

## Tumbling Bed 에서 화학증착법에 의해 증착되는 열분해탄소의 특성에 미치는 Silicon-Alloying 의 효과

윤 영 진 · 이 재 영  
한국과학기술원 재료공학과  
(1983년 2월 11일 접수)

### The Effect of Silicon-Alloying on the Characteristics of the Pyrolytic Carbons Deposited in Tumbling Bed by CVD

Young-Jin Yoon and Jai-Young Lee

Dept. of Materials Science and Engineering KAIST

(Received Feb. 11, 1983)

#### ABSTRACT

In this study the silicon-alloyed isotropic pyrolytic carbon was deposited in the tumbling bed from the pyrolysis of propane and silicon tetrachloride and investigated whether the silicon-alloyed isotropic pyrolytic carbon deposited in this study was usable as biomaterial or not.

The silicon-alloyed isotropic pyrolytic carbon was varied by controlling the process variables such as propane concentration and the argon flow rate flowing into the silicon tetrachloride bubbler at a fixed reaction bed temperature of 1200°C, a rotation of reaction tube of 40 rpm, a bed particle weight of 7.5 g and a total flow rate of 2l/min; the propane concentration was varied from 10 to 70% and the argon flow rate flowing into the silicon tetrachloride bubbler, from 0 to 1000 cc/min.

The results show that the silicon-alloyed isotropic pyrolytic carbon was obtained at all conditions investigated. And then the alloyed silicon content is ranging from 7 to 14.5 wt. %. The density and deposition rate of deposited silicon-alloyed isotropic carbon increased according to silicon content and propane concentration. And the apparent crystal size ( $L_c$ ) of pyrolytic carbon is not changed with silicon content. The density and apparent crystallite size are respectively in the range of 1.94 to 2.06 and 20 to 25 Å. It is shown that the silicon-alloyed isotropic pyrolytic carbon obtained in this experiment is usable as biomaterial.

#### I. 서 론

Pyrolytic Carbon 은 900~2500°C 의 온도 범위에서 Propane, Methane 등의 탄화수소를 열분해하여 얻어지고<sup>1)</sup> 증착조건에 따라 여러가지 조직을 지니고 있으며 그 조직의 변화에 따라 다양한 성질을 지니고 있으며<sup>2)</sup> Rocket 의 Nozzle 이나 Nose Cone<sup>3)</sup>, 복합재료<sup>4)</sup>, High Temperature Gas Cooled Reactor 에 쓰이는 핵연료 입자의 Coating 재료<sup>5)</sup> 등 여러가지 분야에서 사용되어 왔다. 또한 최근에는 Isotropic Structure 를 가

지는 Pyrolytic Carbon 이 Heart Valve 나 Dental Implant 등과 같은 생체재료로서도 이용되고 있다.

그러나 이러한 생체재료로서 요구되는 특성은 Biocompatibility 즉, 생체와의 친화력이 좋아야 하며, 그중 특히 Heart Valve 나 Dental Implant 등은 하루에도 수 단번씩 반복하중을 받으므로, Biological Environment 에서 내마모성이 크고 Fatigue Strength 가 커야한다<sup>6)</sup>.

그러나 순수한 Isotropic Pyrolytic Carbon 은 Biocompatibility 는 우수하지만 내마모성이나 Fatigue Strength 가 떨어진다. 따라서 보통 Pyrolytic Carbon

에 Silicon 을 Alloying 시켜 내마모성이나 Fatigue Strength 를 증가시켜 사용한다.

그러나 현재까지 이러한 Silicon 이 Alloying 된 Isotropic Pyrolytic Carbon 은 Fluidized Bed 에서만 얻어져 왔다. 그러나 Fluidized Bed 는 Bed Partide 과 Substrate 를 반응 Gas 로 띄워야 하므로 반응 Gas 가 많이 들고 증착시킬 수 있는 Substrate 의 크기에 제한을 받는 등 여러가지 단점이 있다. 따라서 제 정호<sup>9)</sup> 류 우석<sup>10)</sup>씨는 이러한 단점을 보완한 Tumbling Bed 라는 새로운 장치를 개발하였으며 이 장치를 사용하여 순수한 Isotropic Pyrolytic Carbon 을 얻을수 있었다. 그렇지만 아직까지 Tumbling Bed 에서 Silicon 이 Alloying 된 Pyrolytic Carbon 은 증착되지 않았다.

따라서 본 실험에서는 이러한 Tumbling Bed 를 사용하여 Propane Gas 와 Silicon 화합물을 동시에 열분해 시킴으로써 Silicon 이 Alloying 된 Isotropic Pyrolytic Carbon 을 증착시키고자 하였다. 이 때 실험변수로서 Propane 의 농도와 Silicon 의 양을 변화시켜 얻은 증착층의 특성조사를 하여 생체재료로서 이용될 수 있는가를 조사하여 보았다.

## II. 실험장치 및 방법

### 1) 시료준비

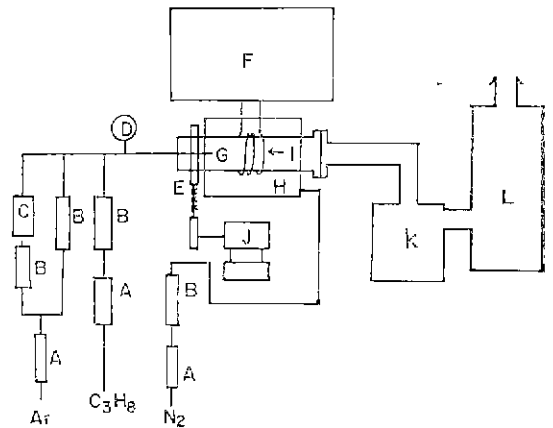
본 실험에서 사용한 시료 Bed Particle 은 11~20 mesh 의 Sea Sand 입자를, Substrate 로는 직경이 18mm 두께가 2.54mm 인 흑연 disc 를 사용하였다. 또 본 실험에서는 Carrier Gas 로 Argon Gas 를, Carbon Source 로 Propane Gas 를 사용하였으며 Silicon Source 로는 공급용 Silicon Tetrachloride(SiCl<sub>4</sub>) 용액을 사용하였다.

### 2) 실험장치

본 실험에서 사용한 실험장치를 Fig. 1 에 나타내었다. 여기서 Propane Gas 와 Argon Gas 는 모두 Drierite 를 통과시켜 수분을 제거한 후, Fisher & Porter 회사의 Flowmeter 로 반응 Gas 조성을 조절하여 반응관으로 흘러 주었으며 Reaction Zone 에 도달하는 동안 Mixing 이 이루어지게 하였다.

본 실험에서 SiCl<sub>4</sub> 용액을 반응관으로 유입하는 장치로는 Bubbler 를 사용하였다. 이것은 SiCl<sub>4</sub> 용액 내부로 Argon Gas 를 흘려주어 Argon Gas 에 SiCl<sub>4</sub> 용액이 혼합되도록 한 것이다. 이 때 혼합되는 SiCl<sub>4</sub> 의 양은 Bubbler 에 흘려주는 Argon Gas 의 Flow Rate 에 따라 변한다.

Fig. 2 는 본 실험에서 사용한 반응관을 자세히 그린 그림으로 중앙의 80mm 부분이 실제로 반응이 일



- |                               |                   |
|-------------------------------|-------------------|
| A : Drierite                  | G : Reaction tube |
| B : Flowmeter                 | H : Water jacket  |
| C : SiCl <sub>4</sub> bubbler | I : Work coil     |
| D : Pressure gauge            | J : Motor         |
| E : Chain                     | K : Trap          |
| F : R.F. Generator            | L : Trap          |

Fig. 1. Schematic Diagram of Experimental Apparatus

어나는 Reaction Zone 인데 여기에 Substrate 와 Sand Particle 을 넣고 Motor 로 회전시키면서 반응을 시킨다. 본 실험에서는 반응관을 Induction Furnace 로 가열했으며 반응관과 Work Coil 사이에 Mullite Tube 를 끼워서 Work Coil 에 의한 반응관의 냉각효과를 방지하도록 해주었다.

또 반응관의 흑연 부분의 산화를 막기 위해 Water Jacket 을 만들고 내부를 Nitrogen 분위기로 해주었다. 반응결과 생긴 배기 Gas 중 Soot 만 걸러낸 다음 대기 중으로 방출시켰다.

### 3) 실험방법

본 실험은 반응관의 온도, Total Surface Area, Total Flow Rate, R. P. M. 은 일정하게 유지하고 Propane 의

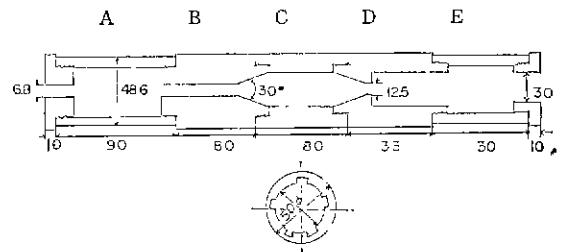


Fig. 2. Schematic Diagram of Tumbling Bed

농도와 Silicon의 양측  $\text{SiCl}_4$  Bubbler로 유입되는 Argon의 Flow Rate를 변화시켰다.

즉 대기압에서 온도는  $1200^\circ\text{C}$ , Total Flow Rate는 2l/min, R.P.M.은 40으로 일정하게 하였으며 Total Surface Area는 Sand Particle의 양을 7.5g으로 일정하게 해 주었다. 위와 같은 조건에서 Propane의 농도를 10, 30, 50, 70 vol%로 변화시켰으며 각 농도에 대해  $\text{SiCl}_4$  Bubbler로 유입되는 Argon의 Flow Rate를 0, 200, 400, 600, 800, 1000cc/min으로 변화시켰다.

4) 특성조사

(1) 밀도측정

반응이 끝난 흑연 Disc를 증착면에 평행인 방향으로 절단하여 흑연 부분을 Emery Paper로 갈아 내고 증착층만 얻어낸 다음 Bromoform ( $d=2.677\text{g/cc}$ )과 Ethylalcohol ( $d=0.79\text{g/cc}$ )을 사용하여 Sink-Float Method<sup>13)</sup>로 밀도를 측정하였다.

(2) Apparant Crystallite Size (Lc)

Apparant Crystallite Size (Lc)는 밀도 측정에서 사용된 시편과 같은 시편을 X-Ray Diffractometer로 Scan하여 Bragg Angle이  $13^\circ$  되는 점에서 (002)면에 대한 Peak를 얻어 이 Peak의 Half Maximum Intensity의 Width로부터 Scherrer Equation을 사용하여 계산하였다. 이 때 사용한 X-Ray는 Ni-Filtered Cu Ka였다.

$$Lc = \frac{K \cdot \lambda}{B(002) \cos \theta_B}$$

여기서 K: Shape factor (0.89)

$\theta_B$ : Bragg Angle

$\lambda$ : Wavelength

B(002): Half Maximum Intensity에서의 Angular Width (radians)

(3) 증착속도

Tumbling Bed에서 증착속도는 증착시간에 따라 변하지 않으므로 본 실험에서는 증착된 두께를 증착시간으로 나누어서 결정하였다. 증착층의 두께는 흑연 Disc의 평평한 부분에서 10 point 이상 측정하여 평균값을 사용하였다.

(4) 현미경 조직

현미경 조직은 각 실험마다 증착된 흑연 Disc와 Sand Particle을 Mounting하여 Polishing한 후 Bright Field와 Polarized Light에서 관찰하였고 또 증착면과 증착층의 수직 파단면을 SEM으로 관찰하였다.

(5) Silicon의 함량

본 실험에서 Silicon의 함량은 합금된 Silicon이 모

두 Silicon Carbide<sup>12)13)</sup>로 존재하고 Carbon Matrix의 밀도는 주어진 Propane의 농도에서 Silicon의 첨가에 의해 변하지 않는다고 가정하여, 증착층의 전체밀도와 Carbon Matrix의 밀도로부터 다음과 같이 계산하여 구하였다.

$$Si(\text{wt}\%) = \frac{(d-d_0) \times 312}{(d-d_0) \times 3.2 + (3.2-d) \times d_0} \times 0.7 \times 100$$

여기서 d: 시편의 밀도

$d_0$ : 주어진 프로판 농도에서 silicon

이 첨가되지 않은 경우의 순수한 Pyrolytic Carbon의 밀도

SiC의 이론밀도:  $3.2\text{g/cm}^3$

SiC에서 Si의 fraction(wt): 0.7

(6) Preferred Orientation

본 실험에서 Preferred Orientation은 편광 현미경하에서 Microstructure를 관찰함으로써 결정하였다.<sup>7)14)</sup>

III. 결과 및 고찰

(1) X-ray Diffraction Pattern

Fig. 3은 Silicon이 14.2 wt% Alloying된 경우의 Pyrolytic Carbon의 X-ray Diffraction Pattern이다. 이 Diffraction Pattern을 살펴보면 Bragg Angle이  $13^\circ$  되는 점과  $18^\circ$  되는 점에 Peak가 나타나는 것을 관찰할 수 있다. 여기서  $13^\circ$  Peak은 Pyrolytic Carbon의 (002) Peak이며  $18^\circ$  Peak은  $\beta$ -SiC의 (111) Peak이다. 이로부터 Pyrolytic Carbon에 Silicon을 Alloying시키는 경우 Silicon은 Hexagonal (Wurtzite) Type의 Structure를 가지는  $\beta$ -SiC의 형태로 Carbon Matrix에 섞여 있다는 것을 알 수 있다.

(2) Alloying된 Silicon의 양

Fig. 4는 Carbon Matrix의 밀도와 증착층의 밀도로부터 계산된 Silicon의 양을  $\text{SiCl}_4$  Bubbler로 유입되는

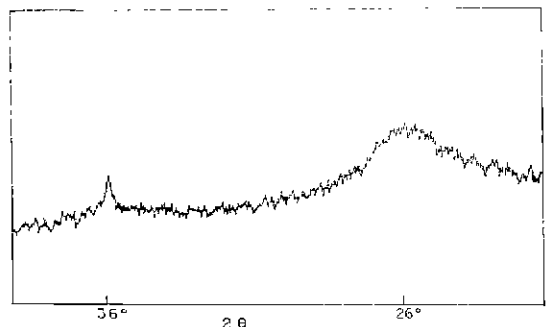


Fig. 3. X-ray Diffraction Pattern ( $\text{C}_3\text{H}_8$  Cone.: 30%, Si Content: 14.2 wt%)

Argon 의 Flow Rate 에 대해 Plotting 한 그림이다. 이 그림에서 보면 Alloying 된 Silicon 의 양은 Argon 의 Flow Rate 에 따라 7 wt%에서 14.5 wt% 사이의 값을 보인다. 그러나 실제로는 Carbon Matrix 의 밀도가 Silicon 의 양에 따라 현저히 감소하므로<sup>14)</sup> 실제의 Silicon 의 양은 밀도로부터 계산된 값 보다 더 커지게 될 것으로 예상된다.

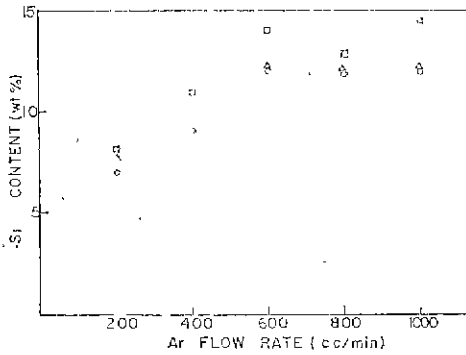


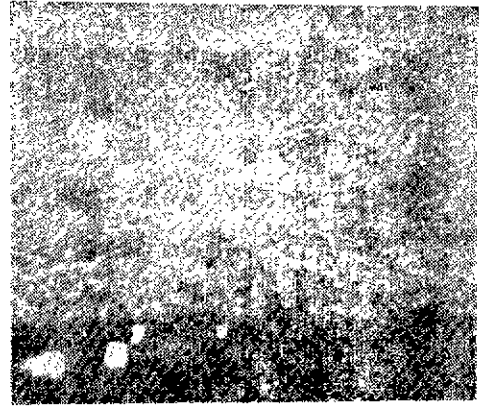
Fig. 4. Silicon Content in the Si-Alloyed Pyrolytic as a Function of Argon Flow Rate into the Bubbler

그러나 실제로 생체제로로서 이용될 수 있는 Pyrolytic Carbon 은 Silicon 의 함량이 8 wt%<sup>7)</sup> 이상되어야 하므로 본 실험에서 얻어진 Pyrolytic carbon 은 생체제로로서 이용될 수 있는 특성을 지닌 것을 알 수 있다.

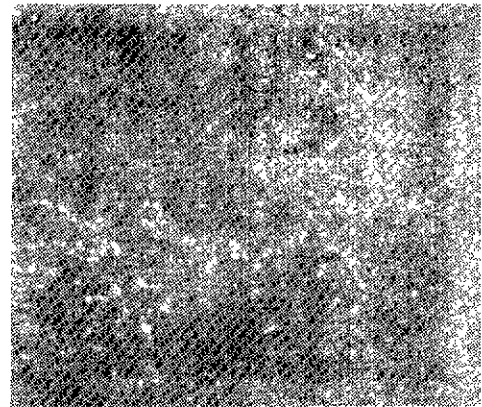
(3) Microstructure

Fig. 5 (a), (b)는 각각 순수한 Pyrolytic Carbon 과 Silicon 이 Alloying 된 Pyrolytic Carbon 의 단면을 편광 현미경으로 관찰한 사진이다. 이 사진에서 보면 순수한 Pyrolytic Carbon 과 Silicon 이 Alloying 된 Pyrolytic Carbon 이 모두 편광에서 반응을 보이지 않고 검게 나타난다. 이로부터 이들이 모두 Isotropic Structure 임을 알 수 있다. 또 이 사진에서 보면 미세한 흰 점들이 분산되어 있는 것을 관찰할 수 있는데 이 흰점들은 gas phase 에서 형성된 droplet 들이 편광에서 반응하여 나타나는 것이다<sup>16)</sup>.

Fig. 6 은 순수한 경우와 Silicon 이 Alloying 된 경우의 Pyrolytic Carbon 의 증착면과 증착층의 수직과 단면을 SEM 으로 관찰한 사진이다. (a), (c)는 순수한 Pyrolytic Carbon 을, (b) (d)는 Silicon 이 Alloying 된 Pyrolytic carbon 을 나타낸다. 또 (a), (b)는 증착면으로 배율이 7000배이고 (c), (d)는 수직과 단면으로 배율이 3000배이다. Fig. 6 (b) (d)에서 볼 수 있는 것처럼 Silicon 이 Alloying 된 경우에는 Fig. 6 (a), (c)의 순



(a)



(b)

Fig. 5. Microstructures in Polarized Light( $\times 1000$ )  
(a) Ar flow rate into  $SiCl_4$  Bubbler 0cc/min  
(b) Ar flow rate into  $SiCl_4$  Bubbler 200 cc/min.

수한 Pyrolytic Carbon 에서는 보이지 않는 불규칙한 모양의 흰 점들이 분포되어 있는 것을 알 수 있다. Energy-Dispersive Analysis of X-ray 로 분석한 결과 이러한 흰 점들이 Silicon Carbide 입자들이라는 것을 확인할 수 있었다. 또 Fig. 6 의 사진들을 살펴보면 그 구조가 둥근 형태의 Growth Feature 로 구성되어 있는 것을 관찰할 수 있다. 이와같은 사실은 Isotropic Structure 가 Gas Phase 에서 Homogeneous Nucleation 에 의해 형성된 Droplet 들이 Substrate 에 증착됨에 의해 형성되었다는 것을 말해 주고 있다<sup>17)</sup>.

또 Fig. 6 (b) (d)에서의 Growth Feature 의 크기가 Fig. 6 (a), (c)에서의 Growth Feature 의 크기 보다 작다. 이로부터 Silicon 이 Alloying 된 경우에는 순수한 Pyrolytic Carbon 의 경우에 비해, Gas Phase 에서 핵 생성 속도보다 핵 생성 속도가 더 컸다는 것을 의미한다.

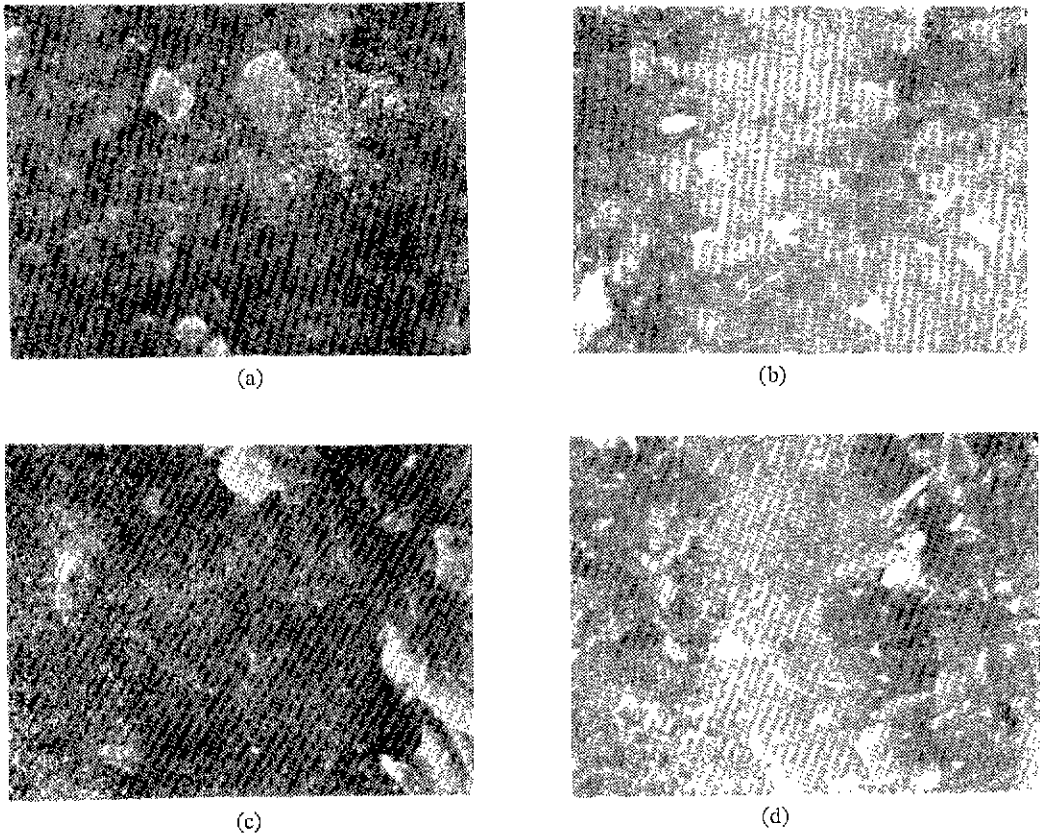


Fig. 6. Scanning Electron Micrographs of As-De-positd Plane and Fracture Sdrface in C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> conurnttratan 30%

(a) As-Deposited plane without Si  
(c) Fracture Surface without Si

(b) As-Deposited Plane with Si  
(d) Fracture Surface with Si

(4) 밀도에 미치는 Coating variable 의 영향

Fig. 7 은 증착된 Pyrolytic Carbon 의 밀도의 변화를 나타낸다. Fig. 7(a)는 Propane 농도에 대한 밀도의 변화이며 Fig. 7(b)는 SiCl<sub>4</sub> Bubbler로 유입되는 Argon Flow Rate에 대한 밀도의 변화이다. Fig. 7(a)에서 보면 증착층의 밀도는 Propane 의 농도가 증가할수록 증가하고 있다. 그 이유는 Propane 의 열분해 반응이 흡열반응이기 때문이다<sup>15)</sup>.

다시 말해 Propane 의 농도가 커지게 되면 Bed 내부에서 많은 반응열을 빼앗아 온도는 떨어지게 된다. 그런데 보통 1500°C 이하의 온도에서 Hydrocarbon 으로부터 Pyrolytic Carbon 을 증착시키는 경우에는 온도가 감소함에 따라 밀도가 증가한다<sup>16)</sup>.

따라서 Propane 의 농도가 증가함에 따라 증착되는 Pyrolytic Carbon 의 밀도는 증가하는 것이다.

Fig. 7(b)를 살펴보면 주어진 Propane 의 농도에서 밀도는 처음에 Silicon 의 함량에 따라 급격히 증가

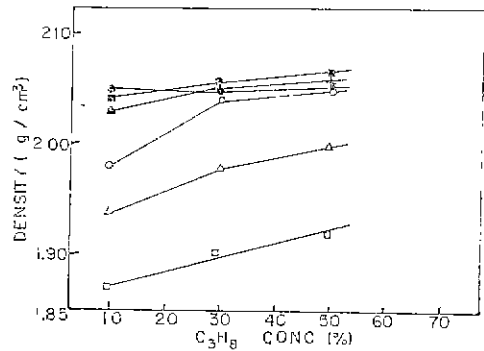


Fig. 7(a). Density as a Function of Propane Concentration.

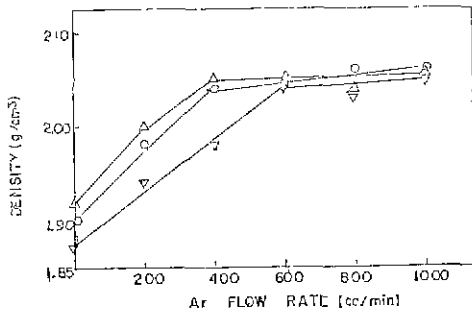


Fig. 7(b). Density as a Function of Ar Flow Rate into the Bubbler

하다가 어느정도 이상이 되면 서서히 증가하는 것을 볼 수 있다. Silicon 이 적게 첨가되었을 때 증착층의 밀도가 Silicon 함량에 따라 급격하게 증가하는 이유는 Silicon 이 순수한 Pyrolytic Carbon ( $d \approx 1.90 \text{ g/cc}$ ) 보다 밀도가 큰 Silicon Carbide ( $d \approx 3.2 \text{ g/cc}$ ) 의 형태로 증착층에 섞여 증착되기 때문이다<sup>12)</sup>. 그러나 Silicon 의 첨가량이 증가하게 되면 증착층의 Carbon Matrix 의 밀도가 현저하게 감소하기 때문에<sup>15)</sup> Silicon Carbide 에 의한 증착층의 밀도 증가량이 감소되어, Silicon 의 함량이 큰 경우에는 Silicon 의 함량의 증가에 따라 증착층의 밀도가 서서히 증가하게 된 것이다.

(5) 증착속도에 미치는 Coating Variable 의 영향

Fig. 8은 증착층의 증착속도 변화를 나타낸다. Fig. 8(a)는 Propane 농도에 대한 증착속도의 변화이며, Fig. 8(b)는  $\text{SiCl}_4$  Bubbler 에 유입되는 Argon 의 Flow Rate 의 변화에 대한 증착속도의 변화를 나타낸다.

Fig. 8(a)에서 보면 증착속도는 Propane 의 농도가 증가함에 따라 증가하는데 그 이유는 농도가 증가하면 증착될 수 있는 Carbon Source 가 많아지기 때문이다.

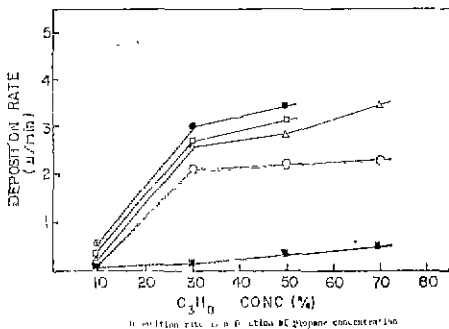


Fig. 8(a). Deposition Rate as a Function of Propane Concentration.

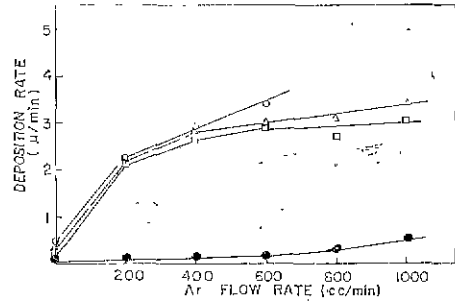


Fig. 8(b). Deposition Rate as a Function of Ar Flow Rate into the Bubbler.

Fig. 8(b)에서 보면 증착속도는 처음에는 Silicon 의 양에 따라 급격하게 증가하다가 Silicon 의 함량이 어느 정도 이상이 되면 서서히 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 처음에 증착속도가 급격히 증가하는 이유는 분할현에서 사용한 Silicon Source 인  $\text{SiCl}_4$  가 반응온도에서 분해하여 발생되는 Chloride Ion 이 Free Radical<sup>19)</sup> 을 형성하게 되고 이 Free Radical 이 중합반응을 촉진시키기 때문이다.

그러나  $\text{SiCl}_4$  의 양이 더욱 증가하더라도 Chloride Ion 에 의한 촉매작용은 그와 비례해서 증가하지 않는다. 따라서 Silicon 의 함량이 어느정도 이상이 되면 증착속도는 Silicon 의 함량에 따라 서서히 증가한다. 한편 Propane 농도가 10%인 경우에는 Silicon 의 함량에 따라 증착속도는 그다지 증가하지 않는데, 이는 비록 Chloride Ion 에 의한 촉매작용이 가능하더라도 증착될 수 있는 Carbon Source 가 적기 때문에 반응속도가 크게 영향을 받지 않기 때문으로 생각된다.

(6) Apprant Crystallite Size 에 미치는 Coating Variable 의 영향

Fig. 9에는 Apprant Crystallite Size(Lc)를  $\text{SiCl}_4$  Bubbler 에 유입되는 Ar 의 Flow Rate 에 대해서 Plottting 하였다. Fig. 9를 살펴보면 Lc는 Silicon 의 양에 따

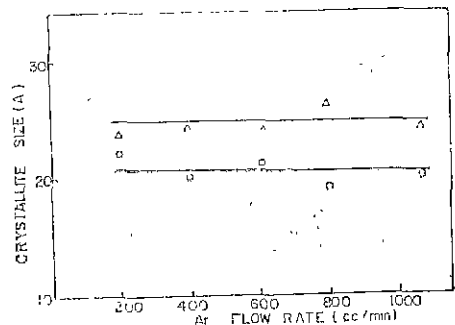


Fig. 9. Apprant Crystallite Size as a Function of Ar Flow Rate into the Bubbler

과 거의 일치하고 있으며, 농도가 증가함에 따라 증가한다. 본 실험에서 측정된 Lc 값은 20~25Å 이었다.

IV. 결 론

(1) Turbiding Bed 에서도 Fluidized Bed 에서처럼 Silicon 이 Alloying 된 isotropic Pyrolytic Carbon 을 얻을 수 있었으며, 이 때 Alloying 된 Silicon 의 양은 7~14.5 wt% 정도이며, 이것은  $\beta$ -SiC 의 형태로 존재한다.

(2) Silicon 이 Alloying 된 isotropic Pyrolytic Carbon 의 밀도는 1.94g/cc~2.06g/cc 이며, Silicon 의 함량이 증가할수록, Propane 의 농도가 증가할수록 증가하였다.

(3) 증착속도는 Silicon 함량이 증가할수록 Propane 의 농도가 증가할수록 증가하였다.

(4) Apparant Crystallite Size(LC)는 20~25Å 으로서 Silicon 함량에 따라 변하지 않고, 농도가 증가함에 따라 약간 증가한다.

(5) 본 실험에서 증착시킨 Pyrolytic Carbon 은 특성 조사 결과 생체재료로서 이용될 수 있다는 것을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. H. B. Palmer and C. F. Cullis, In Chemistry and Physics of Carbon, vol. 1, (Edited by P. L. Walker, Jr.), Marcel Dekker, NY, 1965
2. P. L. Walker, Jr., "Carbon-An Old but New Materials", *Carbon*, 10(1972) 369
3. Martin C. Hughes, Joseph J. Copeland, Richard H. Singleton and Kenneth E. Undercoffer, "Interim Report for Period Dec. 1972-Jan. 1974, AFRL-TR-74-15, vol. 1.
4. Gwyn M. Jenkins, "Biomedical applications of carbon fibre reinforced carbon in implanted prostheses", *Carbon*, 15(1977), 33
5. W. V. Gooddel, "Development and utilization of pyrolytic-carbon-coated carbide fuel for the high-temperature gas-cooled reactor", *Nucl. Sci. Eng.*, 20(1964), 201
6. B. Geutler, Rl L. Beatty, "Low density pyrolytic-carbon coatings for nuclear fuel particles", *Electro-*

- chem-Tech*, 5(1967), 189
7. J. C. Bokros In Chemistry and Physics of Carbon, vol 5, (Edited by P. L. Walker, Jr.), Marcel Dekker, NY, 1969
8. J. C. Bokros, "Carbon biomedical devices", *Carbon*, 15(1977), 355
9. Jung-Ho Je, "Study on the process development and the characteristics of pyrolytic carbon-Effects of concentration and bed area-", KAIST Thesis, 1981
10. Woo-Seok Ryu, "Study on the process development and the characteristics of pyrolytic carbon", KAIST Thesis, 1981
11. Ronald Lee Beatty, "Pyrolytic carbon deposited from propane in a fluidized bed", ORNL-TM-1649, Jan., 1917
12. J. L. Kaac and T. D. Gulden, "Structure and mechanical properties of codeposited pyrolytic C-SiC alloys", *J. Am. Cer. Soc.*, 54(1971), 605
13. T. D. Gulden, "Deposition and microstructure of vapor-deposited silicon carbide", *J. Am. Cer. Soc.*, 51(1968), 424
14. R. J. Price, J. C. Bokros, K. Koyama and J. Chin, "Structure and properties of pyrolytic carbons prepared in a fluidized bed between 1900 and 2400°C", *Carbon*, 4(1966), 263
15. R. J. Akins and J. C. Bokros, "The deposition of pure and alloyed isotropic carbons in steady-state fluidized beds", *Carbon*, 12(1974), 439
16. E. Pollmann, J. Pelissier, C. S. Yust and J. L. Kaac, "Transmission electron microscopy of pyrocarbon coatings", *Nucl. Tech.*, 35(1977), 301
17. J. C. Bokros, "Variation in the crystallinity of carbons deposited in fluidized beds", *Carbon*, 3(1965), 201
18. R. J. Dillendorf, "The deposition of pyrolytic graphite", *J. Chim. Phys.*, 57(1960), 815
19. C. F. Cullis and A. C. Norris, "The influence of chlorine on the formation and properties of pyrolytic carbons", *Carbon*, 12(1974), 218