

Pressure Effects on the Morphology Development of C/C Composites During Carbonization

Hyeok Jong Joo[♠], Seung Hee Ryu and Hun Seung Ha^{*}

Department of Polymer Science and Engineering, Chungnam National University, Taejon 305-764, Korea

^{*}Agency for Defense Development, PO Box 35, Taejon 305-600, Korea

[♠]e-mail: Joojh@cuvic.cnu.ac.kr

(Received November 20, 2000; accepted December 18, 2000)

Abstract

It is well known that the fabrication process of carbon/carbon composites is very complex. Above all, the carbonization process have major effect on the morphology development of carbon matrix. Carbon/carbon composites of 4-directional fiber preform were fabricated using the coal tar based pitch as a matrix precursor in this study. According to carbonization pressure of 1 bar, 100 bar, 600 bar, and 900 bar, morphological changes of cokes and matrix of composites were discussed. As the carbonization pressure increased to 600 bar, the flow pattern morphology of bulk mesophase was well developed. On the contrary, mosaic pattern morphology was found in case of 900 bar of carbonization pressure. It is confirmed that the carbonization pressure have profound effect on the degree of graphitization and crystal size of carbon matrix. Even in the highly densified carbon/carbon composites, large voids were still found in the matrix pocket region.

Keywords : Carbon/carbon Composites, Cokes, Pressure Carbonization, Mesophase, Pitch

1. 서 론

탄소/탄소 복합재(carbon/carbon composite; C/C)는 탄소기지에 탄소섬유가 보강된 재료이기 때문에 흑연이 갖는 열적특성과 탄소섬유가 나타내는 뛰어난 기계적 특성을 동시에 소유한 재료이다.

따라서 비활성 분위기에서는 2500°C 이상의 온도에서도 상온에서 갖는 높은 비강도와 비강성을 그대로 유지하며, 우수한 열 전도도와 낮은 열팽창 거동으로 열충격 저항성이 가장 뛰어난 재료이다[1, 2].

일반적으로 높은 강성을 보이는 재료는 취성을 갖는데 비해 탄소/탄소 복합재는 높은 강성과 재료 내부에 존재하는 미세 기공 등에 의한 인성을 함께 지니고 있으며, pseudo-plastic 파괴거동과 내 약품성을 보이고 있다[3, 4].

이러한 우수한 공학적 특성 때문에 이 재료는 높은 열 응력이 작용하는 가혹한 조건에서 응용성이 극대화된다. 탄소/탄소 복합재의 제조 공정은 매우 복잡하다. 일례로 탄소/탄소 복합재에 사용되는 탄소섬유 프리폼은 재료 내에 탄소 섬유 기하학적 배열에 따라 일방향성(unidirectional; UD), 2 방향성(two-directional; 2D), 3 방향성(three-directional; 3D) 그리고 다방향성(multi-directional; nD)로 나눈다.

섬유의 기하학적 배열 수가 증가함에 따라 물성이 이방성(anisotropic)에서 등방성(isotropic)을 나타낸다. 특히, 두께 방향인 z축으로 보강섬유가 없는 UD와 2D의 경우는 박리(delamination) 현상이 일어나기 쉬운 단점이 있다[5-7]. 그러나 두께 방향으로 보강된 3D와 nD인 경우에는 박리 현상이

일어나기 어려운 잇점이 있다[8].

매트릭스로 사용되는 탄소 전구체(precursor)는 열 가소성인 석탄 타르 핏치나 열경화성인 페놀수지 등 높은 탄소수율(carbon yield)을 갖는 물질이 사용되며, 기상 열분해가 가능한 메탄이나 프로판과 같은 탄화수소 가스도 사용된다.

열가소성인 핏치는 고압 탄화시 높은 탄소수율과 고온 열처리를 통하여 흑연 구조를 생성하기 때문에 고밀도의 탄소/탄소 복합재를 제조할 경우에 많이 사용된다.

핏치의 반복적인 함침/탄화 공정에 의한 고밀도화(densification)는 초기에는 탄소수율에 의존하지만 지속적인 고밀도화 후에는 함침액의 유변학적 성질에 의존한다[9].

형성된 탄소 매트릭스의 미세구조는 탄소/탄소 복합재의 물성에 큰 영향을 미치며, 핏치의 경우에 탄화 압력의 효과는 최종 복합재의 밀도와 재료의 특성을 결정하는 중요한 요소가 된다[10~12].

본 연구에서는 석탄 타르 핏치를 매트릭스 전구체로 사용하여 탄화 압력에 따라 생성되는 탄소 매트릭스의 미세구조를 관찰하여 이들 간의 상관관계를 찾고자 하였다.

2. 실 험

2.1. 재료

사용된 탄소섬유는 태광산업(주)에서 생산된 PAN(polyacrylonitrile)계로 상품명은 ACELAN TZ-307 이었다. 이 섬유의 탄소수(filament) 수는 12,000개이며, 인장강도는 3.53 GPa,

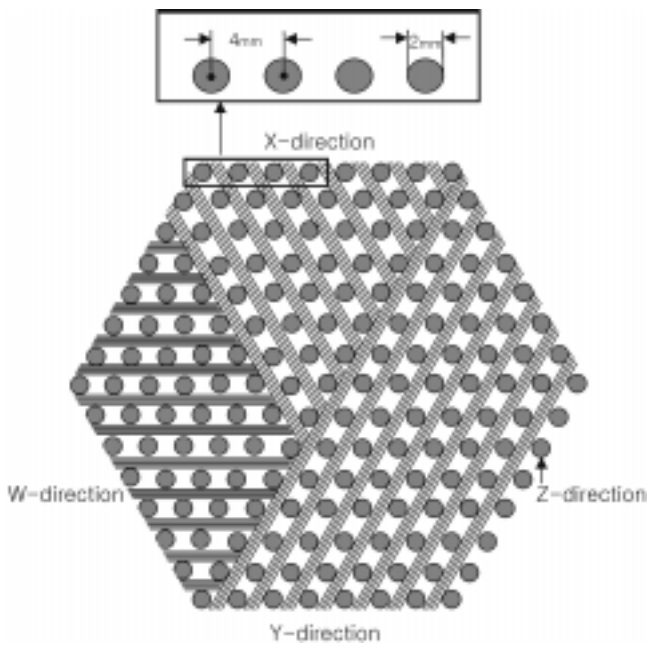


Fig. 1. Schematic diagram of cross-section of 4D preform.

섬유의 직경이 6.8 μm 그리고 밀도가 1.8 g/cm³이었다. 석탄 타르 핏치는 거평(주)에서 생산된 것으로 연화점이 114.7°C이며, 퀴놀린 불용분(quinoline insolubles)이 6.31%, 벤젠 불용분(benzene insolubles)이 29.30%이었으며, 탄소/수소 원자(C/H)의 비가 1.738이고, 황(sulfur)이 0.49% 함유된 것을 사용하였다.

2.2. 섬유 프리폼(preform) 제조

탄소섬유 프리폼은 저자가 고안한 치구[13]를 이용하여 Fig. 1과 같이 섬유다발의 기하학적 배열이 4 방향성이고 단면이 육각형이고, 섬유 다발의 중심 사이의 거리는 4 mm, 섬유 다발 한 개의 지름은 2 mm가 되도록 제조하였다.

Fig. 1에서 보면 W, X, Y 방향으로 섬유가 배열된 것을 볼 수 있으며 이들이 만나 이루는 각도는 각각 120°이다. 그리고 이 평면에 수직으로 Z방향 섬유가 배열되어 있기 때문에 4 방향성 프리폼이 된다. 각 방향으로 배열된 섬유의 부피 분율은 W, X, Y 방향이 각각 11.3%, Z 방향은 16.1%로 전체 프리폼의 섬유 충전 부피 분율은 50%이다.

2.3. 고밀도화(densification) 공정

제조된 탄소섬유 프리폼에 탄소 매트릭스를 형성시키기 위해 함침, 탄화 그리고 고온열처리 공정을 원하는 재료의 밀도에 도달할 때까지 반복하는 공정을 고밀도화(densification) 공정이라 한다. 일반적으로 고밀도화 효율을 높이기 위해 함침·탄화 공정은 높은 압력 하에서 수행한다.

본 실험에서는 이러한 가압 탄화를 시편에 따라 100, 600 그리고 900 bar의 압력에서 고압 반응기와 HIP(hot isostatic press) 장치를 이용하여 수행하였다.

가압 함침 및 탄화공정은 분말상의 핏치를 프리폼과 함께 고압 반응기에 넣고 감압 하에서 300°C에서 3시간 동안 처리하여 용융된 핏치가 섬유 프리폼 내부로 용이하게 유입되게

하였고, 핏치에 존재하는 저분자량(low molecular weight) 물질을 제거시켰다. 그 후, 질소 가스로 압력을 100 bar까지 높인 다음 300°C에서 5시간 동안 처리하여 함침 효율을 증가시켰다.

함침된 시편은 시편에 따라 100 bar, 600 bar, 그리고 900 bar로 가압하여 650°C까지 열처리한 다음 1000°C까지 탄화 및 2400°C까지 고온 열처리하였으며 시편의 밀도가 1.9 g/cm³가 되도록 공정을 반복하였다.

2.4. 분석

시편의 밀도 변화는 ASTM C373-88 방법에 따라 수중치환법을 이용하여 측정하였고, 복합재의 미세조직 관찰은 JEOL Co.의 JSM-840A 주사전자 현미경을 이용하였다. 미세조직 관찰을 위해 시편의 표면을 연마한 후 orthophosphoric 산 50 ml에 중크롬산칼리 10 g을 용해시킨 용액에 150°C에서 30분간 에칭(etching)하였다. 그리고 탄소 결정구조의 분석을 위하여 BRUKER사의 GAKKS X-선 회절기를 사용하였다. X-선 회절은 Ni-filtered Cu Kα(λ=1.542Å)선을 이용하였으며, 가속전압은 40 kV였고 회절각은 2θ=10~70°였다. 격자간 거리는 가장 강도가 큰 peak에서의 2θ값과 Bragg's law에 의해 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 핏치 코크스(cokes)의 미세조직

탄소섬유 프리폼의 고밀도화에 사용된 석탄 타르계 핏치의 탄화 압력에 따라 코크스의 미세조직 변화를 관찰하기 위하여 주사 전자 현미경으로 분석하였다.

Fig. 2는 1 bar, 100 bar, 600 bar, 900 bar의 가압 하에서 탄화시킨 코크스의 미세조직 변화를 나타낸 것이다. 모든 압력에서 생성된 코크스에서 많은 기공들이 존재함을 관찰할 수 있다. 이들 기공들은 탄화 과정에서 핏치를 구성하고 있는 분자들 중에 저비점 유기 물질들의 휘발과 열분해 반응(cracking)에 반응에 의해 방향족 링에 결합된 지방족 side chain이 떨어져서 발생된 휘발분들에 의해서 생성된 기공(bubble pore)들이다.

1 bar의 압력 하에서 탄화된 코크스의 경우 2000 μm 이상의 큰 기공에서부터 300 μm 정도의 작은 기공이 분포되어 있고, 대부분이 800~1500 μm 크기의 기공들로 구성되어 있다. 탄화 압력이 100 bar인 경우 한 두개 정도의 1000 μm 이상의 기공이 존재하고 100~700 μm 정도의 기공이 존재한다. 탄화 압력이 600 bar인 경우 1000 μm 이하의 기공들이 존재하며, 탄화 압력이 900 bar인 경우 500 μm 이하의 기공들이 고르게 분포되어 존재함을 관찰할 수 있었다.

이 결과는 예상했던 대로 탄화 압력이 증가함에 따라 생성된 기공의 크기와 분포가 작아지는 경향이 나타났다.

이런 현상은 압력이 높을수록 핏치의 표면에서 저비점 성분의 휘발이 억제되어 휘발분의 양이 감소할 뿐만 아니라, 높은 압력에 따른 용융된 핏치의 점도 증가로 열분해 생성가스에 의한 기포들이 합체를 이루지 못하여 작은 기공을 형성하였기 때문에 나타난 것으로 판단된다.

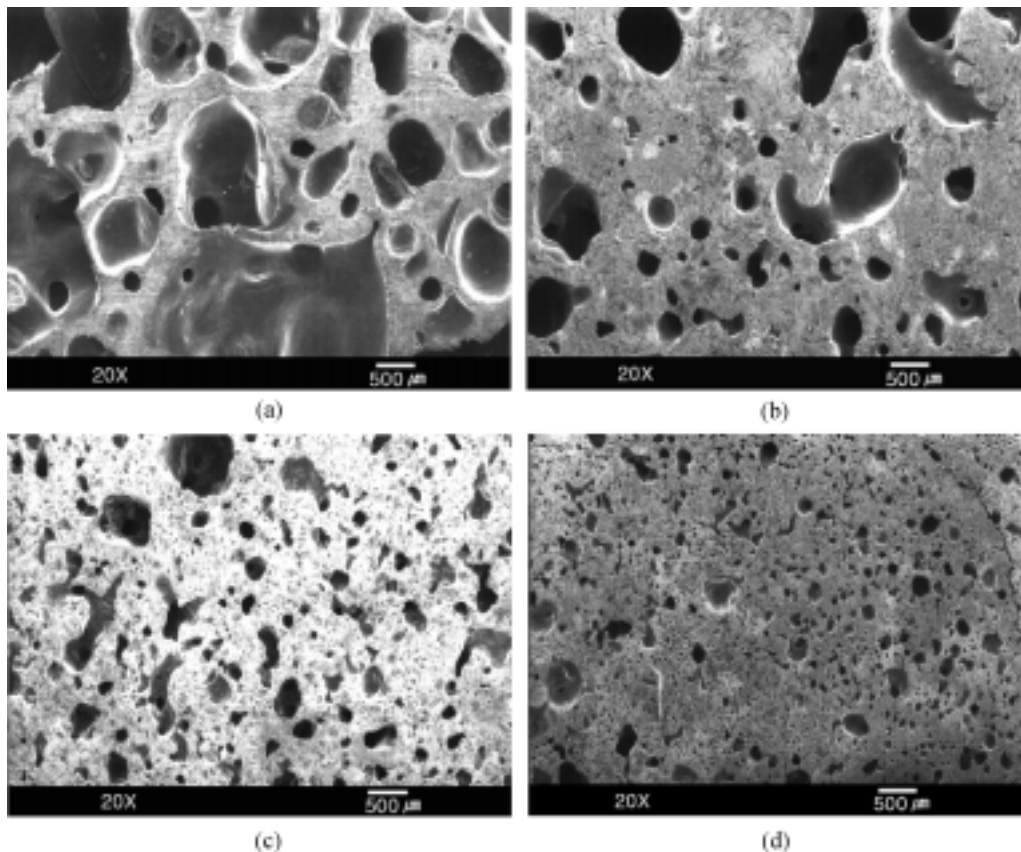


Fig. 2. SEM micrographs showing the four distinguished pore size of cokes after carbonization under various pressure; (a) 1 bar, (b) 100 bar, (c) 600 bar and (d) 900 bar.

따라서, 탄화 압력이 증가함에 따라 섬유 프리폼 내의 빈 공간에 채워지는 핏치 코크스의 충진율도 증가하며, 기공들의 모양도 구의 형태로 존재하기 때문에 탄소/탄소 복합체의 기계적 물성에도 영향을 미칠 것으로 예측된다.

Fig. 3은 탄화 압력에 따른 핏치 코크스의 미세조직을 보다 정밀하게 관찰하기 위하여 500배율, 3000배율, 그리고 10000배율로 관찰한 주사전자 현미경 사진들이다.

500 배율의 사진을 비교해 보면, 탄화 압력이 600 bar 까지 증가함에 따라 코크스의 미세조직은 흐름(flow)상의 bulk mesophase를 나타내었으나, 압력이 900 bar인 경우는 흐름상이 관찰되지 않았고, 3000배율 사진으로부터 크기가 5 μm 정도의 작은 알갱이 형태의 spherular mesophase 조직임을 확인할 수 있었다.

3,000배율과 10,000배율의 사진을 보면, 미세 조직의 차이를 더욱 분명히 구별할 수 있다. 특히 압력이 100 bar와 600 bar인 경우 lamellar 들이 층상 구조를 이루며 나타내는 흐름상을 뚜렷이 볼 수 있다. 1 bar의 압력에서는 상대적으로 lamellar 들의 층상 구조의 발달이 조금 미흡함을 볼 수 있다.

그리고, 900 bar의 경우 다른 낮은 압력에서와는 다른 조직이 존재함을 확인할 수 있었다.

900 bar인 경우의 spherular mesophase 조직은 핏치의 탄화 중에 생성된 메조페이스 구체들의 합체(coalescence)가 발생하지 않았기 때문에 나타난 것으로 판단된다.

Spherular mesophase 조직에서 하나의 구형은 마치 나뭇잎

을 잘 겹치게 쌓아 놓은 형태로 확인된다.

이와 같은 미세조직의 차이로 600 bar까지의 탄화 압력으로 생성된 코크스에서는 탄소 lamellar 구조가 연속적으로 평행하게 잘 발달되어 코크스의 특성에 있어서 이방성을 나타내지만, 900 bar의 압력 하에서 생성된 코크스에서는 작은 알갱이의 형태가 독립적으로 존재하며, 불규칙한 형태를 이루고 있어 등방성을 나타낼 것으로 판단된다.

이 두 대조적인 미세조직은 탄소/탄소 복합체를 제조했을 경우 기계적인 특성에 영향을 줄 것으로 예측된다. 작은 알갱이 형태의 등방성 탄소 매트릭스의 미세조직은 알갱이 형태가 매트릭스 내에서의 균열 성장을 방해하여 그렇지 못한 것에 비하여 상대적으로 인성(toughness)이 클 것으로 판단된다.

3.2. 탄소/탄소 복합체의 미세조직

Fig. 4는 탄소섬유 프리폼을 일차 고밀도화 공정이 끝난 후 시편 내부에서 매트릭스만이 존재하는 매트릭스 포켓(pocket)의 미세구조를 관찰한 것이다.

탄화 압력이 600 bar인 경우, Fig. 3의 핏치 코크스에서 관찰된 것과 유사하게 탄소 lamellar 구조가 평행하게 배열된 구조를 보이지만, 100 bar의 경우는 부분적으로 흐름상의 탄소 lamellar 구조가 보이지만, 핏치 코크스에서 관찰된 것과는 달리 불규칙하게 배열된 구조가 많이 존재함을 볼 수 있다.

900 bar에서는 앞에서 관찰된 작은 알갱이 형태의 조직은 전혀 관찰되지 않고 흐름상의 탄소 lamellar 구조가 부분적으로

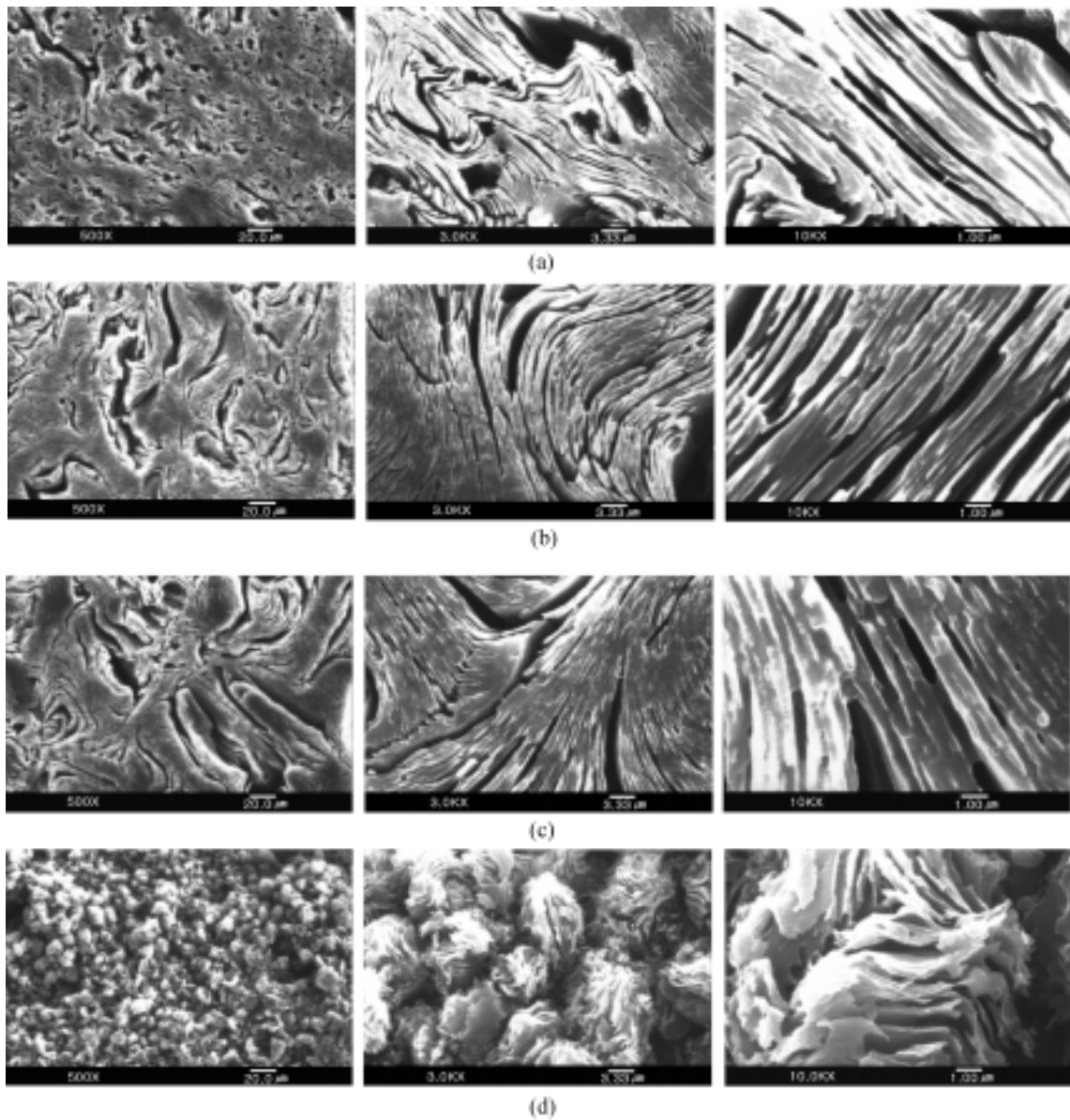


Fig. 3. SEM micrographs of carbon morphologies derived from coal tar pitch, by way of pressure-carbonization; (a) 1 bar, (b) 100 bar, (c) 600 bar and (d) 900 bar.

관찰되는 불규칙한 조직으로 이루어져 있다.

이러한 결과는 가압 함침 과정에서 탄소섬유의 부피 분율이 50% 정도 배열된 프리폼의 틈새로 용융 피치를 침투시킬 때 발생하는 전단응력과 가압 탄화중 탄소섬유의 반지를 방향으로의 팽창과 외부에서 작용되는 압력으로 인해 발생하는 압축 응력 때문에 생성된 메조페이스 구조체의 합체 또는 변형이 일어나서 spherular mesophase 구조가 흐름상의 bulk mesophase 구조로의 전환이 일어났기 때문에 나타난 것으로 판단된다[14, 15]. 그러나 900 bar인 경우가 600 bar인 경우에 비하여 등방성 구조를 보임을 확인하였다.

Fig. 5는 일차 고밀도화를 마친 시편의 단면에 대한 미세조직을 나타내고 있다. 이 그림에서 보면 섬유다발이 길게 나타난 것이 X, Y 방향이며, 섬유다발의 단면을 보여주고 있는 것이 Z 방향으로 배열된 것이다. 여기에서는 W 방향으로 배열

된 섬유는 뒤에 감추어져 있기 때문에 평면 도면에 나타나지 않는다.

아직 일차 고밀도화 과정을 마친 관계로 섬유 다발들 사이에 탄소기지가 채워지지 않은 틈이 관찰되었다.

이 그림에서 Z축 섬유다발을 관찰하면 100 bar 하에서는 섬유다발의 단면은 X, Y축이 기하학적으로 이루는 공간 모양대로 마른모 꼴이 되지만, 600 bar와 900 bar로 갈수록 섬유다발의 단면은 사각형태에서 둥그렇게 변화되고 있다. 이러한 현상은 용융 피치 속에 프리폼이 잠겨 있을 때 작용하는 압력이 높아지면 단섬유(filament)들이 밀집되어 섬유다발의 겉보기 부피가 줄어들며 단면의 모양도 둥그렇게 변해가기 때문에 나타난 것으로 판단되었다.

100 bar와 600 bar 상태에서 Z 방향 섬유다발의 단면에는 기공들이 많이 존재하지만 900 bar 하에서는 이러한 기공들이 현

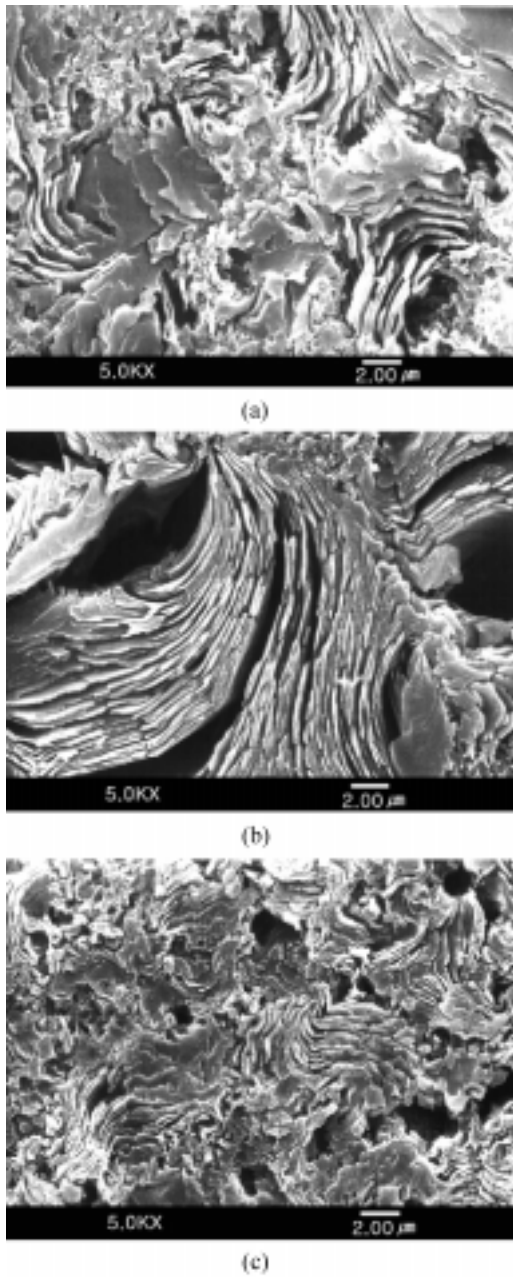


Fig. 4. SEM micrographs of matrix morphologies of 4D composite after first densification by means of pressure-carbonization; (a) 100 bar, (b) 600 bar and (c) 900 bar.

저히 감소하고 있다. 100 bar로 가압 탄화된 시편은 상대적으로 섬유다발 사이의 틈은 아주 작지만, X, Y, Z 방향으로 섬유다발의 배향에 의해 생긴 공간에는 일부 매트릭스가 채워지고 또한 상당히 큰 기공도 함께 형성되어 있음을 관찰할 수 있었다. 이것은 탄화 압력이 용융 핏치에서 발생하는 기체 압력보다 작으면 이들 기체가 휘발되면서 매트릭스 포켓에 채워져 있는 용융 핏치를 프리폼 밖으로 밀어냈기 때문에 나타난 현상으로 판단되었다.

그러나, 매트릭스 포켓내의 기공은 탄화 압력이 증가함에 따라 감소함을 확인할 수 있었다.

Fig. 6은 Fig. 5 시편을 에칭시킨 것으로 Z 방향으로 배향된

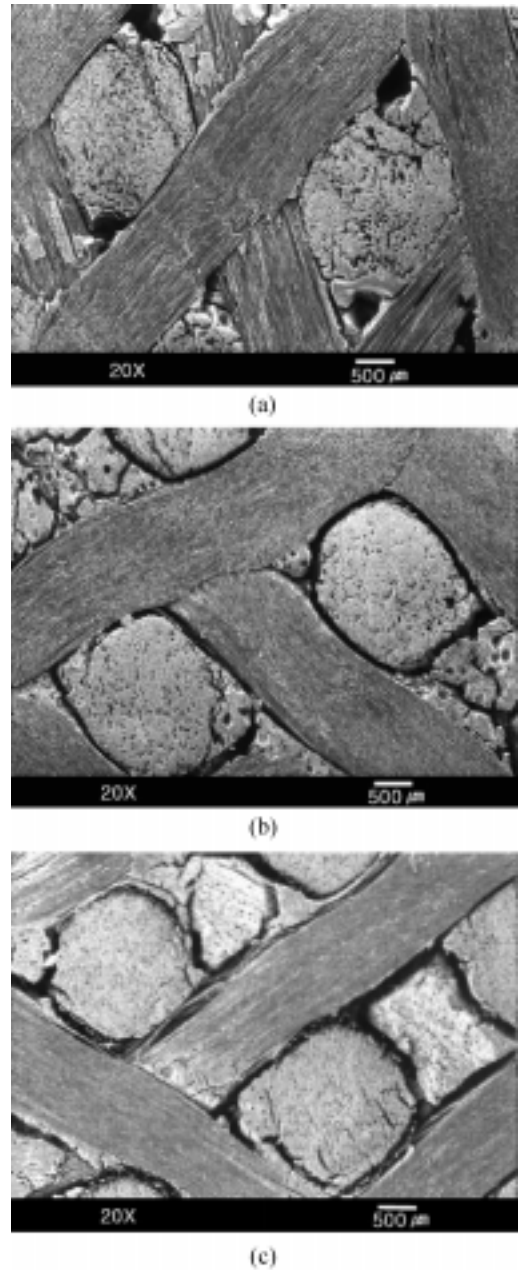


Fig. 5. SEM micrographs of 4D carbon preform after first densification under various pressure; (a) 100 bar (b) 600 bar and (c) 900 bar.

섬유 다발 내에 있는 단섬유들과 주변의 매트릭스를 관찰한 주사전자현미경 사진들이다.

고밀도화를 한번 하였기 때문에 아직도 탄소 섬유와 매트릭스 사이에는 공간이 존재하며, 탄화 압력이 증가함에 따라 매트릭스 내의 기공도 줄어드는 경향을 관찰할 수 있었다. 단섬유를 둘러싸고 있는 탄소 매트릭스의 미세조직은 가압 탄화 과정에서 작용된 압력이 100 bar와 600 bar인 경우 lamellar 층상으로 이루어져 있으나, 900 bar인 경우에는 이와 달리 불규칙적인 등방성 형태의 조직을 이루고 있음을 확인하였다.

Fig. 7은 고밀도 탄소/탄소 복합체의 미세조직을 주사전자현미경으로 관찰한 그림이다. 그림 (a)는 함침 및 가압 탄화 조

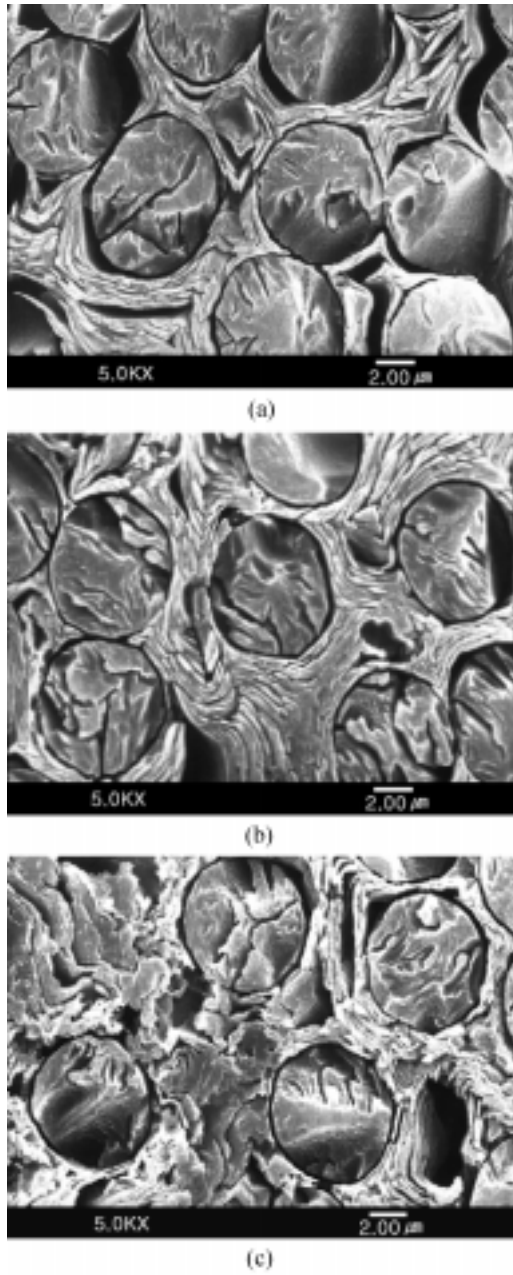


Fig. 6. SEM micrographs of cross-section of composites after first densification by means of pressure-carbonization; (a) 100 bar, (b) 600 bar and (c) 900 bar.

건을 100 bar에서 수행한 시편으로 밀도는 1.88 g/cm^3 그리고 그림 (b)와 (c)는 600 bar와 900 bar에서 제조된 시편으로써 밀도는 1.90 g/cm^3 이었다.

그림 (a)에서 보면 고밀도 복합재료인 경우에도 탄화압력이 100 bar 정도로 낮은 경우에는 탄소 매트릭스 포켓에는 아직도 채워지지 않는 큰 기공들이 존재하고 있음을 관찰할 수 있었다. 그러나 섬유다발사이의 비교적 잘 채워져 있음을 볼 수 있다.

그림 (b)에서는 (a)에서보다 작은 기공들이 매트릭스 포켓 내부와 섬유다발사이에 채워진 매트릭스를 따라 줄지어 나타남을 관찰하였다. 그러나 (c)에서는 대부분의 큰 기공들이 채

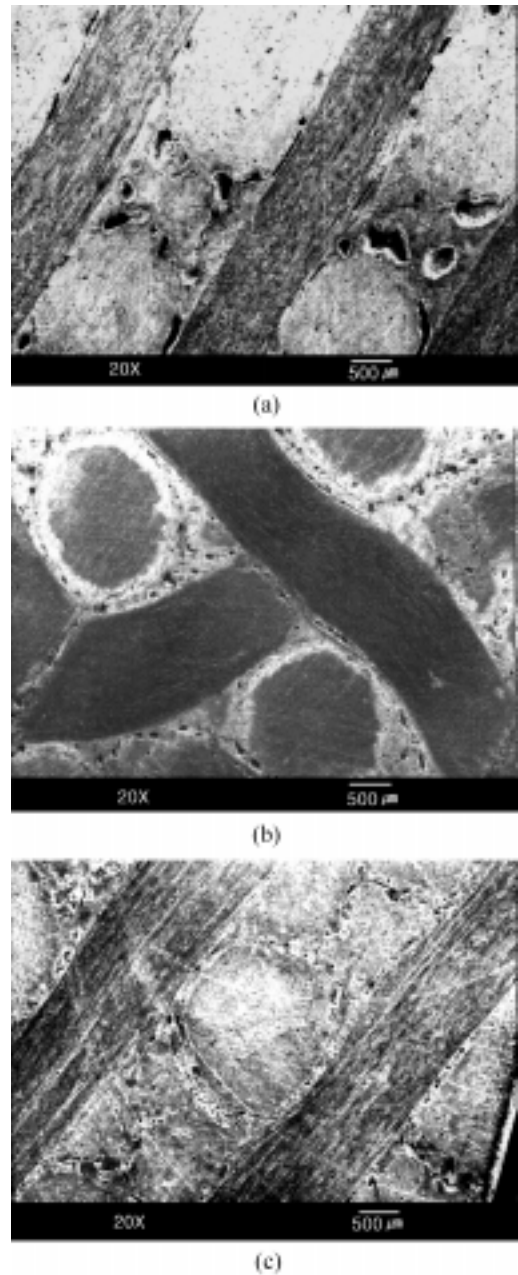


Fig. 7. SEM micrographs of 4D carbon preform after several densification under various pressure; (a) 100 bar, (b) 600 bar and (c) 900 bar.

워져 있고 아직도 아주 작은 기공들이 매트릭스가 존재하는 영역에 따라 균열과 함께 형성되어 있다.

섬유다발과 탄소 매트릭스가 이루는 계면을 관찰해 볼 때 (a), (b) 그리고 (c) 모두 잘 붙어있어 계면 상태가 좋으며, 기공이나 균열은 섬유와 매트릭스의 계면에서 생성이 되지 않고 계면으로부터 떨어진 탄소 매트릭스 내부에서 존재함을 확인하였다.

이러한 현상은 Kotlensky의 pore-filling mechanism 측면에서 설명될 수 있다. 즉 용융 핏치가 한 공간(기공 또는 균열)을 채우고 난 후 가열에 의해 탄화될 때 생성되는 탄소질은 공간의 벽면부터 침적되어 공간의 중앙 부분에는 다시 기공이

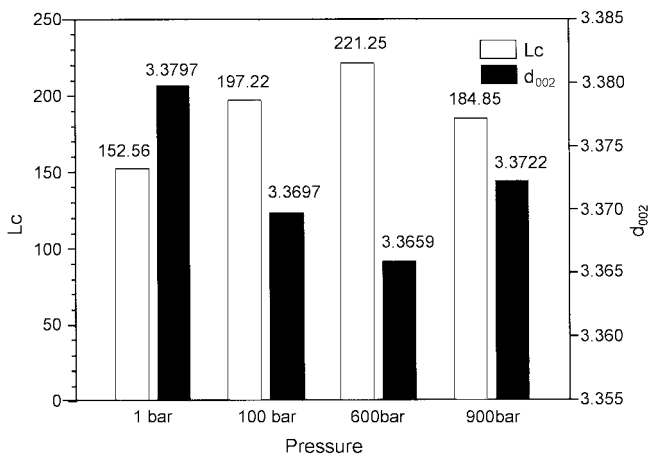


Fig. 8. Interlayer spacing (d_{002}) and crystalline size (Lc) of carbon matrix derived from coal tar pitch according to applied carbonization pressurer.

형성되고 이 기공은 열린 형태로 함침 효율을 높일 수 있다.

Fig. 7에서 관찰된 큰 기공들은 재료의 기계적 물성을 저하시키는 것은 물론이고, 고온·고속의 열유체에 대한 삭마율을 증가시킬 수 있는 요인이 될 것으로 판단된다. 이것이 고성능 탄소/탄소 복합재를 제조할 경우 함침 및 가압탄화 공정에서 높은 압력이 적용되어야 하는 이유중 하나이다.

Fig. 8은 최종 2400°C까지 열처리된 탄소/탄소 복합재 기지의 흑연화 정도를 X-선 회절기로 분석한 것이다. 가압탄화 과정의 압력이 높을수록 탄소의 (002)면의 결정면들 사이의 층간거리(interlayer spacing)를 나타내주는 d_{002} 값이 감소하다가 900 bar에서는 다시 증가함을 보였다. 앞서 미세조직을 주사전자 현미경으로 관찰한 그림에서 예측할 수 있듯이 600 bar로 가압탄화한 시편의 흑연화도가 가장 우수하여 d_{002} 값이 3.3659 Å에 이르렀다. 이때의 c축 방향으로의 결정의 크기는 221.25 Å로 다른 조건에서보다 가장 큰 결정이 생성됨을 확인하였다.

4. 결 론

석탄 타르 피치를 탄소매트릭스 전구체로 탄소/탄소 복합재를 제조할 경우 가압탄화 압력이 매트릭스의 미세조직에 미치는 영향을 고찰해 본 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 매트릭스 전구체인 피치는 열처리에 의해 용융 상태에서 코크스로 변화할 때 작용하는 압력에 따라 서로 다른 미세구조를 갖는다. 400°C를 전후해서 피치는 메조페이스를 형성하고 그리고 이 구조가 발달하여 bulk mesophase를 만들어 흐름상 구조로 된다. 이 과정에서 1 bar부터 100 bar, 600 bar까지 압력이 높을수록 흐름상 구조는 더욱 잘 발달하지만 900 bar로 가압탄화할 경우에는 초기에 생성된 메조페이스 구체들이 고압에 의해 합체를 이루지 못하여 알갱이상의 등방성 탄소를 만든다.

이와 같은 현상은 탄소/탄소 복합재의 구조에서도 나타나 탄소 매트릭스가 가압탄화에서 압력이 600 bar까지는 이방성을 보이고 900 bar에서는 등방성을 보이고 있다.

2. 가압탄화 과정에서 900 bar로 수행한 탄소질은 알갱이 형태의 구 모양이 mosaic을 이루고 있으며, 이 구형의 입자는 나뭇잎이 차곡차곡 겹쳐진 상태의 구조를 나타내므로 초기에 생성된 메조페이스가 방향족 화합물의 층상구조로 이루고 있음을 확인할 수 있었다.

3. 탄화과정에서 작용하는 압력은 흑연화도와 결정의 크기에 크게 기여하여 600 bar에서 가압탄화한 후 2400°C까지 흑연화했을 경우 d_{002} 값이 3.36Å이고 결정의 크기는 221.25Å에 달하였다.

4. 가압탄화의 압력이 클수록, 고밀도화 효율이 클 뿐만 아니라 복합재 내부의 큰 기공이 생성되지 않는다. 그러나 100 bar에서 가압탄화된 시편은 고밀도화 후에도 재료 내부에 큰 기공이 매트릭스 포켓에 여전히 존재함을 확인하였다.

후 기

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(1999-2-30100-012-3) 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] Sheehan, J. L. *Carbon* **1989**, 27, 709.
- [2] Jones, L. E.; Thrower, P. A. *Carbon* **1991**, 29, 251.
- [3] Fitzner, E. *Carbon* **1987**, 25, 163.
- [4] Lamicq, P. J. International Carbon Conference, Bordeaux, France 1984.
- [5] Gao, F.; Patrick, H. W.; Walker, A. *Carbon* **1993**, 31, 103.
- [6] Anand, K.; Gupta, V. *Carbon* **1995**, 33, 739.
- [7] Gao, F.; Patrick, J. W.; Walker, A. *Carbon* **1994**, 32, 1215.
- [8] Fei, Y. Q.; McEnaney, B.; Derbyshire, F. J.; Burchell, T. D. Extended Abstracts of the 21st Biennial Conference on Carbon. Buffalo, 1993, 64.
- [9] Dillon, F.; Thomas, K. M.; Marsh, H. *Carbon* **1993**, 31, 1337.
- [10] Rellick, G. *Carbon* **1990**, 29, 589.
- [11] Siron, O.; Chollon, G.; Tsuda, H.; Yamauchi, H.; Maeda, K.; Kosaka, K. *Carbon* **2000**, 38, 1369.
- [12] Matzinos, P. D.; Patrick, J. W.; Walker, A. *Carbon* **2000**, 38, 1123.
- [13] Joo, H. J.; Oh, I. S.; Kim, H. S.; Nam, Y. S. *European Carbon Conference '96, Newcastle upon Tyne UK*, 1996, 549.
- [14] Zaldivar, R. J.; Rellick, G. S.; Yang, J. M. *SAMPE J.* **1991**, 27(5), 29.
- [15] Weissshaus, H.; Kenig, S.; Kastner, E.; Siegmann, A. *Carbon* **1990**, 28, 125.