

高壓下 Ni-C 液相 속에서의 fullerene型 球狀黑鉛粒자의 形成

朴 鍾 九

한국과학기술연구원 재료연구단 세라믹스공정연구실
(1993. 3. 20. 접수)

Formation of the Fullerene-type Graphite Spherulites in the Ni-C Liquid under High Pressure

Jong-Ku Park

Ceramics Processing Lab., Div. of Materials, KIST, Seoul 136-791, Korea
(Received Mar. 20, 1993)

요약 : 高温高壓下에서의 Ni-C 液相 중에서 球狀黑鉛粒자의 형성과정을 밝히기 위한 실험적인 관찰을 행하였다. 구상 흑연입자는 다이아몬드 안정역에서 유지하는 동안 안정한 형태로 생성되어 성장하였다. 이 때의 구상 흑연입자는 多結晶形態가 아닌 연속적으로 성장한 많은 결함을 포함하는 單結晶形態(fullerene型)를 하고 있었다. 表面分析機(Auger electron spectroscopy) 및 高分解能 透過電子顯微鏡을 이용한 분석결과 구상 흑연 입자는 sp^2 및 sp^3 결합을 갖는 탄소원자가 混在되어 있는 결정상태임이 밝혀졌다. 다이아몬드 안정역으로부터 흑연 안정역으로 압력이 감소함에 따라 흑연입자의 모양이 球形에서 平板形으로 연속적으로 변해가는 것이 관찰되었다. 다이아몬드 안정역에서 형성되는 구상 흑연입자는 sp^3 결합을 가지는 탄소 원자의 안정적인 존재 때문인 것으로 해석되었다. 많은 결함을 포함하는 큰 크기의 fullerene型 구상 흑연입자가 연속적으로 성장하는 사실은 Kroto가 예측한 대형 fullerene의 성장과정을 실험적으로 뒷받침해 주는 결과라 생각된다.

ABSTRACT : The formation of the graphite spherulites has been studied experimentally in the Ni-C liquid under high pressure and temperature. In the diamond-stable region the graphite spherulites were formed and grew stably. They were not the polycrystalline particles but the single crystals of the fullerene-type, respectively, grown spirally with much imperfection. And they were proved to be in a mixture state of carbon atoms with sp^2 - and sp^3 -bonding by an Auger electron spectroscopy and a high resolution transmission electron microscope. As the pressure decreased from the diamond-stable region to the graphite-stable region, the shape of the graphite particles changed gradually from the sphere to the flaky shape. The formation of the graphite spherulites was attributed to the stable existence of the carbon atoms with sp^3 bonding in the diamond-stable region. The formation of the large fullerene-type graphite spherulites with much imperfection is well agreed with Kroto's prediction for growth of the giant fullerene¹.

Key words : fullerene-type graphite spherulites, high pressure, diamond-stable region, nickel-carbon liquid.

1. 서론

일반적으로 둥근 외형을 갖는 흑연입자, 즉 구상 흑연입자(球狀黑鉛粒子, graphite spherulites)를 포함하는 구상화흑연 주철(鑄鐵)은 두 가지 방법으로 제조할 수 있다. 불규칙한 형상의 흑연(flaky graphite)을 포함하는 주철을 장시간 동안 열처리하여 흑연입자를 구상화(球狀化, spherodizing treatment)시켜서 얻는 방법²과 주철의 용탕을 주조하기 직전에 실리콘, 마그네슘 등의 접종제(接種劑, inoculant)를 첨가하여 곧바로 구상 흑연입자가 형성된 주조물을 제조하는 방법³이 있다. 그러나 흑연결정의 전형적인 모양은 약한 결합으로 지탱되는 평행한 (0001)면이 차례로 적층되어 있는 육각 평판형이다. 즉 평형 모양 흑연결정에서 (0001)면의 표면 에너지가 동일 결정 내 다른 어떤 결정면의 표면 에너지보다 현저히 낮다. 이와 같은 성질을 갖는 육각 평판형인 흑연으로부터 형성된 구상 흑연입자의 단면구조는 Fig. 1과 같다고 간주되고 있다.³ 최종적으로 구상 흑연입자의 표면에 노출되는 결정면이 (0001)이 되면 같은 부피의 흑연에서 최소의 에너

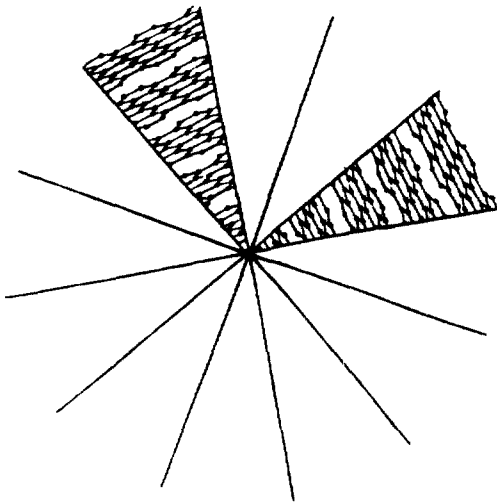


Fig. 1. Schematic representation of the internal structure of the graphite spherulite³.

지 상태가 되며, 이 때의 구상 흑연 입자의 구조는 구의 중심으로부터 여러 개의 원추형 결정립이 집합되어 있는 모양(다결정체)이다. 그러나, 이것은 최종 상태에 대한 해석의 결과이고 어떤 과정을 거쳐서 평판형으로 존재하던 흑연입자가 구형으로 성장하게 되고 응고시 구상 흑연입자의 핵이 어떻게 생성되는가에 관한 설명을 제시한 것은 아니다.

철(Fe)과 유사한 니켈(Ni)의 경우에 접종제의 첨가 없이 용탕의 냉각속도(응고속도)만을 조절하여 다른 형상의 흑연입자를 얻은 결과가 보고된 바 있다.⁴ 냉각속도가 빠른 경우에는 완전한 구형의 흑연입자가 형성되며 느린 냉각상태에서는 수지상의 흑연입자가 형성되고 중간 정도의 냉각속도에서는 완전한 구형과 평판형의 중간 정도인 장미꽃 모양의 흑연입자(vermicular graphite or rosette graphite)가 형성되는 것으로 보고되었다. 한편, 고압하에서 Ni-C의 액상(주로 공정조성(共晶組成) 내지는 과공정조성(過共晶組成), 이하에서 단순히 'Ni 액상'이라 함)을 냉각시켰을 때 구상 흑연입자가 형성되는 것이 보고되어 있다.⁵ 이 때의 구상 흑연입자 형성의 이유는 고온·고압하의 Ni 액상 중에서 안정하던 탄화니켈(Ni_3C)이 빠른 속도로 냉각되면서 급격히 분해되기 때문에 안정한 형태로 자라지 못하고 구형으로 성장하기 때문인 것으로 해석되었다. 이러한 해석은 Ni_3C 가 상압의 Ni 액상 중에서는 안정하게 존재하지 못한다는 결과와 냉각속도의 조절만으로 구상 흑연입자가 얻어진 결과⁴와는 서로 일치하지 않는 것이다.

본 연구에서는 고온·고압하의 Ni 액상 중에서 구상 흑연입자가 어떻게 형성되는 것인지를 밝히고, 그것의 형성기구를 밝히고자 하였다.

2. 실험방법

고온·고압에서 Ni 액상(주로 과공정조성) 내에서 형성되는 흑연입자의 형상을 관찰하기 위하여 사용된 장치는 벨트형 초고압발생장치였다. 초고압발생부의 개략적인 구조는 Fig. 2(a)와 같다. 시료의 구조(Fig. 2(b))는 흑연층과 Ni층을 교대로 적층한 것이었으며,

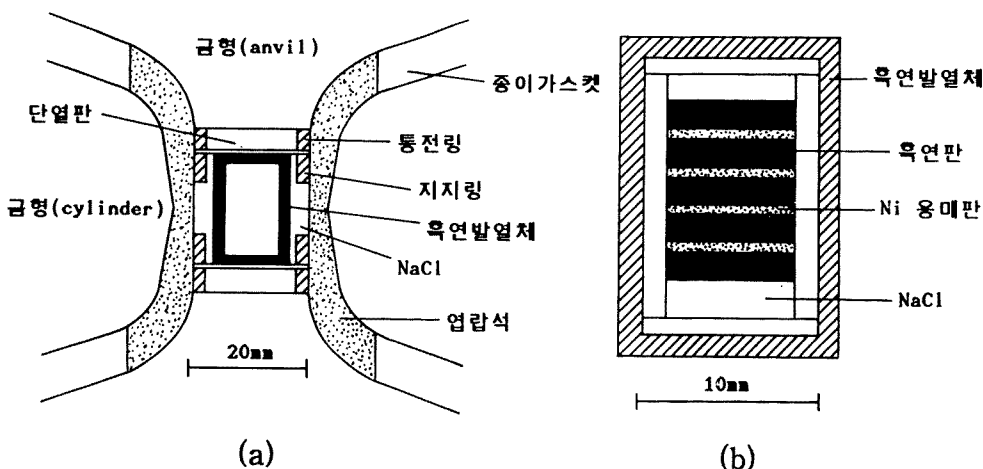


Fig. 2. Schematic drawings of (a) high pressure chamber and (b) specimen assembly.

탄소가 흑연층으로부터 Ni 액상 속으로 확산하여 들어가게 하였다. 고압공간에서 발생하는 압력은 상온에서 비스무스(Bi, 2.55 GPa), 탈륨(Tl, 3.57 GPa), 바륨(Ba, 5.5 GPa)의 상변태점을 이용하여 측정하였다. 전력투입시 발생하는 온도는 Pt6%Rh-Pt13%Rh의 열전대를 압력공간 중심에 삽입하여 측정하였다. 시료의 가열시 구성재료의 열팽창에 의한 압력변화 및 열전대의 기전력에 미치는 압력의 효과는 보정하지 않고 측정시의 값을 그대로 사용하였다.

시료를 초고압공간에 배치하고 4.0 GPa 내지 4.6 GPa의 압력까지 가압한 다음 전력을 일정한 속도로 투입하여 가열(1300℃~1450℃)하였다. 일정 시간 동안 가열한 후 전력을 차단하고 상온으로 냉각하였으며 일부의 시편은 가열 후 전력을 완전히 차단하지 않고 서서히 감소시켜 냉각속도를 느리게 하였다. 압력을 상압까지 떨어뜨린 후 시편을 회수하였다. 회수된 시편은 세로로 절단한 다음 그 단면을 경면연마하였다. 연마면의 미세조직은 광학현미경(光學顯微鏡) 혹은 주사전자현미경(走査電子顯微鏡, scanning electron microscope(SEM))을 써서 관찰하였다. 단면상에 노출된 구상 흑연입자의 단면을 표면분석기(表面分析機, Auger electron spectroscopy(AES))로 분석하여 구상 흑연입자를 구성하는 탄소원자의 결합형태를 조사하였다. 일부의 시편을 (황산+질산)의 수용액과 왕수에서 처리하여 흑연입자를 추출하고 SEM으로 형상을 관찰하였다. 구상 흑연입자가 포함된 Ni층을 이온밀링(ion

milling)으로 얇게 하여 분해능이 높은 투과전자현미경(透過電子顯微鏡, high resolution transmission electron microscope(HRTEM))으로 구상 흑연입자의 내부조직을 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3. 1. 구상 흑연입자의 형성

Ni 액상내에서의 탄소상(相)의 존재형태는 온도 압력에 따라 결정되는 흑연 안정역과 다이아몬드 안정역 중 어디에 속하느냐에 따라 달라진다.⁶ 특히 Ni는 다이아몬드 합성의 촉매(觸媒 혹은 溶媒)이기 때문에 압력의 변화에 따른 두 상(相)의 영역은 쉽게 구분될 수 있다. 흑연 안정역에 있을 때는 Ni 액상 중에는 당연히 흑연입자가 존재하지만 다이아몬드 안정역에 있을 때는 다이아몬드 입자가 형성된다. 그러나 다이아몬드 안정역이라 하더라도 다이아몬드-흑연 평형선(平衡線) 부근의 다이아몬드 안정역에서는 적은 수의 다이아몬드 입자가 많은 양의 흑연입자와 항상 공존하게 된다.

Fig. 3에는 흑연 안정역(4.0 GPa, 1450℃)에서 유지한 시편에서의 Ni층의 단면미세조직(a)과 다이아몬드 안정역(4.5 GPa, 1450℃)에서 유지한 시편에서의 Ni층의 단면미세조직(b)이 제시되어 있다. 흑연 안정역에서는 전형적인 판상(세로단면에서는 막대 모양으로 보임)의 흑연결정이 관찰되지만 다이아몬드 안정역에

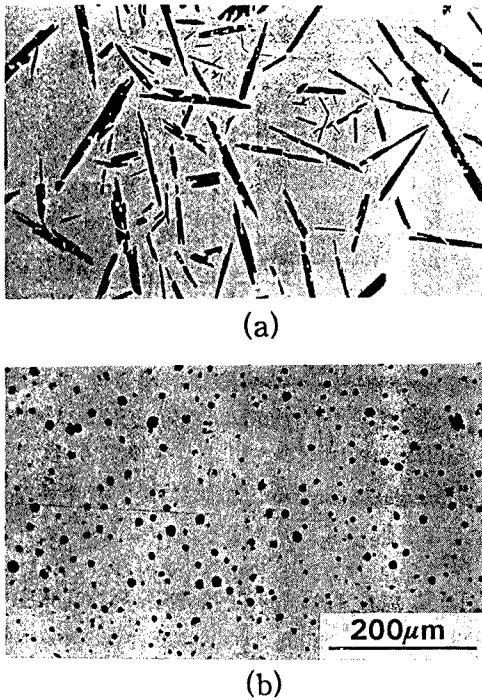


Fig. 3. Microstructures of the Ni layers treated for 3 min in the (a) graphite-stable region (4.0 GPa, 1450 °C) and (b) diamond-stable region (4.5 GPa, 1450 °C), respectively.

서는 구상 흑연입자들이 균일하게 분포하고 있음을 알 수 있다. 시료의 구성이 동일하기 때문에, 압력차에 따른 냉각속도의 차이는 크지 않다고 할 수 있다. 따라서 Fig. 3에서 나타난 흑연입자의 형태차이는 냉각속도의 차이에서 온 것이라기보다는 압력의 차이에서 온 것이라고 할 수 있다.

Fig. 4에는 추출된 구상 흑연입자의 SEM 사진이 제시되어 있다. Fig. 4에 나타난 구상 흑연입자의 모양은 Lux 등⁴이 빠른 속도로 응고시킨 Ni 액상(탄소를 2.2% 함유한 공정조성)에서 얻은 구상 흑연입자의 모양과 동일하다. 구상 흑연입자들은 완전한 구형에 가깝고 거의 일정한 크기(약 30 μ m)를 가지고 있음을 알 수 있다(Fig. 4(a)). 높은 배율의 SEM 사진(Fig. 4(b))에서는 구상 흑연입자 표면에 작은 굴곡과 홈이 패인 것을 볼 수 있으며 육각판 모양이 관찰된다.

구상 흑연입자들⁴ 고압하의 고온에서 유지하는 동

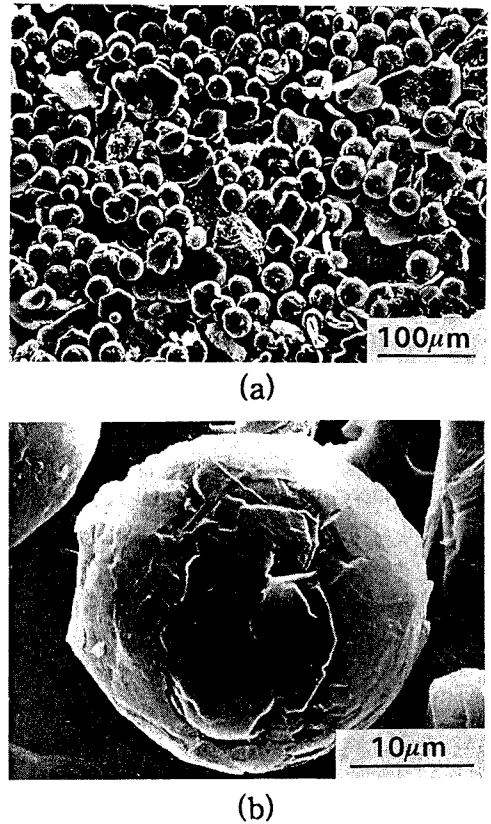


Fig. 4. SEM micrographs of the graphite spherulites formed in the diamond-stable region (4.5 GPa, 1450 °C for 3 min) : (a) low and (b) high magnifications.

안 혹은 냉각하는 동안에 형성되는 것인지를 실험적으로 확인하기 위해 4.6 GPa, 1300 °C에서 유지시간을 15분에서 5분까지 변화시킨 실험 및 냉각속도를 매우 느리게 한 실험에서 다음과 같은 사실이 확인되었다. 고온·고압하에서의 유지시간이 15분에서 5분으로 길어짐에 따라 형성되는 구상 흑연입자의 직경은 약 5.5 μ m에서 약 16 μ m으로 증가하였으며, 매우 느린 속도로 냉각한 시편의 Ni층 내에서도 구상 흑연입자가 존재하는 것이 확인되었다. 만약 구상 흑연입자가 냉각 중에만 형성되는 것이라면 일정한 속도로 냉각된 시편에서는 유지시간에 관계없이 거의 일정한 크기를 가져야 될 것이며, 느린 속도로 냉각한 시편에서는 구상 흑연입자가 관찰되지 않았어야 한다. 따라서 Fig. 4에서와 같은

고압하에서 형성되는 구상 흑연입자는 빠른 냉각 중에만 형성되는 것이 아니라 고압하의 Ni 액상 속에서 안정하게 성장하는 것임을 알 수 있다.

3. 2. 구상 흑연입자의 내부구조

Fig. 5(a)는 고온·고압에서 유지한 시편에서 관찰된 구상 흑연입자의 내부구조를 나타내는 TEM 조직 사진이다. 저배율의 사진에서 거의 동심원을 이루는 흑연층이 관찰되었다. 개개의 층이 실제로 완전한 동심원 인지는 알 수 없으나 진하게 나타난 띠는 나선형임을 알 수 있다. Fig. 1에서와 같은 구성결정립간의 경계면(粒界, grain boundary)은 관찰되지 않았다. 구상 흑연입자의 구조가 Fig. 1과 같다면 TEM 조직에서 결정방

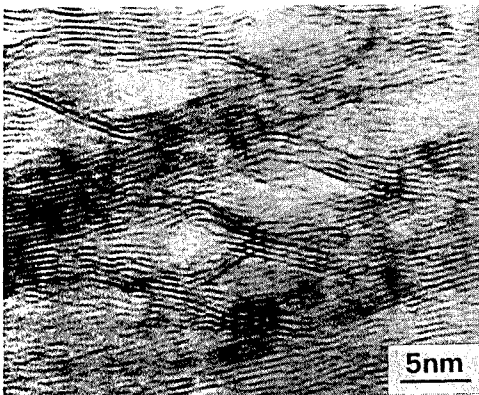
향이 다른 면이 만나는 입계가 관찰되어야만 한다. Fig. 5(b)는 Fig. 5(a)의 일부분을 더욱 높은 배율로 관찰한 HRTEM 사진이다. 흑연의 (0001)면이 완전하게 평행한 것은 아니고 각을 이루면서 꺾인 상태로 연결되어 있음을 알 수 있다. 그러나 단독으로 존재하는 흑연층은 관찰되지 않았고 항상 몇 개의 흑연층이 평행하게 배열되어 있는 것을 볼 수 있다. 고배율의 관찰에서도 Fig. 1에서와 같은 입계는 관찰되지 않았으며 모든 흑연의 (0001)면이 연결되어 있었다. 이 때 꺾인 흑연층의 각도를 측정하여 본 결과 대략 140~150도의 범위에 있었다.

3. 3. 구상 흑연입자의 AES 분석결과

Fig. 6은 AES 분석 중 energy loss spectrum 분석결과를 나타낸다. 비교를 위하여 전형적인 다른 형태(同素體, allotropism)의 탄소결정인 다이아몬드와 흑연의 energy loss spectrum을 함께 나타냈었다. Fig. 6에서 알 수 있는 것은 energy loss spectrum상으로 구상 흑연입자(SP)를 구성하고 있는 탄소원자의 결합형태가 다이아몬드(D) 및 흑연(GR)을 구성하고 있는 탄소원자의 결합형태의 중간적인 성격을 띠고 있다는 점이다. 흑연 및 다이아몬드를 구성하는 탄소원자의 결합형태는 각각 전형적인 sp^2 및 sp^3 로 잘 알려져 있다. 그러나 순수한 탄소원자가 가질 수 있는 결합형태 중 sp^2 와 sp^3 의 중간형태를 가질만한 것은 없다. 따라서 구상 흑연입자를 구성하는 탄소원자의 결합형태는 sp^2 와 sp^3 의 결합이 혼재된 상태로 생각된다. Fig. 5(b)에서 직선으로 나타난 흑연의 (0001)면은 sp^2 결합으로 이루어진 부분이고 (0001)면이 꺾인 부분은 sp^3 의 결합을 하고 있는 부분으로 생각된다. 왜냐하면 방해받지 않는 액상내에서 성장하는 sp^2 결합을 하고 있는 평판형인 흑연결정의 (0001)면이 자연스럽게 휘거나 거의 일정한 각도로 꺾여질 이유는 없기 때문이다. 또 이러한 추정은 구상 흑연입자가 sp^2 결합이 지배하는 흑연 안정역에서는 형성되지 않고 sp^3 결합이 우세한 다이아몬드 안정역에서만 형성되는 것으로도 뒷받침된다고 할 수 있다.



(a)



(b)

Fig. 5. HRTEM images of the graphite spherulite formed under high pressure under (a) low and (b) high magnifications, respectively.

3. 4. 구상 흑연입자의 형성

최근 탄소원자 60개로 이루어진 축구공 모양의 구형 탄소분자(fullerene or bucky ball, C_{60})에 관한 연구가

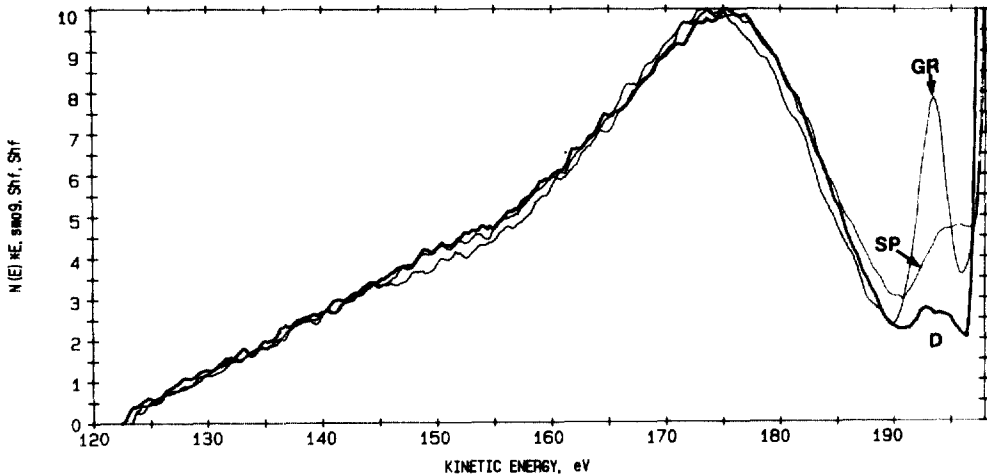


Fig. 6. Results of AES analyses : energy loss spectrums of the graphite spherulite(SP), graphite(GR) and diamond(D).

활발히 진행되면서 그와 관련된 다양한 연구결과가 발표되고 있다.⁷⁻¹⁰ 탄소원자 60개가 모여서 C_{60} 을 이루기 위해서는 탄소원자는 sp^2 혹은 sp^3 중 어느 하나의 결합형태만을 가져서는 불가능하고 중간적인 결합형태를 가져야만 한다는 것이 밝혀졌다. 한편, 탄소원자들이 C_{60} 을 이루는 과정에서 성장선단(成長先端)의 합치(合致)에 의한 공간적인 폐쇄의 가능성 외에 성장선단의 불합치(不合致, mismatch)에서 오는 연속적인 성장의 가능성이 제기된 바 있다.¹ 실험적으로는 동심원구조의 여러 겹의 층을 가진 구상 흑연입자¹¹ 혹은 관모양(tube-type)의 흑연¹²이 탄소그을음(carbon soot) 속에서 관찰된 바 있다. 그러나 이 때 발견된 흑연의 평균 입자 혹은 관은 직경 수 Å 내지 수십 Å 크기의 매우 작은 것들이다.

다이아몬드 안정역에 있는 Ni 액상 내에서 sp^3 결합을 일부 포함하는 구상 흑연입자가 안정하게 성장한다면, 이 때의 구상 흑연입자의 성장과정은 다음과 같이 설명될 수 있을 것이다. 다이아몬드-흑연 평형선 부근의 다이아몬드 안정역에서는 sp^3 결합을 할 수 있는 탄소원자들이 sp^2 결합을 할 수 있는 다량의 탄소원자들과 공존한다. C_{60} 을 형성하는 과정과 같이 탄소원자들이 연결되어 결정상을 형성하는 과정에서 sp^2 결합으로 이루어진 평판이 sp^3 의 결합을 하는 탄소원자와 만나면

약 150° 로 꺾여지게 된다. 평판이 꺾여서 꼭면을 이루는 정도(곡률, curvature)는 계내의 탄소원자들이 갖는 sp^2/sp^3 의 비에 의존한다. 탄소원자들이 꼭면을 형성하면서 성장하다가 성장선단이 서로 만나서 공간적으로 폐쇄되는 경우는 fullerene족(fullerene family, 예를 들어 C_{32} , C_{50} , C_{60} , C_{70} ..., C_{540} 등)^{10,13}을 이루게 될 것이며, 어긋나서 서로 만나지 못하는 경우는 양파껍질처럼 계속해서 성장해 갈 것이다.¹ 연속적인 성장시에는 공간구조상 많은 결합을 가질 수밖에 없다. 이러한 결합이 Fig. 4에서와 같은 구상 흑연입자의 표면에 나타난 굴곡이나 깊이 패인 홈 등일 것으로 생각된다. 따라서 적어도 다이아몬드 안정역에서 유지되는 동안 성장하는 구상 흑연입자는 다결정입자가 아니며 연속적으로 성장한 fullerene형의 단결정입자라는 것을 알 수 있다.

고온·고압하에서 형성되는 구상 흑연입자가 sp^2 및 sp^3 의 결합을 갖는 탄소원자가 공존하기 때문이라면 형성된 구상 흑연입자의 모양과 sp^2/sp^3 의 비와는 상관관계가 있을 것이며 sp^2/sp^3 의 비는 압력 및 온도의 영향을 받을 것이다. 다이아몬드-흑연 평형선으로부터 벗어나서 다이아몬드 안정역으로 들어갈수록 상대적으로 다이아몬드의 양은 점점 많아지며, 이 때 구상 흑연입자의 출현 빈도는 점점 낮아졌다. 한편, 온도 및 압력조건

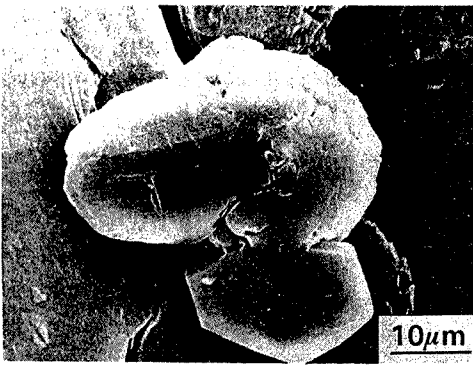


Fig. 7. SEM micrograph of the graphite particle formed at 4.3 GPa and 1450°C.

을 Fig. 4에서보다 더욱 다이아몬드-흑연평형선 가까이로 접근시키면 장미꽃 모양의 흑연입자 내지는 Fig. 7과 같은 구상 흑연입자와 평판의 육각흑연결정이 붙어 있는 입자들이 나타난다. 압력의 감소에 따라 관찰되는 다이아몬드로부터 구상흑연, 구상흑연+평판흑연, 평판흑연에로의 모양 변화는 sp^2/sp^3 간의 비의 값이 압력의 감소에 따라 증가하기 때문에 나타나는 현상이다. 따라서 적어도 다이아몬드 안정역에서 유지되는 동안 형성되는 구상 흑연입자는 sp^3 의 결합을 갖는 탄소원자의 안정한 존재 때문이라는 것을 알 수 있었다.

그러나, 본 연구에서는 고압하의 Ni 액상 중에서 구상 흑연입자가 안정하게 성장하는 것은 확인하였으나 구상 흑연입자 중심부의 미세조직을 자세히 관찰할 수 없어서 형성 원인(핵생성)은 밝힐 수가 없었다. 앞으로 미세조직상의 관찰에 근거한 고압하에서의 구상 흑연입자의 핵 생성과정에 관한 연구가 이루어져야 할 것이다.

4. 결론

탄소를 흑연으로부터 Ni 액상 중으로 확산시켜서 형성된 과공정조성의 Ni-C 액상 내에서 구상 흑연입자의 성장거동을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. 다이아몬드 안정역에 있는 Ni 액상 중에서는 결합을 포함하는 단결정의 구상 흑연입자가 다이아몬드 입자 및 평판형의 흑연결정과 함께 안정하게 성장하였으

며, 흑연 안정역에 있는 Ni 액상 중에서는 평판형의 흑연입자만이 성장하는 것을 실험적으로 확인하였다. 압력을 다이아몬드 안정역에서 흑연 안정역으로 낮춤에 따라 구상 흑연입자의 모양이 완전한 구형에서 장미꽃 모양을 거쳐 평판형의 흑연입자 모양으로 변해 가는 것을 확인할 수 있었다. 구상 흑연입자가 다이아몬드 안정역에 있는 Ni 액상 중에서 안정하게 성장할 수 있는 이유는 다이아몬드 안정역에 있는 탄소원자 중 sp^3 결합을 가진 탄소원자의 존재 때문이라는 것을 구상 흑연입자의 내부미세조직 및 표면분석기(Auger electron spectroscopy)를 통한 분석으로부터 알 수 있었다. 또한 압력의 변화에 따른 구상 흑연입자의 모양 변화는 sp^2 결합을 가진 탄소원자 수에 대한 sp^3 결합을 가진 탄소원자의 상대적인 수의 변화에 의해서 결정되는 것으로 해석하였다. 이와 같은 구상 흑연입자의 형성과정은 Kroto가 예측한 거대 fullerene(giant fullerene)의 성장과정과 일치하는 것으로 생각된다.¹

감사의 글

본 연구에 필요한 시편 제작에 도움을 준 유효준씨, 이재갑씨, HRTEM 시편 제작 및 관찰에 큰 도움을 주신 김수철 선생님, AES 분석에 도움을 주신 한승희 박사님께 진심으로 감사 드립니다.

참고문헌

1. H. W. Kroto and K. McKay, *Nature*, **331**, 328-331 (1988).
2. K. E. Spray, "Heat treating of ductile cast irons", *Metals Handbook Ninth Ed., Vol. 4 Heat Treating*, p. 545, American Society for Metals, 1981.
3. H. Morrogh and W. J. Williams, *J. Iron and Steel Institute*, **155**, 321-371(1947).
4. B. Lux, W. Kurz and M. Grages, *Prakt. Metallographie*, **6**, 464-474(1969).
5. H. M. Strong, *Trans. Metall. Soc. AIME*, **233**, 643-651(1965).
6. F. P. Bundy, *J. Geophys. Research*, **85**(B12), 6930-6936(1980).
7. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley, *Nature*, **318**, 162-163(1985).
8. H. Kroto, *Science*, **242**, 1139-1145(1988).

9. W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman, *Nature*, **347**, 354–358(1990).
10. R. F. Curl and R. E. Smalley, *Scientific American*, October, 32–41(1991).
11. S. Iijima, *J. Crystal Growth*, **50**, 675–683(1980).
12. S. Iijima, *Nature*, **354**, 56–58(1991).
13. H.Kroto, *Chem. in Britain*, January, 40–45(1990).