

論文

흑연분말의 첨가가 탄소/탄소 복합재료의 물성에 미치는 영향

신준혁* · 황성덕* · 강태진*

Effect of Graphite Powder Addition on the Mechanical Properties of Carbon/Carbon Composites

J.H. Shin**, S.D. Hwang* and T.J. Kang*

ABSTRACT

Effect of graphite powder addition on the mechanical properties of carbon fiber reinforced carbon composites (C/C composites) was investigated. Greenbody (G/B) with 0~30wt.% graphite powder addition to phenol resin was prepared and carbonized at 1000°C to make C/C composites. Flexural strengths of 20wt.% graphite powder additions showed maximum values in the both case of G/B and C/C composites. But, at the graphite addition over 20wt.%, there was negative effect due to the matrix inhomogeneity. Flexural strength of cured resin without graphite powder was higher than that with graphite. However, flexural strength of carbonized resin with graphite increased three times as much as that of carbonized resin without graphite. Because the addition of graphite powder effects the restraint of shrinkage after carbonization and the deflection of crack path. In Mode II ENF test, energy release rates(G_I) of G/B and C/C composites with the 20wt.% addition of graphite were both increased. But, the addition of graphite was more effective to the increase of G_I in C/C composites than that in G/B.

초 록

흑연분말 첨가가 탄소/탄소 복합재료의 물성에 미치는 영향에 대하여 연구하였다. 폐놀수지에 흑연분말을 0~30wt.% 첨가하여 greenbody(G/B)를 제조하고 이를 1000°C까지 탄화시켜 탄소/탄소 복합재료를 제조하였다. 굽 힘특성은 G/B와 탄소/탄소 복합재료 모두 흑연분말 20wt.% 첨가시 최대치를 보였으며, 그 이상에서는 수지 내의 inhomogeneity 증가 때문에 굽힘강도가 감소하였다. 폐놀수지만을 경화시킨 경우에는 흑연분말을 20wt.% 첨가한 수지의 굽힘강도가 첨가하지 않은 수지의 경우보다 낮은 값을 보였으나, 탄화 후에는 흑연분말의 첨가가 탄화수축 감소와 균열경로를 바꾸어 주는 효과를 주어서, 분말을 첨가한 시편의 굽힘강도가 3배 이상 증가하였다. Mode II ENF 시험결과, G/B와 탄소/탄소 복합재료 모두 20wt.%의 흑연분말 첨가시에 에너지해방율(G_I)이 증가하였으나, 분말의 첨가가 탄소/탄소 복합재료에 더 효과적임을 에너지해방율의 증가치로부터 확인할 수 있었다.

* 서울대학교 공과대학 섬유고분자공학과

** 제일모직 종합연구소

1. 서 론

탄소/탄소 복합재료 (Carbon fiber reinforced carbon composites)는 비강도가 높고 고온에서의 기계적 특성이 우수하며, 낮은 열팽창성, 높은 내열충격성, 우수한 마찰 및 마모특성으로 인하여 항공우주분야에서 열 차폐재, 항공기 브레이크 재료 등으로 사용되고 있다[1-3]. 이러한 탄소/탄소 복합재료 기술의 발전은 1960년대 후반 새로운 소재분야로 각광받기 시작하면서 가속화되었다[4,5]. 1970년대를 거치면서 탄소/탄소 복합재료는 군사적 요구에 의해 더욱 발전하게 되었다[6-8]. 초기의 탄소/탄소 복합재료는 로켓노즐이나 우주선의 대기권 재진입시의 구조물에 사용되기 위하여 개발되었다. 이런 초기 단계를 거쳐 지금은 탄소섬유의 우수한 성질을 이용할 수 있게 되었다.

그러나, 탄소/탄소 복합재료는 제조과정에서 내부에 결함이나 기공을 갖게 되고, 이러한 결함과 수지의 취성이 재료파단의 주원인이 된다. 2차원 탄소/탄소 복합재료의 경우, 균열의 성장이 섬유에 수직방향으로 일어나고 충간분리가 쉽게 일어남이 관찰되었다[9]. 이 때의 stress intensity factor(K_{Ic}) 값은 $7.6 \text{ MNm}^{-1/2}$ 라고 Yasuda는 보고하였다. Fitzer *et al.* [7]는 흑연분말의 첨가가 탄소/탄소 복합재료의 파단현상에 미치는 영향을 연구하였고, Yasuda는 흑연분말을 furfuryl alcohol 수지에 첨가하여 변성시켜 탄화한 후, 복합재료의 물성을 조사한 결과 5~10wt.%의 흑연분말 첨가는 기계적 물성을 어느 정도 증가시키지만 다량의 흑연분말을 첨가하면 수지의 inhomogeneity가 증가하여 효과가 둔화된다고 하였다. H. J. Joo는 탄소/탄소 복합재료 제조시 흑연분말을 첨가하면 탄화시 수축이 감소하여 복합재료의 기계적 물성이 증가한다고 보고하였다. Kimura[10]는 흑연분말을 첨가한 경우 탄소/탄소 복합재료의 수축이 감소하고, 굽힘강도가 증가한다는 연구결과를 보였다. 흑연분말의 첨가는 탄소/탄소 복합재료의 fracture toughness를 증가시킨다. 이는 흑연분말이 탄화시에 수지의 탄화수축을 감소시키고 crack deflection과 blunting mechanism에 의해 균열의 성장이 쉽지않아 적정한 분말의 크기와 첨가량에 의해 임계에너지해방율(G_{Ic}) 값이 0.25 kJm^{-2} 가 됨을 보였다[11]. 그밖에도 열처리 수지분말에 의한 탄소/탄소 복합재료의 물성향상에 관한 연구도 보고되고 있다[12].

본 연구에서는 흑연분말 첨가가 탄소/탄소 복합재료

에 미치는 영향을 알아보기 위하여 흑연분말 첨가량에 따른 green body (G/B)와 탄소/탄소 복합재료를 제조하여, 3점 굽힘시험과 Mode II의 delamination fracture를 알아보기 위한 End-notched flexure(ENF) 시험을 행하였다. 그리고 폐늘수지만을 경화시킨 후에 1000℃까지 탄화하여 복합재료의 경우와 굽힘특성을 비교하고, 전자주사현미경(SEM)을 사용하여 파단면을 관찰하였다. 이러한 실험을 통해서 흑연분말의 첨가가 green body와 탄소/탄소 복합재료의 물성에 어떤 영향을 미치며 파단현상이 어떻게 바뀌는가에 대하여 연구하였다.

2. 실험

2.1 재료

적층복합재료의 보강재료로는 Toho사의 PAN-based 탄소섬유 직물을 사용하였다. 탄소섬유와 직물의 제원을 Table 1, 2에 나타내었다.

기지물질로는 강남화성에서 합성한 레졸형 폐늘수지를 사용하였다. 수지의 제원은 Table 3에 나타내었다.

기지물질의 변성재로는 Aldrich Chemical Co.에서 제조한 흑연분말을 사용하였는데, 각상형태의 분말로

Table 1. Specification of carbon fiber

Fiber (Toray)	Type	Density (g/cm ³)	Diameter (μm)
BESHIGHT W3121 6K	High strength	1.72	6~7

Table 2. Specification of carbon fabric

Fiber (Toray)	Weave	Areal density (g/m ²)	Thickness (mm)
BESHIGHT W3121	8H-Satin (Toho)	380	0.38

Table 3. Specification of phenolic resin

Type	Phase	Carbon contents (%)	Solid contents (%)
CERABOND CB 8052	Light browned liquid	41~45	68~72

평균입도 $5 \pm 0.5 \mu\text{m}$ 의 비교적 규칙적인 형태이며 좁은 정규분포를 나타내고 있었다 [12]. 이 흑연분말을 수지의 무게에 대하여 0~30의 무게비(wt.%)로 페놀수지에 첨가하였다.

2.2 G/B와 탄소/탄소 복합재료의 제조

흑연분밀을 페놀수지에 0~30wt.% 첨가하여 섞은 후[7], 탄소섬유직물에 도포하였다. 이러한 prepreg를 6장 적층하여 160°C에서 1시간 30분 동안 경화하였다. 페놀수지 경화물에 남아 있는 미반응물을 반응에 참여시키기 위해 200°C에서 2시간 동안 후경화 시켰다. 그러나, 페놀수지만을 경화시킨 경우에는 수지내에 휘발성 성분을 제거하기 위해 convection oven 안에 80°C에서 24시간, 90°C에서 48시간 동안 경화한 후, 120°C에서 12시간, 150°C에서 12시간 후경화시켰다.

이렇게 제조된 시편을 다이아몬드톱으로 절단한 후 탄화공정시 표면의 산화를 방지하기 위해 흑연분밀을 채운 furnace에서 1000°C까지 1차탄화 시켰다. 이 때의 승온속도는 200°C까지는 50°C/hr, 1000°C까지는 18°C/hr로 하였고 1000°C에서 2시간동안 탄화시켰다.

2.3 3점 굽힘시험

굽힘특성을 알아보기 위하여 G/B 및 탄소/탄소 복합재료, 경화된 페놀수지에 대하여 3점 굽힘시험을 하였다. Long beam 시편은 길이 대 두께의 비를 20 : 1로 하여 시험하였다. 이 때, crosshead speed는 2.6 mm/min이었고, load cell은 1000kgf이었다. 시편의 크기는 $b = 15\text{mm}$, $d = 2.9 \pm 0.1\text{mm}$ 이고 10개를 실험하였다. 굽힘계수, 굽힘강도는 각각 다음의 식에 의하여 계산하였다.

$$\text{Flexural Modulus} = \frac{L^3 m}{4bd^3} \quad (1)$$

$$\text{Flexural Strength} = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (2)$$

여기에서 L 은 시편파지거리 (m), b 는 시편폭 (m), d 는 시편두께 (m), m 은 하중변위곡선의 초기기울기 (N/m), P 는 파단하중 (N)이다.

2.4 Mode II End-notched flexure (ENF) 시험

Fig. 1은 End-notched flexure(ENF) 시험시편을

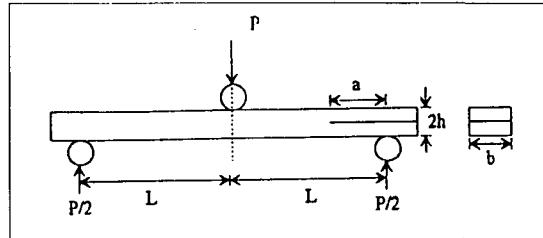


Fig. 1. Dimensions of End Notched Flexure (ENF) specimen

나타내고 있다. 흑연분밀을 페놀수지에 대해 0~20wt.% 첨가하여 prepreg를 12장 적층하여 시편을 제조하였다. 이 때, 초기균열을 얻기 위하여 0.024 mm 굵기의 이형필름을 시편의 중간에 삽입하였다. 그리고, 균열의 성장을 관찰하기 위하여 시편의 측면에 하얀 페인트를 칠했다. ENF 시험을 하기 전에 균열의 끝을 뾰족하게 하기 위하여 면도칼로 2mm 정도 균열을 성장시켜 'precracking'을 하였다[13]. 'Pre cracking'을 한 후에 균열의 길이, a 를 측정하였다. 이 시편의 ENF 시험시 green body의 경우 cross-head speed는 2.6mm/min 였고, 탄소/탄소 복합재료의 경우는 취성이 매우 강한 재료이기 때문에 cross-head speed를 0.65mm/min의 낮은 속도하에서 실험하였다. 이 때, 시편의 크기는 $L = 50.8\text{mm}$, $b = 25\text{mm}$, $a = 27 \pm 1\text{mm}$, $2h = 4.5\text{mm}$ 이고 개수는 10개이었다. 탄소/탄소 복합재료의 경우는 탄화시의 수축때문에 시편두께 ($2h$)가 대략 4mm 정도였다. ENF 시험시에 균열면의 마찰은 구하려고 하는 에너지해방율(G_I)에 큰 영향이 없고[14], 에너지해방율은 다음의 식에 의하여 계산하였다.

$$G_I = \frac{9a^2 P \delta}{2b(2L^3 + 3a^3)} \quad (3)$$

여기에서 P 는 하중 (N), δ 는 시편휨거리 (m), a 는 균열변위 (m), L 은 시편파지거리 (m), b 는 시편폭 (m)이다.

2.5 전자주사현미경 (SEM)

SEM으로 3점 굽힘시험 후의 파단면과 흑연분밀의 분포상태를 관찰하였고, ENF 시험 후의 균열이 성장한 파단표면을 관찰하였다.

Table 4. Changes in bulk density of G/B and C/C with the amount of graphite powder addition

Powder contents (wt.%)	Bulk density of G/B (g/cm ³)	Bulk density of C/C (g/cm ³)
0	1.44	1.30
10	1.48	1.30
20	1.50	1.32
30	1.50	1.32

3. 결과 및 고찰

3.1 Bulk density의 변화

ASTM C599 방법에 의하여 G/B 및 탄화시편의 건조무게를 시편의 부피로 나눈 값을 bulk density (g/cm^3)로 하였다. Table 4는 분말 첨가량에 따른 G/B와 탄소/탄소 복합재료의 bulk density를 나타내었다. G/B의 경우는 분말의 첨가로 인한 질량증가의 영향으로 분말을 첨가하지 않은 시편보다 bulk density가 약간 증가하였다. 그러나 탄소/탄소 복합재료의 경우에는 흑연분말을 첨가에 따른 bulk density의 변화가 거의 없었는데, 이는 흑연분말을 첨가한 경우 탄화시 기지물질 내에 존재하는 분말에 의하여 전체적인 기지물질의 수축이 적어져서 탄소수율 증가에 의한 질량증가의 영향이 bulk density에 많은 영향을 미치지 못하기 때문이다[12].

3.2 Greenbody의 기본물성

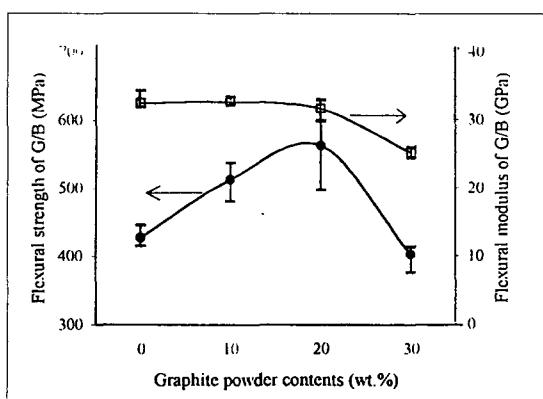
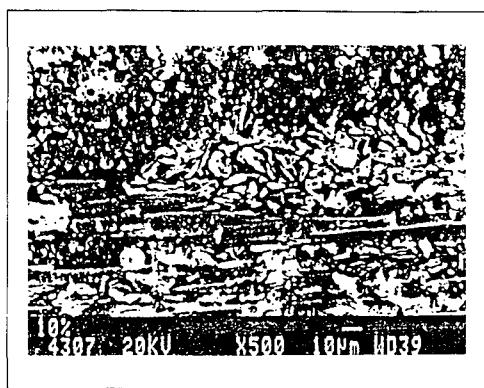
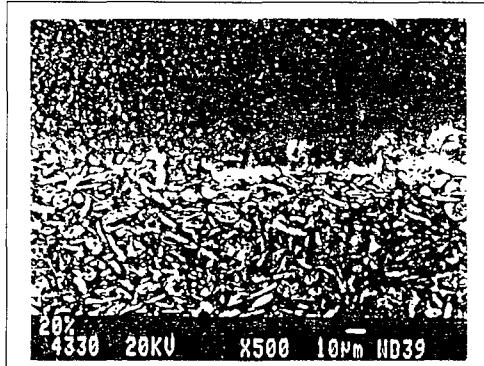


Fig. 2. Changes in flexural properties of G/B with the amount of graphite powder addition

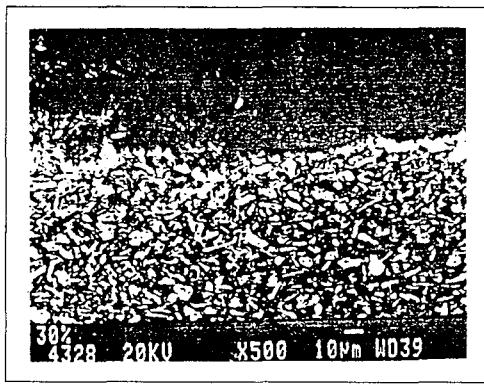
Fig. 2는 흑연분말 첨가량에 따른 G/B의 굽힘강도와 굽힘계수의 변화를 나타내고 있다. 흑연분말을 10~20wt.% 첨가시에 굽힘강도가 증가함을 볼 수 있는



(a)



(b)



(c)

Fig. 3. Cross-sections of G/B showing the dispersion of graphite powder changes in powder content of (a) 10wt.%, (b) 20 wt.%, and (c) 30wt.%

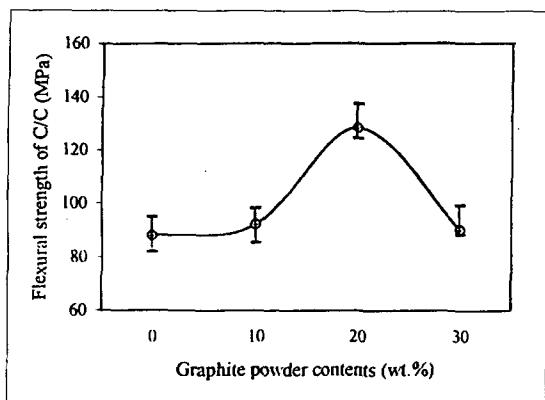


Fig. 4. Changes in flexural strength of C/C with the amount of graphite powder addition

데, 이런 증가의 원인은 대부분의 힘을 섬유가 받고 분말에 의해 균열의 경로가 바뀌기 때문이다. 그러나, 첨가량이 30wt.%로 증가할 경우에는 수지내의 inhomogeneity 증가 때문에 기본물성의 감소를 보이게 된다[10]. 굽힘계수의 경우, 복합재료에서는 주로 섬유의

영향을 받기 때문에 흑연분말 함량증가에 따라 약간의 감소만을 보이고 있다. G/B 안에서 흑연분말의 분포를 SEM으로 확인한 것을 Fig. 3에 나타내었다. 흑연분말의 평균크기가 5 m 정도이기 때문에 필라멘트의 굵기가 6~7 m 정도인 탄소섬유의 bundle 내부로는 거의 침투하지 아니하고 수지층에 대부분 존재함을 확인할 수 있었다.

3.3 탄소/탄소 복합재료의 기본물성

Fig. 4는 탄소/탄소 복합재료의 흑연분말 첨가에 따른 굽힘강도변화를 나타내고 있다. 굽힘강도는 G/B의 경우와 마찬가지로 흑연분말 20wt.% 첨가시에 최대치를 나타내고 첨가량이 30wt.%로 증가하면 수지내의 inhomogeneity 증가 때문에 굽힘강도가 감소하게 된다. 그러나 G/B 경우와 비교할 때 굽힘강도의 증가폭이 훨씬 큼을 보여주고 있는데 이러한 증가원인을 살펴보면 다음과 같다. 일반적으로 탄화과정에서 휘발성기체가 기지물질로부터 빠져나감에 따라 기지물질은 수축을 하면서 탄소섬유에 손상을 주게 되는데, 수지내에

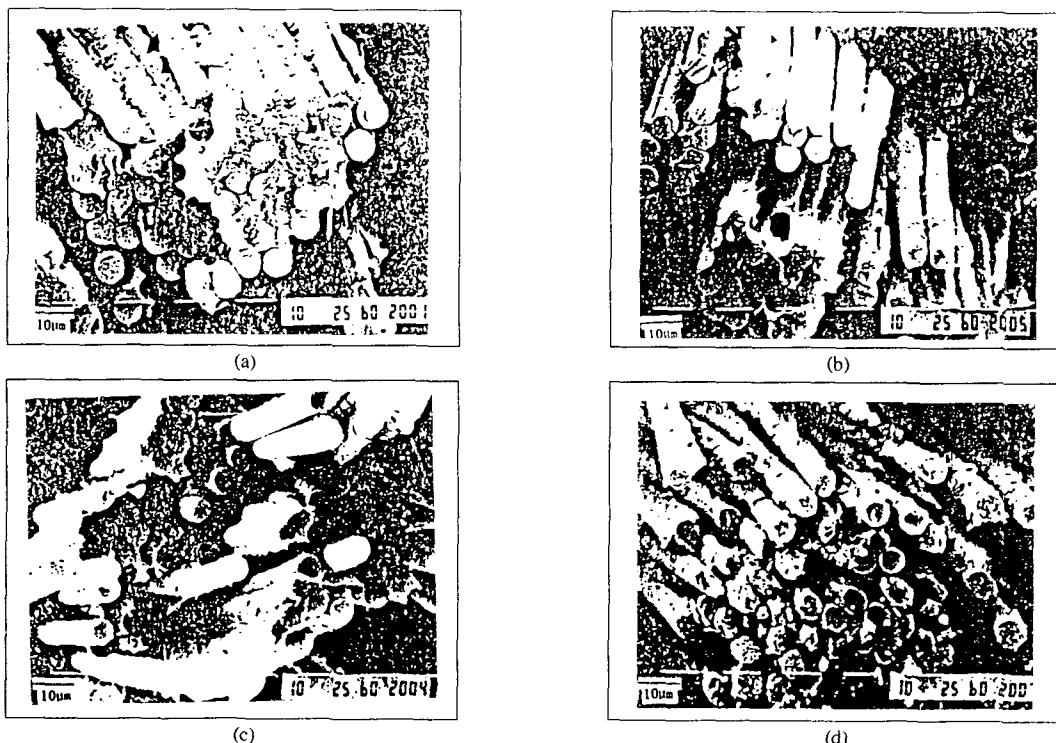


Fig. 5. SEM photographs of fracture surfaces of C/C at (a) 0wt.%, (b) 10wt.%, (c) 20wt.%, and (d) 30wt.%

흑연분말이 존재하면 흑연분말은 탄화과정에서 수축을 하지 않으므로 탄화시 수지의 수축을 감소시켜 탄소섬유에 주는 손상을 줄인 감소시키기 때문이라고 판단된다. 이러한 사실은 3.4.에서 확인하였다. 또한 흑연분말은 탄화시에 생기는 기공의 양을 감소시키며, 균열의 성장시에 crack deflection과 blunting mechanism에 의해 물성의 향상을 가져온다고 생각된다[11]. 3점 굽힘시험 후의 탄소/탄소 복합재료의 파단면을 SEM으로 관찰해보면, Fig. 5에서 보는 바와 같이 흑연분말을 첨가하지 않은 시편에서는 catastrophic failure를 보이나, 분말을 첨가함에 따라 fiber pull-out failure으로 바뀜을 확인할 수 있었다[12,15].

3.4 폐늘수지의 기본물성

흑연분말을 첨가하였을 때 폐늘수지 만의 물성변화를 탄소/탄소 복합재료와 비교하기 위해 복합재료에서 가장 기본물성이 좋았던 20wt.%의 흑연분말을 첨가하여 경화시킨 후 다시 1000°C 까지 탄화시켜서 기본물성을 측정하였다. Table 5에는 굽힘강도와 탄화 후의 수축율을 나타내었다. 경화한 폐늘수지의 경우에는 흑연분말을 첨가하면 굽힘강도가 급격히 감소하였다. 이것은 섬유가 대부분의 힘을 받는 복합재료의 경우와는 달리 계면접착력이 거의 없는 흑연분말의 첨가로 인해 수지만이 힘을 받을 때 오히려 분말이 defect로 작용한 것으로 생각된다. 그러나, 탄화 후에는 흑연분말의 첨가가 탄화수축을 감소시키고 매우 취성이 강한 폐늘수지에서 균열의 경로를 바꿔주어서 굽힘강도가 분말을 첨가하지 않은 경우보다 3배 가량 증가함을 확인하였다.

3.5 Greenbody의 Fracture toughness

G/B의 Mode II ENF 시험을 통해서 얻은 하중-변위 곡선에서 직선이 비선형으로 바뀌는 부분에서의 에너지 해방율을 초기값(G_{init})으로, 최대하중에서의 에너지 해방율을 임계값(G_c)으로 정했다. 이 시험을 제안한 Russell과 Street는 콤플라이언스와 균열변위와의 관계를 식 (4)와 같이 구했다[16].

$$C = \delta/P = \frac{2L^3 + 3a^3}{16E_x^b b h^3} \quad (4)$$

여기에서 C 는 콤플라이언스, P 는 하중, δ 는 시편휨거리, a 는 균열변위, b 는 시편폭, $2h$ 는 시편두께, L 는

Table 5. Flexural strength and shrinkage of cured to solidification carbonized resin with 20wt.% addition of graphite powder

Powder content (wt.%)	Flexural strength of cured resin (MPa)	Flexural strength of carbonized resin (MPa)	Carbonization shrinkage (%)
0	211	10.7	18
20	124	36	9

시편파지거리, E_x^b 는 축방향 유효굽힘계수이다.

이 식에서 E_x^b , b , h , L 는 ENF 시험으로 구할 수 있으므로 식 (4)로부터 식 (5)를 얻을 수 있다.

$$C = \alpha + \beta a^3 \quad (5)$$

여기에서,

$$\alpha = \frac{2L^3}{16E_x^b b h^3}, \beta = \frac{3}{16E_x^b b h^3}$$

이 때 α 는 βa^3 에 비하여 매우 작은 값이기 때문에 무시할 수 있다.

일반적으로 Mode II ENF 시험에서 균열의 성장이 매우 불안정하기 때문에 균열변위를 정확하게 관찰하기는 매우 어렵다. 그러나, 식 (5)부터 이론적으로 균열변위와 콤플라이언스와의 관계를 식 (6)과 같이 구할 수 있다.

$$a_i = a_{init}(C_i/C_{init})^{1/3} \quad (6)$$

여기에서 a_i 는 전파균열변위, a_{init} 는 초기균열변위, C_i 는 전파 콤플라이언스, C_{init} 는 초기 콤플라이언스이다.

식 (6)에서 a_{init} , C_{init} 는 초기 균열시에 구할 수 있고 콤플라이언스의 변화로 균열변위를 예측할 수 있다. 이 때 균열의 성장을 살펴보면, 흑연분말을 첨가하지 않은 시편의 경우에는 균열이 갑자기 성장하기 시작하고, 흑연분말을 첨가한 시편은 균열이 조금씩 단계적으로 성장함을 알 수 있다.

G/B의 경우 G_{init} 값은 거의 일정하나 최대 하중에서의 G_c 값은 흑연분말을 첨가했을 때 증가하는 것을 Fig. 6에서 볼 수 있는데 이는 흑연분말이 균열의 성장을 방해하였기 때문이라고 생각된다[11,12].

시험 후 파단면을 SEM으로 관찰해보면 Fig. 7(a)

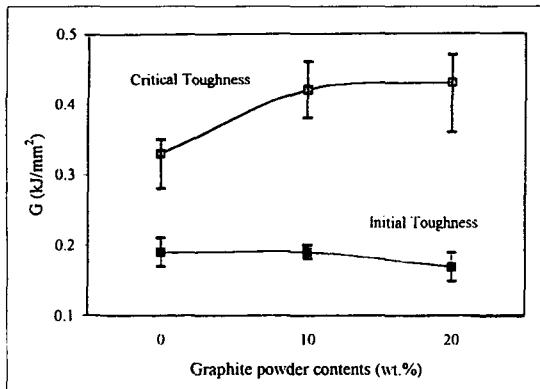


Fig. 6. Fracture toughness of G/B with the amount of graphite powder addition

에서와 같이 흑연분말을 첨가하지 않은 시편의 표면에서는 'hackle' 이 관찰되었다. 이러한 hackle은 Mode I, II 시험시에 취성이 매우 강한 열경화성 수지내부의 미세기공이 전단력을 받아서 섬유와 섬유사이의 수지 층에서 생성되는데 마치 얇은 판들이 규칙적으로 쌓여 있는 것처럼 보인다. 그러나, Fig. 7(b)에서 보는 바와

같이 흑연분말을 첨가하면 hackle을 관찰할 수 없었고 분말에 의해 균열의 성장이 방해받아 경로가 바뀐 파단표면을 관찰할 수 있었다.

3.6 탄소/탄소 복합재료의 Fracture toughness

탄소/탄소 복합재료의 경우는 탄화된 수지가 G/B의 수지보다 훨씬 취성이 강하기 때문에 초기 에너지해방율(G_{init}) 값은 얻을 수 없었고 최대하중에서의 임계 에너지해방율(G_c) 값만을 얻을 수 있었다. 탄소/탄소 복합재료에 흑연분말을 첨가하면 G_c 값이 분말을 첨가하지 않은 경우보다 3배 이상 증가함을 Fig. 8에서 볼 수 있었다. 이는 굽힘강도의 경우와 같이 흑연분말의 첨가가 G/B의 경우보다 탄소/탄소 복합재료에 더욱 효과적임을 알 수 있다.

이때의 파단표면을 SEM으로 관찰한 Fig. 9(a)을 보면 흑연분말을 첨가하지 않은 시편은 취성이 강한 수지에 의해 균열이 유리와 같이 급격하게 성장하는 곳을 많이 관찰할 수 있었다. Fig. 9(b)를 보면 분말이 첨가된 경우에는 균열이 급격하게 성장하는 대신 탄화수지와 탄소섬유의 계면에서 성장함을 관찰할 수 있었다[11-2].

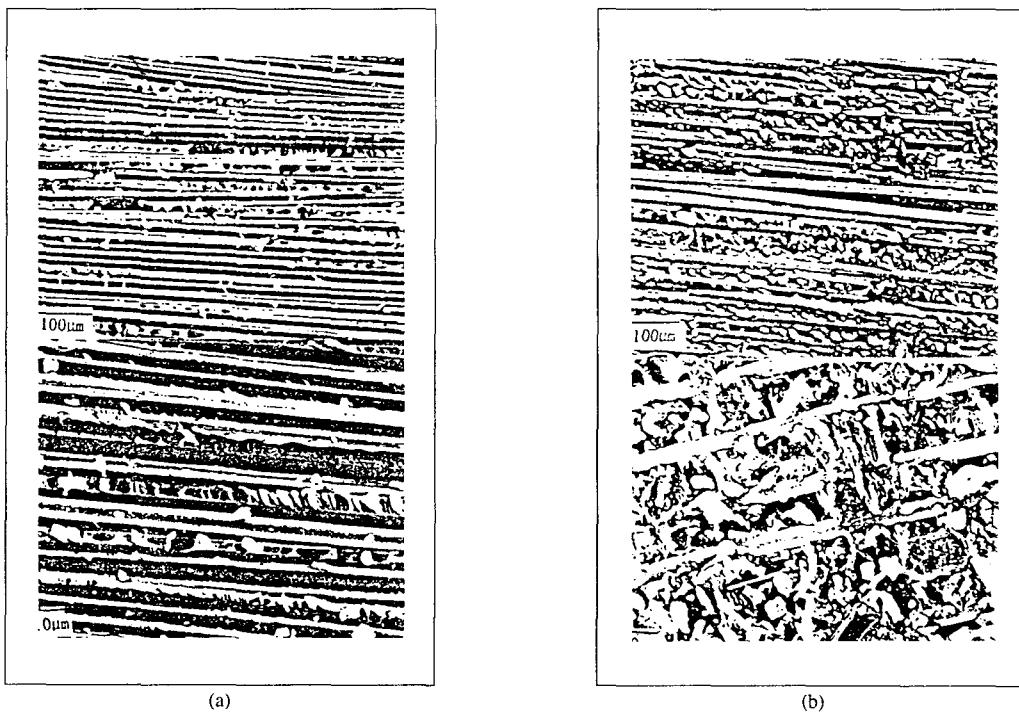


Fig. 7. SEM photographs of fracture surfaces of G/B in Mode II delamination at (a) 0wt.% and (b) 20wt.%

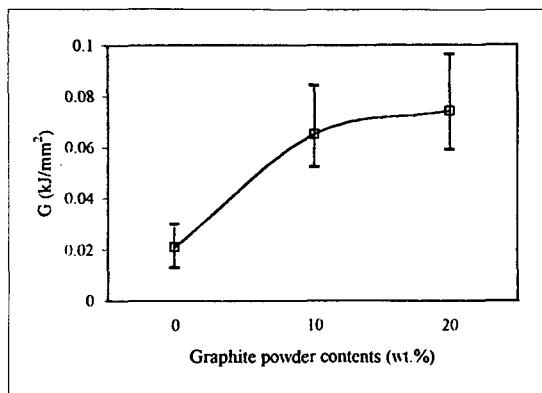


Fig. 8. Fracture toughness of C/C with the amount of graphite powder addition

4. 결 론

페놀수지에 흑연분말을 0~30wt.% 첨가하여 G/B 와 탄소/탄소 복합재료를 제조하고 3점 굽힘시험, ENF 시험, SEM 관찰 등을 통하여 다음과 같은 결론

을 얻었다.

굽힘특성의 경우, G/B와 탄소/탄소 복합재료 모두 흑연분말 20wt.% 첨가시 최대치를 보이고, 그 이상에서는 수지내의 inhomogeneity 증가 때문에 굽힘강도가 감소하였다.

페놀수지만을 경화시킨 경우에는 흑연분말을 20wt.% 첨가한 수지의 굽힘강도가 첨가하지 않은 수지의 경우보다 낮은 값을 보였으나, 탄화 후에는 흑연분말의 첨가가 탄화수축 감소와 균열경로를 바꾸어 주는 효과를 주어서, 분말을 첨가한 시편의 굽힘강도가 3배 이상 증가하였다.

Mode II ENF 시험결과, G/B와 탄소/탄소 복합재료 모두 20wt.%의 흑연분말 첨가 시에 에너지해방율(G_{II})이 증가하였으나, 앞의 결과와 같이 분말의 첨가가 탄소/탄소 복합재료에 더 효과적임을 에너지해방율의 증가치로부터 확인할 수 있었다.

결론적으로 흑연분말의 첨가는 탄소/탄소 복합재료에서 탄화시의 수축을 감소시키고 파단현상과 균열의 성장경로를 바꿈으로 굽힘강도와 에너지해방율을 크게 증가시켰다.

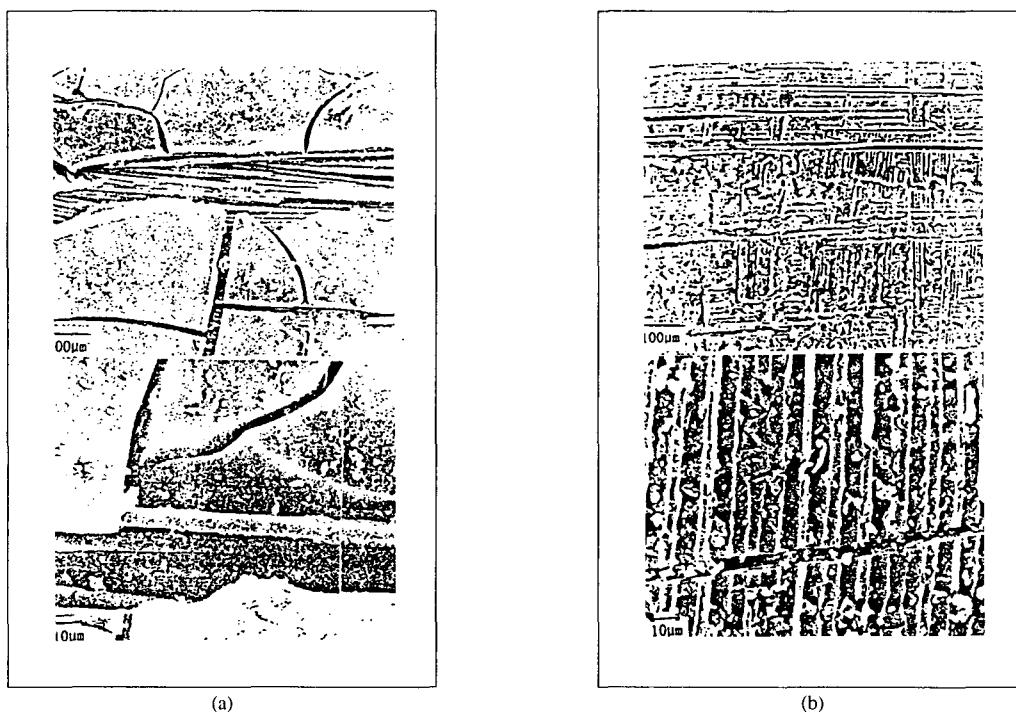


Fig. 9. SEM photographs of fracture surfaces of C/C in Mode II delamination at (a) 0wt.% and (b) 20wt.%

참 고 문 헌

1. McAllister, L.E., *Fabrication of Composites*, Elsevier, New York, 1983
2. Delmonte, J., *Tech. of Carbon and Graphite Fiber Comp.*, Von Nostrand Reinhold, New York, 1981
3. Klein, A.J., *Advanced Mater. Proc.*, 131, 1986, pp 64-68
4. Schmidt, D.L., *SAMPE J.*, 8, 1970, pp.9-15
5. Frye, E.R. and Stoller, H.M., *Structural Dynamics and Materials Conf.*, New Orleans, 1969, p.193
6. McAllister, L.E. and Taverana, A.R., *Proc. Int. Conf. on Comp. Mater.*, Vol.1, Met. Soc. of AIME, New York, 1976, p.307
7. Fitzer, E., Geigle, K.H. and Huttner, W., *Proc. 5th London Int. Carbon and Graphite Conf.*, Vol.1, 1978, p.493
8. Girard, H., *Proc. 5th London Int. Carbon and Graphite Conf.*, Vol.1, 1978, p.483
9. Kim, H.C. and Yoon, K.J., Pickering, R. and Sherwood, R.J., *J. Mat. Sci.*, 20, 1985, pp.3967-3971
10. Kimura, S., Yasuda, E. and Tanabe, Y., *Carbon* 86, 4th International Carbon Conference, 1986, pp.665-667
11. Savage, G., *Carbon/Carbon Composites*, Chapman & Hall, London, 1993, p.309
12. Kang, T.J. and Jeong, Y.W., *High Temp. High Press.*, 25, 1993, pp.707-712
13. Aksoy, A. and Carbon, L.A., *Comp. Sci. Tech.*, 43, 1992, pp.55-69
14. Carlsson, L.A., Gillespie, J.W. and Pipes, R.B., *J. Comp. Mater.*, 20, 1986, pp.594-605
15. Kang, T.J. and Jeong, Y.W., *Polym. & Polym. Comp.*, 5(7), 1997, pp.469-475
16. Russell, A.J. and Street, K.N., *Proc. 4th Int. Conf. on Comp. Mater.*, Elsevier, North Holland, 1984, pp.279-286