

論文

탄소섬유/페놀수지 복합재료의 탄화공정에 관한 연구

I. 탄소섬유 종류 및 조직에 따른 기계적 물성

최철림* · 장정식* · 윤병일**

Carbonization Process of Carbon Fiber/Phenolic Resin Composites

I. Mechanical Properties with Different Carbon Fiber Type and Shape

Chul Rim Choe*, Jyongsik Jang* and Byung Il Yoon**

ABSTRACT

For the fabrication of carbon/carbon composites, carbonization and densification processes of carbon fiber/phenolic resin system have been carried out by resin impregnation method. In the case of resin impregnation, mechanical properties of carbon/carbon composites were affected by carbon fiber type and shape, carbonization method, the type of matrix resin, specimen thickness, and microstructure of carbonized specimen. The above-mentioned parameters have been investigated in detail. Heating rate of carbonization process was controlled from 100°C/hr to 10°C/hr. Mechanical performance of carbonized specimen was improved drastically with increasing the heating rate.

Mechanical properties of carbonized specimen did not strongly depend upon specimen thickness. High modulus G-30 fabric showed the increase of flexural modulus and bulk density compared to the rayon based WCA fabric.

초 록

탄소/탄소 복합재료의 제조과정중 페놀수지를 이용한 수지 함침법을 통해 탄화공정과 고밀도화 공정을 수행하였다. 수지함침법의 경우, 탄소/탄소 복합재료의 최종 물성은 탄소섬유의 형태 및 조직, 매트릭스 수지의 종류, 탄화방법, 시편의 두께, 탄화된 매트릭스의 미세구조 및 형태에 크게 의존하게 되며, 이들 인자에 대한 전반적인 연구가 행하여졌다.

탄화공정중 가열속도는 100°C/hr에서 10°C/hr로 변화시켰으며, 시간당 100°C의 가혹한 열변화 조건에 비해 시간당 10°C일때 밀도 및 굴곡 탄성율, 층간 전단력이 크게 향상됨을 알 수 있었다. 최종 탄화물의 굴곡 탄성율 및 밀도는 두께에 크게 의존하지 않으나, 얇은 시편의 경우에는 약간의

* 정회원, 한국과학기술연구원 고분자 복합재료 연구실

** 정회원, 국방과학연구소 복합재료 연구실

기계적 물성 저하가 관찰되었다. 고강도 섬유인 G-30 fabric이 rayon계 WCA fabric에 비해 기계적 물성이 우수하였다.

섬유의 형태로는 chopped fabric과 2D plain fabric이 사용되었으며, 2D plain fabric이 chopped fabric보다 우수한 물성을 나타내었다. 또한 탄화 공정수가 증가함에 따라 밀도는 증가하였으며, 밀도가 증가할수록 탄화시편의 기계적 물성은 크게 향상되었다.

1. 서 론

탄소섬유 강화 탄소복합재료(탄소/탄소 복합재료)는 탄소섬유와 탄화 매트릭스에 의해 구성되어지며, 고강도, 고탄성율, 높은 열전도도, 낮은 열팽창 계수를 가지며 고온특성이 우수하여 2800°C 이상의 온도에서도 사용이 가능한 첨단 복합재료이다. 탄소/탄소 복합재료는 1960년대 초기 low modulus rayon 탄소섬유와 페놀수지의 적층상 2차원 구조의 형태로 처음 제조되었으며, 1960년대 후반기에 접어들어 고강도 탄소섬유를 이용한 다방성 탄소/탄소 복합재료에 관한 연구가 진행되었다[1-19].

다방성 복합재료 구조물의 장점은 최종 구조물의 물성이 하중의 방향성에 영향을 받지 않는다는 것이다. 강화 플라스틱 몰딩기술을 이용하여 복합재료 precursor를 제조한 후, 열처리에 의해 수지의 탄락, 고밀도화, 흑연화 과정을 통해 탄소/탄소 복합재료가 제조되어진다. 이같은 탄소/탄소 복합재료는 수지함침법(resin impregnation)과 탄화수소를 열분해하여 탄소섬유 표면에 침적시키는 방법(chemical vapor deposition)에 의해 제조된다[20-22].

수지함침법의 경우, 제조된 탄소/탄소 복합재료는 탄소섬유의 종류 및 조직, 매트릭스 수지의 종류, 탄화방법, 탄화된 매트릭스의 micro-structure와 morphology, 매트릭스와 섬유의 계면에 의해 물성이 좌우된다. 탄소/탄소 복합재료의 제조 과정에서 탄화공정과 고밀도화 공정은 필수적인 단계이므로, 이를 위하여 본 연구에서는 rayon과 PAN계의 탄소섬유와 열경화성 수지인 페놀수지(SC-1038)를 매트릭스로 하여 탄소/탄소 복합재료용 green body(precursor)를 제조하여 탄소섬유의 종류 및 조직에 따른 탄화공정 및 고밀도화 공

정을 고찰하고, 이들 공정과 탄화체의 기계적 물성과의 상관관계를 연구하고자 한다.

2. 실 험

2-1. 탄소섬유 및 페놀수지

본 연구에서 사용된 탄소섬유는 미국 Amoco사의 rayon계 탄소섬유인 Thornei WCA carbon cloth와 미국 Celanese사의 PAN계 고강도 섬유인 G-30 cloth이다. 이들 탄소섬유의 물성은 Table 1과 같다.

본 실험에서 사용된 탄소섬유는 Dichloromethane을 이용하여 Soxhlet 장치로 5일 동안 추출하여 탄소섬유 표면의 불순물을 제거하여 이와같이 표면처리된 탄소섬유는 진공오븐을 이용하여 상온에서 0.1 torr 진공하에서 2일간 건조를 행하였다[23].

탄소/탄소 복합재료에 사용되는 함침용 수지는 prepreg 제조시 탄소섬유에 함침이 용이하도록 점성도가 낮아야 하며, 탄소 공정시 수축율이 작고 탄소 수율이 높아야 한다. 또한 탄화후 코우크의 미세구조와 결정구조를 고려하여 수지를 선정하는 것이 바람직하다. 함침용 수지로는 Monsanto사의 SC-1008 페놀 수지를 문헌에서 가장 많이 사용하였으며, 탄화시 물성이 우수한 수지로 보고된 바 이를 사용하였다. SC-1008 수지는 레졸형 straight 페놀수지로서 비중은 1.134이며, 조성은 고용분 60.1%, free phenol 10.3%, isopropanol 23%, methanol 4%, 수분 2.6%로 구성되어 있다.

2-2. Green body 제조

표면처리된 탄소섬유를 페놀수지에 함침시켜 페놀수지가 함유하고 있는 용액을 상온에서 7일간

건조하여 제거하였다. 얻어진 prepreg로부터 금속 mold를 사용하여 green body를 제조하였다. Green body 제조를 위한 경화조건은 압력 250psi이며, 몇단계를 거쳐 경화를 시도하였다. SC-1008 페놀수지는 초기 경화온도가 높으면 수지속에 남아있는 미반응 페놀이 휘발하게 되며 green body 내부에 많은 기포를 생성하게 한다. 낮은 온도에서 1차 경화를 시도한 후 단계적으로 온도를 상승시켜 줌으로써 시편 내부까지의 열전달을 용이하게 해 줄 수 있으며, green body 내외부의 온도차에 따른 thermal crack도 방지할 수 있다. 본 실험에서 시도한 경화반응 단계는 Fig. 1과 같다. 제조된 green body의 fiber volume은 약 60 vol%이었다.

2-3. 탄화시편 제조

경화된 green body를 다이아몬드톱이 부착된 절삭기를 이용하여 길이 7cm, 폭 1cm의 크기로 절삭하여 탄화시편을 제조하였다. 두께는 연구목적상 1mm, 2mm, 4mm로 변화시켰다.

Table 1. Properties of WCA cloth and G-30 fabric.

Fiber	Fiber diameter (μm)	density (g/cm ³)	T.S. (MN/m ²)	T.M. (GN/m ²)
Thornel WCA cloth	9.1	1.40	103	13.1
Celanese G-30 fabric	6.33	1.75	3541	273.0

T.S : tensile strength
T.M: tensile modulus

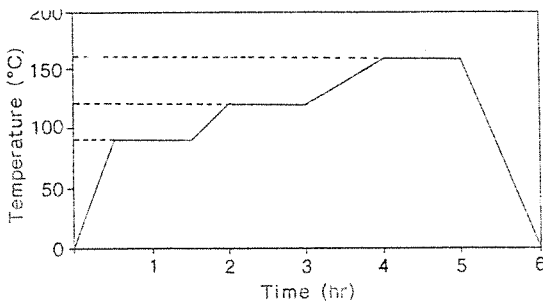


Fig. 1 Typical curing cycle of carbon fiber/phenolic resin green body.

2-4. 탄화-공정

수지함침법에 의한 탄화공정은 페놀수지의 경화 조건, 시편의 두께 및 형태, 수지의 함량, 탄화속도 등에 따라 달라질 수 있다. 탄화공정의 제반조건은 지금까지의 연구된 결과들을 기초로 다음과 같은 기본조건을 설정하였으며, 본 연구에서 별도의 조건을 제시하지 않은 경우는 이 조건을 사용하여 실험을 행하였다.

- (1) 함침수지 : SC-1009 페놀수지
- (2) 탄소섬유 :
 - Thornel WCA Cloth
 - Thornel WCA Chopped fabric
 - Celanese G-30 Cloth
 - Celanese G-30 Chopped fabric
- (3) 열처리 속도 : 100°C/hr
- (4) 최종 탄화온도 : 1,100°C
- (5) 충전가스 : 헬륨(유량 : 100cc/min)
- (6) 시편크기 : 7cm×1cm
- (7) 시편두께 : 1mm, 2mm, 4mm
- (8) Chopped fabric length : 1.0~1.5cm

Tube형 탄화로를 이용하여 green body의 탄화공정을 행하였으며, 사용된 탄화로의 제원은 Fig. 2에 나타나 있다.

2-5. 수지 함침

탄화공정에 의해 형성된 탄화물은 페놀수지를 이용하여 수지함침법에 의해 재함침을 시도하였다. 수지함침 공정은 압력과 온도가 주요 변수로 작용되므로 수지함침용 autoclave를 제작하여 이들의 영향을 알아보았다.

제작된 autoclave는 압력인자의 연구를 위해 질소가스를 주입하여 함침로내의 압력을 조절하였으며, 또한 외부의 가열장치와 온도 controller를 부착하여 내부 온도를 조절하여 사용하였다.

2-6. 분석 및 평가

Green body의 열적 특성을 조사하기 위해 미국

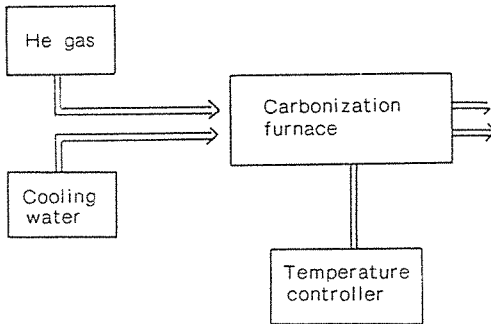


Fig. 2 Schematic diagram for carbonization furnace.

Dupont사 Thermo-gravimetric analyzer(TGA)를 사용하였다. 질소 분위기하에서 가열속도를 변화시키면서 600°C까지의 열안정성을 무게 감량을 통해 측정하였다.

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 두께의 비 (L/t)은 약 16이 되도록 고정하였다. 측정에 사용된 load cell은 50 kg이었으며, head 속도는 0.5mm/min 이었다. 굴곡 탄성율은 stress-strain 곡선의 초기 기울기를 이용하여 다음 공식을 통해 구하였다[24].

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

E_B : 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 층간전단 강도(Interlaminar shear strength)를 UTM(Instron Model 1350)을 사용하여 측정하였다. 시편의 첫 수는 길이 2cm, 폭 1cm로 하였으며, span length는 1.5cm로 고정하여 측정하였으며 다음 공식을 이용하여 층간 전단 강도를 구하였다[25].

$$S = 0.849 P / d^2$$

S : apparent shear strength(N/m²)

P : breaking load(N)

d : diameter of specimen(m)

본 실험에 의해 얻어진 탄화물의 bulk density는 직사각형 시편의 부피와 무게로부터 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

Rayon계 WCA fabric에 페놀수지를 함침시킨 green body의 열적특성을 TGA를 이용하여 측정하였다. 질소 분위기하에서 가열속도의 변화에 따른 질량감소 및 탄화반응을 600°C까지의 TGA thermogram을 통해 조사하였으며, Fig. 3에 나타내었다. 낮은 온도(250°C이하)에서의 green body의 감량은 미반응 페놀수지와 잔류용매의 휘발에 의한 것이며, 이의 감소는 미약하였다. 온도가 상승함에 따라 탄화반응에 의한 감량이 나타나게 되며, 이 같은 탄화반응은 350°C~450°C 영역과 450°C~600°C의 영역으로 구분되어진다.

탄화반응은 온도영역에 따라 탄화 메카니즘이 다르게 진행되는 것으로 사료된다. 페놀수지의 경화물 연구에 의하면 첫단계 탄화반응은 350°C에서 시작되며, 2단계는 460°C에서부터 시작된다고 보고되었다[26]. 이 결과에 의거하면 탄소섬유/페놀의 경화물의 경우도 유사한 경향을 나타내고 있으며, 감량의 정도는 순수 페놀수지에 비해 다소 적은 것으로 나타나고 있다.

이상의 결과를 보면, 탄화 온도영역에서는 가열속도를 조절하여 탄화에 의한 발생가스가 탄화물 외부로 용이하게 확산하도록 유도하는 것이 우수한 물성의 탄화물을 얻는데 바람직하다고 사료된다. 탄화물의 굴곡 강도는 열이력에 의한 탄화물의 미세구조에 의해 크게 좌우된다. 탄화속도가 빠른 경우에는 급격한 가스발생을 통해 탄화물 내부에 큰 기공들이 형성되며, 이에 의해 탄화물의 굴곡 강도는 저하되게 된다.

Fig. 4는 열이력에 따른 탄화물의 굴곡 탄성율을 나타내었다. 탄화시 가열속도는 100°C/hr이었으며, 탄화온도에 따라 물성이 크게 변함을 알 수 있다. 500°C까지 탄화물의 굴곡 탄성율은 감소하

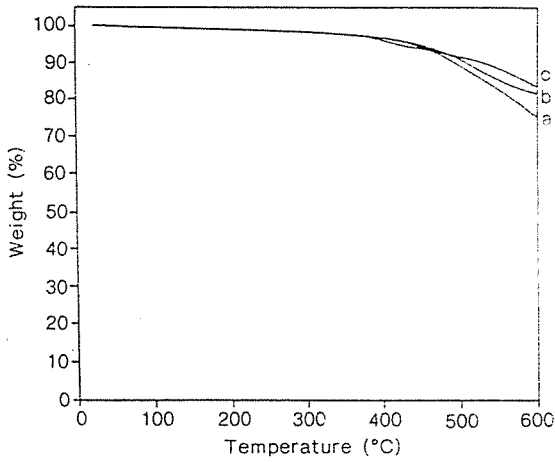


Fig. 3 TGA thermogram at various heating rates.
a) 5°C/min b) 10°C/min c) 20°C/min

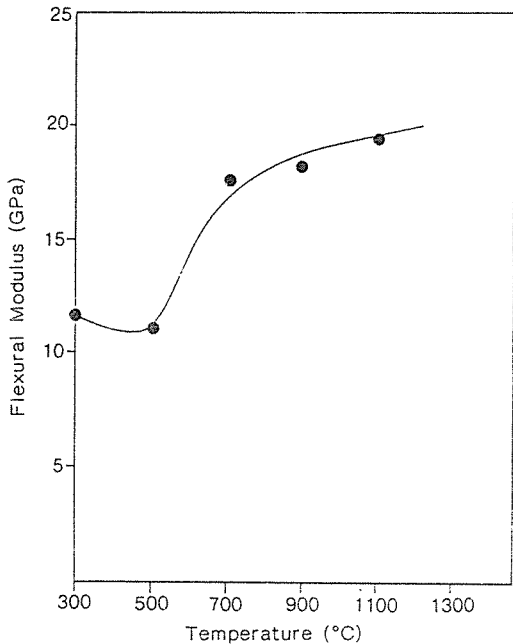


Fig. 4 Flexural modulus vs. heating temperature.

였으며, 그 이상의 온도에서는 증가하는 현상을 나타내었다. 이는 페놀수지 경화물의 연구가 유사한 경향을 나타내고 있으며, 500°C 부근에서 페놀

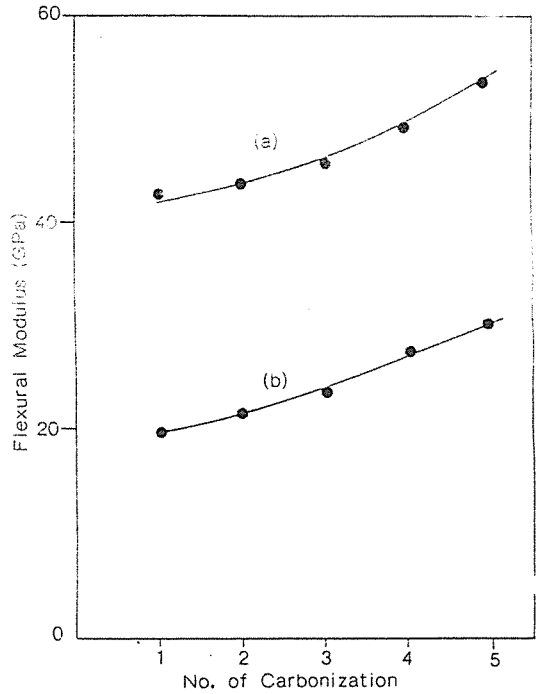


Fig. 5 Flexural modulus for different heating rates (G-30 gabric, chopped fabric).
a) 50°C/hr b) 100°C/hr

수지가 급격하게 탄화되어 탄화가스가 가장 많이 생성되게 된다. 이는 조밀한 탄소섬유/페놀수지의 green body가 탄화에 의해 내부에 기공이 형성되며 탄화로 인해 화학구조가 변함에 기인하는 것이다.

Fig. 5는 Celanese사 G-30 cloth를 적층형태로 green body를 만든후 탄화공정수에 따른 굽곡 탄성율을 조사한 결과를 보여 주고 있다. 100°C/hr로 가열하였을 경우 탄화 공정수가 증가함에 따라 굽곡 탄성율은 점진적으로 증가하는 현상을 나타내고 있다. 가열속도를 50°C/hr로 하였을 경우, 굽곡 탄성율은 탄화공정수가 증가함에 따라 100°C/hr와 유사한 경향을 나타내나 전체적으로 2배 정도의 굽곡 탄성율의 증가를 보였다. 이상의 결과를 볼때, 탄화공정을 수행시 가열속도는 탄화물의 기계적 물성과 직접적 관계를 가지며 가열속도를 낮출수록 기계적 물성이 향상된다.

Fig. 6은 WCA cloth/phenol resin 탄화물의 굽곡탄성율과 탄화공정수와의 상관관계를 나타내고

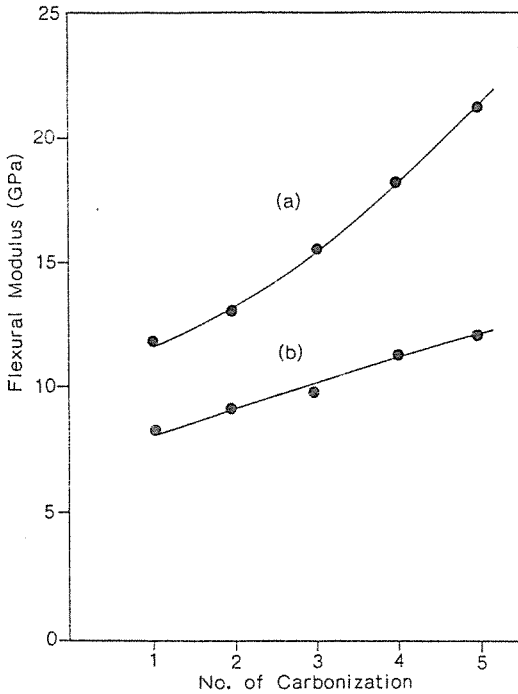


Fig. 6 Flexural modulus for different heating rates (WCA cloth, chopped fabric).
a) 50°C/hr b) 100°C/hr

있다. Low modulus를 가지는 WCA cloth의 경우, 탄화공정수에 따르는 굴곡 탄성율의 증가 경향은 G-30 cloth와 유사하나 전체적 물성치를 비교해 볼때 G-30 cloth에 비해 현저하게 저하됨을 볼 수 있다. 가열속도를 100°C/hr에서 반으로 줄인 경우 굴곡 탄성율은 급격히 상승하게 되며, 이상을 통해서 탄화공정중 가열속도는 기계적 물성을 크게 좌우하게 됨을 알 수 있다.

Fig. 7은 섬유 형태에 따른 굴곡탄성율의 영향을 나타내고 있다. WCA 탄소섬유를 plain fabric 형태로 적층하여 green body를 제조한 것과 fabric을 잘게 잘라서 chopped fabric 형태로 만들어 페놀수지에 함침시켜 green body를 만들어 탄화시켰다. 굴곡탄성율은 plain fabric 적층형태가 chopped fabric에 비해 높은 값을 나타내고 있다. 이는 chopped fabric의 경우 탄소섬유 자체의 길이가 감소함에 따른 기계적 물성 저하와 green body 제조시 plain

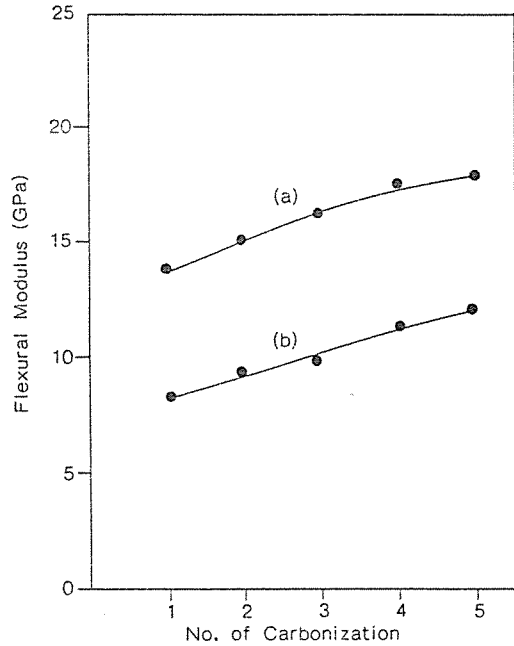


Fig. 7 Flexural modulus with different fabric types (WCA cloth).
a) Plain fabric b) Chopped fabric

fabric에 비해 compaction이 용이하지 못함에 기인한 것이다. 본 실험조건에 의하면 chopped fabric을 사용할 경우, 보다 높은 압력이 green body 제조시 요구되며, 페놀 수지의 점도를 조절하여 효과적인 green body의 compaction을 유도하기 위해 경화온도 및 압력도 변형시켜 주어야 한다.

탄소섬유와 탄화수지간의 접촉상태도 탄소섬유/페놀수지의 탄화물의 기계적 물성에 영향을 미치게 된다. 탄화물의 층간 접촉을 short beam test에 의한 층간 전단 강도를 측정하여 상대적 비교를 하였다.

Fig. 8은 섬유의 종류와 형태에 따른 green body의 층간 전단강도를 나타내고 있다. 접촉의 정도는 섬유의 종류에 따라 다르며 low modulus 섬유인 WCA fabric에 G-30 섬유가 높은 접착강도를 나타내고 있다. 이는 섬유 표면의 페놀수지에 대한 wettability와 표면형태, 표면의 관능기 종류에 기인한 것이다. Plain fabric과 chopped fabric의 경우, plain fabric의 층간 전단강도가 chopped fabric보다

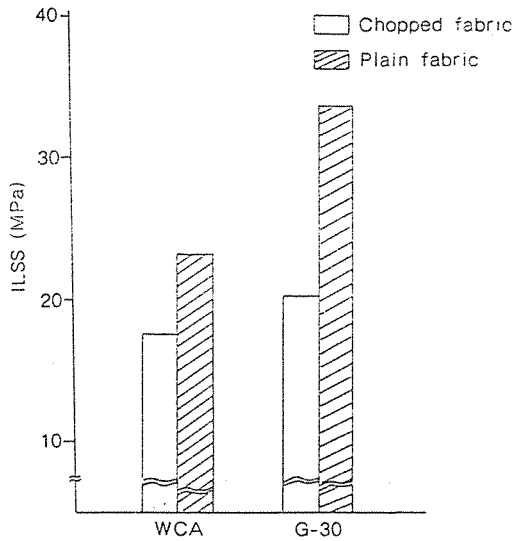


Fig. 8 Interlaminar Shear Strength vs. fiber type and shape in green body.

높게 나타나고 있다. 이는 Green body 제조과정중 plain fabric이 적층시 compaction이 용이하여 보다 더 강한 물리적 결합 및 기공이 적게 형성되게 된다. 탄화공정에서 탄화물 내부에 기공이 증가하게 되며, 기공이 커짐에 따라 점차 탄화물의 층간 delamination을 야기하게 된다. 이상의 결과를 보면 탄화물의 층간 전단강도를 증가시켜 주기 위해선 green body 제조시 plain fabric 형태를 사용하는 것이 바람직하며, 고강도 섬유인 경우가 더 좋은 접착강도를 나타낸다.

그림 9는 G-30 탄소섬유의 chopped fabric을 이용하여 탄화공정수에 따른 층간 전단강도를 조사하였다. 1차 탄화공정의 경우 층간 전단강도는 green body에 비해 급격히 저하하나 탄화후 페놀수지를 이용하여 탄화물 내부의 기공을 충전시켜 줌으로써 점차 층간의 접착강도가 향상되게 된다. 이는 재탄화시 밀도 증진과 함께 탄화물의 접착강도가 증가되기 때문이다. WCA 탄소섬유의 chopped fabric을 이용하여 제조한 시편의 탄화 공정수에 따른 층간 전단강도는 Fig. 10에 나타나 있다. WCA의 경우 G-30 fabric에 비해 전반적으로 약간 낮은 값을 나타내지만 탄화수가 증가함에 따라 층간

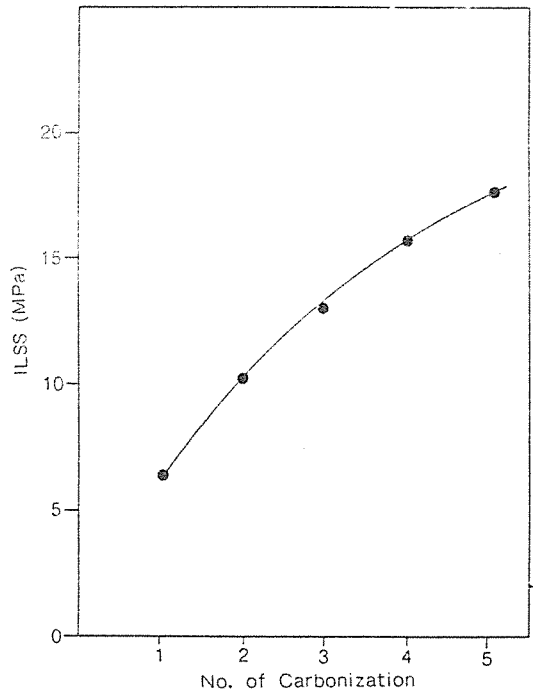


Fig. 9 Interlaminar Shear Strength vs. number of carbonization process (G-30 chopped fabric).

전단강도가 증가함은 같은 추세를 나타내고 있다. Fig. 11은 G-30과 WCA fabric을 이용하여 제조된 시편의 탄화공정수에 따른 밀도변화를 나타내고 있다. 탄화공정수가 증가함에 따라 전체적으로 밀도는 증가하였다. G-30의 경우 WCA fabric에 비해 높은 밀도값을 나타내고 있으며, 이는 G-30 탄소섬유의 고유 밀도가 1.75g/cm³임에 주로 기인하는 것으로 사료된다. 같은 섬유인 경우에는 chopped fabric 보다는 plain 형태가 높은 밀도값을 나타낸다. green body 제조시 plain 형태가 시편의 compaction이 chopped fabric보다 용이하여 전체적으로 밀도가 높은 수치를 나타내고 있다.

Fig. 12는 WCA chopped fabric을 이용하여 제조한 시편의 굴곡 탄성율을 시편 밀도의 함수로 나타내었다. 밀도가 증가함에 따라 굴곡 탄성율은 급격히 증가하는 경향을 나타내고 있다. 탄소/탄소 복합재료의 경우, 기계적 물성은 밀도와 직접적 상관관계를 가지고 있으며 밀도의 증가를 도모하는

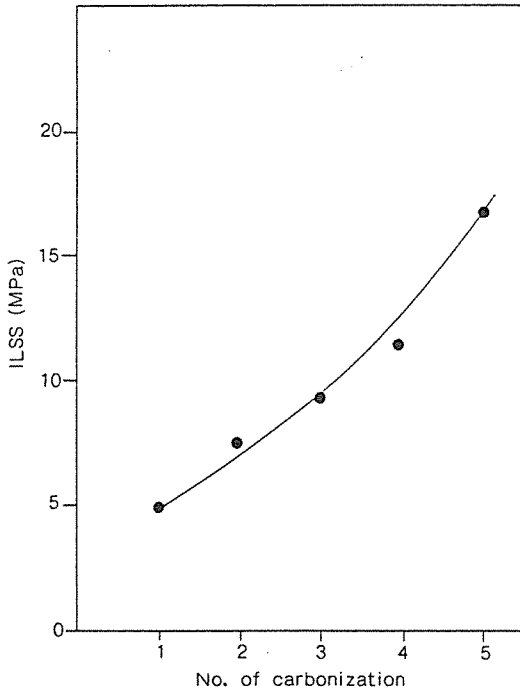


Fig. 10 Interlaminar Shear Strength vs. number of carbonization process (WCA chopped fabric).

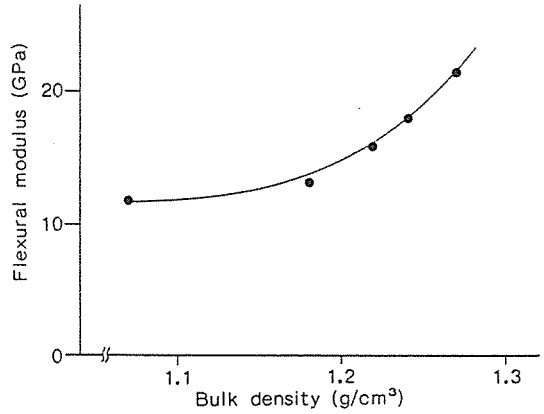


Fig. 12 Flexural modulus vs. bulk density (WCA chopped fabric).

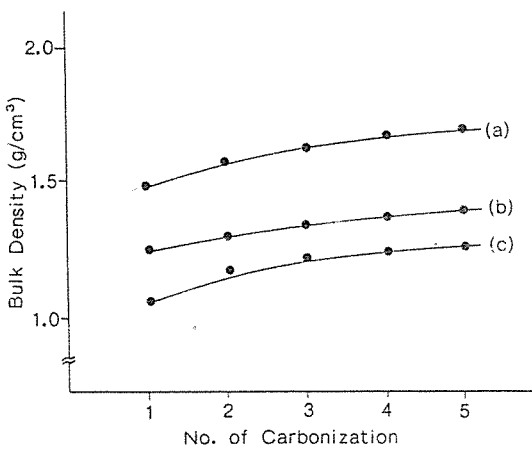


Fig. 11 Bulk density vs. number of carbonization.
 (a) G-30 chopped fabric
 (b) 2D WCA
 (c) WCA chopped fabric

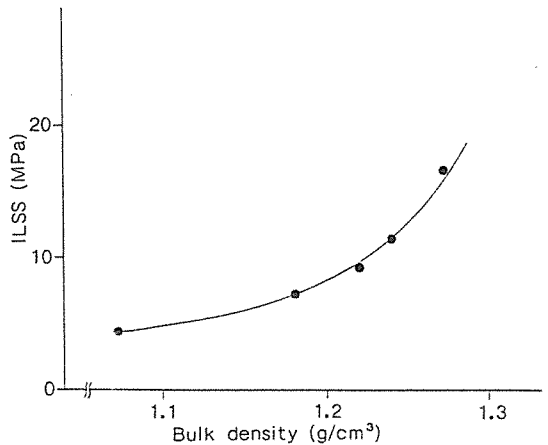


Fig. 13 Interlaminar Shear Strength vs. bulk density (WCA chopped fabric).

것이 궁극적으로 기계적 물성을 향상시키는 방법이기도 하다. Fig. 13은 제조된 시편의 층간 전단 강도를 시편 밀도의 함수로 나타내었다. 층간 전단 강도도 밀도의 증가에 따라 점진적으로 증가하는 추세를 나타내고 있다. 고밀도화를 통해 시편 층간의 접착강도가 점차 커짐을 알 수 있다.

Fig. 14는 시편 밀도와 시편 두께와의 상관관계를 나타내고 있다. 그림에서 나타난 밀도는 최종 탄화후 시편의 밀도로서 시편의 두께가 증가함에 따라 밀도가 거의 일정한 값을 나타내고 있다. 이는 본

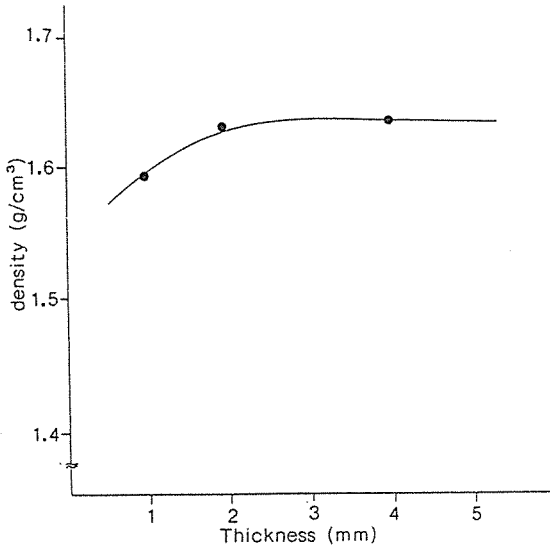


Fig. 14 Bulk density vs. specimen thickness.

실험에서 제조된 시편 두께 범위내에서 탄화 및 고밀도화 공정수행에 있어 탄화체 내부의 기공 사이로 페놀수지를 함침시키기에 어려움이 없으며, 거의 균일한 정도로 탄화체의 수지가 함침되어 들어감을 나타낸다. 매우 얇은 시편 (1mm)의 경우 밀도가 약간 감소하는 경향을 나타내며, 기계적 물성도 감소하는 추세를 나타내었다.

4. 결 론

수지함침법을 이용하여 탄소/탄소 복합재료의 탄화공정과 고밀도화 공정을 고찰하였다. 최종 탄화물의 물성향상을 위하여 탄화공정중 가열속도, 시편의 두께, 탄화방법, 탄화된 미세구조 및 형태, 기계적 물성 등을 측정, 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 탄화공정중 가열속도가 느릴수록 기계적 물성은 향상되었다.
2. Rayon계 섬유에 비해 고강도 섬유 G-30 fabric이 기계적 물성이 우수하게 나타났다.
3. 섬유의 형태에서는 chopped fabric 형태보다는 2D plain fabric이 우수한 물성을 나타내었다.

4. 밀도가 증가할수록 기계적 물성은 향상되었으며, 시편의 두께 변화에는 크게 변화하지 않았다.

참고문헌

1. D.LM Schmidt, SAMPE J. 8, 9(1972).
2. H.M. Stoller and E.R. Frye, "Carbon-carbon Materials for Aerospace Applications," Proc. of AIAA/AIME 10th Structures, Structural Dynamics and Materials Conference, New Orleans, pp. 193(1969).
3. W.W. Kotlensky and J. Paapas, "Mechanical Properties of CVD Infiltrated Composites," 9th Biennial Conf. on Carbon, Boston, Paper MP-26 (1969).
4. L.E. McAllister and A.R. Tavernna, "The Development of High Strength Three Dimensionally Reinforced Graphite Composites," Paper Presented at the American Ceramic Society 73rd, Ann. Meeting, Chicago(1971).
5. L.E. McAllister and A.R. Tavernna, "Three-dimensionally Reinforced Carbon-Carbon Composites," 10th Biennial Conf. on Carbon, Bethlehem, PA, Paer No. FC-40(1971).
6. L.E. McAllister and A.R. Tavernna, "Composition-Construction Relationships in 3-D Carbon-Carbon Composites," Paper Presented at Pacific Coast Regional Meeting of the American Ceramics Society, Los Angeles(1974).
7. L.E. McAllister and A.R. Tavernna, "Composition-Construction Relationships in 3-D Carbon-Carbon Composites," Paper Presented at Pacific Coast Regional Meeting of the American Ceramics Society, Loas Angeles(1974).
8. L.E. McAllister and A.R. Tavernna, "A Study of Composition-Construction Variations in 3-D Carbon-Carbon Composites," 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), pp.307(1976).
9. E. Fitzer and A. Burger, "The Formation of Carbon-Carbon Composites by Thermally Decomposing Carbon Fiber Reinforced Thermosetting

- Polymers," *Internat. Conf. on Carbon Fibers, Their Composites and Applications*, London, 1971, Paper No. 36(1971).
10. D.W. Bauer, W.V. Kotlensky, J.M.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).
11. D.W. Bauer and 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).
12. 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)*, pp. III-A-w(1972).
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," of 5th London Internat. Carbon and Graphite Conf. Vol. I(Society of Chemical Industry, London), pp.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)*, pp.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)*, pp.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. 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, pp.173(1973).
21. J.C. Bokros, "Deposition, Structure and Properties of Pyrolytic Carbon," pp.1-118 in *Chemistry and Physic of Carbon*, Vol. 5 Edited by P.L. Walker, Marcel Dekker Inc., New York (1969).
22. M.A. Kanter, "Diffusion of Carbon Atoms in Natural Graphite Crystals," *Phys. Rev.*, 107, 655(1957).
23. C. Sellitti, J.L. Koenig and H. Ishida, "Interfaces in Polymer, Ceramic, and Metal Matrix Composites," Edited by H. Ishida, Elsevier Science Publishing Co., pp.163(1988).
24. American Society for Testing and Materials (ASTM) D 790M(1987).
25. American Society for Testing and Materials (ASTM) D 4475-85(1987).
26. V. Markovic and S. Marinkovic, *Carbon* 18, 329(1980).