

〈總 說〉

피로탄소물질에 있어서 성장 나선형에 관하여

李 輔 成*

1. 서 론

이미 약 60 년전 탄소물질에 함유하는 기체로 부터 매우 높은 온도에서 특별한 형태의 탄소물질을 석출할 수 있다는 것이 알려져 있었다^{1), 2)}. 그러나 이 물질을 실제 그의 성질을 정확히 연구할 수 있는 크기로 생산하게 된것은 10 년 전이었다³⁾. 그리고 이 물질의 흥미를 갖게 된것은 우주선이 운반체로 부터 분리된다음 운반체 위에 석출된 피로탄소물질을 완전 고온재질로서 rakete의 천두와 噴出口의 형태로 응용하려고 NASA에서 연구한데서 부터 시작되었으며^{4), 5), 6), 7), 8)} 이로 부터 pyrographit 라는 이름을 얻게 되었다. 그리하여 지난 10 년간 갑자기 이 물질이 왕성히 연구개발되어⁹⁻²⁵⁾ 위의 용도외에도 고온공업의 特殊材質로서는 勿論 高溫 elemente, 高溫굴대, 高溫운환물질 등에 응용되며, 또 하나의 새로운 응용은 氣冷高溫原子爐 등에 응용되고 있다^{26, 11)}. 피로탄소물질은 일종의 합성 다결정 탄소체로서 우선적인 方位를 갖고 組立되어 있다. 이 결정의 우선적 方位가 立體異方性을 생기게 해서 피로탄소물질의 方位에 좌우되는 기계적, 열 및 전기적 성질을 부여하였으며 이런 성질에다 높은 온도 및 부식 안정성 그리고 매우 낮은 기체 삼투성 등이 보충되고 있다. 그래서 그의 比抵抗의 이방성계수(δ_i/δ_a)는 거의 단결정처럼 약 5,000, 열전도도의 이방성계수(λ_a/λ_c)는 약 230 을 나타내고 있다^{27), 28)} 특히 우주선 개발에 요구되는 고온에서의 재질의 행동 가운데 피로탄소물질의 고온에서의 항장력은 이제까지 실험가능한 최고온도 2750°C 까지 아직도 증가하고 있는 경향을 나타낼 뿐만아니라 비중에 관계시켜 비교해 본다면 다른 금속보다 항장력은 높다¹⁵⁾. 이값은 1,000~1,500[kg/cm²]된다²⁷⁾. 그 위에 우주선의 대기권 재입시에 필요한

열충격 안정성이 다른물질 보다 높다. 그의 높은 이방성계수는 석출방향에 수직인 a-방향으로는 그야말로 좋은 전도체(비중으로 따져 비교하면 동보다 4 배나 좋다.)인 반면에 평행한 c-방향으로는 절연체로서 구실하여 우주선의 장치와 인명을 보호케 할 수 있다. 이런 매력적인 성질 때문에 지난 10년간 수많은 연구가 수행된 것이다.

1. 1 피로탄소물질의 결정구조

우리는 피로탄소물질의 결정구조를 연구하는데 이상적 물질로서 ceylon의 자연흑연을 취한다. 이로 부터 얻은 뢰젠 미세구조분석의 가장 중요한 결과는 탄소원자들이 평행한 층평면으로 배열하여 있다는것이다. 다음 Abb. 1.에 이상적인 육각형의 graphitgitter의 도해적 표시를 실었다.

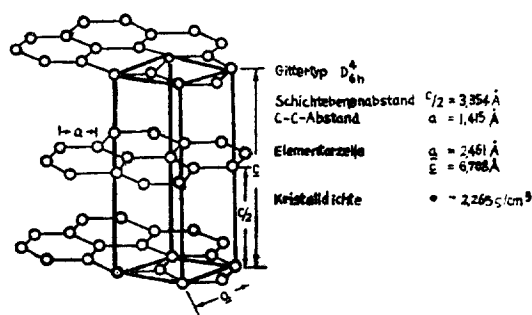


Abb. 1.

결정학적 c-축 방향으로 한 elementarzelle의 층간격은 실온에서 3.3538Å 된다. 매층에는 탄소원자들이 정육각형의 網狀物을 형성하며, 이육각형에 있어서 c-c 간격은 1.415Å 이 된다. 이값들로 부터 graphit의 뢰젠밀도 2,265g/cm³로 계산된다. 이상적인 grap-

*忠南大工大 化學工學科

hitgitter에서는 각층들의 配列이 ab, ab, \dots 형태로 되어 있다. 그런데 피로 탄소물질의 결정구조는 Röntgendiagramm의 (hk) -Band의 분석이 나타내는 바와같이 turbostrat로 구성되어 있다^{29), 30)}. 즉 크고 작은 단위의 결정들이 서로 다른 크기로 벌려진 층간격을 가지고 통계상 대립적으로 轉角되어 있다. 다른 합성 탄소체와 구별되게 피로 탄소물질의 석출에 있어서는 결정들이 선택된 substrat 표면에 관해서 그들의 a -평면을 가지고 우선적으로 평행한 配列을 하고 있는 것이다. 다음 Abb. 2에 피로 탄소 물질에 있어서 textur를 수개의 層小包를 가지고 나타내었다. 석출조건에 따라서 a -방향으로 $30 \sim 300 \text{Å}$, c -방향으로 $15 \sim 200 \text{Å}$ 의 결정 크기를 얻을 수 있으며 格子層間격은 $3.42 \sim 3.45 \text{Å}$ 사이에 변동한다. 결정의 우선 配列은 Abb. 3에서 나타낸 바와같이 보통 위치구를 가지고 vektor 밀도로서 나타내는 配列밀도를 가지고 설명할 수 있다^{1), 31)}. 피



Abb. 2.

로탄소물질의 경우 이 vektor는 평행한 層小包에 수직으로 뻗은 C -vektor에 해당한다.

만약 피로탄소물질이 통계적으로 무질서하게 配列되어 있으면, 위치구의 표면에 vektor 밀도가 균일해야 할 것이다. 반면에 우선 配列은 한쪽 방향이 더 우세하다. 석출표면이 赤道에 놓여 있으면 피로탄소물질에 있어서 우선 配列은 Pol 지방에 밀도최대를 갖게되며 Äquator로 갈수록 vektor 밀도는 계속적으로 적어진다. 그런데 normal 피로탄소물질은 Abb. 4의 (A)와같이 한 원추형구조를 가졌다³²⁾. 그의 정점은 substrat 표면으로 부터 나가며 그의 축은 우선 配列 최대의 방향에 놓여 있다. 이 modell은 석출핵이 완전한 球로 생각하고 이위에 평행한 층 소포가 누적되어 생기는 원추라고 가정한 것이다. 그러니까 이 원추구조는 일만으로 완전히 우선 配列의 schema를 만족하지 못하고있

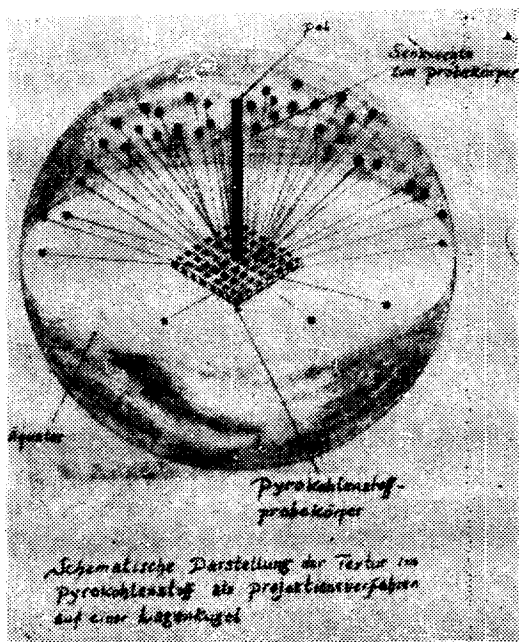


Abb. 3. Schematische Darstellung der Textur im Pyrokohlenstoff als Projektionsverfahren auf einer Lagenkugel.

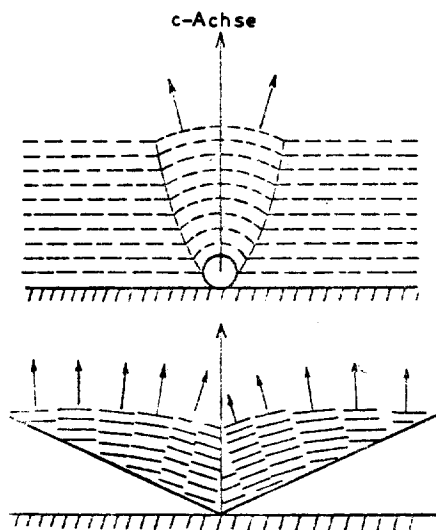


Abb. 4. Schematisches Modell von Normalpyrokohlenstoff (A) und von Spiralpyrokohlenstoff (B).



Abb. 5. Normalpyrokohlenstoff (Längsschliff, ungeätzt, gekreuztenicols).

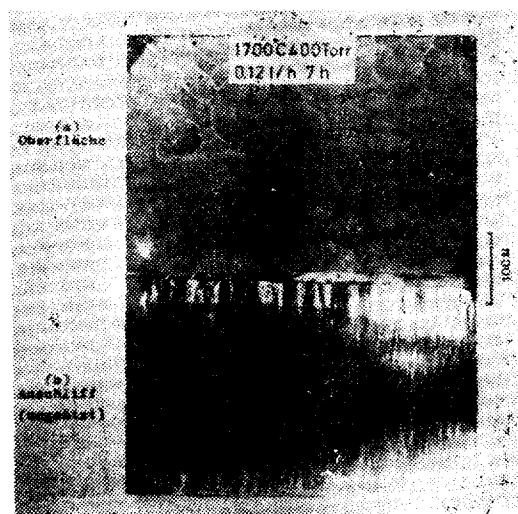


Abb. 6. Hochreynenerativpyrokohlenstoff

다. 이와같이 각기 틀리는 곡을 가지고 불완전한 긴장상태로 配列되어 있음으로, 이 긴장 energie가 산화 활성 energie를 낮게 해주는 결과를 준다. 만약 이상적 配列을 할려면 substrat 표면에 대하여 평행층이 되어야 할것이다. 그래서 우리는 석출된 탄소물질을 다시 2800~3000°C에서 고압하에 열처리 하여 원추형의 굴곡을 평평하게 하면 quasi 단결정을 얻을 수 있다²⁸⁾. 다음 Abb. 5에서 실제 얻은 normal 피로탄소물질을 보여주었는데 위에말한 원추구조를 잘 식별할 수 있다. 만약 석출온도를 2100~2200°C로 상승하면 다음 Abb.

6과 같은 고재생성 피로 탄소 물질을 얻는다.

이는 이제까지 알려진 가장 양호하게 우리가 원하는 바의 성질을 시험하고 있는 것으로 알려져 있다. 여기서 normal 원추형 구조와는 달리 미세한 원추형이 계속해서 재생되고 있으므로 이렇게 부르며 원추형이 미세하니까 곡율이 적으므로 이상적 결정配列에 가까운 parameter 값들을 나타내고 있다⁹⁾.

1.2 피로 탄소물질의 성질

이미 언급한바와 같이 anisotropiefactor가 큰것이 이물질의 특성이지만 고온재료로서는 고온에서의 동태가 흥미있는 것이다. 그중에도 고온에서 인장강도 시험이다. 이제까지 우리 실험기술로 실행 가능한 최고온도인 2750°C까지 아직도 이 강도가 증가하는 경향성을 나타내고 있는 사실을 다음 Abb. 7로부터 알 수 있다.¹⁵⁾ 다른 모든 물질은 온도 상승과 함께 급강하고 있다. 이밖에 열팽창계수도 적고 산화속도도 다른 인조 흑연에 비해 낮으므로 특수 고온재료로서 각광을 받고 있는 것이다³³⁾.

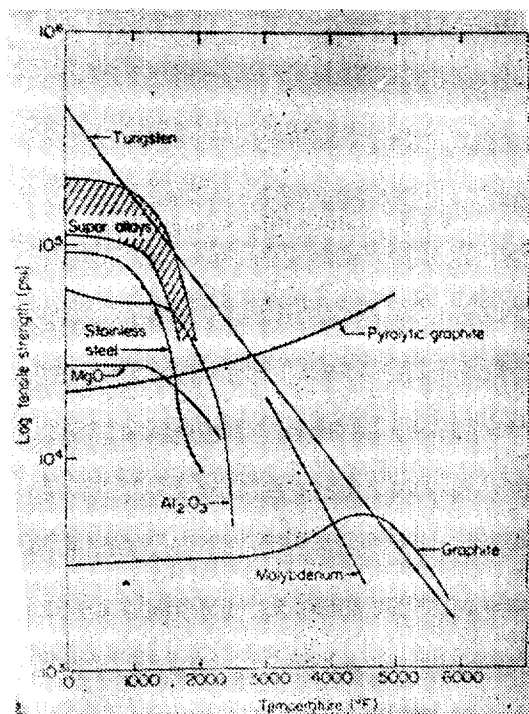


Abb. 7. Ultimate Tensile Strength of Pyrolytic Graphite parallel to basal planes in Comparison with other high-temperature Materials.

1.3 생산하는 방법

이제까지 실용화된 방법들은 두 가지로 나눈다. 즉 冷壁 pyrolyse와 熱壁 pyrolyse로 나눈다³⁴⁾. 대부분의 전에 있었던 연구들은 冷壁방법(Abb. 8. 참조)을 가지고 수행되었다.

이유는 이 system은 실험적으로 단순하기 때문이다. 이 방법의 특성은 석출이 일어나고 있는 substrat 표면이 전체 석출 system에 있어서 최고온도를 갖는 것이다.

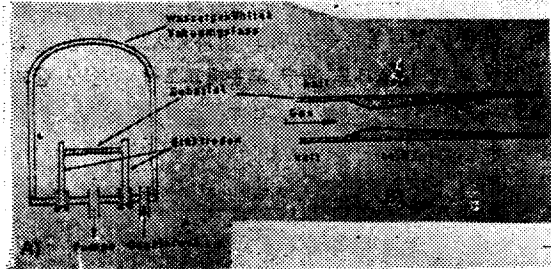


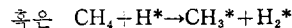
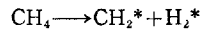
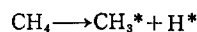
Abb. 8. Kalt-und Heißwandpyrolyse.

반면에 본 연구에서 채용한 熱壁방법은 별로 응용되지 않았고 석출이 일어나고 있는 내벽이 최고온도를 갖을 뿐만 아니라 기체가 전체가 열 되므로 반응기 위치에 따라서 석출속도가 크게 다르다. 이와같은 것은 Abb. 8에 나타내었다. 熱壁方法에서는 간접 가열이 가능 하므로 임의로 substrat 물질을 사용할 수 있다. 원칙상 피로탄소물질의 석출은 Methan, Äthan, Propan, Äthylen, Azetylen, Benzol, Co 등의 탄수화물을 1000~2000°C 사이에서 열분해 함으로써 수행된다. 그러나 열화학적 성질로 보아서 Methan과 Azetylen을 우선적으로 공업적 생산에 응용되고 있다. 不願하는 고풍형성을 억제 하기 위하여 불활성기체를 운반체 기체로써 250 mm Hg 내지 10⁻² mm Hg 분압 사이에서 사용되고 있다¹⁶⁾.

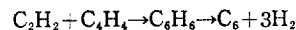
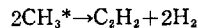
1.4 석출기구

1000°C 이상의 온도에서 기상으로부터 피로탄소물질

의 석출시 틀리는 출발물질인데도 불구하고, 비록 석출기구에 있어서 다소의 차이는 있겠지만 똑같은 결정 구조가 결과된다³⁵⁾. 어떤 중간 생성물을 지나서 피로탄소물질이 형성되는 지는 정확하게 알려져 있지는 않지만, 다분히 C-H 결합 가운데 하나 혹은 두개가 절단되고 Azetylen을 형성한다는 다시 3개의 Azetylen이 합해서 Benzen 환을 형성하고 마침내는 탈수소가 일어난다¹⁶⁾. 각종 석출기구들을 PALMER와 CULLIS가 이제까지 제출된 문헌을 근거로 논의 하였다. 다음에 그것을 인용하면³⁶⁾,



고온에서 Pyrolyse 때 이 CH₃*형성이 가장 개연적이다. 이 CH₃*는 Azetylen를 지나서 Benzen 환을 형성하거나 혹은 표면 효과의 영향으로 어떤 탄소물질을 함유하는 중간생성물을 지나간다.



혹은 CH₃* → Z (전 탄소물질을 함유하는 중간생성물)

$$Z \frac{\text{Ober-}}{\text{fläche}} \text{C}_{\text{fest}} + \text{M}$$

단 M는 H, H₂ 혹은 어떤 유기물 파편이 될 수 있다. 기체상태로부터 피로탄소물질로 석출시키는 Pyrolyse는 상변화 와 관계 있는 일종의 화학적 과정으로 생각할 수 있다. 균일한 기상에서 진행하고 있는 화학적 단계가 이 석출의 최종단계에 시간적으로 앞서 일어나고 있다. 그러므로 최종단계, 즉 고체탄소의 석출은 과포화된 유체상으로부터 분리하는 과정으로 관찰할 수 있다. 그러던 根底物體로서 고체탄소와 포화된 기상의 탄소화물과 사이의 용해평형 항수를 熱力學的 daten을 가지

고 계산할 수 있다³⁷⁾. 계산할 때 기상에 존재하는 모든 성분을 고려해야 한다. 그러나 여기서는 심호한 계산에 들어가는 것을 피하고, 약 2600°K 의 석출온도까지는 탄소물질층을 substrat에 가져 갈 수 있고, 이때 최고 석출속도가 2000 와 2400°K 사이에 놓여 있다는 것이 알려져 있고 2800°K 의 온도에서는 더 이상 탄소물질이 석출되지 못하고 더 높은 온도 3000°K 에서는 substrat 자체가 용해한다는 사실을 실제석출에 고려 되어야 한다.

2. 본 론

앞서 언급한 normal과 고재생성 피로탄소물질의 성장형태외에 침상 및 나선형이 있다는 것을 발견 했다³⁸⁾, ³⁹⁾, ⁴⁰⁾. 자연 흑연과 그밖에 유기물질 가운데서도 가끔 이런 형태의 성장형이 발견되었다고 보고 되었지만⁴¹⁾, ⁴²⁾, ⁴³⁾, 지난 10여년간 그렇게 많은 연구가 피로탄소물질에 대해서 수행되었는데도 불구하고 문헌에서 Schlesinger/Fitzer/Rhee에 의해서 처음으로 논의 되었다. 본 연구에서는 명확하고 성장지대가 일정하게 구분되며 그의 성장속도와 성장반경을 고려하여 육안으로 식별할 수 있는 큰 나선형을 임의로 생성할 수도 있었다⁴⁰⁾. 이렇게 변형적으로 성장하는 물질이 어떤 성질을 갖는 가는 재료공학에서는 매우 흥미있게 다루고 있다. 그러면 먼저 본 연구에서 어떤 형태의 성장 나선형을 얻었는지 소개하고 그의 기계적 성질을 논의하게 될 것이다.

2. 1 피로 탄소물질에 있어서 성장 나선형

Abb. 9는 각종 실험조건하에서 석출된 피로 탄소물질에 있어서 성장나선형의 표면을 Nicols-ortholux로 찍은 사진이다.

조건에 따라서 모양은 다르지만 圓形이고 多重形 Positiv 나선형이라는 것을 알 수 있다. 특기 할것은 중심부가 깊숙히 들어갔고 큰 계곡을 이루고 있는 것이다.

이저리지는 모양은 석출온도가 높을수록 진공도가 감소할 수록 심했다. 표면의 들어가고 나온 모양을 관찰하기 위하여 전자현미경의 kip 角을 45° 로 하여 찍어 보니 다음 Abb. 10과 같이 표면이 평활하지 않고 홍수물이 소를 이루면서 흘러가는 모양이었다.

Spiral의 중심이 깊이 놓여 있는것이 뚜렷하고 경계선은 구능을 이루었으며 그림으로 깊은 계곡이 나타나고 있는 것을 관찰할 수 있다. 어떤 계곡은 세갈래로 된것도 볼 수 있다. 여기 이제까지 발견한 세가지 성장형을 각각 틀리는 발상 원천(Ursprung)을 가지고 Abb.



Abb. 9. Oberfläche von Spiraligem Pyrokohlenstoff.

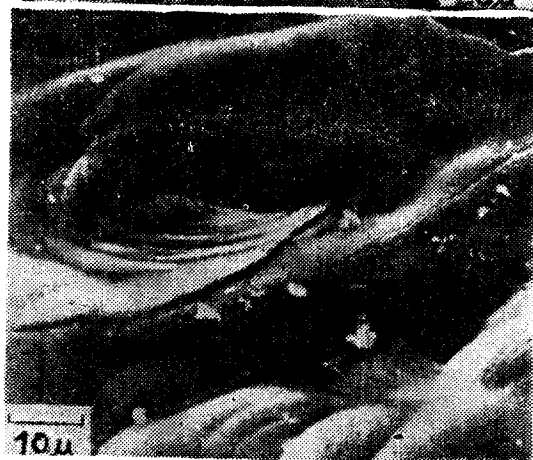


Abb. 10. PC Spiral (Scanning).

11(Scanning photo)에 소개되었다. ($a-a'$)는 點-ursprung, ($b-b'$)는 線-ursprung⁴⁴⁾을, ($c-c'$)는 이제까지 어느물질에도 이런 ursprung을 가졌다고 보고된 일이 없는 세갈래 ursprung을 가지고 있다. 이는 그래서 dreiweg-ursprung이라고 명명했다.

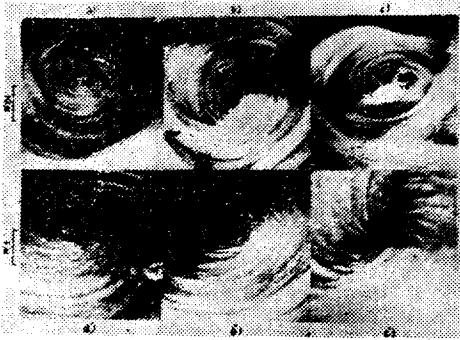


Abb. 11. Drei Spiralwachstumsformen mit Verschiedenen Ursprungspunkten.

이들을 더 명백히 관찰 하기 위해서 다음 Abb. 12에 전자현미경 reflika-stereo-photo 를 소개하였다. 兩편이 모두 같은 석출 온도이나 압력만 서로 다른 조건하에서 얻은 물질이다. 가운데는 이들 모양을 skizze 한 것이다. 이 사진은 원래 original 을 stereo 안경을 놓고 보면 더 똑똑히 관찰 할 수 있다. (a-a')는 punkt-ursprung 을 가졌고 (b-b')는 linien-ursprung 을 그리고 (c-c')는 dreiweg-ursprung 을 가진 성장 나선형들이다. 이 최후의 나선형은 이제까지 전연 문헌에 논의 되지 않았는데 세갈래의 발상선으로부터 spirale 손이 출발하여 회전하고 있다. 이 세갈래선은 거의 120°의 각을 이루며 성장하는 동안 spirale 내에 특성적인 세갈래곡을

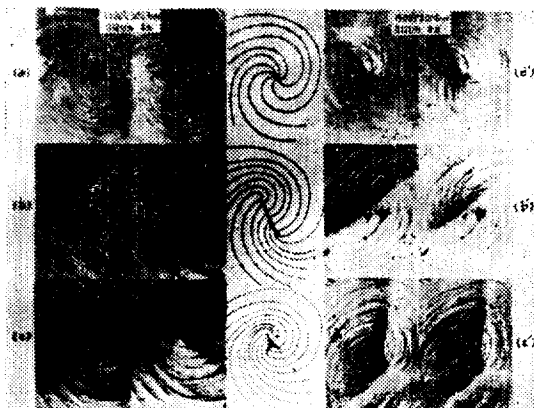


Abb. 12. Drei Spiralwachstumsformen; (a-a') mit Punkt-Ursprung, (b-b') mit Linien-Ursprung und (c-c') mit Dreiweg-Ursprung (Stereo-skop Replikaaufnahme).

원인되게 하고있다. 추측컨대 두개의 schraubenversetzungsstufen(Screw dislocation step)가 서로 인접해서 생기어 그중의 하나가 다른 하나의 중간에 와서 접할때 기하학적으로 편이한 120°를 서로 이루면서 점점을 중심으로 spirale 손들이 회전한것 같다. 압력영향은 spirale 손들의 높이만 증가하는 진공과 함께 점점 낮아지게 하고 있었다. 그래서 200 torr 를 넘어가면 spirale 성장은 일어나지 않았다.

2. 2 Spiraltypen

2. 2. 1 원형 Spiraltypen

Spirale 의 형태에는 원형의에 다각형 및 이 중간형에 준하는 세가지로 분류되며 원(圓)형에는 Archimedishe, logarithmische 및 타원 spirale 등이 속하며 다각형에는 trigonale kubikform, 능형, 및 hexagonale 등이 속한다. 亞類로는 단순형, 多重(multifache)형 및 正, 負, spiraletypen 들이 존재한다⁽⁴²⁾.

이밖에 두개의 spirale 들의 서로 폐쇄된 성장형태를 frank-read-quelle 라고 부르는 spiraltyp e가 존재한다⁽⁴⁵⁾. 순수한 자연현연에서는 hoxagonale spirale 이 발견되었다고 보고 되었으며^(46, 47, 48), 이제까지 소개한 본 연구의 spirale 은 圓形 multi 이면서 positiv-spirale 로 분류된다. BURTON et al. 은 성장 spirale 에 대한 한 방정식을 polarkoordinaten 으로 나타내었다⁽⁴⁴⁾.

$$r = 2 \cdot r_c \cdot \varphi \begin{cases} r \text{ 는 반경} \\ \varphi \text{ 는 회전각} \\ r_c \text{ 는 결정크기에 존재하는 상수이다.} \end{cases}$$

Abb. 11 에서 나타낸 spiraltyp 에 대한 관계 $r(\varphi)$ 를 다음 Abb. 13 에 그래프로 나타내었다. a) 가운데 A와 C는 punkt-ursprung 을 가진 spirale 을 대표하고 D는 linien-ursprung 및 B는 dreiweg-ursprung 을 갖은 spirale 을 대표한다. 성장의 초단계에서는 이 함수관계 $r(\varphi)$ 는 모든 spiraltyp 에 대해서 다음식으로 나타낼수 있다.

$$r = K \cdot \varphi$$

여기 K는 모든 spiraltyp 에 대해서 같다. 이것은 $r(\varphi)$ 를 b)의 kartesische koordinate 에 나타낼바에 의해서 명백히 알 수있다. 성장의 그후단계는 극중형태에 대해 다음과 같이 기술할 수 있다.

$$\text{Typ A: } r = a \cdot \varphi \text{ (für } \varphi_{Gr.} < \varphi < \infty)$$

Typ B: $r = ce^{b\varphi}$ (für $\varphi_{Gr.} < \varphi < \infty$)

Typ C: $r = a\varphi + ce^{b\varphi}$ (für $\varphi_{Gr.} < \varphi < \infty$) $a > c$

Typ D: $r = a\varphi + ce^{b\varphi}$ (für $\varphi_{Gr.} < \varphi < \infty$) $a < c$

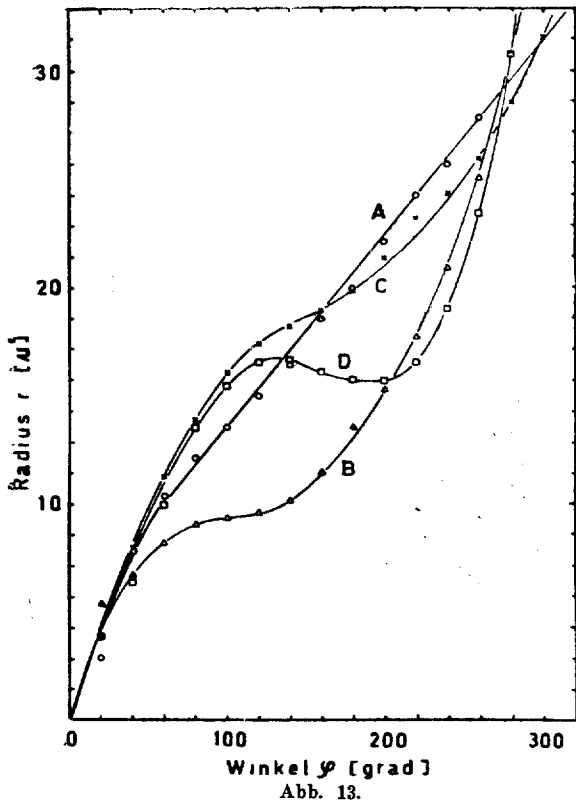
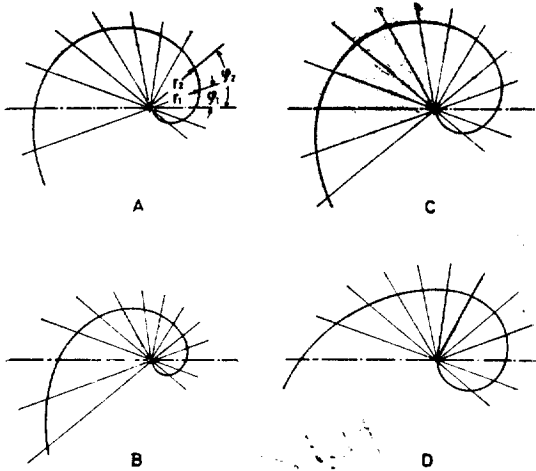


Abb. 13.

$\varphi_{Gr.}$ 는 초단계가 끝나는 한계각이며 spiraltyp에 대해서 80°와 150°사이에 놓여있다. 그러나 순수한 arch-

typ는 우선적으로 punkt-ursprung에서 발견되었으며 한편 Log.-typ는 주로 dreiweg-ursprung에서 일어나며 linien-ursprung는 양혼합물 typ를 형성한다. 이런 형상들은 일직선상이나 혹은 여러선상에 발상점들의 delokalisation이 크게 넓혀지는 spiral의 큰 반경을 갖기 때문이라고 설명할 수 있다.

2.2.2. 다각형 Spiral

등근 spirale이 될것인지 polygonal 형태로 될것인지는 여러 결정구조학의 방향에 있어서 성장전선의 진전 속도에 좌우된다⁴⁹⁾.

가장 단순한 경우는 성장속도가 결정구조의 방향에 무관한 경우인데 기상으로부터 결정성장시 만약 확산해나가는 길이가 kink의 평균간격보다 더크면 등근 spirale이 형성되며 만약 성장전선의 진전속도가 방향에 좌우되면 '다각형' spiraltyp가 생긴다. 이런 경우는 확산거리가 평균 kink 간격보다 더 적은 경우이다. 다음 Abb. 14에 피로 탄소물질에 있어서 성장 다각형 spirale을 소개했다.



Abb. 14. Hexagonale Spiralen.

이는 이제까지 얻은 spirale 성장의 조건은 같으나 다만 기체혼합물 ($\text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{Cl}$)을 사용해서 얻었다. 분해기체를 혼합물로 사용했는데, 그 이유는 기체반응이 spiral 성장에 어떤 영향을 주는지 알기 위해서 였는데 결론은 spiral 성장은 결정성장과정에 좌우된다는 것을 알았다.

2.2.3 Zwilling-Spiraltypen(쌍둥이 나선형)

다음 Abb.15와 같이 한 spiral 울안에 두개의 spiral 이 공존하는 spiral 형태를 쌍둥이 나선형이라고 명명했다. 그의 형성 mechanism은 그림 밑에 schema로 나타냈는데 만약 두개의 ursprung이 서로 가깝게 놓여 있고 회전방향이 같으면 성장하는 동안 spiral 손이 서로함께 돌아서 공동 ursprung을 갖게된다.

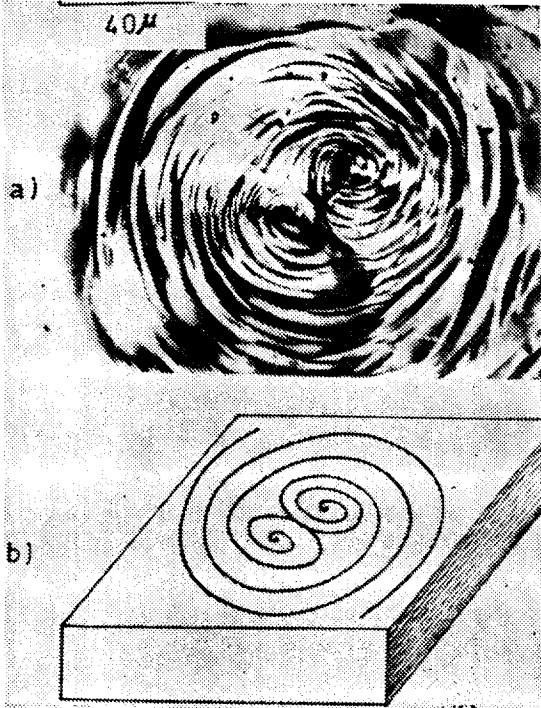


Abb. 15. Zwilling-Spirale mit dem Gleichdrehsinn

2.2.4 Frank-Read-Quelle

그러데 만약 두개의 ursprung으로 부터 출발한 spiral의 회전방향이 서로 반대되면 Abb. 16와 같은 모양의 나선형이 형성된다. 그림 밑에 성장기구에 대한 schema를 그렸는데 두개의 나선형 결정전이가 서로 반대로 놓여있을 경우 중간에 결정성장이 연결 되면서 이것이 1 2 3 4 5 6 7같이 늘어 나다가 A, B부분에서 절단되면서 폐쇄된 frank-read-quelle 구실을 한다. 이와 같은 모양의 나선형 모양은 아직까지 문헌에 찾아 볼 수 없었고 이것도 stereophoto이므로 안경을 끼고 보면 더 잘 관찰할 수 있다.

2.2.5 Tochterspiraltyp

다음 Abb. 17은 한 mutterspiral 안에 여러개의 딸

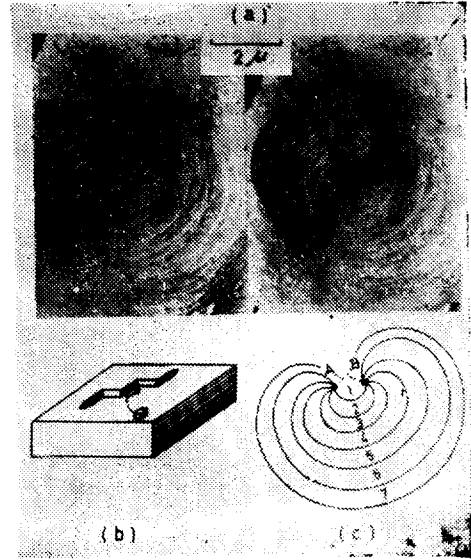


Abb. 16. Frank-Read-Quelle mit dem Gegendrehsinn

spirale이 들어 있는 성장모양이다. 쌍둥이 spirale과는 다른 성장모양과 기구를 가졌기 때문에 이렇게 母女 spiral이라고 명명했다. 이의 성장원인은 母 spiral내에 이물 질성장핵 (본연구에서는 회절탄소 물질이라고 명명했다)이 발생하면 그것 자체가 한단을 공여하프르 이를 발상점으로 하여 한달 spiral이 형성되는 것을 발견했다.



Abb. 17. Tochtterspirale

a), b) Oberflächen

c) Querschliffe

2.2.6 회오리치는 성장 나선형



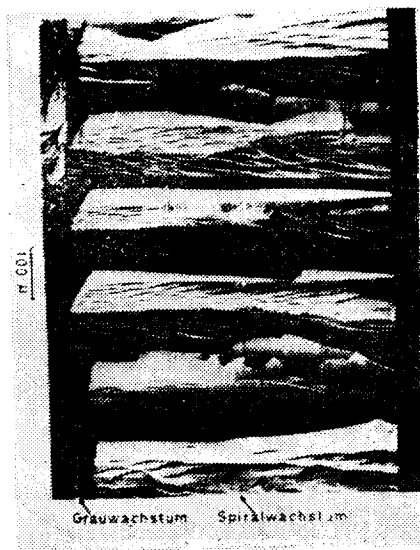
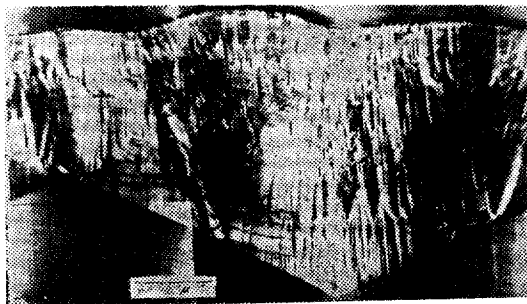
Abb. 18. Gewirbelte Spiralen

Abb. 18은 그림 위에 쓴 조건하에서 성장시킨 나선형인데 다치 회오리 바랄 부는 소용돌이 속에서 성장한 모양을 했기 때문에 이와같이 명명했다. 이런 조건 하에서는 기체 흐름이 turbulenz 이기 때문이다.

2.3 성장 나선형의 断面

이제까지 성장나선형의 패턴을 관찰 논의했는데 다음은 단면을 검토하였다. Abb. 19는 단면을 연마하고 부식치 않은 nicolsphcto 이다. 뒷부분이 substrat 며 그 위가 灰質성장과 나선형성장이 선명하게 구별되고 있다. 원통 하나 하나가 한개의 성장나선형이며 끝에 원추가 ursprung 에 해당한다. 여기서 보는 바와 같이 나선형성장은 어떤 일정한 원추각을 가지고 일정하게 성장하는 형상을 관찰할 수 있다. 이웃 나선형과 부딪치면 더 확대 성장치 못하고 원통모양으로 상승성장하고 있음을 볼 수 있다. 혹은 원추정점으로 부터 출발하여 substrat 에 수직으로 놓여있다.

그림 20-A 은 육안으로 볼수있게 성장시킨 거대한 성장나선형이다. 양옆에 이웃 나선형과 접해있다. 뒷 부분이 역시 灰質성장이 보이고 이 灰質성장에 ursprung

Abb. 19. Querschliffaufnahme.
(ungeätzt, gekreuzte Nicols).

Spiralwachstum mit einem Konuswinkel von 130°

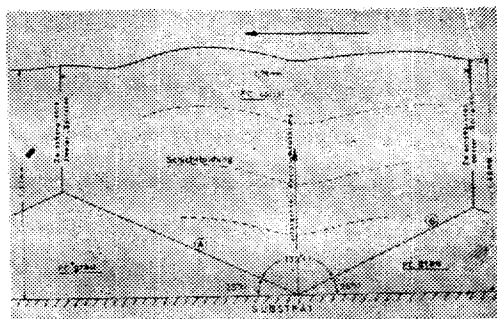
Abb. 20-A. Querschliffaufnahme
(ungeätzt, gekreuzte Nicols).

Abb. 20-B. Skizze von A

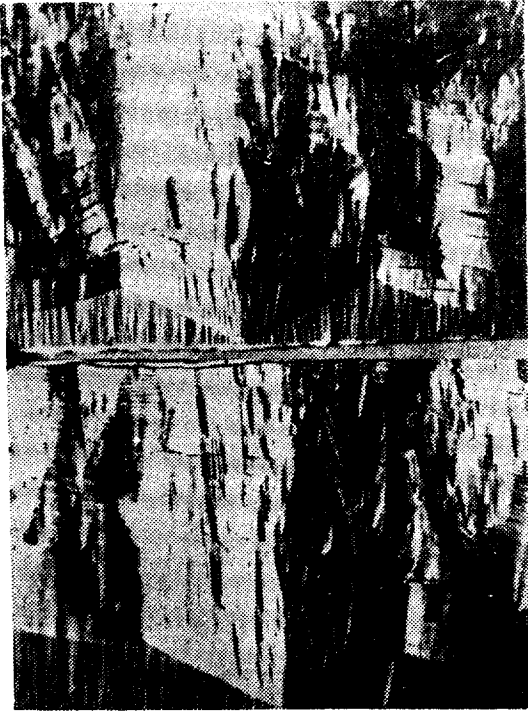


Abb. 21. Querschliff des Spiralwachstums

을 두고 자라는 동안 상당한 변화가 있었으나 원모체는 그대로 유지되면서 성장했다. 원추각을 측정해보니 Abb. 20-B와 같이 꼭 130° 였다. 원추의 축은 역시 substrat에 수직이 다 나선형의 중심부가 깊게 들어갔다. 원추각을 확인하기 위해서 다른 몇개의 나선형도 모두 측정해 보니 꼭 130° 였다. Abb. 21은 다른 나선형을 제시하여 원추각과 성장모양이 항상 일정하다는 것을 증명하기 위해 실은 것이다. 원추각 130° 는 성장나선형 높이 h 와 나선형 반경 r 와의 관계식 $\frac{r}{h} = \tan 65^\circ$, 즉 2.15를 주게 된다. 그런데 spiral 성장속도를 측정하니 평균 $1.6 \times 10^{-3} \text{cm/n}$ 였다. 그러므로 약 50 시간만 성장시키면 직경 3.4mm의 나선형을 얻을 수 있어 육안으로 능히 볼 수 있었다.

2.4 성장나선형의 표면과 단면의 연관

Abb. 22는 성장 나선형의 표면을 찍은 사진과 단면을 찍은 사진을 합친것인데 표면에 있는 나선선이 단면의 것과 꼭 일치된다. 매 spiral기둥은 회전하면서 계속적으로 꼬이고 있는것 처럼 보인다. 사실 그래서 표면의 나선선이 연속되게 못하고 생겼다 없어졌다 한다. 측근처는 속히 회전하기 때문에 약 15° 각을 갖이고 spiral

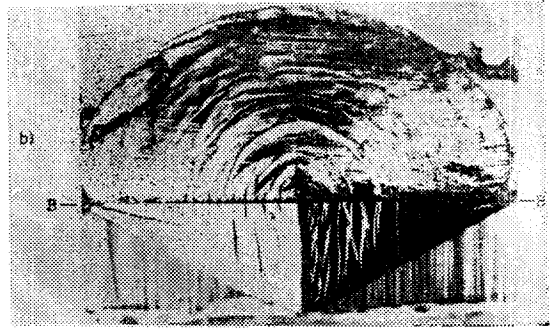


Abb. 22. Zusammenhang zwischen des Oberflächen- und Querschliffs einer Wachstumsspirale

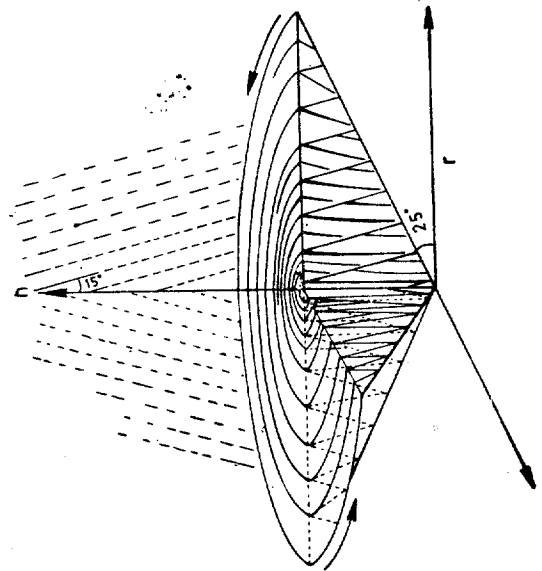


Abb. 23. Modell der Wachstumsspirale

기둥이 기울고 있다. 마치 젓가락으로 물을 휘저으면 중심이 속히 돌면서 깊숙히 들어가는 것과 같은 현상이다. 이제까지의 관찰을 통해서 나선형의 modell을 그릴 수 있다고 제의했다. 이와 같은 성장 나선형을 삼차원에 나타낼 수 있다. Abb. 23이 그것이다. 그런데 성장 spiral을 연마하고 부식시키지 않은 표면은 전자 현미경 replikaphoto로 크게 확대해보니 스텝트 및 비늘 같은 구조로 되어 있으며(Abb. 24참조) 이片들이 중심 ursprung을 향해서 orientation된것을 관찰할 수 있고 중심으로 부터 멀어 질수록 평평하게 놓이게 된다. 그리하여 Abb. 4.B)와 같은 이상적 vektor 필도의

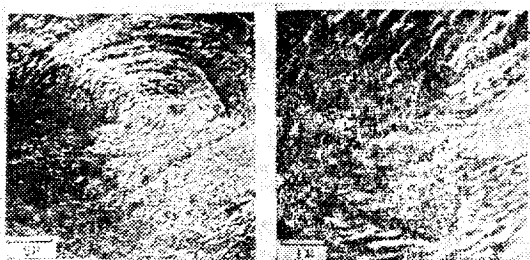


Abb. 24. a) Elektronenoptische Reflektoraufnahmen
b) Vergrößerung

modell을 제시 하였다. 그옆에 normal의 것과 대조적으로 나타내었다. 화살표가 C—Vektor에 해당한다.

2.5 나선형 성장의 이론

이미 결정구조학에서는 나선형 성장에 대한 성장기구를 설명하는 Versetzungen (Dislocation) Theorie가 도입되어 있다^{44,50}. 대표적 이론은 Frank가 도입한 원형 positivspiral의 modell이며 Amelinkx가 도입한 다각형 negativ spiral의 modell이다^{42,43}. 여기서 간단히 이 이론을 인용하면서 기계적 性質과 연관해서 언급할라고 한다^{51,52}. Abb. 25에 stufenversetzung (Step-dislocation A)과 schrauben versetzung (screw-dislocation B)의 modell을 실었다. stufenversetzung에서는 burger-vektor의 방향이 versetzungslinien과 수직으로 되어 있다. burger-vektor 방향쪽으로 전면 물질 수송이 필요 없으므로 미끄러지기 쉬우나 수직방향으로는 격자 결합이 생기었다 없어졌다해야만 가능하므로 이 과정에는 한 활성 energie를 요구하여 천천히 일어난다. 격자결합이 생겼다 없어지면서 다른 위치에 가서 전이가 생기는 모양을 Abb. 26에 실었다. 이 화살표 방향으로 격자결합이 이동한다. 이것은 흑연화하기 위한 열처리에 중요한 역할을 하며 이전이의 상승이동은 plastisch 팽창과는 구별된다. schraubenversetzung에서는 stufenversetzung과는 달리 F축을 두고 상하로 미끌어져서 단이 생겼음으로 이 F점 근처는 굴곡 장력 상태에 있다. 그러므로 이점이 불안정하다는것을 예견 할 수 있다. burger-vektor은 versetzungslinien에 대해서 parallel로 되어 있고 단은 상하 둘이 생기므로 이위에 나선형이 생길려면 두개가 대조적으로 생긴다. 이단의 높이가 결정격자 단위와 같다. 이와 같이 단이 생기면 결정성장이 비교적 낮은 원자능도에서도 잘 성장할 수 있으며 나선형의 계단은 더욱 저

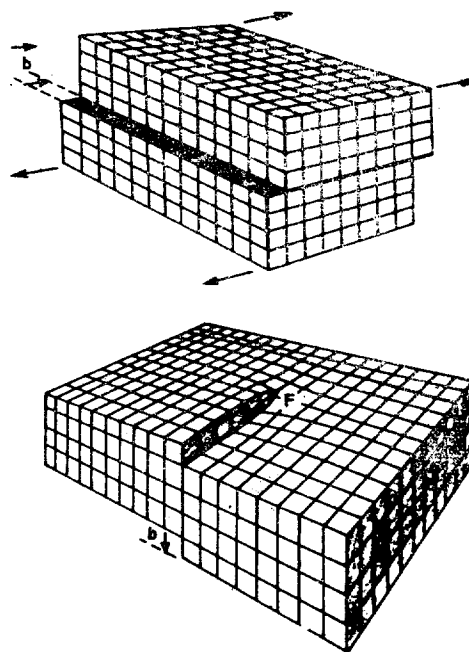


Abb. 25 Stufenversetzung (A)
Schraubenversetzung (B)

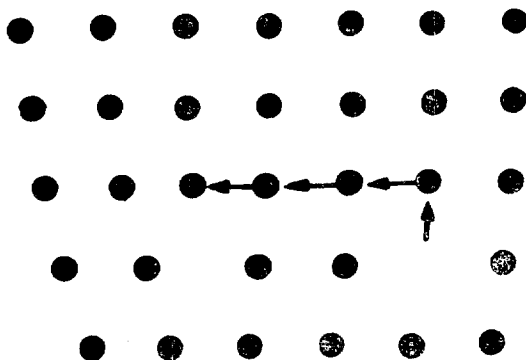


Abb. 26 Abstiegsbewegung der Versetzung

속적으로 회전하면서 항상 나타나므로 성장이 용이하게 일어난다. 중심은 고정되어 있고 모든 부분의 성장속도는 같으므로 내부는 속히 회전할 것이며 외부로 갈수록 서서히 돌면서 성장함으로 나선형이 형성된다.

4.4 피로탄소물질에 있어서 Schraubenversetzung의 구명

이제까지 피로 탄소물질에 있어서 성장 나선형을 소개 했는데 실제 이 성장이 schraubenversetzung에 의한 것인지 아닌지 확인 했다. Abb. 27은 피로 탄소물질의 whisker를 소개한 것이다. 본 연구에서는 whisk-

ker 성장도 획득하여 그의 연구를 했으나 여기서는 지면관계로 다음 기회로 미루었다. whisker는 graphit-faser 보다 더 강하며 단결정이기 때문에 흥미를 끌고 있다. 그림의 a)가 primärwhisker를 사진 찍은 것이며 b)가 그의 skizze이다. 이와같이 꼬면서 성장했다. c)가 이러한 성장 mechanismus로서 그린것이다. 이렇게 schraubenversetzung에 의해서 성장 했는데도 앞서 논의한 성장 나선형과 다른것은 whisker가 성장하

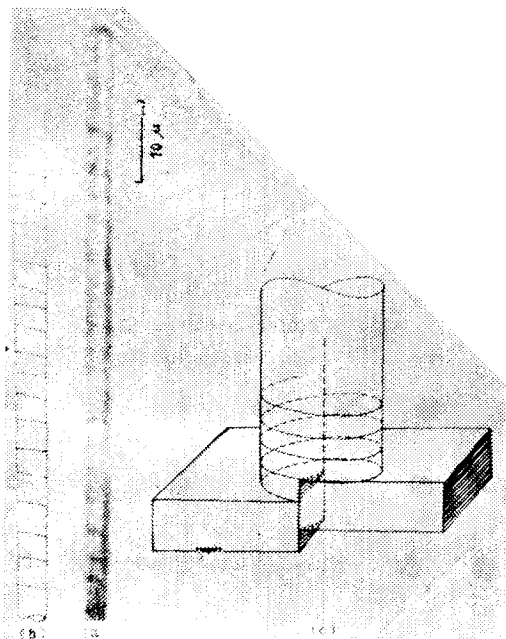


Abb. 27. Graphitwhiskerwachstum

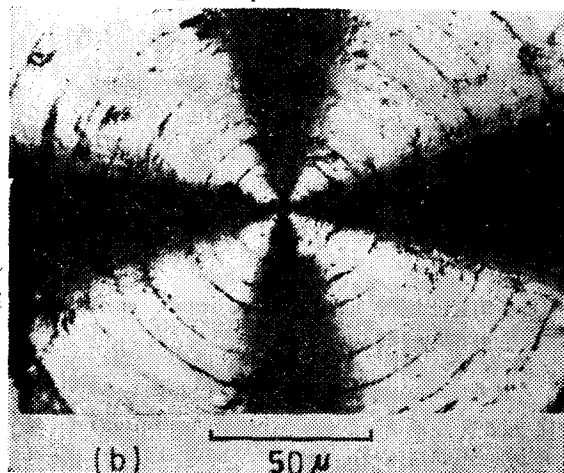


Abb. 28. Querschnitt des Whiskers

는 지대는 가장 C-농도가 짙은 관의 입구였다. 파괴화 상태에서는 이와 같이 속히 2~3 분내에 4~5mm까지 자라다가 그 다음은 sekundär 성장이 시작하는 것을 본 연구에서 처음으로 발견하였다. 그 다음의 확인으로는 Abb. 28 whisker의 단면을 나타낸것인데 역시 나선형으로 되었다는 것을 확인했다.

Abb. 29는 침상피로 탄소물질인데, 본 연구에서는 whisker와는 성장기구가 다른 침상물질을 발견했다. 그런데 이 침상성장 표면에도 성장 나선형을 발견했다 a)는 수많은 침상 성장을 사진 찍은것이며 b)는 그위에 성장한 spiral에 초점을 맞춘것이며 c)는 단면을 나타낸것이다. c)의 가운데 상하 두개의 삼각형 모양을 볼 수 있는데 이것이 두개의 나선형 단면이다. schraubenversetzung의 이론에 의하면 이와같이 상하에 대조적으로 spiral이 성장해야 한다. 여기 그의 실증을 보인 것이다. Abb.30은 적집 spiral이 성장하는 회절물질의 표면을 전자현미경으로 찍은 것으로 한개의 schraubenversetzung을 실증해 주고 있다. 이와같이 해서 피로 탄소물질에 성장나선형이 존재하는것은 역시 Schraubenversetzung에 기인한다는 것은 증명할 수 있었다. 여기에다 또하나의 보충적인 간접증거로는 피로탄



Abb. 29. Spiralwachstum auf Nadelwachstum



Abb. 30. Schraubenversetzung
(Elektronenoptische Scanning).

소물질의 기계적강도를 시험할때 spiral이 성장하는灰質탄소물질은 다른것에 비해 상당히 큰 plastische dehnung (약 4%)을 보이는 것으로 추정하여 이 물질에는 격자 결함이 많은것을 예견할 수 있었고 실제 표면을 현미경으로 조사한 결과 Abb. 30와 같이 많은 계단이 발견 되었었다. 이와 같이 직접 간접적 증명을 통해서 피로탄소물질에 있어서 성장나선형도 역시 Schraubenversetzung으로 일어난다고 결론 지을 수 있었는데 이렇게 성장하는 결정이 어떠한 성질이 나타나는가는 지면 관계로 다음으로 미루었다.

3. 결 론

이제까지 많은 연구가 피로탄소물질에 관해서 수행되었지만, 성장나선형에 대해서는 처음으로 Fitzer/Schlesinger 그리고 본 연구에 의해서 논의되었다. 이의 생성원인에 대해서는 본 연구결과 Schraubenversetzung에 기인한다는것을 규명했다. 특기할만한것은 성장나선형의 발상에 있어서는 아직까지 알려지지 않을 세갈래모양의 발상이 있었다고 증명하였다. 그리고 Frank-Read-Quelle를 발견하여 성장기구와 함께 증시하였다.

그밖에 성장나선형은 130° 角을 가지고 성장한다는것과 그의 높이와 半徑과의 관계는 성장速度와 관련시켜 성장時間에 의해서 나선형의 크기를 예견할 수 있었으

며, 그래서 적어도 50時間以上成長시키면 充分히 큰육안으로 볼 수 있는 나선형을 얻을수 있었다. 이런 거대한 나선형의 단면관찰로 나선형성장장에 대한 modell을 제시할 수 있었다.

본 연구에서 관찰한 나선형으로는 多角形나선형, 팔나선형, 雙동이나선형 등이 있었다. 이러한 명명은 본 연구에서 처음 발견하여 부쳤기 때문에 공인된 명명은 아니다. 원래 본연구는 성장나선형과 whisker 및 이들의 기계적 성질의 연구였는데 지면관계로 나선형에 대한것만 논의했다.

이의 生成條件과 熱力學的, kinetik 및 mechanik 논의는 다음으로 미루었다.

문 헌

- 1) Blum, s. l., Pappis, j.: Electronic Progress, 4, 6, 17 (1960).
- 2) Sawyer, W. E.: US Patent, 1880, 229, 335
- 3) Ubbelohde, A. R.: Endeavour, 24, 92, 63 (1964).
- 4) Fa. Raytheon: The Iron Age, Jan. 92(1960).
- 5) Bourdeau, R.: Mat. in Design Eng., 106 (1962).
- 6) Baratta, F.: ARS-Journal, 83(1962).
- 7) Yaffee, M: Aviation week and space Technology, July (1960).
- 8) Yaffee, M.: Aviation week and Space Technology, Feb. (1961).
- 9) Brown, A. R. G., Watt, W., Powell, R. W., Tye, R. R.: Brit. J. of Appl. Phys. 7, 73 (1956).
- 10) Brown, A. R. G., Clark, D., Eastabrook, J.: J. of the Less Common Met. 1(1959).
- 11) Stover, E. R.: GEC-Report No. 60--RL--2564 M (1960).
- 12) Blum, S. L., Pappis, J.: Electronic Progress, 17 (1960).
- 13) Stover, E. R.: GEC-Report No. 61--RL--2745 M (1961).
- 14) Pappis, J., Blum, S. L.: J. of the Amer. Ceramic Soc., 44, 12, 592 (1961).
- 15) Kotlensky, W. V., Martens, H. E.: Techn. Rep. No., 32-71 (1961).
- 16) Diefendorf, R. J.: 4. Amer. Conf. on Car-

- bon, 483 (1959).
- 17) Bradshaw, F. J., Wheeler, C.: *J. Less Comm Met* 1, 101 (1959).
 - 19) Klein, C. A.: *Review of Modern Phys.* 34, 56 (1962).
 - 20) Pappis, J.: *Conf. on Mech. Prop. of Eng. Ceramics*, Carolina (1961).
 - 21) Horton, W. S.: 5. *Amer. Conf. on Carbon* 23 3 (1963).
 - 22) Palmer, H. B., Hirt, T. J.: *Notes*, 67, 709 (1963).
 - 23) Lersmacher, B., Lydtin, H., Knippenberg, W. F., Moore, A. W. *Carbon*, 5, 205 (1967).
 - 24) Taylor, R.: *Phil. Mag.*, 13, 121, 157 (1966).
 - 25) Takamori, J., Akanuma, M.: *Am. Cer. Soc. Bull.*, 47, 12, 1176 (1968).
 - 26) Moore, A. W., Ubbelohde, A. R., Young D. A.: *Br. J. Appl. Phys.*, 13, 571 (1962).
 - 27) Juffa, R.: *Electronics*, 32, 49, 124 (1959).
 - 28) Ubbelohde, A. R., Young, D. A., Moore, A. W.: *Nature* 14, 866, 22, 11931 (1963).
 - 29) Guentert, O. J., Prewitt, C. T.: *Bull. Am. Phys. Soc.*, 5, 21 (1960).
 - 30) Guentert, O. J., Cvikevich, S.: *J. Chem. Phys.* 37, 15, 884 (1962).
 - 31) Pappis, J., Cvikevich, S., Hagen, L., Viola N.: *HTM II*, ed. by AULT, G. M., et al., *Interscience Publishers, Inc.*, N. Y. 419 (1963).
 - 32) Coffin, L. F. Jr.: *J. Am. Cer. Soc* 47, 10, 473 (1964).
 - 33) National Carbon Company (USA), "Handbook of Graphite," 5B, 02, 01 (1966).
 - 34) Diefendorf, R. J.: *International Symposium on High Temperatur Technology*, Asimolar Conf., California 313 (1963) (L-H. T. T.)
 - 35) Murphy D. B., Palmer, H. B., Kinney C. R.: 4. *Conf. on Carbon* 77 (1959).
 - 36) Palmer, H. B., Cullis, C. F., "The Formation of Carbon from Gases," Chapter 5 ind. vol. 1, S. 265—326, Marcel Dekker, Inc., N. Y. (1966).
 - 37) Lersmacher, B., Lydtin, H., Knippenberg, W. F., Moore, A. W.: *Carbon*, 5, 205 (1967).
 - 38) Fitzer, E., Schlesinger H.: 7 *Am. Conf. on Carbon*, 25 (1965).
 - 39) Fitzer, E., Schlesinger, H.: *Ber. d. Deutschen Koream. Ges.*, 43, 3, 209 (1966).
 - 40) Rhee, B: *Dissertation*, Universität Karlsruhe 1970.
 - 41) Brandstätter, M.: I. Mitteilung, *Z. Electrochemie*, 56, 10, 968 (1952); II. Mitteilung, 57, 6, 438 (1953).
 - 42) Amelinkx, S., Votava, E: *Nature*, 172, 19, 538 (1953).
 - 43) Amelinkx, S.: "The Direct Observation of Dislocation", Supplement 6, *Academic presses*, N. Y. 1964.
 - 44) Burton, W. K., Cabrera, N., Frank, F. C.: *phil. Trans. Roy. Soc.*, 243, 299 (1951).
 - 45) Dehlinger, U.: *Umschau*, 14, 432 (1968).
 - 46) Thomas, J. M., Roscoe, C., Jones, K. M., Renshaw, G. D.: *phil. Mag.*, 10, 104, 325 (1964).
 - 47) Hennig, G. R., Kanter, M. A.: *J. Chem. phys.*, 12, 659 (1961).
 - 48) Glenda-Hughes, E. E., Thomas, J. M.: *Nature*, 193, 3, 838 (1962).
 - 49) Verama, A. R., Krishna, P.: "Polymorphism and Polytypism in Crystals," John Wiley & Sons, Inc., N. Y. 211 (1966).
 - 50) Frank, F. C.: *Disc. Faraday Soc.*, 5, 48 (1949).
 - 51) Fisher, J. C. et al.: "Dislocations and Mechanical properties of crystals" John Wiley & Sons, N. Y. 1957.
 - 52) Macherauch, E.: "Einführung in die Versetzungslehre", Bamberger Fotodruck, Rudolf Rodenbusch, 2. Aufl. 1968.