

유동층반응기에서 화학증기침투에 의한 C/SiC의 복합체 제조시 변수의 영향 연구

이성주·김영준·김미현·임병오·정귀영[†]

홍익대학교 공과대학 화학공학과
(1999년 1월 4일 접수, 1999년 8월 13일 채택)

Studies on the Effects of Variables on the Fabrication Of C/SiC Composite by Chemical Vapor Infiltration in a Fluidized Bed Reactor

Sung-Joo Lee, Yung-Jun Kim, Mi-Hyun Kim, Byung-O Rim, and Gui-Yung Chung[†]

Department of Chemical Engineering, Hongik University, Seoul 121-791, Korea
(Received January 4, 1999; accepted August 13, 1999)

요약: 본 연구에서는 유동층-화학증기침투에 의해 이염화이메틸규소(DDS)와 수소로부터 생성된 탄화규소를 활성탄에 증착시킨 세라믹 탄소/탄화규소 복합체가 제조되었다. 4~12, 12~20, 20~40 mesh의 활성탄이 사용되었다. 증착 후 반응물인 이염화이메틸규소의 농도, 활성탄의 크기, 반응압력, 반응시간에 따른 반응후 각 시료의 표면적과 증착량 및 증착양상을 관찰하였다. 실험결과 DDS의 농도가 낮고 반응압력이 작을수록 시료 기공내에 고른 증착을 갖는 것을 알 수 있었다. 또한 기공직경과 표면적이 어떠한 시점에서 최소값을 갖는 것으로 기공내부 증착에서 입자외부 표면 증착으로 바뀔 수 있었다. DDS의 농도가 낮고 반응압력이 낮을 때 작은 탄화규소입자가 활성탄 표면에 더욱 고르게 증착되었다. 이 결과들은 SEM, TGA, 기공도측정장치, BET에 의해 확인되었다.

Abstract: In this research, C/SiC composites, i.e. activated carbon coated with SiC obtained from dichlorodimethylsilane(DDS) and hydrogen, have been made by chemical vapor infiltration(CVI) in a fluidized bed reactor. Activated carbons of sizes of 4~12, 12~20, and 20~40 mesh were used. After deposition the surface area, the amount and the shape of deposit of each sample were observed at different concentrations of reactant DDS, sizes of activated carbon, reaction pressures and reaction times. The experimental results showed that uniform deposition in the pores of sample was obtained at a lower concentration of DDS and a lower pressure. Additionally, from the observation that the pore diameter and the surface area have minimum values at a certain time of deposition, it was known that deposition occurred inside of the pore at first and then on the outside of particle. Small particles of SiC were deposited uniformly on the surface of activated carbon at lower DDS concentrations and lower reaction pressures. The results were confirmed by SEM, TGA, the pore size distribution analyzer and BET.

Keywords: fluidized bed, CVI, ceramic composite, silicon carbide, activated carbon

1. 서 론

탄화규소는 경도가 높고 내열성과 열전도성이 우수하다. 또한 고온에서 산화에 대한 저항성이 좋다. 따라서 탄소섬유나 활성탄 등의 탄소재료에 보강시켜 개선된 탄소/탄화규소 복합재료를 만드는 데 이용된다. 일반적으로 탄소섬유에 탄소를 혼합한 복합재료들은 탄소섬유의 높은 비강도가 유지되어야 하는 전극재, 생체재료, 항공기용 브레이크디스크 등의 고온구조재료로서 널리 이용되며, 활성탄소 분말에 탄소를 혼합시켜 만든 복합재료는 강도는 낮지만 내산화성을 증가시켜 고표면적을 활용하기 위한 흡착제 또는 촉매 지지체로 사용된다. 때문에 용점이 높고 인성이 좋으며 특히 열팽창 계수가 $5.94 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ (25~2000 $^\circ\text{C}$)로서 탄소재(흑연: $\sim 10^{-6} / ^\circ\text{C}$)에 가까운[1,2] 탄화규소가 지지물질로 증착된 활성탄 복합체는 이상적인 촉매지지체가 될 수 있는 가능성이 있는 것이다.

세라믹 복합재료는 분말형 혼합물의 가열압착과 소결에 의해 제조될 수 있고, 또한 CVI(Chemical Vapor Infiltration)법에 의해 제조될 수 있다. 일반적으로 CVI라고 하면 재료의 밀도를 높이거나,

재료표면에 다른 물질의 코팅에 의해서 산화저항을 부여한다든지, 표면강도를 높인다든지 하는 다른 기능을 부여하고자 할 때 사용하는 기술이다[3]. CVI법 이외에도 CVD, PVI, 그리고 분자선 epitaxy법(MEB)[4] 등이 있으나 현재까지 상업적으로 CVI법이 많이 이용되고 있다[5-7]. 따라서 본 연구에서도 기공이 많은 흑연에 탄화규소를 침투시켜 우수한 촉매지지체를 제조하기 위해 CVI를 이용하였다.

탄소/탄소 복합체 제조시 활성탄내의 지지 물질의 증착에 대한 연구는 현재까지 Moene 등에 의해 연구된 바 있는데 매트릭스 성분이 활성탄 기공 사이로 촘촘하고 균일하게 들어감으로써 강도나 내구성 등에서 더 나은 물리적 특성을 지닌 우수한 복합체를 얻게 된다는 것이다[8,9]. 지지 물질이 균일하게 증착되면서 고표면적이 얻어지는 최적의 반응조건을 알아보는 것이 이 연구의 목적이다. 본 실험에서 활성탄 기공에로의 보다 균일한 증착을 위해서 유동층반응기가 사용되었다[10].

일반적으로 메틸염화규소와 수소의 반응으로부터 탄화규소의 증착이 얻어지는데, 그 중 삼염화메틸규소(CH_3SiCl_3)의 반응으로부터의 탄화규소의 증착이 많이 연구되었다[11,12]. 본 연구에서는 수소와 이염화이메틸규소(Dichlorodimethylsilane; DDS, $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$)로

[†] 주 저자 (e-mail: gychung@wow.hongik.ac.kr)

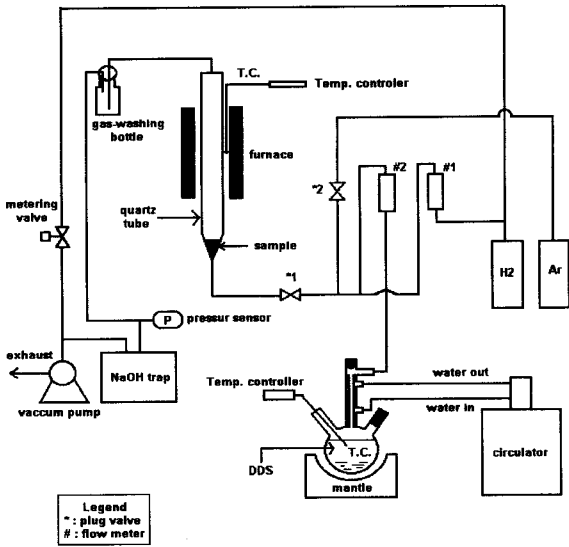


Figure 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

부터 얻은 SiC를 활성탄에 증착시키는 방법이 이용되었다. 증착 반응중에 시료기공내에 탄화규소의 균일한 증착이 일어나기 전에 기공 입구에서의 증착으로 인해 기공 입구가 막혀 기공 내부 증착이 중단될 수가 있다[13,14]. 그리하여 본 연구에서는 DDS농도, 활성탄크기, 반응압력, 반응시간이 SiC 증착양상에 어떠한 영향을 미치는가 하는 것이 관찰되었다. 증착량, 기공도 분포, 표면적, 증착양상 등의 반응조건에 따른 변화가 비교되었다.

2. 실험

2.1. 실험장치

실험장치가 Figure 1에 나타나 있다. 실험장치는 크게 운반가스 및 시료 공급부분, 전기로 부분, 생성가스 배출부분으로 구성되어 있다. 가스 공급부분은 수소와 아르곤 실린더, 유량을 측정하는 유량계와 원료인 DDS가 있는 유리기구로 되어 있다. 전기로 내에 석영관이 수직으로 세워져 있으며, 열전대를 석영관 내부에 설치하여 온도를 측정하면서 전기로를 원하는 일정 온도로 유지하였다. 가스를 배출하는 부분은 반응기내의 압력을 측정하는 압력계이지와 염화수소가스를 잡아주는 NaOH 트랩, 진공펌프 등으로 이루어져 있다.

석영관의 외경은 2.5 cm, 길이는 1.0 m이다. 전기로 안에서 석영관이 가열되는 구간에 유동화되는 시료가 위치하도록 설치하였다. 석영관의 입구와 출구부분의 오링들이 가열되는 것을 막기 위해 석영관의 길이를 충분히 길게 하였다.

2.2. 실험방법

본 실험에서 사용한 시약은 99% DDS(Janssen Chemica)를 사용하였고, 가스는 99.999%의 수소와 아르곤(서울 스페셜가스(주))을 사용하였다. 실험에서 4~12, 12~20, 20~40 mesh의 세 가지 크기의 활성탄(Aldrich Chemical Company)이 사용되었다. DDS는 0 °C에서 그 자체로 약 40 torr의 증기압을 갖고 있어서 수소가스를 운반가스로 하여 DDS가 반응기로 이동되었다. 전체유량은 500 mL/min, 실험변수로서 DDS농도는 3, 5, 7, 9%, 반응압력은 7, 10, 20, 40 torr에서 실험이 수행되었다.

전기로의 온도를 올릴 때 시료인 활성탄이 산화되는 것을 막기 위해 진공펌프로 계 안을 진공으로 만든 후 비활성 기체인 아르곤

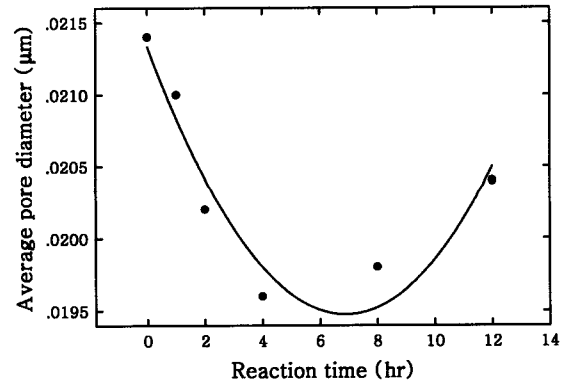


Figure 2. Average pore diameter after deposition at different reaction times. Reaction conditions: 950 °C, 40 torr, size of sample = 12~20 mesh, DDS conc.= 3%.

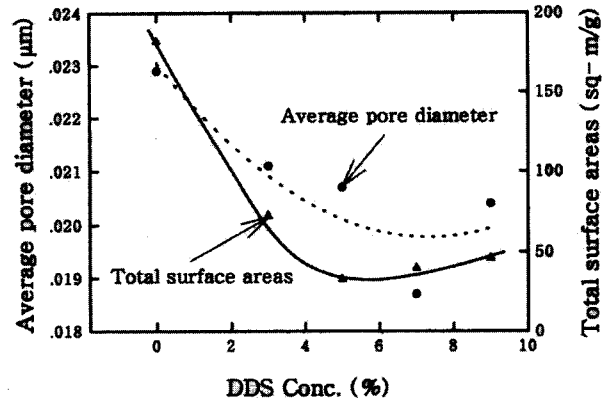


Figure 3. Average pore diameter and total surface area after deposition at different DDS concentrations. Reaction conditions: 950 °C, 40 torr, size of sample = 4~12 mesh, 4 hr.

을 넣어주었다. 일정 시간이 지난 후 일정한 양의 수소를 흘려보내고 반응온도에 다다른 DDS를 흘려보내 반응을 시켰다. 수소와 DDS의 양은 각각의 유량계로 원하는 양만큼 유지시켜 반응을 시키고 반응이 끝나면 DDS의 공급을 중단하고 수소를 일정시간 흘려보내주면서 실온까지 전기로를 식힌 후 시료를 반응기에서 꺼냈다.

증착반응이 끝난 후 증착량 측정은 TGA(Du pont 951)를 사용하였다. 또 시료표면에서의 증착양상은 SEM(Hitachi S-250C)으로 관찰하였고, 증착후 기공도 분포 및 표면적은 기공도측정장치(Poresizer 9320)와 BET(Micromeritics Co. ASAP-2000)로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 시료의 기공직경분포 및 증착양상

일정 반응 조건에서 증착시간의 변화에 따른 증착 후 시료의 평균기공크기 분포도가 Figure 2에 나타나 있다. 반응시간에 따른 평균기공직경의 변화는 기공 입구가 막혀 감에 따라 점차 기공직경이 작아지는 것을 보여 주고 있다. 그러나 반응시간 8 hr 이후부터는 다시 증가한 것으로 나타났는데 이는 시료가 외부표면 증착시 형성되는 기공에 의한 것으로 사료된다. 그리고 40 torr에서 4시간 동안 반응시켰을 때의 평균직경을 보여주는 Figure 3의 그래프는 반응물 DDS의 농도가 증가함에 따라 평균기공직경이 감소하다가

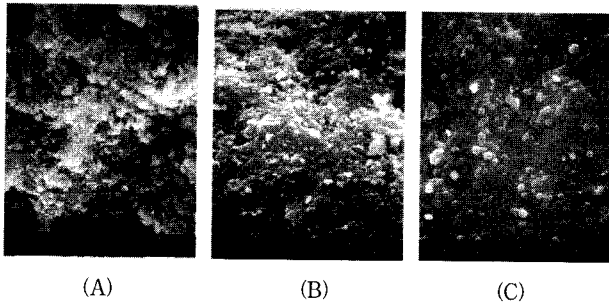


Figure 4. SEM photographs of the surface of the activated carbon at different DDS concentrations. Reaction conditions: 950 °C, 40 torr, t = 4 hr, size of sample = 4~12 mesh, H₂ flow rate = 500 mL/min. (A) DDS conc.=3%, (B) DDS conc.=5%, (C) DDS conc.=9%.

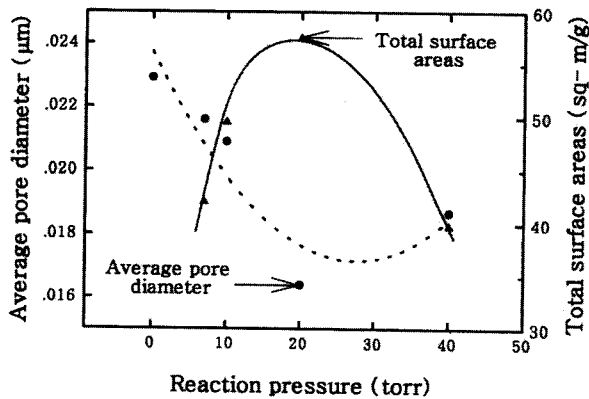


Figure 5. Average pore diameter and total surface area after deposition at different reaction pressures. Reaction conditions: 950 °C, DDS conc.=7%, size of sample = 4~12 mesh, t = 4 hr.

다시 증가하였다. 이는 7% DDS의 농도까지는 4시간 동안 시료 기공 입구가 막히지 않고 증착이 진행되었음을 보여주고, 9%의 높은 DDS의 농도에서는 4시간이 지났을 때 SiC가 활성탄 외부표면 증착을 하기 시작함을 보여준다. 이와 같은 결과는 SiC가 시료표면에 증착되는 양상을 나타낸 Figure 4의 SEM사진으로도 확인할 수 있었다. DDS의 농도가 높을수록 증착시의 압력이 높을 때와 같이 표면에 증착되는 SiC 입자의 크기가 더 커진다는 것을 관찰할 수 있다. 낮은 농도에서는 증착 후 표면에 기공 입구가 나타나 보이나 Figure 4 (C)의 높은 DDS 농도에서는 기공입구가 막혔음을 보여주고 있다. 또한 Figure 5의 7% DDS의 농도에서 4시간 반응후 시료들의 증착시 압력 증가에 따른 변화를 관찰하면 평균 기공크기가 작아지다가 20 torr의 반응압력 이후에 다시 커지는 현상을 나타내었다. 이 현상도 농도 변화때와 마찬가지로 20 torr보다 큰 압력에서는 기공 입구가 막혀 기공내 증착에서 표면증착으로 바뀌었음을 보여주는 것이다. 이는 반응압력에 따른 시료표면에서의 증착양상을 나타낸 Figure 6 SEM 사진으로도 관찰되었다. 반응압력이 낮을 때 증착되는 SiC 입자의 크기가 더 작고 고르게 분포되어 있음을 SEM사진에 의해 관찰할 수 있다. 7 torr 정도의 낮은 압력에서는 증착되는 입자가 기공의 입구가 아직 열려져 있는 상태로 존재하나 10 torr이나 40 torr의 경우는 이미 증착물 자체가 새로운 표면을 이루고 있는 것을 보여주고 있다. 따라서 7%의 높은 농도나 20 torr의 높은 압력에서 기지물질을 증착시키는 것은 작은 입자의 고른 증착으로 인한 큰 비표면적을 가질 수 없

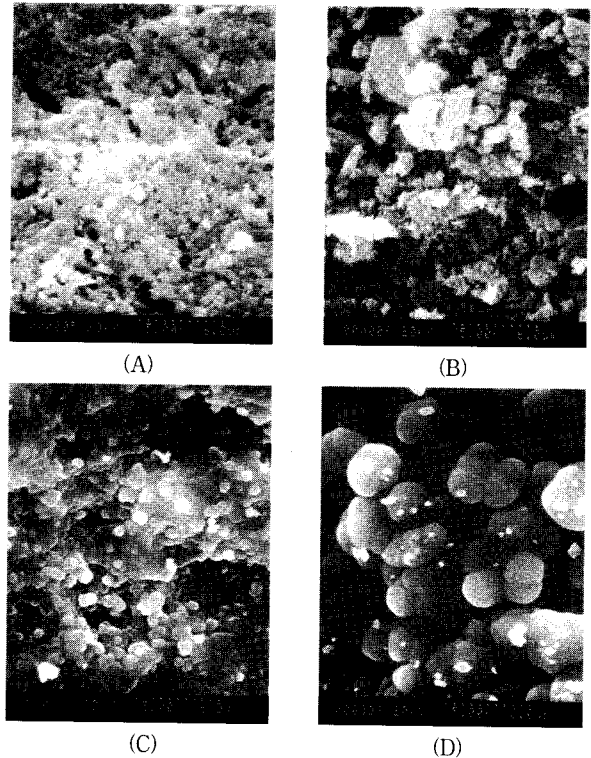


Figure 6. SEM photographs of the surface of the activated carbon at different reaction pressures. Reaction conditions: 950 °C, DDS Conc.=7%, t = 4 hr, size of sample = 4~12 mesh, H₂ flow rate = 500 mL/min. (A) Fresh surface before deposition, (B) 7 torr, (C) 10 torr, (D) 40 torr.

으므로 촉매지지체 제조 조건으로 적합하지 않음을 알 수 있다 [15,16].

3.2. 변수에 따른 표면적 변화

Figure 3과 5 그래프의 오른쪽 y축은 증착반응시의 반응농도와 반응압력 변화에 따른 표면적 변화를 나타내고 있다. 증착은 주로 기공내부 표면에 일어나므로 증착이 진행됨에 따라 기공의 공간이 줄어들고 표면적도 줄어들게 된다. Figure 3의 그래프는 5% DDS 농도에서 최소표면적을 갖고, Figure 5의 그래프는 20 torr의 반응 압력에서 최대의 표면적을 가짐을 보여준다. 농도가 낮을수록 압력이 낮을수록 기공내부에 균일한 증착이 많이 되어 표면적이 많이 줄어들게 된다[17]. 낮은 반응물 농도에서 주어진 시간에 기공 내부 벽에 가장 균일한 증착이 일어나 표면적이 가장 적고, 농도가 증가하면 기공 입구부분과 기공내부에 상대적으로 균일한 증착이 일어나지 않아 표면적이 적게 감소하는 현상을 보이고 있다. 그러나 Figure 3의 농도가 가장 낮은 경우인 DDS 3%인 경우는 농도가 너무 낮아서 증착이 느리게 진행됨을 보여주는 것이다. 그리고 Figure 5에는 20 torr까지는 반응압력이 높을수록 기공 입구와 내부의 증착속도에서의 차이에 의한 불균일한 반응에 의해 표면적이 적게 감소하나, 20 torr를 넘어 40 torr에서는 4시간의 반응시간이 지난 후 시료 입자의 기공이 일부 막히면서 활성탄 외부 표면증착이 시작되어 오히려 표면적이 감소하는 것을 보여주고 있다.

Figure 3과 5에 나타난 표면적 변화 현상은 증착속도와 확산저항과의 관계에 의해 설명되어질 수 있다[18,19]. 낮은 농도, 즉 Figure 3에서 5%보다 낮은 농도에서는 기공 내부로의 확산속도가 기공내부 표면의 반응속도와 크게 차이가 적어 기공입구와 기공내

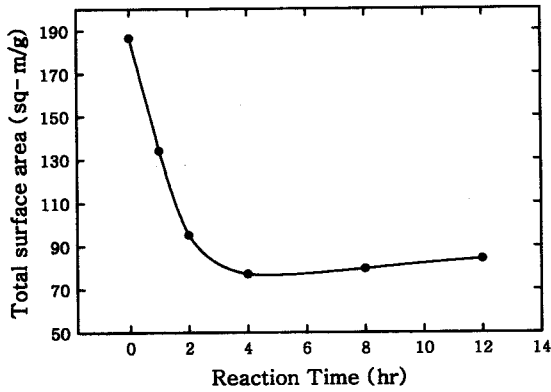


Figure 7. Total surface areas after deposition at different reaction times. Reaction conditions: 950 °C, 20 torr, size of sample = 12~20 mesh, DDS conc.=3%.

부에 비교적 균일한 증착이 진행되므로 농도가 증가함에 따라 증착이 늘어나 기공표면적이 줄어들었다. 그러나, 반응물의 농도가 높을 때, 즉 Figure 3에서 5%보다 높은 농도에서는 기공 내부로의 확산 속도보다 기공 내부 표면에서의 반응속도가 커서 결과적으로 기공입구와 기공내부의 농도차가 크게 되고 기공내부에 증착이 충분히 일어나기 전에 입구가 좁아지므로 오히려 내부에 증착이 적게 일어나 초기 시료보다 표면적이 적게 줄어 든 것이다.

또한 Figure 5에서 20 torr보다 낮은 압력 영역에서는 압력이 낮을수록 확산저항이 적으므로 확산속도가 반응속도에 비해 커서 기공 입구와 내부의 농도차가 적어 균일한 증착이 일어난다. 그로 인해 압력이 감소할 때 기공내부에 증착이 많이 일어나 표면적이 줄어 들은 것이다. 그러나 높은 압력 영역, 즉 Figure 5의 20 torr보다 높은 압력에서는 기공내에 확산저항이 커서 기공 입구와 기공 내부의 농도차가 크고, 그럼으로 인해 입구의 빠른 증착속도로 인해 기공내부에 증착이 충분히 일어나기 전에 입구가 빨리 막히게 되어서 넓은 표면적이 기공내부에 그대로 남아 있게 된다. 그러나, 기공입구가 막히면서 활성탄 외부 표면에서의 증착에 따른 표면적으로 인해 표면적이 줄어 들은 것이다. 이처럼 Figure 3과 5의 그래프는 증착을 위한 최적의 DDS농도와 반응압력이 존재하는 것을 보여준다. 즉 시료기공 외부에 증착되기 시작하는 시점을 정확히 파악함으로써 그 전에 고표면적을 유지하면서 고른 입자들이 증착되는 조건을 알 수 있는 것이다.

Figure 7은 3%의 DDS농도와 40 torr의 증착압력에서 반응시간에 따른 표면적 변화를 보여주고 있다. 앞에서 언급되었듯이 기공 내부 표면증착이 일어남에 따라 표면적이 감소되고 있다. 약 4 hr 전후에서 최소의 표면적을 나타내고 있다. 짧은 반응시간, 즉 Figure 7에서 4 hr보다 짧은 반응시간에서는 기공내부로 균일한 증착이 진행되어 급속한 기울기를 가지게 되나, 반응시간이 길어지면 즉 Figure 7에서 4 hr보다 반응시간이 길어지면 기공내부로의 증착보다는 표면증착에 의해 일부 기공이 막히기도 하고 또한 일부 새로운 표면이 형성되기도 한다. 이러한 현상은 앞의 Figure 4에서 보인 SEM 사진으로도 관찰할 수 있었다.

3.3. 증착량

Figure 8은 12~20 mesh 크기의 활성탄에 3% DDS와 40 torr의 압력에서의 시간에 따른 증착량 변화를 나타내고 있다. 반응 초기에 4시간까지는 기공내부 표면적이 크기 때문에 전체 표면적이 커서 증착량 증가 속도가 크나 점점 시간이 갈수록 기공내벽의 증착으로 인한 표면적의 감소 때문에 증착량 증가 속도가 줄어든다.

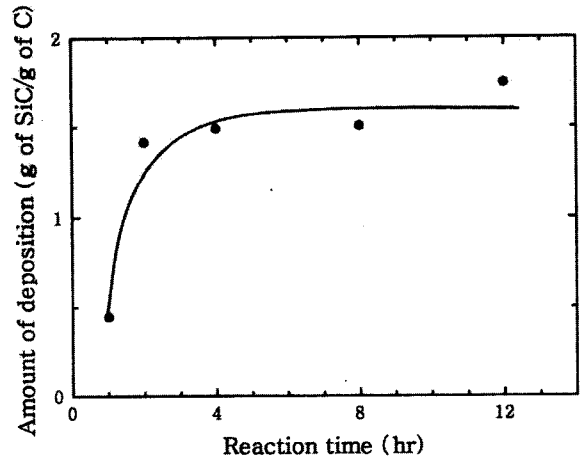


Figure 8. Changes of the amount of deposited SiC with reaction time. Reaction conditions: 950 °C, 40 torr, size of sample = 12~20 mesh, DDS conc.=3%, H₂ = 500 mL/min.

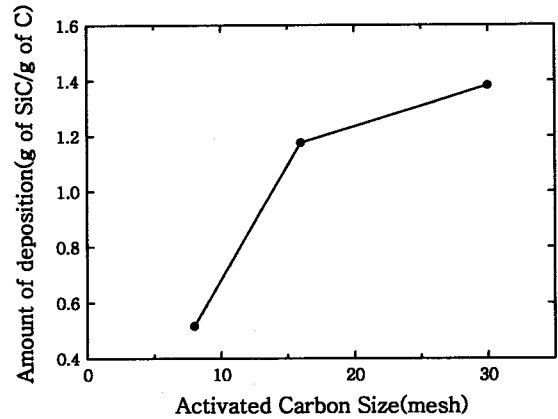


Figure 9. Amount of deposited SiC for different sizes of activated carbon. Reaction conditions: 950 °C, 40 torr, DDS conc.=7%, t = 4 hr, H₂ flow rate = 500 mL/min.

4시간 이후부터는 일부 기공의 입구가 막힘으로 인해 활성탄 입자의 기공내 증착에서 활성탄 외부 표면증착으로 바뀜으로 인해 증착량이 완만하게 증가함을 보여주고 있다.

40 torr와 7% DDS에서 4시간의 증착을 마쳤을 때 활성탄 크기에 따른 증착량 변화가 Figure 9에 있다. 탄소입자가 작을수록 즉 mesh의 크기가 클수록 단위 질량당 더 많은 기공이 존재하게 된다. 따라서 작은 입자에 더 많은 증착면적이 존재하고 활성탄 크기가 줄어들수록 단위 질량당 증착량이 많이 증가하게 되는 것이다.

40 torr에서 4시간의 증착을 마쳤을 때 DDS의 농도에 따른 SiC의 증착량 변화가 Figure 10에 있는데 DDS 농도가 7%보다 클 때는 증착량 증가속도가 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 이 부근에서 서서히 기공이 막히고 표면증착이 일어난다는 것을 보여주는 것이다.

Figure 11은 7% DDS 농도에서 4시간의 증착을 마쳤을 때 반응 압력에 따른 SiC 증착량 변화 그래프이다. 압력이 증가함에 따라 증착량이 줄어드는데 20 torr 이후부터는 완만하게 감소하고 있다. 이는 증착 표면적이 줄어들다가 이 조건 부근에서 기공이 막힌 후 활성탄 외부 표면 증착이 일어남을 보여주는 것이다.

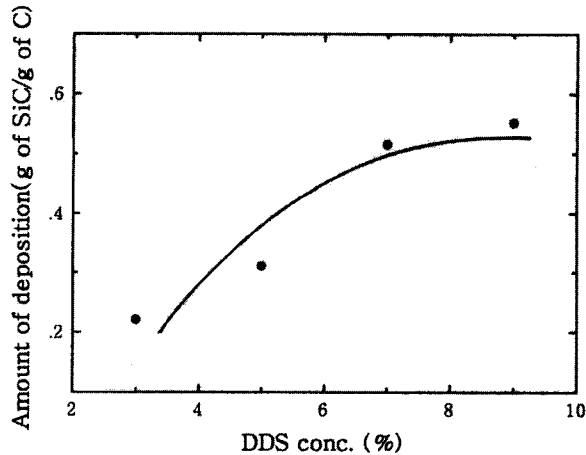


Figure 10. Amount of deposited SiC at different DDS concentrations. Reaction conditions: 950 °C, 40 torr, size of sample = 4~12 mesh, t = 4 hr, H₂ flow rate = 500 mL/min.

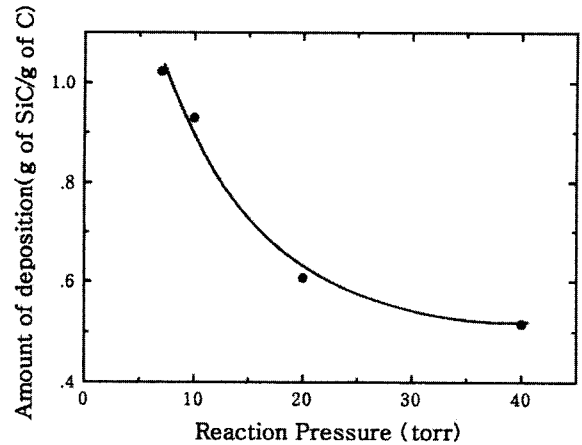


Figure 11. Amount of deposited SiC at different reaction pressures. Reaction conditions: 950 °C, DDS Conc.=7%, size of sample = 4~12 mesh, t = 4 hr, H₂ flow rate = 500 mL/min.

4. 결 론

4~12, 12~20, 20~40 mesh의 활성탄에 CVI에 의한 탄화규소의 증착실험이 유동층 등온반응기에서 수소와 DDS의 반응에 의해 수행되었다. 본 실험을 통하여 증착 후 시료의 기공도 변화와 증착양상, 표면적 변화 및 증착량을 관찰하고 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 증착 후 시료의 평균기공크기는 기공입구가 막히지 않았을 때는 기공내부로의 증착으로 인해 점점 줄어들으나, 기공이 막히는 시점부터는 시료 외부의 표면 증착으로 인해 다시 증가하였다. 또한 SEM사진에 의해 시료 표면에 증착되는 SiC 입자의 크기는 반응압력이 낮을수록 크기가 작고 고르게 분포하고, DDS의 농도가 높을수록 더 큰 입자가 증착됨을 확인하였다.

2) 증착후 시료의 표면적은 반응이 진행됨에 따라 줄어든다. 그런데 DDS의 농도나 반응압력이 낮을수록 기공내부에 균일한 증착이 많이 되어 크게 줄어들었다.

3) 활성탄의 크기가 작을수록 탄소입자의 단위 질량당 더 많은 기공이 존재하므로 증착량은 증가하였다.

4) 활성탄의 크기가 일정할 때의 증착량 변화로부터 DDS의 농도가 낮고, 반응압력이 낮으며, 반응시간이 길수록 기공내 더 많은 증착이 일어남을 알 수 있었다. 그리고 기공이 막힘으로 인한 기공내부로의 증착이 끝나고 시료 외부 표면에서 증착이 일어나는 시점을 알 수 있었다. 이처럼 C/SiC복합체가 촉매담체로 이용되기 위해서는 보다 낮은 농도와 낮은 지지물질의 농도로 증착시킬 때 시료의 기공 입구가 쉽게 막히지 않고 고표면적을 유지하는 균일한 증착이 일어났다.

감 사

본 연구는 한국과학재단의 핵심전문연구 연구비지원 971-1104-025-2에 의하여 수행된 연구의 결과이며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. G. Emig et al., *Thin Solid Films*, **241**, 361 (1993).
 2. S. Gougard et al., *Thin Solid Films*, **252**, 120 (1994).

3. H. Komiyama, Y. Shimogaki, and Y. Egashira, *Chem. Eng. Sci.*, **54**, 1941 (1999).
 4. K. Kim, S. Choi, and K. L. Wang, *Thin Solid Films*, **225**, 235 (1993).
 5. R. J. Bickerdike, A. R. G. Brown, G. Hughes, and H. Ranson, *Proc. 5th Conf. on Carbon*, Pergamon, New York, Vol. 1 (1992).
 6. S. C. Jung, I. Nobuyuki, and H. C. Park, *Proc. Electrochem. Soc.*, **5**, 253 (1996).
 7. J. L. Castillo, *Chem. Eng. Sci.*, **51**, 5325 (1996).
 8. R. Moene, M. Makkee, J. Schoonman, and J. A. Moulijn, *Proceedings of the 5th International Carbon Conference in Essen*, Deutschen Keramischen Gesellschaft, 474 (1992).
 9. R. Moene, F. W. Tazelaar, M. Makkee, and J. A. Moulijn, *Dutch Patent Appl.*, 93.00816 (1993).
 10. K. J. Marschall and L. Mieczko, *Chem. Eng. Sci.*, **54**, 2085 (1999).
 11. Y. M. Kim, J. S. Song, S. W. Park, and J. G. Lee, *J. Mater. Sci.*, **28**, 3866 (1993).
 12. F. Kobayashi, K. I. Kawa, and K. Iwamoto, *J. Cryst. Growth*, **28**, 395 (1976).
 13. G. Y. Chung, *Chem. Eng. Sci.*, **46**, 723 (1991).
 14. G. Y. Chung, D. E. Cagliostro, B. J. McCoy, and J. M. Smith, "Rate of Chemical vapor deposition of SiC and Si on single-layer woven fabrics", NASA T.M., (1991).
 15. M. A. Vannice, Y-L Chao, and R. M. Friedman, *Appl. Catal.*, **20**, 91 (1986).
 16. R. W. Chorley and P. W. Lednor, *Adv. Mater.*, **3**, 474 (1991).
 17. G. Y. Chung, B. J. McCoy, J. M. Smith, and D. E. Cagliostro, *AIChE J.*, **39**, 1834 (1993).
 18. C. H. Chung, H. J. Yoon, S. C. Park, and S. H. Moon, *HWAHAK KONGHAK*, **29**, 614 (1991).
 19. Y. S. Lee, S. K. Ryu, and B. S. Rhee, *HWAHAK KONGHAK*, **33**, 1 (1995).