

산화억제제 첨가에 의한 탄소/탄소 복합재료의 물성에 관한 연구 : 1. 흑연화도 및 기계적 특성

박수진[†] · 조민석 · 이재락

한국화학연구소 화학소재연구단

(1998년 7월 6일 접수)

Influence of Oxidation Inhibitor on Carbon-Carbon Composites :

1. Degree of Graphitization and Mechanical Behavior

Soo-Jin Park[†], 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 July 6, 1998)

요약: 탄화 매트릭스의 전구체로 사용된 페놀수지에 세라믹 분말인 이규화 몰리브덴 (MoSi_2)을 0, 4, 12, 20%의 중량비로 각각 고르게 분산시켜, 여기에 PAN계 탄소섬유를 함침하여 프리프레그법으로 일방향 탄소섬유/페놀수지 복합재료를 제조하였으며, 이를 다시 단일 공정으로 탄화 (1100°C) 및 흑연화 (2300°C)시켜서 일방향 탄소/탄소 복합재료를 제조하였다. 본 연구에서 산화억제성 및 고온에서 취성-연성 전이 특성을 지닌 MoSi_2 를 복합재료에 첨가하여 층간 공간, 굴곡 강도, 층간 전단 강도를 통한 물성을 측정하였다. 흑연화된 복합재료의 굴곡 강도는 MoSi_2 의 첨가량이 0 wt%일 때 약 200 MPa에서 12~20 wt%일 때 360 MPa로 아주 우수한 증가를 보였다. 굴곡 강도의 증가는 탄화, 흑연화 시의 이규화 몰리브덴에 의한 복합재료 밀도의 증가와 기공도의 감소에 기인하며, 또한 흑연화된 복합재료의 층간 공간 (d_{002})의 감소로 인해서 확인할 수 있었다.

ABSTRACT: PAN-based carbon fibers impregnated with phenolic resins used as a precursor of carbonized matrix were modified by addition of molybdenum disilicide (MoSi_2) in different concentrations. i.e., 0, 4, 12 and 20% by weight. And, unidirectional carbon fiber-reinforced phenolic matrix composites were manufactured by prepreg method, and were submitted to carbonization (heat treated to 1100°C) and graphitization (to 2300°C), throughout one step manufacturing process. In this work, the influence of MoSi_2 concentrations having the physical properties of oxidation inhibition and brittle-to-ductile transition (BDT) at higher temperatures was investigated in interlayer spacing (d_{002}), flexural strength (σ_f), and interlaminar shear strength (ILSS) of the composites. As a result, the additions of 12~20 wt% MoSi_2 to the composites received after graphitization showed that the flexural strength of the composites was improved in a result from about 200 MPa to 360 MPa. This is due to the increase of bulk density or decrease of open porosity and decrease of d_{002} of the graphitized composites.

Keywords: carbon/carbon composites, molybdenum disilicide, phenolic resins, graphitization.

서 론

탄소/탄소 복합재료는 탄소섬유를 강화재로 사용하고 열안정성과 탄소수율이 우수한 고분자 수지를 매트릭스로 사용하여 제작한 탄소섬유 강화 복합재료를 일컫는다. 이러한 탄소/탄소 복합재료의 개발은 흑연의 역학적인 성질을 개선하기 위한 필요에 의해서 연구가 시작되었으며, 탄소/탄소 복합재료의 열적, 전기적, 화학적 성질은 결정성 흑연과 유사하지만 역학적인 성질은 다르다고 알려져 있다. 비강도와 비탄성률이 금속보다 우수하며, 피로 저항성, 열충격 저항성, 내식성, 마찰제품 특성, 경량성, 열·전기 전도성, 치수 안정성 등이 또한 우수하고, 특히 환원 상태에서는 2000 °C까지 물성감소가 나타나지 않으며, 3400 °C정도까지 그 기계적 성질을 유지하는 유일한 초고온 재료로서 광범위한 분야에 걸쳐 응용되는 최첨단 복합재료이다.¹⁻⁵

이 탄소/탄소 복합재료는 주로 고강도 탄소섬유와 페놀 수지와 같은 열경화성 수지를 탄소매트릭스의 전구체로 사용하여 만들어진다. 페놀수지는 가격이 저렴하고, 다루기가 용이하며, 레졸형태의 경우 점도도 복합재료의 제조에 적절하다. 또한, 탄소섬유와의 계면 접착력도 좋으며, 비교적 높은 탄소수율을 보이므로 탄소매트릭스의 전구체로 많이 사용하고 있다.^{4,5}

이러한 탄소/탄소 복합재료는 탄화 과정 중 매트릭스의 열분해에 의해서 방출된 가스로 인하여 내부에 균열과 기공을 많이 형성시켜 복합재료의 열적·기계적 특성을 저하시키게 되는데, 이러한 부분을 채워주려면 여러차례의 재함침·재탄화 공정을 거치면서 고밀도화를 시켜주어야 한다.

최근들어, 항공·우주 분야, 각종 초고온 내열재 분야 및 탄소 브레이크 디스크 등 응용범위가 점차 확대되어가고 있는 탄소/탄소 복합재료를 제조하는데 있어서 큰 관심을 갖는 것 중의 하나는 보다 빠른 공정시간 내에 고밀도화를 추구하는 것이다. 이는 공정 비용의 저하와 직접적인 관계가 있기 때문이다. 그 중요성 때문에 단일 제조 공정을 통한 탄소/탄소 복합재료의 제조에 대한 연구가 최근 들어 진행되고 있다.^{6,7} 그러나, 매트릭스에 특수한 물성을 가진 세라믹 분말을 첨가하는 연구는 아직까지 보고되지 않은 실정이다.

이러한, 세라믹 분말 가운데에서도 이규화 폴리브

덴(MoSi_2)은 높은 용점(2100 °C)과 우수한 고온에서의 산화저항성을 가지고 있다고 알려져 있으며, 특히, 약 900 °C에서 취성-연성 전이 작용(brittle-to-ductile transition, BDT) 특성을 보이며, 그 이상의 온도에서는 금속과 같은 연성을 가지는 것으로 보고되어지고 있다.⁸

따라서, 본 연구에서는 산화억제제 MoSi_2 를 첨가하여 수차 정도에 걸친 재함침·재탄화 공정을 통한 고밀도화 공정을 없앴 단일공정의 일방향 탄소/탄소 복합재료를 제조하여 물성을 측정하고, 이에 따른 미세구조를 관찰하였으며, 흑연화된 복합재료의 MoSi_2 에 따른 흑연화도와 상온에서의 기계적 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

실 험

재 료. 본 연구에서 보강재로 쓰인 탄소섬유는 태광산업(주)에서 생산된 12 K 장섬유로 구성된 고강도 PAN계 탄소섬유 TZ-307로서 표면처리는 하고 가호처리(sizing treatment)는 하지않은 것을 사용하였다. 탄소섬유 단일 필라멘트의 평균직경은 약 $6.85 \mu\text{m}$ 이며, 섬유밀도는 1.8 g/cm^3 이다. 탄소매트릭스의 전구체로 사용된 페놀수지는 강남화성(주)에서 생산된 레졸계 CB-8057로서 약 70%의 고형분과 탄소수율이 약 41-45%이다. 단일 공정 처리를 위한 세라믹 분말로 사용된 MoSi_2 (밀도: 6.310 cm^3)는 Aldrich Co.로부터 제공받은 약 $2 \mu\text{m}$ 의 분말을 $0.5 \mu\text{m}$ 정도로 분쇄하여 사용하였다.

탄소/탄소 복합재료의 제조. 탄소/탄소 복합재료의 준비과정은 먼저 페놀수지에 MoSi_2 를 0, 4, 12, 20%의 중량비로 첨가하여, 각각을 고르게 교반시켜준 뒤, 여기에 준비된 탄소섬유를 함침하여 drum winding 기계를 이용하여 프리프레그를 제조하였다. 이렇게 준비된 프리프레그를 적층하고 진공 bagging 방법을 이용하여 압력과 열에 의해서 초벌(green) 복합재료를 성형하였다. 제작된 각각의 복합재료를 가열로를 이용하여 불활성 분위기에서 1100 °C까지 시간당 10 °C의 속도로 승온시켜준 후 2시간동안 탄화시켜 주었으며, 다시 2300 °C까지 시간당 400 °C의 속도로 승온시켜준 후 1시간동안 흑연화시켜 주었다. 이렇게 만들어진 시편들은 각 종류별 시험에

요구되는 크기로 가공하여 사용하였다.

흑연화도 측정. 탄소/탄소 복합재료의 wide angle X-선 회절은 단일 공정 제조 시 MoSi_2 의 첨가량에 따른 흑연화 정도를 관찰하기 위해 source로 $\text{CuK}\alpha$ 를 이용하여 Rigaku Model D/MAX-III B 분석장비를 이용하여 측정하였다.

밀도와 기공도 측정. MoSi_2 의 첨가가 탄소/탄소 복합재료에 어떤 영향을 미치는지를 알아보기 위해서 밀도와 기공도를 ASTM C20-83의 수중 합침법(water displacement method)에 의해서 측정 후 계산하였다.

기계적 특성 시험. 탄소/탄소 복합재료의 기계적 특성을 알아보기 위해서 3점 굽힘 시험과 short beam test를 실시하였다. 3점 굽힘 시험은 ASTM D790에 준하여 실시하였으며, 이때 cross-head speed는 2 mm/min, span-to-depth 비는 16:1로 고정하였다. Short beam test는 ASTM D2344에 준하여 실험하였으며, 이때 cross-head speed는 2 mm/min, span-to-depth 비는 4:1로 고정하였다.

미세구조 관찰. 제조된 탄소/탄소 복합재료의 MoSi_2 첨가량에 따른 구조를 관찰하기 위하여 단면을 에폭시 수지에 고정한 후 표면을 polishing 하여 Au 코팅 후 주사전자현미경(SEM, Hitachi S-2400)을 사용하여 관찰하였다.

결과 및 고찰

흑연화된 복합재료의 X-선 회절(XRD). Fig. 1은 2300 °C에서 열처리하였을 경우의 탄소/탄소 복합재료의 MoSi_2 의 첨가량에 따른 X-선 회절 경향을 나타내었다. Warren 등은⁹ 적층 구조에 관하여 흑연 구조와 동일하게 3차원적인 규칙성을 갖고 여러 겹 쌓여있는 경우와 규칙성이 없이 무질서하게 여러 겹 쌓여 있는 경우, 즉 난층 구조를 조사하였는데, 난층 구조에서의 X-선 경향에서는 100과 101 회절선이 분리되지 않으며 흑연적 구조가 증가함에 따라 이들의 회절선이 분리된다고 보고하였다. 본 연구에서도, MoSi_2 의 함량이 증가할수록 100과 101 회절선이 잘 분리되는데 이것은 MoSi_2 가 흑연화 후 흑연 구조와 동일한 3차원적인 규칙성을 갖는데 많은 영향을 미침을 알 수 있었다.

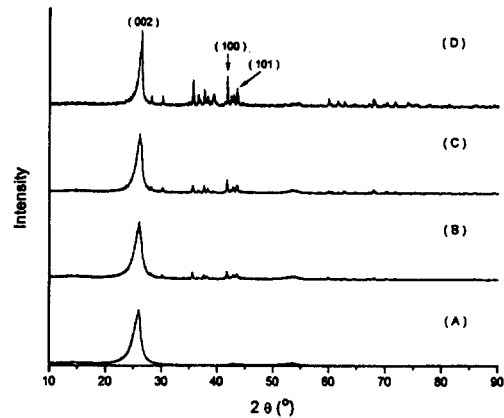


Figure 1. X-ray diffraction pattern of the C/C composites as content of MoSi_2 on heat-treatment temperature (2300 °C): (A) 0 wt% MoSi_2 , (B) 4 wt% MoSi_2 , (C) 12 wt% MoSi_2 , and (D) 20 wt% MoSi_2 .

Table 1. The Effect of MoSi_2 Addition to the Matrix on the Interlayer Spacing of C/C Composites (HTT 2300 °C)

content of MoSi_2	d_{002}	2θ	B	L_c
0 wt%	3.4322	25.961	1.616	0.088
4 wt%	3.4239	26.025	1.543	0.092
12 wt%	3.4137	26.104	1.304	0.109
20 wt%	3.3720	26.433	0.695	0.205

Table 1은 탄소/탄소 복합재료를 2300 °C로 열처리하였을 경우의 층간 공간상에서 매트릭스에 첨가한 MoSi_2 의 효과를 나타낸 것인데, 여기에서 결정자의 크기(L_c)는 대응하는 회절선의 폭으로부터 구할 수 있다. 결정자가 클수록 회절선은 sharp하게 나타난다고 알려져 있고, Scherrer 상수를 이용하여 불완전이 없는 균일한 크기 L_c 의 결정자를 포함하는 시료에 관하여 다음의 관계식을 유도할 수 있다.¹⁰

$$L_c = \frac{K\lambda}{B \cos \theta} \quad (1)$$

where, L_c : the crystallite height (nm)

K : the Scherrer constant ($K=0.9$)

λ : the X-ray wavelength ($\text{CuK}\alpha=0.154 \text{ nm}$)

θ : the Bragg angle

B : the half-height width of the 002 diffraction line

XRD를 이용하여 얻은 층간거리 (d_{002})는 Fourier 해석을 이용하여 구한 Warren의 관계식을 이용하여 흑연화의 정도 (P_1)를 아래와 같이 구할 수 있다.⁹

$$d_{002} = 3.35 P_1 + 3.44 P_1 \quad (2)$$

where, d_{002} : the average interplanar spacing (nm)
 P_1 : the degree of graphitization

Table 1에서 알 수 있듯이 L_c 는 MoSi₂를 첨가하지 않았을 경우 0.088 nm이었다가 MoSi₂ 첨가량에 따라서 증가하였으며 20 wt% 일 경우에는 0.205 nm를 나타내었다. 따라서, 결정자의 크기는 MoSi₂의 첨가량에 크게 의존함을 보여준다.

Fig. 2는 MoSi₂의 첨가량에 따른 결정화 정도를 나타낸 것으로 MoSi₂를 첨가하지 않았을 경우 0.087에서 20 wt% 첨가하였을 경우 0.756으로 증가하였다. 이는 MoSi₂의 함량이 많을 때 결정자의 크기가 증가하면서, 더불어 결정 영역의 증가에 의해서 매트릭스의 흑연화에 의한 결과로 해석된다. 이것은 복합재료 매트릭스에 MoSi₂의 양이 증가할수록 흑연화도는 증가함을 의미한다고 할 수 있겠다. 이러한 흑연화도의 증가는 밀도와 기공도와 함께 기계적 물성에 영향을 주는 것으로 사료된다.¹¹

탄소/탄소 복합재료의 밀도 및 기공도. 밀도 (bulk density)와 기공도 (open porosity)는 다음의 식 (3)과 (4)에 의해서 계산하였다.⁷

$$\text{bulk density (g/cm}^3\text{)} = W_d / (W_{\text{sat}} - W_{\text{susp}}) \quad (3)$$

$$\text{open porosity (\%)} = (W_{\text{sat}} - W_d) / W_d \times 100 \quad (4)$$

where, W_d : dry weight (g)
 W_{sat} : saturated weight (g)
 W_{susp} : suspended weight (g)

Fig. 3은 MoSi₂의 첨가량에 따른 열처리 온도 1100 °C와 2300 °C에서의 복합재료의 밀도를 나타내었다. 밀도는 1100 °C와 2300 °C에서 모두 MoSi₂의 첨가량이 증가할수록 증가함을 보이나, 첨가량이 12 wt% 이상에서는 거의 변화가 없음을 보여준다.

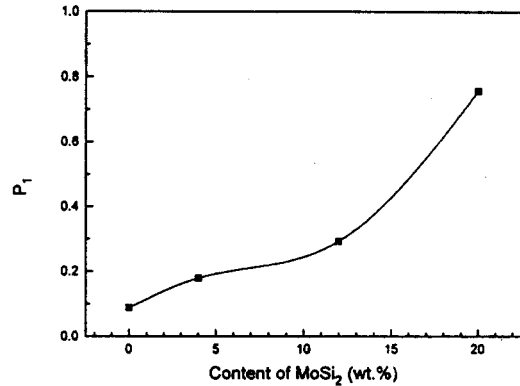


Figure 2. Degree of graphitization (P_1) of the C/C composites as content of MoSi₂ on heat-treatment (2300 °C).

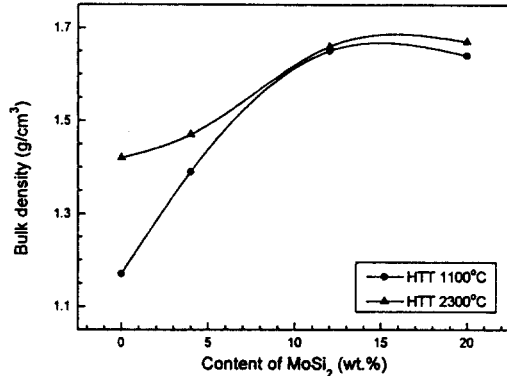


Figure 3. Bulk density of the C/C composites as content of MoSi₂ on heat-treatment temperature.

탄화시 (1100 °C) MoSi₂를 첨가하지 않았을 경우에는 재합침을 거치지않은 단일 공정의 제조로 인하여 1.17 g/cm³의 낮은 수치를 나타내지만, 본 실험에서와 같이 흑연화 후에는 1.42 g/cm³으로 높은 밀도향상을 보였다. 또한, MoSi₂의 첨가량이 12 wt% 이상에서는 1100 °C와 2300 °C의 열처리 후 밀도가 거의 비슷한 수치를 나타내는데, 이는 MoSi₂의 밀도에 미치는 효과가 1100 °C일 경우에 더욱 크다는 것을 보여준다. 여기에서, Fig. 2에서 나타낸 흑연화도와 MoSi₂ 첨가량과의 관계가 MoSi₂ 12 wt% 첨가량 이하에서는 밀도와 높은 상관 관계가 있음을 나타내지만, 그 이상에서는 다른 결과를 나타내는데 이는 MoSi₂가 흑연화 후 흑연화도에는 직접적인 영향을

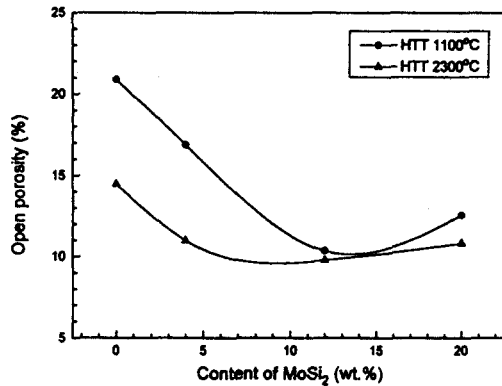


Figure 4. Open porosity of the C/C composites as content of MoSi₂ on heat-treatment temperature.

미치지만 다시 상온에서 측정된 밀도에는 큰 영향이 없음을 시사해 준다고 볼 수 있다.

Fig. 4에서 보여준 MoSi₂의 첨가량에 따른 열처리 온도 1100 °C와 2300 °C에서의 기공도 (open porosity)의 경우에는 Fig. 3과 반비례적으로 MoSi₂의 첨가량이 증가할수록 감소함을 보이나 12 wt % 이상에서는 약간의 증가를 보인다. 이는 다음의 기계적 물성에서 밀도와 기공도의 영향을 설명하였으며, 주사 전자현미경을 통한 미세구조 관찰로 설명하였다.

탄소/탄소 복합재료의 기계적 강도. 제조한 복합재료의 굴곡 강도 (σ_f)는 3점 굽힘 시험에 의해서 구한 값을 식 (3)에 대입하여 계산하였다.¹²

$$\sigma_f = \frac{3}{2} \frac{FL}{bd^2} \quad (3)$$

where, F : the applied fracture force (N)

L : the distance between the supports (m)

d : the width of the specimen (m)

b : the thickness of the specimen (m)

Fig. 5는 단일 공정으로 제조한 탄소/탄소 복합재료의 MoSi₂의 첨가량에 따른 탄화 시와 흑연화 시의 굴곡 강도의 차이를 보여준다. 굴곡 강도는 열처리 온도가 2300 °C에서 MoSi₂의 첨가량이 증가함에 따라서 증가를 보임이 명확하나, 1100 °C의 경우에는 첨가량이 일정량 이상 증가하면 결합재의 결합력을 저하시키는 이유로 오히려 강도의 저하를 가져오는 결과를 보인다. 흑연화 열처리 후, 각각의 복합재료

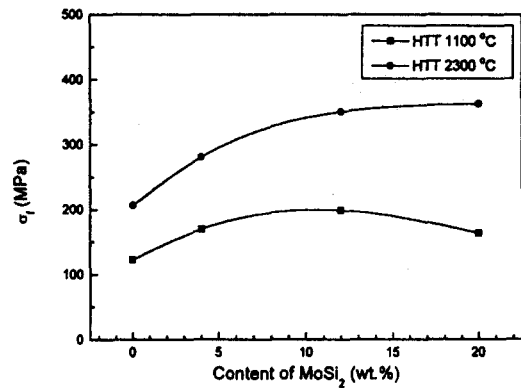


Figure 5. Flexural strength of the C/C composites as content of MoSi₂ on heat-treatment temperature.

시편들은 탄화 시보다 굴곡 강도가 향상되었으며 첨가량이 0 wt %일 때 약 200 MPa인데 반하여 12~20 wt %일 때에는 1.8배정도 향상된 360 MPa에 이른다. 이러한 굴곡 강도의 향상은 앞에서 설명한 흑연화도의 증가와 관련이 있으며, 이것은 높은 첨가량의 MoSi₂가 흑연화 매트릭스에서 결정이나 입자영역의 증가를 도와줌으로 인하여 결정의 성장을 크게 해주는 것을 보여준다. 여기서, 900 °C 이상에서의 MoSi₂ 분말의 특성이 섬유와 매트릭스의 계면에서 파괴저항성을 가지며 파단진행을 조절하는 pinning effect를 보여주며 복합재료의 깨지기 쉬운 특성을 막아주는데 있다고 설명할 수 있겠다.^{11,13,14}

탄소/탄소 복합재료에서 기계적 특성 및 내구성은 섬유와 매트릭스 수지간의 계면접착력에 큰 영향을 받는다고 알려져 있다. 우수한 기계적 특성 및 내구성을 얻기 위해서는 복합재료를 이루는 각 재료의 강한 화학적 결합력보다는 구성요소들 사이의 물리적 계면접착력이 더욱 요구되어진다.¹⁵ 본 연구에서 탄소/탄소 복합재료에서의 층간 전단 강도를 구하기 위하여 short-beam test법을 실행하였으며, 다음의 식 (4)을 이용하여 층간 전단 강도를 구하였다.

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

where, F : the rupture force (N)

b : the width of the specimen (m)

d : the thickness of the specimen (m)

Fig. 6은 단일 공정으로 제조한 탄소/탄소 복합재료의 MoSi_2 의 첨가량에 따른 탄화 시와 흑연화 시의 층간 전단 강도의 차이를 보여준다. 층간 전단 강도도 역시 굴곡 강도의 경향과 유사함을 보여주는데, 열처리 온도가 2300°C 에서는 MoSi_2 의 첨가량이 증가함에 따라서 증가를 보임이 명확하나, 1100°C 의 경우에는 첨가량이 일정량 이상 증가하면 결합재의 결합력을 저하시키는 이유로 오히려 층간 전단 강도의 저하를 가져오는 결과를 보인다. 흑연화 열처리 후, 각각의 복합재료 시편들은 탄화 시보다 강도가 향상되었을 뿐만 아니라 MoSi_2 의 첨가량에 따라 점진적인 증가 추세를 보여주었다. 이러한 현상은 섬유와 매트릭스와 MoSi_2 분말사이의 접착 표면적의 증가나 감소로 설명할 수 있으며, 또 한가지는 MoSi_2 의 본질적인 성질인 BDT 거동으로 해석할 수 있다.

탄소/탄소 복합재료의 미세구조. Fig. 7에 본 연구

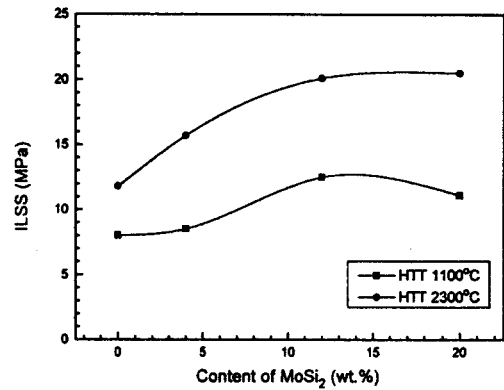


Figure 6. Interlaminar shear strength (ILSS) of the C/C composites as content of MoSi_2 on heat-treatment temperature.

를 통하여 얻은 1100°C 에서 열처리한 탄소/탄소 복합재료에서의 MoSi_2 첨가량에 따른 단면의 변화를

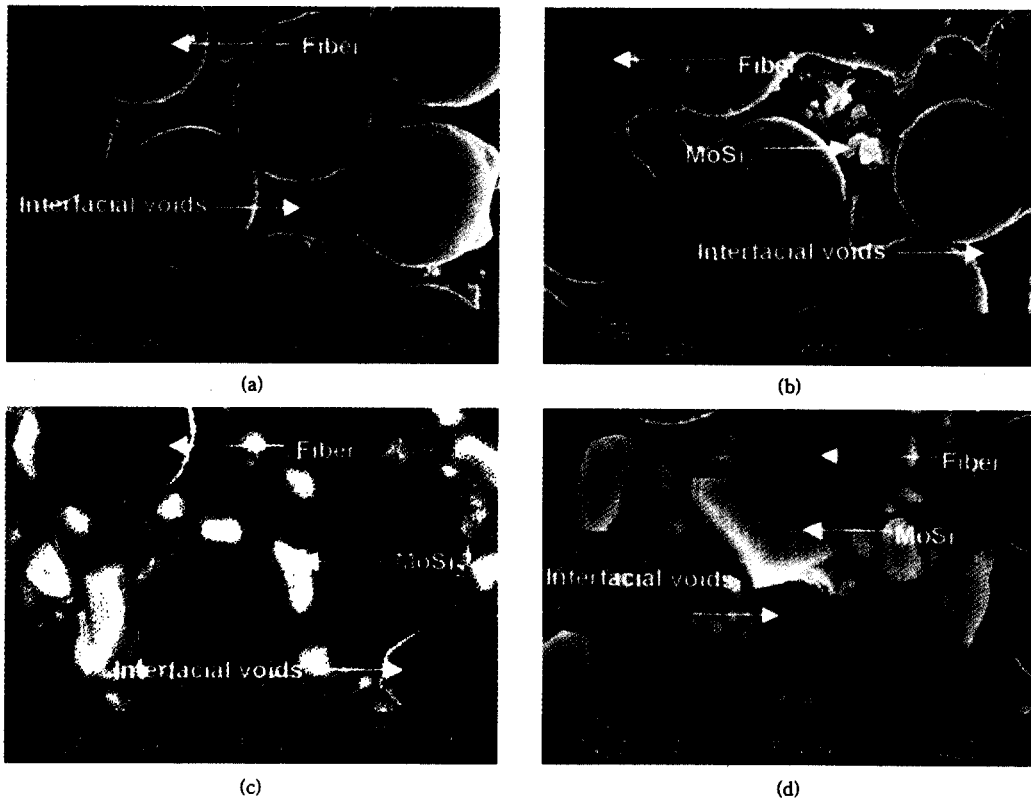


Figure 7. Scanning electron micrographs (SEM) of the C/C composites as content of MoSi_2 on heat-treatment temperature (1100°C): (A) 0 wt% MoSi_2 , (B) 4 wt% MoSi_2 , (C) 12 wt% MoSi_2 , and (D) 20 wt% MoSi_2 .

도시하였다. 단일 공정에 의한 탄소/탄소 복합재료의 기공을 MoSi_2 분말이 효과적으로 채워주는 것을 볼 수 있다. 그러나 Fig. 7(D)에서처럼 MoSi_2 분말을 적정량 이상 첨가하였을 경우에는 오히려 매트릭스와 섬유와의 계면결합력을 저하시켜 기공이 많아지는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 앞에서 설명하였던 밀도와 기공도와 관계와도 일치함을 보여준다.

복합재료의 기계적 물성에 영향을 미치는 요인으로 매트릭스와 섬유간의 계면결합력과 흑연화도 및 밀도와 기공도 등을 생각할 수 있다. 이러한 여러 가지 요인들이 복합적으로 작용하여 기계적 물성을 발현한다고 볼 수 있다. 흑연화도만을 생각하였을 때는 흑연화도가 증가함으로써 기계적 강도가 비례해서 증가해야 하겠지만, 본 연구에서와 같이 12 wt% 이상에서는 기계적 강도에 영향을 미치지 못하는 것을 볼 수 있다. 이것은, 다른 요인, 즉 기공도의 증가로 인한 밀도 감소와 ILSS를 통해 확인한 계면결합력의 저하에 기인한 것으로 사료된다.

결 론

탄소/탄소 복합재료의 제조 개발에 있어서 전구체 매트릭스에 산화억제제로써 MoSi_2 분말을 첨가하고 복합재료의 기계적 물성 거동을 조사한 결과, MoSi_2 와 같은 연성-취성 전이 거동(BDT 특성)을 나타내는 세라믹 분말의 첨가량을 조절함으로써, 탄화 후 재함침, 재탄화 과정을 거치지 않는 단일 공정으로서 흑연화 복합재료를 제조할 수 있으며, 또한 밀도와 기공도, 흑연화 결정크기와 층간공간의 조절에 의해서 굴곡강도가 1.8배 향상된 우수한 복합재료를 얻을 수 있었다. 이러한 결과는 미세구조 관찰을 통하여 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. C. R. Thomas, "Essentials of Carbon-Carbon Composites", The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1993.
2. J. B. Donnet and R. C. Bansal, "Carbon Fibers", 2ed., Marcel Dekker, New York, 1990.
3. J. D. Buckley and D. D. Edie, "Carbon-Carbon Materials and Composites", Noyes Publications, New Jersey, 1993.
4. A. Knop and L. A. Pilato, "Phenolic Resins", Springer-Verlag, Berlin, 1986.
5. A. B. Strong, "Fundamentals of Composites Manufacturing: Materials, Methods, and Applications", Chap. 9, Society of Manufacturing Engineers, Dearborn, 1989.
6. G. S. Rellick, *Ext. Abst. 23rd Biennial Conf. on Carbon*, Pennsylvania State Univ., 458 (1997).
7. W. Kowbel, V. Chellapa, and J. C. Withers, *Carbon*, **34**, 819 (1996).
8. S. Jandhyala, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 226 (1993).
9. C. R. Houska and B. E. Warren, *J. Appl. Phys.*, **25**, 1503 (1954).
10. B. R. Zhang and F. Marino, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 269 (1996).
11. S. R. Dhakate, R. B. Mathur, and O. P. Bahl, *Carbon*, **35**, 1753 (1997).
12. M. Flanagan, "Polymer Characterization", Blackie, Glasgow, 1993.
13. K. Hayashi, M. Yoneyama, and Y. Okamoto, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **104**, 527 (1996).
14. C. L. Conner and K. T. Faber, *J. Mater. Sci.*, **25**, 2737 (1990).
15. S. J. Park and J. R. Lee, *J. Mater. Sci.*, **33**, 647 (1998).
16. H. Ikawa, "Thermophysical Properties Handbook", Jpn. Soc. Thermophysical Properties ed., Youken-do, 1990.