

싸이클로헥센 증기 공정에 의한 산소량이 적은 실리콘카바이드 섬유의 개발

윤병일^{*,1)} · 최우철¹⁾ · 김명주¹⁾ · 김재성¹⁾ · 김정일¹⁾ · 강홍구¹⁾

¹⁾ (주)데크카본 원천소재개발팀

Development of Polymer-derived Silicon Carbide Fiber with Low Oxygen Content Using a Cyclohexene Vapor Process

Byungil Yoon^{*,1)} · Woo Chul Choi¹⁾ · Myeong Ju Kim¹⁾ · Jae Sung Kim¹⁾ ·
Jung il Kim¹⁾ · Hong Gu Kang¹⁾

¹⁾ Raw Material R&D Team, DACC Carbon Co., Ltd., Korea

(Received 13 March 2017 / Revised 23 May 2017 / Accepted 11 August 2017)

ABSTRACT

A chemical vapor curing method(CVC) was developed to cure polycarbosilane(PCS) fibers by using cyclohexene vapour as a non-oxygen active reactant, instead of air in order to prepare the silicon carbide(SiC) fiber with low oxygen content. A cross-linked PCS fibers by cyclohexene vapor showed a completely different variation in IR spectra in comparison to the air-cured PCS fiber. CVC method resulted in less than 3 wt% in oxygen content. In this experiment conditions, The average tensile strength and modulus of SiC fiber obtained by CVC had 1995 MPa and 183 GPa respectively, which is higher than that of SiC fiber prepared by air-curing process.

Key Words : SiC Fiber(탄화규소섬유), PCS(폴리카보실란), Melt Spinning(용융방사), Air-Oxidation Curing(공기산화 경화), CVC(화학증기경화), Cyclohexene(싸이클로헥센)

1. 서론

비강도가 높고 그리고 높은 열전도성과 내열성이 뛰어나 내삭마성이 우수한 탄소섬유는 고온의 고분자나 탄소 또는 실리콘카바이드(SiC)를 매트릭스로 하는 탄소섬유 강화 복합체를 제조하여 수 천도의 가스가

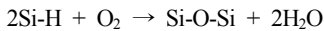
고속으로 통과하는 각종 미사일이나 우주로켓분야의 추진기관 노즐 또는 기체부위에 적용되고 있는 중요한 내열성 소재의 하나이다. 이들 소재는 추력을 발생시키는 연료가 산화성이 강한 경우에는 산소와의 반응으로 산화가 일어나서 사용이 거의 불가능하다^[1]. 외부로부터 공기를 흡입하여 연료와 혼합하여 연소가스를 배기관으로 내 보내는 램제트(Ramjet) 엔진이나 스크램제트(Scramjet) 엔진들은 고온에서 산화성이 강한 분위기에 놓인다^[2]. 특히 높은 추력을 얻기 위해서

* Corresponding author, E-mail: ybiadd@hanmail.net
Copyright © The Korea Institute of Military Science and Technology

는 공기의 비율이 많아지고 결과적으로 연소실 온도는 더욱 상승하게 된다. 따라서 이 같은 극한 환경 하에서는 탄소섬유를 사용하는 복합체는 탄소와 산소와의 반응으로 CO가스로 변하여 기계적물성을 모두 상실함으로써 더 이상 사용이 불가능하다.

본 연구의 목적은 산화성이 강한 고온 하에서도 단시간 혹은 장시간 사용이 가능하거나, 또는 고온에서도 전파흡수성이 뛰어난 세라믹계의 실리콘카바이드 섬유(SiC fiber)를 개발하는 것이다. SiC섬유는 1975년 일본의 동북대학교 Yajima 교수에 의해서 개발이 이루어졌다. 그는 폴리카보실란(Polycarbosilane) 프리세라믹 고분자를 고압에서 합성하여 이를 용융방사하고, 고온에서 열처리를 통하여 고분자를 세라믹으로 전환함으로써 SiC섬유를 얻었다^{3,4)}. SiC섬유 제조에는 고분자를 전구체로 하는 방법과 텅스텐 혹은 탄소섬유 표면에 SiC를 화학증착(CVD)하는 방법이 있다⁵⁾. 오늘날 상용화가 이루어진 공정은 전자로서 이는 후자의 공정에 비하여 섬유의 직경이 작아 직물 등 다차원의 복잡한 프리폼 제조가 가능한 특징을 갖고 있고, 또한 제조비용이 저렴하다.

고분자 프리세라믹스 전구체로부터 SiC섬유의 개발과정을 살펴보면, 물성측면에서 제1세대 섬유는 산소량이 약 18 wt%를 갖는 Si-C-O 구조이며, 제2세대는 산소량이 약 2~3 wt% 정도로 낮은 Si-C섬유이며, 그리고 제3세대 섬유는 산소량이 0.2 wt%로 결정성이 높은 SiC섬유로서 1400 °C에서도 장기간 사용이 가능하다. 제1세대 개발 섬유는 공기분위기의 경화공정을 거치기 때문에 PCS를 구성하고 있는 Si-H 결합이 산소와 반응하여 아래와 같이 Si-O-Si구조를 형성한다⁶⁾.



이와 같이 1세대 섬유는 공정상의 특성으로 인하여 산소량이 18 wt%까지 함유하고 있어, 이 섬유는 높은 온도에서 장시간 사용이 어렵다. 2세대 섬유는 공기 중에서 불용화 처리를 한 후에 고온 열처리 시에 산소를 제거하는 방법으로 약 2~3 wt%의 산소를 갖는 Si-C섬유를 제조하여 1세대 섬유 대비 높은 온도에서 사용 가능하다. 1988년 일본 오사카 대학의 Okamura에 의해서 개발된 3세대 섬유는 전자빔(Electron Beam) 조사로 산소량이 아주 낮은 0.2 wt%의 함량을 갖는 SiC섬유를 개발하였다⁷⁾. 이와 같이 SiC섬유에서 산소의

함량은 고온 산화분위기에서 강도의 큰 감소 없이 장시간 사용 가능성을 보여주는 기준이기도 하다. 그러나 전자빔 경화공정에 의해서 얻은 SiC섬유는 제조비용이 고가라는 단점을 갖고 있다. 한편 공기 경화에 의한 SiC섬유 제조 공정은 제조비는 저렴하나 산소량이 높아 사용온도가 낮다는 단점을 갖고 있다.

본 연구에서는 산소량을 2~3 wt%을 함유하는 공정개발로서 경제성 측면에서 전자빔 대비 크게 저렴하고, 고온 공기분위기하에서의 기계적물성은 공기 안정화와 전자빔 경화 공정의 중간 정도를 갖는 SiC섬유를 개발함을 목표로 하고 있다. 이를 위하여 본 실험에서는 불포화탄화수소 증기를 사용하여 PCS섬유 표면에서의 가교결합 이루었다. 1991년도에 일본의 Hasegawa⁸⁾는 불포화탄화수소 가스를 사용하여 산소량이 적은 Si-C 섬유를 제조하는 실험을 하였고, 그 이후에 여러 연구자들이 실험실 규모로의 연구를 시도하였다^{9,10)}.

본 연구는 앞서의 연구자들과 달리 파일럿 규모의 생산을 목적으로 PCS섬유의 경화 공정 처리를 위한 대용량의 장치를 설계, 제작하여 사용하였다. 또한 본 실험에서 사용한 PCS 전구체는 Hasegawa⁸⁾등이 사용한 PCS전구체는 고압합성 대신에 대량 상용화가 가능한 상압에서 합성을 한 제품으로 수평균분자량이 높지 않은 제품이다. 그리고 본 실험에서는 불포화탄화수소 가스를 사용시에 경화 공정 조건과 열처리를 다르게하여 SiC 섬유의 물성에 미치는 영향을 살펴 보았다. 본 실험에서는 경화제로서 C₆H₆ 구조를 갖는 불포화탄화수소인 Cyclohexene 증기를 사용하였고, 이후 고온 열처리를 통하여 최종 SiC 섬유를 제조하였다. 공기 불용화 공정의 섬유로부터 얻은 SiC 섬유와의 물성과 화학조성과 기계적물성을 비교분석하였다.

본 실험 결과로부터 얻는 섬유는 단시간 비행하는 고속 비행체의 엔진 부품이나 내열구조물에 적용할 수 있다. 또한 기존의 전파흡수용으로 사용하고 있는 도료형의 전파흡수재(RAM: Radar Absorbing Materials)는 사용온도가 낮고 무게가 높아 사용에 제한을 받고 있다. 그러나 SiC 섬유를 강화재로 사용한 SiC_f/SiC 세라믹스 복합체는 약 1000 °C 정도의 높은 온도에서도 전파를 흡수할 수 있는 성능을 발휘하여 구조용 전파흡수재(RAS: Radar Absorbing Structure)로서 고속비행체나 크루즈 미사일, 무인기, 전투기 등의 엔진 등의 고온 구조물에 적용이 유망한 소재이다¹¹⁻¹⁴⁾.

2. 실험

2.1 출발원료의 특성분석

SiC섬유 제조의 출발물질로서 폴리카보실란(PCS) 프리세라믹 전구체를 (주)KCF로부터 구입하여 사용하였다. PCS의 분자량은 가스크로마토그래피(GPC: Polymer Laboratories, PL-GPC-110)로 분석하였다. Mettler Toledo95를 사용하여 PCS의 연화점을 측정하였다. 또한 TGA-DSC(TA Instruments Ltd, Q600)를 사용하여 1000 °C까지 질소분위기에서 5 °C/min 속도로 승온하면서 열분해 거동을 관찰하였다.

2.2 PCS섬유 방사

PCS의 방사온도를 결정하기 위하여 일정한 전단속도 하에서 온도를 승온하면서 고온 점도 변화를 Dynamic Rheometer를 사용하여 측정하였다. 측정된 온도의 적절성을 먼저 검증하기 위하여 직경 0.3 mm 노즐을 갖춘 모노(Mono) 홀 방사기를 사용하여 방사를 시도하였다. 용융 PCS가 노즐로부터 토출되면 이를 튜브에 권취하여 최소 3분 이상 절사 없이 이루어지는 온도를 최종 방사온도로 사용하였다. 이결과를 200개의 방사구를 갖는 멀티 홀(Multi-Hole) 방사에 적용하였다. Multi 홀 방사 경우에는 PCS파우더를 용융 챔버에 넣고 질소를 투입하여 불활성분위기를 만든 후 온도를 승온시켜 용융을 한다. 용융 후 미터링 펌프를 가동하여 일정량의 용융 PCS를 스피닝블록(spining block)로 보내어 0.25 mm 직경을 갖는 노즐을 통하여 토출을 하였다. 토출된 섬유는 가이드를 통하여 집속한 후에 6 m/s 이상의 속도로 감아 PCS섬유를 얻었다(Fig. 1).

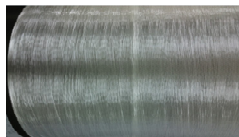


Fig. 1. PCS green fiber

2.3 PCS섬유의 경화공정과 고온 열처리 공정

PCS섬유는 분자량이 낮아 강도가 아주 작고 취성이 대단히 커서 이를 고온의 열처리 퍼니스에 넣으면 용융이 발생하여 섬유로서의 형상을 완전히 상실한다. 따라서 이를 해결하는 방법으로서 본 연구에서는 2가지 공정을 사용하였다. 첫째는 공기분위기하에서 섬유

의 표면에 가교결합을 일으키는 경화공정으로 불용화성의 섬유를 제조하는 공기산화(Air-Oxidation)법을 사용하였다. PCS섬유를 외부로부터 신선한 공기를 흡입하여 1 m/s의 속도로 순환하는 공기분위기 챔버에 넣고 상온에서 195 °C까지 0.5 °C/min 속도로 승온하고 4시간 동안 유지한 후에 실온으로 냉각한다(Fig. 2). PCS섬유의 불용화를 위한 경화공정 처리 전, 후에 각각 FT-IR(Perkin Elmer, Spectrum GX)를 사용하여 스펙트라 변화를 측정하였다. 시편은 5 mg의 PCS섬유와 300 mg의 KBr 파우더를 혼합한 디스크를 제조하여 사용하였다.

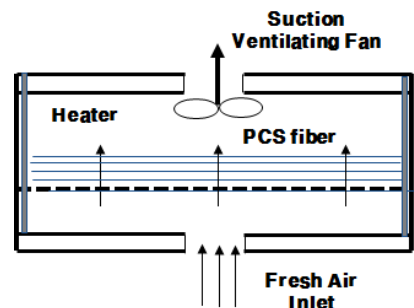


Fig. 2. A schematic diagram of the apparatus for thermal oxidation curing in air

공기분위기에서 불용화 처리를 한 섬유는 800수의 필라멘트로 구성되도록 합사를 하였다. 그리고 알루미늄 관상로에서 1000~1300 °C에서 열처리를 수행하였다. 섬유의 이송속도는 1 m/min 이하로 하였으며, 질소분위기하에서 이루어졌다. 열처리 시에 섬유에 장력을 가할 수 있도록 장력조절(Tension controller) 장치를 설치하여 열처리 중에 섬유에 균일한 힘이 가해지도록 하였다.

둘째로는 본 실험의 주목적인 SiC 섬유의 산소량을 감소하기 위하여 PCS섬유의 불용화 경화공정으로 불포화탄화수소인 C₆H₁₀(Cyclohexene) 증기를 사용하는 화학증기경화(CVC: Chemical Vapor Curing)공정을 사용하였다. Fig. 3은 PCS섬유의 불용화 경화공정 처리를 위하여 제작한 CVC 장치 모습이다. PCS섬유를 챔버 내의 플레이트 위에 올려놓고 진공-질소 사이클을 3~4회 수행하여 내부의 공기를 제거하고, 질소가스를 채워주었다. 챔버의 온도를 160 °C까지 1 °C/min 속도로 올리고, 이 온도부터 cyclohexene 액 통 내부로 질소를 흘려보내어 Cyclohexene 증기를 50 cm³/min을 내보내

고, 그리고 다른 라인을 통하여 동일한 양의 질소를 MFC(Mass Flow Controller) 장치로 보내고 이들 가스를 PCS섬유 챔버 내부로 들어가도록 하였다. Cyclohexene의 증기압을 일정하게 유지하기 위하여 냉각장치(Chiller)를 사용하였다. 온도를 다시 195~220 °C까지 0.5 °C/min의 속도로 올리고 24~48시간 유지 한 후에 cyclohexene에 의한 경화공정 처리를 마쳤다. 그리고 질소 가스만을 흘려보내면서 온도를 5 °C/min의 속도로 300 °C까지 올리고 1시간 유지한 후에 상온으로 냉각하였다. 그리고 이들 섬유를 0.5 °C/min의 속도로 1000~1400 °C까지 올리고 2시간 유지한 후, 상온으로 냉각 하여 SiC 섬유를 얻었다.

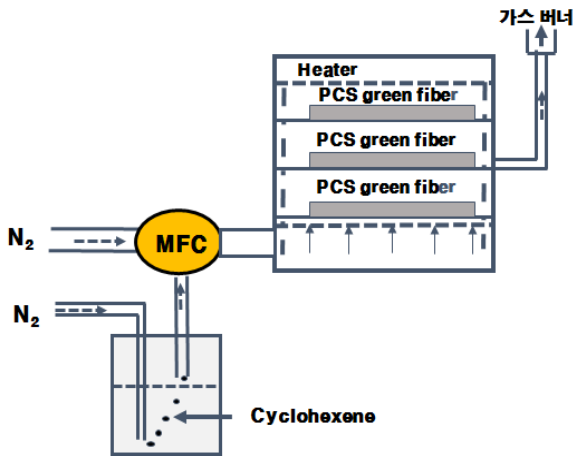


Fig. 3. A schematic diagram of the apparatus for CVC and heat-treatment of PCS fibers

2.4 기계적 물성 평가

열처리가 이루어진 SiC 섬유 싱글 필라멘트에 대해서 ASTD-D3379 규격에 의하여 인장시험을 수행하였다. 시편의 게이지 길이는 25 mm로 하였으며, 시편의 양끝은 스틸 플레이트에서 접착제를 사용하여 고정 하였다. 시험 속도는 0.5 mm/min로 하였다. 시편의 한쪽의 길이를 길게 하여 광학현미경을 사용하여 섬유의 직경을 측정하였다. 시편의 샘플 수는 최소 25개 이상 채취하였고, 데이터의 변동률을 알아보기 위하여 변동 계수(CV: Coefficient of Variation)를 계산하였다.

2.5 화학조성분석 및 섬유 관찰

CVC와 공기 안정화만을 처리한 PCS섬유와 그리고 이를 고온에서 열처리로 얻은 SiC섬유에 대하여 성분

분석을 수행하였다. 산소함량은 ONH-2000(ELTRA)와, 그리고 섬유의 표면의 성분은 XPS(X-ray Photoelectron Spectrometer, Thermo VG Scientific: K-alpha)와 EPMA-1610(Electron Probe Micro Analyser: Shimadzu)를 사용하여 분석을 하였다. 열처리 후 SiC섬유 결정성은 XRD(X-Ray Diffractometer)를 사용하여 분석을 하였다. 또한 SiC 섬유의 형상과 성분분석을 위하여 FE-SEM (Nova Nano SEM-450)과 EDAX를 사용하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 PCS 전구체 출발물질 분석

GPC로 PCS전구체의 분자량과 분자량 분포를 측정 하였다. 중량평균분자량(Mw)는 2900~3600이었으며, 수 평균분자량(Mn)은 1100~1300을 나타내었다. 그리고 분자량 분포지수(PDI: Mw/Mn)는 약 2.6~3.0이었다. Fig. 4는 PCS의 전형적인 분자량 분포도를 보여주고 있다. Hasegawa 등이 CVC 공정에 사용한 Mn값이 2060으로서 본 실험서 사용한 분자량 보다 높은 PCS를 사용하였다^[9].

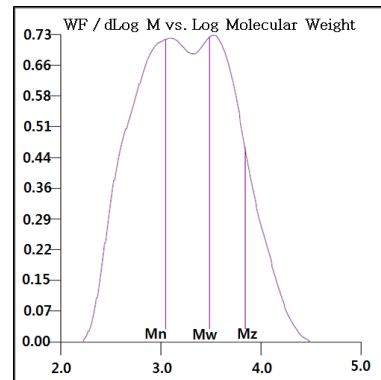


Fig. 4. Molecular weight distribution of PCS preceramic polymer

PCS의 연화점은 제품에 따라 180~220 °C의 값을 나타내었다. 질소분위기하에서 온도를 올리면서 일정한 전단속도 조건에서 점도변화 거동을 측정 하였다. Fig. 5는 온도에 따른 대표적인 PCS의 점도 변화를 보여준다. 본 실험에서는 방사 실험의 결과를 토대로 5~15 Pa.s 범위의 점도에 해당하는 온도에서 방사를 수행하였다^[15].

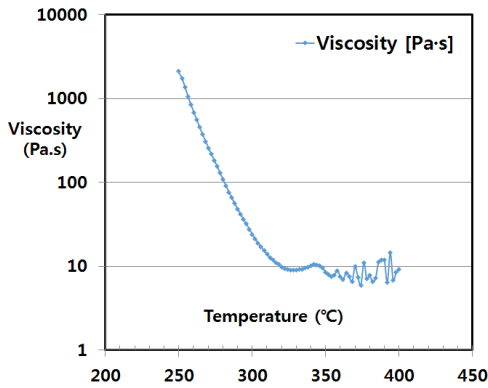


Fig. 5. Viscosity behavior of PCS in N₂ gas at constant shear rate

Fig. 6은 PCS의 TGA-DSC 분석 결과이다. TGA 결과는 1000 °C까지 약 47 %의 중량감소를 나타내었다. TGA 결과에서 1) 상온~330 °C에서의 주요 중량 감소는 PCS의 열분해와 저분자량의 증발에 기인한 결과이며, 2) 330~690 °C에서의 중량 감소는 PCS의 측쇄(side chain)의 파단에 의해서 일어난다. 이 온도 범위에서 고분자는 무기질 구조로의 전환이 일어나기 시작한다. 3) 690 °C 이상에서는 약 7 %의 중량 손실이 있는데, 이는 잔류 수소 등의 휘발에 기인한다고 본다. DSC 결과는 360 °C, 620 °C, 750 °C에서 발열 피크를 보여주고 있다. 360 °C에서의 피크는 저분자량과 물의 증발에 기인한 결과이며, 620 °C에서의 피크는 PCS 측쇄의 파단의 결과이다. 750 °C 이상에서는 무정형 상으로부터 SiC 결정상으로 전환에 기인하는 것으로 본다.

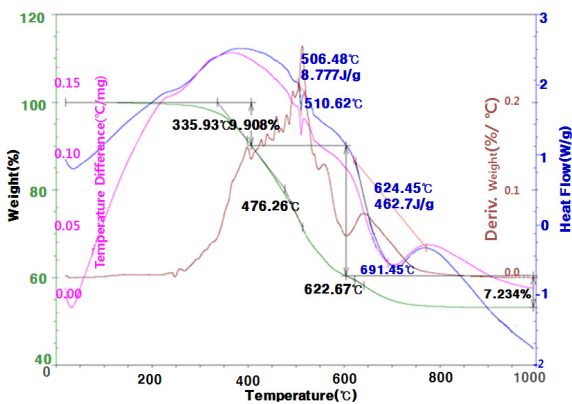


Fig. 6. TGA-DSC diagram of PCS up to 1000 °C under N₂ atmosphere

3.2 PCS 섬유 분석

PCS섬유의 직경은 광학현미경으로 최소 25개 이상 측정하였으며, 평균 19 μm이었다. EPMA를 사용하여 PCS섬유의 표면을 분석하였다. Table 1에서 보듯이 PCS는 탄소, 실리콘 및 산소로 구성되어 있으며, 실리콘 함량이 다소 높음을 확인할 수 있다. 본 결과에서 산소량이 약 5 %로 크게 나타난 것은 방사 시에 용융된 PCS가 노즐 홀로 부터 토출할 때 온도가 300 °C 이상으로 섬유 표면이 순간적으로 공기 중의 산소와 반응하여 나타 난 결과로 본다. 그러나 ONH분석기로 측정 시에는 산소량은 측정되지 않았다. 이는 산소가 섬유 표면에서만 소량 존재함을 의미한다.

Table 1. Elemental compositions of the PCS fiber measured by EPMA and ONH analyzer

	C(wt%)	O(wt%)	Si(wt%)
EPMA	42.65	4.96	52.39
ONH		ND	

PCS의 기본적 화학 구조는 다음과 같으며, 이 같은 그룹이 30개 이상 존재하는 것으로 알려져 있다^[4].

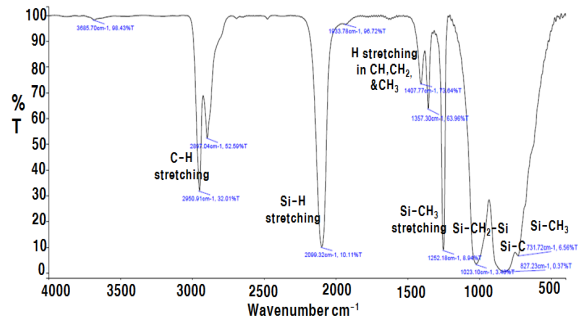
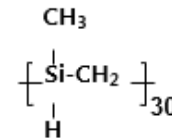


Fig. 7. FT-IR spectra of PCS green fiber

Fig. 7은 불용화를 위한 경화공정 전에 PCS green fiber에 대한 FT-IR 스펙트라로서 이들 화학구조들은 문헌을 참고로 하여 확인하였다^[16]. 따라서 본 실험에

서 사용한 PCS는 위의 구조를 토대로 구성되어 있음을 FT-IR로 확인하였다. IR흡수 피크에서 1250 cm⁻¹ 파장대의 Si-CH₃ 결합과 2100 cm⁻¹ 파장대에서의 Si-H 결합 형성은 PCS 합성 완성도를 나타내는 중요한 피크이다. 이 두 피크에 대하여 Si-H / Si-CH₃ 흡수 피크 비를 계산하였다. 본 PCS에서는 약 0.987을 나타내었다. 이 값은 안정화 공정 후에 경화도 값 계산 시에 기준으로 사용하였다.

3.3 공기경화 공정에 의한 SiC섬유 제조

3.3.1 공기 경화 공정 결과

PCS섬유의 공기 분위기하에서의 경화 온도는 연화점 측정 데이터를 기준으로 하여 결정하였다. 대부분의 섬유에 대한 불용화 온도는 195 °C에서 이루어졌다. 연화점 온도가 170 °C 이하인 경우에는 PCS에 저분자량이 많이 존재하여 불용화 처리 중에 많은 물질들의 휘발로 인하여 섬유 표면에 가교결합이 충분하게 형성하지 못하여 섬유의 용융이 일어나기도 하였다. 경화 공정 처리 조건은 공기 유속을 1 m/s로 하였으며, 상온에서 160 °C까지는 1.5 °C/min로 승온하고 1시간 유지하였으며, 다시 0.5 °C/min의 속도로 195 °C까지 온도를 올리어 3~5시간 동안 유지 한 후에 실온으로 냉각하였다. 불용화를 위한 경화공정 처리 후에 FT-IR를 측정하여 경화공정 전, 후 값으로부터 가교결합 정도 즉 경화도값을 계산하였다. 공기 중 높은 온도에서의 경화는 가스-고체 반응으로서 일반적으로 PCS는 산소와 만나서 CH₃-Si-O-, H-Si-CH₂-O-, Si-CH-O, H-Si-O- 등의 산화그룹을 형성하는 것으로 알려져 있다. 이들 그룹은 2개 이상이 결합하여 -Si-O-Si-, -Si-C-O-Si- 혹은 -Si-C-O-Si-O-C-Si-구조를 만든다^[7].

Fig. 8은 공기 중 경화공정 처리 후의 FT-IR측정 결과이다. Fig. 7의 경화공정 전의 결과와 비교 시에 여러 파장대에서 피크의 다른 변화를 볼 수 있다. 2100 cm⁻¹ 피크의 Si-H, 2950 cm⁻¹ 피크에서의 C-H, 1250 cm⁻¹ 피크에서의 Si-CH₃ 결합들이 큰 변화를 나타내었다. 그리고 경화 중에 1710 cm⁻¹ 피크에서는 C=O결합이 나타났다. 3500 cm⁻¹ 피크는 Si-OH 피크를 나타냈다. 이들 결과로부터 PCS의 Si-H와 Si-CH₃가 산소에 의해서 주로 공격을 받아 Si-O-Si와 S-O-C 결합을 만들어 Si-H와 Si-CH₃ 흡수강도가 크게 감소하였다.

따라서 이 두 피크, Si-H와 Si-CH₃에서 경화공정 전, 후의 변화 비를 측정하여, 아래 식으로부터 가교결합 정도를 나타내는 즉 경화도 값을 계산하였다.

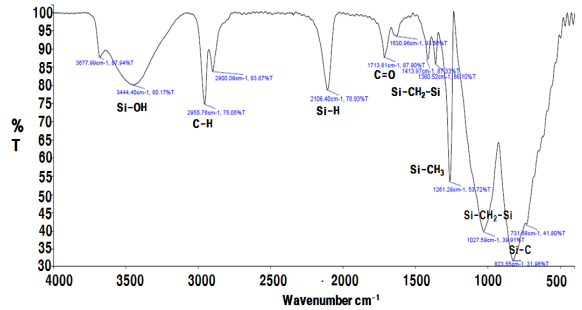


Fig. 8. FT-IR spectra of cured PCS fiber at air

$$DC = \frac{(A_{2100\text{ cm}^{-1}}/A_{1250\text{ cm}^{-1}})_{\text{uncured}} - (A_{2100\text{ cm}^{-1}}/A_{1250\text{ cm}^{-1}})_{\text{cured}}}{(A_{2100\text{ cm}^{-1}}/A_{1250\text{ cm}^{-1}})_{\text{uncured}}}$$

불용화 섬유에 대하여 섬유의 표면과 섬유의 단면의 중심을 EPMA로 성분분석을 하였다(Table 2)

Table 2. Elemental compositions of cured PCS fiber

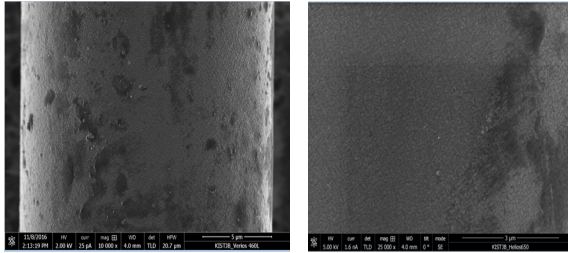
composition	surface		center (cross-section)
	Before curing	After curing	
C(wt%)	42.65	33.13	33.57
O(wt%)	4.96	22.60	17.23
Si(wt%)	52.39	44.27	49.19

경화 전과 비교 시 경화공정 후에 섬유의 표면에서 탄소와 실리콘 양은 감소하고, 산소량은 크게 증가하는 경향을 보여주었다. 산소량은 경화공정 조건에 따라서 변화하였다. 동일 온도, 195 °C에서 3시간 처리한 경우 PCS섬유 표면에서의 산소량은 약 14.2 wt%, 4시간 처리 시는 17.9 wt%, 그리고 5시간 처리 시는 약 22 wt%를 나타내었다. Table 2의 PCS섬유를 ONH분석기로 측정한 경우에는 산소량은 약 18 wt%이었다. SiC 섬유 제조 시 산소량이 많거나 너무 낮으면 인장강도 값에 영향을 주었다^[18]. 이는 경화도가 최종 SiC섬유의 기계적물성과 관계가 있음을 의미한다.

3.3.2 공기 경화 후 SiC섬유 제조 결과

공기 경화공정을 거친 PCS섬유를 관상로의 퍼니스에서 섬유를 이송하면서 섬유에 장력을 가한 상태에서 1300 °C에서 열처리를 하여 SiC섬유를 제조하였다.

Fig. 9는 SiC섬유의 주사전자현미경(SEM) 사진이다. 사진에서 보듯이 섬유 표면이 다소 거친 상태임을 볼 수 있다. 특히 25000배로 확대한 사진(b)에서 더욱 뚜렷하게 표면에서 굵은 그레인이 존재하는 것을 볼 수 있다.



(a) X 10,000

(b) 25,000

Fig. 9. SEM photograph of air-cured SiC fiber

Table 3은 EPMA로 분석한 SiC섬유 표면과 단면 중심에서의 성분분석 결과이다. Table 2의 공기경화 PCS 섬유와 비교 시에 표면에서는 탄소량은 약 19 % 감소하고 Si함량은 약 15 % 증가하였다. 그러나 산소량은 큰 변화를 보여주지 않았다.

Table 3. Elemental compositions of SiC fiber by XPS

composition	surface	Center (cross-section)
C(wt%)	26.79	28.00
O(wt%)	22.08	18.44
Si(wt%)	51.1	53.56

SiC섬유에 대하여 표면을 XPS로 분석을 하였다. Fig. 10은 SiC섬유의 표면에 대한 XPS 스펙트라로서 Si2p, C1s 그리고 O1s피크가 검출되었다. 이는 본 실험에서 제조한 섬유가 Si, C 및 O 성분으로 구성된 Si-C-O 섬유임을 알 수 있다.

SiC섬유에 대하여 XRD로 분석을 하였다(Fig. 11). 1300 °C서 열처리한 경우에 β-SiC 구조를 나타내는 3 개의 피크가 나타났다. 첫 번째 피크는 2θ = 35.62° (111), d = 0.252 nm, 두 번째 피크는 2θ = 60.88°(220), d = 1.524 nm, 그리고 2θ = 71.8°(311), d = 1.316 nm의 β-SiC 형성을 볼 수 있으나 폭이 넓은 상태로서 결정성이 적은 무정형 상태를 보여주고 있다.

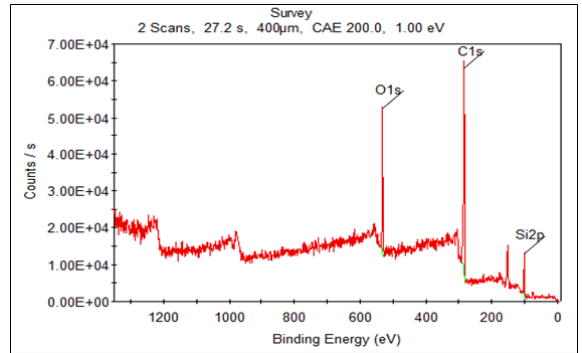


Fig. 10. XPS survey of SiC fiber

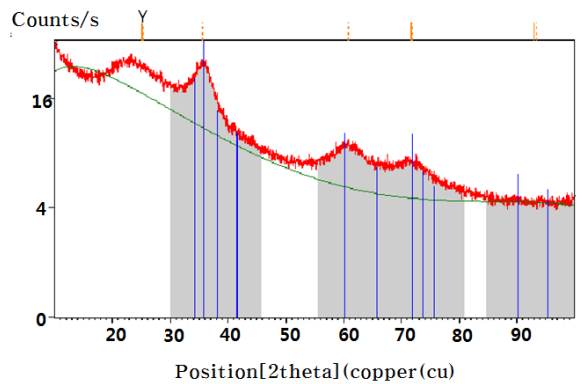


Fig. 11. X-ray diffraction patterns for SiC fiber after heat treatment at 1300 °C after air curing

이 같은 결과는 공기 경화공정으로 얻는 SiC섬유의 특징으로 산소량이 많이 존재하기 때문이다.

앞에서 공기 경화 시에 SiC섬유의 기계적 물성은 경화도와 관계가 있다고 언급하였다. 본 실험에서 경화도가 다른 PCS섬유를 제조하고, 1300 °C서 열처리를 통하여 SiC섬유를 제조하고 섬유의 인장강도시험을 수행하였다. 경화도 값은 3.3.1절에서 FT-IR 데이터로부터 계산하였다. Fig. 12에서 보듯이 경화도 값에 따라서 인장강도 값이 크게 변하고 있다. 경화도 값이 67 % 경우에는 평균 1585 MPa을 보여주고 있다. 52 %로 경화도가 낮은 경우에는 약 44 % 감소하고 있다. 이는 가교결합이 충분히 이루어 지지 않아 저분자량들이 열처리 중에 휘발되어 결합을 형성하여 나타난 결과로 본다. 또한 81 %로 경화도가 높은 경우에도 약 22 % 감소하였다. 이는 과도한 경화는 가교결합 구조가 3차원 망의 구조를 형성하여 열처리 시에 취약한 구조를 갖기 때문인 것으로 보인다.

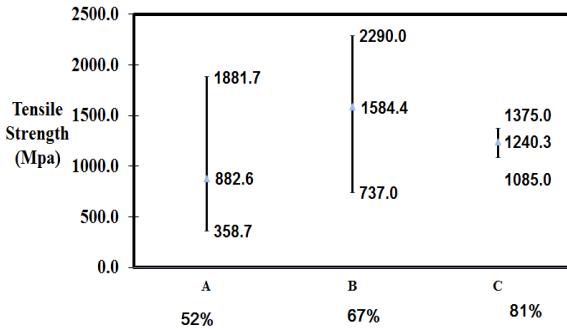


Fig. 12. Tensile strength of SiC fiber with different degree of cure in air

Table 4는 경화도 값이 60 %로서 열처리 온도를 1270 °C서 연속공정방법으로 섬유의 이송속도를 0.8 m/min로 하여 얻은 SiC섬유의 인장강도 값이다. 표에서 보듯이 인장강도 평균은 1792 Mpa이었으며, 평균 탄성률은 158 GPa이었다. 시험 데이터의 변동계수 값 (CV)은 인장강도는 약 13 %, 탄성률은 약 25 %로서 이는 국외 제품(UBE사 LOxM)의 측정 결과와 유사함을 보여주어 본 개발 제품의 품질도가 떨어지지 않음을 확인하였다.

Table 4. Mechanical properties of SiC fiber at RT

Property	Avg.	Max	Min	STD Dev.	CV (%)
Tensile strength(MPa)	1792	2123	1444	237	13
Tensile Modulus(GPa)	158	232	107	39	25

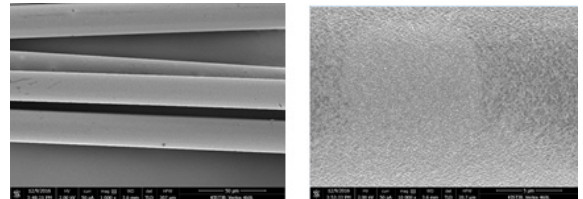
3.4 CVC 공정에 의한 SiC섬유 제조

3.4.1 CVC 경화공정 결과

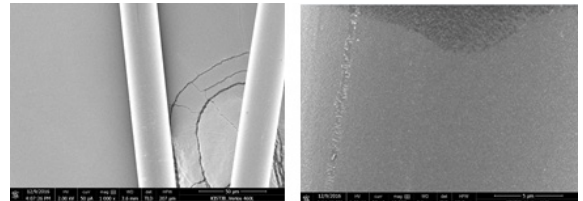
CVC 공정에서 사용한 용매는 Sigma-Aldrich 사의 순도가 99 %인 C₆H₁₀ 구조를 갖는 Cyclohexene (Tetrahydrobenzene)을 사용했다.

CVC공정 시간은 24시간과 48시간 2종류를 수행하였고, 이후 질소분위기에서 300 °C까지 승온하여 1시간 유지한 후 상온으로 냉각하거나 또는 CVC 공정 이후 1000~1400 °C까지 온도를 승온하여 열처리를 수행하여 SiC섬유를 제조하였다. Fig. 13은 CVC 공정 후의 PCS 섬유의 SEM 사진을 보여준다. 사진에서 보듯이 공기

산화에 의한 불용화 처리 섬유(Fig. 9)와 CVC공정으로 처리한 섬유 표면의 모습이 다를 수 있다. 특히 CVC공정으로 처리한 섬유의 표면이 공기산화 경우 보다 더 매끈한 표면을 갖고 있음을 볼 수 있다.



(a)



(b)

Fig. 13. SEM photographs of cured PCS fibers by air oxidation(a) and CVC(b)

CVC로 경화한 PCS섬유에 대하여 각종 분석기를 사용하여 산소함량을 측정하여, 공기 경화 공정으로 얻은 섬유와 비교하였다(Table 5). 분석 방법에 따라서 차이는 있으나 CVC공정에 의한 PCS섬유는 2~5 wt%의 산소량을 갖고 있다. 반면에 공기 경화공정으로 얻은 PCS섬유는 11~18 wt%의 많은 산소량을 갖고 있다. 이 결과는 CVC공정으로 PCS섬유의 산소량을 공기 경화 보다 크게는 6배 이상 감소할 수 있음을 보여주고 있다.

Table 5. Oxygen content in cured PCS fiber by air and CVC

wt%	CVC-PCS fiber				Air-Cured PCSfiber			
	EDAX	ONH	EPMA	XPS	EDAX	ONH	EPMA	XPS
O	3.0	4.0	2.79	5.0	18.05	11.97	17.15	11.40

XPS로 cyclohexene증기로 처리한 PCS섬유의 표면성분을 분석하였다(Table 6). 표에서 보듯이 cyclohexene

로 처리한 섬유는 공기 경화공정에 의한 섬유에 비하여 탄소량은 많이 존재하나 실리콘 량은 유사하고, 산소량은 아주 적게 나타났다.

Table 6. Elemental compositions of air-cured and PCS fiber by XPS

	C(wt%)	O(wt%)	Si(wt%)
Air-cured PCS fiber	33.58	17.15	49.25
Cyclohexene-cured PCS fiber	46.21	2.79	50.90

Fig. 14는 CVC공정으로 처리한 PCS섬유의 FT-IR 스펙트라 분석 결과이다. Fig. 8의 공기안정화 결과와 비교시 다른 스펙트라를 보여주고 있다. 특히 2100 cm⁻¹의 Si-H 결합 피크의 변화가 공기 경화공정에 비하여 아주 작음을 보여주고 있다. 또한 2100 cm⁻¹의 C=O 피크가 나타나지 않고 있으며, 그리고 2950 cm⁻¹에서도 Si-OH 피크가 없음을 볼 수 있다. 이는 CVC 공정에 의한 경화 공정은 공기에 의한 경화 공정과 다르게 반응 메커니즘이 다름을 알 수 있다.

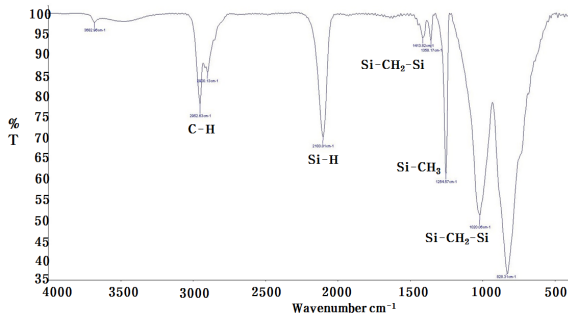


Fig. 14. FT-IR spectra of PCS fiber cured by CVC method

공기산화에 의한 FT-IR 측정 결과를 보면 Si-H / Si-CH₃ 흡수 피크 비는 약 48 % 변화를 보여주고 있으나, CVC의 경우에는 약 25 % 만이 변화를 보여주고 있다. 반면에 CVC의 경우에는 2950 cm⁻¹ 피크에서 C-H 결합이 많이 감소함을 볼 수 있다. Table 6에서는 2950 cm⁻¹ 파장대에서의 C-H 피크를 기준으로 하여 각 파장 대에서의 피크 변화 비율을 계산하였다. 공기산화에 의한 피크 변화는 195 °C서 4시간 처리하여 경

화된 PCS섬유이고, 그리고 CVC공정은 195 °C에서 48 시간 처리하고 300 °C까지 예비 안정화 처리 한 PCS 섬유로서, 안정화 전의 PCS green fiber의 C-H피크를 기준으로 하여 비교하였다(Table 7).

Table 7. The IR absorption variation of PCS fibers before and after being cured by air oxidation and cyclohexene

	Si-H / C-H (2950 cm ⁻¹)	Si-CH ₃ / C-H	Si-CH ₂ -Si (1360 cm ⁻¹) / C-H	Si-CH ₂ -Si (1020 cm ⁻¹) / C-H	Si-C (830 cm ⁻¹) / C-H
PCS fiber	1.457	1.552	0.438	1.729	1.900
Air-curing	1.409	0.903	0.271	1.378	1.172
CVC	0.925	1.647	0.768	1.929	2.084

표에서 보듯이 공기 경화 공정서 얻은 FT-IR 피크와 달리 CVC 안정화의 경우에는 특히 1360 cm⁻¹와 1020 cm⁻¹ 파장 대에서 Si-CH₂-Si 결합이 아주 활발하게 형성되었음을 볼 수 있으며, 이는 공기산화의 경우에는 볼 수 없는 현상이다. 그리고 830 cm⁻¹ 파장 대에서 Si-C결합도 활발하게 반응했음을 알 수 있다.

Fig. 15는 주요 파장 대에서의 FT-IR 피크를 확대한 피크이다. 2900 cm⁻¹ 피크에서 CVC의 경우에는 공기산화에서는 나타나지 않는 피크가 형성되었음을 볼 수 있다. 그리고 1400 cm⁻¹ 피크에서 CVC가 공기 경화 공정에 비하여 다소 많이 감소하였음을 볼 수 있다. 공기 경화의 경우에는 3500 cm⁻¹ 피크에서 O-H stretching 피크가 크게 나타났으며, 또한 1700 cm⁻¹ 피크에서는 CVC에서는 나타나지 않는 C=O 피크가 존재한다. 특히 Li⁺ 등은 PCS섬유를 100-400 °C 범위에서 Cyclohexene로 처리 한 결과는 2900 cm⁻¹ 피크에서 본 실험과 달리 복잡한 피크가 많이 나타났다. 이는 출발물질인 PCS의 합성 차로 인한 결합구조의 차 혹은 cyclohexene 실험 조건의 차이에서 나온 결과로 본다.

이와 같이 CVC경우에는 Si-CH₂-Si 구조가 많이 형성되었으며, 그리고 Si-C결합도 많이 생성되는 특징을 갖고 있다.

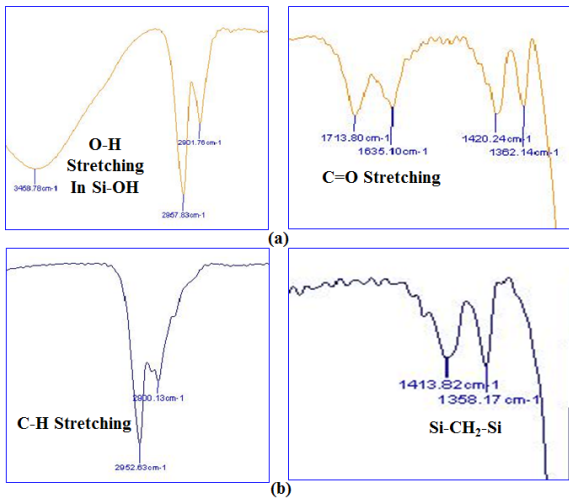
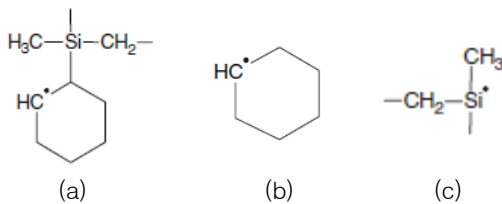


Fig. 15. FT-IR spectra of air-cured (a) and CVC (b) PCS fiber

CVC 경화 공정의 메커니즘에 대해서는 아직까지 명확하게 규명이 되지 않고 있다. 본 실험에 의한 분석으로부터 전자빔^[9] 조사에 의한 PCS섬유의 경우에서 경화는 래디컬의 형성으로 이루어져 Si-CH₂-Si 결합이 증가 하는 것으로 보고되고 있는데, 이 결과는 CVC 결과와 유사하여 CVC 공정도 래디컬 반응에 의해서 경화가 일어나는 것으로 본다. CVC 경화 시에 PCS 섬유가 열을 받으면 Si-H 결합이 절단되어 Si· 래디컬과 H· 래디컬이 형성되고, Si· 래디컬 그룹은 cyclohexene과 만나면 cyclohexene의 2중결합이 끊어져 (a)구조를 형성하고, 그리고 수소 래디컬은 cyclohexene과 만나서 (b)의 구조를 형성하거나 혹은 PCS는 이중결합이 절단되어 (b)래디컬과 만나서 (c)구조를 형성한다. 이와 같은 래디컬들의 결합으로 인하여 PCS의 가교결합이 증가하고, 이어서 3차원 망을 형성하여 불용화와 섬유로 형성하는 것으로 알려져 있다^[10].



3.4.2 CVC 경화 후 SiC섬유 제조 결과

CVC 공정 후에 PCS섬유를 1000 °C까지 열처리를

하여 SiC섬유를 제조하였다. 이 섬유에 대하여 EPMA로 섬유의 표면과 섬유 단면의 중심에서 성분분석을 하였다(Table 8). 표에서 보듯이 산소량은 평균 3.7 wt%를 함유하고 있어 공기산화 공정에 비하여 아주 적은 값을 나타내고 있다. 탄소량은 섬유 표면이 섬유 단면의 중심 보다 적게 나타났으며, 실리콘 함량은 표면에서 다소 탄소량보다 높게 나타났다.

Table 8. Elemental compositions of CVC-SiC fiber by EPMA

composition	surface	Center
C(wt%)	38.37	42.39
O(wt%)	4.13	3.21
Si(wt%)	56.50	54.40

Fig. 16은 CVC 공정 후에 1300 °C에서 열처리 한 SiC섬유를 XRD로 분석한 결과이다. XRD 패턴서 보듯이 2θ = 36°(111), 2θ = 61.2°(220), 그리고 2θ = 71.5°(311)의 3개의 피크가 나타나 본 섬유가 β-SiC 구조를 형성하고 있음을 알 수 있다. Fig. 11의 XRD 결과와 비교 시에 피크의 폭은 좁고 그리고 높음을 볼 수 있다. 이는 CVC공정에 의하여 제조한 SiC섬유는 산소량이 아주 적기 때문에 결정도가 다소 높은 SiC 섬유라 할 수 있다.

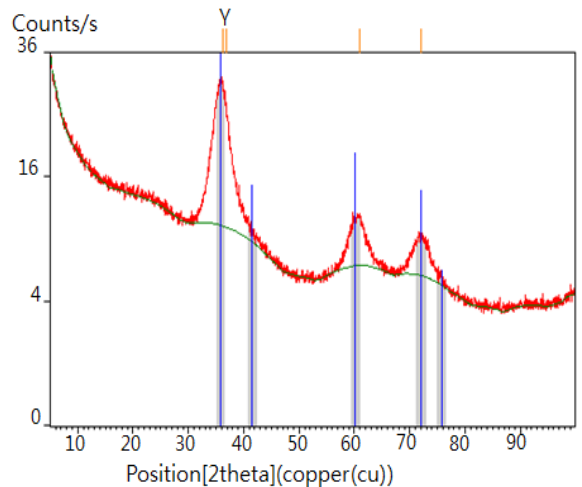


Fig. 16. X-ray diffraction patterns for SiC fiber heat treated at 1300 °C after cyclohexene curing

Fig. 17은 CVC공정으로 얻은 SiC섬유의 SEM사진이다. CVC 공정으로 얻은 SiC 섬유의 표면은 공기경화 공정 후에 얻은 SiC섬유(Fig. 9)와는 다르게 섬유의 표면이 매끈함을 볼 수 있으며, 특히 25,000배로 확대한 (b)에서 더욱 뚜렷하게 표면이 고운 특징을 볼 수 있다.

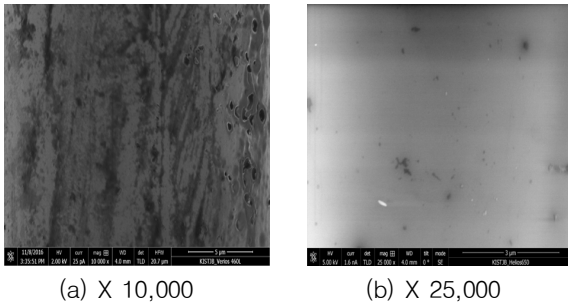


Fig. 17. SEM photograph of CVC-SiC fiber

SiC 섬유의 표면과 단면에서의 섬유 가장자리 부근과 중심 위치에서 EPMA로 성분분석을 하였다. Fig. 18에서 보듯이 산소량은 열처리 온도 증가에 따라서 감소하고 있으며, 그리고 표면에서 중심부로 갈수록 감소하는 경향을 보여주고 있다. 탄소량은 표면에서는 낮게 나타나고 있으나, 내부로 갈수록 증가하고 있고, 온도가 증가하면 탄소량은 약간 감소를 한다. 실리콘량은 온도 증가 시 약간 증가를 하고 있으며, 표면과 중심에서의 량은 큰 차이를 보여주지 않고 있다.

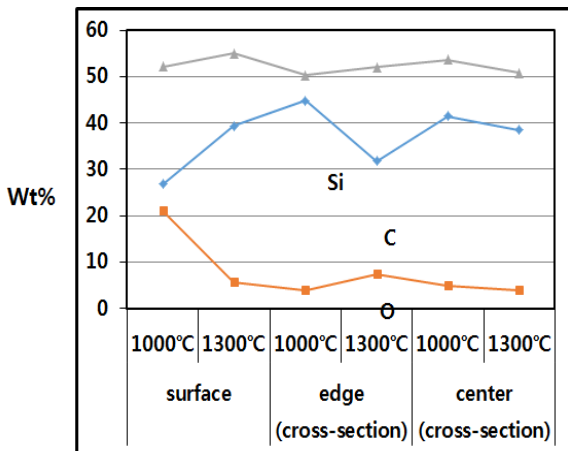


Fig. 18. Elemental compositions of CVC-SiC fiber heat-treated at 1000 °C and 1300 °C

Table 9는 Cyclohexene 증기로 195 °C서 24시간과 48시간 경화공정을 수행한 후 1000 °C, 1400 °C에서 각각 열처리를 하여 SiC섬유를 제조하였고, 그리고 CVC 경화온도를 220 °C로 승온하여 24시간 처리한 후에 1350 °C서 열처리로 하여 SiC 섬유를 얻은 결과이다.

ASTM-D3379 규격에 의거하여 single filament에 대해서 상온에서 인장시험을 수행하였다. 표에서 보듯이 195 °C서 48시간 동안 Cyclohexene 처리를 하고 1000 °C까지 열처리를 한 섬유의 인장강도는 24시간 처리한 섬유에 비하여 평균 강도는 약 76 % 높게 나타났다. 반면에 탄성률은 약 7 %만 증가하였다. 195 °C서 48시간 CVC 처리 후 열처리 온도를 1400 °C서 수행하여 얻은 SiC섬유의 강도는 1000 °C 보다 다소 감소하였으나, 반면에 탄성률은 약 36 % 증가하였다. 이는 고온 열처리시에 열분해로 인하여 SiC 및 CO가 빠져나가 강도가 저하된 것으로 본다. 한편 경화 온도를 220 °C로 크게 높이고 처리시간은 24시간으로 단축한 후 1350 °C에서 열처리를 수행하여 얻은 SiC섬유 경우에는 1400 °C 열처리 경우에 비하여 강도는 14 % 증가하였고, 탄성률 약 7 % 감소하는 결과를 얻었다.

Table 9. Mechanical properties of SiC fiber according to CVC conditions

CVC cycle	Heat treat. (°C)	Tensile strength (Mpa)	Tensile Modulus (Gpa)
195 °C, 24 hrs	1000 °C	1059 (Max:1715)	135 (Max:166)
195 °C, 48 hrs	1000 °C	1864 (Max: 2191)	145 (Max:161)
195 °C, 48 hrs	1400 °C	1747 (Max.2258)	197 (Max:230)
220 °C, 24 hrs	1350 °C	1995 (Max.2528)	183 (Max.205)

Fig. 19는 Table 9의 경우에 Cyclohexene 가스 처리 후에 FT-IR로 분석한 결과로서 2900 cm⁻¹ 피크서의 변화를 비교하였다. (a)와 (b) 비교 시 장시간 CVC처리한 (b) 경우에 이 파장대에서 새로운 피크가 형성되었음을 볼 수 있다. 그리고 (b)와 (c) 피크는 유사하여 구분하기 어렵다.

이와 같이 CVC의 공정 조건과 열처리 온도에 따라서 SiC 섬유의 기계적물성은 영향 받았다. 따라서 CVC 조건과 열처리 온도에 대한 최적화로 강도와 탄성률을 보다 높이기 위한 연구가 추가로 요구된다.

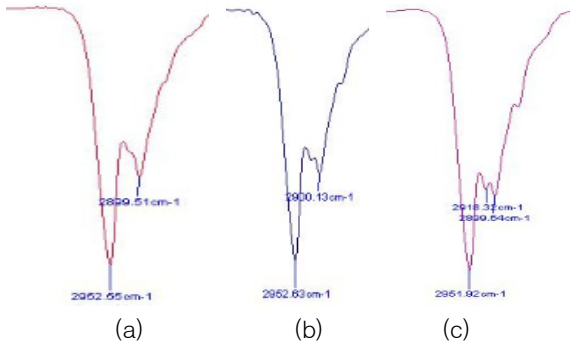


Fig. 19. FT-IR spectras of PCS fiber cured by cyclohexene at 195 °C, 24 hrs (a), 195 °C, 48 hrs (b) and 220 °C, 24 hrs

4. 결론

본 연구는 산소량이 아주 적은 탄화규소섬유(SiC fiber)를 파이롯 규모로의 제조를 목적으로 하고 있다. 산소량 감소를 위하여 CVC 공정 방법을 사용하였으며, 경화제로서 PCS섬유를 Cyclohexene 증기로 처리하였으며, 이를 위한 장비를 설계, 제작하였다. 본 실험에서 사용한 PCS제품은 기존 연구자들과 달리 상압에서 합성한 제품으로 분자량 분포가 다소 다르다. CVC 경화공정 처리 결과와 기존의 공기 경화공정 결과로부터 얻은 PCS섬유에 대하여 화학조성 성분과, 섬유의 표면 상태를 관찰하였다. CVC 공정으로 얻은 PCS 경화섬유는 공기경화의 섬유 보다 표면에서 많은 탄소량을 갖는다. 특히 FT-IR 분석을 통하여 공기 경화공정과 CVC 경화공정은 전혀 다른 메커니즘으로 경화가 이루어지고 있음을 확인하였다. 공기경화의 경우는 산소와의 반응으로 가교결합이 이루어지나, 반면에 CVC 공정은 공기경화 공정에서 특징적으로 나타나는 C=O, O-H 피크가 나타나지 않고 그리고 Si-H 피크의 감소도 크지 않았다. 반면에 Si-CH₂-Si나 Si-C와 C-H 피크의 소모가 많은 것으로 보아 Hasegawa나 Li등이 연구한 결과와 같이 래디칼의 반응으로 이루어 지는 것으로 보였다. 본 실험에서는 CVC 공정 조건(온도,

유지시간)과 고온 열처리 조건(1000~1400 °C)을 달리 하여, SiC 섬유의 화학적 조성, 결정성 및 섬유의 Morphology를 비교하였고, 그리고 최종 SiC섬유에 대한 인장강도 시험을 수행하였다. 인장강도와 탄성율은 CVC 경화와 열처리 조건에 영향을 크게 받았다. 이같은 결과는 공기경화 공정의 경우에서도 동일한 현상을 나타내었다. 본 실험 조건에서 얻은 SiC섬유는 최종 열처리 온도에 따라 산소량은 감소하였으며, 그리고 표면에서 섬유의 중심으로 갈수록 감소하여, 최종 2 wt% 이하의 산소량을 나타내었다. 또한 강도와 탄성율은 동일한 CVC경화온도 조건에서 경화시간이 길수록 증가하였으며, 그리고 경화온도와 열처리 온도를 증가 시에도 동일한 결과를 주었다. 본 실험 조건에서는 Hasegawa 등의 결과와 비교시에 최고 강도는 다소 낮게 나타났으며, 반면에 탄성율은 유사한 값을 보여주었다. 탄성율이 높음은 XRD 패턴 분석 결과로부터도 확인할 수 있었다. 결론적으로 본 실험을 통하여 산소량이 적은 SiC 섬유를 파이롯 규모로 제조 할 수 있는 가능성을 제시하였다. 앞으로 CVC의 공정조건 최적화에 대한 추가 연구를 통하여 기계적물성의 향상과 그리고 산화성 분위기에서의 열안정성 시험도 필요하다.

후 기

본 연구는 산업통상자원부가 지원하는 핵심소재원천 기술개발사업에 의해서 수행된 결과로서 연구개발비 지원에 감사를 드린다.

References

- [1] Y. Yin, J. G. P. Binner, T. E. Cross, S. J. Marshall, "The Oxidation Behaviour of Carbon Fibres," Mater. Sci., Vol. 29, pp. 2250-2254, 1994.
- [2] Ahemd F. El-Sayed. "Fundamentals of Aircraft and Rocket Propulsion(Pulsejet, Ramjet, and Scramjet Engines)," Springer, pp. 315-407, May 2016.
- [3] S. Yajima, J. Hayshi, M. Omori & K. Okamura, "Development of a Silicon Carbide Fibre with High Tensile Strength," Nature Vol. 261, pp. 683-685, 24 June 1976.
- [4] Yajima A, Y. Hasegawa, J. Hayashi, M. Iimura,

- “Synthesis of Continuous Silicon Carbide Fibre with High Tensile Strength and High Young's Modulus, Part I Synthesis of Polycarbosilane as Precursor,” *J. Mater. Sci.*, Vol. 13, pp. 2569-2576, 1978.
- [5] Stephen Eichhorn, J. W. S. Hearle, M Jaffe, “Handbook of Textile Fibre Structure- Chapter 11, Processing, Structures and Properties of Ceramic Fibers,” Vol. 2. pp. 377-390, 2009.
- [6] H. Ichikawa, H. Terashi, T. Ishikawa, “Effect of Curing Conditions on Mechanical Properties of SiC Fibre (Nicalon),” *J. Mater. Sci. Letters*, Vol. 6, pp. 420-422, 1987.
- [7] Okamura K, Sato M, Seguchi T, Kawanishi S. “High-Temperature Strength Improvement of Si-C-O Fiber by the Reduction of Oxy-Gen Content,” *Proceedings of the 1st Japanese International SAMPE Symposium*, pp. 929-934, 1989.
- [8] Y. Hasegawa, “Si-C Fiber Prepared from Polycarbosilane Cured Without Oxygen,” *J. Inorganic and Organometallic Polymers*, Vol. 2, No. 1, 1992.
- [9] Y. Hasegawa, “New Curing Method For Polycarbosilane with Unsaturated Hydrocarbons and Application Thermally Stable SiC Fibre,” *Composites Science and Technology* 51, pp. 161-166, 1994.
- [10] W. Li, Y. C. Song, X. H. Mao, “Mechanism of Cyclohexene Vapor Curing Polycarbosilane Fibers,” *J. Mater. Sci.*, Vol. 41, pp. 7011-7018, 2006.
- [11] Xin-Min Yu, Wan-Cheng Zhou, Fa Luo, Wen-Jing Zheng, Dong-Mei Zhu, “Effect of Fabrication Atmosphere on Dielectric Properties of SiC/SiC Composites,” *J. of Alloys and Compounds*, Vol. 479, pp. L1-L3, 24 June 2009.
- [12] R. Naslain and F. Christin, “SiC-Matrix Composite Materials for Advanced Jet Engines,” Vol. 28, Issue 9 (Ultrahigh-Temperature Materials for Jet Engines), pp. 654-658, September 2003.
- [13] Patrick Spriet and Georges Habarou, “Applications of Continuous Fiber Reinforced Ceramic Composites in Military Turbojet Engines,” *ASME 1996 International Gas Turbine and Aeroengine Congress and Exhibition Vol. 5: Manufacturing Materials and Metallurgy; Ceramics; Structures and Dynamics; Controls, Diagnostics and Instrumentation; Education; General*, Birmingham, UK, June 10-13, 1996.
- [14] Roger R. Naslain, “SiC-Matrix Composites: Nonbrittle Ceramics for Thermo-Structural Application,” Vol. 2, ISSUE 2, pp. 75-84, 2005.
- [15] A. Idesaki, M. Narisawa, K. Okamura, M. Sugimoto, S. Tanaka, Y. Morita, T. Seguchi, Masayoshi Itoh, “Fine SiC Fiber Synthesized from Organosilicon Polymers: Relationship between Spinning Temperature and Melt Viscosity of Precursor Polymers,” *J. Mater. Sci.*, Vol. 36, pp. 5565-5569, 2001.
- [16] H. Q. Ly, R. Taylor, R. J. DAay, F. Heatley, “Conversion of Polycarbosilane (PCS) to SiC-based Ceramic Part 1. Characterisation of PCS and Curing Products,” *J. Mater. Sci.*, Vol. 36, pp. 4037-4043, 2001.
- [17] Taki, T., Inui, M., Okamura, K., Sato, M. and Seguchi, T., “A Study of Nitridation Process of Polycarbosilane Fibers by Solid-State High-Resolution NMR,” *Applied Magnetic Resonance*, Vol. 2, No. 61, 1991.
- [18] Z-Y, Zeng, C-X Feng, Y-d Wang, X-d Li, “Effect of Oxygen Content on Tensile Strength of Polymer-Derive SiC Fibers,” *TRans. Nonferrous Met. SoC. China*, Vol. 12, No. 5, pp. 894-898, 2002.
- [19] M. Takeda, Y. Imai, H. Ichikawa, N. Kasai, T. Seguchi, K. Okamura, “Thermal Stability of SiC Fiber Prepared by an Irradiation Curing Process,” *Composite Science and Technology*, Vol. 59, pp. 793-799, 1999.