

Raw Cokes의 흑연화 및 내산화성에 미치는 B₄C첨가 효과

염희남 · 김경자 · 김인기* · 정윤중**

요업기술원

*한서대학교 공과대학 재료공학과

**명지대학교 공과대학 무기재료공학과

(1997년 3월 25일 접수)

Effect of Addition of Boron Carbide on the Graphitization and Oxidation Resistance of Raw Cokes

H. N. Youm, K. J. Kim, I. K. Kim* and Y. J. Chung**

Institute of Ceramic Technology

*Dept. of Mater. Sci. and Eng. Han Seo Univ.

**Dept. of Inorg. Mater. Eng. Myong Ji Univ.

(Received March 25, 1997)

요 약

Cokes에 B₄C를 0~25wt%첨가하여 준비한 시편을 2200°C아르곤분위기에서 소성하여 cokes의 흑연화와 내산화성에 미치는 B₄C의 영향을 조사하였다. B₄C는 cokes의 흑연화를 촉진시켰으며 2200°C에서 흑연화도는 탄소단미의 0.33에서 0.56으로 증가하였다. 이에따라 C-B₄C복합체의 부피밀도, 기공특성이 향상되었고, 특히 꺾임강도는 흑연화온도가 높아질수록 증진되었다. 내산화성은 산화온도 800°C의 경우 B₄C를 10 wt%이상, 1000°C에서는 20 wt% 이상 첨가할 때 크게 향상되었다. 이는 복합체 표면에 B₂O₃의 용융피막이 피복되어 내산화성을 증진시킨 것으로 확인되었다.

ABSTRACT

The specimens which were prepared from cokes with additions of 0~25 wt% B₄C were sintered in Ar atmosphere at 2200°C. The effects of B₄C content on graphitization and oxidation resistance of cokes were investigated. B₄C accelerates the graphitization of cokes and at 2200°C the degree of graphitization increased from 0.33 which is the value of pure carbon to 0.56, which increased bulk density and porosity. Especially bending strength increased as the graphitization temperature increased. Oxidation resistance property was greatly improved when B₄C was added more than 10wt% at 800°C and when B₄C was added more than 20wt% at 1000°C. This was because that the thin layer of B₂O₃, glass phase on the surface of the composite could be identified to increase the oxidation resistance.

Key words : Raw cokes, B₄C, Graphitization, Oxidation resistance.

1. 서 론

탄소재료는 독특한 윤활성과 함께 내열성, 내식성, 전기전도도, 열전도도, 경량등 다른 세라믹스 재료와 비교해 볼 때 특이한 성질을 가지고 있어서 그 용도가 폭넓은 것이 특징이다. 그렇지만 탄소재료는 공유결합성과 기본구조에서 오는 강한 이방성으로 인하여 난소결성 성질을 갖게 되어 점결체에 의존하지 않으면 소결체를 얻기가 어렵다. 그러나 이때 쓰이는 pitch 등의 점결체

들은 탄화시 30~60%가량 분해·휘발하여 다량의 기공을 남기기 때문에 기계적 특성을 크게 저하시킬 뿐만 아니라 고온에서 산화활성점의 증가로 인한 산화소모가 심각해지는 단점을 가져다 준다.

최근 이에 대해서, 특성 저하의 원인을 직접적으로 제거하는 점결체를 사용하지 않고도 소결체를 얻을 수 있는 새로운 방법들이 연구되고 있다. 전보에서 보고한 것처럼 raw cokes의 휘발분의 양을 적절히 제어하는 전처리 과정으로 자기소결성을 유도하는 방법이었으며¹⁾, 하소

cokes에 확산용성분으로서 B_4C 나 B_2O_3 등의 화합물을 첨가하여 고온에서 가압소결하는 방법^{2,4)}, 그리고 석탄피치(coal tar pitch)를 500°C부근에서 열처리할 때 얻어지는 중간 cokes(semicokes)⁵⁾를 자체결합시키는 방법들이 있다. 이러한 방법들은 점결제가 사용되지 않기 때문에 기공률을 크게 낮출 수 있는 장점 뿐만 아니라 열처리시 승온속도를 기존의 공정보다 훨씬 빠르게 할 수 있어 제조공정 시간을 크게 단축시킬 수 있는 잇점이 있다.

한편 산화소모특성에 대해서는 탄소원료를 제어하기 보다는 탄소체 표면에 SiO_2 나 B_2O_3 등의 유리질을 코팅시켜 산소와의 접촉을 차단하는 방법, SiC막을 탄소체 표면에 형성시켜 SiC특성을 보유하면서도 궁극적으로 유리질 코팅막을 유도하는 방법, B_4C , B_2C_3 , SiC등을 산화억제제로서 직접 첨가하여 소결하거나 복합화하여 내산화성을 향상시키는 방법⁶⁾들이 많이 연구되고 있다. 특히 복합체의 경우는 새로운 특성을 갖는 신재료로서의 가능성이 기대되나 탄소와 SiC등의 복합화합물간의 균일한 복합화와 특성발현이 용이하지 않아 많은 어려움이 따르고 있다.

따라서 본 연구에서는 전보에 이어서, raw cokes를 전처리하여 얻은 cokes를 흑연화할 때 B_4C 의 첨가량 cokes의 흑연화와 내산화성에 미치는 영향을 알아보고자 구조파라미터와 이와 관련된 물성을 측정·분석하였다.

2. 실험방법

2.1. C- B_4C 복합재료 제조

실험에 사용한 cokes는 앞서 보고한 것과 같이 raw cokes의 전처리를 이용한 소결 실험의 결과로 부터 소결성이 가장 우수하다고 판단된 cokes에 B_4C 를 첨가하여 C- B_4C 복합재료를 제조하였다. 실험에 사용한 B_4C 분말의 평균 입경은 약 1.3 μm 인 Hermann Co, starck berlin(Germany)의 분말을 사용하였으며, 첨가량은 5~25wt%로 하였다. cokes와 B_4C 의 혼합은 teflon병에 분말과 지르코니아 볼을 함께 넣고, 아세톤을 부은 후 밀봉하여 24시간동안 습식혼합하였다. 건조는 120°C에서 24시간 동안 하였으며 건조된 분말은 1500 kg/cm²압력을 가하여 40×10×6 mm의 각주형으로 성형하였다. 성형체의 탄화는 5 °C/mm의 승온속도로 하여 1200°C에서 1시간 동안 유지 후 로냉하였다. 탄화가 끝난 시편은 1600~2200°C의 각 온도에서 소성하였다. 이때 승온속도는 10°C/min으로 하고 유지시간은 각각 1시간으로 하였으며 소성은 아르곤 분위기 중에서 행하였다. 소성체의 흑연화도를 알아보기 위하여 X-선회절 분석기(Geigerflex Rikagu Co., Japan)를 이용하여 X-선 회절

법으로부터 소성체의 격자면 간격(d_{002})과 결정자의 크기(L_c)를 구하였다.

2.2. 산화시험

소성에 의해 얻은 탄소 단위 및 C- B_4C 복합체는 8×8×6 mm의 크기로 시편을 만들어 산화시험에 사용하였다. 산화시험은 건조후 청정한 시편을 미리 온도를 800°C 및 1000°C로 가열한 로내에 넣어 소정시간 경과 후, 바로 꺼내 desicator안에서 냉각하여 평량후 산화시간에 따른 중량 감소율의 변화를 조사하였다. 중량 감소율은 산화전의 시료중량에 대한 산화 후의 중량 감소량으로 계산하였다. 산화시험후 시편 표면에 피복된 물질을 규명하기 위하여 FT-IR(FTS40, Digilab Co. USA) 분석을 하였다.

3. 결과 및 고찰

전보에서 소결성이 가장 우수했던 cokes는 175°C에서 열처리하여 얻은 cokes였다. 이 cokes의 흑연화 특성과 B_4C 가 이에 미치는 영향을 알아보기 위하여 소성온도 1600~2200°C에서 B_4C 첨가량을 변화시켜 가면서 C- B_4C 복합체를 제조하고 그 특성을 조사하였다.

Fig. 1과 Fig. 2는 2200°C에서 소성한 C- B_4C 복합체의 B_4C 첨가량 변화에 따른 (002)면의 면간거리 $d_{(002)}$ 와 (110)면의 면간거리 $d_{(110)}$ 의 변화를 나타낸 것이다. B_4C 의 첨가에 따라 $d_{(002)}$ 는 B_4C 가 첨가되지 않은 단미의 3.412Å에서 3.392Å로 감소하였으며 $d_{(110)}$ 은 1.230Å에

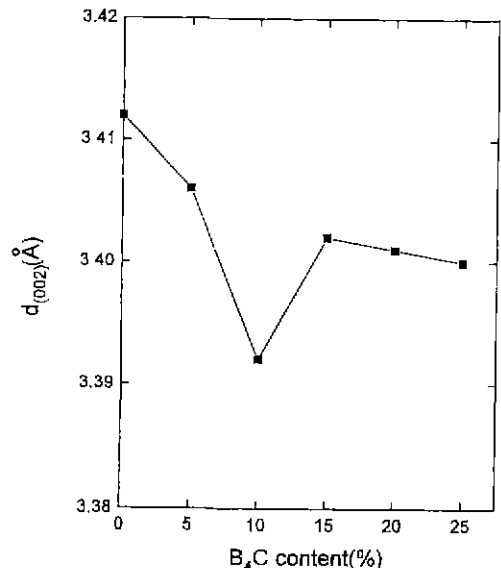


Fig. 1. Changes of interlayer spacing $d_{(002)}$ with various B_4C contents.

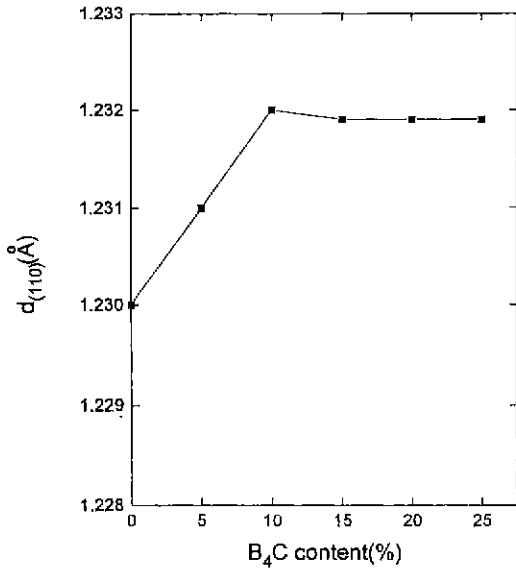


Fig. 2. Changes of interlayer spacing $d_{(110)}$ with various B_4C contents.

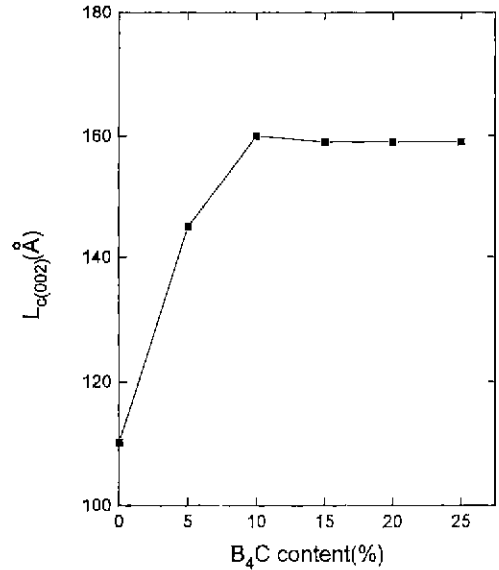


Fig. 3. Changes of apparent crystalline size (L_c) with various B_4C contents.

서 1.232 Å로 증가하였다. B₄C를 첨가함에 따라 흑연화 과정이 촉진되어 결정격자가 완전한 층상구조로 전이하고 있다는 것을 알 수 있다. 그림으로부터 대체로 10%이상 B₄C를 첨가할 때 흑연화 촉진효과가 크다고 볼 수 있는데 Lowell⁷⁾에 따르면 붕소의 흑연화촉매 효과는 붕소가 흑연격자 안으로 치환확산(substitutional diffusion)되면서 탄소원자의 이동을 촉진하는 것에 기인한다고 하였다. Lowell은 천연 흑연에 붕소를 확산시키는 실험을 통하여 2400°C에서 붕소의 최대고용량이 2.2 atom%이었으며 붕소의 고용량과 흑연의 격자상수 간에는 다음과 같은 관계가 성립한다고 보고하였다.

$$a_o(d_{(110)}) = 2.46023 + 0.00310 K_B$$

$$C_o(d_{(002)}) = 6.71163 - 0.00594 K_B$$

여기서 K_B는 고용된 붕소의 원자분율을 나타내는 것으로 붕소의 고용량이 증가할수록 a_o는 증가하고 C_o는 감소한다. 따라서 Fig. 1과 Fig. 2에서 알 수 있는 바와 같이 C-B₄C복합체에서 B₄C의 첨가량이 많아질수록 a_o가 증가하고 C_o가 감소하는 것은 Lowell이 보고한 붕소의 고용에 따른 변화로 해석할 수 있어 흑연결정자들의 발달이나 성장이 붕소의 치환확산 과정에 의해 이루어진다고 볼 수 있다. 흑연결정자의 발달정도는 L_{c(002)}값으로 알아볼 수 있다. Fig. 3에서 X선회절분석 결과로부터 구한 C축방향의 결정자 크기 L_{c(002)}를 B₄C함량에 따른 변화를 보여주고 있고 L_{c(002)}는 다음의 식⁸⁾으로부터 계산하였다.

$$L_{c(002)} = \frac{0.89 \lambda}{B \cos \theta}$$

여기서, B : half height width
 λ : wavelength of X-ray
 θ : diffraction angle

B₄C를 첨가하지 않은 경우 L_{c(002)}는 110 Å이었으며 B₄C의 첨가량에 따라 증가하여 B₄C가 10wt%첨가된 경우 160 Å으로 성장하였다. 그이상 첨가하였을 때에는 L_{c(002)}값에 큰 변화가 없어 Lowell이 보고한 최대고용량에 도달한 것으로 생각되었다. 이러한 붕소고용 효과에 따른 흑연화 촉매기구에 대해서는 다음과 같이 생각해 볼 수 있다. 본래 흑연화라는 것은 불완전한 위치(disordered site)에 존재하고 있던 탄소원자가 완전한 위치의 격자점으로 이동함에 따라 층상구조가 발달하면서 결정이 성장하게 되는 것이다. 이때 붕소가 흑연 내부로 확산되면 탄소원자의 이동은 붕소의 확산성질에 의해 크게 영향을 받게되는데 Marinkovic⁹⁾에 따르면 붕소가 단결정상의 흑연내부로 확산될 때 2070°C에서 측정된 치환확산계수(D_{B/C})는 다음과 같다고 하였다.

$$D(\perp) = 7 \exp(-153000/RT)$$

여기서, D(⊥)는 C 축방향의 확산계수이다.

이식으로부터 계산된 붕소의 치환확산계수는 탄소원자의 자체확산계수(D_{self})보다 1000배 정도 큰 값으로 얻어진다. 즉, 붕소가 첨가되지 않은 경우 탄소원자의 이동속도는 자체확산계수에 의해서만 좌우되어 흑연화가

저하되지만, 붕소가 첨가되면 붕소의 치환확산 능력에 의하여 탄소원자의 이동속도가 빨라져 흑연화가 촉진된다고 볼 수 있다. 그렇지만 이러한 붕소의 고용량은 한계가 있으므로 흑연화 촉진효과에도 한계가 있을 것으로 생각되며 결정자의 크기(Lc)가 160Å 이상으로 커지지 않는 이유가 여기에 있다고 생각된다. 또한 Fig. 1, 2, 3의 $d_{(002)}$, $d_{(110)}$ 값, 그리고 결정자의 크기 $Lc_{(002)}$ 를 비교해 보면 다른 조성에서보다도 B_4C 의 첨가량이 10wt%일 때 흑연화가 가장 잘 일어나고 있음을 볼 수 있는데 이는 붕소가 흑연구조내에 특정고용량 이상으로 존재하게 되면 단순히 Lowell이 주장한 치환확산 기구가 아닌 또 다른 흑연화 기구가 작용하기 때문이 아닌가 생각된다.

B_4C 첨가에 따른 흑연화 정도는 Fig. 1에서의 $d_{(002)}$ 값이 천연흑연의 3.354Å에 얼마나 가깝나에 의해 판단할 수도 있지만 A. Pacult¹⁰⁾은 $d_{(002)}$ 값을 이용하여 다결정에서 흑연화도(G)의 척도를 다음식으로 표현하였다.

$$G = \frac{3.44 - d(002)}{3.44 - 3.354}$$

완전한 단결정의 경우 $d_{(002)}$ 가 3.354Å이므로 흑연화도는 1이 되며 $d_{(002)}$ 값이 작을수록 흑연화도는 증가한다. 위 식으로부터 B_4C 의 첨가에 따른 흑연화도를 계산해 보면 탄소단미의 경우 $d_{(002)}$ 값이 3.412Å이므로 흑연화도(G)는 0.33인 반면 B_4C 가 10wt%첨가되면 $d_{(002)}$ 가 3.392Å으로 되어 흑연화도가 0.56으로 크게 증가하는 것을 알 수 있다.

B_4C 의 첨가에 따라 흑연화도가 증가하면 부피밀도,

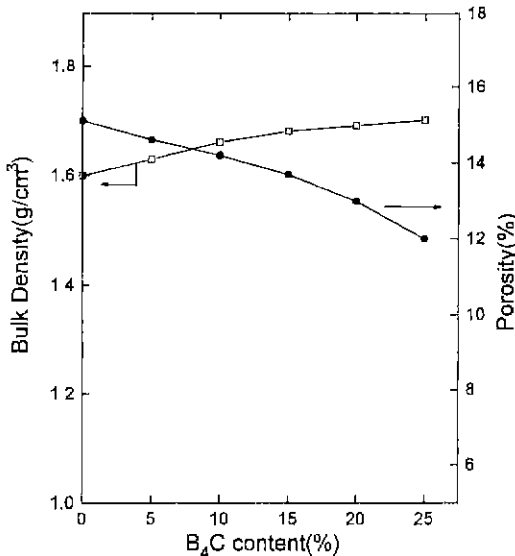


Fig. 4. Changes of bulk density and porosity with various B_4C contents.

기공율, 꺾임강도와 같은 기계적 특성도 달라지게 된다. Fig. 4는 열처리 cokes에 대해 B_4C 의 첨가량을 변화시켜 가면서 2200°C에서 C- B_4C 복합체를 제조한 후 기공율과 부피밀도 변화를 측정한 결과이다. 그림에서 B_4C 의 첨가량이 늘어남에 따라 부피밀도는 점진적으로 증가하고 있으며, 기공율은 15%에서 12%로 감소하고 있어 B_4C 의 소결촉진효과를 확인할 수 있었다. Fig. 5는 C- B_4C 복합체의 흑연화 온도를 상승시킬 때 B_4C 의 첨가량이 꺾임강도 특성에 미치는 영향을 나타낸 그림이다. 일반 탄소체에서는 대개 소성온도가 1300°C~1400°C에서 최대 꺾임강도를 보이고 그 이상의 온도에서는 강도가 저하된다. 일반 탄소체에서 1400°C이상의 소성에 의한 강도저하의 원인중의 하나로서 열처리 온도증가에 따른 잔여휘발분의 이탈에 의한 μm 범위의 길이를 갖는 미세공 발생을 생각할 수 있다. 따라서 C- B_4C 복합체의 강도도 소성온도가 높아질수록 저하될 것으로 예상되었지만 오히려 온도상승에 따라 꺾임강도 값이 증가하는 경향을 나타내었다. 이것은 흑연화시 생성되는 미세기공의 선단부분이 붕소의 치환확산 효과에 의하여 탄소원자로 쉽게 채워져 균열의 성장을 둔화시킬 뿐만 아니라 B,C자체가 이러한 미세공 주위에서 균열전파의 장애물로도 작용했기 때문에 C- B_4C 복합체의 강도가 증가되는 것을 판단된다.

이러한 관점으로부터 또한 C- B_4C 복합체의 내산화특성이 향상되리라는 것을 예측할 수 있었다. 미세공의 선단부분이 탄소원자로 채워져 둥글게 된다는 것은 산화

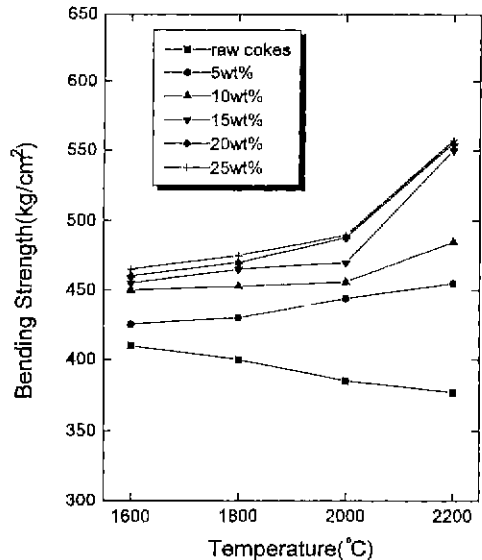


Fig. 5. Changes of bending strength of the C- B_4C composites and monolithic carbon solid with various temperatures.

가 일어나기 쉬운 활성점의 수가 그만큼 감소한다고도 볼 수 있으며 B₄C자체에 의한 내산화 증진효과가 클 것으로 생각되었다. Fig. 6은 800°C에서 C-B₄C복합체의 산화시간에 따른 중량감소율을 나타낸 것이다. 탄소단미의 경우 3시간의 산화처리로 전량이 산화하여 중량감소율이 100%로 나타났다. B₄C를 5wt%첨가한 경우 3시간의 산화처리 후 중량감소율은 78%로 감소하였고 B₄C첨가량이 10wt%이상에서는 산화에 의한 중량감소율이 현저하게 저하되어 5시간 산화에서 약 7%에 불과하였다. B₄C의 첨가량이 증가함에 따라 중량감소율은 더욱 저하되는데 15wt%의 첨가에서 3%, 25wt%의 첨가

에서 0.2%로 감소되었다. 이것은 C-B₄C복합체 표면에 존재하고 있던 B₄C입자가 500°C정도에서 급속히 산화되어 B₂O₃를 생성하였다가 탄소의 산화가 활발하게 진행되는 온도(600°C)부근에서 용융되면서(B₂O₃의 융점은 577°C¹¹⁾ 산화보호 피막을 형성하기 때문이다. 이러한 보호피막의 형성을 확인하기 위하여 산화실험을 거친 C-B₄C복합체 표면을 일부 채취하여 FT-IR로 분석한 결과 Fig. 7과 같은 결과가 얻어졌다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 1400 cm⁻¹인 부근에서 B-O결합의 신축진동과 관련된 흡수피크가 나타난 점으로 보아 B₂O₃의 형성에 의해 내산화성이 향상되고 있음을 확인할 수 있었다. 한편 B₄C첨가량이 10wt% 이상인 복합체에 비해 5wt%이하 첨가된 복합체에서 내산화성이 크게 향상되지 않은 것은 B₄C의 양이 적어 복합체의 표면을 충분히 피복할 수 있을 정도의 B₂O₃피막이 형성될 수 없었기 때문이라고 생각된다.

Fig. 8은 산화온도를 1000°C로 하였을 때 C-B₄C복합체의 중량감소율을 나타낸 것이다. 모든 시료에서 산화 온도 800°C의 경우보다 중량감소율이 크게 나타났으며 800°C에서 중량감소율이 7~3wt%에 불과하였던 10~15wt%의 B₄C첨가의 경우에도 중량감소율이 20%로 크게 증가하였다. 또한 800°C의 10wt% B₄C첨가조건일 때의 수준으로 내산화성을 향상시키기 위해서는 B₄C의 첨가량이 20wt%이상되어야 한다. 일반적으로 탄소단미의 경우 600°C부근에서 산화가 가장 잘 일어나는데 반하여 본 연구의 C-B₄C복합체의 경우 산화온도가 높을수록 산

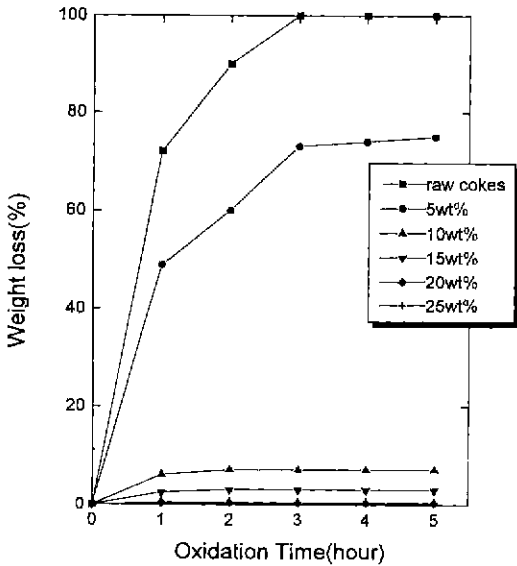


Fig. 6. Changes of weight loss of the C-B₄C composites with oxidation time at 800°C

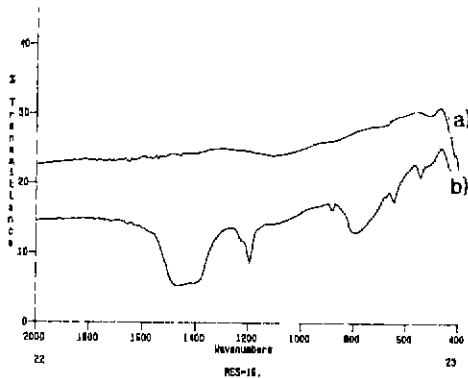


Fig. 7. FT-IR spectra of oxidized C-B₄C composite. a) before oxidation b) after oxidation

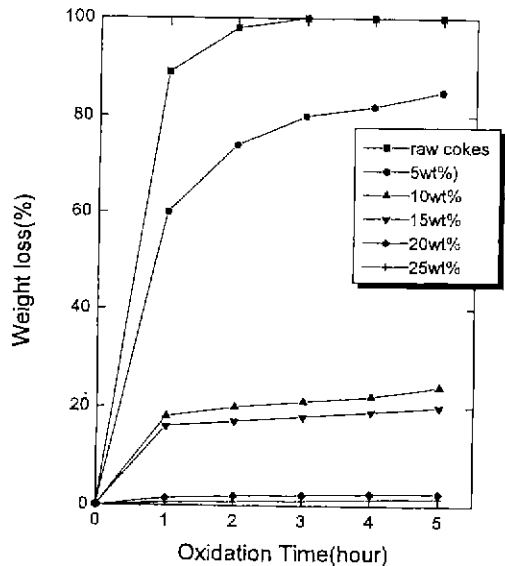


Fig. 8. Changes of weight loss of the C-B₄C composites with oxidation time at 1000°C

화가 더욱 활발해지는 경향을 나타내었기 때문에 같은 수준의 내산화성을 위해서는 온도에 따라 점점 더 많은 양의 B_4C 가 첨가되어야 한다. 이것은 탄소단미와는 달리 C- B_4C 복합체에서 산화반응기구가 형성된 B_2O_3 유리질을 통과하는 산소의 확산과정과 관련이 있기 때문에 온도가 높을수록 산소의 확산이 촉진되어 산화가 빠르게 일어나게 되며 따라서 동일한 내산화성을 위해서는 보다 많은 B_4C 를 첨가하여 형성되는 피막의 양을 늘려야 할 필요가 있기 때문이다.

Fig. 9는 C- B_4C 복합체를 1000°C 에서 1~3시간 동안 산화한 후 시편의 단면을 SEM관찰한 사진이다. 이 복

합체는 B_4C 를 15wt%첨가한 것이다. B_4C 의 산화로 인하여 산화피막층이 C- B_4C 복합체층과 뚜렷한 경계를 가지며 산화시간이 늘어남에 따라 점차적으로 성장하는 것을 볼 수 있다. 산화시간이 증가함에 따라 피막층은 거칠어지고 있는데 유리질 형성에 따른 체적변화와 탄소재 산화로 인해 발생한 CO_2 가스 때문이라고 생각된다. 산화피막층은 산화 3시간 후 약 $100\ \mu\text{m}$ 로 두껍게 성장하여 이 층을 통한 산화반응이 점점 둔화되리라는 것을 예상할 수 있었고 앞의 Fig. 8의 산화시간에 따른 중량감소의 둔화경향에서 잘 확인되고 있다.

4. 결 론

175°C 에서 raw cokes를 열처리하여 얻은 cokes를 흑연화할 때, B_4C 의 첨가가 cokes의 흑연화와 내산화성에 미치는 영향을 검토한 결과 다음과 같은 결론은 얻었다.

1. $d_{(002)}$ 값이 $3.412\ \text{\AA}$ 이었던 탄소단미는 B_4C 를 첨가하여 흑연화했을 때 $d_{(002)}$ 가 $3.392\ \text{\AA}$ 까지 줄어들었으며 흑연화도(G)는 0.33에서 0.56으로 증가하여 B_4C 의 흑연화 촉진 효과는 큰 것으로 나타났다.

2. B_4C 의 첨가량이 많아질수록 C- B_4C 복합체의 부피 밀도, 기공특성이 향상되었고, 특히 꺾임강도의 경우, 탄소단미가 흑연화온도가 높아질수록 강도가 저하된 반면 C- B_4C 복합체의 꺾임강도는 오히려 증진되는 경향을 보였다.

3. C- B_4C 복합체의 내산화실험에서 산화온도 800°C 의 경우 B_4C 를 10wt%이상 첨가할 때, 1000°C 에서는 20wt%이상 첨가할 때 내산화성을 크게 향상되었으며 이는 복합체 표면에 B_2O_3 의 용융피막이 형성되었기 때문임을 확인할 수 있었다.

REFERENCES

1. 염희남, 황인수, 김경자, 정윤중, "탄소재 제조에 있어서 Raw cokes의 전처리 영향," 요업학회지, Vol.31, No.1, 97~103 (1994).
2. Kenji Miyazaki, Tsuyoshi Hagio, Kazuo Kobayashi, "Graphite and boron composites made by hot-pressing," *J. Mater. Sci.*, **16**, 752~762 (1981)
3. Kenji Miyazaki, Tsuyoshi Hagio, Kazuo Kobayashi, "Effect of Hot-pressing Pressure on Some Properties of Polycrystalline Graphite," *炭素*, No.111, 141~148 (1982)
4. Kenji Miyazaki, Tsuyoshi Hagio, Kazuo Kobayashi, "High Temperature Electrical Resistivity and Thermal Expansion Coefficient of High Dense Carbons and Carbon-Ceramics Composites," *炭素*, No.124, 18~25 (1986)
5. Susumu Mukohara, Hiroshige Suzuki, "Isotropic, High-

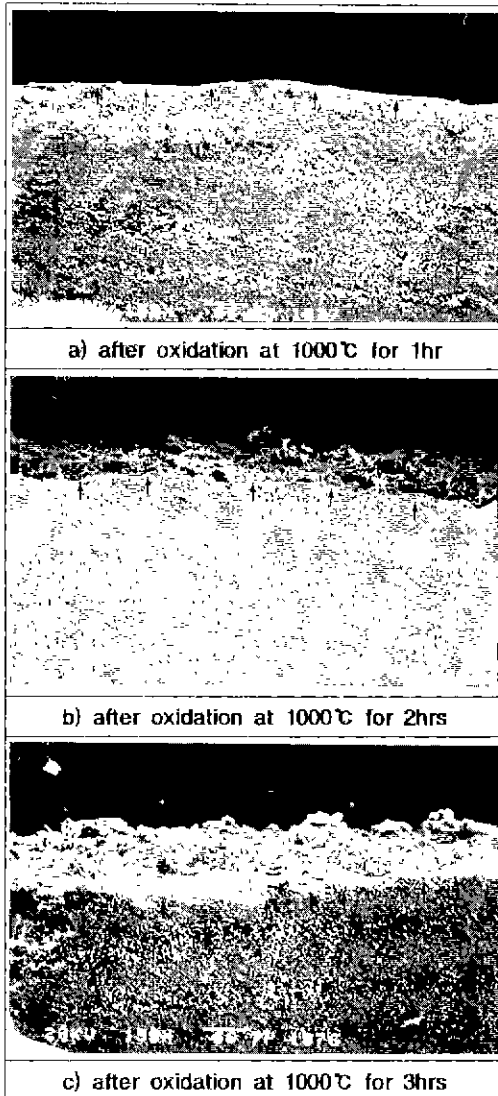


Fig. 9. Scanning electron micrographs of oxidized C- B_4C composites.

- Dense Carbon Blocks Prepared from Low Distillated Pitch-cokes," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **84**(11), 9~12 (1976)
- 6 Ichitaro Ogawa, Kazuo Kobayashi, "Oxidation Resistance of C-SiC-B₄C Composite in Air," *J. Mater, Sci.*, **23**, 1363~1367 (1988)
- 7 C. E. Lowell, "Solid Solution of Boron in Graphite," *J. Am. Ceram. soc.*, **50**(3) 142~144 (1967)
- 8 Kim Kinoshita. carbon, pp.32, John Wiley and sons publication
- 9 S. Marinkovic, "Substitutional Solid Solubility in Carbon and Graphite," pp.13 in *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol.19, editrd by Phillip L. Walker, JR. peter A. Thrower
- 10 A. Pacault, "The kinetics of graphitization," pp.109 in *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol.7, editrd by Phillip L. Walker, JR. peter A. Thrower
- 11 化學大辭典 第3卷 共立出版 pp.940 (1975)