

그라파이트 저압침탄 시 생성상의 규명

김성완 · 신창현

한국생산기술 연구원, 플라즈마응용팀
동우열처리

Pyrolytic Carbon Formation in Low Pressure Carburizing Furnace

Sung Wan Kim, Cang Hyun Shin

Plasma enhanced technology development team, KITECH, Incheon 406-800, Korea
Korea Institute of Industrial Technology Plasma Application Technology Team
Dong Woo Heat treatment Co.

1. 서 론

탄소재료는 우수한 특성을 갖고 있어 철강 등의 기간 산업으로부터 최신의 항공 우주산업, 생체재료 등 여러 분야에서 사용되어지고 있다.

탄소재료는 그 원자 결합상태에 따라 여러 가지로 구분된다. 대표적으로 다이아몬드가 있는데, 이는 공업적으로 고온, 고압에서 합성되고 있으며, 주로 연마, 연삭 등의 분야에 사용되고 있다. 또한 일반적으로 알려진 탄소재료로 그라파이트 또는 아몰퍼스체가 있으며 전기 및 열의 양도체, 열적·화학적 안정성, 자기윤활성, 높은 기계 가공성, 우수한 생체 친화성 등의 특성을 가지고 고온재료, 전극재, 건재, 생체 재료 등으로 널리 사용되고 있다.

특히, 그라파이트는 여러 장점에 비해, 판상 결합구조로 인하여 표면 특성이 나쁜 단점을 가지고 있다.

따라서 본 연구에서는 그라파이트의 표면 특성을 향상시키고자, 탄화가스를 이용한 저압침탄 공정을 적용시 생성되는 증착상에 대한 규명을 위해 먼저 문헌조사를 통해 저압침탄 및 Pyrolytic Graphite에 대해 알아본 후, 증착 전후 SEM을 이용한 morphology 변화, XRD, 무게 변화, 경도, Raman 분광 분석을 통하여 고찰하고자 한다.

1.1 Carbon

탄소는 원자사이의 결합구조에 따라 서로 다른 상

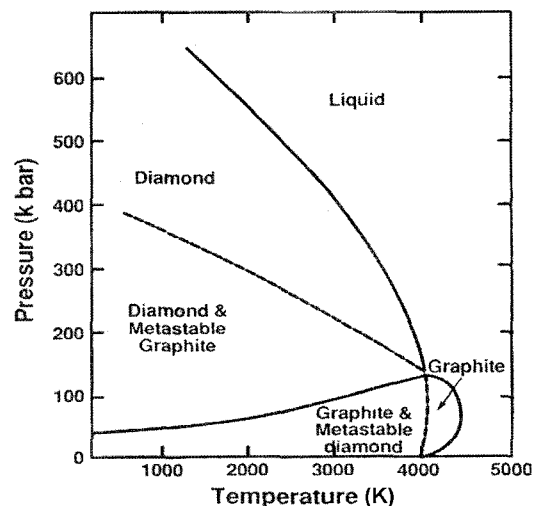


그림 1. 온도와 압력에 따른 탄소의 상태도.

과 특성을 가지고 있다. 대표적으로 3차원 등방적인 Hybrid tetrahedral 구조를 갖는 다이아몬드와 2차원적 등방적인 Hybrid triangular 구조의 그라파이트가 있으며 이러한 물질들은 그림 1과 같이 각각 열역학적으로 안정한 영역에서 존재하게 된다. 또한 혼합 구조인 DLC(Diamond Like Carbon)는 최근 인공적으로 다양하게 합성되고 있다. 이러한 탄소 구조에 대한 비교를 표 1에 나타내었다[2].

그라파이트와 달리 다이아몬드와 DLC에는 1에서 50 at%의 수소가 포함되며, DLC의 미세구조가 비정질인 것이 특징이다. 각 상들의 원자결합상태는

표 1. 그래파이트, 다이아몬드, DLC 의 비교

	Graphite	Diamond	DLC
Composition	Pure carbon	Essentially (<1 at.% Hydrogen)	Up to 50 at.% Hydrogen
Microstructure	Crystalline	Crystalline	Amorphous
Atom-bonding state	sp ²	sp ³ only	sp ² , sp ³ , sp ¹ (Variable ratio)
Stability	stable	stable	Meta stable
Raman spectrum	Sharp peak at 1580 cm	Sharp peak at 1332 cm	Broad humps at 1330 & 1550 cm
Electrical conductivity	Conductor (ab direction)	Insulator	Insulator

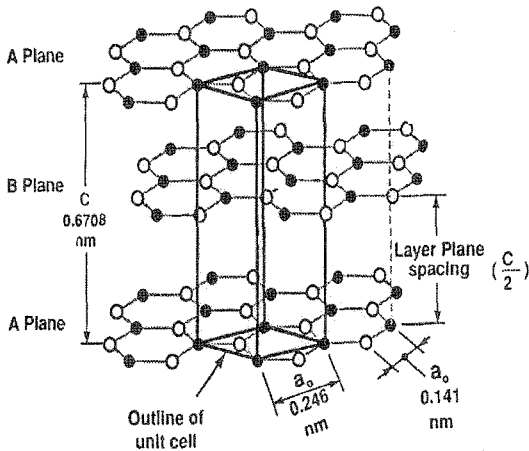


그림 2. ABAB 적층 Graphite의 결정구조.

그래파이트 sp², 다이아몬드 sp³이며 DLC는 sp², sp³, sp¹의 혼합상태로 구성된다. 그리고 그래파이트가 좋은 전도체인 반면, 다이아몬드와 DLC는 부도체의 특성을 지니고 있다.

1.2 Graphite

그래파이트는 다시 층상구조의 배열 형태에 따라 Hexagonal[그림2], Rhombohedral, 그리고 cubic의 세형태로 분류된다. 이중 cubic 형태는 Hexagonal 형태의 단결정 그래파이트를 150 kbar 이상으로 가압하였을 때 형성되는 것으로 자연계에서 이론적으로 계산한 그래파이트의 밀도는 실제 측정밀도보다 작게 나타나는데, 이는 실제 그래파이트가 완벽한 결정구조를 가지지 못하고 미소가공을 포함하고 있기 때문이다.

그래파이트 구조의 이방성으로 인해 물리적 특성도 이방성을 지니게 된다. 예를 들면, 열전도도나 전기 전도도의 경우 판상방향의 값이 판상방향에 수직하

표 2. 그래파이트의 물리적 특성

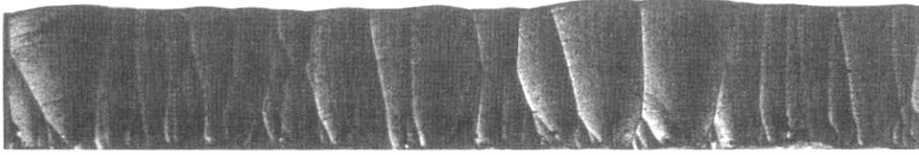
항 목	특 성
Crystalline form	Hexagonal
Lattice parameters	a ₀ = 0.246 nm c ₀ = 0.671 nm
Color	Black
Density	at 300 K, 1 atm 2.26 g/cm ³
Atomic Volume	5.315 cm ³ /mol
Sublimation point	at 1 atm, 4000 K
Triple point	4200 K
Boiling point	4560 K
Heat of fusion	46.84 kJ/mol

방향의 값에 10³-10⁴ 배의 값을 가진다. 기계적 강도 역시 판상 방향의 경우가 월등히 크게 나타나고, 그래파이트의 판상 간의 결합강도가 작아 쉽게 미끄러움이 일어나게 된다. 그래파이트의 물리적 특성을 표 2에 정리하였다[2].

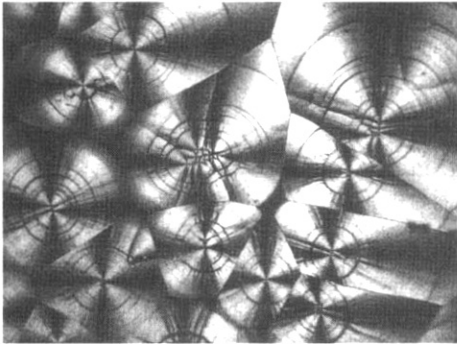
대부분의 그래파이트는 비정질 그래파이트를 포함하고 있다. 비정질 그래파이트란 그래파이트와 동일한 결정구조를 가지지만, 단 범위에서 규칙성을 가질 뿐, 장범위에서는 격자를 이루지 못하는 상을 말한다. 비정질 그래파이트의 물리적 특성은 결정질 그래파이트와 상당한 차이를 보이며, 결정질 그래파이트의 판상군 사이에 존재한다.

1.2 Pyrolytic Graphite

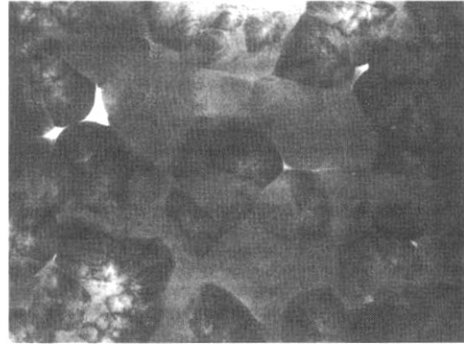
Pyrolytic graphite는 비정질 탄소를 거의 함유하고 있지 않은 단결정 그래파이트에 가까운 상이며, bulk보다는 코팅의 형태로 이용된다. 특히 전기, 광학, 기계적 또는 화학적 특성의 향상을 위해



(a) Columnar pyrolytic graphite



(b) Laminar pyrolytic graphite



(c) Isotropic pyrolytic carbon (TEM)

그림 3. Pyrolytic graphite의 다양한 구조.

molded graphite, carbon fiber, carbon-carbon, 금속, 세라믹 등 사용되고 있다.

합성 방법은 고온의 반응 장치에 메탄, 아세틸렌 등의 탄화기스를 주입하여 열분해 반응을 일으켜 이때 얻어진 탄소를 시편에 증착 시키는 것이다.

또한 증착 조건과 시편의 준비 등에 따라 pyrolytic graphite는 Columnar, Laminar 그리고 Isotropic 구조로 합성된다.

① Columnar 구조

그림 3의 (a)에서와 처럼 시편의 표면과 평행인 방향으로 cone 모양으로 우선 성장한 형태이다. 이는 반응물질이 표면에 접근하는 방향으로 특정 지역에서 우선 성장한 결과인데, 이런 조대한 결정성장은 구조적 결함 및 불순물의 빠른 확산 등의 이유로 바람직하지 못하다.

② Laminar 구조

Laminar 구조는 평행한 층상구조 또는 동심원형의 조개껍질모양으로 성장하는 것을 말하며, 그림 3의

(b)와 같다.

③ Isotropic 구조

Isotropic graphite(carbon)는 특정 결정학적 방향이 없이 미세한 grain으로 성장된다[그림3(b)]. 대표적인 합성법으로 유동상로나 열 CVD공정이 있는데, 유동상로 공정에서는 지속적인 표면활성화를 일으키면서 균일한 핵생성, 즉 등방성을 얻게 된다.

Isotropic Pyrolytic Carbon은 Columnar, Laminar 구조와 같은 특정 방향성이 없으며, 면간의 미끄러짐이 없다. 따라서 상대적으로 경도와 마찰특성이 보다 우수하다.

Pyrolytic graphite의 서로 다른 구조는 편광 현미경으로 쉽게 구분할 수 있다. Columnar와 Laminar 구조는 방향성을 가지므로 편광현미경에 반응하여 밝게 보이나, Isotropic 구조는 등방성이므로 어둡게 나타난다.

1.3 Low pressure carburizing

저압침탄은 진공 중에서 처리품을 가열한 후, 강의

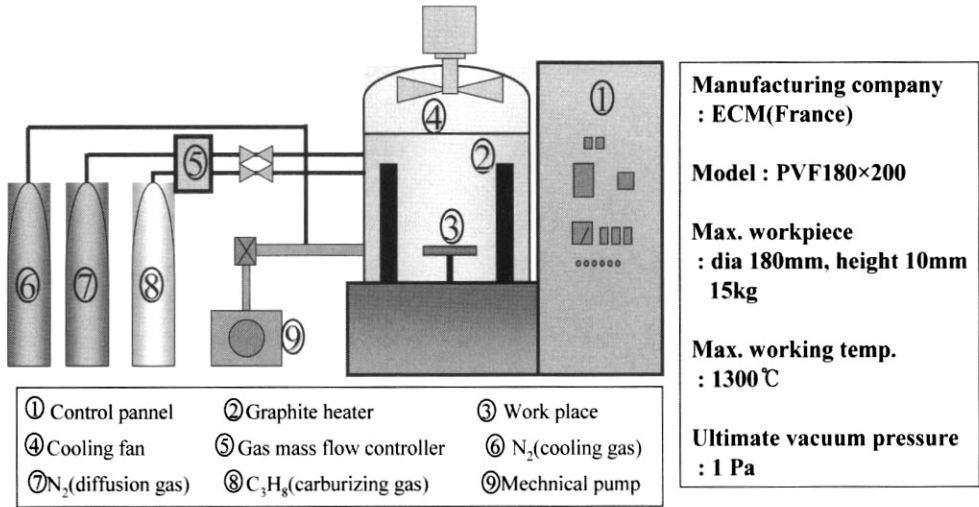


그림 4. 저압침탄 장비 개략도.

오스테나이트 영역에서 탄화수소계 가스를 로내에 주입하고 침탄 및 확산을 반복 후 냉각하는 방법이다. 진공 분위기에서 침탄이 이루어지므로, 높은 온도로 공정을 하여 시간을 단축시키거나, 확산 깊이를 증가시킬 수 있고, 난 침탄 재료인 스테인레스나 규소강 등에도 유리하다. 또한 가스침탄 시 발생하는 sooting도 해결할 수 있으며, 유해가스의 배출도 없는 환경 친화적인 방법으로 유럽을 위주로 일본 등에서 널리 이용되고있는 침탄 공정이다.

2. 실험방법

2.1 시험편의 준비 및 침탄 방법

저압침탄의 시험편으로 1차 전지의 전극봉으로 쓰이는 graphite를 선택하였고, 가로 10 mm, 세로 10 mm, 높이 2.5 mm로 절단한 후, SiC 연마지 1,200 번까지 연마하였다. 모든 시험편은 전자저울을 이용하여 무게를 측정하였으며, 처리 전후를 비교하였다.

본 실험에 사용된 저압침탄로는 프랑스 ECM사에서 제조된 장비로써 그림 4에 나타내었고, 저압침탄 공정은 그림 5과 같다. 먼저 챔버에 시험편을 장입하고 30분간 1100°C까지 가열하였다. 이후 챔버 내부의 온도 균일화를 위해 10분간 유지한 후 60분간 C₃H₈ 가스를 주입하며 10 mbar의 압력에서 침탄 하였다. 침탄에 이어 N₂ gas를 5분간 주입 유지한 후, 챔버에 N₂ 가스를 2 bar까지 충전 하

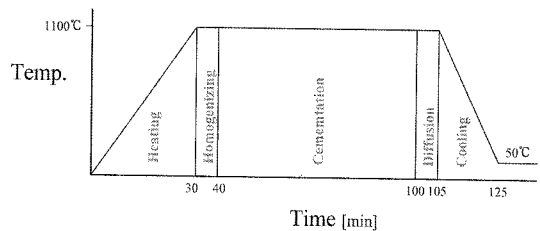


그림 5. 저압침탄 공정도.

며, 냉각팬을 회전시켜 50°C까지 냉각하였다. 또한 침탄 가스의 영향을 보기 위해 동일한 조건에서 침탄 공정 중 C₃H₈ 가스를 주입하지 않고 시험 후 비교하였다.

2.2 침탄의 특성 평가

침탄 후의 현상을 알아보기 위해 morphology, 조직, 무게, 경도의 변화를 관찰하였다.

Morphology 는 SEM을 이용하여 표면과 파단면을 관찰하였고, 조직변화를 알아보기 위해 XRD, Raman 분광 분석을 하였다. 또한 표면경도의 변화를 알아보았고, 전자저울로 처리전후의 무게 변화를 측정하였다.

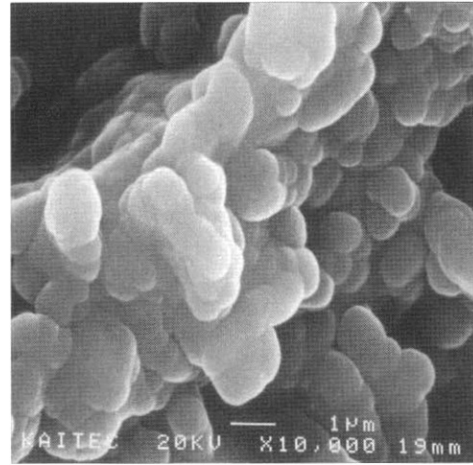
3. 실험결과 및 고찰

3.1 Morphology 변화

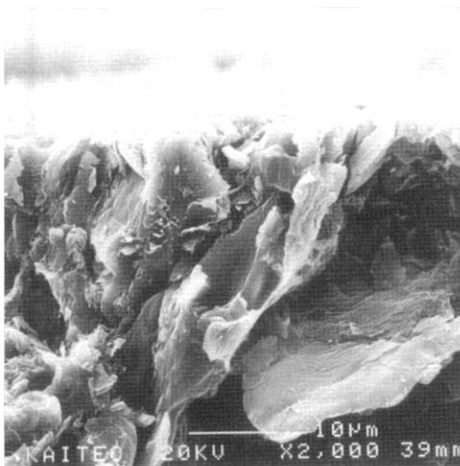
그림 6은 침탄 전후 시험편을 표면과 파단면을



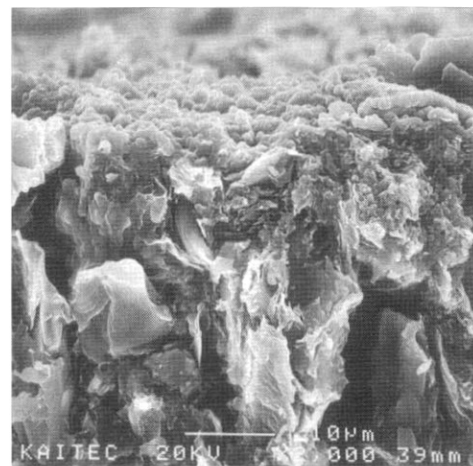
(a) 침탄 전 표면(x10,000)



(b) 침탄 후 표면(x10,000)



(c) 침탄 전 파단면(x2,000)



(d) 침탄 후 파단면(x2,000)

그림 6. 침탄 전후의 표면 및 파단면 morphology (SEM).

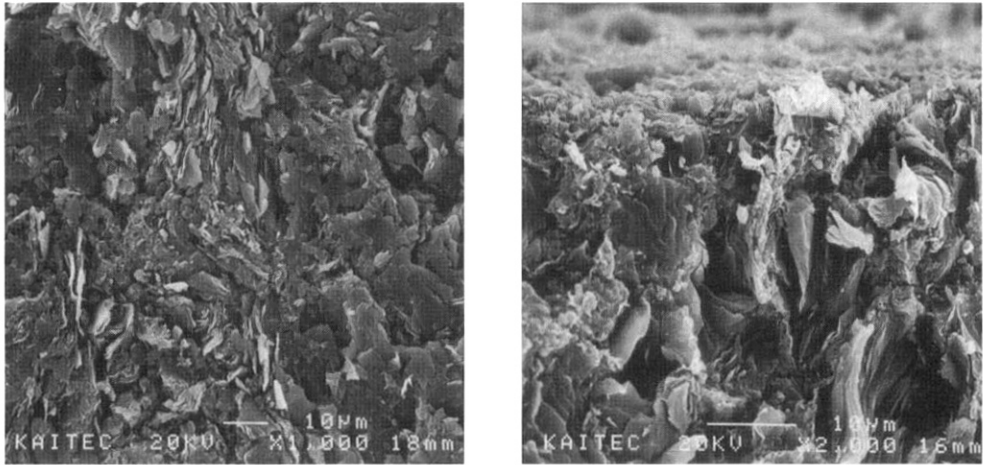
SEM으로 관찰한 사진이다. (a)는 시험전 시편의 표면 상태로 다량의 기공이 존재하는 전형적인 판상구조의 그래파이트임을 알 수 있다. (b)는 시험 후의 표면 상태로 (a)와는 달리 판상에서 구형의 형상을 보여주고 있다.

또한 (c)와는 달리 (d)의 침탄 후 파단면을 보면, 표면과 내부에 1~2 μm 두께로 구형의 물질이 형성되었음을 알 수 있다. 부분적으로 내부에 형성된 것은 기공이 위치한 자리로써 결국 가스의 반응에 의한 영향임을 보여주고 있다.

이러한 가스의 영향은 그림 7에서 다시 확인 할 수 있다. 동일한 침탄 공정 중 침탄기에 C_3H_8 을 주입하지 않고 시험한 후, 표면과 단면을 보면 처리전과 변화가 없었다. 따라서 표면과 기공 내부에 발생하는 구형의 물질은 침탄 가스에 의한 생성물이다.

3.2 무게 변화

침탄후 생성물을 확인하기 위해 침탄 전후의 무게 변화량을 측정하였다. 무게 측정은 전자저울을 이용하였으며, 시편 당 3회씩 측정하여 평균값을 기록하



(a) 표면 (x1,000)

(b) 파단면 (x2,000)

그림 7. 무침탄 저압 공정 후의 표면과 파단면 morphology (SEM).

표 3. 침탄가스 유무에 따른 침탄 전후의 무게변화

침탄가스 (C ₃ H ₈) 의 유무	침탄 전후의 전체 무게 변화	침탄 전후의 단위면적당 무게변화
침탄가스 있을 경우	3.1 mg	1.0 mg/cm ²
침탄가스 없을 경우	-0.3 mg	-0.1 mg/cm ²

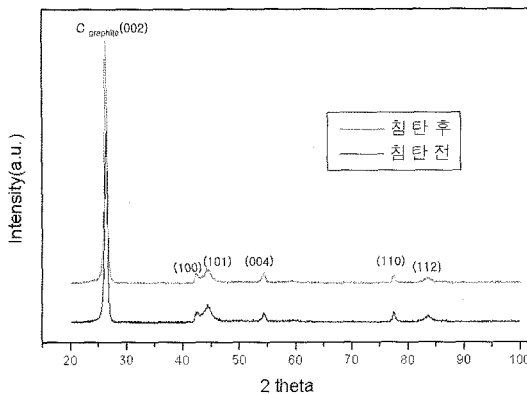


그림 8. 침탄 후의 표면 생성물과 시험 전 시편의 회절 패턴 (XRD, Cu Kα).

였다(표 3). 시험 결과 침탄 후의 무게는 전과 비교하여 1.0 mg/cm²의 증가를 보였으며, 단지 탄화성 가스를 주입하지 않은 저압상태 가열 유지한 경우는 반대로 감소하였다. 따라서 탄화성 가스에 의한 표면에 증착 반응이 일어났음을 확인할 수 있다.

침탄 가스가 없을 경우 무게가 감소한 것은 시편에 존재했던 유기물이 열공정 동안 제거된 것으로 보여진다.

표 4. 침탄 전·후의 표면경도 (HR15T)

	처리 전	처리 후
로크웰경도 (HR15T)	18	22

3.3 XRD 분석

표면의 침탄 생성상을 X-Ray 회절 분석하여 시험전의 시편과 비교하였다. 생성물의 두께가 얇은 점을 고려하여, 박막분석용 XRD를 이용하여 최소한 모재의 영향을 줄이고자 하였다. 그림 8에서 나타내었듯이 분석결과 생성물과 시험전의 회절 패턴이 서로 동일하였다. 즉 생성물은 그라파이트와 동일한 결정구조를 가지며, 따라서 저압침탄 공정에서 침탄 가스의 열분해에 의해 탄소가 증착 되었음을 알 수 있다.

3.4 경도 분석

침탄 된 시편의 경도 변화를 알아보았다. 표면층의 두께를 고려하여 마이크로 비커스 경도계로 측정을 시도하였으나, 표면 조도가 좋지 않아 분석이 불가능하였다. 따라서 본 시험에서는 로크웰경도를 이용하

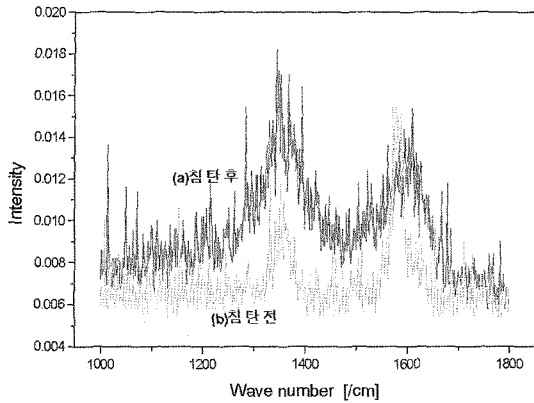


그림 9. 침탄 전후 그래파이트 표면의 Raman 스펙트럼.

였고, 압자로 1/16 inch 강구와 15 Kg의 하중을 가하여 측정하였다.

표 4에서 나타내었듯이 침탄 후의 그래파이트 경도 값이 HR15T 4 만큼 증가하였다. 따라서 그래파이트의 침탄으로 경도증대의 효과를 얻을 수 있다.

3.5 Raman 광학 분석

탄소의 disordered 형성이나 결정성 등을 분석하기 위해 가장 널리 이용되고 있는 방법 중의 하나로 Raman 광학 분석이 있다.

시료에 가시광선 대의 일정한 파장을 가진 레이저를 쏘면 산란된 빛의 대부분은 레이저의 파장에 해당되는 신호이지만 일부는 레이저의 파장에서 시료의 진동 모드의 주파수만큼 변조가 된 라만 신호가 검출된다. 이 신호를 분석하여 분자나 결정의 대칭성, 비정질 시료의 결정화 정도 등을 파악할 수 있다. 특히 탄소의 라만 스펙트럼은 뚜렷한 구조 민감성을 나타내고 또한 다이아몬드 이외의 구조에 민감하므로 다이아몬드 구조(아몰퍼스 구조 성분 함유 여부) 조사에 유용하게 사용된다.

탄소의 라만 스펙트럼 중 대표적으로 다이아몬드는 1332 cm^{-1} , 그래파이트 1580 cm^{-1} 에서 예리한 피크를 나타내고, 무정형 탄소에서는 1580 cm^{-1} 의 피크가 broad 하게 되며 1360 cm^{-1} 부근에서 결정격자의 산란에 기인하는 broad 피크가 나타난다.

그림 9는 본 연구에서 시험한 침탄 전후의 그래파이트 표면의 라만 스펙트럼이다. 침탄 후의 스펙트럼은 침탄 전에 비하여 동일한 영역에서 강도가 증가

한 것으로 보아 모재와 같은 그래파이트가 증착된 것으로 보인다. 단 모재의 peak이 1360 과 1580 cm^{-1} 근처에 board한 것으로 볼 때 무정형 탄소의 양이 많이 함유되어 있었고, 또한 그 위에 증착된 그래파이트에서 더욱 증가한 것으로 판단된다. 일반적으로 peak이 broad해진 것은 disordered 구조가 증가한 것으로 볼 수 있다.

따라서 다양한 결정구조의 그래파이트 시편에 증착하여 영향을 확인할 필요가 있다.

4. 토 론

이상의 morphology, XRD, 무게, 경도 및 Raman 결과들로부터 저압침탄 공정으로 얻어진 그래파이트의 표면 형성 상은 Isotropic Pyrolytic Carbon으로 보여진다.

표면 morphology가 H.O. Pierson[1]과 J.Y. Lee [2]의 보고와 일치하며, XRD의 graphite phase, 경도 증가 등의 결과로써 Isotropic carbon임을 확인할 수 있다.

이미 서론에서 기술하였듯이 Pyrolytic carbon 중 Isotropic structure는 Columnar 또는 Laminar structure에 비하여 표면 경도와 마찰특성이 좋고 인체 친화도가 좋아 반도체(지그), 항공(브레이크), 원자력(방사능보호), 생체 재료(인공심장, 관절) 등에서 널리 이용될 수 있으므로 꾸준히 연구가 진행되어오고 있다.

또한 일반적으로 사용되고 있는 Isotropic carbon의 합성은 Tumbling bed[2], Fluidized bed, 열 CVD[3]등 에서 이루어지고 있다. 특히 최근의 열 CVD 공정의 연구에서, 저압에서 Isotropic 구조가 생성되기 쉬우며, 반응가스의 C/H의 비가 1/4 이상에서는 Laminar 구조가, 1/14 이하에서는 Isotropic 구조가 생성되는 것으로 보고되기도 했다[3].

하지만 위의 기술된 공정들은 처리물의 파손, 형상의 제한, 대량생산화 미흡 등의 문제를 가지고 있으며, 본 시험에 사용된 저압침탄 공정을 확립 시에 기존 문제점을 보완할 수 있으리라 사료된다.

한편 Isotropic carbon의 보다 넓은 응용을 위해서는 다음과 같은 전반적인 문제점을 해결해야 할 것이다.

- ① 생성속도 증대
- ② 보다 낮은 온도의 증착 조건
- ③ 최적의 공정을 위한 precursor의 개발

지금까지 본 연구를 통하여 그라파이트의 저압 침탄 시에 생성된 상을 규명하였고, Isotropic carbon을 포함한 Pyrolytic carbon의 새로운 합성법을 제안할 수 있게 되었다. 또한 결론에 대한 사업화의 추진을 위해서는 좀 더 세부적인 공정 변수 확립과 분석에 대한 연구가 요구된다.

5. 결 론

- ① 저압침탄로를 이용하여 그라파이트에 저압침탄 시에 표면에 Isotropic carbon을 얻을 수 있었다.
- ② 1100°C의 저압침탄공정에서 C₃H₈의 열분해와 함께 증착이 일어났고, 증착량은 1.0 mg/cm²·h 였다.
- ③ 표면경도 증가 등의 장점으로 반도체 지그, 생체재료 등에 코팅으로 적용 시 경쟁 우의 및 고부

가가치의 다양한 사업화를 기대할 수 있다.

- ④ 증착속도의 증가(핵생성 및 성장속도)를 위하여 온도, 압력, 가스, 그리고 모재의 표면상태 등에 대한 추가 연구가 필요하다.

참고문헌

1. J. Y. Lee, J. H. Je, S. Ryu and H. S. Kim: A study of pyrolytic carbons deposited from propane in a tumbling and stationary bed between 900 and 1230°C, Carbon, **21**(6-A) (1983) p. 1045-1055.
2. Hugh O. Pierson, Handbook of carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes, Noyes (1993).
3. R. Shi et al, Deposition Mechanism of Pyrolytic carbons at temperature between 800~1200°C, Carbon, **35**(12) (1997) p. 1789-1792.
4. 김경직, 표면처리법, 동방도서, (1998) p. 58-60.
5. Beavan, A., Materials Engineering, Feb. (1990) p. 39-41.
6. Cotton, F. A. and Wilkinson, G., Advanced Inorganic Chemistry, Interscience Publishers, New York, (1972).
7. 백영후, 월간 세라믹스, 7, 통권 71 호 (1994) 68-73.