

## 경사기능층의 디자인에 의한 열응력분산재료 합성에 관한 연구

김유태, 박진호\*

경기대학교 첨단산업공학부, 수원, 442-760

\*영남대학교 응용화학공학부, 경산, 712-749

(1999년 2월 26일 접수)

## Synthesis of the material releasing thermal stress by designing FGM

Yoo Taek Kim and Chin Ho Park\*

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

\*School of Chemical Engineering and Technology, Yeungnam University, Kyongsan 712-749, Korea

(Received January 26, 1999)

**요 약** 화학기상증착법(CVD)을 사용하여 graphite 기판 위에 단층의 SiC와 SiC/C 경사기능층을 증착시켰다. 먼저 상업적인 전산 구조 해석 프로그램을 사용하여 열충격하에 있는 재료층 내부의 온도 분포 및 열응력 분포를 계산하였고, 계산에 의해 설계, 제작된 경사기능층 시편들의 열특성을 조사하였다. 열충격 시험 결과, 경사기능층 시편들이 계면에서 매우 효율적인 열응력 이완특성을 나타내는 것을 알 수 있었고,  $\Delta T = 1600$  K의 열충격에도 변형이 없음을 알 수 있었다.

**Abstract** Monolithic SiC and SiC/C functionally gradient material (FGM) layers were deposited on graphite substrates by CVD method. Temperature profiles and thermal stress distributions in the deposited layers under the thermal shock were calculated by a commercially available software package. The designed FGM specimens were found to show an efficient relaxation of thermal stresses at the interfaces, and the specimens were intact even under a thermal shock of  $\Delta T = 1600$  K.

### 1. 서 론

최근 들어 초극한 환경에 견딜 수 있는 재료들에 대한 필요성이 증대되고 있다. 이러한 재료들 중 SiC는 고온 안정성, 높은 경도, 넓은 에너지 gap, 내화학 특성들을 보이므로 초극한 환경에 적용하기가 매우 좋은 재료이다. 또한 흑연은 열차단성이 뛰어나고 열충격에 강하며 가공성이 매우 좋아 구조 재료로서 뛰어난 재료이다. 단, 공기 중에서 높은 온도로 가열될 경우 쉽게 산화되기 때문에 고온 구조재료로서의 적용이 제한되어 왔다[1-4]. 따라서 흑연 위에 SiC를 단상 코팅함으로써 두 물질의 우수한 성질만을 이용하고자 하는 연구가 진행되어 왔다[5-7]. 그러나 큰 온도차를 가지고 반복적인 가열-냉각이 일어나는 극한 환경 아래에서는 흑연에 SiC를 단상으로만 코팅할 경우, 두재료의 열팽창계수 차이로 인해 SiC 코팅층에 균열이 발생하게 되며, 이 균열을 통하여 탄소의 급격한 산화가 이루어지는 문제점이 있다. 따라서 이러한 SiC 단상 코팅의 약점을 보완하기 위하여 흑연 기판으로부터 순수

한 SiC 층까지 SiC/C의 조성을 점진적으로 변화시킨 경사기능층을 합성하는 연구가 활발히 수행되고 있다[8-12].

본 연구에서는 이와 같이 서로 성질이 다른 이종의 물질을 접합시키는 과정에서 경사기능층을 어떻게 도입해야 경계층의 열응력을 줄일 수 있는가에 초점을 두었다. 이를 위하여 상업용 구조해석 전산 프로그램을 사용하여 경사기능층을 디자인하였고, 경계조건에 따른 재료 내부의 온도분포와 경계층 주위의 상대적인 열응력 분포를 계산함으로써 최적의 경사기능층 디자인을 제시하고자 하였다. 또한, 전산모사에 의해 제시된 디자인에 따라 SiC/C 경사기능층을 hot-wall CVD 반응기에서 합성하여 시편을 제작하였고, 단상 SiC 증착 시편과 경사기능층 증착 시편과의 차이를 비교 검토하였다.

### 2. 전산모사

본 연구에서는 구조 해석용 상용 프로그램인 ANSYS

(version 5.4)를 사용하여 여러층으로 구성되어 있는 시편 내부의 온도분포와 열응력분포, 그리고 열응력에 의한 변형을 전산모사하였다. 이때, 모든 시편들은 물성이 서로 다른 두가지 재료가 완전하게 접착되어 있는 것으로 가정하였다. 온도 해석에 있어서는 4개의 node와 55개의 quadri-lateral elements를 사용하였고, 구조해석에 있어서는 4개의 node와 42개의 quadri-lateral elements를 사용하였다. 우선 재료 내부의 온도 분포를 계산하였고, 이렇게 구한 온도분포 data를 바탕으로 하여 재료 내부의 stress 분포를 계산하였다.

SiC, C, 그리고 SiC/C 층의 물성치는 문헌[13, 14]으로부터 구하여 사용하였고, C와 SiC가 혼합된 중간층의 물성은 내삽법을 사용하여 구하였다. Table 1과 Table 2에 이와 같이 하여 얻은 물성 data를 정리하였다. 이때 SiC/C 층의 물성은  $C/[SiC + C] = 0.5$ 인 경우만 예로서 나타내었다. 시편의 모양은 둥근 disk 모양으로 가정하였으나 계산에 소요되는 CPU time을 최소화하고 계산의 정확성을 높이기 위하여 2차원으로 설계하였으며, 증착 계면 근처에서 균열이 일어날 가능성이 가장 높으므로 계면 근처에서는 정확한 계산을 위해 보다 작은 grid 간격을 사용하였다.

SiC monolayer가 증착된 시편의 grid 구조의 경우 전체 grid는 가로, 세로 각각  $32 \times 50$ 개로 구성하였고, 증착층에서의 grid 갯수는 가로 6개로 하였다. SiC/C FGM 두 층이 증착된 시편의 경우에는 grid를 가로, 세로 각각  $38 \times 50$ 개로 정의하였고, 증착층들에서의 grid 갯수는 SiC monolayer의 경우와 마찬가지로 각각 6개로 하였다. 단층 SiC를 증착하는 경우에는 순수한 graphite 위에 순수한 SiC를 증착하는 것으로 가정하였고, SiC/C

FGM 중간층이 있는 경우에는 SiC/C FGM 중간층의 개수를 2~3까지 변화시켰으며, 이 때 중간층의 조성은  $SiC/[SiC + C] = 0.50, 0.55, 0.75$ 로 각각 변화시켰다. 온도 경계조건으로는 초기 온도 1673 K를 가진 시편이 경계조건 77 K로 급속히 냉각되는 것으로 가정하였고, 갑작스런 주위 온도의 변화에 따른 열충격을 알아보기 위해 20초 동안만 전산모사하였다.

### 3. 실험

Fig. 1에 본 실험에서 사용한 CVD 장치의 개략도를 나타내었다. CVD법을 이용한 SiC/C 증착에 있어  $C_3H_8$ 을 탄소원으로 사용하였고, 액상의  $SiCl_4$ 를 실리콘 원료로 사용하였다. 운반가스로는 순도가 99.999%인 수소를 사용하였고, 반응기 purge용 기체로는 Ar과 He를 택하였다. 액상원료  $SiCl_4$ 는 0°C로 유지된 bubbler에 넣어져 운반가스의 유량과 반응관과 bubbler 사이에 있는 metering valve의 조절에 의해 유입량이 조절되었다. 본 실험에 사용된 기판은 SiC와 열팽창계수가 비슷한 Union Carbide사의 ATJ graphite 기판이었다. Disk 모양의 기판은 low-speed cutter를 사용하여 지름 20 mm, 두께 2~4 mm의 크기로 절단한 다음, SiC paper로 polishing한 후, 초음파 세척기에서 에탄올로 세척한 후 oven에서 건조하였다. 반응관은 수평관식 hot-wall tube를 사용하였고 반응관의 재질은 mullite( $\phi 40 \text{ mm} \times 1000 \text{ mm}$ )였으며, 기체의 유량은 mass flow controller로 조절하였다. SiC/C FGM 층은 원료가스들의 유량을 불연속적으로 변화시켜 조성변화가 스텝형태로 이루어지도록 증착조건을 조절하였다. 제작된 시편의 열충격 시험은 시편들을 Mo 또는 Pt선에 매달아 수직 가열로의 중앙에 위치시킨 후, 시편을 1673 K까지 가열하여 30분간 유지시켰다가 급속선을 절단하여 가열로의 바로 밑에 위치한 액체질소(77 K) trap에 순간적으로 떨어지도록 하는 방법을 채택하였다. 이러한 방식으로 시편이  $\Delta T_{\max} = 1600 \text{ K}$ 까지의 가혹한 열충격 조건에 노출되도록 한 다음, 액체질소를 제거한 후 시편의 표면과 단면을 주사전자현미경으로 관찰하여 시편의 상태와 미세균열의 발생 유무를 확인하였다.

Table 1  
Thermal conductivities of the materials used in computer simulation

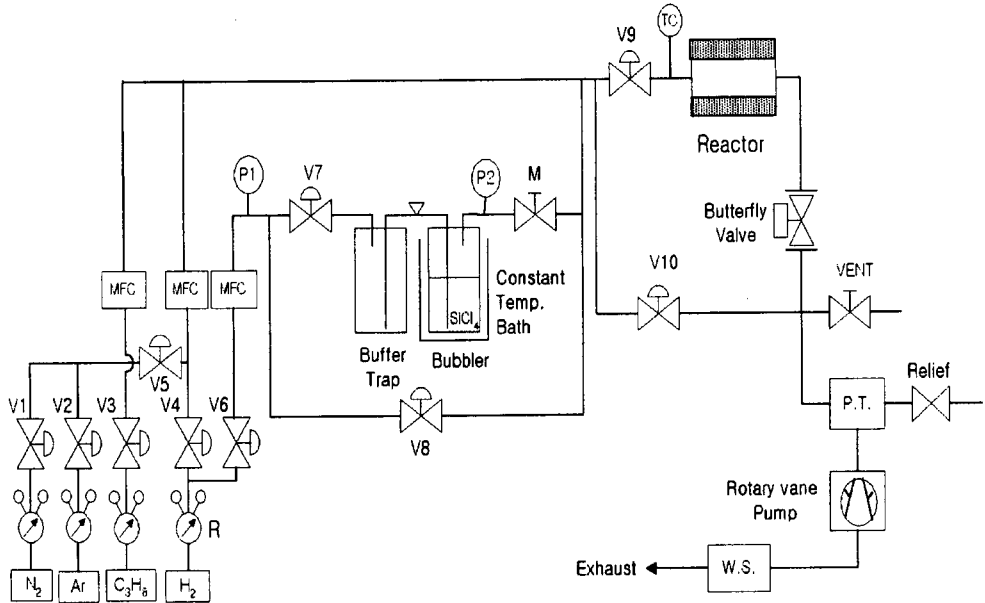
Thermal conductivity [W/m · K]					
Temp.[K]	473	873	1027	1273	1473
C	25.96	6.92	5.19	5.19	3.46
C/SiC	13.485	3.625	2.725	2.7	3.485
SiC	1.01	0.33	0.26	0.21	0.025

Table 2  
Physical properties of the materials used in computer simulation

	Specific heat [J/g · K]	Young's modulus [GPa]	Density [kg/m <sup>3</sup> ]	Thermal expansion coefficient [K <sup>-1</sup> ]
C	29.52	28	$2.27 \times 10^{-3}$	$9.3 \times 10^{-6}$
SiC/C	52.30	219	$2.74 \times 10^{-3}$	$6.8 \times 10^{-6}$
SiC	75.08	410	$3.21 \times 10^{-3}$	$4.3 \times 10^{-6}$

### 4. 결과 및 고찰

Fig. 2는 ANSYS로 계산한 온도 분포 결과를 보여주는 그림으로서, 시편이 1673 K에서 갑자기 77 K로 냉각되기 시작한 20초 후의 시편 내부의 온도 분포를 나타내

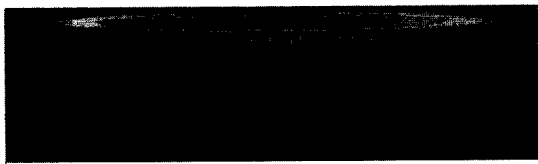


R : Pressure Regulator TC : Thermocouple M : Micrometering Valve  
 V : Pneumatic On/Off Valve P : Pressure Gauge P.T. : Particle Trap  
 W.S. : Wet Scrubber

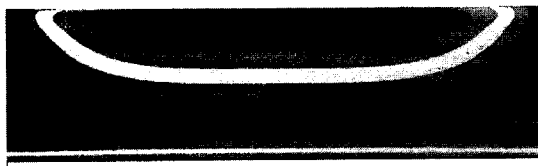
Fig. 1. Schematic of the CVD apparatus used for SiC/C FGM deposition.

고 있다. 열충격을 받고 20초가 지난 후의 각 시편의 계면 온도 분포를 관찰해 보면, SiC monolayer가 증착된 경우(Fig. 2(a)), 약 87~89 K, 그리고 디자인된 3층의 SiC/C FGM이 증착된 경우에는 약 77~78 K임을 알 수 있는데, 이는 FGM 층이 순수한 SiC monolayer에 비해 열전달이 잘 되기 때문이다(Table 1 참조). 전체적인 온

도분포 형태를 보면 계면에서 온도가 가장 높고 계면 중심으로부터 boundary로 가면서 온도가 점차적으로 감소하는 것을 알 수 있다. 또한 Fig. 2(a)에서 나타났듯이 SiC 단층만 증착된 경우, 계면 근처에서 급격한 온도구배를 나타내나 SiC/C FGM 층이 증착된 경우 (Fig. 2 (b))에는 계면 근처의 온도구배가 거의 없는 균일한 온도 분포를 나타냄을 알 수 있다.



(a)



(b)

Fig. 2. Temperature distribution in the specimen after 20 sec thermal shock: (a) SiC monolayer on graphite, (b) designed SiC/C FGM (3 layers) on graphite.

Fig. 3은 ANSYS로 계산한 thermal stress 분포의 결과로서, 증착 경계면에서의 thermal stress를 해석한 결과이다. Figs. 3(a)와 3(b)를 비교해 보면, SiC monolayer가 증착된 시편(Fig. 3(a))에 비해 디자인된 3층의 SiC/C FGM이 증착된 시편이 thermal stress를 작게 받고 있음을 알 수 있다. 그 이유는 경사기능재료가 중간층으로 존재하는 경우에 재료 내에서의 물성이 완만하게 변화되므로 온도변화에 따른 열응력도 재료의 물성이 갑자기 변하는 monolayer의 경우에 비해 작게 걸리기 때문이다. 본 simulation에서는 SiC/C FGM 층의 물성치를 내삽법으로 예측하였지만 실험으로 정확한 값을 알아낸다면 보다 나은 예측치를 얻을 수 있을 것이다.

Fig. 4는 graphite 위에 증착된 SiC/C FGM 층의 단면을 보여주는 사진이므로 증착층의 두께 조절을 수행

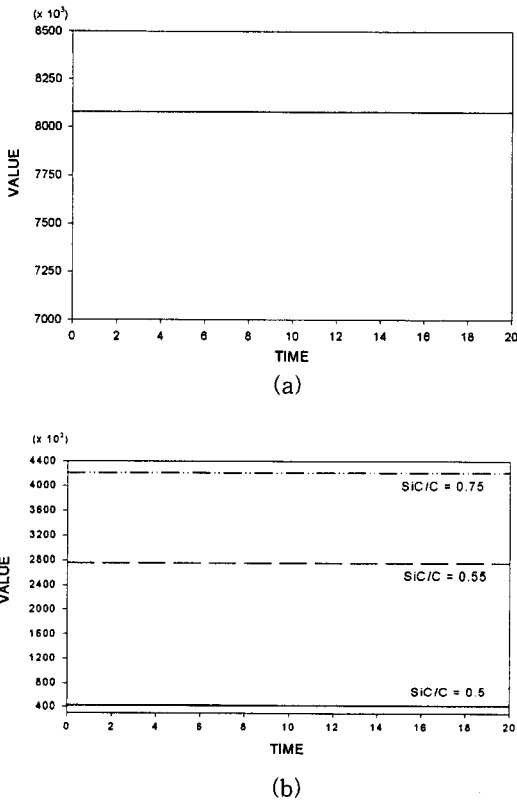
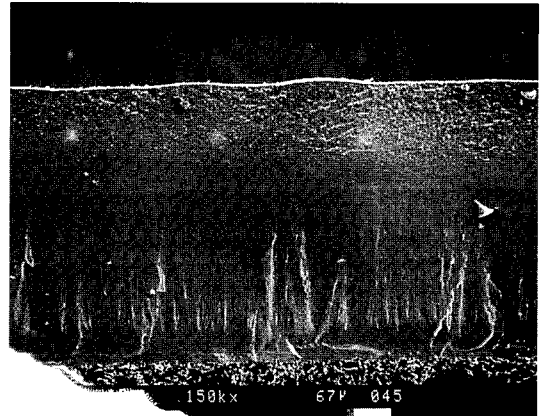


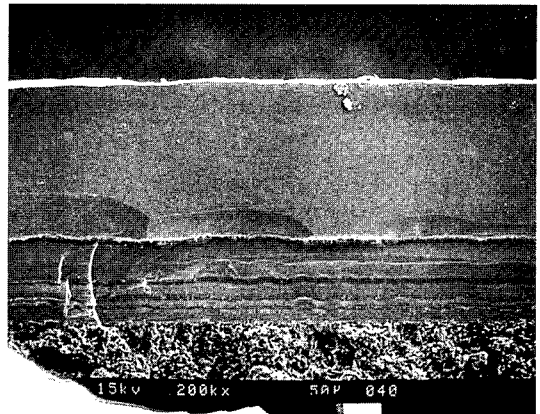
Fig. 3. Comparison of thermal stresses at the interfaces (a) SiC monolayer on graphite, (b) designed SiC/C FGM (3 layers) on graphite.

한 결과이다. Fig. 4(a)는  $C/[SiC + C] = 0.5$  인 증착층이 두껍도록 시간을 순수한 SiC 층의 증착시간 보다 3배 정도 길게 한 경우이다. 사진에서 보듯이 예상했던 대로 흑연 기관층과 밀접한 층이 약  $200 \mu m$  정도 두께가 자란 것을 알 수 있다. 한편 Fig. 4(b)는 Fig. 4(a)의 경우와 반대로 순수한 SiC 층을 가장 두껍게 증착시킨 시편의 단면 사진으로서 그 경계를 쉽게 인식할 수 있다. 이와 같이 증착 시간의 변화를 사용하여 전산모사로부터 제시된 경사기능층의 디자인 치수와 같은 경사기능층을 원하는 두께로 증착시킬 수 있었다. 또한 모든 시편들은 열충격 시험을 통해 그 균열 특성을 평가하였다.

디자인된 SiC/C FGM 시편과 단순히 monolithic SiC층만이 증착된 시편들을  $\Delta T = 1600 K$ 와  $\Delta T = 1200 K$ 로 각각 열충격 시험한 후 표면 및 단면을 주사전자현미경으로 분석하였다. 그 결과, monolithic SiC 증착 시편의 경우에는 모든 시편이  $\Delta T = 1200 K$  조건에서 표면에 많은 crack들이 발견되었고, crack은 흑연 기관층까지 연결되어 있어, 고온에서의 산화가 쉽게 일어날 수 있는 원인을 제공하고 있음을 알 수 있었다. 이



(a)



(b)

Fig. 4. Cross-sectional SEM micrographs of (a) thin SiC (100 mol%) on thick SiC (50 mol%) and (b) thick SiC (100 mol%) on thin SiC (50 mol%) FGM specimen.

러한 crack의 형성은 thermal stress 분석에서 이미 계산상으로 예측되었듯이 급격한 온도 변화에 의한 증착층과 기지층의 열팽창계수 차이로 발생한 thermal stress가 경계면에 집중된 때문이다. 한편 SiC/C FGM 증착층을 가진 시편의 경우에는  $\Delta T = 1600 K$  조건하에서도 표면과 단면 모두에서 micro-crack 조차 발견하지 못하였다. 따라서, 기관층 위에 경사기능층을 형성하는 것이 경계면에 집중되는 thermal stress를 효과적으로 분산시키는 방법임을 알 수 있었으며, 이러한 실험 결과는 앞절의 전산모사의 결과와도 매우 잘 일치하였다.

## 5. 결 론

ANSYS를 이용하여 열충격에 의한 열응력 분포를

SiC monolayer와 디자인된 SiC/C FGM층의 여러 가지 경우에 대해 전산모사 하였다.

$\Delta T = 1600$  K가 적용된 SiC monolayer의 경우, 열응력이 C와 SiC 계면에서 8.08 MPa로 나타났고, SiC/C FGM의 경우에는 C와 SiC + C 계면에서 5.30 MPa, SiC와 SiC + C 계면에서는 0.3 MPa임을 알 수 있었다. 또한 디자인된 SiC/C FGM의 경우에는 맨 밑의 경계면에서 0.045 MPa의 값을 보였고, 두번째 경계층에서는 0.28 MPa이었으며, 맨 위 경계층에서는 0.42 MPa로 나타났다. 결론적으로 디자인된 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, 디자인된 경사기능층이 형성된 시편의 경우에는  $\Delta T = 1600$  K 조건에서도 파괴되지 않는 것이 확인되었다.

## 감사의 글

본 연구는 1997년도 교육부 학술연구조성비(신소재)에 의하여 연구되었으며, 이에 감사 드립니다.

## 참 고 문 헌

- [ 1 ] M. Sasaki and T. Hirai, J. Ceram. Soc. Jpn. 99 (1991) 1002.
- [ 2 ] M. Pons, E. Blanquet, J.M. Dedulle, I. Garcon, R. Madar and C. Bernard, J. Electrochem. Soc. 143(11) (1996) 3727.
- [ 3 ] Y. Bayraktar, D. Liang and H. Jones, J. Mater. Sci. 30 (1995) 5939.
- [ 4 ] T.T. Lin and M.H. Hon, J. Mater. Sci. 30 (1995) 2675.
- [ 5 ] B.T. Choi and D.R. Kim, J. Mater. Sci. Lett. 10 (1991) 860.
- [ 6 ] M.G. So and J.S. Chun, J. Vac. Sci. Technol. A6 (1988) 5.
- [ 7 ] P.A. Ivanov and V.E. Chelnokov, Semicond. Sci. Technol. 7 (1992) 863.
- [ 8 ] P. Czubarow and D. Seyferth, J. Mater. Sci. 32 (1997) 2121.
- [ 9 ] J. Chin, P.K. Gantzel and R.G. Hudson, Thin Solid Films 40 (1977) 57.
- [10] J. Schlichting, Powder Metall. Int. 12 (1980) 141.
- [11] C. Kawai and S. Wakamatsu, J. Mater. Sci. 31 (1996) 2165.
- [12] C.F. Schaus, W.J. Schaff and J.R. Shealy, J. Crystal Growth 77 (1986) 360.
- [13] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 71th ed., D.R. Lide Ed. (CRC Press, Boca Raton, FL, 1990) pp. 15-36~37, 1-36, 12-22, 4-150~153.
- [14] Perry's Chemical Engineers' Handbook, 7th ed., R.H. Perry and D.W. Green Eds. (McGraw-Hill, New York, NY, 1997) pp. 8-50, 2-128~131, 10-118~126, 2-186.
- [ 1 ] M. Sasaki and T. Hirai, J. Ceram. Soc. Jpn. 99