

고온 열처리에 따른 PAN계 탄소섬유의 발열특성

표대웅* · 엄상용* · 이영석** · 유승곤†,*

*충남대학교 화학공학과
305-764 대전광역시 유성구 궁동 220
**충남대학교 정밀응용화학과
305-764 대전광역시 유성구 궁동 220
(2010년 9월 27일 접수, 2010년 10월 16일 채택)

Exothermic Characteristics of PAN-based Carbon fiber According to High Temperature Treatment

Daewoong Pyo*, Sangyong Eom*, Young-Seak Lee** and Seungkon Ryu†,*

*Dept. of Chemical Engineering, Chungnam National University, 220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

**Dept of Fine Chemical Engineering & Applied Chemistry, Chungnam National University,

220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

(Received 27 September 2010; accepted 16 October 2010)

요 약

범용 PAN계 탄소섬유를 1,500 °C까지 열처리한 후 탄소함량, 결정화도, 결정크기를 분석하고 이들의 변화에 따른 표면의 발열특성을 조사하였다. PAN계 탄소섬유의 결정화도, 결정크기는 열처리 온도가 1,000에서 1,500 °C로 증가하는 동안 각각 37.08에서 53.69%, 1.62에서 1.82 nm로 증가하였고, 탄소섬유의 초기표면발열온도는 결정화도, 결정크기가 증가할수록 1차식으로 비례하여 증가하였다. 따라서 탄소섬유의 결정화도와 결정크기를 표면발열온도의 상승을 측정하여 간접적으로 신속하게 추정할 수 있게 되었다.

Abstract – General purpose PAN-based carbon fibers were heat treated up to 1500 °C, and analyzed their carbon contents, crystallinity, and crystalline size(Lc). Exothermic characteristics of carbon fiber were investigated in relation to crystallinity, and crystalline size(Lc). Carbon contents, crystallinities, and crystalline size(Lc) of PAN-based carbon fibers increased from 37.08 to 53.69%, and 1.62 to 1.82 nm, respectively as the increase of heat treatment temperature from 1000 °C to 1500 °C. Initial surface temperature of fiber tow also linearly increased as the increase of crystallinity, and crystalline size(Lc). Therefore, the crystallinity and crystal size(Lc) of carbon fibers can indirectly and rapidly be estimated by measuring the surface temperature increase.

Key words: Carbon Fiber, Surface Temperature, Crystallinity, Crystalline Size

1. 서 론

탄소섬유는 탄소가 92% 이상 존재하는 섬유를 말한다[1]. 1960년대 초 유니온 카바이드사가 레이온을 고온 장력하에서 열처리하여 고성능 탄소섬유를 개발하는 동안 일본과 영국에서 아크릴 섬유를 출발 물질로 하여 고탄성을 탄소섬유의 개발이 성공되어 1960년대 후반에는 레이온계 탄소섬유를 전면 대체할 정도로 대규모 생산이 가능하게 되었다. 또한 1980년대부터는 석유정제 부산물인 피치를 전구체로 사용하는 피치계 탄소섬유가 생산되어 현재는 PAN계 탄소섬유와 더불어 탄소섬유 시장을 양분하고 있다[2].

고탄성계수를 갖는 탄소섬유는 섬유 축에 평행한 a축 방향으로 흑연화된 결정으로 구성되어 있다[3]. 이러한 방향성은 탄소섬유의 전도성을 향상시키는데 유리한 구조이다. 더욱이 섬유의 기하학적 형태가 전기전도성 재료로 설계하기 적당하여 탄소섬유의 전기적 특성에 관한 연구에 많은 관심이 모아지고 있다. 또한 열처리온도(Heat Treatment Temperature; HTT)에 따른 탄소섬유의 전기저항 변화에 대한 실험에서 HTT가 증가할수록 전기저항은 감소하게 된다[4,5].

약 1,000 °C의 온도에서 열처리된 탄소섬유는 $-0.7-1.2 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 의 음의 선팽창 계수값을 보이면서 온도상승에 따라 수축하고, 섬유 직경방향으로는 $5.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 로 보고되고 있다[6]. 그리고 낮은 $85 \text{ Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$ 의 열전도율 때문에 액체 헬륨, LNG 등의 용기의 단열 구조체로서 기대를 모으고 있다[7]. 또 탄소섬유는 우수한 전기전도율을 가지고 있다. 탄소섬유의 전기전도율은 일반적으로 결정성에

† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: skryu@cnu.ac.kr

‡ 이 논문은 충남대학교 유승곤 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

크게 의존하며 $0.5\sim 0.8 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 의 비저항 값을 보인다[8]. Pradere 등[9]은 탄소섬유를 2,700 K까지 열처리한 결과를 분석하여 높은 온도로 열처리할수록 결정성이 향상되고 열전도가 증가하고 열확산이 줄어든다고 보고하였다.

탄소섬유는 이 외에도 비자성, 전자과 흡수성, X-선 투과성 등의 특성이 우수하여 광범위한 응용성을 보이며 최근에는 우수한 발열량을 이용한 필름 등 발열체로 사용되기 시작했다[10]. 그러나 범용 탄소섬유의 1,000 °C 이상의 열처리를 통한 결정화도의 변화에 대한 연구는 많이 이루어지고 있으나, 탄소섬유의 표면 발열온도 측정에 의한 탄소섬유의 탄소함량과 결정화도와의 관계를 고찰한 연구 결과는 그다지 이루어지지 않았다.

따라서, 본 연구는 범용 PAN계 탄소섬유를 1,500 °C까지 고온 열처리한 후 탄소함량과 결정화도 및 결정크기를 분석하고 자체 제작한 표면온도 측정장치를 사용하여 인가전압의 변화에 대한 섬유의 초기 표면온도 상승을 측정한 후 섬유의 표면온도와 결정화도와의 관계를 규명하는데 그 목적이 있다.

2. 실험

2-1. 재료

실험에 사용한 PAN계 탄소섬유는(Toray Co. Japan. acrylonitrile 95 wt%와 methyl acrylate 5 wt%의 비율로 공중합된 2.8 denier) 평균 섬유직경 7 μm인 12 K(12,000 가닥)의 필라멘트 다발(tow)이다.

2-2. 실험방법

PAN계 탄소섬유는 아르곤 분위기에서 1,000 °C까지는 10 °C/min의 승온속도로, 그 이후에는 2 °C/min의 승온속도를 유지하면서 온도와 시간을 변수로 하여 정해진 온도까지 열처리하였다. 열처리된

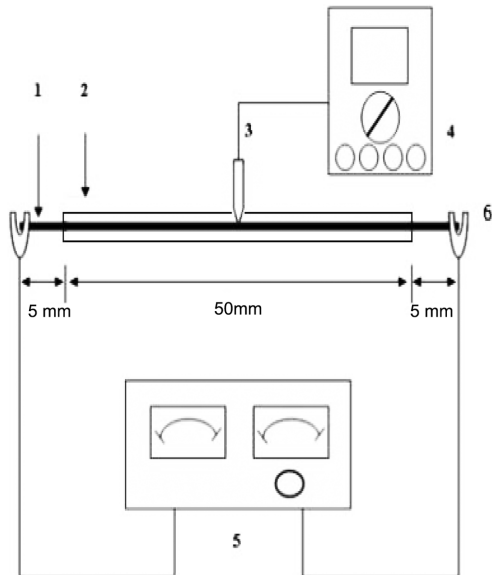


Fig. 1. Schematic diagram of surface temperature measuring apparatus.

1. carbon fiber tow tip
2. glass tube which has hole in the center
3. connecting adapter
4. temperature indicator
5. voltage controller and electrical resistivity indicator
6. clamp

탄소섬유는 원소분석기(Flash EA 1112, Thermo Fisher Scientific Co.)를 사용하여 탄소함량(Carbon content)을 분석하였고, X선 회절 분석기(XRD; D/MAX-2200 Ultima/PC, Rigaku Inter. Co.)를 탄소층의 결정성 및 그 적층 높이를 측정하였다.

열처리된 탄소섬유의 발열특성은 tow의 길이를 60 mm로 절단한 0.5 g의 탄소섬유를 직경이 4 mm, 길이가 50 mm인 투명유리관에 넣은 후 유리관 밖으로 나온 섬유 양 끝에 clamp를 연결하여 전기를 흘려주고 유리관 중간에 뚫린 구멍을 통하여 온도지시계의 단자를 연결한 후 공급전압을 조절하면서 시간별로 탄소섬유의 표면 온도를 측정하였다. Fig. 1에 온도측정 시스템의 개략도를 나타내었으며 구체적인 발열 특성 실험 방법은 Donnet 등의 보문에 자세히 설명되었다[7].

3. 결과 및 고찰

Fig. 2에 본 실험에서 제조된 1,000 °C 이상으로 열처리한 각각의 PAN계 탄소섬유의 XRD 곡선을 나타내었다. X선회절 분석은 40 mA의 전류, 40 kV의 전압 조건에서 Ni 필터로 여과한 Cu-Kα($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$)를 이용하여 수행하였다. 또한, X선 회절은 10~50° 범위에서 5°/min의 주사속도로 하였다. 평균 층간 간격 d002와 탄소결정의 겉보기 크기를 특정 짓는 결정크기(Lc)는 (002)면의 회절피크와 회절피크의 반가폭 B(002)를 이용하여 Bragg와 Scherrer 공식 [11]에 의해 계산하였다.

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

$$L_c = \frac{K\lambda}{\beta_{(2\theta)} \cos\theta}$$

Lc = 결정 c축의 평균 높이

K = Scherrer 상수 (K=0.9)

β = 반가폭(radian)

θ = 최대 피크에서의 각

결정화도(crystallinity)는 X선 회절상의 강도 분포를 비결정부분에 의한 회절과 결정 부분에 의한 회절로 분리해서 구하는 X선법을 이용하였다[12].

$$\text{Crystallinity}(\%) = \frac{\text{area of crystalline}}{\text{total area}} \times 100$$

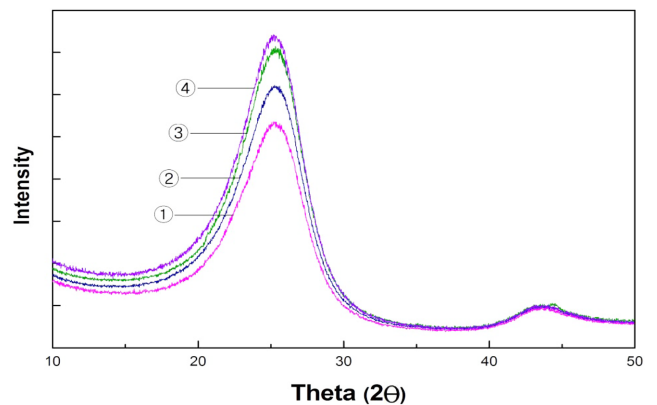


Fig. 2. XRD curves of PAN-based carbon fibers heat treated at ① 1000, ②1200, ③1400, and ④1500 °C for 1 hr in argon flow.

Table 1. Carbon content, crystallinity and crystalline size (Lc) with respect to carbonization conditions

| HTT (°C-hr) | Carbon content (wt%) | Crystallinity (%) | Crystalline size (Lc) (nm) |
|----------------|-------------------------|----------------------|-------------------------------|
| 1000-1 | 93.89 | 37.08 | 1.62 |
| 1200-1 | 94.63 | 44.89 | 1.72 |
| 1400-1 | 95.99 | 50.29 | 1.77 |
| 1500-1 | 96.13 | 53.69 | 1.82 |
| 1500-3 | 96.18 | 55.73 | 1.86 |
| 1500-5 | 96.25 | 56.81 | 1.87 |

Table 1에 탄소함량, 결정화도 및 결정 크기 등을 각각 정리하였다.

여러 가지 열처리 온도에서 처리된 한 범용 PAN계 섬유용의 XRD 분석은 많은 연구자에 의해 보고된 바 있다[9,13-15]. Pradere[9]에 의하면 1,000~1,500 °C 범위에서 열처리한 탄소섬유의 결정크기 (Lc)의 값은 1.0~1.9 nm의 값을 보였고, Katzman[13]에 의하면 1.19~1.39 nm, Marsh[14]에 의하면 1.0~1.8 nm, Hawthorne[15]에 의하면 1.1~1.52 nm 등 각기 다른 결정크기를 보여 주고 있다. 본 연구에서 사용된 PAN계 탄소섬유의 결정크기는 1.62~1.87 nm를 보여 다른 연구자들이 제시한 값보다 비교적 높은 값을 보였는데 이는 원료 물질인 PAN 전구체(PAN precursor) 및 제조 방법의 차이뿐만 아니라 그 측정 방법의 차이 등에 기인한 것으로 판단된다.

Table 1에 정리한 바와 같이 탄소 함량과 결정화도는 열처리 온도에 증가에 따라 선형적으로 비례하며 증가하였다. 열처리 온도가 1,000에서 1,500 °C까지 증가할수록 탄소섬유의 탄소 함량은 93.89에서 96.13 wt%로 증가되었으며, 또한 결정화도는 37.08에서 53.69 %로 크게 증가되었다. 온도증가에 따라 탄소의 함량변화는 그다지 증가하지 않는 반면 결정화도가 크게 증가한 것은 고온처리에 따라 결정구조가 변화되었기 때문으로 판단된다. 또한 열처리 시간에 따라서는 열처리온도만큼 그다지 크게 변화하지는 않았지만 1,500 °C에서 온도 유지시간이 1시간에서 5시간으로 증가할수록 탄소 함량은 96.13에서 96.25 wt%로 증가하였으며 탄소의 결정화도도 53.69에서 56.81%로 증가하였다.

열처리 온도와 시간에 따른 탄소섬유의 결정크기(Lc) 변화와 그 결정화도 변화를 각각 Fig. 3과 4에 나타내었다. Fig. 3과 4에서 알 수 있듯이 열처리 온도가 증가할수록 열처리 시간이 늘어날수록 결정크기와 결정화도는 선형적으로 비례하여 증가하였다. 즉, 열처리 온도가 1,000에서 1,500 °C로 증가할수록 결정화도는 37.08에서 53.69%로 증가했으며, 그 결정크기는 1.62에서 1.82 nm로 증가하였다. 또한 1,500 °C로 유지하면서 열처리 시간을 증가시킬수록 탄소의 결정화도는 53.69에서 56.81%로 결정크기는 1.82에서 1.87 nm로 증가하였다. 즉 탄소섬유를 고온 열처리할수록 섬유내의 결정화도와 결정의 크기가 증가되었다. Pradere 등은 결정의 크기 증가는 열전도율을 증가시키고 전기저항을 감소시킨다고 보고하였다[9]. 또한 온도에 대한 결정크기의 성장은 Marsh와 Griffiths[16]에 의하여 보고된 바 있다. 즉 그들은 800 °C 이상의 열처리 온도부터 본격적으로 결정크기와 배향성이 증가하고 1,800 °C 이후부터는 흑연화가 진행된다고 보고하였다. 탄소재료의 결정크기(Lc)는 1,500~3,500 °C 범위에서 2~12 nm로 알려져 있다[17].

Fig. 5의 (a)는 열처리 온도(1,000~1,500 °C)를 변수로 1시간 동안 열처리한 탄소섬유를 시편(60 mm)으로 제작하여 50 mm 유리관에 넣은 후 양끝 단자에 일정전압(4 V)을 가할 때 시간변화에 따른 탄

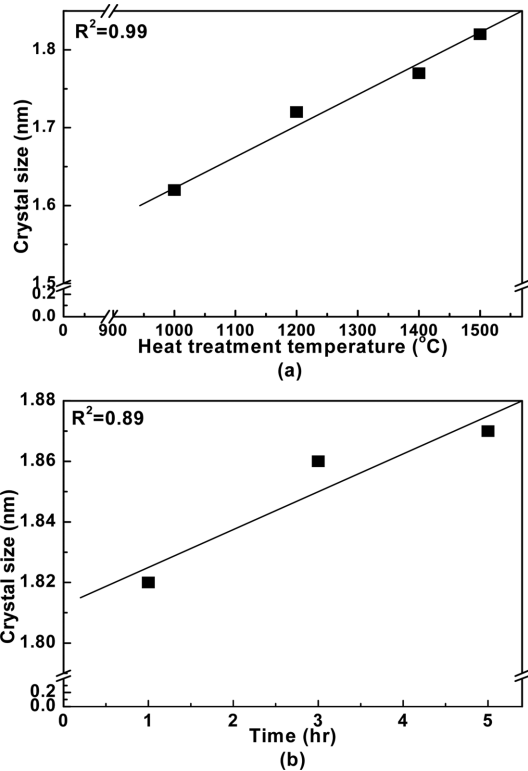


Fig. 3. (a)Crystalline size (Lc) of carbon fiber heat treated at 1000, 1200, 1400, and 1500 °C for 1 hr and (b)heat treated for 1, 3, and 5 hr at 1500 °C.

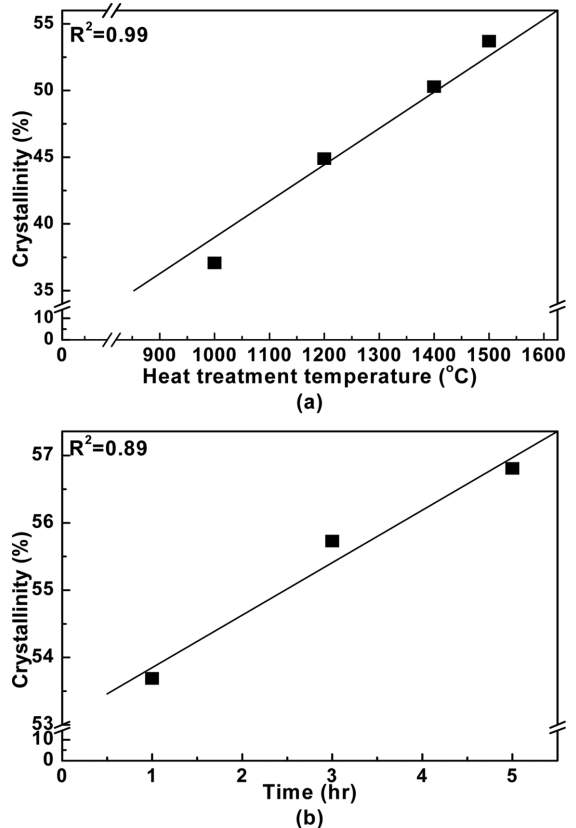


Fig. 4. (a)Crystallinity of carbon fiber heat treated at 1000, 1200, 1400, and 1500 °C for 1 hr, and (b)heat treated for 1, 3, and 5 hr at 1500 °C.

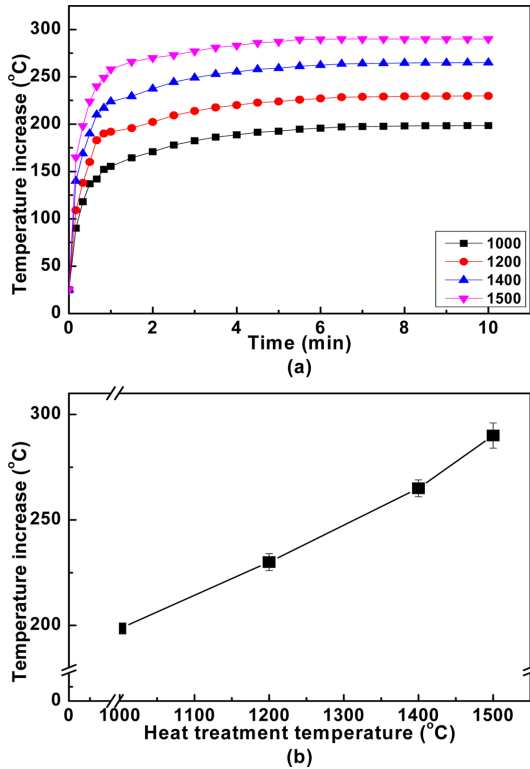


Fig. 5. (a)Surface temperature increase of carbon fiber tows heat treated at 1000 °C, 1200 °C, 1400 °C and 1500 °C for 1 hr as a function of contact time at 4 V, (b)relationship between surface temperature increase(10 min contact time of Fig. 5(a)) and heat treatment temperature of the carbon fiber.

소섬유의 표면온도를 측정된 결과다. 그리고 (b)는 탄소섬유에 전압을 가한 후 10분 후의 Fig. 5(a)의 탄소섬유의 열처리 온도에 따른 표면 발열온도를 나타낸 것이다. 탄소섬유 시편에 전압 V[V]를 가하여 전류 I[A]가 흐를 동안 흐르면 발생하는 열량(heat capacity) H[W]는 다음과 식 (1) 같고, 주울의 법칙(Joule's Law)을 통해 얻을 수 있다[18].

$$H = I^2Rt[J] = 0.24I^2Rt[cal] \quad (1)$$

상기 주울의 법칙에 의해서 발열온도와 에너지는 전류와 공급된 시간에 비례하여 증가하여야 하나 온도의 차이에 인한 전도 및 대류 등의 열전달로 인해 5 min 후에는 거의 일정한 값에 도달하였다. Fig. 5에서 알 수 있듯이 탄소섬유의 열처리 온도가 높을수록 그 표면발열 온도가 증가되는 경향을 확인할 수 있었다. 이것은 앞서 설명한 것처럼 열처리 온도가 증가할수록 탄소섬유 내의 결정크기(Lc)가 증가하고 결정크기의 증가할수록 전기저항이 감소되었고 일정한 전압하에서 전류량이 증가하였기 때문이다[6].

탄소섬유의 양단에 전기 전압을 인가하면 저항이 발생하고 이로 인하여 탄소섬유가 발열하게 된다. 인가전압을 1~5 V로 증가시키면 그 저항도 감소하게 되어 탄소섬유의 표면발열 온도가 높아짐을 확인할 수 있었다. 전압이 인가된 각각의 탄소섬유는 열처리 온도에 따라 다소 차이점을 나타내기는 하지만 일정 시간이 지나면 발열온도가 거의 일정한 값에 도달하게 되는데, 이는 대기중으로의 발열에 의한 것으로 여겨진다. 일정 발열온도 도달 시간도 열처리 온도가 낮을수록 빠르게 나타났다.

Fig. 6의 (a)는 열처리 시간(1~5 hr)을 변수로 하여, 1,500 °C에서

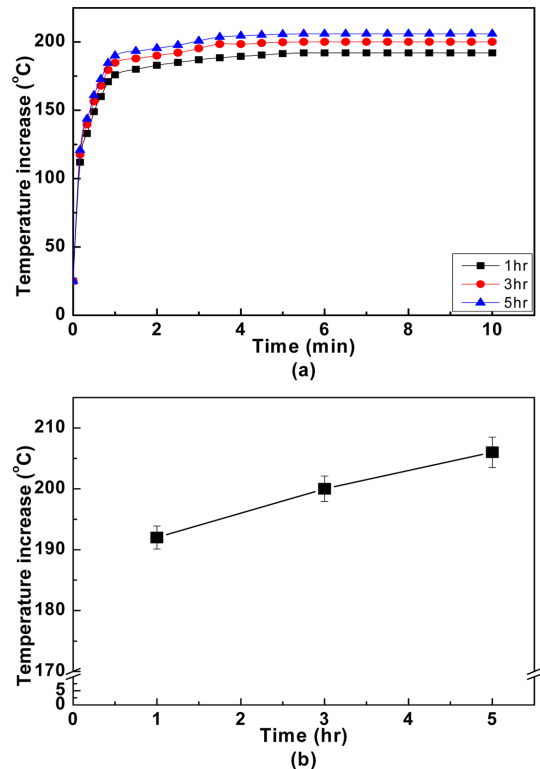


Fig. 6. (a)Surface temperature increase of carbon fiber tows heat treated at 1500 °C for 1, 3 and 5 hr as a function of contact time at 3 V, and (b)relationship between surface temperature increase (10 min. contact time of Fig. 6(a)) and heat treatment time of the carbon fiber.

처리된 탄소섬유를 사용하여 시편(60 mm)을 제작하고 50 mm 유리관에 넣은 후 양끝단자에 일정전압(3 V)을 가할 때 인가시간에 따른 탄소섬유의 표면온도를 측정된 결과이며 (b)는 각각의 열처리 시간에 따라 제조된 탄소섬유에 3 V의 전압을 가한 후 10분 후에 나타난 탄소섬유의 표면온도를 도시한 것이다.

본 실험에서는 인가전압을 4 V로 하여 장시간(3시간 이상) 처리하였을 때 탄소섬유의 표면온도가 300 °C 이상으로 발열하였고 이로 인하여 대기 중에서 연소되었다. 따라서 기초 실험을 통하여 연소가 일어나지 않는 전압 하에서 발열효과를 최대한 얻을 수 있는 3 V에서 실험을 실시하였다. Fig. 6에서 알 수 있듯이 열처리 온도에 따른 영향에 비하여 그 효과가 미미하지만, 열처리 시간이 증가할수록 탄소섬유 내의 결정크기(Lc)가 조금 증가되었고 결정크기의 증가할수록 전기 저항도 감소되었다[6]. 1,500 °C에서 시간 따라 열처리된 탄소섬유 시편도 역시 3 V 인가전압에 대하여 일정 시간(5분) 후에는 거의 일정한 값에 도달하였는데, 표면에서 발생한 열이 대기중으로 방출되기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 7의 (a)에 1,500 °C에서 1시간 동안 열처리한 탄소섬유에 대하여 인가전압(1~4 V)에 따라 측정된 표면온도를 나타내었다. 또한, (b)는 실온 25 °C에서 탄소섬유에 전압을 가한 후 10분이 경과된 후에 측정된 각각의 탄소섬유의 표면온도를 나타낸 것이다. 상기 주울의 법칙에 따라 표면온도는 전압에 비례하여 증가되었다. 또한 열처리 온도 및 시간에 따라 고찰한 것과 마찬가지로, 전압에 따른 각각의 탄소섬유도 5분 이 후에는 거의 일정한 값에 도달하였다.

Fig. 8은 각각의 온도와 시간에 따라 열처리한 탄소섬유에 일정한

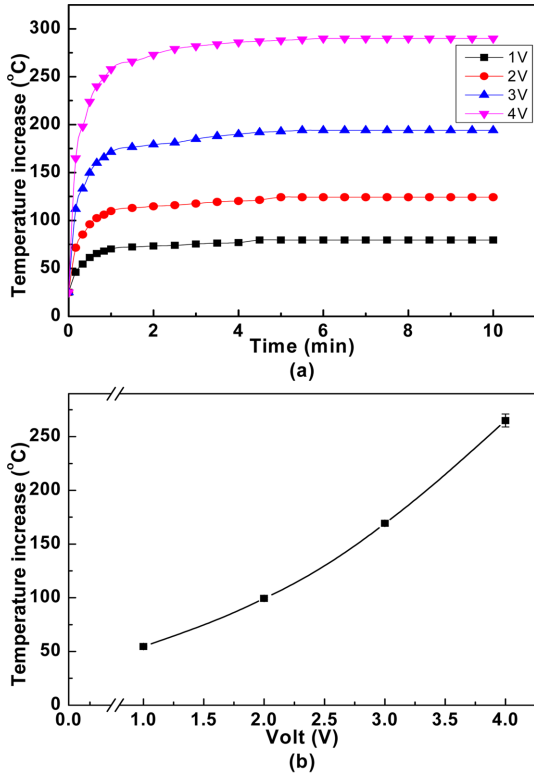


Fig. 7. (a) Surface temperature increase of carbon fiber tows (heat treated at 1200 °C for 1 hr) as a function of electrical voltage 1, 2, 3 and 4 V, and (b) relationship between surface temperature increase (10 min contact time of Fig. 7(a)) and voltage.

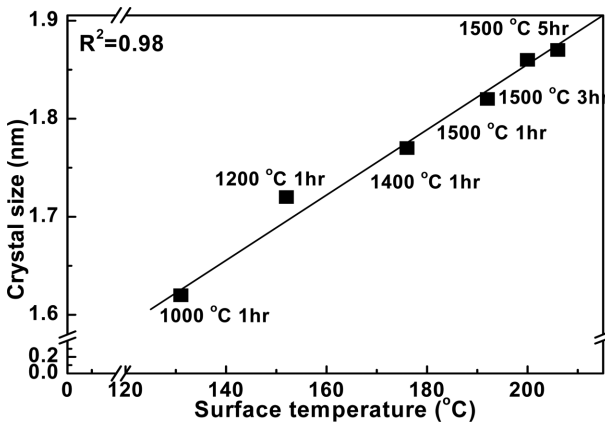


Fig. 8. Surface temperature increase of carbon fiber tows as a function of crystal size(Lc).

전압(3 V)을 가한 후 10분 후의 표면온도에 대한 결정크기를, Fig. 9는 결정화도를 나타내었다. Fig. 8~9에서 알 수 있듯이 표면온도가 높을수록 결정크기가 증가하고 결정화도가 발달하였으며 역으로 결정크기가 증가하고 결정화도가 발달할수록 표면온도가 증가하였음을 알 수 있었다. 열처리 온도가 높아질수록, 열처리 시간이 길어질수록 결정화도와 결정크기의 증가량은 다소 감소하였으나 일정한 기울기를 얻을 수 있었다. 실험을 통해 얻은 표면온도에 대한 결정크기와 결정화도의 관계식은 다음과 같다.

$$Y_{cs} = (3.33 \times 10^{-3})X + 1.19 \quad (1)$$

$$Y_{cr} = 0.26X + 3.39 \quad (2)$$

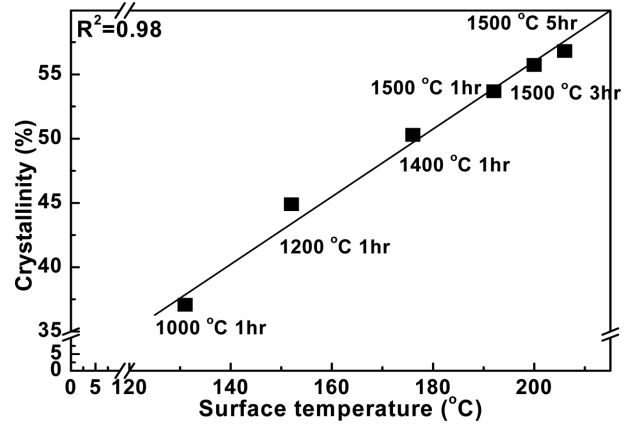


Fig. 9. Surface temperature increase of carbon fiber tows as a function of crystallinity.

X = 표면온도(°C)

Y_{cs} = 결정크기(nm)

Y_{cr} = 결정화도(%)

위의 관계식에서 얻은 기울기를 통해 발열온도를 측정해 간접적으로 일정 범위 내에서 결정화도와 결정크기를 예측할 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

PAN계 범용 탄소섬유(Toray Co.)를 1,500 °C까지 열처리한 후 특별히 제작한 측정 기구를 통해 여러 조건에서 표면온도를 측정하면서 열처리 온도 변화에 따른 탄소섬유의 탄소함량, 결정화도, 결정크기(Lc)의 관계를 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 범용 탄소섬유의 탄소함량, 결정화도 및 결정크기는 열처리 온도의 증가에 따라 증가하였다. 탄소함량의 증가에 비하여 결정화도와 결정의 크기 증가가 월등하였는데 이는 열처리과정에서 탄소원자의 배열이 크게 달라져 탄소섬유의 결정이 성장하고 배향성이 증가하였음을 의미하였다.

(2) 탄소섬유의 표면 발열특성은 열처리 온도와 처리 시간이 증가함에 따라 1차식으로 비례하여 증가하였는데 이는 탄소섬유의 결정화도 및 결정크기의 증가가 전기저항을 감소시켜 일정전압하의 전류량의 증가가 발열량 및 에너지에 기여한 것으로 해석된다.

(3) 탄소섬유의 표면 온도가 증가할수록 결정크기와 결정화도가 선형적으로 비례하였고 표면온도에 대한 결정크기와 결정화도의 상관관계식을 얻을 수 있었다. 이를 통해 탄소섬유의 발열온도측정으로 탄소섬유의 결정화도와 결정크기를 예측할 수 있다고 판단하였다.

참고문헌

1. International committee for characterization and terminology of carbon "First Publication of 8 Further Tentative Definitions and Second Publication of Tentative Definition of Term 29;" *Carbon*, **25**, 317-318(1987).
2. Marsh, H., "Introduction to Carbon Science;" Butterworths, London, 599(1989).

3. Fitzer, E., "Carbon Fiber and Their Composites," Springer-verlag, New York(1984).
4. Yamaguchi, T., "Electronic Properties of Carbonized Polyacrylonitrile Fibers," *Carbon*, **2**, 95-96(1964).
5. Robson, D., Assabghy, F. Y. I. and Ingram, D. J. E., "Some Electronic Properties of Polyacrylonitrile-based Carbon Fibers," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 169(1972).
6. Lewin, M. and Preston, J., "Handbook of Fiber Science and Technology: Vol. III, High Technology Fibers: Part A," Marcel Dekker, New York(1985).
7. Donnet, J. B., Wang, T. K., Rebouillat, S. and Peng, J. C. M., "Carbon Fibers," 3rd ed., Marcel Dekker, 99-106(1998).
8. Lavin, J. G., Boyington, D. R., Lahijani, J., Nysten, B. and Issi, J. P., "The Correlation of Thermal Conductivity with Electrical Resistivity in Mesophase Pitch-based Carbon Fiber," *Carbon*, **31**, 1001-1002(1993).
9. Pradere, C., Batsale, J. C. Goyheneche, J. M., Paillerb, R. and Dilhairec, S., "The Correlation of Thermal Conductivity with Electrical Resistivity in Mesophase Pitch-based Carbon Fiber," *Carbon*, **47**, 743-743(2009).
10. Lee, J. Y., Oh, J. H., Yang X. P. and Ryu, S. K., "Relationship Between Exothermic Heat and Carbon Contents of Pitch-based Carbon Fiber," *Carbon Letter*, **10**, 202-207(2009).
11. Alexander, L. E., "X-ray Diffraction Methods in Polymer Science," John Wiley & Sons, Inc.,(1969).
12. Endo, M., C. Kim, C., Karaki, T., T. Kasai, T., Matthews, M. J. and Brown, S. D., "Structural Characterization of Milled Mesophase Pitch-based Carbon Fibers," *Carbon* **36**, 1633-1641(1998).
13. Katzman, H. A., Adams, P. M., Le, T. D. and Hemminger C. S., "Characterization of Low Thermal Conductivity PAN-based Carbon Fibers," *Carbon* **32**, 379-391(1994).
14. Marsh, H. and Griffiths, J., "A High Resolution Electron Microscopy Study of Graphitization of Graphitizable Carbon," Extended Abstracts, International Symposium on Carbon, Nov., Toyohashi, Japan, 81(1982).
15. Hawthorne, H. M., "Carbon fiber-Their Composites and Applications," The Plastics Institute, London(1971).
16. Inagaki, M. and Kang, F., "Carbon Materials Science and Engineering," Tsinghua Univ. Press.,(2006).
17. Oh, J. H., Lee, J. Y., Kang, S. H., Rhee, T. H. and Ryu, S. K., "Characterization of Heat Reformed Naphtha Cracking Bottom oil Extracts," *Carbon Letters*, **9**, 289-293(2008).
18. Oya, N. and Johnson, D. J., "Longitudinal Compressive Behaviour and Microstructure of PAN-based Carbon Fibers," *Carbon* **39**, 635-645(2001).