

산화억제제 첨가에 의한 탄소/탄소 복합재료의 물성에 관한 연구 :
5. 탄소/탄소 복합재료의 내산화성 연구

박수진[†] · 서민강 · 조민석 · 이재락

한국화학연구소 화학소재연구부
(1999년 9월 30일 접수)

Influence of Oxidation Inhibitor on Carbon-Carbon Composites :
5. Studies on Anti-oxidation Properties of the Composites

Soo-Jin Park[†], Min-Kang Seo, Min-Seok Cho, and Jae-Rock Lee

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,
P.O. Box 107, Yusong, Taejeon 305-600, Korea

[†]e-mail : psjin@pado.kRICT.re.kr

(Received September 30, 1999)

요약: 탄화 매트릭스의 전구체로 사용된 페놀수지에 세라믹 분말인 이규화몰리브덴 (MoSi_2)을 0, 4, 12, 20%의 중량비로 각각 고르게 분산시켜, 여기에 PAN계 탄소섬유를 함침하여 프리프레그법을 이용하여 일방향 탄소섬유/페놀수지 복합재료를 제조하였으며, 이를 다시 탄화 (1100 °C)시켜서 일방향 탄소/탄소 복합재료를 제작하였다. 본 연구에서는 탄소/탄소 복합재료에 산화 억제제로 사용된 MoSi_2 의 첨가량에 따른 복합재료의 산화거동을 산화분위기 하 600-1000 °C의 온도범위에서 조사하였다. 그 결과, MoSi_2 를 함유한 탄소/탄소 복합재료는 복합재료 내의 기공 감소와 산소에 대한 유동 확산 방지막의 형성으로 인하여 카본 활성종이 방해물 받아 MoSi_2 를 함유하지 않은 것에 비해 산화속도가 감소되어 내산화성이 향상되었다. 이는 산소의 공격에 대한 보호층을 형성하는 MoSi_2 고유의 특성에 따른 영향이라 사료된다.

ABSTRACT: Phenolic resin used as a precursor of carbonized matrix for carbon-carbon composites was modified by addition of molybdenum disilicide (MoSi_2) in various concentrations of 0, 4, 12 and 20% by weight to improve the anti-oxidation properties of the composites. The green body was manufactured by a prepreg method and was submitted to carbonization up to 1100 °C. In this work, the oxidation behavior of carbon-carbon composites with MoSi_2 as an oxidation inhibitor was investigated at the temperature range of 600-1000 °C in an air environment. The carbon-carbon composites with MoSi_2 showed a significantly improved oxidation resistance due to both the reduction of the porosity formation and the formation of mobile diffusion barrier for oxygen when compared to those without MoSi_2 . Carbon active sites should be blocked, decreasing the oxidation rate of carbon. This is probably due to the effect of the inherent MoSi_2 properties, resulted from a formation of the protective layer against oxygen attack in the composites studied.

Keywords: carbon-carbon composites, MoSi_2 , oxidation resistance, carbonization, brittle-to-ductile transition.

서 론

기계적 특성이 더 우수하고 적응성이 좋은 재료에 대한 요구는 신금속 합금의 개발로 실현되기 시작하여 우주 항공산업의 수요에 힘입어 초고온과 같은 극한조건에서도 강도와 탄성률을 유지할 수 있는 고분자 복합재료의 개발로 이어져 왔다. 이러한 고분자 복합재료 중에서도 특히 탄소섬유강화 탄소 매트릭스 복합재료(이하 탄소/탄소 복합재료)는 탄소섬유를 강화재로, 열안정성 및 탄소수율이 우수한 고분자 수지를 매트릭스로 사용하여 제작한 탄소섬유 강화 복합재료를 말한다. 이는 비강도와 비탄성률이 금속보다 우수하고, 피로 저항성, 열충격 저항성, 내삭마성, 마찰 특성, 경량성, 내용발성, 열·전기 전도성, 치수 안정성 등이 우수하며, 열 팽창계수가 적고, 특히 환원 분위기 하에서는 2000 °C까지 물성 감소가 나타나지 않으며, 3000 °C정도까지 그 기계적 성질을 유지하는 유일한 초고온 재료로서 항공기용 브레이크 디스크 이외에도, 인공위성 등과 같은 대기권 재돌입 구조물의 첨두(nose cone), 우주 왕복선의 leading edge, 열 차폐막 및 로켓 노즐 등의 우주 항공 재료로 각광을 받고 있을 뿐만 아니라, 생체적합성 및 내화학성이 뛰어나 인공심장 판막이나 인공뼈 등과 같은 생체재료로도 그 적용분야가 확대되고 있는 첨단 복합재료이다.¹⁻³ 또한 탄소/탄소 복합재료는 높은 이방성 흑연 결정구조를 갖고 있으면서 basal 평판을 따라 강한 공유결합을 형성하여 흑연화 탄소의 특이한 크리프 저항성을 나타낸다.

탄소/탄소 복합재료의 최종 물성에 영향을 크게 미치는 인자중의 하나는 고온에서의 탄화에 의한 복합재료의 열화 현상이다. 이는 탄소나 흑연 중합체에서 탄소분자와 산소분자와의 반응으로 일산화탄소나 이산화탄소의 생성이 400 °C 부근에서부터 매우 활발한 만큼 산소에 취약한 특성을 나타내기 때문이다.⁴⁻⁶ 이와 같이 탄소/탄소 복합재료는 고온에서 산화반응에 매우 민감하기 때문에, 공기중의 고온에 노출되었을 때 복합체의 급속한 붕괴를 일으킴에 따라, 이들 재료는 공기중의 고온에서 효율적인 내산화성이 요구되고 있으며, 탄소섬유 강화 페놀수지 복합재료 등을 이용한 탄소/탄소 복합재료의 제조 및 응용 면에서 거의 필수적인 요소라 알려져 있다.^{7,8} 다시 말하면, 탄소/

탄소 복합재료는 일반적인 탄소/플라스틱 복합재료의 물성 면에서 중요하다고 알려진 기계적 계면특성과^{9,10} 함께 내산화성은 그 최종 물성에 중요한 영향을 미치기 때문에, 본 복합재료의 성능과 수명을 결정하는 제한인자라 생각된다. 그러나 탄소/탄소 복합재료의 산화방지를 위한 연구의 어려움은 폭넓은 사용온도 범위에서 안정된 내산화막을 제조하는데 야기되는 문제점, 즉 열 팽창계수 차에 의한 균열발생, 산화 방지막과 탄소/탄소 복합재료와의 접착성 결여 등에 기인한다.

이러한 관점에서 탄소섬유의 내산화성을 향상시키기 위해 산화 억제제의 첨가 또는 코팅의 이용에 대한 연구로, 흑연화 매트릭스에 인산 또는 할로젠족을 함유한 산화 억제제 및 산화 확산 방지막(oxygen diffusion barrier)을 형성시키는 연구가 지금까지 이루어져 왔다.¹¹⁻¹³ 또한, 탄소섬유 자체의 내산화성을 향상시켜 탄소/탄소 복합재료의 제조시 섬유의 산화방지와 보호뿐만 아니라 섬유와 기지 물질간의 계면 특성을 조절함으로써 원하는 기계적 특성을 갖도록 설계 제작하여 산화반응을 억제시키려는 노력을 하고 있다.¹⁴

따라서, 본 연구에서는 내산화성 탄소/탄소 복합재료를 개발하기 위하여 PAN계 탄소섬유와 탄화 매트릭스의 전구체로 사용된 페놀수지에, 높은 용점(2100 °C)과 우수한 고온 산화 저항성을 가지고 있으며, 특히 900 °C 전후에서 취성-연성 전이 작용(brittle-to-ductile transition, BDT) 특성을 보이는 세라믹계 산화 억제제인 이규화몰리브덴(MoSi_2)을¹⁵ 첨가하여 수 차 정도에 걸친 재합침·재탄화 공정을 통한 고밀도화 공정을 없앤 단일공정의 일방향 탄소/탄소 복합재료를 제조한 후 고온 산화 분위기 하에서 MoSi_2 첨가에 따른 탄소/탄소 복합재료의 내산화 특성에 대하여 고찰하였다.

실 험

재 료. 본 연구에서 보강재로 쓰인 탄소섬유는 태광산업(주)에서 생산된 polyacrylonitrile(PAN)계 고강도 탄소섬유(TZ-307, 12K)제품으로 표면처리 및 사이징 처리를 하지 않은 장섬유를 사용하였다. 탄소/탄소 복합재료의 탄소 매트릭스의 전구체로는 강남화성(주)에서 생산된 레졸형 페놀수지(CB-8057)를 사용하였다. 단일공정 처리와 산화억제 목

적으로 사용된 이규화몰리브덴 (MoSi₂)은 Aldrich Co.로부터 제공받은 밀도가 6.310 g/cm³이고 입자 크기는 섬유직경 6.85 μm보다 작은 약 2 μm의 분말을 비표면적 등의 증가에 의한 물리적 결합력의 증진을 통한 산화 억제제로의 목적을 충분히 달성하기 위하여 freezer/mill (Spexcertiprep Co., spex 6700)을 이용하여 0.34 μm 정도의 분말로 분쇄하여 사용하였다.

시편 제조. 탄소/탄소 복합재료의 제조공정은 우선 페놀수지에 MoSi₂를 0, 4, 12, 20%의 중량비로 첨가하여 각각을 고르게 교반시킨 후, 여기에 준비된 탄소섬유를 함침시키는 드럼 와인딩 기계를 이용한 연속공정에 의하여 일방향 필라멘트 와인딩법을 이용하여 프리프레그를 제조하였다. 이렇게 제작된 프리프레그를 적층하여 hot-press를 이용한 진공 bagging 방법으로 전에 기 보고한 바와 같이¹⁶ 성형 압력과 열에 의해서 경화시킨 후 초벌 (green) 복합재료를 성형하였다. 이렇게 제작된 각각의 복합재료를 가열로 상의 불활성 분위기 하에서 1100 °C까지 시간당 10 °C의 속도로 승온시켜준 후 2시간 동안 탄화시켜 일방향 탄소/탄소 복합재료를 제조하였다. 제조한 복합재료는 내산화특성 시험을 위하여 3×3×0.6 cm의 크기로 가공하였으며, 섬유 체적비는 60% (±2%)이었다.

내산화 특성. 산화 동력학 측정은 약 200 mg 정도의 시험편을 전기로에 넣은 후 표준 대기상태 하 등온 측정 온도 600, 800, 1000 °C에서 시간에 따른 시험편의 질량 손실률을 METTLER PJ 3000 BALANCE (오차범위 ±0.1 mg)를 이용하여 측정하였다.

층간 전단강도 시험. 제조된 탄소/탄소 복합재료의 기계적 계면 특성은 short-beam에 의한 삼점 굽곡시험으로부터 얻을 수 있는 층간 전단강도 (interlaminar shear strength, ILSS) 측정을 통하여 알아보았다. Short-beam 테스트는 ASTM D2344에 준하여 cross-head speed는 2 mm/min, span-to-depth ratio는 4 : 1로 고정하여 실험하였으며, 각 조건당 7 개씩을 측정하여 그 평균값으로부터 아래의 식 (1)을 이용하여 구하였다.

$$\tau_{\max} = \frac{3F}{4bd} \quad (\text{at } L/d \text{ being a constant}) \quad (1)$$

여기서 b 는 시편의 넓이, d 는 시편의 두께 그리고 L 은 span간의 거리를 나타내며 L/d 는 4로 일정하게 하였다.

X-선 회절분석. 탄소/탄소 복합재료의 wide angle X-선 회절은 MoSi₂를 첨가한 복합재료의 열처리에 따른 표면성분원소를 관찰하기 위해 source로 CuK α 를 이용하여 Rigaku Model D/MAX-III B 분석장비를 이용하여 측정하였다.

미세구조 관찰. 제조된 탄소/탄소 복합재료의 MoSi₂ 첨가량에 따른 구조를 관찰하기 위하여 단면을 에폭시 수지에 고정된 후 표면을 polishing하여 Au 코팅후 주사전자현미경 (SEM, Hitachi S-2400)을 사용하여 관찰하였다.

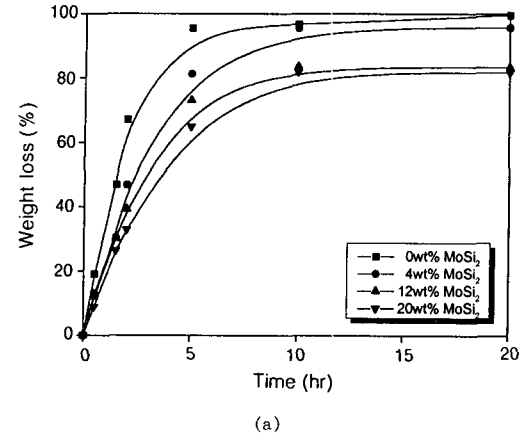
결과 및 고찰

내산화 특성. 화학반응과 기체들의 확산을 고려하여 산화에 의한 중량감소 (W)를 다음 식으로 정량화할 수 있다.^{17,18}

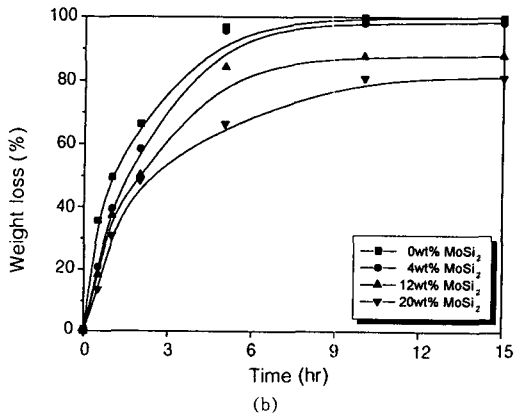
$$W = (R/N) K C^m P t^2 \quad (2)$$

여기서 R 은 평평한 시편의 두께이며 실린더형이나 구형일 때는 반경을 나타낸다. N 은 평면형일 때 1, 실린더형일 때 2, 구형일 때 3이며, K 는 반응표면의 반응속도이며, C 는 반응기체의 농도, m 은 반응차수, P 는 Thiele modulus, t 는 반응시간이다.¹⁹ 산화에 의한 중량감소는 식 (2)에서 t^2 에 비례함을 알 수 있다. 복합체 내부의 미세적 구조면에서 탄화과정의 수축현상이 발생하는 수지 결합재 내부에 존재하는 기공과 결합이 산화에 미치는 영향이 크다는 것은 주지의 사실이며, 열처리 온도가 높을수록 산화 속도 또한 증가한다.

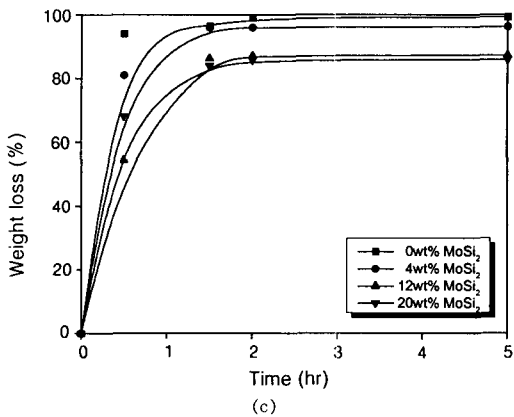
Figure 1은 산소분위기 하 열처리 온도 600, 800 °C 및 1000 °C에서 MoSi₂ 첨가량에 따른 시험편의 질량 손실을 시간에 대한 함수로 나타낸 것이며, Figure 2는 동일 시험편의 열처리 온도에 따른 질량 손실 속도를 나타낸 것이다. 예상했던 바와 같이 MoSi₂가 첨가됨에 따라 복합재료의 질량 손실 속도는 감소하였으며, 그 양이 증가할수록 효과는 더욱 증대되었다. 이는 Figure 3에 나타낸 것처럼 MoSi₂가 복합



(a)



(b)



(c)

Figure 1. Weight loss of C/C composites in air at different heat treatment temperatures as a function of MoSi₂ content. (a) in air at 600 °C, (b) 800 °C, and (c) 1000 °C.

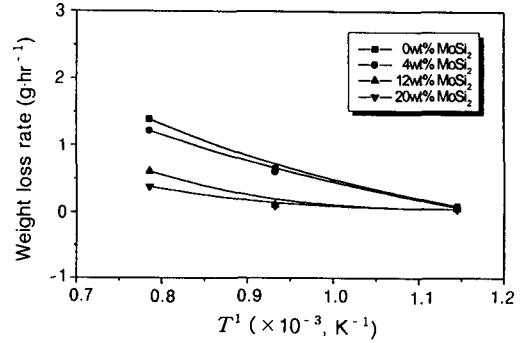


Figure 2. Weight loss rate of C/C composites in air at different heat treatment temperatures as a function of MoSi₂ content.

재료의 탄화시 발생한 기공과 크랙을 채워주는 역할을 하므로 탄화 및 흑연화에 영향을 크게 미치는 인자로 작용한다는 사실과 밀접한 관계가 있으며, 특히 1000 °C의 고온에서도 내산화 특성을 나타내는 것은 900 °C 근처에서의 MoSi₂의 취성-연성 전이(BDT) 고유특성에 의해 Figure 4의 1000 °C까지 탄화시킨 시편에 대한 ILSS 결과에서 알 수 있듯이 섬유-MoSi₂-수지간의 물리적 계면력의 증가와 산소의 공격을 방해하는 보호층 형성에 의한 카본 활성종의 제한과 연관지어 설명할 수 있다.²⁰ 그러나 MoSi₂의 첨가량이 일정량 이상 증가하면 내산화 특성이 거의 일정한 경향을 나타내는데, 이는 탄소/탄소 복합재료의 미세구조를 나타낸 Figure 3에서 알 수 있듯이 MoSi₂를 과다 첨가하여 제조한 시편은 탄화시 MoSi₂가 섬유와 수지간의 직접적인 결합을 저하시킴과 동시에 이로 인한 섬유와 수지간 기공 발달에 의해 또 다른 interface를 형성함으로써 오히려 계면 결합력과 카본 활성종의 억제력을 가져오는 산소의 유동·확산 방지막 형성의 저하를 초래하여 더 이상의 향상된 내산화 특성을 나타내지 못한다고 사료된다.

Figure 5는 산화 분위기 하 탄소/탄소 복합재료의 MoSi₂ 첨가량에 따른 활성화 에너지를 구하기 위한 Arrhenius plot으로, 식 (3)을²¹ 이용하여 구한 결과 값을 Table 1에 나타내었다.

$$\ln [1 - w] = - \frac{E_a}{RT} \quad (3)$$

여기서 E_a 는 활성화 에너지, w 는 질량 손실률, R

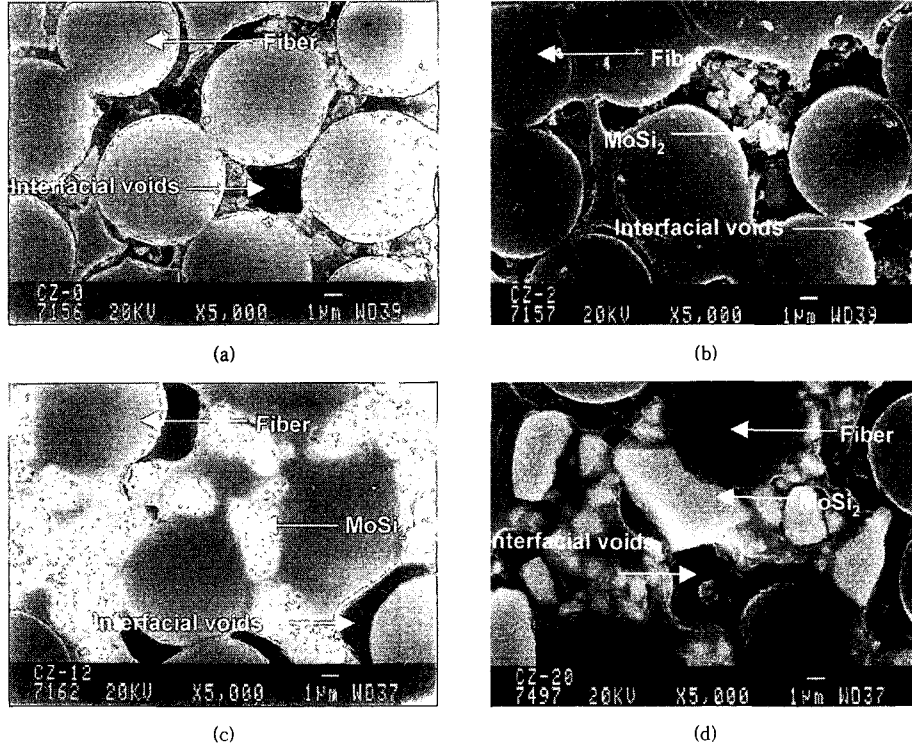


Figure 3. Scanning electron micrographs (SEM) of the C/C composites as a function of MoSi₂ content (heat-treatment temperature : 1100 °C). (a) 0 wt% MoSi₂, (b) 4 wt% MoSi₂, (c) 12 wt% MoSi₂, and (d) 20 wt% MoSi₂.

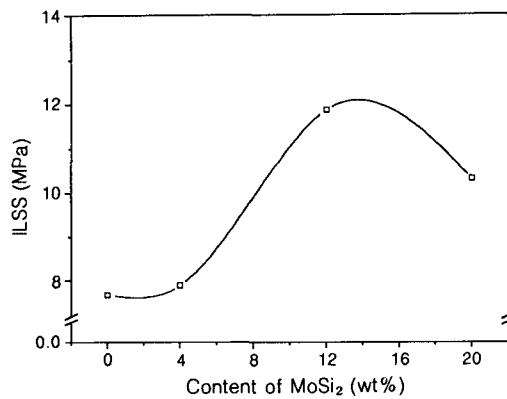


Figure 4. Interlaminar shear strength (ILSS) of C/C composites as a function of MoSi₂.

은 기체상수 그리고 T 는 열처리 온도를 나타낸다.

결과에서 알 수 있듯이 MoSi₂가 첨가될수록, 그 양이 많아질수록 활성화 에너지는 증가하였다. 이는 산화 억제제로 사용된 MoSi₂가 탄소/탄소 복합재료

의 표면과 기공에 존재하여 산소에 의한 복합재료의 산화를 유발시키는 카본 활성종을 억제하는 보호막 역할을 하여 내산화성이 향상되었기 때문이며, 산화 열처리 온도가 높아질수록 그 값은 감소하였는데, 이는 Ubbelohde와 Lewis가²² 제안한 것처럼 낮은 온도에서의 산화속도의 제한은 산화에 의해 CO와 CO₂를 방출하는 탄소 네트워크로부터의 surface oxide의 탈착과 관련이 있으며, 높은 온도에서는 탄소 네트워크의 결함을 가져오는 산화에 의한 부산물의 방출이 보다 쉬워지기 때문이라 생각된다.

본 연구에서 산화 분위기 하 탄소/탄소 복합재료의 MoSi₂ 첨가에 따른 산화 억제율을 알아보기 위하여 inhibition factor (I_f)를²³ 사용하였다.

$$I_f = \frac{\gamma_0}{\gamma_1} \quad (4)$$

여기에서, I_f 는 MoSi₂를 첨가하지 않은 복합재료

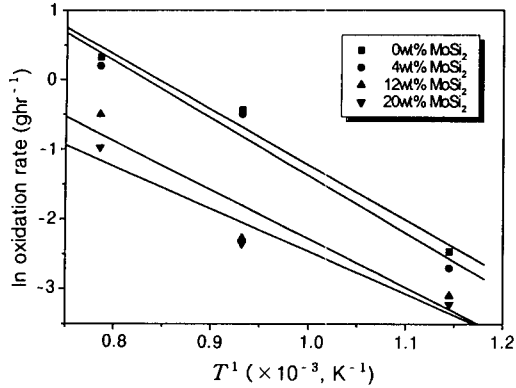


Figure 5. Arrhenius plots for the oxidation of the C/C composites.

Table 1. Activation Energies of C/C Composites as a Function of MoSi₂ Content

MoSi₂ content (%)	activation energy (kJ/mol)
0	65
4	68
12	83
20	82

의 산화 반응 속도 (γ_0)와 MoSi₂를 첨가한 복합재료의 산화 반응 속도 (γ_1)의 비로 나타내어지며, 이들 산화 반응 속도 γ_0 와 γ_1 는 동일한 열처리 온도와 burn-off에서 구한 값을 각각 사용하였다.

Table 2에서 알 수 있듯이 I_f 는 산화 열처리 온도 뿐만 아니라 MoSi₂ 첨가량과 burn-off 정도에 따라 그 값이 달라짐을 알 수가 있다.

Figure 6은 각각의 열처리 온도에서 burn-off가 10%일 때의 I_f 에 대한 MoSi₂ 첨가량의 영향에 대하여 나타낸 것이다. MoSi₂ 소량 첨가시, 즉 4 wt%까지는 I_f 값이 MoSi₂에 의해 급격한 증가를 하다가, 그 이후로는 점진적인 선형증가를 나타내며, MoSi₂ 20 wt%에서 가장 큰 값을 나타내었다. 이는 소량의 MoSi₂ 첨가에도 탄소섬유 표면상의 활성종의 방해를 가져오는 산화속도를 감소시켜 산화에 의한 탄소/탄소 복합재료의 물성 저하를 억제하며, MoSi₂ 양이 증가함에 따라 산소의 유동·확산 막을 형성하여 내산화성을 향상시켜 I_f 값이 크게 나타났다. 그러나 12 wt% 이상에서 값의 차이가 그리 크게 나타나지 않았는데, 이는 앞서 활성화 에너지에서 설명한 것과

Table 2. Inhibition Factor (I_f) at Different Levels of Burn-off as a Function of MoSi₂ Content

burn-off (%)	inhibition factor (I_f)								
	HTT (600 °C)			HTT (800 °C)			HTT (1000 °C)		
	MoSi₂ content (wt%)			MoSi₂ content (wt%)			MoSi₂ content (wt%)		
	4	12	20	4	12	20	4	12	20
10	1.5	2.0	2.5	1.3	1.8	2.3	1.1	1.6	2.0
20	1.6	1.8	2.2	1.4	1.6	2.0	1.2	1.5	1.8
40	1.5	1.7	2.1	1.3	1.5	1.8	1.1	1.4	1.7
60	1.7	2.1	2.5	1.5	1.9	2.2	1.3	1.8	2.0
80	1.6	2.7	3.4	1.4	2.4	3.1	1.2	2.1	2.9

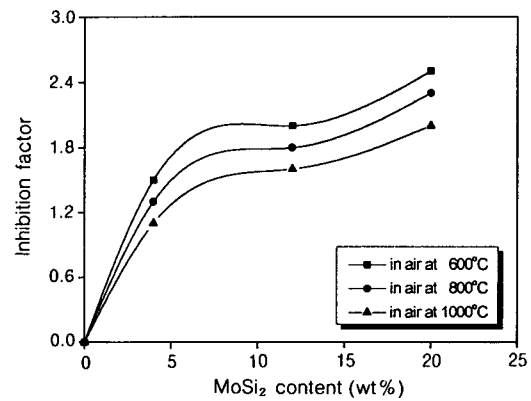
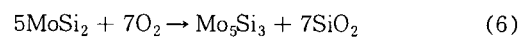
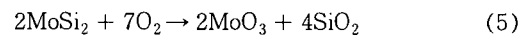


Figure 6. Variation of the inhibition factor (I_f) of the C/C composites as a function of the MoSi₂ content.

같은 맥락에서 이해할 수 있다고 생각된다.

이처럼 MoSi₂가 탄소/탄소 복합재료의 내산화성을 향상시키는 이유는, 탄소/탄소 복합재료를 열분해하면 기공을 통해 많은 양의 산소가 복합재료 내부로 침투하게 되는데, BDT 특성을 가진 MoSi₂를 첨가함으로써 탄소섬유와 수지 계면간의 물리적 결합력을 증가시켜줌과 동시에 미세 기공을 효과적으로 채워주어 산소의 침투를 막아줌으로써 내산화성이 향상되며, 또한 Lee 등이²⁴ 제안한 것처럼 산소와 MoSi₂는 다음과 같은 반응이 진행됨으로써 내산화성이 향상된다고 생각된다.



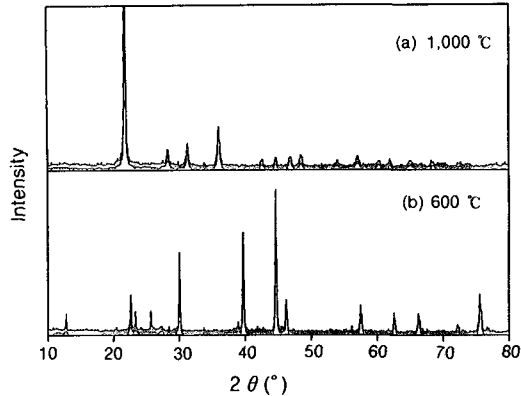


Figure 7. XRD patterns of the C/C composites heat-treated at different temperatures in a given retention time of 20 h. (a) 1000 °C and (b) 600 °C.

여기서, 800 °C 이하에서는 (5)의 반응이 주로 일어나며, 800 °C 이상에서는 (6)의 반응이 일어나므로, 따라서 MoSi₂는 탄소섬유 또는 매트릭스 내의 탄소보다도 우선적으로 산소와 반응하여 활성자리에서 안정한 착화물을 형성하여, 고온에 노출된 기질의 산화속도를 감소시키거나 산화를 억제하는 작용을 한다고 생각된다.

Figure 7에 산화 분위기 하 600, 1000 °C에서 20 시간 동안 열처리한 탄소/탄소 복합재료의 X선 회절 경향 (X-ray diffraction, XRD)을 나타내었다. 결과에서 알 수 있듯이 1000 °C에서 열처리한 12 wt%의 MoSi₂가 첨가된 복합재료는 SiO₂ spectra가 나타났으나, 600 °C에서는 MoSi₂ spectra만이 관찰되었다. 따라서 탄화 및 흑연화 과정 동안 탄소/탄소 복합재료의 새로운 산화 억제막, 즉 SiO₂의 형성은 고온에서 복합재료의 내산화성을 증가시키는 산소의 유동·확산 방지막으로 작용을 한다는 것을 알 수가 있다.²⁴

결 론

본 연구에서는 MoSi₂ 첨가에 의한 단일공정 일방향 탄소/탄소 복합재료에서 MoSi₂가 내산화 특성에 미치는 영향에 대해 고찰하였다. 본 연구로부터, 각각의 열처리 온도에서 MoSi₂ 양이 증가함에 따라 내산화성이 향상되었음을 알 수 있었다. 이는 우수한

산화 저항성과 내열성, 그리고 취성-연성 전이 거동 (BDT)을 보이는 MoSi₂가 탄소/탄소 복합재료 제조 시 발생한 크랙이나 기공을 통해 내부로 침투하여 우선적으로 산소와 반응을 하여 복합재료내 활성종의 방해를 가져오는 산화속도를 감소시키며, 또한 산소의 유동·확산방지 막을 형성시켜 탄소섬유/MoSi₂/매트릭스 계면간의 물리적 결합력을 증가시킴과 동시에 열안정성을 향상시켰기 때문이라고 생각된다.

참 고 문 헌

1. J. D. Buckley and D. D. Edie, eds, "Carbon-Carbon Materials and Composites", chap. 1, Noyes Publications, New Jersey, 1993.
2. C. R. Thomas, "Essentials of Carbon-Carbon Composites", chap. 1, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1993.
3. J. B. Donnet and R. C. Bansal, "Carbon Fibers", 2Ed., Marcel Dekker, New York, 1990.
4. B. R. Puri, S. C. Anand, and N. K. Sandle, *Indian J. Chem.*, **4**, 310 (1966).
5. B. R. Puri, "Chemistry and Physics of Carbon", ed. by P. L. Walker, Jr., vol. 6, p. 191, Marcel Dekker, Inc., New York, 1970.
6. P. Ehrburger, "Carbon Fibers Filaments and Composites", eds. by J. L. Figueiredo, C. A. Bernardo, R. T. K. Baker, and K. J. Hüttinger, p. 327, Kluwer Academic Pub., Dordrecht, 1990.
7. E. Fitzer, *Carbon*, **25**, 163 (1987).
8. G. Savage, "Carbon-Carbon Composites", chap. 6, Chapman & Hall, London, 1993.
9. S. J. Park and B. J. Park, *J. Mater. Sci. Lett.*, **18**, 47 (1999).
10. S. J. Park and J. R. Lee, *J. Mater. Sci.*, **33**, 647 (1998).
11. M. Banks, J. R. Ebdon, and M. Johnson, *Polymer*, **34**, 4547 (1993).
12. S. J. Park and M. Brendlé, *J. Colloid Interface Sci.*, **188**, 336 (1997).
13. S. Ragan and G. T. Emmerson, *Carbon*, **30**, 339 (1992).
14. E. Fitzer, *Carbon*, **3**, 16 (1978).
15. S. Jandhyala, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 226 (1993).
16. M. S. Cho, S. J. Park, J. R. Lee, and P. K. Pak, *Polymer (Korea)*, **22**, 987 (1998).
17. P. L. Walker, Jr, F. Rusinko, and L. G. Austin, *Adv.*

- Catal.*, **11**, 133 (1959).
18. K. S. Goto, K. H. Han, and G. R. St. Pierre, *Trans. Iron, Steel, Inst. Jpn.*, **26**, 597 (1986).
 19. H. Y. Sohn and J. Szekely, *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 763 (1972).
 20. S. J. Park, M. S. Cho, J. R. Lee and P. K. Pak, *Carbon*, **37**, 1685 (1999).
 21. S. M. Gee and J. A. Little, *J. Mater. Sci.*, **26**, 1093 (1991).
 22. A. R. Ubbelohde and F. A. Lewis, "Graphite and Its Crystal Compounds", Oxford University Press, Oxford, 1960.
 23. P. Ehrburger, P. Baranne, and J. Lahaye, *Carbon*, **24**, 495 (1986).
 24. E. W. Lee, J. Cook, A. Khan, R. Mahapatra, and J. Waldman, *JOM*, **43**, 54 (1991).