

## 전자선 가교 방법을 이용한 탄소/탄화규소 복합재 제조 및 특성

신진욱 · 전준표 · 강필현<sup>†</sup>

한국원자력연구원 방사선공업환경연구부

(2009년 6월 30일 접수, 2009년 7월 30일 수정, 2009년 7월 31일 채택)

### Fabrication and Characterization of C/SiC Composite by Electron Beam Curing

Jin-Wook Shin, Joon-Pyo Jeun, and Phil-Hyun Kang<sup>†</sup>

Radiation Research Division for Industry and Environment, Korea Atomic Energy Research Institute,  
1266 Sinjeong-dong, Jeongeup-si, Jeollabuk-do 580-185, Korea

(Received June 30, 2009; Revised July 30, 2009; Accepted July 31, 2009)

**초록:** 폴리카보실란에 탄소직물을 보강제로 이용하여 제조한 탄소/탄화규소 복합재는 좋은 내산화 특성과 열 충격에 강한 특성으로 인해 높은 온도의 구조체에 적용되고 있다. 본 연구에서는 고분자 함침 열분해법을 이용하여 탄소직물에 폴리카보실란 용액을 함침한 후, 전자선을 이용하여 가교하고, 열분해 과정을 통해 탄소/탄화규소 복합재로 제조하였다. 실험 결과 복합재 시료의 공극률과 밀도는 각각 13.5%와 2.44 g/cm<sup>3</sup>을 나타냈고, 내산화 특성은 지속적인 고온의 산화 분위기에서 95.9%의 잔류량을 나타내어 본 연구에서 제조한 탄소/탄화규소 복합재의 우수한 내산화 특성을 확인하였다.

**Abstract:** Carbon fabric-reinforced silicon carbide composites (C/SiC) have attracted a considerable attention for high temperature structural application because of their outstanding oxidation resistance property and thermal shock resistance. In this study, we reported on the preparation of C/SiC composites by the polymer impregnation and pyrolysis (PIP) method. For this, polycarbosilane solution was impregnated into the carbon fabric and then cured by electron beam irradiation under argon atmosphere. Afterwards, the cured composite was pyrolyzed at 1300 °C for 1 h under argon atmosphere to produce the C/SiC composite. The porosity and density of the C/SiC composite were 13.5% and 2.44 g/cm<sup>3</sup>, respectively, when the impregnation of the carbon fabric with the 30 wt% polycarbosilane solution conducted four times. In addition, in the isothermal experiment at 1500 °C in air for 5 h, the 95.9 wt% of the C/SiC composite was remained, indicating that the prepared C/SiC composite has a outstanding oxidation resistance.

**Keywords:** C/SiC, electron beam curing, oxidation resistance, density, PIP process.

## 서 론

탄소복합소재는 가볍고 낮은 열팽창 계수를 가지며, 열전도도가 우수하고, 열충격에 강하며, 고온에서의 기계적 특성이 우수한 점들 때문에 최첨단 신소재로서의 가능성을 주목받고 있다. 이러한 탄소복합소재는 고온 재료나 연마재료 이미 사용되어지고 있으며, 가스터빈이나 엔진 부품 등으로 널리 이용될 것으로 기대되고 있다.<sup>1,2</sup> 하지만, 400 °C 부근의 산화 분위기에서 산소(O<sub>2</sub>), 이산화탄소(CO<sub>2</sub>), 수증기(H<sub>2</sub>O) 등에 의해 산화반응이 시작되며 온도와 압력이 증가함에 따라 온도 구배와 산소 농도가 높아져 산화 확산 속도를 증가시키게 되어 재료의 다양한 적용에 제약을 받고 있다.<sup>3,4</sup> 이러한 탄소재의 산화를 억제하는 방법으로 실리콘(Si)과 같이 탄소와 반응이 가능한 4가 원소 등을 첨가하여 세라믹을 만들고, 이것을 이용하여 탄소재료를 코팅하거나 복합시키

는 방법이 제안되어 지고 있다.<sup>5,6</sup>

Figure 1에서 보듯이, 세라믹은 좋은 내산화 특성과 우수한 내마모성 그리고 강도 대비 비중이 낮은 특성으로 인하여 우주 항공분야와 같이 높은 내열성을 요구하는 분야에 응용이 가능하다.<sup>7,8</sup> 그러나, 세라믹 재료는 깨지기 쉽다는 단점으로 인하여 광범위한 응용에 걸림돌이 되고 있다. 따라서, 세라믹의 낮은 강도를 높여주고 인성을 증가시키는 여러 가지 형태의 강화재(탄소나노튜브, 탄소섬유, 유리섬유, 아라미드섬유 등)를 첨가하는 연구가 활발히 진행 중이다.<sup>9-12</sup> 세라믹에 강화재를 접목하는 방법에는 주로 화학증기증착(chemical vapor deposition)과<sup>13</sup> 화학증기함침(chemical vapor impregnation)<sup>14</sup> 그리고 고분자 함침열분해(polymer impregnation and pyrolysis)<sup>15</sup> 방법이 주로 이용된다.

세라믹의 종류중 하나인 탄화규소(silicon carbide)는 높은 강도와 좋은 내열성을 갖는 첨단 세라믹 재료로서<sup>16</sup> 폴리카보실란(polycarbosilane) 고분자를 전구체로 하여 제조된다. 탄화규소를 제조하기 위

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: phkang@kaeri.re.kr

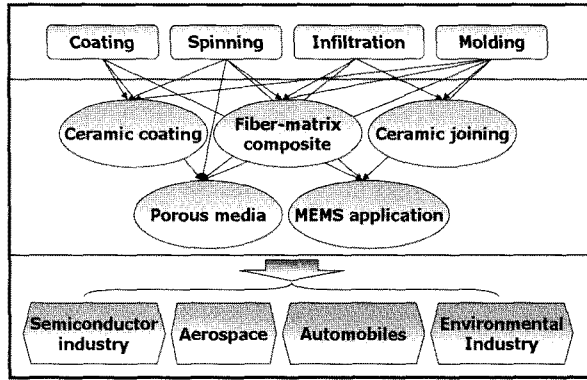


Figure 1. Application field of SiC composite.

해서는 전기체인 폴리카보실란을 전자선이나 열을 이용하여 가교하고 가교한 폴리카보실란을 1000 °C 이상의 고온에서 열분해하여 탄화규소로 제조한다. 이러한 탄화규소를 제조함에 있어 기존 연구에서는 열을 이용하여 폴리카보실란을 가교하는 방법을 많이 사용하였다.<sup>11,12</sup> 하지만, 열을 이용하여 가교할 경우, 200 °C의 온도에서 10시간 이상의 가교 과정을 거쳐야 하는 단점이 있다. 반면에, 전자선을 이용하여 가교할 경우, 1시간 이하의 짧은 가교 공정을 갖으며, 탄화규소 내부의 산소 함량을 현저히 감소시킬 수 있고, 내열성 또한 크게 향상시킬 수 있다.<sup>17-20</sup>

본 연구에서는 탄소직물(carbon fabric)의 단점을 보완하기 위하여 폴리카보실란을 이용하였고, 고분자 함침 열분해 방법을 적용하여 제조하였다. 제조한 탄소직물/폴리카보실란 복합체는 전자선을 이용하여 가교하였고, 가교한 복합체는 열분해 과정을 통해 탄소/탄화규소(carbon/silicon carbide) 복합체로 제조하였다. 제조한 복합체는 고온 내산화(oxidation resistance) 특성과 밀도(density) 측정 등을 통하여 극한 환경의 구조체에 응용 가능성을 판단하였다.

## 실 험

**복합체 제조.** 니들 펀칭(needle punching) 방식으로 직조된 탄소 직물(밀도: 0.6 g/cm<sup>3</sup>, DACC Co., Korea)을 20×20×2 mm의 직육면체 형태의 일정한 크기로 자르고, 진공에서 충분히 건조하여 탄소 직물 시료에 포함되어 있는 수분을 모두 제거한다. 폴리카보실란(분자량: 2580 g/mol, NIPUS Co., Japan)을 헥산(n-hexane, Aldrich, USA) 용액에 녹여 농도에 따라 30, 40, 50 wt%로 준비한다. 건조한 탄소직물은 각기 다른 농도의 폴리카보실란 용액에 한 시간 동안 담근 후 꺼내고, 진공 상태에서 탄소직물/폴리카보실란 시료의 무게 감소가 없을 때까지 충분히 건조하여, 시료 내부에 있는 헥산 용액을 완전히 제거한다. 이와 같은 과정을 여러 차례 반복하여 폴리카보실란 농도와 함침 횟수에 따른 탄소직물/폴리카보실란 시료를 준비한다.

**전자선 가교.** 조건에 따라 제조한 탄소직물/폴리카보실란 시료는 전자선을 이용하여 폴리카보실란의 가교 반응을 유도하였다. 탄소직물/폴리카보실란 시료는 전자선 조사 부위가 티타늄 박막으로 제작된 챔버에 넣고, 수냉식 냉각장치를 적용하여 챔버 내부 온도를 실온으로 유지하였으며, 챔버 내부를 불활성 기체(아르곤)로 충전하여 활성 기체(산소, 이산화탄소, 수증기 등)를 제거함으로써 전자선 조사 과정에서 발

생할 수 있는 부반응을 최소화하였다. 위와 같은 조사 환경에서 전자선(ELV-8, Korea) 에너지를 1.14 MeV로 하고, 전류 밀도를 4 mA로 하여 흡수선량 5000 kGy씩 두 번에 걸쳐 양면 조사하였다.

**열분해.** 조사한 시료는 알루미늄으로 제조된 튜브 형태의 탄화로(Control Consoles 1700, Lindberg/Blue M, USA)에 넣고, 아르곤 기체를 5 mL/sec로 흘려주어 탄화로 내부를 불활성 기체로 유지시킨 상태에서 1300 °C로 1시간 동안의 열분해 과정을 통해 탄소/탄화규소 복합체로 제조하였다.

**단면 특성.** SEM(scanning electron microscopy, JSM 6390, JEOL, Japan) 분석을 통하여 탄소/탄화규소 복합체의 폴리카보실란 농도와 함침 횟수에 따른 복합체 내부 미세 구조 변화를 관찰하였다. SEM 분석을 위해 복합체 시료 단면에 마그네트론 스퍼터(magnetron sputter) 장비를 이용하여 금 박막을 입히고 10 keV 에너지에서 500배의 배율로 분석하였다.

**결정화 상태.** 탄소직물 내부에 탄화규소 결정화 상태는 XRD(X-ray diffraction, D/Max-1200, Rigaku, Japan) 분석을 통하여 확인하였다. 시료의 분석 범위는  $2\theta=20\sim 80^\circ$ 로 하여, 폴리카보실란 농도와 함침 횟수에 따른 탄화규소의 결정화 상태 변화를 확인하였다.

**공극 변화.** 탄소/탄화규소 복합체의 공극률 측정은 mercury porosimeter(AutoPore IV 9500, Micromeritics, USA)를 이용하여 측정하였다. 사용한 공극률 측정 장비는 10000 psi의 높은 압력을 시료에 인가하고, 시료 내부의 미세한(>3 nm) 공극까지 측정 가능하여 비교적 정확한 공극 함량을 측정할 수 있다. 공극률 분석에 사용한 시료는 모든 조건에서 같은 크기의 직육면체 형태(5×5×2 mm)로 잘라 측정하였다.

**내산화 특성.** 제조된 탄소/탄화규소 복합체의 내산화 특성은 TGA(thermogravimetric analysis, SDT Q 600, TA Instrument, USA) 장비를 이용하여 평가하였다. 분석용 시료의 무게는 18 mg으로 일정하게 하고, 공기 분위기에서 분당 10 °C의 승온 속도를 유지하며, 1500 °C까지의 실험 조건에서 5시간 동안 분석을 통해 지속적인 고온 상태에서의 내산화 특성을 평가하였다.

## 결과 및 토론

탄화규소 전기체인 폴리카보실란 가교 방법에는 열을 이용한 방법과 전자선을 이용한 방법이 있다. 열을 이용하여 가교할 경우 폴리카보실란은 Si-O-Si의 구조를 갖는다.<sup>17</sup> 반면에, 전자선을 이용한 가교반응은 Figure 2와 같은 구조 변화 및 화학 반응에 의해 이루어진다. 폴리카보실란은 Si-H의 기본 구조로 이루어져있다. Figure 2(a)에서 보듯이 가교반응에 직접적으로 관여하는 결합은 Si-H 결합이고, 전자선에 의해 Si-H 결합이 절단(scission)되어 Si와 H의 라디칼(radical species)이 생성된다. 이러한 라디칼들은 서로 재결합하여 Si-Si와 수소(H<sub>2</sub>)로 결합된다. Figure 2(b)는 이러한 결합 반응을 화학 구조 변화의 모식도로 표현한 것이다. 전자선 경화의 경우 열경화의 Si-O-Si 결합과는 대조적으로 Si-Si 결합이 생성되고 이러한 결합은 열경화에 비해 낮은 산소함량을 나타내어 결과적으로 탄소/탄화규소 복합체의 내산화 특성 향상에 도움이 된다.

Figure 3은 SEM 분석을 통한 탄소/탄화규소 복합체의 내부 미세 구조 변화를 나타낸다. 탄소/탄화규소 복합체를 제조함에 있어 폴리카보

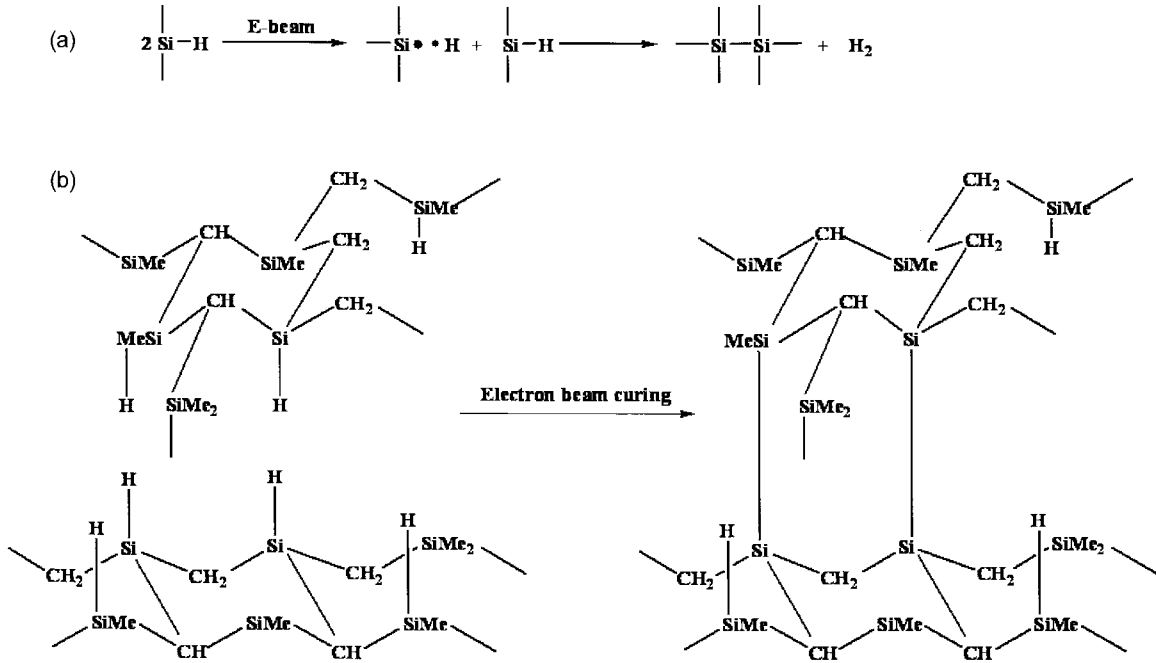


Figure 2. Chemical structural model of polycarbosilane cured by electron irradiation.

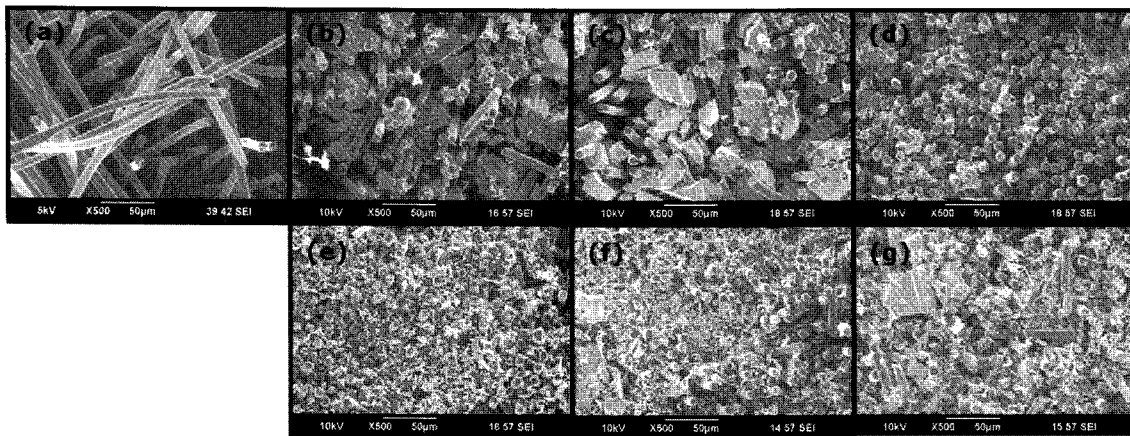


Figure 3. SEM images of C/SiC composites fabricated with different number of impregnation cycles and PCS concentration. (a) control; (b) one of impregnation cycle; (c) two of impregnation cycles; (d) three of impregnation cycles; (e) four of impregnation cycles at 30 wt% PCS concentration; (f) 40 wt% PCS concentration; (g) 50 wt% PCS concentration at four of impregnation cycles.

실란 용액의 농도를 30 wt%로 일정하게 하고, 함침 횟수를 1-4회로 증가(Figure 3(b)-(e))함에 따라 함침 전 탄소직물(Figure 3(a))과 비교하여 복합재 내부의 대부분을 차지하던 공극이 탄화규소로 채워지는 것을 확인할 수 있다. 또한, 폴리카보실란 용액의 함침 횟수를 4회로 고정하고, 농도를 50 wt%에서 30 wt%(Figure 3(e)-(g))로 조절하였을 때, 용액의 낮은 점도로 인한 침투가 용이하여 30 wt%의 낮은 용액 농도가 50 wt% 농도에 비해 폴리카보실란 용액이 탄소직물 내부로 더 많이 함침되어 탄소/탄화규소 복합재 내부에 공극이 줄어드는 것을 확인하였다.

제조된 탄소/탄화규소 복합재의 결정 상태를 확인하고자 XRD를 통해 분석하였다. Figure 4에서 보듯이 탄화규소의 주요 피크는 2θ가 35.5°, 60°, 71.7° 부근에서 확인되었으며, 이것은 [111], [220],

[311]의 결정 구조를 의미한다.<sup>2021</sup> 이러한 결정 피크는 β-탄화규소의 대표적인 구조이며, 폴리카보실란이 전자선 경화 및 열분해 과정을 통해 탄화규소로 변화되는 것을 의미한다. 폴리카보실란 용액의 함침 횟수를 1회에서 4회로 증가함에 따라 탄소 결정의 세기는 일정한 반면, 주요 탄화규소 피크의 세기가 증가되는 것을 확인하였으며(Figure 4(a)), 마찬가지로 폴리카보실란 용액 농도가 30 wt%일 경우 50 wt%에 비해 탄화규소 피크 세기의 증가를 나타내었다(Figure 4(b)). 이러한 결과를 통하여 폴리카보실란 용액 함침 횟수가 증가하고, 폴리카보실란 용액 농도를 50 wt%에서 30 wt%로 조절할 경우 탄소/탄화규소 복합재 내부에 탄화규소 함유량이 많아진다는 것을 알 수 있다.

Mercury porosimeter 측정을 통한 탄소/탄화규소 복합재 내부의 공극 변화를 Figure 5에 나타내었다. Figure 5(a)에서 보듯이 탄소

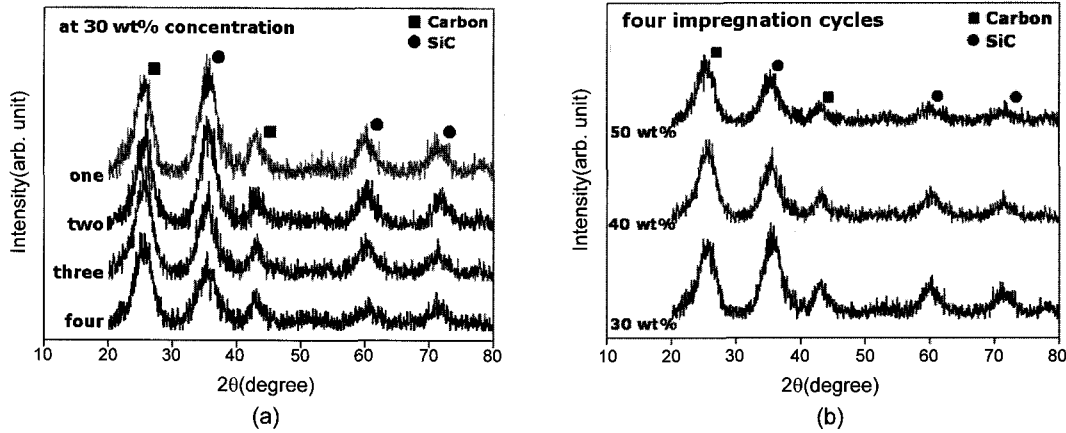


Figure 4. XRD patterning of C/SiC composites as a function of impregnation cycles (a); PCS concentration (b).

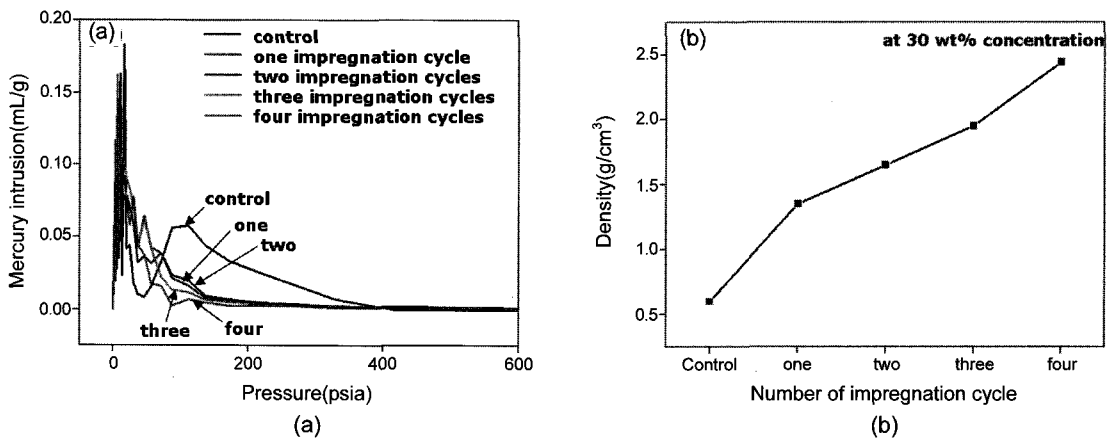


Figure 5. Pore distribution (a); density (b) of C/SiC composite as a function of impregnation cycles.

Table 1. Characteristics of Fabricated C/SiC Composites

Number of impregnation cycles	PCS concentration (wt%)	Porosity (%)	Density (g/cm <sup>3</sup> )
0	-	78.7	0.60
1	30	52.1	1.35
2	30	41.4	1.65
3	30	30.7	1.95
4	30	13.5	2.44
4	40	18.8	2.29
4	50	25.6	2.10

직물은 400 psi 이하의 압력에서 꾸준히 공극이 생기는 것을 확인하였다. 반면에, 탄소직물에 폴리카보실란 용액을 함침하여 제조한 탄소/탄화규소는 200 psi 이상의 압력에서 시료 내부의 공극이 현저히 줄어들어 있는 것을 확인할 수 있다. Table 1에서 보면 폴리카보실란 용액의 함침 전 공극률은 78.7%를 나타냈고, 함침 횟수가 1-4회로 증가함에 따라 시료 내부의 공극률은 52.1%~13.5%로 감소하는 것을 확인하였다. 이러한 결과로 함침 후 공극률은 최대 65.2% 감소하는 결과를 나타냈다. 또한, 함침 횟수에 따른 탄소/탄화규소 복합체 시료의 밀도 변화는 함침 전 탄소직물의 밀도 0.60 g/cm<sup>3</sup>의 값을 나타냈고, 함침 횟수가 1-4회로 증가함에 따라 밀도 값은 점차 1.35-2.44 g/cm<sup>3</sup>

로 증가하였다. 여기서, 폴리카보실란 용액 30 wt%에서 4회 함침하였을 경우 탄소/탄화규소 복합체의 밀도는 최대 1.84 g/cm<sup>3</sup> 증가하는 것을 확인하였다(Figure 5(b), Table 1).

다음으로 폴리카보실란 용액의 함침 횟수를 4회로 고정하고, 폴리카보실란 용액 농도를 30, 40, 50 wt%로 변화하여 제조한 탄소/탄화규소 복합체의 시료 내부 공극 변화는 Figure 6과 Table 1에 나타났다.

Figure 6(a)의 결과에서, 제조한 탄소/탄화규소 복합체의 내부 공극은 200 psi 이상의 압력에서 나타나는 작은 크기의 공극이 존재하지 않는 것을 확인하였다. Table 1에서 보듯이 함침 전 탄소직물의 공극률 78.7%에 비하여 농도가 50 wt%에서 30 wt%로 변화함에 따라 공극률은 각각 25.5%에서 13.5%로 감소하였다. Figure 6(b)에 나타난 탄소/탄화규소 복합체의 밀도 변화는 공극률에 반비례하며 농도가 50 wt%에서 30 wt%로 변화함에 따라 2.10-2.44 g/cm<sup>3</sup>의 밀도 변화를 보였고, 함침 전 탄소직물과 비교하여 최대 4배의 밀도 증가를 나타냈다. 이와 같은 결과로 탄소/탄화규소 복합체는 폴리카보실란 용액 농도 30 wt%에서 4회 함침했을 경우 시료의 공극률과 밀도는 각각 13.5%와 2.44 g/cm<sup>3</sup>로 가장 좋은 결과를 나타내었다.

탄소/탄화규소 복합체의 고온 내산화 특성은 공기 분위기에서 TGA 분석을 통하여 확인하였다. 내산화 특성 분석 시료는 앞의 실험에서 공극률이 작고, 밀도가 가장 높게 나타난 폴리카보실란 용액 농도 30

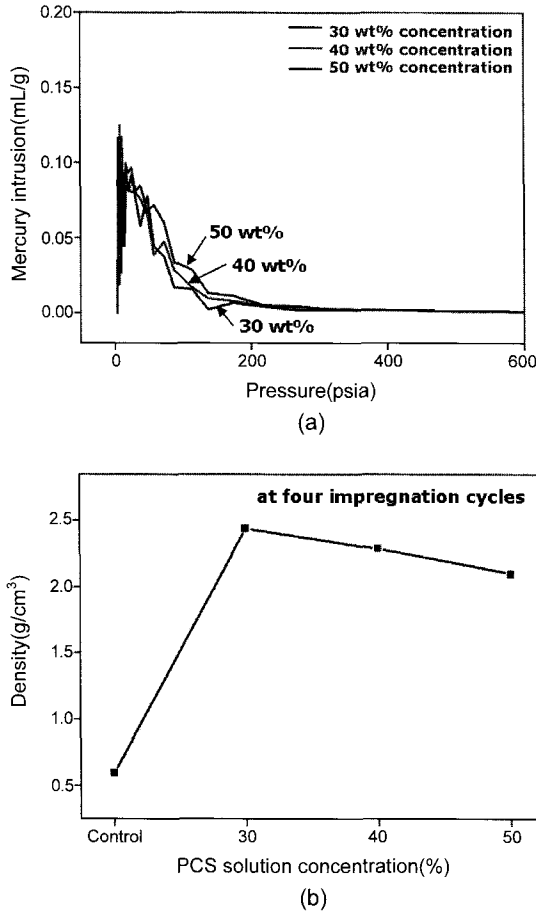


Figure 6. Pore distribution (a); density (b) of C/SiC composite as a function of PCS concentration.

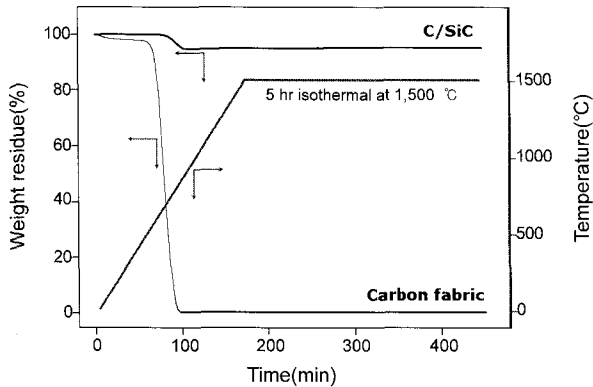


Figure 7. Oxidation resistance of C/SiC composite.

wt%에서 4회 함침한 복합재 시료를 기준으로 측정하였다. Figure 7에서 보듯이 탄소직물은 고온에서 낮은 내산화 특성을 나타내며 그에 따라 시료가 거의 남지 않는 것을 확인하였다. 반면에, 같은 조건에서 탄소/탄화규소 복합재는 탄소직물에 비해 완만한 내산화 특성 곡선을 나타낸다. 이러한 TGA 특성 변화 결과는 Table 2에 정리하였고, 함침 전 탄소직물의 열분해온도(degradation temperature,  $T_d$ )가 610.7 °C인 것에 비해, 탄소/탄화규소 복합재의 열분해 온도는 962.8 °C로써 함침 전 탄소직물에 비해 352.1 °C 더 좋은 열안정성을 확인하였

Table 2. Thermal Properties of C/SiC Composite

	$T_d$ (°C)	Residue(%)	
		0 h	5 h
Carbon fabric	610.7	0.6	0
C/SiC	962.8	95.2	95.9

다. 1500 °C에서 시료의 잔류량도 탄소직물이 0.6%인 것에 비해 탄소/탄화규소 복합재는 95.2%로 우수한 열안정 특성을 확인하였다. 탄소직물 시료의 산화 현상 즉, 시료 무게 감소의 주된 원인은 탄소직물의 탄소 성분과 공기 중의 산소 성분의 결합으로 인해 생기는 이산화탄소(carbon dioxide)의 형태로 나타난다. 반면에, 제조한 탄소/탄화규소 복합재의 경우 복합재 표면의 탄소 성분과 산소의 결합으로 인해 무게가 감소하다가 약 1300 °C 부근에서 약간의 시료 무게 증가를 나타낸다. 이러한 무게 증가의 원인은 탄화규소의 주요성분인 규소(Si)와 공기 중의 산소가 결합하여 복합재 표면에 이산화실리콘(silicon dioxide)을 형성하고, 이러한 이산화실리콘은 산화하지 않고, 복합재 표면에 막을 형성하여 산화 작용을 억제하는 작용과 더불어 시료 무게 증가에도 영향을 주는 것으로 판단된다.

또한, 5시간 동안 1500 °C 온도를 유지하며 탄소/탄화규소 복합재의 분해거동을 관찰함으로써 고온 내산화 특성을 판단하였다. 탄소직물의 경우는 모두 산화하여 아무것도 남지 않지만, 제조한 탄소/탄화규소 복합재는 1500 °C 지속적인 고온 상태에서 95.9%의 잔류량을 나타내어 좋은 고온 내산화 특성을 가지는 것을 확인하였다. 여기서, 지속적인 고온 환경에서 탄소/탄화규소 복합재의 잔류량 증가는 앞에서 언급한 같은 원인으로 복합재 표면에 탄화규소의 이산화실리콘 막의 형성으로 인하여 시료의 잔류량이 조금 증가하는 것으로 판단된다.

## 결론

본 연구는 극한 환경의 구조체로 이용되는 탄소 복합재의 고온 내산화성을 높이기 위해 탄소직물에 폴리카보실란을 함침하는 방법을 이용하였다. SEM 분석을 통하여 함침 횟수가 증가하고, 폴리카보실란 용액 농도 30 wt%에서 복합재 내부에 탄화규소가 차지하는 비율이 높아지는 것을 확인하였다. 또한, mercury porosimeter 분석 결과 탄소/탄화규소 복합재는 폴리카보실란 용액 농도 30 wt%에서 4회 함침했을 경우 시료의 공극률은 13.5%였고, 복합재의 밀도 또한 공극률에 비례하여 2.44 g/cm³로 함침 전 탄소직물의 밀도에 비해 현저하게 높아지는 것을 확인하였다. TGA 분석을 통하여 탄소/탄화규소 복합재의 열안정성과 고온 내산화 특성을 측정하였고, 1500 °C에서 5시간 동안의 고온 환경에서도 95.9% 잔류량을 나타내어 내산화 특성이 우수함을 확인하였다.

이와 같은 결론을 토대로 본 연구에서 제조한 탄소/탄화규소 복합재는 내열성과 내산화성이 뛰어난 복합재임을 확인하였고, 고온 내산화성을 요구하는 우주항공기 재료나 가스터빈의 재료, 핵융합로 등에 적용 가능할 것으로 기대된다. 또한, 탄소/탄화규소 복합재의 내열성 향상으로 인하여 기기 장치의 경량화, 에너지 생산의 효율화를 도모할 수 있으며, 에너지 절약의 효과도 기대할 수 있다.

감사의 글: 이 연구는 정부(교육과학기술부)의 재원으로 원자력 연

구 개발 사업에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

1. J. D. Buckley, *Ceram. Bull.*, **67**, 364 (1988).
2. K. Masao, T. Shin, A. K. Kuniyuki, N. U. Nobutaka, and K. Yoshinari, *Energy Convers. Manag.*, **42**, 1977 (2001).
3. J. E. Sheehan, K. W. Buesking, and B. J. Sullivan, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **24**, 19 (1994).
4. M. E. Westwood, J. D. Webster, R. J. Day, F. H. Hayes, and R. Taylor, *J. Mater. Sci.*, **31**, 1389 (1996).
5. J. F. Huang, H. J. Li, X. R. Zeng, and K. Z. Li, *Ceram. Int.*, **32**, 417 (2006).
6. N. S. Jacobson and D. M. Curry, *Carbon*, **44**, 1142 (2006).
7. J. Greim, K. Hunold, K. A. Schwetz, and A. Lipp, *Adv. Eng. Ceram.*, **46**, 173 (1990).
8. J. F. Lynch, E. E. Ungar, and W. H. Duckworth, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **40**, 444 (1961).
9. A. B. Andrew, E. H. Greg, G. F. William, M. D. Douglas, and W. Hsin, *Intermetallics*, **16**, 854 (2008).
10. L. Guofeng, Q. Shengru, Z. Chengyu, H. Juntao, J. Dechang, and Z. Yuebing, *Composite A*, **39**, 1467 (2008).
11. Z. Jiehua, Q. Shengru, L. Grofeng, Z. Yuebing, H. Wenbo, and J. Dechang, *J. Mater. Process. Tech.*, **190**, 358 (2007).
12. J. Ke, H. C. Zhao, S. M. Qing, and W. Z. Wen, *Mater. Sci. Eng. A*, **390**, 154 (2005).
13. M. Sasaki and T. Hirai, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **14**, 257 (1994).
14. T. Noda, H. Araki, and H. Suzuki, *J. Nucl. Mater.*, **212**, 823 (1994).
15. M. Z. Berbon, D. R. Dietrich, and D. B. Marshall, *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**, 2229 (2001).
16. K. Okada, H. Kato, and K. Nakajima, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 1691 (1994).
17. M. Takeda, Y. Imai, H. Ichikawa, N. Kasai, T. Seguchi, and K. Okamura, *Comp. Sci. Tech.*, **59**, 739 (1999).
18. A. Idesaki, M. Narisawa, K. Okamura, M. Sugimoto, Y. Morita, T. Seguchi, and M. Itoh, *Rad. Phys. Chem.*, **60**, 483 (2001).
19. P. H. Kang, J. P. Jeun, D. K. Seo, and Y. C. Nho, *Rad. Phys. Chem.*, **78**, 493 (2009).
20. P. H. Kang and H. S. Yang, *Korean J. Chem. Eng.*, **15**, 580 (1998).
21. K. Kawamura, M. Ono, and K. Okazaki, *Carbon*, **30**, 429 (1992).