

초고온복합소재용 프리세라믹폴리머 합성 및 응용기술

이윤주* · 김영희* · 배성균** · 이현명* · 조광연** · 권우택* · 김수룡* · 류도형*** · 신동근**†

Preceramic Polymer Technology for High Temperature Ceramic Composite and its Application

Yoonjoo Lee*, Younghee Kim*, Seong Gun Bae**, Hyeon Myoung Lee*, Kwang Youn Cho**, Woo Teck Kwon*, Soo Ryong Kim*, Doh Hyung Riu***, Dong Geun Shin**†

ABSTRACT: The preceramic polymer can realize a variety of complex ceramic structures that can not be obtained by conventional ceramic processes. Polycarbosilane, which is a typical preceramic polymer, can control the molecular structure, molecular weight and molecular weight distribution for preparing complex morphology and microstructure of SiC ceramics, including SiC fiber. In this paper, synthesis and molecular structure control technique of polycarbosilane is explained. The silicon carbide fiber prepared by melt spinning, stabilization and heat treatment, and ceramic fiber composites technology made by PIP process are also discussed. In addition, we introduce an example of the development of a complex silicon carbide material such as a silicon carbide hollow fiber having a nanoporous structure.

초 록: 프리세라믹폴리머는 기존의 세라믹 공정으로는 얻을 수 없는 다양하고 복잡한 구조의 세라믹 소재를 구현할 수 있다. 대표적인 프리세라믹폴리머인 폴리카보실란은 분자구조 제어를 통해 실리콘과 탄소의 함량비 조절이나 분자구조의 선형성을 향상시키고 분자량 및 분자량분포 제어를 통해 탄화규소섬유를 포함한 다양한 형상/미세구조의 탄화규소 세라믹을 제조할 수 있다. 본 논문에서는 폴리카보실란의 합성 및 분자구조제어기술과 이를 응용방사 및 안정화, 열처리를 거쳐 제조되는 탄화규소섬유섬유, 그리고 PIP 공정으로 만들어지는 세라믹섬유복합소재 기술에 대하여 논하였다. 더불어 나노다공구조를 갖는 탄화규소 중공사와 같이 폴리카보실란을 이용해 구현할 수 있는 복잡구조의 탄화규소 소재 개발 예를 소개하였다.

Key Words: 프리세라믹 폴리머(Preceramic polymer), 폴리카보실란(Polycarbosilane), 탄화규소섬유(Silicon carbide fiber), 세라믹섬유복합소재(Ceramic fiber composites), 탄화규소중공사(Silicon carbide hollow fiber)

1. 서 론

프리세라믹폴리머는 일반적인 탄소골격구조의 유기고분자와 달리 주골격에 실리콘, 하프늄, 지르코늄, 티타늄 등의 금속원소를 포함하여 형성된 무기고분자를 말하며, 이

를 고온으로 열처리하면 유기 전환과정을 거치면서 탄화물이나 산화물과 같은 세라믹을 만들 수 있다. 예를 들어, 폴리카보실란과 같은 카보실란계 프리세라믹폴리머는 실리콘과 탄소가 주골격을 이루고 있어 이를 열처리하면 탄화규소 세라믹을 만들 수 있다(Fig. 1)[1,2].

Received 29 March 2017, received in revised form 27 April 2017, accepted 30 April 2017

*Energy & Environment Division, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology

**Convergence R&D Division, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology

**†Convergence R&D Division, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Corresponding author (E-mail: dgshin73@kicet.re.kr)

***Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University of Technology

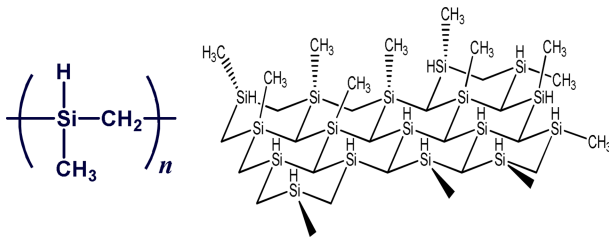


Fig. 1. Molecular structure of polycarbosilane

폴리카보실란은 금속나트륨과 디메틸디클로로실란의 탈염반응을 통해 폴리디메틸실란을 만들고 이를 다시 고온고압의 오토클레이브에서 카보실란으로 전환 및 중합하여 합성하게 되는데, 일본 동북대의 Yajima 교수 그룹에서 탄화규소소섬유의 원료로 최초로 개발하였으며 이를 이용해 1980년 이후 Nippon Carbon과 Ube industry에서 각각 니칼론(Nicalon) 및 티라노(Tyranno)라는 이름으로 탄화규소소섬유의 상업생산에 성공하였다[3-6].

폴리카보실란은 300°C 이하에서 용융하거나 또는 적당한 용매에 용해하여 복잡한 형상의 성형체를 쉽게 만들고 열산화분위기에서 안정화하게 되면 열처리 후에도 그 형상을 유지하며 나노결정질 미세구조를 갖는 탄화규소 소재를 구현할 수 있다. 그렇기 때문에 폴리카보실란을 이용하여 탄화규소소섬유를 포함하여[2,4-6] 복합체의 기지소재[7,8], 다공체[9], 박막/후막 코팅[10,11] 또는 고밀도 벌크까지[12,13] 다양한 형상의 세라믹 소재를 만들 수 있다. 아울

러, 2성분계의 탄화규소 소재 뿐만 아니라 열처리 분위기 조절만으로 SiOC나 SiCN 등 3성분계 또는 SiBCN과 같은 4성분계 등 다양하고 복잡한 조성의 세라믹 소재 역시 보다 쉽게 구현할 수 있다. 더 나아가서 Al, Ti, Zr 등의 기능성 금속원소의 도핑을 통해 기존 세라믹공정으로 제조가 불가능한 복잡 다양한 구조와 조성의 세라믹소재를 구현할 수 있다[1,2,6,14]. 극한환경 대응에 있어 소재의 요구사항이 한층 더 높아짐에 따라 탄화규소소섬유와 더불어 프리세라믹 폴리머를 응용한 다양한 초고온고성능의 세라믹소재에 대한 관심이 증가하고 있다.

본 논문에서는 폴리카보실란 합성기술과 이를 이용하여 제조되는 다양한 응용예를 제시하고자 한다. 특히, 탄화규소소섬유의 제조 및 복합소재 기술과 다양한 형상 및 미세구조 조절기술에 대하여 설명하고자 한다.

2. 폴리카보실란의 합성기술

폴리카보실란의 합성은 폴리디메틸실란을 고온고압하에서 열분해하여 “Kumada rearrangement”라고 불리는 재배열 반응을 거치는 방법으로 제조되며 반응 수율은 약 60% 정도이다. 이때, 반응 초기 단계에 Si-radical과 더불어 CH_4 , H_2 , MeSiH_3 , Me_2SiH , Me_3SiH 등 기체상의 열분해 부산물이 생성되며 이로인해 반응압력 상승하고 최종 생성물의 수율을 저하시키게 되기 때문에 부산물 발생을 억제하고 안정적으로 반응할 수 있는 조건을 찾는 것이 중요하다[3]. 얻어진 생성물에서 다시 미반응물과 저분자량을 제거하게 되면 연노란색의 고상 폴리카보실란을 얻을 수 있다. Fig. 3은 폴리카보실란의 합성메카니즘을 보여주고 있다.

폴리카보실란의 주골격 구조는 $((\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2)_n$ 와 $((\text{CH}_3)\text{HSiCH}_2)_n$ 이 각각이 1:1의 비율로 구성되는 평면적인 분자구조로 알려져 있으며, 이 중에서 Si-CH₂-Si 및 Si-H 결합을 조절하여 폴리카보실란의 전체 물성을 제어할 수 있다. 즉, 폴리카보실란의 분자구조 변경을 통해 실리콘과 탄소의 함량비 조절이나 분자구조의 선형성을 향상 시킴으로써 다양한 기능성을 갖는 카보실란 계열의 폴리

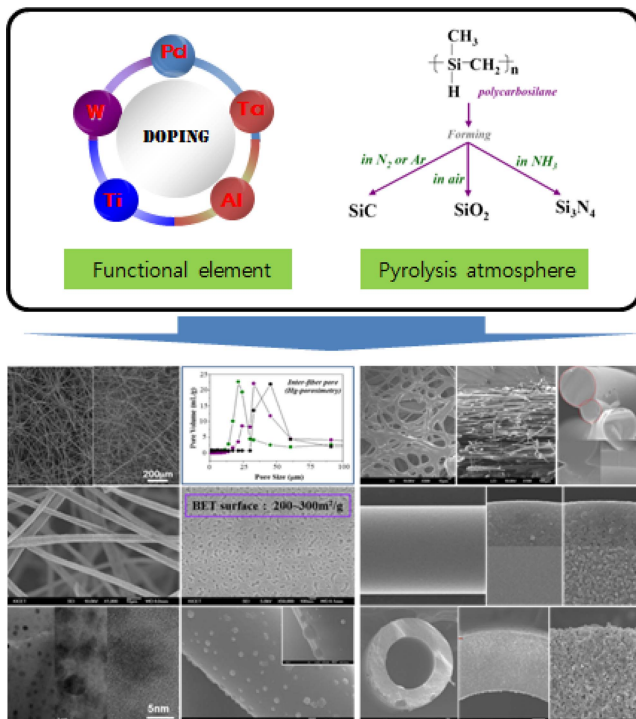


Fig. 2. Morphology and microstructure controlled SiC fiber

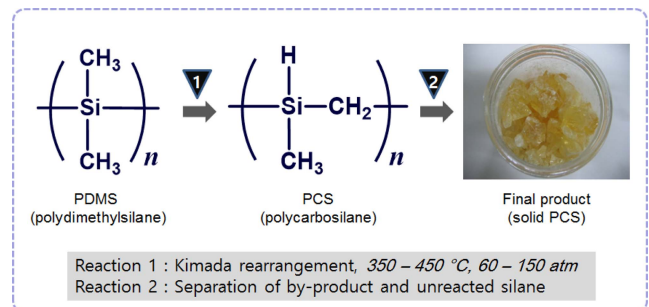


Fig. 3. Polycarbosilane synthesis mechanism

머를 형성할 수 있다. 그러나, 반응압력이나 시간등 공정 조건에 따라 다양한 결합구조가 혼재하여 나타날 수 있으며 특히, 고온고압이 유도된 반응의 경우 반응의 예측 및 제어가 어려운데, 이로 인해 폴리머의 선형성/평면구조 특성이 떨어지고 오히려 3차원 구조의 폴리머가 얻어지게 된다. Fig. 4는 두 종류의 폴리카보실란에 대한 ^{29}Si -NMR 결과로 폴리카보실란의 분자구조를 이해할 수 있다. Fig. 4(a)는 100기압 이상의 고압반응에서 얻어진 폴리카보실란의 분자구조로 기본 골격구조인 SiC_4 , SiC_3H 외에도 다양한 결합들이 나타났으며, 반면 Fig. 4(b)와 같이 공정조건이 잘 제어된 경우 SiC_4 , SiC_3H 기본구조만 확인이 되었다.

이러한 폴리카보실란의 분자구조는 후공정제어, 특히 섬유화 경우 연속방사성, 방사섬유 연신성 등과 같은 방사특성 제어에 매우 중요한 영향을 미치게 되며 복합소재의 기지재로 사용할 경우 높은 세라믹수율을 확보할 수 있는 공정제어기술이 동시에 요구된다.

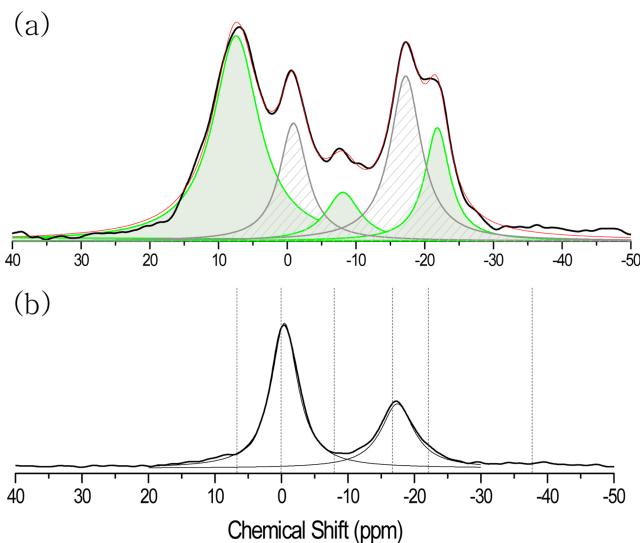


Fig. 4. Molecular structure analysis of polycarbosilane by ^{29}Si -NMR

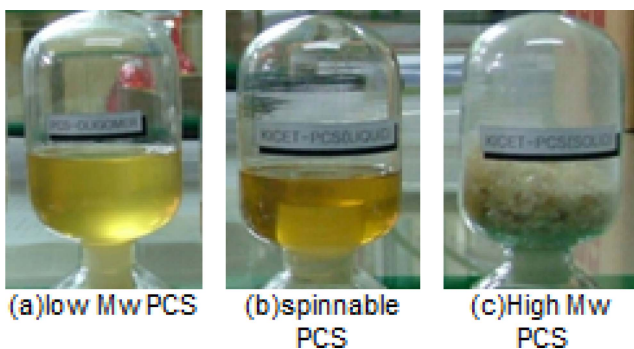


Fig. 5. Polycarbosilanes with various molecular weight and ceramic yield

3. 폴리카보실란을 이용한 SiC 섬유제조 공정 기술

기존의 세라믹공정과 달리 프리세라믹 폴리머를 이용하여 상온 또는 300°C 이하의 낮은 온도에서 성형 후 다시 고온 열처리를 통해 세라믹으로 전환하는 방법으로 직경 $10\ \mu\text{m}$ 의 세라믹섬유를 제조할 수 있다.

탄화규소섬유는 프리세라믹 폴리머를 응용하여 제조된 대표적인 세라믹섬유로 고온내열 복합소재의 강화제로 주로 사용된다. Fig. 6은 탄화규소섬유의 제조공정을 보여주고 있다. 먼저, 분자량이 섬유화에 적합하도록 제어된 폴리카보실란을 $250\text{--}300^\circ\text{C}$ 에서 용융방사하여 원사(yarn fiber)를 만든다. 원사섬유는 매우 약하고 취성이 강해서 부스러지기 쉽기 때문에 최종 탄화규소섬유 물성편차에 영향을 미친다. 원사는 열처리 과정에서 녹지 않도록 200°C 전후의 산화분위기에서 안정화 후 분위기 조절이 가능한 고온 진공로를 이용하여 1200°C 이상으로 열처리한다. 이 단계를 거친 탄화규소섬유는 Ceramic grade Nicalon 섬유와 같이 SiOC 기지에 $5\ \text{nm}$ 크기의 탄화규소 나노결정이 균일분산되어 있는 나노결정형 미세구조를 갖는다.

제조된 나노결정형 탄화규소섬유는 상온에서 $2.5\text{--}3.0\ \text{GPa}$ 의 높은 강도를 보이며 1200°C 의 대기분위기에서도 강도의 큰 변화 없이 안정하게 유지가 된다[4]. Fig. 7과 Fig. 8은 1200°C 에서 열처리하여 제조된 탄화규소섬유의 고온인장 시험 및 그 결과로 얻어진 섬유의 파단면을 보여주고 있다. 길이 $10\text{--}15\ \text{cm}$ 의 섬유 한가닥을 1200°C 에서 $1\ \text{mm/min}$ 으로 인장하게 된다. Fig. 7의 우측사진을 통해 불꽃을 이용하여

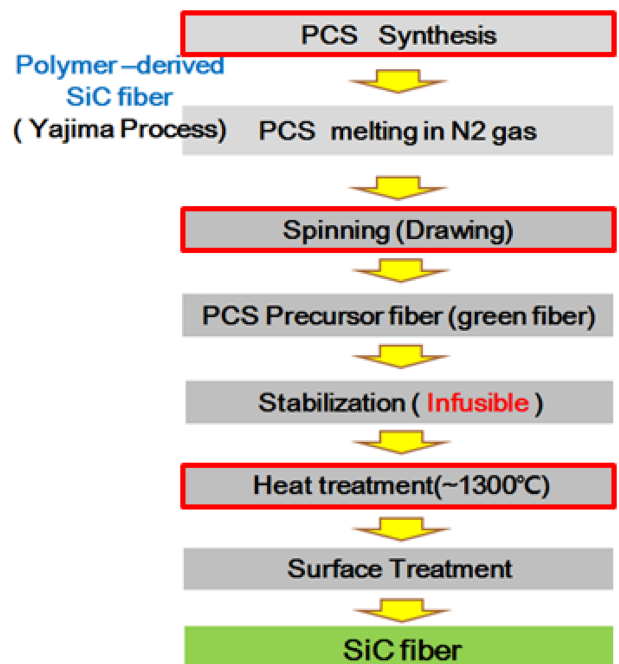


Fig. 6. SiC fiber production process [3,4]

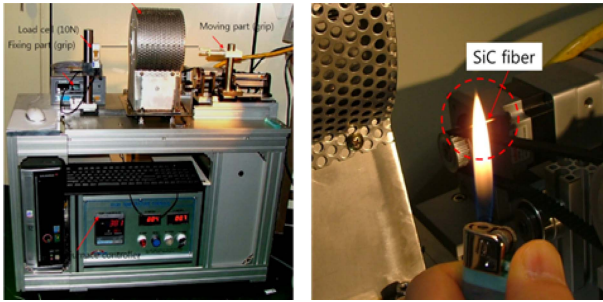


Fig. 7. High temperature tensile test of SiC fiber (single filament)

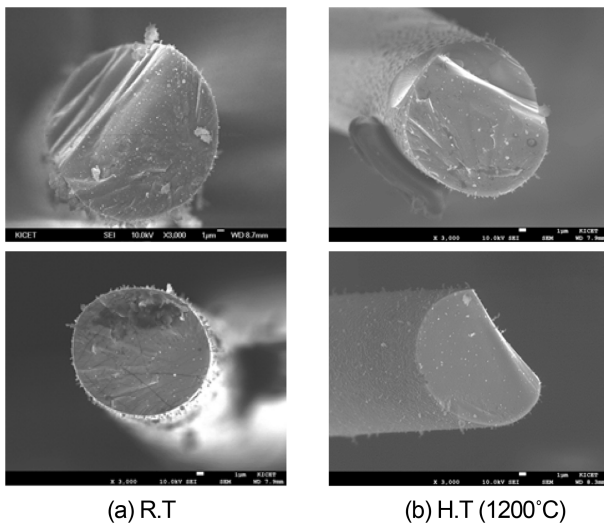


Fig. 8. Fracture images of SiC fiber after single filament tensile test at (a) room temperature and (b) 1200°C

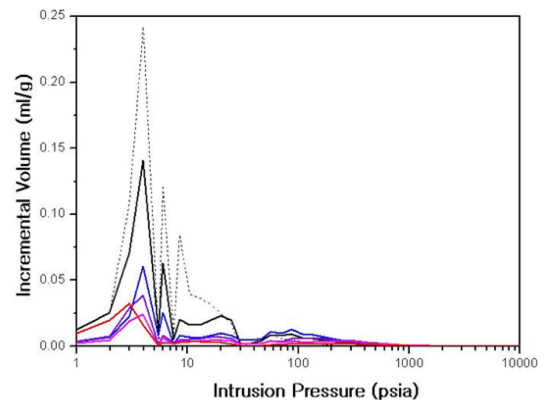
인장그립 사이에 부착된 탄화규소섬유 한가닥을 확인할 수 있다. Fig. 8에 고온인장 후 섬유의 파단면을 상온인장시험 섬유의 파단면과 비교하여 나타내었다. 상온인장에 의한 파괴의 경우 나노결정형 세라믹의 전형적이 파괴거동을 따르며 이로 인해 파단면은 균열점으로부터 미러, 미스트, 헤이클이 뚜렷이 관찰된다. 1200°C 고온인장 섬유의 파단면 역시 동일하게 파괴현상을 관찰할 수 있다.

이러한 섬유는 1300°C 이하의 고온/내산화/내부식 환경에서 안정적으로 사용이 가능하며 마이크로웨이브 발열 또는 가스라디에이션 등 차별화된 기능성이 있어 관련 응용이 이루어지고 있다[16-18]. 또한, 보다 높은 온도에서 사용하기 위해 고온 열화의 원인이 되는 산소가 배제된 완전결정형 탄화규소섬유가 필요하다. Tyranno SA3 섬유의 경우 1% 이하의 알루미늄이 도핑된 폴리카보실란을 원료로 사용하는데, 알루미늄이 소결조제의 역할을 하여 1800°C 이상의 고온소결을 통해 완전 결정화된 섬유를 얻을 수 있다. 이 경우 1500°C 이상의 고온에서도 섬유의 미세구조를 안정하게 유지할 수 있다[6,19,20].

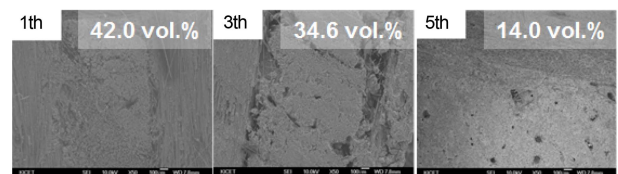
4. 폴리카보실란을 이용한 CMC 복합소재 제조

세라믹섬유복합소재는 세라믹의 취성으로 인한 소재적 한계를 극복하고 고온고강도 특성과 함께 경량화 및 고온 내열특성을 구현할 수 있어 최근 수송 및 항공우주 분야를 중심으로 수요가 꾸준히 증가하고 있다[21,22].

세라믹섬유복합소재는 탄소섬유 또는 탄화규소섬유를 직조하여 만들어진 3차원구조의 프리폼을 치밀하게 채우는 기술로서 제조하는 공정에 따라서 크게 CVI (Chemical Vapor Infiltration) 방법, LSI (Liquid Silicon Infiltration) 방법과 PIP (Polymer Impregnation Pyrolysis) 등으로 구분할 수 있다[2,23]. 이 중 PIP 공정은 폴리카보실란을 녹여서 프리폼의 빈공간을 채우고 열처리하여 세라믹으로 전환하는 과정을 수차례 반복하게 되며, 다른 공정에 비하여 공정온도가 낮고 복잡한 형상의 제품도 제조가 가능하여 상대적으로 제조비용이 낮다[24]. Fig. 9는 분자량이 잘 제어된 폴리카보실란을 이용하여 1~5회 PIP 공정을 진행하는 과정중 프리폼의 기공이 채워지는 과정과 이때 각 단계에서 시료의 미세구조를 보여주고 있다. Fig. 9(a)의 점선은 수은압입법을 이용하여 프리폼 내부의 기공분포를 측정된 결과로 크게 5-25 μm 와 40 μm 이상의 기공크기 분포를 나타냈으며 40 μm 이상 크기의 기공은 Inter-bundle pore, 5-25 μm 이하의 기공은 Intra-bundle pore로부터 기인하는 것으로 보인다. Inter-bundle pore는 표면의 거대 기공을 포함하고 있



(a) Pore distribution of Cf preform and 1~5th PIPed sample[7]



(b) SEM images of 1, 3, 5th PIPed sample

Fig. 9. PIP densification behaviors : (a) pore size distribution using Hg-porosimeter, (b) microstructural changes with PIP process

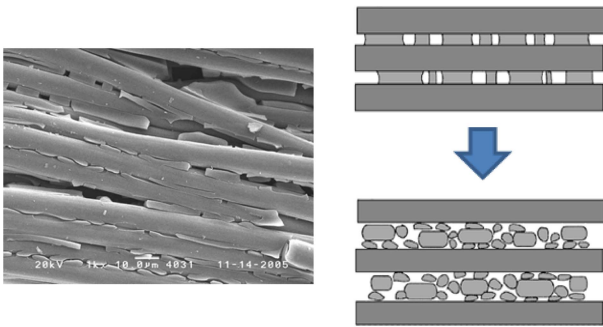


Fig. 10. Micropore formation in the intra-bundle during PIP process

으며 전체 기공의 90% 가량을 차지하기 때문에 Inter-bundle pore를 효과적으로 채우는 것이 무엇보다 중요하다고 할 수 있다.

SEM 미세구조로부터 PIP로 기공이 채워지는 양상을 알 수 있었는데, inter-bundle pore의 경우 아직 채워지지 않은 공간들이 일부 관찰되었으며 초기 inter-bundle pore의 크기에 비해 그 크기가 상당히 줄어든 것을 알 수 있다. 1, 2회 PIP 과정에서 열처리시 프리폼에 함침되어 내부를 채웠던 폴리머는 열분해에 의한 수축으로 인해 새로운 크기의 pore를 만들게 된다. 이러한 현상을 Fig. 10에 모식도로 나타내었으며 유사한 결과를 비교하여 보여주고 있다. 함침중 폴리카보실란 용액이 intra-bundle까지 침투하지만 미처 제거되지 못한 기포들이 intra-bundle 내에 닫힌 기공으로 남을 수 있고 또한 폴리카보실란의 열분해 과정에서 분해가스의 제거과정에서 추가적인 기공이 발생하는데, 이로 인해 기존의 intra-bundle pore 보다 더 작은 pore들을 새로 형성하게 된다. 이러한 현상은 Fig. 9의 PIP 과정중 기공분포 변화에서도 확연히 관찰되고 있다.

폴리카보실란 용액의 농도 등을 조절하여 상기 미세기공을 완전히 제거하게 되면 PIP 공정만으로 90% 이상의 치밀도를 얻을 수 있다.

최근에는 치밀화 효율향상을 위해 PIP와 더불어 CVI(chemical vapor infiltration), 금속용융함침, 슬러리함침 등 다양한 복합화 공정을 혼합하여 사용하는 등 개별 공정의 단점을 보완한 새로운 공정기술이 개발 및 소개되고 있다.

5. 폴리카보실란을 이용한 탄화규소 중공사 제조

프리세라믹폴리머의 장점을 활용하면 기존의 세라믹 공정으로는 구현할 수 없는 다양고 복잡한 구조의 세라믹 소재를 구현할 수 있는데, 대표적인 예로 다공성 탄화규소 중공사가 있다. 폴리카보실란을 200 μm 사이즈로 용융방사하여 제조된 섬유에 대해 적당한 조건에서 안정화한 후에 용해공정을 거치면 PCS 중공사를 만들 수 있다. 만들어진

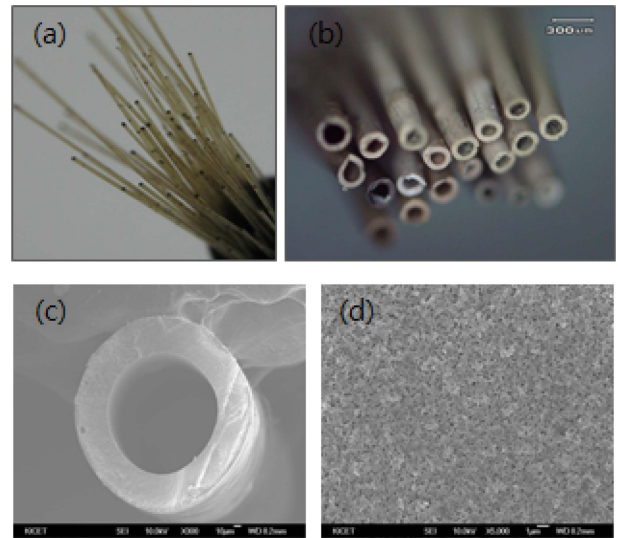


Fig. 11. Hollow SiC fiber derived polycarbosilane (a) hollow PCS fiber, (b) hollow SiC fiber and (c) its microstructure, (d) nanopore on the wall of hollow SiC fiber

중공사를 1200°C 이상의 고온 소결하게 되면 소결조건에 따라 치밀한 벽구조를 갖거나 또는 나노기공을 갖는 탄화규소 중공사를 제조 할 수 있다[14].

Fig. 11은 각각 (a)폴리카보실란 중공사와 (b)이를 열처리하여 얻어진 탄화규소 중공사, 그리고 (c),(d) 탄화규소 중공사의 미세기공구조를 보여주었다. 산화안정화 조건에 따라 산소가 섬유표면으로부터 내부로 침투되는 깊이를 제어할 수 있었는데, SiC 중공사의 내벽두께를 30~60 μm 까지 다양하게 제어하였다. 이때 열처리과정에서 수반되는 탄화규소의 결정화 및 소결, 그리고 비정질 지지상의 열분해를 통해 중공사의 나노 기공구조를 제어할 수 있었다. 특히, 1400-1600°C 사이에서 탄화규소 결정립 생성/성장과 지지상의 열분해가 동시에 이루지게 되는데, 이때 10 nm 전후의 기공을 균일하게 형성시키고 소결초기단계 조절을 통해 입자간 necking이 강화되어 안정적인 기공구조를 얻을 수 있었다. 또한, 중공사 내벽에 기체반응으로부터 SiC 나노 와이어를 형성시켜 비표면적을 크게 향상시킬 수 있다. 나노기공이 잘 조절된 중공사 섬유의 경우 초고온에서 수소가스 분리막의 지지체로서 연구되고 있다.

6. 요 약

프리세라믹폴리머는 개발 역사에 비해 그동안 큰 관심을 받지 못했지만 최근 산업에서 요구하는 소재단계에서의 요구성능이 크게 높아지는 상황에서 다시금 그 중요성이 부각되고 있다. 특히, 앞에서 서술한 바와 같이 프리세라믹 폴리머를 원하는 특성에 맞게 다양하게 설계하여 기존 방식으로 얻을 수 없는 복잡한 형상의 기능성 세라믹 소재를 구현하기 위한 연구들이 활발하게 이루어지고 있는

데, 이러한 노력들이 기존 세라믹의 한계를 극복하고 보다 넓은 분야에 활용될 수 있는 기회를 제공하고 있다. 반면, 현재 전세계적으로 관련 기술을 보유하고 있는 선진국의 소수 업체들만이 상업생산을 진행하고 있고 기술시장 장벽이 높은 실정이다. 따라서 정부차원의 전략적인 접근 및 적극적 투자를 통해 차별화 기술 확보와 더불어 상업화 기반을 구축이 필요하며 극한환경용 이외에도 반도체, 디스플레이 산업의 인프라와 연결될 경우 조기 시장 진입이 가능하고, 국가 성장 동력 산업이 될 것으로 기대된다.

후 기

본 논문은 한국세라믹기술원 정책연구사업 및 세라믹섬유실용화사업의 지원을 받았다.

REFERENCES

- Colombo, P., Mera, G., Riedel, R., and Soraru, G., "Polymer-Derived Ceramics: 40 years of Research and Innovation in Advanced Ceramics," *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 93, No. 7, 2010, pp. 1805-1837.
- Freitag, D.W., and Richerson, D.W., Opportunities for Advanced Ceramics, to Meet the Needs of the Industries of the Future, DOE/ORO/2076, 1998.
- Yajima, S., Hesegawa, Y., Okamura, K., and Matsuzawa, T., "Development of High Tensile Strength Silicon Carbide Fiber Using an Organosilicon Polymer Precursor," *Nature*, Vol. 273, No. 15, 1978, pp. 525-527.
- Shin, D.G., Riu, D.H., Kim, Y.H., Kim, H.R., Park, H.S., and Kim, H.E., "Characterization of SiC Fiber Derived from Polycarbosilanes with Controlled Molecular Weight," *Journal of the Korean Ceramic Society*, Vol. 42, No. 8, 2005, pp. 593-598.
- Bunsell, A.R., and Berger, M.-H., "Fine Ceramic Fibers," Marcel Dekker Incorporated, 1999.
- Ishikawa, T., *Advances in Polymer Science*, Vol. 178, 2005, pp. 109-144.
- Shin, D.G., "Fabrication of Dense Carbon Fiber Reinforced SiC Composites by Controlling the Rheology of PCS Solution," *Asian Journal of Chemistry*, Vol. 26, No. 6, 2014, pp. 1553-1556.
- Ly, H.Q., Taylor, R., and Day, R.J., "Carbon Fiber-reinforced CMCs by PCS Infiltration," *Journal of Materials Science*, Vol. 36, 2001, pp. 4027-4035.
- Jung, E., Lee, Y.J., Kim, Y., Kwon, W.T., Shin, D.G., and Kim, S.R., "Synthesis of ZSM-5 on the Surface of Foam Type Porous SiC Support," *Korean Chemical Engineering Research*, Vol. 53, 2015, pp. 425-30.
- Colombo, P., Paulson, T.E., and Pantano, C.G., "Synthesis of Silicon Carbide Thin Films with Polycarbosilane (PCS)," *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 80, No. 9, 1997, pp. 2333-2340.
- Kim, J.I., Lee, Y.J., Kim, S.-R., Kim, Y.-H., Kim, J.I., Woo, C.H., and Choi, D.J., "SiOC Coating on Stainless Steel using Polyphenyl Carbosilane and its Anti-Corrosion Properties," *Korean Journal of Materials Research*, Vol. 21, No. 1, 2011, pp. 8-14.
- Lee, Y.J., Lee, J.H., Shin, D.G., Noviyanto, A., Lee, H.M., Nishimura, T., Jang, B.K., Kwon, W.T., Kim, Y., Kim, S., and Han, Y.H., "Phase Transformation on Spark Plasma Sintered Dense Polycarbosilane-derived SiC without Additive" *Scripta Materialia*, InPress (2017).
- Ya, L., Li, H., Fan, D., Su, C., Fasel, R., Riedel, "Synthesis, Structures, and Properties of Bulk Si(O)C Ceramics from Polycarbosilane," *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 92, No. 10, 2009, pp. 2175-2181.
- Shin, D.-G., Kong, E.-B., Cho, K.-Y., Kwon, W.-T., Kim, Y., Kim, S.-R., Hong, J.-S., and Riu, D.-H., "Nano-Structure Control of SiC Hollow Fiber Prepared from Polycarbosilane," *Journal of the Korean Ceramic Society*, Vol. 50, No. 4, 2013, 301-307.
- Shin, D.-G., Jin, E.-J., Lee, Y.-J., Kwon, W.-T., Kim, Y., Kim, S.-R., and Riu, D.-H., "TiO₂-SiO₂ Nanocomposite Fibers Prepared by Electrospinning of Ti-PCS Mixed Solution," *Korean Chemical Engineering Research*, Vol. 53, No. 3, 2015, pp. 276-281.
- Lee, Y.J., Kim, Y., Kwon, W.T., Kim, S.R., and Riu, D.H., "Formation of ZSM-5 on Silicon Carbide Fibers for Catalytic Support," *Materials Science and Engineering: B*, Vol. 6, No. 9-10, 2016, pp. 211-217.
- Shin, D.G., Cho, K.Y., and Riu, D.H., "SA Porous SiC Mat for a Gas Radiation Application by Melt-Blown of the Polycarbosilane," *Asian Journal of Chemistry*, Vol. 24, No. 9, 2012, pp. 4225-4231.
- Khishigbayar, K.E., Seo, J.M., and Cho, K.Y., "Heating Behavior of Silicon Carbide Fiber Mat under Microwave," *Journal of the Korean Ceramic Society*, Vol. 53, No. 6, 2016, pp. 707-711.
- Cao, F., Li, X.D., Peng, P., Feng, C.X., Wang, J., and Kim, D.P., "Facile Synthesis of Melt-spinnable Polyaluminocarbosilane using Low-softening-point Polycarbosilane for Si-C-Al-O Fibers," *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 12, 2002, pp. 606-610.
- Shin, D.G., Kong, E.B., Riu, D.H., Kim, Y., Park, H.S., and Kim, H.E., "Dense Polycrystalline SiC Fiber Derived from Aluminum Doped Polycarbosilane by One-pot Synthesis," *Journal of the Korean Ceramic Society*, Vol. 44, No. 7, 2007, pp. 393-402.
- Bertorelli Paul "GE makes \$200M Investment in Silicon Carbide Manufacturing Factories," *American Ceramic Society Bulletin*, Vol 95, No. 1, 2016, p 12.
- Park, J.Y., Kang, S.M., Kim, W.J., and Ryu, W.S., "Characterization of the SiCf/SiC Composite Fabricated by the Whisker Growing Assisted CVI Process," *Key Engineering Materials*, Vol. 287, 2005, pp. 200-205.
- Besmann, T.M., McKaughlin, J.C., and Lin, H., "Fabrication of Ceramic Composites : Forced CVI," *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 219, 1995, pp. 31-35.