論文

Pack-cementation 방법에 의해서 탄화규소로 도포된 탄소/탄소 복합재의 산화거동

김정일* · 박인서** · 주혁종*

Oxidation Behavior of SiC Coated Carbon/carbon Composite by Pack-cementation Method

J.I. Kim*, I.S. Park** and H.J. Joo*

ABSTRACT

Although C/C composites have excellent mechanical properties at high temperature, the disadvantage of oxidation in air restricts their applications. Thus a lot of investments have been studied to improve this drawback. In this study, SiC used as a thermal protective coating material possesses almost the same expansion coefficient compared to that of carbon, so SiC was coated on 4D C/C composites by Pack-Cementation process. For SiC-coated C/C composites, optical microscopy observations were performed to estimate the conversion mechanism involved and air oxidation tests were also performed to evaluate the improvement of oxidation resistance. Afterwards the optimum conditions of coating process were estimated from the results of several analysis and tests.

초 록

탄소/탄소 복합재는 고온에서의 우수한 물성에도 불구하고, 산화에 대한 취약한 성질로 인하여 많은 분야에서 사용에 제약을 받고 있다. 그러므로 탄소/탄소 복합재의 산화안정성을 향상시키기 위해서 수많은 연구가 수행되어지고 있다. 본 연구에서는 고온에서 보다 개선된 물성과 높은 산화안정성을 부여하고, 타 도포물질과 비교해서 낮은 열팽창계수의 차이를 보이는 탄화규소를 Pack-Cementation 방법으로 4방향성 탄소/탄소 복합재에 도포하였다. 제작된 탄화규소로 도포된 탄소/탄소 복합재는 광학현미경의 관찰을 통하여 도포기구를 추정하였으며, 산화시험을 통하여 개선된 산화안정성을 조사하였다. 그리고 여러 시험을 종합 · 분석하여 도포공정의 최적의 반응조건을 연구하였다.

1. 서 론

다가오는 21세기에는 우주공간의 이용에 있어서 현재보다 먼 거리를 보다 빠르게 이동하기 위한 스페이스 플랜(Space Plane)과 HST(Hyper-Sonic Transports)의 개발이 가속화 할 것이다. 이러한 교통시스템

* 충남대학교 고분자공학과
** 국방과학연구소

에는 약 1000℃ 이상에서도 기계적 물성을 잃지 않으며, 낮은 밀도와 열팽창성, 높은 열안정성과 강도를 소유하는 탄소섬유보강 탄소재료(C/C Composite)가 내열·구조재료로서 필수불가결하다[1-3]. 그러나 원소적 탄소는 500℃정도의 낮은 온도에서 산소와 급격히 반응하여 산화탄소를 형성하는 심각한 결점을 가지고 있으므로 산화환경에서 탄소/탄소 복합재를 사용하기 위해서 수 많은 연구가 수행되었다[4-7].

탄소/탄소 복합재의 산화 저항성을 개선하는 방법에는 크게 두 가지가 있다. 한 방법은 탄소/탄소 복합재 제조 공정중에 산화 억제제를 첨가하여 산소와 기질의 접촉을 억제하는 방법이고, 다른 방법은 탄소/탄소 복합재의 표면에 산소가 통과하기 어려운 층을 형성시켜서 산소와 기질의 접촉을 차단하는 방법이다. 이제까지 연구된 산화억제제는 B, B_2O_3, ZrB_2, $B(OH)_3$, B_4C 등의 붕소화합물과 $POCl_3$, P_2O_5, H_3PO_4와 같은 인화합물 그리고 C_{12}, CC_{14}, HCl 등의 염소화합물 등이 있는데, 이러한 시스템은 1000℃정도에서 단시간의 산화방지에 우수한 방법이지만 그 이상의 온도에서나 1000℃에서 장시간동안의 산화보호시스템으로는 효과적이지 못하다. 따라서 보다 우수한 산화보호시스템으로는 산화보호피막의 도포가 필수적이다[8-10]. 산화보호피막으로는 고융점 금속, 산화물, 탄화물, 질화물 등과 같은 것들이 연구되어 졌는데, 2000℃이상에서 완벽한 산호보호시스템의 형성을 위해서 여러 가지의 물질을 함께 사용하는 다중도포시스템이 도입되어지고 있다. 이러한 산화보호시스템은 전자에 비해서 보다 고온에서 사용이 가능하나 기질과 도포막 사이에 열팽창계수차이(mis-thermal coefficient)와 낮은 wetting의 문제점을 나타내고 있다[11-12].

탄화규소는 산화도포시스템으로서 가장 주목을 받고 있는데, 이는 탄화규소가 융점과 인성이 높으며 내마모성과 내약품성이 우수하고, 1700℃ 이상의 온도에서도 단시간 사용이 가능한 도포시스템이며, 무엇보다도 탄소/탄소 복합재와 열팽창계수의 유사성으로 인하여 열충격 저항성이 우수하기 때문이다. 특히 Pack-cementation 공정에 의해서 도포된 Silicon Carbide는 탄소기지 내부로부터 gradient한 도포구조를 가지고 있으므로 열팽창계수차이(mis-thermal coefficient)에서 오는 문제점을 최소화 할 수 있다. 따라서 이러한 gradient SiC 도포는 Ti, Y_2O_3, Zr, $ZrSi_2$, Hf, HfB_2, B_4C, Si_3N_4 등과 같은 재료와 다중도포시스템의 중간매개체로 널리 연구가 되고 있다[13-15].

탄화규소 도포층을 형성하는 중요한 방법으로는 화학증착법(CVD), 분자선 Epitaxy법(MBE) 그리고 Pack cementation법 등이 있다. CVD법은 규소를 포함하는 기체상태의 화합물과 탄소를 포함하는 기체상태의 화합물을 반응시켜서 탄소/탄소 복합재에 SiC를 도포하는 방법으로 도포층과 탄소모재와의 낮은 wetting특성, 낮은 열충격 저항성 등의 결점을 가지고 있다. MBE법은 고진공 상태에서 탄소모재에 결정을 성장시키는 방법으로 도포두께의 한계와 시설장비에 비해서 낮은 효율 등의 단점을 가지고 있다. Pack cementation법은 space shuttle의 leading edge를 위해서 Vought Systems Division에서 개발된 방법이다. 이것은 고온의 혼합분말에서 발생한 기체가 탄소모재와 기체-고체 반응을 하여서 모재의 탄소를 탄화규소로 전환시키는 방법으로 탄소/탄소 복합재의 표면에서부터 내부로 gradient한 도포구조를 형성한다. 그러므로 다른 어떤 재료에 비해서 탄소기질과 우수한 wetting특성을 가지고 있으며, 모재의 치수변화가 거의 없는 산화저항막을 형성하게 한다.

본 연구에서는 고밀도의 4방향성 탄소/탄소 복합재에 다양한 조성과 실험조건으로 SiC를 도포하였다. 이들의 광학적 분석을 통해서 Pack-cementation 공정의 최적조건과 반응 메카니즘을 조사하고, 산화시험을 통해서 SiC 도포층의 산화거동을 조사하였다.

2. 실 험

2-1. 탄소/탄소 복합재 제조

본 실험에서는 UD와 2D에 비하여 보다 등방성 재료이며, 고온·고속의 Heat flux에서도 응용 도중 층간탈리 현상이 일어나지 않는 Hexagonal 형태의 4방향성 탄소섬유 Preform을 제조하였다. 섬유는 (주) 태광에서 생산되는 PAN계 탄소섬유를 사용하여 X,Y,U축은 24K로, Z축은 48K로 하였으며, 이때 Preform의 섬유분율은 50 Vol.%이었다. 제조된 Preform을 Matrix precursor인 (주)강남화성에서 생산되는 석탄타르 핏치를 이용하여 가압함침 및 탄화 (Pressure Impregnation and Carbonization ; PIC)방법으로 고밀도화한 후에 후탄화(1000℃)와 흑연화(2300℃)하였다[16]. 이러한 과정을 반복하여 시편의 밀도를 1.7 g/cm^3정도가 되도록 제조하였고, 제조된 시편은 산화시험용과 광학시험용 시편의 크기로 절단되었다.

Table 1. Characteristics of carbon fiber for fabrication of 4D C/C composites

Fiber type	Filament	Diameter (㎛)	Tensile strength (MPa)	Tensile modulus (GPa)	Ultimate elongation (%)	Specific heat (Cal/g℃)	Density (g/cm^3)
TZ-307	3000	6.85	3.4	235	1.3	17	1.80

Table 2. Characteristics of matrix precursor for fabrication of 4D C/C composites

Pitch type	Q.I. (wt%)	B.I. (wt%)	S.P. (℃)	C(%)	H(%)	N(%)	s(%)	C/H	Carbon yield (%)
Coal tar Pitch	6.31	29.30	114.70	92.61	4.44	1.20	0.49	1.738	39.52

H.I. : n-Hexane insoluble Q.I. : Quinoline insoluble
B.I. : Benzene insoluble S.P. : Softening point

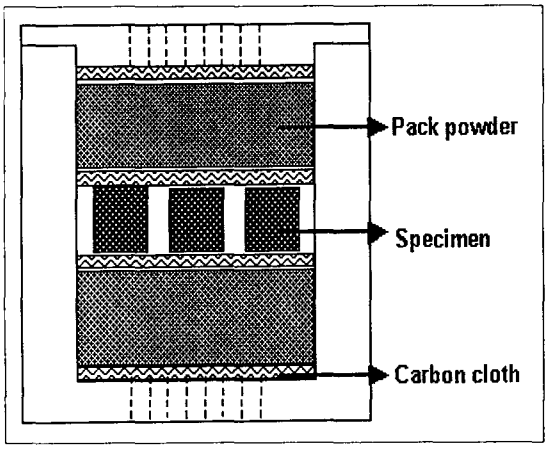

Fig. 1. Sample setting for SiC coating by Pack-Cementation process

Table 1과 2에는 보강섬유와 Matrix precursor의 특성을 나타내었다.

2-2. 탄소/탄소 복합재에 탄화규소(SiC) 층 형성

Pack cementation 공정을 위한 혼합분말을 준비하기 위해서 우선 Table 3에 나타낸 물질들을 조성에 따라서 잘 정량화하여서 Ball mill에 넣고 12시간동안 혼합한 후에 공기순환 Oven에서 건조하였다. 그리고 나서 Fig. 2와 같이 제조된 고밀도 탄소/탄소 복합재 시편을 흑연 Crucible에 혼합분말과 함께 넣고 고온전기로에 위치시켰다. 그리고 Ar분위기 하에서 각각의 시편들을 500℃/hr의 승온속도로 1650, 1750와 1850

Table 3. Characteristics of pack powder mixture for the SiC coating of 4D C/C composites

	Formula	Density	Purity	F. W.	Particle size	Provider
Silicon Carbide (Hexagonal type)	SiC	3.217	-	40.10	200-450 mesh	Aldrich
Silicon	Si	2.330	99%	28.09	-325 mesh	Aldrich
Silicon dioxide	SiO_2	2.600	Extra pure	60.09	-	Junsei
Aluminum oxide	Al_2O_3	3.970	99.99%	101.96	1㎛	LECO
Molybdenum disilicide	$MoSi_2$	6.310	99%	152.11	<2㎛	Aldrich
Boron (crystalline)	B	2.350	95%	10.81	-325 mesh	Aldrich

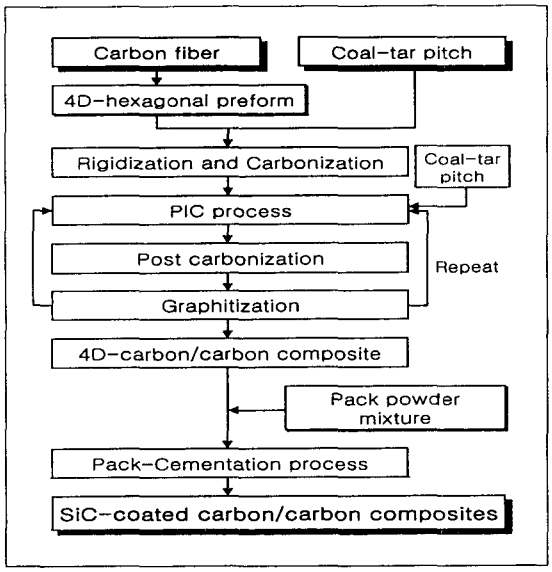

Fig. 2. Flow chart for densification and coating process of 4D C/C Composites

℃까지 가열하였다. 각각의 온도에서 4시간동안 반응시킨 후에 상온으로 서냉시켰다. Table 4에 혼합분말의 조성과 반응온도를 나타내었다.

Fig. 2에 나타낸 전체적인 공정도의 방법으로 제조된 SiC 도포 탄소/탄소 복합재는 개선된 산화안정성을 알아보기 위해서 50cc/min의 공기를 주입하면서 분당 10℃/min의 승온속도로 1500℃까지 TGA 시험을 하였다. 또한 XRD와 SEM/EDS의 분석을 통해서 도포막의 형태와 형성기구를 조사하였다.

Table 4. The components of pack powder mixtures and the temperatures of reaction

Sample number	Contents of pack powder mixure (wt%)						Reaction temperature (℃)
	SiC	Si	Al_2O_3	SiO_2	$MoSi_2$	B	
1	60	30	10				1650
2	57	30	10			3	1650
3	60	30		10			1650
4	57	30		10		3	1650
5	60	30			10		1650
6	57	30			10	3	1650
7	60	30	10				1750
8	57	30	10			3	1750
9	60	30		10			1750
10	57	30		10		3	1750
11	60	30			10		1750
12	57	30			10	3	1750
13	60	30	10				1850
14	57	30	10			3	1850
15	60	30		10			1850
16	57	30		10		3	1850
17	60	30			10		1850
18	57	30			10	3	1850

3. 결과 및 고찰

3-1. SiC 도포의 광학적 분석 결과

제조된 탄소/탄소 복합재가 Pack-Cementation 공정을 거치면서 시각적으로 표면색의 변화를 확연하게 나타내었다. 주로 진한 청회색 계열를 띠고 있었으나 간혹 연한 황토색 계열을 나타내는 시편도 있었다. 또한 대부분 표면이 원래의 무늬 형태를 그대로 유지하고 있는 것으로 볼 때, 단순히 도포물질이 시편의 표면을 뒤덮는 것이 아니라는 것을 알 수 있으며, 고르게 도포되어 있다는 것을 알 수 있었다.

그러나 이러한 도포 물질이 SiC인지를 확인할 수 없기 때문에 시편의 표면을 XRD로 분석해서 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 모든 시편들이 온도와 혼합분말의 조성에 따라서 피크의 강도변화는 있어도 전체적으로 같은 경향을 나타내고 있었다. 시편들의 피크를 아래의 Hexagonal 타입의 SiC의 피크와 비교할 때 2-θ값이 36°, 60° 그리고 72°부근에서 일치하였다. 이는 SiC의 (220), (111) 그리고 (311)면의 특성피크로서 도포된 물질의 Hexagonal 타입의 SiC임을 확인할 수 있었다. 또한 4D 탄소/탄소 복합재의 특성피크인 26°부근에서 미약하게 피크가 나타난 것으로 볼 때 탄소/탄소 복합재의 표면에도 아직

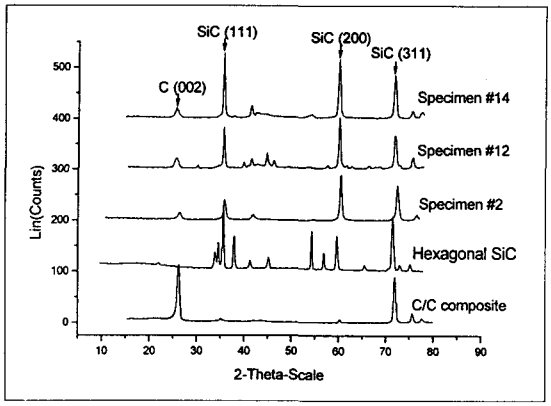

Fig. 3. X-ray diffraction pattern of SiC coated 4D C/C Composites

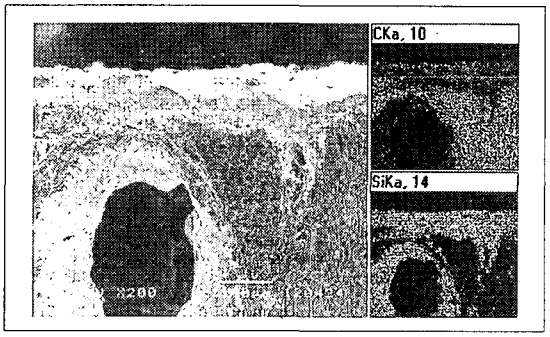

Fig. 4. SEM/EDS mapped C & Si photograph of cross-section of SiC coated 4D C/C Composite(sample # 8)

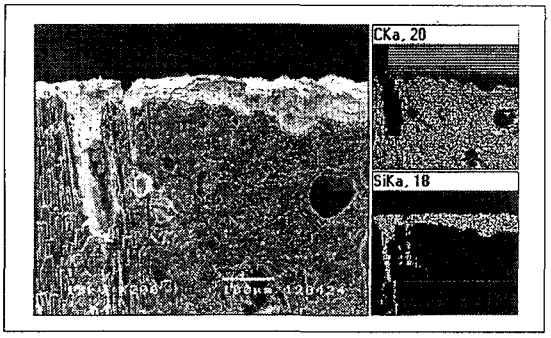

Fig. 5 SEM/EDS mapped C & Si photograph of cross-section of SiC coated 4D C/C Composite(sample # 18)

미반응 탄소가 존재함을 알 수 있었으며, Pack-Cementation 공정이 단순한 표면도포 공정이 아님을 확인할 수 있었다. 그리고 탄소/탄소 복합재의 다른 특성피크가 나타나지 않은 것을 볼 때, SiC가 잘 도포되어 있다는 것을 판단할 수 있었다.

이러한 시편들의 도포막의 두께 및 도포막의 형태, 그리고 미세구조를 알아보기 위한 SEM과 규소로 mapping한 EDS 분석결과를 Fig. 4와 5에 나타내었다. 규소로 mapping된 EDS의 결과에서 볼 수 있듯이 모든 시편들이 5~70㎛ 정도의 SiC 도포막을 형성되었다. 그리고 탄소조직의 형태에 따라서 도포막의 두께가 차이를 보임을 알 수 있었다. 즉 섬유와 같이 조직이 조밀한 부분은 도포막의 두께가 얇았으며, 저밀도의 기지부분은 도포막의 두께가 두꺼웠다. 이것은 도포막이 화학기상증착법(CVD)과 같이 SiC가 단순히 표면에 증착되는 것이 아니라 pack powder에서 발생한 규소계열의 기체상이 탄소모재와 접촉으로 인하여 탄소원자가 규소 원자로 치환되는 반응을 통해서 SiC의 도포막을 형성한다는 것을 보여주는 결과이다. 즉 탄소조직이 조밀한 부분은 기체상의 침투가 용이하지 못하여 도포막이 얇게 생성된 것이다. 이러한 결과는 Fig. 6에 나타낸 그림과 같이 Al_2O_3와 SiO_2 와 같은 carrier 가스에 의해서 발생된 SiO, SiO_2, Si_2O_2 등의 산화규소 계열의 가스가 탄소모재와 반응하여 SiC를 형성하고, 탄소모재의 탄소원자는 CO나 CO_2 가스로 다시 pack powder에 전달되어서 산화규소 가스를 발생시킨다는 O. Paccaud, D. C. Rogers 그리고 M. Kondo 등의 논문에서 주장한 도포 메카니즘과 일치하였다 [17-19]. 이러한 메카니즘의 또 다른 증거는 Fig. 4와 5에서 보여지는 것처럼 탄소/탄소 복합재에 존재하는 열린기공을 통해서 복합재의 깊숙한 내부까지도 SiC로 도포되어 있는 것이다. 즉 SiC 전환반응이 단순히 탄소모재의 표면에서 고체-고체반응의 결과가 아니라 pack powder에서 발생한 가스에 의한 기체-고체 반응임을 알 수 있다.

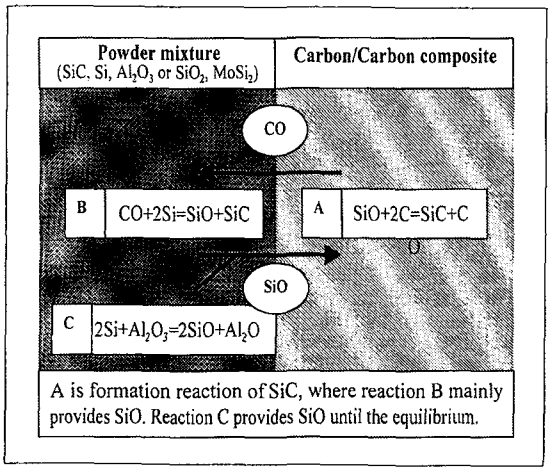

Fig. 6. A series of reaction in thermodynamic consideration for SiC conversion

Pack-Cementation 공정 후의 도포두께에 대한 경향성은 질량변화에 의한 결과에서 나타나는 것처럼 pack powder의 carrier 물질에 따라 약간의 차이를 보이지만, 일반적으로 반응온도가 높을수록, 그리고 보론을 첨가한 것이 SiC 도포막이 두껍게 형성되었다.

Fig. 7와 8은 시편의 표면을 SEM으로 관찰한 사진

Fig. 7. SEM photograph of surface of SiC coated 4D C/C Composite (specimen # 1, 7 & 13)

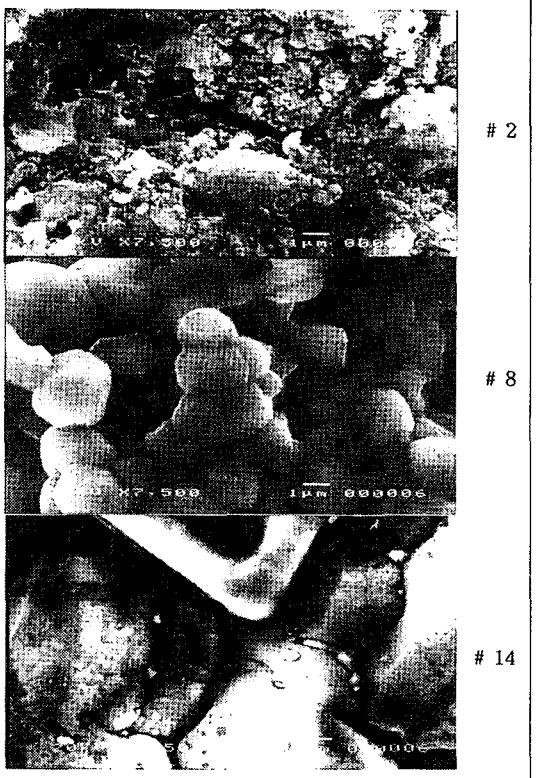

Fig. 8. SEM photograph of surface of SiC coated 4D C/C Composite (specimen # 2, 8 & 14)

으로 pack powder의 조성비와 온도에 따라서 형성된 SiC 결정의 크기와 모양이 변화됨을 보여주었다. 사진에서 볼 수 있듯이 일반적으로 온도가 높고, 붕소가 첨가된 경우가 큰 결정을 형성하였다. 그 중에서 SiO_2를 carrier 물질로 사용한 시편의 경우만 1850℃에서 오히려 결정의 크기가 줄어드는 현상을 나타내었다. 이러한 것은 XRD 분석에서 나타난 Lc의 차이와 거의 일치하는 것을 알 수 있었다. 그리고 1850℃에서 형성된 SiC 결정은 거의 부드러운 각도의 형태를 나타내고 있었다.

2-2. 내산화실험

제조된 SiC 도포된 탄소/탄소 복합재의 내산화성을 알아보기 위하여 1500℃까지 10℃/min의 승온속도로 50cc/min의 공기를 흘려보내면서 TGA 실험을 행하였다. Fig. 9, 10 그리고 11은 Pack-Cementation 공정의 온도에 따라서 분리하여 TGA 시험의 결과를 탄소/탄소 복합재와 비교해서 나타낸 그래프이다. 일단 모든 시편들이 순수한 탄소/탄소 복합재에 비교해서 크게 산화저항성이 개선된 것을 알 수 있다. 특히 산화개시온도의 경우 탄소/탄소 복합재가 500℃ 부근에서 서서히 시작되지만 SiC로 도포된 시편들은 900℃ 부근에서 산화되기 시작했다. 또한 1500℃ 산화시험 후의 잔류량도 최소 15%에서 97%까지 남아있었다. Fig. 9는 1650℃에서 Pack-Cementation 공정을 수행한 시편들의 TGA 실험결과로서 carrier 물질로 $MoSi_2$와 촉매로 붕소를 사용한 시편(# 6)이 가장 우수한 산화안정성을 나타내었다. 그러나 붕소를 넣지 않았을 때(시편 # 5)는 가장 나쁜 산화안정성을 보인 것으로 보아서 $MoSi_2$는 적당한 carrier 물질이 아니라는 것을 알 수 있다. 즉 $MoSi_2$는 다른 carrier 물질처럼

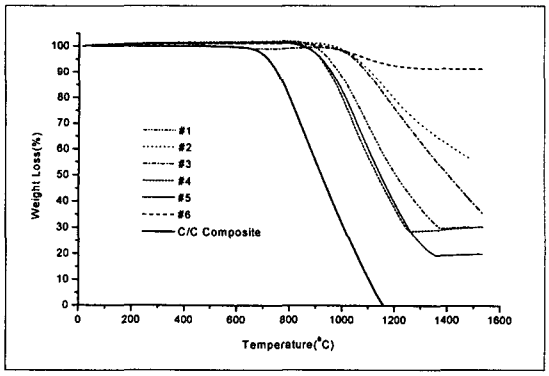

Fig. 9. TGA thermograms of SiC coated 4D C/C Composites in air(process temp. : 1650℃)

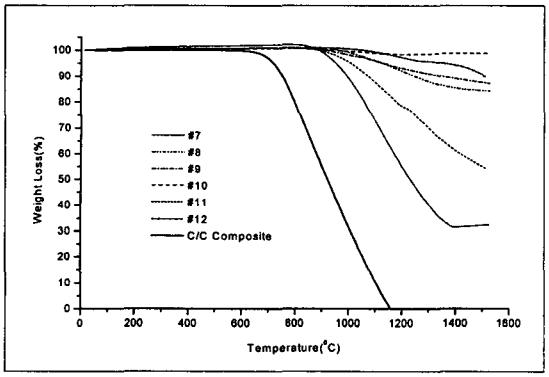

Fig. 10. TGA thermograms of SiC coated 4D C/C Composites in air(process temp. : 1750℃)

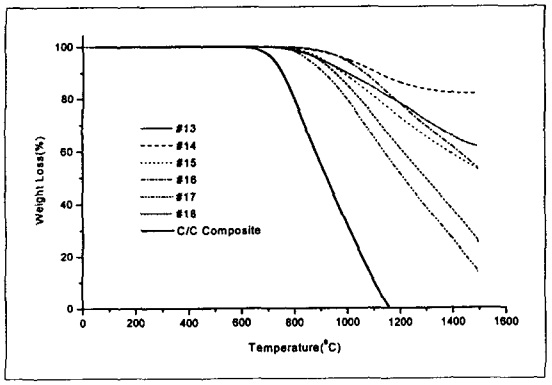

Fig. 11. TGA thermograms of SiC coated 4D C/C Composites in air(process temp. : 1850℃)

자체 산소원자를 가지고 있지 않지 때문에 탄소를 규소와 치환하여 SiC로 전환시키는 것은 불가능하고 반응로에 존재하는 산소를 통해서만 발생할 수 있다는 것이다. 그러므로 $MoSi_2$는 붕소와 반응을 통해서 발생된 많은 규소계열 가스의 일부만이 SiC로 전환되고, 대부분은 탄소기질의 표면에 도포되면서 CVD와 같은 효과를 나타낸 것으로 사료된다. 1750℃에서 도포된 시편들의 산화시험 결과(Fig.10)에서는 SiO_2와 붕소를 사용한 시편(# 10) 그리고 1850℃에서 도포된 시편들의 산화시험 결과(Fig.11)에서는 Al_2O_3와 붕소를 사용한 시편(# 14)이 가장 우수한 산화안정성을 나타내었다. 이는 carrier 물질로서 SiO_2가 사용되었을 때 반응온도가 1650℃인 경우는 낮은 증기압으로 인하여 발생된 산화규소 가스의 양이 작아서 SiC로 완전한 전환이 안되었으며, 반응온도가 1850℃인 경우는 반응성이 너무 높아서 발생가스들이 SiC로 전환뿐만 아니라 탄소기지를 산화시키는 반응도 함께 일어나기 때문에 반응온도가 1750℃인 경우에 비해서 낮은 산화안정성을 나타낸다고 사료된다. 또한 carrier 물질이 Al_2O_3인 경우 온도가 높아질수록 증기압이 증가하므로 도포막이 두껍게 형성되므로 우수한 산화안정성을 나타내었다. 그러나 반응온도가 1900℃ 이상에서는 carrier 물질에서 발생한 Al_2O 가스가 탄소와 반응하여 Al_4C_3를 우선적으로 생성한다는 연구결과를 고려할 때[19], 반응온도를 1850℃ 이상으로 높이는 것은 부적당하다. 모든 산화시험에서 촉매로 사용한 붕소를 첨가한 시편이 그렇지 않은 시편보다 우수한 산화안정성을 보였다. 이는 붕소가 가스의 발생을 돕고, SiC 전환반응의 활성화에너지를 낮추는 역할을 하는 것으로 사료된다. 즉 일반적으로 모든 시편의 산화안정성은 SiC 도포두께와 비례적인 관계를 보이고 있는 것을 생각할 때, 붕소는 SiC 형성을 활성화하여 도포막을 보다 두껍게 형성시키는 역할을 하는 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 고밀도의 4방향성 탄소/탄소 복합재에 다양한 조건의 Pack-Cementation 공정으로 SiC를 도포하였고, 이들의 광학적 분석을 통해서 최적조건과 반응 메카니즘을 조사하고, 산화시험을 통해서 SiC 도포층의 산화거동을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 도포된 표면의 XRD 분석을 통해서 도포된 물질이 Hexagonal 타입의 SiC임을 알았다.

2) SEM/EDS 분석을 통해서 반응 메카니즘이 규소가 탄소로 치환되어서 SiC를 형성하는 전환반응임을 알 수 있었다.

3) 900℃정도에서 산화가 시작되었으며, 산화실험 후의 잔류량도 최소 15%에서 최고 97%로 순수한 탄소/탄소 복합재와 비교하여 산화안정성이 크게 향상되었음 알 수 있었다.

4) 최적의 시험조건은 carrier 물질로 SiO_2를 사용하고, 촉매(붕소)를 첨가하여 1750℃에서 반응한 경우이었다.

후 기

본 연구는 한국과학재단의 핵심연구과제(981-1106-025-2)의 지원에 의해서 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. B. Capdepuy, "L`Industrie Ceramique", No. 845, 1990, p.20.

2. T.A. Heppenheimer, "The National Aerospace Plane", Pasha Market Intelligence, 1987

3. 日本航空宇宙工業會編., "次世代宇宙航空機開發動向調查報告書", スペ-スプレ-ン 開發動向調查,

1988

4. D. W. Mckee, "Borate Treatment of Carbon Fibers and Carbon/carbon Composites for Improved Oxidation Resistance", Carbon, Vol. 24, No.6, 1986, pp.737-741.

5. E. L. Courtright, and J. T. Prater : U. S. DOE Rep. PNL-SA-20302, 1992.

6. G. S Pierre : Proc. AIAA 7th Annual Conf. Matr. Tech./Composite Tech., 1991, pp.181.

7. A. W. Obst, and M. W. Hyer, NASA. CR-4701, 1996.

8. D. W. Mckee, "Oxidation Behavior of Matrix Inhibited Carbon/carbon Composites", Carbon, Vol.26, No.5, 1988, pp.659-665.

9. D. W. Mckee, Chemistry and Physics of Carbon, 1st Ed., Vol.16, Marcel Dekker Inc., New York, 1973, pp.1-67.

10. E. J. Hippo, N. Murdie, and W. Kowbel, "The Effect of Acid Treatments on Subsequent Reactivity of Carbon/carbon Composites", Carbon, Vol.27, No.3, 1989, pp.331-336.

11. A. Barkatt, E. D. Verink, Jr., and L. R. Smith, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1988, 125

12. M. D. Alvey and P. M. George, "ZrPt3 as High Temperature, Reflective, Oxidation-resistant Coating for Carbon/carbon Composites", Carbon, Vol.29, 1991, pp.523-530.

13. O. Yamamoto, T. Sasmoto, and M. Inagaki., "Antioxidation of Carbon/carbon Composites by SiC Concentration Gradient and Zircon Overcoating", Carbon, Vol.33, No.4, 1995, pp.359-365.

14. W. J. Wei, and T. M. Wui, "Oxidation of Carbon/carbon Composite Coated with SiC-(Si/$ZrSi_2$)-$ZrSi_2$", Carbon, Vol.32, No.4, 1994, pp.605-613.

15. H. T. Tsou and W. Kowbel., "A Hybrd PACVD SiC/CVD Si_3N_4/SiC Multilayer Coating Oxidation Protection of Composite", Carbon, Vol.33, No.9, 1995, pp.1279-1288.

16. H. J. Joo, et al., 23rd Biennial Conference on Carbon, "Carbon 97", Penn. State Univ. U.S.A. 1997, pp.584-585.

17. D. C. Roger, D. M. Shuford, and J. I. Mueller, "Formation Mechanism of A Silicon Carbide Coating for A Reinforced Carbon/carbon Composite", Proc. 7th International SAMPE Tech. Conf., 1975, pp.319-336.

18. O. Paccaud, and A. Derre, "Silicon Carbide Coating for Carbon-carbon Composites Produced by A High Temperature Pack-cementation Process", Advances in Inorganic Films and Coatings, 1995, pp.609-616.

19. M. Kondo and T. Morimoto, "コンヴァージョン法によるSiC層の形成機構と微細構造", 日本金屬學會誌, 第11 , 1997, pp.1228-1233.