

Pyro 炭素體에 있어서의 Whisker 成長

李 輔 成* · 金 昌 殷**

Growth Whisker by Pyrolytic Carbon

*B. S. Rhee · **Chang-Eun Kim

*Dept of Chem. Eng., College of Eng., Chungnam Univ.

**Dept. of Ceramic Eng., College of Sci. & Eng., Yonsei Univ.

Abstract

Growth whisker was found during the deposition of pyrolytic carbon between 1300° and 1700° C under reduced pressure.

It is confirmed, that the growth whisker through the ceramic material of Al₂O₃-und SiO₂-Base was catalyzed. During its growth the whisker was distncted between the primary and the secondary growth whisker. In this report the growth rate of whisker was given for the first time. The rate was 25-43 u/sec in primary and 0.3-0.4 u/sec in secondary under the temperature of 1500° C and 400 Torr.

Carpet-rolled mechanism explained by Schlesinger was demonstrated in the secondary growth alone, and the screw-mechanism presumed by him was proofed in the primary growth through microscope.

1. 序 論

元素的 炭素物體의 各種 새로운 形態 가운데 Graphite-whisker 는 흑연 섬유보다 더 흥미를 끄는 物質로서 등장 하였다. 그 理由는 Whisker 成長이 單結晶이라는 것뿐만이 아니라, 그의 기계적 強度가 흑연섬유 보다 10배 以上 크다는데 있다.¹⁾

Graphite whisker 는 Bacon 과 Bowmann 에 의하여 처음으로 강력한 電流放電을 통해서 생기는 흑연증기로부터 불활성기체하에서 생성되는 것이 發見되었다.²⁾

Fitzer 와 Schlesinger 에依해서는 Pyro 炭素體의 析出時의 Whisker 成長이 자세하게 論議되어졌으며, 偏光과 전자현미경에 依한 調査로부터 Whisker 가 단전이와 나선형전이의 共通發展을 가지고 形成되었다고 結論지어졌다.³⁾ 그 들은 Whisker 의 길이가 40mm 나 되

고 直徑이 0.1~0.5 mm 된다고 하였다' 그러나 Turnbull 과 Rappenaue 에 依하면 一次 成長으로된 진짜 Whisker 는 最大 길이가 1000 Å 이고 最大 직경이 10 Å 이라고 報告되어 있으며, 한편 2500° C 까지 加熱한 炭素섬유상에 Methan 을 pyrolysis 하여 Graphitewhisker 를 成長시킨 Meyer 의 연구 내용은 그 길이가 1.3 mm 이고 直徑이 10 μ 된다고 報告되어 있어 一致하지가 않다.

上記한 Bacon 과 Bowmann 이 연구한 Whisker 의 내용도 그 길이가 30 mm 로 報告되어 거의 Fitzer 와 Schlesinger 에 依해서 報告된 것과 같으나 直徑은 0.5~5 μ 이라고 報告되어 있어 서로 相異한바 있다. 또한 아직 까지 Whisker 의 成長速度에 關해서는 全然 報告된 것이 없다.

本 研究에서는 Pyro 炭素體의 析出時에 1,300~1,700° C 의 溫度範圍에서 Whisker 가 成長됨을 發見하였으므로 그의 成長速度를 測定하고 또한 현미경적 구조 관찰을 통해서 그의 成長機構를 검토하였으며 兼해서

*忠南大 工大 化學工學科
 **延世大 理工大 窯業工學科

機械의性質도 調査하여 보았다.

2. 實 驗

2. 1 裝 置

그림 1에 本研究에 使用된 장치를 소개하였다. 中央에 Pyrolysis 爐(9)가 있고 그속에 소결 Al_2O_3 의 Pyrolysis 管(8)이 들어있다. 이의 内部壁上에 Pyro 炭素體가 析出되게 된다. 眞空下에서 Pyrolysis 氣體를 供給하기 위해서 한개의 Membranventil(1)과 針狀 Ventil(5)가 必要

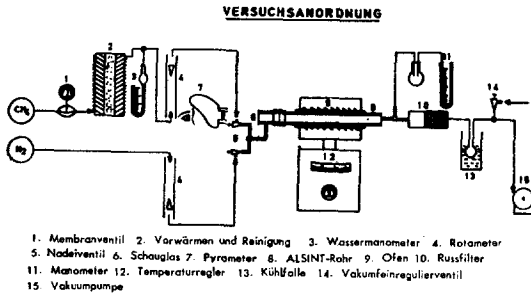


Bild 1. Versuchsanordnung

하였고 Membranventil 과 水壓計(3)의 壓力이 恒數로 유지되게 조절하였다. Kühlfälle (13)위에는 微細調節 침상 Ventil(14)가 있는데 이것이 注意의 眞空度를 調節하게 한다. 관찰창문(6)을 통해서 Optical Pyrometer 로서 管 内部의 現象을 관찰할수도 있고 사진 찍을 수도 있다. 爐를 加熱하고 冷却하는 동안 순수한 질소氣體로서 세척을 遂行할 수 있다. Pyrolysis 氣體 메탄은 加溫된 세척탑(2)와 Rotameter(4)를 지나 針狀 Ventil(5)로서 조정된 氣體量이 反應管으로 들어가게 된다.

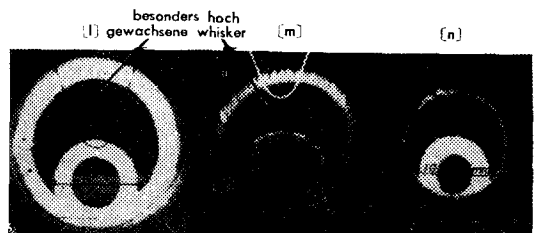
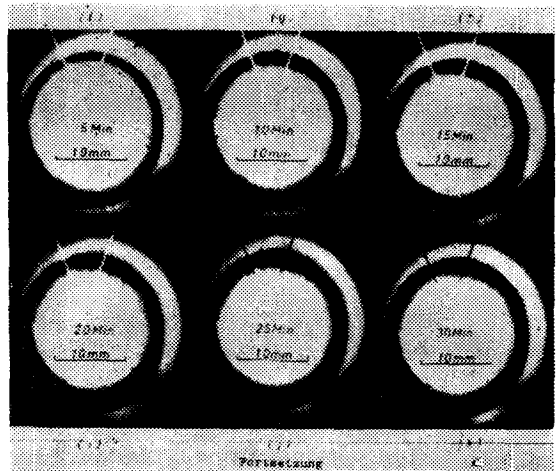
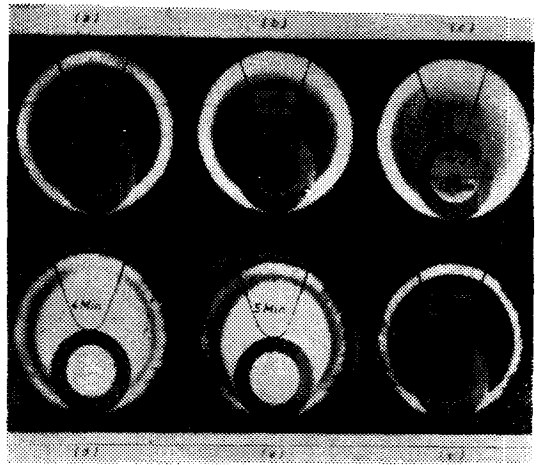
反應管의 加熱爐는 Pt-Rh Band의 加熱線을 가진 高溫爐로서 Hereaus 會社製의 Model ROR 2.5/30 R 이다.

2. 2 實驗方法

1,300°~1,700° C의 溫度範圍內에서 氣體量을 變化해 가면서 眞空度를 760 torr 에서 25 torr 까지 Whisker 成長의 可能如否를 調査하였다. 1,300° C에서 부터 Whisker 成長은 비교적 낮은 眞空度인 600~400 torr 에서 始作하여 1,500° C에서 가장 왕성하였다가 1,700° C에서는 다시 減少하였다.

實驗操作은 먼저 爐를 加熱하고 高眞空으로 하였다가 N_2 氣體로 씻으면서 원하는 眞空으로 맞추었다. 그

리고 N_2 通路를 잠그고 CH_4 通路를 열면서 관찰 창문을 통하여 광학 Pyrometer 로 들여다 보았다. Pyrolysis 가 始作되면 管内部가 管壁을 除外하고서는 공간이 잠잠하는 것이 밝아진다. 이는 氣狀內에 遊離되는微粒의 탄소 粒子때문에 그렇게 된다.



Nach 5 Minuten der versuchszeit findet man bei einzelnen whiskern Längen bis Zu 0.415cm
Nach 15 Min. Längen bis zu 0.43cm und dicker als [l]
Nach 30 Min. Kaum Axialwachstum Sondern nur Radialwachstum

Bild 2. Vorgänge des Whiskerwachstums in einem Reaktionsrohr

Whisker 成長이 完結되면 CH₄ 氣體流入을 막고 N₂ 氣體를 통하여 다시 씻고 爐를 冷却시킨다. 여러 條件 가운데 가장 良好한 1,500°C에서 400 torr 下에 CH₄ 氣體를 時間當 1.12 l로 流入하는 條件을 Model 실험으로 擇하였다. 이밖에 다른 條件들은 다른 報文⁵⁾에 실었다.

Whisker 成長을 時間的 間격으로 사진 찍으면 成長 速度를 추적할 수 있다.

Pyrometer를 통해서 찍은 사진을 그림 2에 실었다. Pyrolysis 氣體가 供給 Ventil을 통해 들어가는 순간부터 毎分마다 사진 찍은 것으로, 5分後에는 氣體流入을 차단하고 N₂ gas를 통하여 부유된 粒子들을 제거시키고 명확하게 노출된 Whisker를 다시 사진 찍었다. 그 다음은 5分간격마다 계속 Whisker 成長을 진행하면서 사진적으로 30分에서는 이미 成長이 完了된것 같아서 中斷 하였다. Whisker 成長의 再生性을 조사하기 위해서 여러번 실험이 되풀이 되었으며 그림 2의 사진도 여러 回收에 따른 실험을 사진 찍은 것이다.

3. 結果와 考察

3. 1 Whisker 成長速度

그림 2에서 Pyrolysis가 始作하기 前은 a와 같이 完全히 어둡던것이 b에서 밝은 빛이 ring 内部에서 부터 나타나는 것을 識別할수 있다. 그러니까가 CH₄ 氣體가 이미 加熱地帶에 到達해서 Pyrolysis가 始作한 것으로 생각할수 있다. 여기 ring은 尺度로서 10mm 外經의 도자기 管片을 넣은 것이다.

그림에서 a-e'까지는 5分동안에 찍은 것인데 d에서 부터 원주부분에 Whisker의 숲이 나타나기 始作해서 e에서는 더 많아진 숲을 식별할수 있다. e'에서 부유 粒子를 제거하여 더 뚜렷히 Whisker를 관찰할 수 있게 하였다. 管을 冷却시키고 生成物을 채취하여 길이를 측정하였다. 毎分마다 이렇게 되풀이 하므로서 Whisker의 길이와 時間과의 關係를 그림 3에 나타내었다.

Whisker 成長의 始作時間은 이 曲線을 Extrapolation 하므로서 零點에서 求할수 있다. 여기서는 2,3分으로 나타났다.

문헌에 Graphite whisker에 관한 것이 發見되지 않았으므로 그 代身 Zinc whisker의 내용과의 關係를 비교 表示하였다.

그림 2에 있어서 f~k는 5分에서 30分까지 Pyroly-

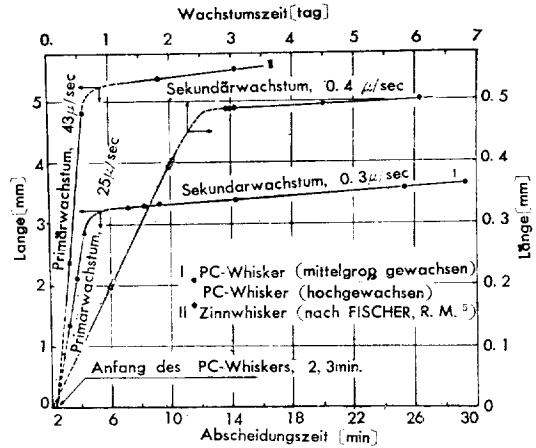


Bild 3. Abscheidungs-geschwindigkeit der Whisker an Pyrokohlenstoff.

sis를 계속한 後 5分間을 間격으로 사진 찍은 것인데 이들은 실험時間이 지남에 따라서 검은 Whisker 숲이 점점 두터워지고 넓어진다는 것을 나타내고 있다.

毎 5分마다 生成物質의 길이를 측정하여 다시 그림 3에 이어서 실었다.

그림 3에 依하면 Whisker 成長曲線은 두 部分으로 分類할 수가 있다. Pyrolysis 始作된 後 2分사이에 Whisker 成長이 신속히 進行되는 部分과 그後에 서서히 자라는 部分이 있는 것을 알수 있는데 이 내용을 本 연구에서는 초기成長(上長成長)과 二次成長(肥大成長)으로 區分하였다. Primary 成長이 끝나고 Secondary 成長이 始作되면 Whisker의 上部가 下部보다 더 굵어지며 Whisker 頭部가 半球形으로 되었다. (그림 2의 n 참조)

그림 2의 l와 m에서는 5分 및 15分の Pyrolysis 後에 Pyrolysis 氣體를 제거한 다음 사진 찍은 것인데 이때는 특히 높이 자란 約 4mm의 길이를 가진 Primary Whisker 成長을 볼수 있다. (l와 m에서 化石粉 참조) Primary 成長의 速度는 25~43 μ/sec로 測定되었고, Secondary의 경우는 0.3~0.4 μ/sec로 測定되었다.

3. 2 Whisker 構造

Whisker 구조는 전자현미경으로 관찰한 내용과 Whisker를 강진으로 폭발시킨 결과에서 양탄자 말은 모양과 나선형 구조를 가졌다는 것이 증명되어 있다.²⁾

Schlesinger에 依해서도 Pyro 炭素體의 析出時 成長한 Whisker의 길이와 단면면적의 현미경적 관찰을 통해서 위와 같은 구조가 논의 되었다.⁸⁾ 그러나 아직까지 Primary 구조에 對하여서는 논의 되어진바가 없다.

本 研究에서도 역시 현미경적 구조관찰을 수행했는 데 특별히 그림 4의 a에 Primary whisker를 나타내었고, b에 그의 Sketch를 그렸다. 그와 같은 구조의 가능한 Model은 c에 dislocation의 依해서 나타내었다.

本 研究에서 Whisker는 항상 Pyro 炭素體析出地帶에서도 Pyrolysis 氣體가 들어오는 入口에서 Normal pyro 炭素體의 Matrix 층으로부터 成長 해 나오고 있었으며 이 成長은 도자기 기조 물질에 依해서 촉진된다는 것

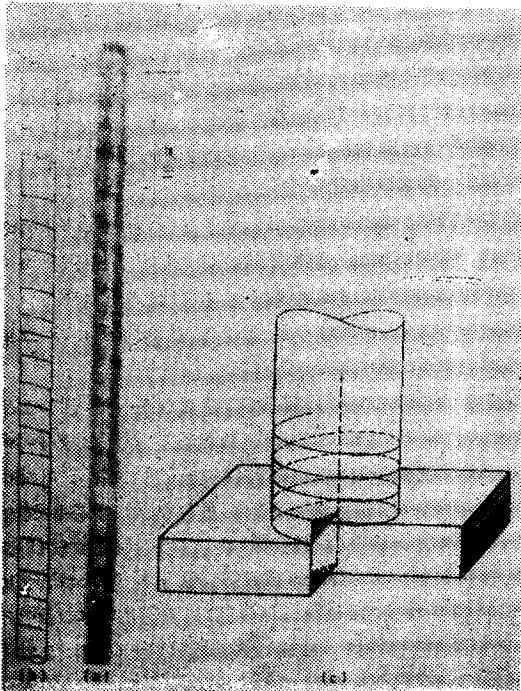


Bild 4. Modell des Wachstumsmechanismus des Primärwhiskers, 1) Aufnahme eines Primärwhiskers und b) Skizze von a)

을 확인하였다. (同一條件에서의 續연관에서는 Whisker가 成長하지를 못했다) 그러므로 Whisker가 생기는 原因은 Normal pyro 炭素體층과 도자기 기조 물질에서 찾지 않으면 안될 것이다. 한편 Dehlinger는 Whisker 形成은 dislocation의 形成과 관계 있다고 하였다. ” 그러므로 어떻게 dislocation이 일어날수 있는냐 하는것이 의문시된다. Dehlinger에 依하던 dislocation의 형성은 특별한 結晶成長에 따라 左右된다.

即 이는 熱力學的 平衡狀態에서는 일어나지 않는다. 이에 對한 증거가 Whisker 成長인 것이다.

室溫에서 加熱管으로 들어 가고 있는 Pyrolysis 氣體는 1,000° C 내지 1,280° 사이에 있는 壁의 溫度를 가진

前方加熱地帶內的 管壁에 아무런 Pyro 炭素體를 析出함이 없이 흘러간다. 그리고는 1,300°C와 1,500°C 사이의 壁溫度를 가진 熱地帶에서 Pyrolysis 氣體의 分解가 일어나고 同時에 炭素의 析出이 일어난다. 이 地帶가 Methane의 最高濃度이면서 과포화상태이다. 이러한 過飽和狀態에 있어서 Whisker가 Pyrolysis 始作後 2,3分內에 成長이 始作했다. 이 時間內에는 2~3 μ의 Pyro 炭素體층이 생기었다.

한편 이때 도자기 기조 물질이 重要な 役割을 해야만 한다. 이때 도자기 기조물질과 얇은 석출층사이에서 일어나는 異質의인 性格때문에 内部張力이 생길것이고 이로 因해서 Dislocation의 段이 생길수 있다. 이 段의 높이는 2~3 μ으로 되며 이것은 마침 Primary whisker의 나선 높이에 해당한다는 것을 그림 4의 Sketch에서 볼 수 있다.

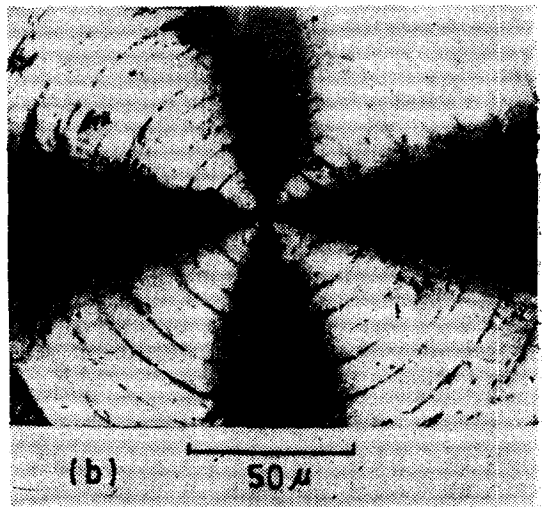
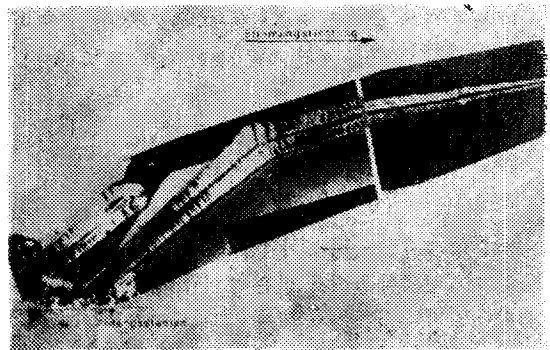


Bild 5. Langsschiff durch die Whiskerachse (a) Querschnitt des Sekundärwhisker (b)

Primary whisker는 이 그림의 Model에서 나타낸바와 같이 단지 Screw dislocation을 통해서만 速히 자라나며 Secondary 성장에 必要한 Step dislocation은 必要치가 않다.

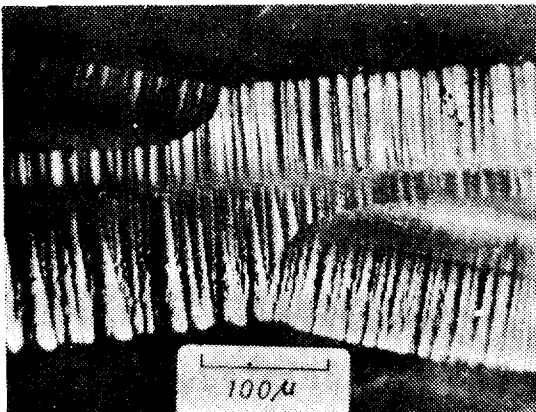
Primary 成長이 끝나면 Secondary 成長이 따르는데 이것은 두개의 段機構를 가지고 자란다고 說明할수 있다. 이에 對한 內容은 그림 5에서 볼수 있다.

그러나 이 Secondary 成長은 처음부터 存在하였음이 틀림없다. 왜냐하면 Whisker의 上部가 下部보다 더 굵기 때문이다. 그래서 단지 그의 成長速度가 Primary 成長에 比해서 너무 늦기때문에 관찰되지 않았것 때문 일것으로 해석된다.

그림 5의 a는 充分히 자란 Whisker의 空間에서 側面成長이 하나 더 붙어서 자란 것을 斷面으로 끊은 모양이다. 이 側面成長의 軸은 넓고, Whisker의 軸에 對해서 流體의 흐르는 方向에 對해서 角을 가지고 자랐는데, 그 軸은 一種의 無定形炭素이였으며 그 위에 보통의 Pyro 炭素體가 析出된 것이 보인다. 그 反面에 Whisker 部分의 斷面은 그림 5의 b에 나타낸 바와같이 양탄자말은 모양을 하고 있었다. 그러므로 Whisker 成長은 보통의 針狀成長과는 다른 構造를 가지고 있었다.

또 한가지 區別되는 관찰은 金屬의 炭化物的 針狀成長의 Kinetic는 表面擴散에 依해서 決定된다는 것이다.¹⁰⁾

그래서 이런 成長이 계속되면 접촉면에서 隆起를 形成하게 된다. 그 理由는 접촉되므로서 表面 Energy가 크게 減少되기 때문이다. 그러나 Pyro 炭素體에서는 이러한 隆起形成이 소외되는 것은 Whisker 成長은 表面擴散 Kinetic는 없고 다만 정상성장 Kinetic만 있다는 증거이기도하다. (그림 6 참조)



Bile 6. Kontaktstelle zweier Whisker

3. 3 機械的 性質

Whisker의 成長構造로 미루워 機械的 性質이 強하리라는 것이 豫測되었으므로 本 實驗에서는 Instron (Model TM)을 使用하여 기계적 강도를 측정하였다. 그런데 Primary whisker는 너무 가늘고 짧아서 크게 成長한것만을 取하여 擴大鏡下에서 그림 7과 같이 Preparation 하였다.

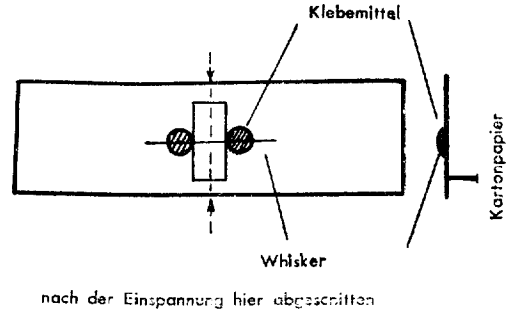


Bild 7. Preparation

斷面은 습成수지에 Betting하여 연다하고 현미경으로 측정하였다. 接觸제로서는 UHU-plus(강도 350 Kp/cm²)를 사용하여 110° C에서 건조하였다. 試樣용 집게에 물린다음 가위로 절선부분을 절단하였으며, 인장 속도는 0.5 mm/min였다.

그 結果를 다음 문헌치와 比較하여 아래 표 1에 나타내었다.

Table. 1.

	Zugfestigkeit Kp/cm ²	E-Modul Kp/cm ²
Whisker Vorligende Arbeit	2.00×10 ⁵	6.6×10 ⁶
Literatur	2.03×10 ⁵	7.1×10 ⁶
Gaphitfaser (Literatur)	0.28×10 ⁶	3.8×10 ⁶

本實驗에서 얻은 값이 문헌值보다 若干 저조한 것은 取한 Whisker의 直徑이 3~5μ의 것이였으므로, 여기에는 이미 Secondary whisker가 약간 包含되어 있어서 斷面に 擴散된 強度가 比例的으로 적어진 것으로 생각된다.

4. 結 論

Whisker는 1,500°C에서 가장 잘 成長하며 도자기조 물질이 觸媒役割을 한다는것이 確認되었다.

Whisker 成長은 Axial screw dislocation을 통해서

初期成長을 이루고 Radial dislocation 를 통해서는 肥大成長한다는 것이 本實驗으로 發見되었으며, 이들을 초기 成長과 二次 成長이라고 命名하였다.

Whisker 成長速度는 前者의 Mechanism 으로 成長하는 것이 훨씬 빨라서 $25\sim 43\mu/\text{sec}$ 이였고, 後者の 경우는 $0.3\sim 0.4\mu/\text{sec}$ 이였다. Primary whisker 成長의 나선형의 높이가 $2\sim 3\mu$ 로 測定되어, 이는 마치 Normal Pyro 炭素의 두께와 一致하며, 이를 根據로 하여 成長 Model 을 提示하였다.

本實驗에서 얻은 Primary whisker 의 強度는 다른 문헌치와 거의 一致하였다는 事實을 確認하였다.

Literaturverzeichnis

- 1) BÖDER, H., FITZER, E.; Naturwissenschaften 1, 29(1970).
- 2) BACON, R.; Growth and Perfection of Grystals, John Wiley & Sons, Inc., London. 197(1958).
- 3) FITZER, E. SCHLESINGER, H.; Ber. d. Deutschen Keram. Ges., 43, 209(1966)
- 4) TURNBULL, F., RAPPENEAU, J.; 'Growth and Perfection of Crystals', John Willey & Sons, Inc. London, 47(1958).
- 5) MEYER, L.; 3. Am. Conf, on Carbon, 451(1957).
- 6) RHEE, B.; Dissertation, Uni. Karlsruhe (1970). *J. of Korean Chem. Soc.*, 15, 23(1971).
- 7) FISCHER, R. M., DARKEN, L. S., CARROLL, K. G.; Acta Meta., 2, 368(1954).
- 8) SCHLESINGER, H.; Dissertation, karlsruhe (1967).
- 9) DEHLINGER, U.; Umschau, 14, 432(1968).
- 10) PFEFFKORN, G.; Umschau, 21, 654(1954).