경화시는 대부분이 시편 내부에서 탄화됨으로써 시편 내부조직이 조밀하게 형성될 수 있었음을 알 수 있다. 이처럼 시편조직이 매우 조밀한 형태를 가짐으로써 굴곡 탄성율이 크게 증가한 것으로 판단된다.

Fig. 6은 green body의 시편 두께를 4mm로 하였을 때의 탄화공정수에 따른 밀도변화를 나타낸다. 2mm 시편과 비교하여 탄화된 시편의 밀도는 전반적으로 유사한 값들을 나타내고 있으며, 가압경화시 시편 두께에 관계없이 전반적으로 밀도가 향상됨을 알 수 있다. 이는 실행된 실험조건 범위 내에서 가압경화법이 재합침수지의 경화 및 탄화에 효과적으로 적용되었음을 보여주고 있다.

Fig. 7은 탄화공정중 가열속도에 따른 탄소/탄소 복합재료의 굴곡 탄성율을 나타내고 있다. 사용된 탄소섬유는 PAN계 G-30 plain fabric이며, 5차 탄화후 탄화시편의 굴곡 탄성율을 측정하여 가열속도와 상관관계를 도출하고 있다. 높은 가열속도에 비해 가열속도가 감소함에 따라 굴곡 탄성율은 급격히 증가하며, 이와 같은 관점에서 볼때 탄화

체의 기계적 물성을 향상시키기 위해서는 가열속도를 낮추어 주어야 한다. 그러나 Fig. 7에 나타난 굴곡 탄성율의 증가추세를 볼 때 가열속도에 의한 기계적 물성 향상은 일정한 한계가 있음을 유추할 수 있다.

Table 2는 서로 다른 탄소섬유의 종류와 형태에 따른 green body와 5차 탄화후의 탄화체의 굴곡 탄성율을 나타내고 있다. Rayon계 WCA fabric의 경우, 저탄성율을 가지는 탄소섬유로서 green

body의 물성도 비교적 낮은 수치를 보여주고 있다. Plain fabric의 경우가 chopped fabric에 비해 굴곡 탄성율이 높게 나타나고 있으며, 이와 같은 현상은 5차 탄화후의 탄화체에서도 유사한 경향을 나타내고 있다. 이는 WCA계 탄소섬유의 고유특성에 의한 것이며, chopped fabric에 비해서 plain fabric의 기계적 물성이 더 우수한 것에 기인하는 것이다. Green body와 비교하여 최종 탄화체의 기계적 물성은 약 70~74% 정도를 유지하고 있으며, 굴곡

Table 2. Flexural Modulus of Green Body and 5th Carbonized Specimen

Unit : GPa

Fiber type Treatment	WCA Chopped fabric	WCA Plain fabric	G-30 Chopped fabric	G-30 Plain fabric
Green body	30.28	53.57	73.48	118.5
5th carbonization	21.40	39.59	53.50	75.21(상압경화) 102.5 (가압경화)
Percent Ratio ($\frac{5th\ carbonization}{green\ body}$)	70.7	73.9	72.8	63.5 (상압경화) 86.5 (가압경화)

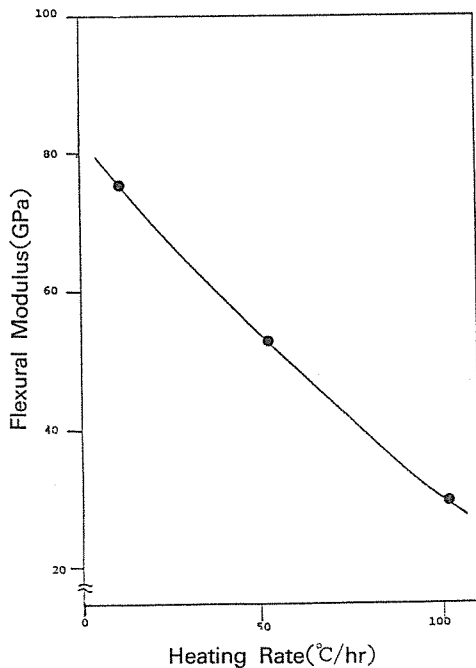


Fig. 7 Flexural Modulus vs. Heating Rate

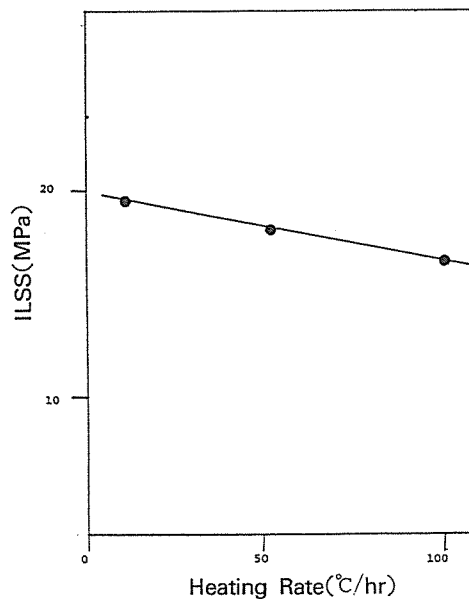


Fig. 8 ILSS vs. Heating Rate

Table 3. Interlaminar Shear Strength of Green Body and 5th Carbonized Specimen

Unit : MPa

Fiber type Treatment	WCA	WCA	G-30	G-30
	Chopped fabric	Plain fabric	Chopped fabric	Plain fabric
Green body	17.25	23.30	20.20	33.51
5th carbonization	16.20	17.42	18.80	23.50
Percent Ratio ($\frac{5th\ carbonization}{green\ body}$)	93.9	74.8	93.1	70.1

탄성율은 탄소섬유 표면과 페놀수지와의 계면특성에 의해 주로 기인하는 것으로 사료된다.

Fig. 8은 G-30 fabric/페놀수지계 탄화체의 5차 탄화 시행후, 층간 전단력과 가열속도의 상관관계를 보여주고 있다. 그림에 의하면 층간 전단력은 탄화 가열속도에 크게 의존하지 않으며, 탄화체의 접착강도는 가열속도를 감소시킴에 따라 점진적으로 증가하는 경향을 보이거나 이들의 증가폭은 매우 미약한 편이다. 탄화체의 접착력은 주로 탄소섬유와 매트릭스 수지인 페놀수지의 고유특성에 의해 좌우되며, 가열속도에 크게 의존하지 않는다.

Table 3은 탄소섬유의 종류와 형태에 따른 green body와 최종 탄화물의 층간 전단력을 나타내고 있다. WCA 탄소섬유의 경우가 G-30 탄소섬유에 비해 접착력이 낮으며, 이는 Rayon계 탄소섬유인 WCA 섬유와 PAN계 탄소섬유인 G-30 섬유의 표면 고유특성과 페놀수지와의 계면결합력의 차이에 기인하는 것으로 사료된다. Green body의 물성에 비해 최종 탄화물의 접착강도는 chopped fabric의 경우 약 93%의 높은 값을 나타내고 있으며, plain fabric의 경우는 약 70~75% 정도를 유지하고 있다. 이상에서 볼때 층간 전단력은 탄소섬유의 조직형태에 의해 크게 영향을 받음을 알 수 있다.

4. 결 론

탄소섬유/페놀수지계 복합재료의 탄화과정 수행시, 수지함침법을 이용한 탄화체의 탄화과정과 기계적 물성변화를 고찰하였다. 수지 제함침중 상압 경화법과 가압경화법을 이용하여 최종 탄화물의 기계적 물성향상에 관한 연구를 행하였으며, 탄소

섬유의 형태 및 종류, 시편의 두께, 가열속도에 의한 기계적 물성과의 상관관계를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 가압경화시 효과적인 수지의 함침으로 인해 상압경화에 비해 기계적 물성이 우수하게 나타났다.
2. 탄화시편의 층간 전단력은 탄화공정수가 증가함에 따라 점진적으로 증가하지만 가열속도 변화에 따른 접착력 변화는 매우 적게 나타났다.
3. 시편두께에 따른 탄화체의 밀도는 유사한 값을 나타내었으며, 가압경화시 전반적으로 밀도가 향상되었다.
4. 최종 탄화물의 기계적 물성은 제함침 수지의 경화방법, 탄소섬유의 종류 및 형태, 탄소섬유/페놀수지의 계면특성에 의해 영향을 받는다.
5. 최종 탄화시편의 층간 전단력은 탄소섬유/페놀수지의 계면 결합력에 의해 좌우되며, 탄소섬유의 조직형태에 의해 크게 영향을 받게 된다.

참고문헌

1. H.M. Stoller and E.R. Frye, "Carbon-carbon Materials for Aerospace Applications," Proc. of AIAA/PIME 10th Structures, Structural Dynamics and Materials Conference, New Orleans, p. 193(1969).
2. W.W. Kotlensky, and J. Paapas, "Mechanical Properties of CVD Infiltrated Composites," 9th Biennial Conf. on Carbon, Boston, Paper MP-26 (1969).
3. L.E. McAllister and A.R. Tavenrna, "The Development of High Strength Three Dimensiona-

lly Reinforced Graphite Composites," Paper Presented at the American Ceramic Society 73rd Ann. Meeting, Chicago(1971).

4. L.E. McAllister and A.R. Taverna, "Three-dimensionally Reinforced Carbon-carbon Composites," 10th Biennial Conf. on Carbon, Bethlehem, PA, Paper No. FC-40(1971).

5. E. Fitzer and A. Burger, "The Formation of Carbon-carbon Composites by Thermally Decomposing Carbon Fiber Reinforced Thermosetting Polymer," Internat. Conf. on Carbon Fibers, Their Composites and Applications, London, 1971, Paper No. 36(1971).

6. D.W. Bauer, W.V. Kotlensky, J.W. Warren and W.H. Smith, "Fabrication and CVD Carbon Infiltration of Carbon and Graphite Filament Wound Cylinders," 10th Biennial Conf. on Carbon, Bethlehem, PA, Paper FC-36(1971).

7. D.W. Bauer, W.V. Kotlensky, "CVD Carbon Infiltration and Strength for Fabric Lay-up Carbon-carbon Composites," 10th Biennial Conf. on Carbon, Bethlehem, PA, Paper FC-37(1971).

8. C.K. Mullen and P.J. Roy, "Fabrication and Properties Description of AVCO 3-D Carbon-carbon Cylinder Materials," Proc. 17th Nat. SAMPE Symp. (SAMPE, Azusa), p.III-A-W(1972).

9. D.L. Schmidt, SAMPE, J. 8, 9(1972).

10. L.E. McAllister and A.R. Taverna, "Development and Evaluation of 3D Carbon-carbon Composites," Pacific Coast Regional Meeting of the American Ceramics Society, Los Angeles(1974).

11. L.E. McAllister and A.R. Taverna, "Composition-construction Relationships in 3-D Carbon-carbon Composites," Pacific Coast Regional Meeting of the American Ceramics Society, Los Angeles(1974).

12. L.E. McAllister and A.R. Taverna, "A Study of Composition-Construction Variations in 3-D Carbon-carbon Composites," in E. Scala, E. Anderson, I. Toth and B. Noton, eds., Proc. of Internat. Conf. on Composites Materials, Vol. I(Metallurgical Society of AIME, New York), p.

307(1976).

13. A. Levine, "High Pressure Densified Carbon-carbon Composites, Part II: Testing," 12th Biennial Conf. on Carbon, Pittsburg(1975).

14. W. Chard and D. Niesz, "High Pressure Densified Carbon-carbon Composites, Part I: Processing Procedures," 12th Biennial Conf. on Carbon, Pittsburg(1975).

15. P. Lamicq, "Recent Improvements in 4-D Carbon-carbon Materials," AIAA/SAE 13th Propulsion Conf., Orlando, Paper No. 77-882(1977).

16. E. Fitzer, E.H. Geigl and W. Hutiner, "Studies on Matrix Precursor Materials for Carbon-carbon Composites," Proc. of 5th London Internat. Carbon and Graphite Conf., Vol. I(Society of Chemical Industry, London), p.493(1978).

17. E.W. Fitzer, L.M. Huttner, L.M. Manocha and D. Wolter, "Carbon Fiber Reinforced Composites for Internal Bone-plates," Proc. of 5th London Internat. Carbon and Graphite Conf., Vol. I(Society of Chemical Industry, London), p.454(1978).

18. H. Girard, "The Preparation of High Density Carbon-carbon Composites," Proc. 5th London Internat. Carbon and Graphite Conf., Vol. I(Society of Chemical Industry, London), p.483(1978).

19. W.L. Lachman, J.A. Crawford and L.E. McAllister, "Multidirectionally Reinforced Carbon-carbon Composites," B. Noton, R. Signorelli, K. Street and L. Phillips, eds, Proc. of Internat. Conf. on Composite Materials(Metallurgical Society of AIME, New York)(1978).

20. M.A. Kanter, "Diffusion of Carbon Atoms in Natural Graphite Crystals," Phys. Rev., 107, 655(1957).

21. J.C. Bokros, "Deposition, Structure and Properties of Pyrolytic Carbon," in Chemistry and Physic of Carbon, Vol. 5, pp.1-118, Edited by P.L. Walker, Ed., Marcel Dekker Inc., New York (1969).

22. W.V. Kotlensky, "Deposition of Pyrolytic

Carbons in Porous Solids in Chemistry and Physics of Carbon," Vol. 9, P.L. Walker, Jr. and P.A. Thrower, Ed., Marcel Dekker, p.173(1973).

23. V. Markovic and S. Marinkovic, Carbon, 18, 329(1980).

24. J.L. Perry and D.F. Adams, J. of Mater. Sci., 9, 1764(1974).

25. E. Fitzer, K.H. Geigl and W. Huttner, Carbon, 18, 265(1980).

26. L.E. Jones, P.A. Thrower and P.L. Walker, Carbon, 24, 51(1986).

27. L.M. Manocha and O.P. Bahl, Carbon, 26, 13(1988).

28. C.R. Choe, J. Jang, and B. Yoon, "Carbonization Process of Carbon Fiber/Phenolic Resin Composites, I. Mechanical Properties with Different Carbon Fiber Type and Shape," J. of Korean Society for Composite Materials, 3, 1(1990).

29. C.R. Choe, J. Jang, and B. Yoon, "Carbonization Process of Carbon Fiber/Phenolic Resin Composites, II. Morphological Study of Different Carbon Fiber Type and Shape, J. of Korean Society for Composite Materials, 3, 11(1990).
