

SiC/C 경사기능재료의 열충격 시험과 열응력 모사

김유탉, 이성철*, 최근혁*

경기대학교 첨단산업공학부, 수원, 442-760

*한양대학교 화학공학과, 서울, 133-600

Thermal shock test of SiC/C functionally graded materials (FGM) and thermal stress simulation

Yootaek Kim, Sung-chul Yi* and Geun-hyeock Choi*

Division of Advanced Industrial Engineering, Kyonggi University, Suwon 442-760, Korea

Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-600, Korea

요 약 SiCl₄/C₃H₈/H₂계를 사용하여 흑연기판 위에 순수한 SiC층과 SiC/C FGM층을 CVD법에 의해 증착한 후 thermal shock 시험을 통하여 두 시편의 열적 성질을 조사하였다. Thermal shock 시험시 두 가지 시편 내부의 이론적인 열응력 차이를 알아보기 위해 상용프로그램을 이용하여 시편내의 온도분포, 열응력 분포를 계산하였다. SiC/C FGM층을 증착한 시편이 순수한 SiC층을 증착한 시편보다 계산상으로 경계면에서 우수한 열응력 완화효과를 나타내는 것으로 판단되었고 실험적으로도 FGM 시편의 경우 $\Delta T = 1600$ K의 열충격에도 견딜 수 있는 것을 확인하여 이론과 실험이 일치하는 것을 입증하였다.

Abstract Monolithic SiC and SiC/C FGM layers were deposited on the graphite substrates by the CVD method and their thermal properties of the two specimens were investigated by thermal shock test for comparison. Temperature profiles and thermal stress distributions on thermal shock test were calculated by a commercially used computer program to see the thermal stress differences inside of two specimens. The specimens coated with FGM were expected to show a efficient relaxation of thermal stresses at the interface and they were not cracked under the actual $\Delta T = 1600$ K experimental condition. This result proved that the experimental results were well accorded with the expectation from the theoretical calculations.

1. 서 론

최근에는 우주선, gas turbines, fusion reactor 등과 같이 초극한의 환경에서도 사용할 수 있는 재료의 필요성이 증대되고 있으나 기술적인 한계로 인해 그 요구를 충족시키지 못하고 있다. 초극한 환경분야에 적용 가능성이 있는 물질 중 SiC는 고온안정성, 높은 경도, 넓은 에너지 gap, 강한 화학 저항성 등을 보이므로 초극한 환경에 적용할 수 있는 물질로 적합하다. SiC는 이와 같은 우수한 물리적, 화학적 성질 때문에 전기적, 광학적 재료로 이용되어왔고 고온에서 graphite substrate가 산화되는 것을 막기 위해서 주로 열 교환기나 furnace 내부재료, nozzle 재료물질로 많이 사용되었고 주목을 받아왔다[1-3]. 그러나 큰 온도낙차를 가지는 극한 환경 아래에서는 흑연에 SiC를 단상으로만 코팅할 경우 두 재료

의 열팽창계수 차이로 인한 균열이 SiC 코팅층에 발생하게 되며, 이 균열을 통하여 탄소의 급격한 산화가 이루어지게 된다. 이러한 SiC 단상 코팅의 약점을 보완하기 위하여 화학증기증착법(CVD)을 사용하여, 흑연 기판으로부터 순수한 SiC층까지 SiC/C의 조성분율이 점진적으로 변화된 경사기능재료를 합성하려는 연구가 수행되어 왔다[4, 5].

본 연구에서는 SiC/C FGM층이 증착된 시편과 SiC 단상층이 증착된 시편내의 열응력 분포 차이를 전산모사에 의해 예측하고 이러한 이론적인 결과가 실제의 실험결과와 일치하는지를 알아보려고 하였다. 이를 위하여 시편은 Hot wall type의 화학기상증착기를 이용하였고 thermal stress analysis는 FEM(Finite Element Method)을 이용하여 수치적으로 예측하여 실제 실험결과와 비교하여 보았다.

2. 실험

2.1. SiC와 SiC/C FGM층의 증착

C_2H_6 이 C source로 사용되었으며 액상의 $SiCl_4$ (Fluka Chem. 순도 99%)가 Si source로 사용되었다. 운반가스(carrier gas)로는 순도 99.999%인 수소를 선택하고 purging gas로는 Ar과 He을 택하였다. 액상원료는 $0^\circ C$ 로 유지된 bubbler에 넣어져 carrier gas의 유량과 반응관과 bubbler 사이의 metering valve에 의해 유입량이 조절되었다. 본 실험에서 사용된 기판은 SiC와 열팽창계수가 비슷한 Union Carbide사의 ATJ Graphite 기판을 사용하였다. Disk type의 기판은 low speed cutter를 사용하여 지름 20 mm×두께 2~4 mm 크기로 절단한 다음 SiC paper로 polishing 후 초음파 세척기에서 에탄올로 세척하고 oven에서 건조하였다. 반응관은 수평관식 hot wall tube를 선택하였으며 반응관의 재질은 mullite($\phi 40\text{ mm} \times 1000\text{ mm}$)이며 기체의 유량을 미세하게 조절하기 위해서 유입되는 각 원료기체마다 MFC(Mass Flow Controller)를 사용하였다. 기상 원료 액체 ($SiCl_4$)의 유량은 carrier gas의 유량과 bubbler의 온도와 압력을 조절함에 의해서 제어 할 수 있다. FGM 층은 원료가스들의 유량을 불연속적으로 변화시켜 스텝 형태의 층상구조를 가질 수 있도록 실험조건을 조절하였다.

2.2. 열충격 시험

시편의 열충격 시험을 위하여 시편을 Mo선 또는 Pt 선을 사용하여 수직로의 중앙에 매단 후 시편을 $1400^\circ C$ 까지 가열하여 30분간 유지시킨 다음 수직로의 바로 밑에 위치한 액체질소 또는 증류수에 순간적으로 떨어지도록 금속선을 절단하였다. 이러한 방식으로 시편이 $\Delta T_{max} = 1600\text{ K}$ 까지의 가혹한 열충격 조건에 노출되도록 한 다음 액체질소 또는 수분을 제거한 후 시편의 표면과 단면을 주사전자현미경으로 관찰하여 시편의 상태와 미세균열의 발생 유무를 확인하였다.

2.3. Simulation

실험에서 SiC/C 경사기능재료(FGM)를 합성하였고 완성된 재료의 물리적 우수함을 증명하기 위해 thermal shock 시험이 수행되었다. 샘플은 재질이 다른 두 가지 재료가 화학 반응에 의해 접착되어 있는 것으로 생각하였다. 이번 연구에서는 상용프로그램인 ANSYS 5.4를 이용하여 시편에서의 온도분포 및 열응력에 의한

변형을 simulation을 하였으며 온도해석에는 4 node, plane 55(Quadrilateral element)를 사용하였고 structure 해석 시에는 4 node, plane 42(Quadrilateral element)를 사용하였다. 먼저 재료 내의 온도 분포를 구하고 온도 data를 바탕으로 plane 55에서 plane 42로 element change 하여 재료 내의 stress 분포를 구하였다. 이 과정을 Fig. 1에 나타내었다. 실제로 재료와 증착층의 물성을 측정해야 하지만, 여기서는 스텝형태로 완전히 증착되었다고 가정하고 각 증착층을 대표 할 수 있는 물성을 CRC handbook과 Perry handbook에서 찾아

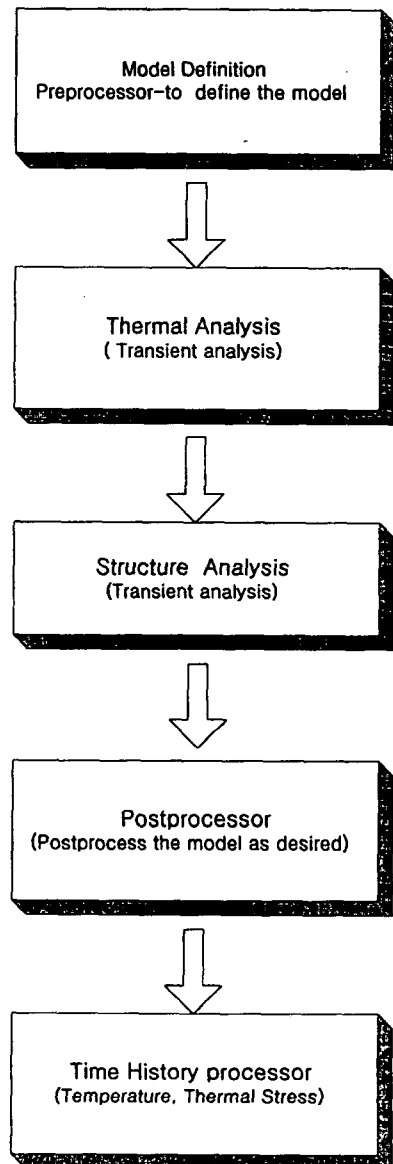


Fig. 1. Procedure for solving problems.

Table 1
Thermal conductivity of materials used in simulation

	Thermal conductivity [W/m · K]				
	473[°C]	873[°C]	1027[°C]	1273[°C]	1473[°C]
C	25.96	6.92	5.19	5.19	3.46
C/SiC	13.485	3.625	2.725	2.7	3.485
SiC	1.01	0.33	0.26	0.21	0.025

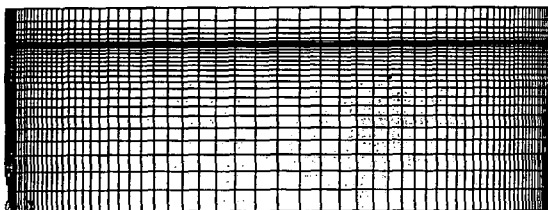
Table 2
Physical properties of materials used in simulation

	Specific heat capacity [J/g · °F]	Young's modulus [Nm ⁻²]	density [kg/m ³]	Thermal expansion coefficient [10 ⁻⁶ K ⁻¹]
C	16.4	28e ⁹	1.78e ⁻³	9.3
C/SiC	29.06	219e ⁹	0.0023	6.8
SiC	41.71	410e ⁹	3.22e ⁻³	4.3

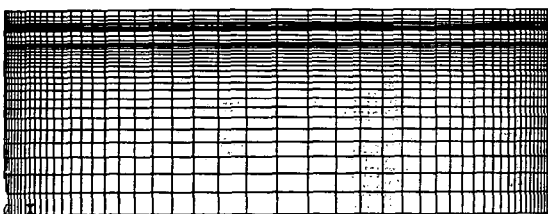
C와 SiC의 재료 물성을 결정하였고 새로 합성된 중간층 (C/[SiC + C] 50 mol%)에서는 내삽법을 사용하였다. 각 층의 물성은 Table 1, Table 2에서 나타내었다. 그리고 이번 전산모사에서는 증착층의 두께를 각 증착층마다 0.2 mm로 고정시켜서, 증착층 두께에 대한 고려보다는 단상증착과 FGM에서의 열 충격 차이를 알아보는데 초점을 맞추었다.

등근 disk 모양의 샘플을 설정하였으나 계산과정의 시간을 절약하고 정확성을 높이기 위하여 2-D로 design하였고 각 증착 계면에서 균열이 일어날 가능성이 가장 높으므로 보다 정확한 stress값을 얻기 위해 각 층의 경계면사이의 grid 간격을 좁혀주었다.

Fig. 2a는 SiC monolayer의 grid이며 가로, 세로 각각



(a)



(b)

Fig. 2. Numerical grid (a) SiC monolayer, (b) SiC/C FGM layer coated specimens.

70×26개로 정의하였고 증착층에서의 grid 개수는 6개로 하였다. Fig. 2b는 SiC/C FGM의 grid이며 70×32로 정의하였고 증착층에서의 grid 개수는 SiC monolayer와 마찬가지로 각각 6개로 하였다. Fig. 2a에서 graphite substrate와 첫 번째 증착층을 100 % graphite로 가정하였고, Fig. 2b의 SiC/C FGM layer에서는 graphite substrate, 100 % graphite, SiC/[SiC + C] mol.50 %, SiC 100 %로 물성치를 가정하였다.

이 실험에서는 초기 온도 1673 K를 가진 샘플이 경계 조건 73 K로 급속히 냉각되는 것으로 갑작스런 주위 온도의 변화에 따른 충격을 알아보기 위해 20초 동안만 simulation 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Simulation

Fig. 3a, 3b에 각각의 ANSYS5.4를 이용한 온도 분포 결과를 도시하였다. Thermal shock simulation이 끝난 20초 후의 각각의 계면온도를 관찰해 보면 SiC monolayer일 때가 대략 86-88 K고 SiC/C FGM일 때는 71 K 정도임을 알 수 있는데 이는 FGM의 증착층이 얇아서 monolayer일 때 보다 열전달이 잘되기 때문이라고 생각된다. 전체적인 온도분포 형태를 보면 계면에서 온도가 가장 높고 계면 중심에서부터 온도가 점차적으로 boundary로 가면서 감소하는 것을 볼 수 있다. 하지만 Fig. 3a에서는 전체적으로 substrate의 온도와 증착층의 온도가 점차적으로 퍼져있지 않고 가운데에 뭉쳐져 있음을 볼 수 있고 증착층에서는 특히 높은 온도를 나타낸다. 하지만 Fig. 3b에서는 온도분포가 전 영역에서 거의 고르게 나타남을 알 수 있다. 이러한 온도분포는 thermal stress로 인한 다음의 결과를 증명해주는 요인이 된다.

Fig. 4a, 4b에서는 ANSYS5.4를 이용한 thermal stress distribution 결과를, 그리고 Fig. 5는 증착 경계면에서의 node점을 지정해 stress analysis한 결과를 나타내었다. Fig. 5를 보면 탄소와 접한 계면에서 monolayer일 때보다 FGM일 때 stress를 적게 받는 것을 알 수 있다. 이러한 이유는 경사기능재료일 경우에는 재료 내에서의 물성이 smooth하게 변하게 되므로 온도변화에 따른 변화응력도 재료의 물성이 갑자기 변하는 monolayer 보다 작게 걸리는 것이라고 생각된다. 이번 simulation에서는 SiC/C값을 내삽으로 예측하였지만 실험으로 정확한 값을 알아낸다면 좀 더 정확한 값을 얻을 수 있을 것이다.

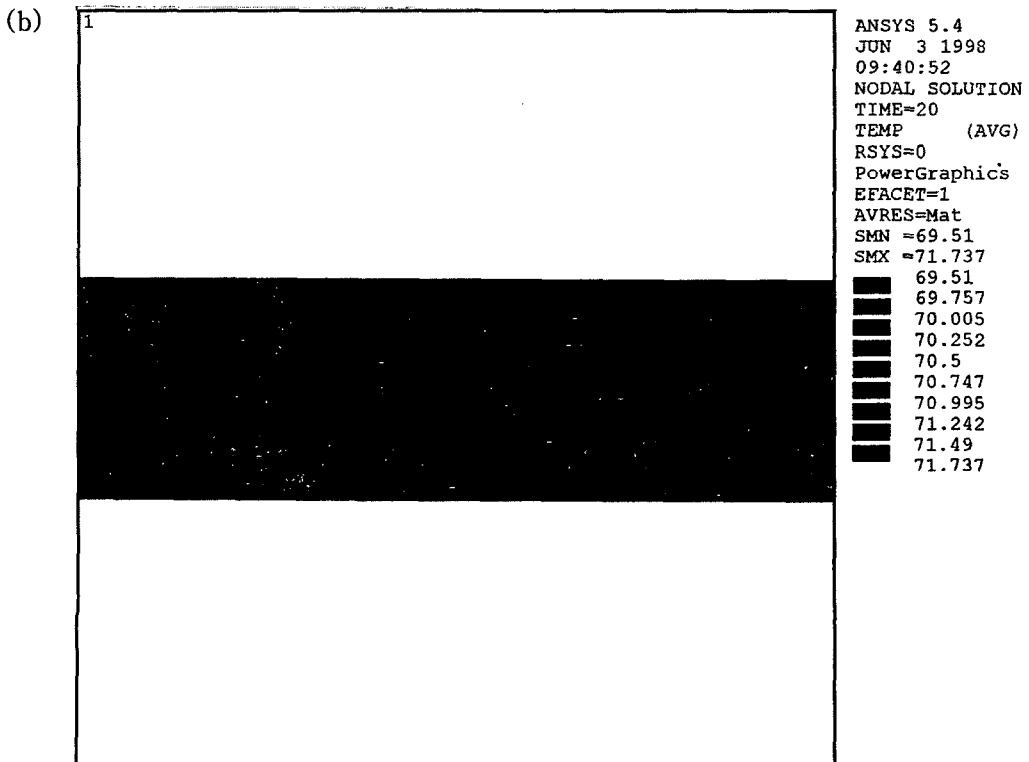
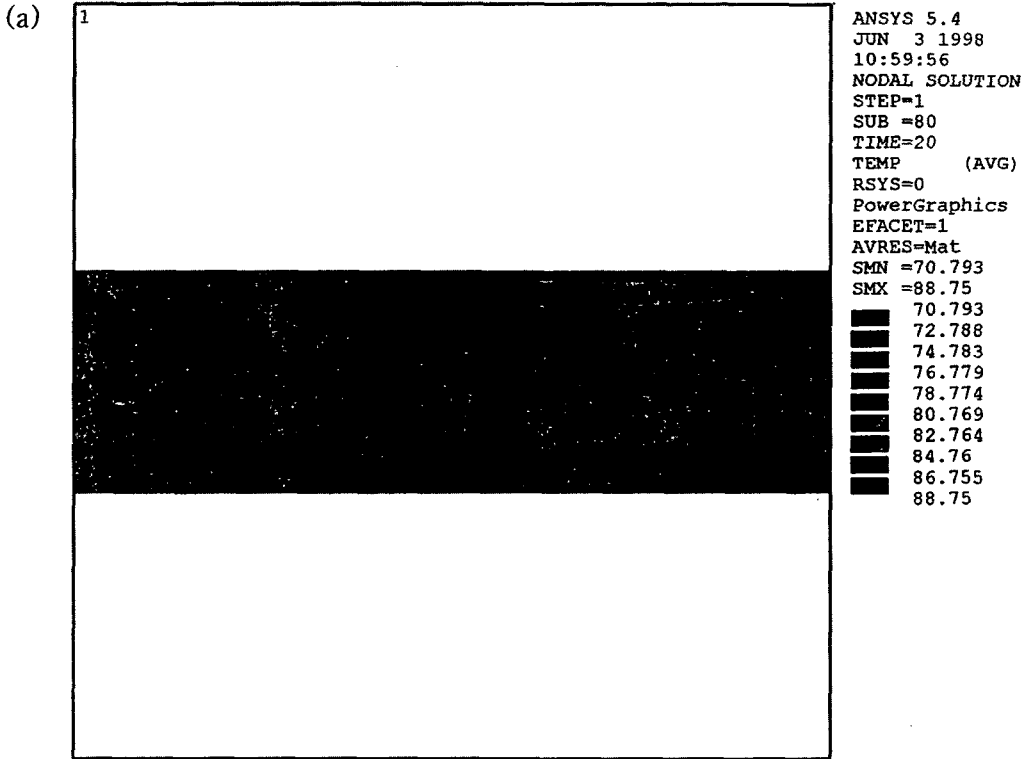
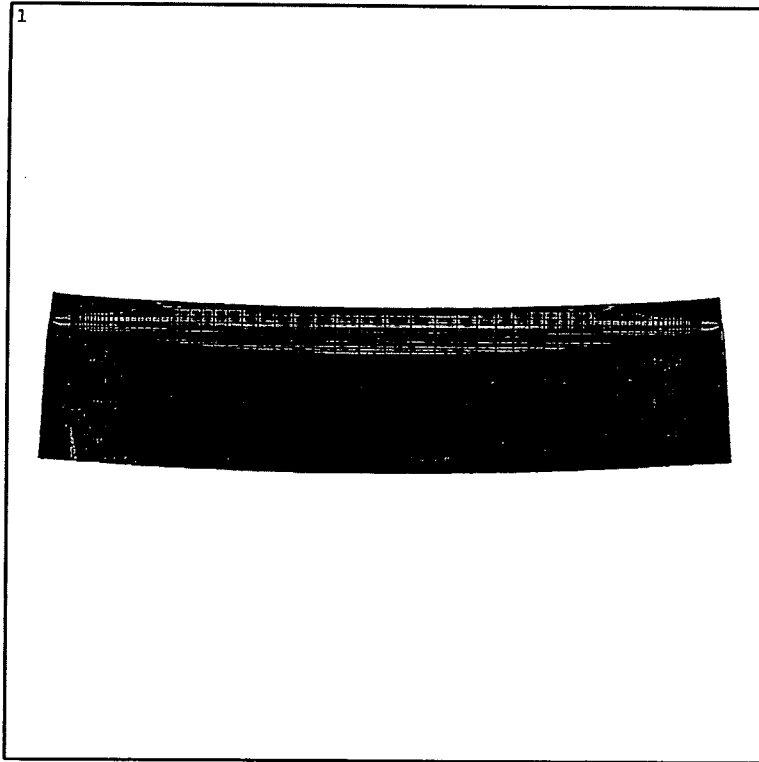


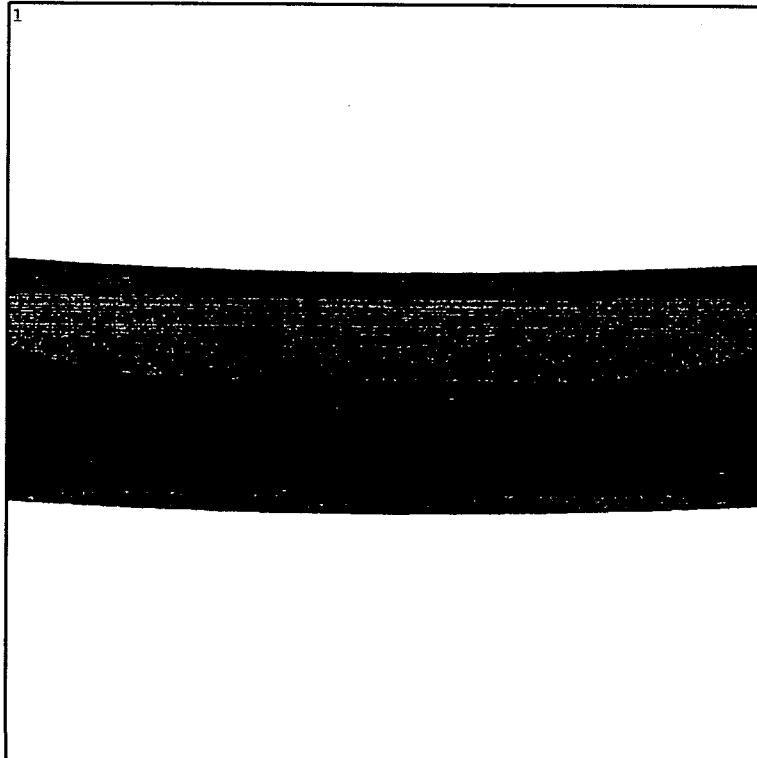
Fig. 3. Transient temperature profiles (a) SiC monolayer, (b) SiC/C FGM.

(a)



ANSYS 5.4
 JUN 3 1998
 11:54:54
 NODAL SOLUTION
 STEP=1
 SUB =100
 TIME=20
 SEQV (AVG)
 PowerGraphics
 EFACET=1
 AVRES=Mat
 DMX =.390E-05
 SMN =77529
 SMX =.856E+07
 77529
 .102E+07
 .196E+07
 .290E+07
 .385E+07
 .479E+07
 .573E+07
 .667E+07
 .762E+07
 .856E+07

(b)



ANSYS 5.4
 JUN 3 1998
 09:43:58
 NODAL SOLUTION
 STEP=1
 SUB =100
 TIME=20
 SEQV (AVG)
 PowerGraphics
 EFACET=1
 AVRES=Mat
 DMX =.362E-05
 SMN =86824
 SMX =.166E+08
 86824
 .192E+07
 .375E+07
 .558E+07
 .741E+07
 .925E+07
 .111E+08
 .129E+08
 .147E+08
 .166E+08

Fig. 4. Transient thermal stress profiles (a) SiC monolayer, (b) SiC/C FGM.

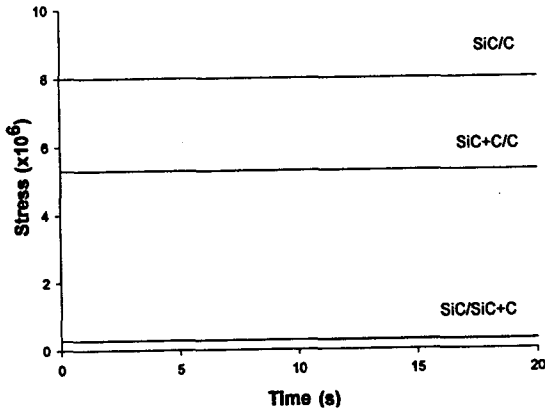


Fig. 5. Stress comparison between SiC monolayer and SiC/C FGM at interface: (a) SiC monolayer, (b) SiC/C FGM.

3.2. Thermal shock experiment

Fig. 6은 SiC/C FGM과 monolithic SiC층이 증착된 시편을 $\Delta T = 1600$ K 와 $\Delta T = 1200$ K로 각각 열충격 시험한 후의 표면 및 단면 주사전자현미경 사진이다. Fig. 6b와 6d에서 보듯이 SiC monolithic 증착 시편의 경우에는 모든 시편이 $\Delta T = 1200$ K 조건에서 표면에 crack이 발견되었고 Fig. 6d에서와 같이 crack은 흑연 기판층까지 연결되어있어 고온에서의 산화가 쉽게 일어날 수 있는 원인을 제공하고 있다. 이러한 crack의 형성은 앞 절에서 계산상으로 예견되었듯이 급격한 온도격차에 의한 증착층과 기지층의 열팽창계수의 차이로 발생한 thermal stress의 경계면 집중이 그 원인으로 생각된다. 한편 SiC/C FGM 증착층을 가진 시편의 경우에는 $\Delta T = 1600$ K 조건하에서도 표면과 단면 모두에서 micro-crack 조차 발견하지 못하였다. 따라서, 기판층 위에 경사기능층을 형성하는 것이 경계면에 집중되는 thermal stress를 효과적으로 분산시키는 방법으로 판단되며, 이러한 실험 결과는 앞 절의 전산모사의 결과와 매우 잘 일치한다.

4. 결론

ANSYS를 이용하여 열충격에 의한 thermal stress를 SiC monolayer와 SiC/C FGM 두 가지 경우에서 simulation 하였다. 결과는 SiC monolayer의 경우에 열응력이 C와 SiC interface에서 8.08×10^6 Pa로 나타났고 SiC/C FGM의 경우에는 C와 SiC+C interface에서는 5.30×10^6 Pa, SiC와 SiC+C interface에서는 0.3×10^6

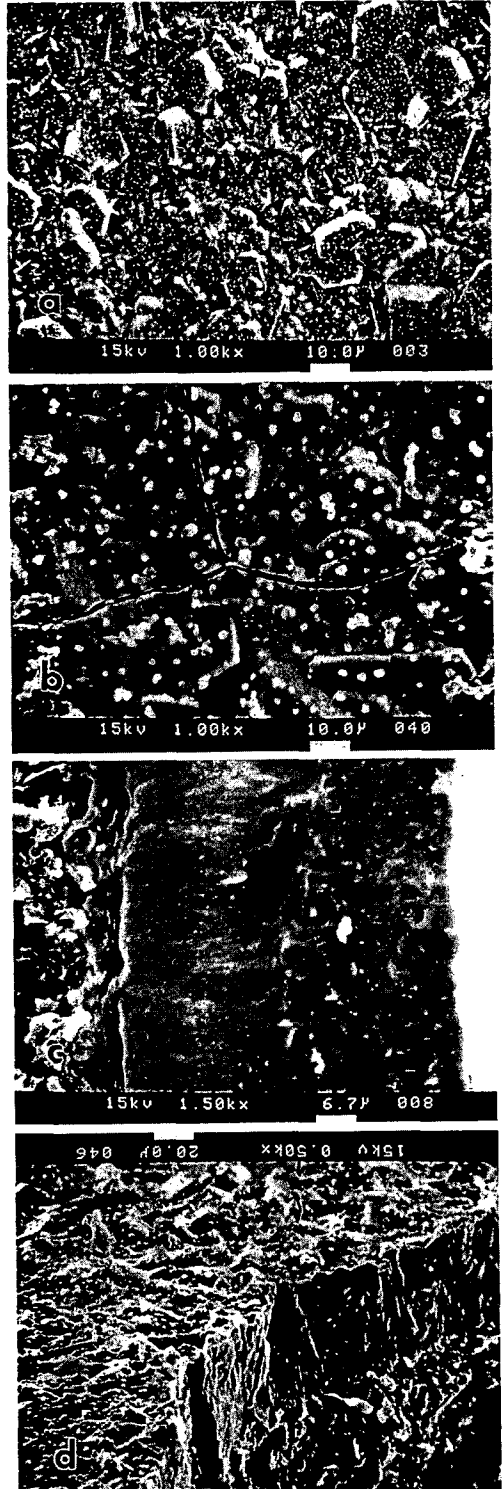


Fig. 6. SEM micrographs of FGM and SiC monolithic specimens after thermal shock test under the $\Delta T = 1600$ K and $\Delta T = 1200$ K conditions, respectively. (a), (c) SiC/C FGM, (b), (d) SiC monolithic specimens.

Pa로 나타났다. 결론적으로 경사기능층이 형성된 시편의 경우 기판과 증착층 경계면에 집중되는 열응력을 경사기능층이 효과적으로 분산시키는 것으로 예측되었고 실제로 열충격 시험을 한 결과 이 예측은 잘 일치하여 SiC 단상증착 시편의 경우에는 $\Delta T=1200$ K 조건에서 crack들이 발생되었으나, 경사기능층이 형성된 시편의 경우 $\Delta T=1600$ K 조건에서도 파괴되지 않는 것이 확인되었다.

앞으로 증착층 두께와 조성의 변화에 따른 열충격 완화 효과에 대한 연구가 더 필요하다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 교육부 학술연구조성비(신소재)

에 의하여 연구되었으며, 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

- [1] M. Pons, E. Blanquet, J. Electrochem. Soc. Vol. 143, No. 11 (1996) 3727.
- [2] T.T. Lin and M.H. Hon, J. Mater. Sci. 30 (1995) 2675.
- [3] B.T. CHOI and D.R. KIM, J. Mater. Sci. Lett. 10 (1991) 860.
- [4] M. Sasaki and T. Hirai, J. Ceram. Soc. Jpn. 99[10] (1991) 1002.
- [5] P. Czubarow, D. Seyferth, J. Mater. Sci. Vol. 32 (1997) 2121.