

## Characterization of SiC Fiber Derived from Polycarbosilanes with Controlled Molecular Weight

Dong-Geun Shin, Doh-Hyung Riu,<sup>†</sup> Younghee Kim,\* Hyung-Rae Kim,\*  
Hong-Sik Park,\*\* and Hyoun-Ee Kim\*\*\*

Nano Materials Team, KICET(Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology), Seoul 153-801, Korea

\*Eco Materials Team, KICET(Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology), Seoul 153-801, Korea

\*\*DACC Ltd., Gyeongsangnam-do 641-120, Korea

\*\*\*School of Materials Science Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

(Received July 18, 2005; Accepted July 25, 2005)

### 분자량이 조절된 폴리카보실란으로부터 제조한 SiC Fiber의 특성분석

신동근 · 류도형<sup>†</sup> · 김영희\* · 김형래\* · 박홍식\*\* · 김현이\*\*\*

요업(세라믹)기술원 나노소재팀

\*요업(세라믹)기술원 환경재료팀

\*\*주식회사 데크

\*\*\*서울대학교 재료공학부

(2005년 7월 18일 접수; 2005년 7월 25일 승인)

#### ABSTRACT

Polycarbosilane was synthesized by the Kumada rearrangement of polydimethylsilane in the presence of zeolite (ZSM-5) as a catalyst at 350°C. The prepared polycarbosilane had very low molecular weight ( $M_w=500$ ), so that it was not suitable to fabricate SiC fiber by melt spinning. Further polymerization of PCS was conducted around 400°C to obtain spinnable polycarbosilane. After polymerization, the polycarbosilanes were isolated by distillation according to the molecular weight distributions. The PCS with a controlled molecular weight distribution was spun into continuous polycarbosilane green fibers. The PCS green fiber was successfully transformed into silicon oxycarbide fiber. The room temperature strength of the SiC fiber was around 1.5 – 1.8 GPa. The oxidation behavior and the tensile strength after oxidation were also evaluated.

**Key words :** SiC fiber, Polycarbosilane, Zeolite, Melt-spinning, Polymerization

#### 1. 서 론

대표적인 고온고강도 섬유인 SiC 섬유에 대한 관심은 Yajima<sup>1)</sup> 연구 이래 지속적으로 이어져 왔다. SiC 섬유는 프리세라믹 폴리머로부터 제조할 수 있으며 일반적으로 폴리카보실란을 용융방사한 후 이를 안정화 및 열처리 공정을 거쳐 만들어진다. 그러나 원료물질인 폴리카보실란의 상업적 생산이 어려워 30년이 지난 지금도 SiC 섬유의 생산은 일본, 미국 등에 국한되어 있다.

초기 폴리카보실란의 합성은 고온고압에서 이루어졌으나 이를 상업적으로 생산하기 위해 촉매를 이용하거나 합성조건을 바꾸는 등 다양한 연구가 이루어졌다.<sup>2-10)</sup> Yajima<sup>3)</sup> 등은 폴리다이페닐실록산을 촉매로 사용하여 고온고압장

치가 필요없으며 합성조건이 온건해지고 또한 반응시간을 단축시켰다고 보고하고 있다. Iwai<sup>4)</sup>의 경우 폴리실란을 열분해시 증류되어 나오는 부분을 회수하고 이를 다시 중합하는 특허를 발표하였다. 국내에서도 90년대부터 PCS의 합성 및 SiC 섬유 제조에 관한 연구가 진행되었으나 현재 효과적인 PCS 합성 공정이나 이로부터 SiC 섬유의 제조기술을 갖고 있지 못하는 실정이다.

제올라이트는 널리 알려진 고체산 촉매로 다양한 형태의 미세 기공구조를 가지고 있으며 산도를 조절할 수 있어 응용분야가 넓다. 본 연구에서는 폴리카보실란을 경제적인 방법으로 합성하고 이로부터 SiC 섬유를 제조하는 새로운 공정을 개발하였다. 제올라이트 촉매를 이용하여 낮은 온도에서 높은 수율의 PCS를 합성하고 이를 다시 적정 조건에서 중합함으로써 온건한 반응조건에서 다양한 분자량의 PCS를 얻고자 했다. 또한 우수한 방사성을 갖도록 분자량 분포를 조절한 PCS를 제조, 이로부터 우수한 특성을 가진 SiC 섬유를 제조하고자 하였다.

<sup>†</sup>Corresponding author : Doh-Hyung Riu

E-mail : dhriu15@kicet.re.kr

Tel : +82-2-3282-2497 Fax : +82-2-3282-7769

## 2. 실험 방법

폴리다이메틸실란(polydimethylsilane, PDMS)은 Wurtz법에 의해 합성하였다.<sup>7)</sup> 질소분위기에서 10리터 용적의 6구 반응 플라스크에 3리터의 톨루엔과 530 g의 Na 금속을 넣은 후 110°C까지 가열 교반하며 1.3리터의 다이메틸다이클로로실란을 8시간 동안 서서히 적하하고 다시 8시간 유지하였다. 합성이 끝난 후 메탄올로 잔류 Na를 제거하고 증류수와 메탄올 그리고 톨루엔으로 수차례 세척하여 반응 부산물인 NaCl을 수십 ppm 이하로 제거하여 진공건조기에서 하루 동안 건조를 통해 하얀색 PDMS 분말을 제조하였다.

폴리다이메틸실란과 1%의 제올라이트 촉매를 교반이 가능한 고온고압 반응기에 넣고 2단계 공정을 통해 PCS(폴리카보실란)를 합성하였다(Fig. 1). 첫 번째 단계에서는 촉매공정을 통한 PCS로의 전환을 목적으로 반응기 온도를 350°C로 유지하며 10~20시간 반응하였으며 2단계에서 반응 온도를 400°C로 승온하여 10시간동안 중합하였다. 시료는 다시 상온에서 진공 여과하여 미반응물과 반응촉매를 제거하고 250°C, 진공분위기가 유지되는 석유타브로에서 1시간동안 유지하며 저분자량 폴리실란을 제거한 후 다시 400°C 질소분위기에서 5~15시간동안 재중합하였다.

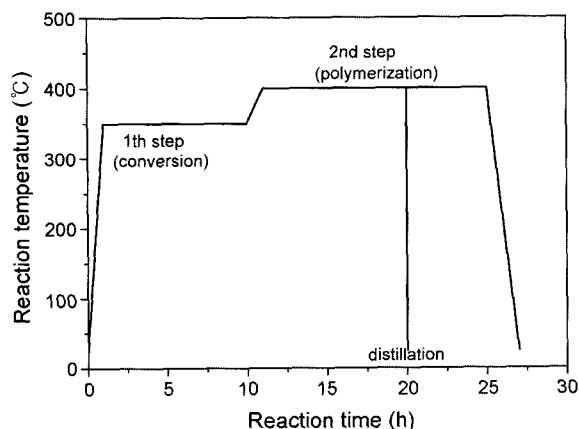


Fig. 1. Schematic diagram of 2 step process for polycarbosilane synthesis.

제조된 PCS는 FT-IR(FT/IR-460 Plus, JASCO Co., Japan) 및 GPC(Waters 2414, Ireland)을 이용하여 PCS로의 전환 거동을 분석하였다. 아울러 Melting Point 측정장치(BI9100, Bamstead/Electrothermal, UK)와 TGA(TGA/SDTA 851°, Mettler, USA)를 이용해 제조된 PCS의 녹는점과 열분해 거동 및 세라믹 수율 등을 분석하였다.

이와 같이 PCS 합성공정에서는 전환, 중합, 정제 및 재중합 과정을 통해  $M_w$ (평균분자량)이 1000 이하, 1000~3000, 그리고 10000 이상 등 다양한 분자량을 갖는 PCS를 얻었다(Table 1). 이렇게 얻어진 분자량이 1000~3000인 PCS를 노즐이 1개인 주사기형 용융방사기에 장입을 하고 진공을 유지하며 방사온도(260°C)까지 승온하여 3시간 유지 후 용융방사 하였다. 방사된 섬유는 직경 0.5 mm 드럼에 권취하여 15 cm로 잘라서 회수하였고 회수된 섬유는 200°C 대기로부터 4시간동안 안정화하였다. 안정화 전의 섬유는 약하고 취성이 강해서 잘 부서졌으나 안정화 후에는 유연해지고 강도가 증가하였다.

안정화 섬유는 아르곤 분위기가 유지되는 알루미늄관 상로에서 1200°C까지 12시간동안 승온하여 1시간 유지하여 SiC 섬유로 만든 후 상온에서 회수하였다. 또한, 제조된 SiC 섬유의 일부를 1200°C 대기로부터 산화처리 한 후 미세구조 및 상온강도를 측정하였다. SEM(JSM-6700F, JEOL Co., Japan), XRD(D/MAX-2500/PC, Rigaku, Japan), TGA(TGA/SDTA 851°, Mettler, USA) 등으로 SiC 섬유의 특성을 평가하였다. 만능시험기(INSTRON 4024, Instron, USA)를 이용하여 30 mm 스펀의 섬유를 0.5 mm/min의 cross-head speed로 인장시험하여 섬유의 강도를 측정하였다.

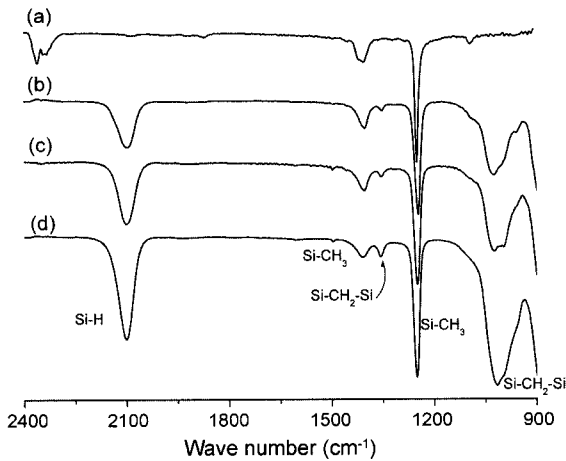
## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. PDMS로부터 PCS의 합성공정

Fig. 2는 각 촉매공정의 출발물질인 PDMS와 2단계에 걸친 전환반응공정 중 시료의 FT-IR 스펙트럼 변화를 측정 한 것이다. Fig. 2(a)는 출발물질인 PDMS(폴리다이메틸실란)의 스펙트럼이다.  $736\text{ cm}^{-1}$ 과  $828\text{ cm}^{-1}$ 의 피크는 Si-CH<sub>3</sub> bending,  $1242\text{ cm}^{-1}$ 에서는 Si-CH<sub>3</sub> stretching에 의한

Table 1. Experimental Conditions for PCS Synthesis

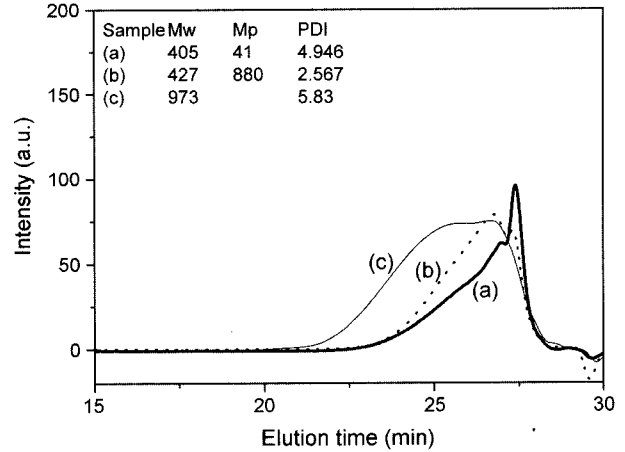
Sample	Reaction condition	Mw	Yield (%)
KICET-PCS(A)	350°C, 20 h	427	85
KICET-PCS(B)	350°C, 20 h + 400°C, 10 h	973	60
KICET-PCS(Bs)	Fraction of KICET-PCS(B)	1489	70(solid) 30(liquid)
KICET-PCS(C5)	400°C, 5 h(additional polymerization)	4605	-
KICET-PCS(C10)	400°C, 10 h(additional polymerization)	24935, 3207	-
KICET-PCS(C15)	400°C, 15 h(additional polymerization)	29090, 4460	-



**Fig. 2.** Infrared spectra of (a) polydimethylsilane, (b) polysilacarbosilane(PSCS) (reacted at 350°C for 2 h), (c) polycarbosilane oligomer reacted at 350°C for 15 h, and (d) polycarbosilane (reacted at 350°C for 20 h and 400°C for 10 h).

peak이다. (b), (c)는 1단계 공정 중 350°C에서 각각 2시간과 15시간 반응한 후의 infrared 스펙트럼으로 PCS로의 전환으로 인한 새로운 결합이 각각 2100 cm<sup>-1</sup>(Si-H)과 1020, 1355 cm<sup>-1</sup>(Si-CH<sub>2</sub>-Si)에서 나타남을 보여주고 있다. (d)는 350°C에서 20시간 전환반응을 거쳐서 폴리카보실란 올리고머를 제조한 후 이를 400°C에서 10시간 재중합한 후의 IR 스펙트럼이다. 반응시간과 온도의 증가에 따라서 1355 cm<sup>-1</sup>(Si-CH<sub>2</sub>-Si) 피크의 강도가 점차적으로 증가하였다. PDMS로부터 PCS로의 전환공정의 비율을 1355 cm<sup>-1</sup>과 1405 cm<sup>-1</sup> 피크의 강도비로부터 계산하여 Table 2에 나타내었다.<sup>8)</sup> 1단계 공정을 거친 시료의 경우 약 40% 정도가 카보실란으로 전환되었으며 나머지는 2단계 중합 및 재중합 공정에서 이루어졌음을 알 수 있었다.

Fig. 3은 중합공정을 거치면서 나타나는 분자량분포의 변화를 GPC로 측정된 것이다. 초기에 형성되는 액상실란은 분자량분포가 좁은 반면 (a)는 분자량 분포가 넓게 나타난 것으로 보이며 각각 elution time 26분의 넓은 피크와 27, 27.5분에 샤프한 피크가 나타나고 있다. 27.5분에 나타난 샤프한 피크는 전환되지 않은 액상실란과 환형 실란 등을 포함하는 피크로 보이며 350°C에서 반응이 진행됨에 따라 그 크기가 감소하고 전반적으로 피크가 왼쪽으로 이동하는 것을 알 수 있다. 반면 왼쪽의 두 피크는



**Fig. 3.** GPC chromatograms of (a) polysilacarbosilane(PSCS) (reacted at 350°C for 2 h), (b) polycarbosilane oligomer (reacted at 350°C for 15 h), and (c) polycarbosilane (reacted at 350°C for 20 h and 400°C for 10 h).

그 크기가 증가하는 것으로 보아 분자량이 증가한 것으로 보이나 M<sub>w</sub> 값은 크게 증가하지 않았다. (c)에서는 27.5분에서의 피크가 거의 없어지고 반면 26분에서의 피크가 크게 증가하였으며 M<sub>w</sub>도 크게 증가하였다.

Ishikawa<sup>6)</sup> 등은 PBDSO(폴리보로다이페닐실록산) 촉매를 이용하여 350°C에서 PCS를 합성하였으며 반응시간에 따라 평균분자량이 크게 증가하였고 이때 수율은 65% 이하였다. 제올라이트를 촉매로 합성한 경우 평균분자량은 작고 반응시간을 길게 해도 그 값이 크게 증가하지 않았으나 반응 수율은 80% 이상으로 높았다(Table 1). 이러한 결과로부터 제올라이트 350°C에서 카보실란으로의 전환공정에 효과적으로 작용하는 것으로 판단된다. PCS의 중합은 반응온도와 반응시간에 의존하며 또한 저분자량의 분율에 영향을 받는다. 그러므로 PCS내 저분자량 분율을 효과적으로 제거하면 중합속도 역시 가속화 될 것으로 보인다.

Fig. 4는 400°C에서 10시간 중합한 후 이를 250°C의 진공이 유지되는 석영튜브로에서 1시간동안 증류한 후 튜브의 중심에서 떨어진 거리에 따라 시료를 회수하여 GPC 분석을 한 결과이다. 튜브 중심엔 노란색 고형분의 PCS가 남아 있었으며 M<sub>w</sub>가 1450이었고 PDI(다분산도)는 2.6으로 정제전보다 더 작아졌다. 제거된 PCS는 투명한 액

**Table 2.** Degree of Conversion of Si-Si to Si-C Skeleton

Sample	Reaction condition	Ratio (1355 cm <sup>-1</sup> /1405 cm <sup>-1</sup> )	Yield (%)
Polydimethylsilane		-	-
Polysilacarbosilane	350°C, 2 h	0.32	25.8
Polycarbosilane oligomer	350°C, 15 h	0.43	34.9
Polycarbosilane	350°C, 20 h + 400°C, 10 h	0.98	79.1

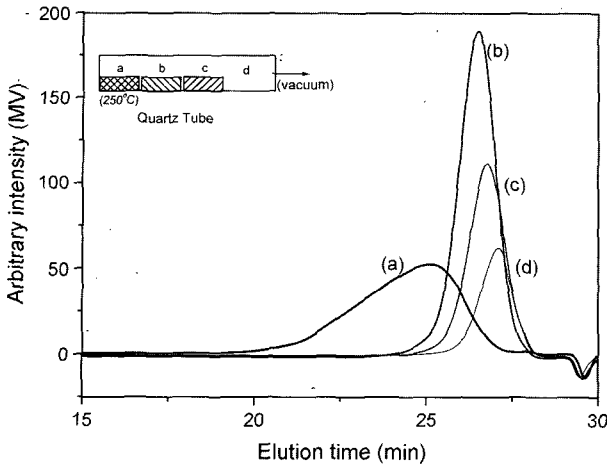


Fig. 4. GPC chromatograms of KICET-PCS distilled at 250°C for 1 h under vacuum.

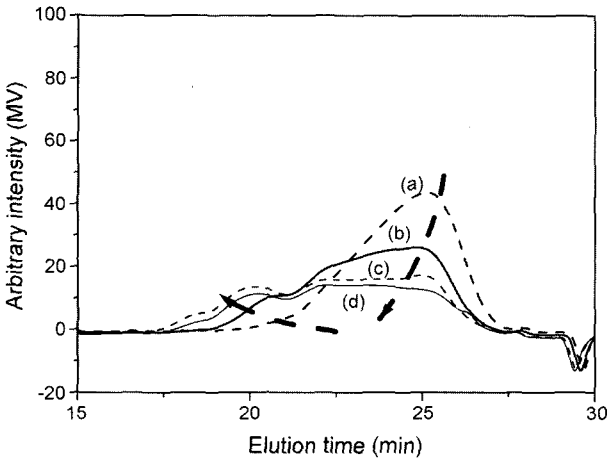


Fig. 5. GPC chromatograms of KICET-PCS distilled at 250°C for 1 h under vacuum after reaction at 350°C for 20 h and 400°C for 10 h (a), (b) polymerized further at 400°C for 5 h, (c) 10 h, and (d) 15 h.

상 또는 점성을 띤 상태이며 분자량은 300 이하였으며 IR 분석에서 나타난 PCS의 특성스펙트럼 등으로 부터 이들이 이미 카보실란으로 전환된 저분자량 PCS와 환상 실란인 것을 알 수 있었다.

Fig. 5는 정제된 고휘분의 PCS를 400°C에서 5~15시간 동안 재중합하여 얻은 시료에 대한 GPC 곡선이다. 반응시간이 증가함에 따라 중간 이하의 분자량 피크가 감소하고 10000 이상의 고분자량 부분에서 새로운 피크가 나타났다. 이는 저분자량의 PCS를 제거한 후 재중합하면 짧은 반응시간 내에 중합이 가속화된 것으로 판단된다. Fig. 6은 400°C에서 5~15시간 재중합 하여 얻은 시료에 대한 열분석 곡선이다. 중합이 진행됨에 따라 75% 이상으로 크게 세라믹 수율도 크게 증가하였다.

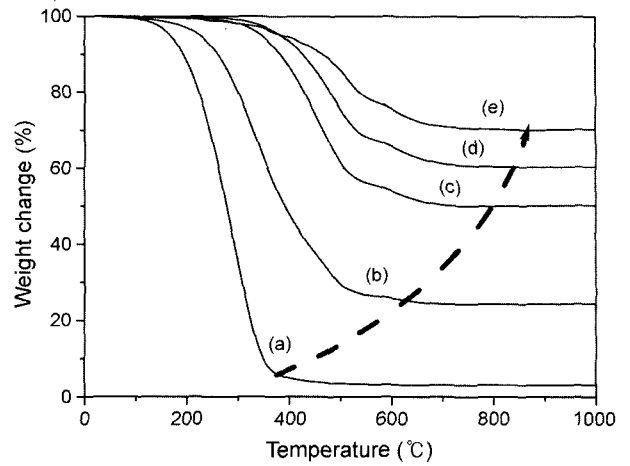


Fig. 6. TG analysis of KICET-PCS obtained by (a) reaction at 350°C for 20 h and 400°C for 10 h, (b) distilled at 250°C for 1 h under vacuum after reaction at 350°C for 20 h and 400°C for 10 h, (c) polymerized further at 400°C for 5 h, (d) 10 h, and (e) 15 h.

### 3.2. SiC 섬유 특성

PCS의 방사성(spinnability)은 분자량 분포와 녹는점에 크게 좌우되는데, 저분자량일 경우 저온 방사를 가능하게 하지만 이후 안정화 및 열처리 공정과정에서 세라믹 섬유 형성 및 섬유물성에 악영향을 미치므로, 이들을 정제과정에서 제거해야 하며 중간 및 고분자량의 분율비로 방사성 및 녹는점 등을 조절 할 수 있다.<sup>12)</sup> 방사된 섬유는 200°C에서 안정화처리를 한 후 1200°C(100°C/h) Ar 분위기에서 1시간동안 유지하여 SiC 섬유를 제조하였다.

Fig. 7에 SiC 섬유의 파단면과 이 파단면을 EDS로 선 분석을 실시한 결과를 나타내었다. 섬유의 표면은 매끈했으며 파단시 전형적인 세라믹의 파괴거동을 보였다. 섬유

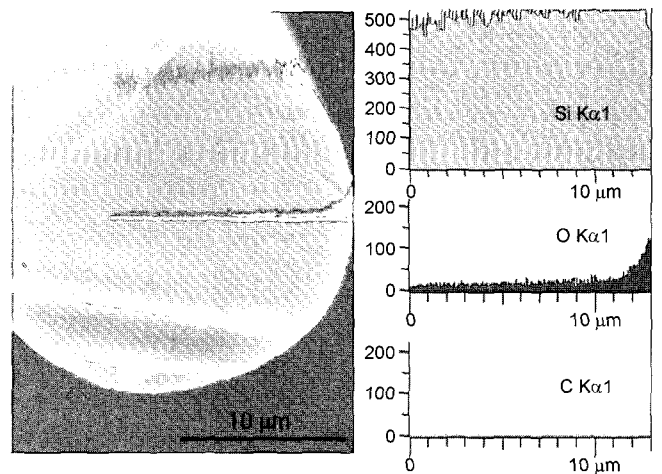


Fig. 7. Line mapping results over a cross section of SiC fiber, which shows an oxygen and carbon rich surface area of about 2 µm.

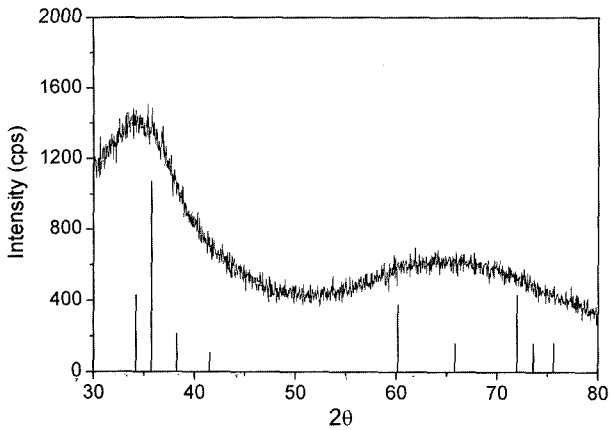


Fig. 8. XRD pattern of SiC fiber pyrolyzed at 1200°C in Ar.

단면의 직경은 약 20 μm였다. 섬유외의 외부표면에서부터 섬유의 중심으로 조성의 차이가 발견되었는데, 섬유의 표면부위에서는 산소의 농도가 약 20% 정도로 높고, 탄소의 농도도 높은 반면 Si의 농도는 적었다.

XRD 피크(Fig. 8)는 β-SiC의 특성 피크에서 broad한 형태로 나타났으며 나노사이즈의 SiC 입자가 미세하게 분산되었을 것으로 보인다. SiC 섬유에 대한 인장강도 측정 결과 1.5~1.8 GPa이었다. 측정된 시료의 일부는 내부에 수 μm 크기의 기공이 있었는데 이들은 섬유의 파단의 시발점으로 작용하였으며 강도저하의 원인이 되었다.

3.3. SiC 섬유의 산화특성

Fig. 9는 80%N<sub>2</sub>-20%O<sub>2</sub> 혼합가스를 흘리며 SiC 섬유를 1200°C까지 승온하여 12시간동안 산화시켰을 때 무게변화를 보여주고 있다. 승온 후 4시간이 지나서 무게 증가가 1.5%로 거의 일정해졌다. 산화거동은 급격한 중량증가를 보이는 영역과 중량증가가 둔해지는 평평한 두개의 영역으로 나뉘어 졌다. 초기에 SiC 섬유의 표면에서 연속

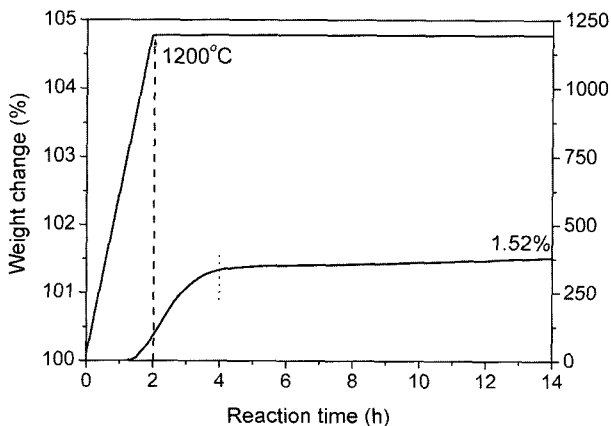


Fig. 9. TG analysis of SiC fiber at 1200°C (elevated at 10°C/min) for 12 h in air.

적인 SiO<sub>2</sub> 산화막이 형성되기 전까지는 산화의 속도가 빠르고, 약 1시간 가량 산화한 후 부터는 SiO<sub>2</sub> 산화막이 형성된 후 이 막을 통한 산소의 확산에 의해 산화가 진행되는 것으로 판단되었다. 이러한 산화거동과 산화막형성의 관계를 알아보기 위하여 산화 전 후의 섬유외의 표면과 단면에 대한 관찰을 행하였다.

Figs. 10과 11에 각각 산화 실험 전, 후의 SiC 섬유외의 표면과 단면의 SEM 사진을 나타내었다. Fig. 10(a)는 산화전의 섬유외의 표면으로서 약 수십 나노미터 정도의 거칠기를 보이는 정도로 매끈하였다. 반면, 1200°C에서 1시간 산화처리 하였을 경우 표면에 얇은 SiO<sub>2</sub> 층이 형성되었으며 부분적으로는 SiO<sub>2</sub>가 결정화하여 α-cristoballite를 형성하고 있는 것이 관찰되었다(Fig. 10(b)). 산화 실험 후의 섬유외의 파단면을 고분해능 주사전자현미경으로 관찰한 결과를 Fig. 11에 나타내었는데 산화 시험 전에는 어떠한 외부층도 관찰되지 않다가 1200°C에서 1시간 산화 후에는 약 350 nm 정도의 산화층이 균일하게 형성되어 있었으며 이

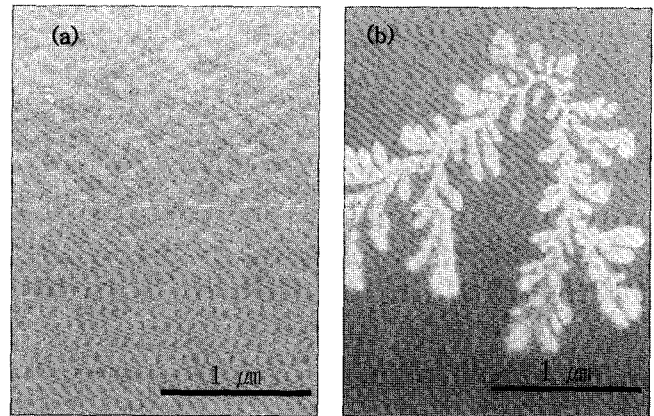


Fig. 10. Surface of SiC fiber (a) before oxidation and (b) after oxidation at 1200°C for 1 h in air.

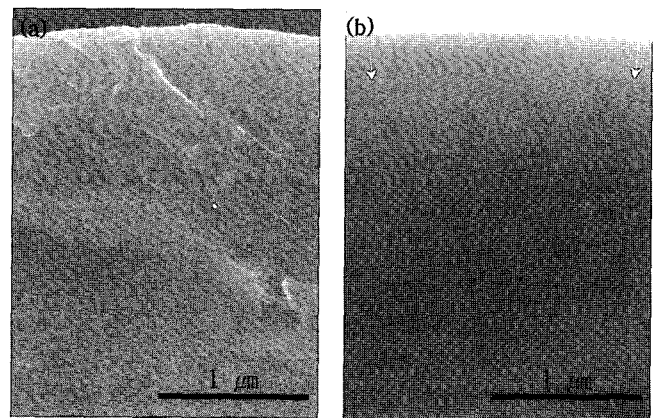


Fig. 11. Cross section of SiC fiber (a) before oxidation and (b) after oxidation at 1200°C for 1 h in air: oxidation layer with about 350 nm was formed.

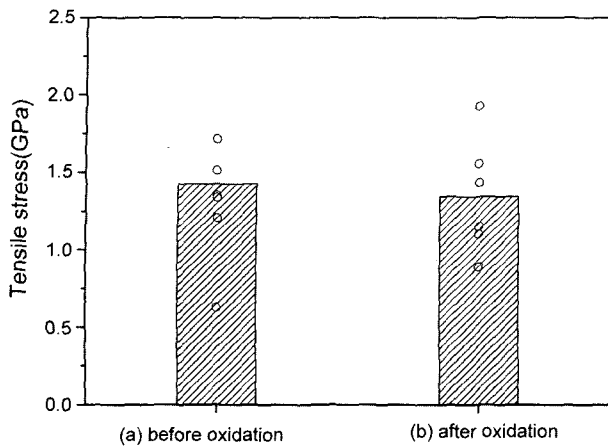


Fig. 12. Tensile strength of SiC fiber (a) before oxidation and (b) after oxidation at 1200°C for 1 h under an air atmosphere.

층은 박리되지 않고 섬유표면에 잘 붙어 있었다.

또한 산화처리한 섬유에 대한 인장강도 측정시 평균 1.5 GPa로 강도의 저하가 거의 없었다(Fig. 12). Shimoo와 Okamura 등<sup>13)</sup>은 다양한 온도/시간/분위기 조건에서 Nicalon 섬유에 대한 고온 산화거동을 연구하였는데, Nicalon 섬유를 1200°C 이상에서 산화처리 하게 되면 표면에 SiO<sub>2</sub> 층이 형성되고 형성된 SiO<sub>2</sub> 층 내에 결정상이 형성되어 균열이 생성되거나, β-SiC 입자의 조대화 및 SiOC 비정질 기지상의 분해로 인하여 기공이 형성되어 섬유강도가 저하된다고 보고하였다. 본 연구에서는 SiC 섬유의 산화로 인하여 생성된 scale의 형성이 아직 nano meter 단계로서 섬유의 표면에 균열이 형성되거나 결함이 생성되지 않았으므로 강도저하는 일어나지 않았으며, 1200°C 보다 더 고온에서의 산화거동 및 장시간에 걸친 산화 실험은 앞으로 진행될 것이다.

#### 4. 결 론

제올라이트를 반응축매로 폴리카보실란의 제조수율을 향상시키는 새로운 공정을 개발하여 이로부터 폴리카보실란 섬유를 제조하고 이의 특성을 분석하여 최초로 보고하였다. PCS 전환 및 중합을 2단계 공정으로 설계하여 다양한 분자량의 폴리카보실란을 제조하였고, 중합공정 중 저분자량 폴리카보실란을 제거함으로써 짧은 시간에 PCS의 분자량을 크게 증가시킬 수 있었다. 용융방사에 적합한 분자량을 갖도록 폴리머 비율을 조절하였으며 이로부터 얻어진 SiC 섬유는 직경이 15~25 μm이고 인장강도는 1.5~1.8 GPa이었다. 1200°C에서 1시간동안 산화시킨 섬유는 표면에 약 350 nm 정도의 균일하고 치밀한 산화층이 형성되었으나 강도저하에는 영향을 미치지 않았다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업자원부의 차세대신기술개발사업의 연구비 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. S. Yajima, Y. Hasegawa, K. Okamura, and T. Matsuzawa, "Development of High Tensile Strength Silicon Carbide Fibre Using an Organosilicon Polymer Precursor," *Nature*, **273** 525-27 (1978).
2. L. Lu, Y. C. Song, and C. X. Feng, "The Catalytic Synthesis of Polycarbosilane in the Presence of Boron Tributoxide," *J. Mater. Sci. Lett.*, **14** [23] 1674-76 (1995).
3. S. Yajima, K. Okamura, and Y. Hasegawa, "Polycarbosilane, Process for Its Production, and Its Use as Material for Producing SiC Fiber," US Patent No. 4,220,600 (1980).
4. T. Iwai, T. Kawahito, and M. Tokuse, "Method of Preparing Polycarbosilanes," US Patent No. 4,377,677 (1983).
5. Y. Hasegawa, T. Kobori, and K. Hukuda, "Organosilicon Polymer and Process for Production Thereof," US Patent No. 4,590,253 (1986).
6. T. Ishikawa, M. Shibuya, and T. Yamamura, "The Conversion Process from Polydimethylsilane to Polycarbosilane in the Presence of Polyborodiphenylsiloxane," *J. Mater. Sci.*, **25** [6] 2809-14 (1990).
7. T. Ohnaka, "Industrial Scale Fabrication and Application of Polysilane," in *Development of Organosilicon Polymers*, Ed. by H. Sakurai, CMC, Tokyo, pp. 99-114 (1999).
8. Y. C. Song, C.-X. Feng, Y.-L. Liu, Y. Lu, and Z.-L. Tan, "Synthesis of Polytitanocarbosilane Without Using Polyborodiphenylsiloxane," *J. Mater. Sci. Lett.*, **11** [13] 899-902 (1992).
9. Y. Hasegawa and K. Okamura, "Synthesis of Continuous Silicon Carbide Fibre : Part 4. The Structure of Polycarbosilane as the Precursor," *J. Mater. Sci.*, **21** [1] 321-28 (1986).
10. H. Ichikawa, F. Machino, S. Mitsuno, T. Ishikawa, K. Okamura, and Y. Hasegawa, "Synthesis of Continuous Silicon carbide Fibre : Part 5. Factors Affecting Stability of Polycarbosilane to Oxidation," *J. Mater. Sci.*, **21** [12] 4352-58 (1986).
11. Y. D. Wang, Y. Chen, and M. Zhu, "Melt Spun of Continuous Polycarbosilane Fibers," *Sci. Eng. Comp. Mater.*, **9** 159-62 (2000).
12. E. Bouillon, F. Langlais, R. Paillet, R. Naslain, F. Curege, P. V. Huong, J. C. Sarthou, A. Delpuech, C. Laffon P. Lagarde, M. Monthieux, and A. Oberlin, "Conversion Mechanism of a Polycarbosilane Precursor into an SiC Based Ceramic Material," *J. Mater. Sci.*, **26** [5] 1333-45 (1991).
13. T. Shimoo, K. Okamura, and H. Takeuchi, "Effect of Reduced Pressure on Oxidation and Thermal Stability of Polycarbosilane-Derived SiC Fibers," *J. Mater. Sci.*, **38** [24] 4973-79 (2003).