Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 38, No. 9, pp. 846~852, 2001.

화학적 기상 반응에 의한 탄화규소 피복 흑연의 시뮬레이션(I)

이준성 · 최성철†
한양대학교 세라믹공학과
(2001년 7월 27일 접수; 2001년 8월 23일 승인)

Simulation of Silicon Carbide Converted Graphite by Chemical Vapor Reaction (I)

Joon-Sung Lee and Sung-Churl Choi†
Department of Ceramic Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea
(Received July 27, 2001; Accepted August 23, 2001)

초 록

2차원적 몬테 칼로 시뮬레이션을 사용하여, 화학적 기상 반응법에 의한 탄화규소 전환층의 생성에 미치는 온도의 영향을 조사하였다. 화학적 기상 반응법은 실리카의 열탄화 환원법에 근거하며, 흑연 기판의 탄소와 실리카 반응기체와의 화학적 반응에 의하여 탄화규소 전환층을 형성하는 방법이다. 탄화규소는 반응기체의 확산 및 반응과 같은 열적활성화 과정을 통하여 생성되기 때문에 탄화규소 전환층의 형성은 온도에 크게 의존함을 알 수 있다. 본 연구에서는 몬테 칼로법을 사용하여 삼각격자로 배열된 2차원적인 계에서 흑연 기판의 미세 기공을 따라 확산된 반응기체와 탄소와의 반응에 의해서 탄화규소가 형성되는 과정을 시뮬레이션을 행하였다. 반응 온도를 1900 K, 2000 K, 2100 K, 2200 K로 조건을 달리하여 시뮬레이션하였으며, 그 계산 결과를 실험 결과와 비교하여 재현성을 검토하고 탄화규소 전환층의 두께와 화학적 조성 구배에 대한 반응 온도의 영향을 검증하기 위한 것이다.

ABSTRACT

A two-dimensional Monte Carlo simulation has been used to investigate the effect of the reaction temperature on the formation of the silicon carbide conversion layer near the surface of graphite substrate. The carbothermal reduction of silica is the reaction mechanism of silicon carbide formation on graphite substrate by chemical vapor reaction methods. The chemical composition of silicon carbide conversion layer gradually changes from carbon to silicon carbide because gaseous reactants diffuse through micropores within graphite substrate and react with carbon at the surface of inner pores. The simulation was carried out under the condition of reaction temperature at 1900 K, 2000 K, 2100 K and 2200 K for 500 MCS. It was found from the results of simulation that the thickness of silicon carbide conversion layer increases with reaction temperature.

Key words : Silicon carbide, Graphite, Monte carlo, Simulation, Coating

1. 서 론

흑연은 상대적으로 높은 강도와 우수한 열충격저항성, 낮은 밀도 등의 구조재료로서 적합한 성질을 갖고 있으나 고온의 산화분위기에서 매우 낮은 산화 저항성으로 인해 열화되는 문제점이 있어 고온에서의 응용에 제한이 있다. 이에 따라 흑연과 열팽창계수가 비슷하며 내열성, 내식성, 내산화성, 내열충격성과 내마모저항성 등의 우수한 특성을 가진 탄화규소를 흑연의 표면에 코팅(피복)하여 흑연의 내마모저항성과 내산화저항성을 향상시키려는 연구가 이루어져 왔다.[1-6]

탄화규소 피복 흑연의 제조 방법 중에서 전환법의 일종인 화학적 기상 반응(chemical vapor reaction)은 실리카의 열탄소환원법(carbothermal reduction)[7,8]에 따라, 흑연 기판 내부로 확산된 이산화규소(SiO_2) 및 일산화규소(SiO) 기체가 탄소와 반응하여 흑연 기판에 탄화규소 전환층을 형성시키는 방법이다. 화학적 기상 반응법은 제조 비용이 적고 모재의 형상에 크게 구애받지 않을 뿐 아니라 탄화규소 전환층과 흑연 기판의 계면에서 경사적인 조성 구배를 이루므로 계면간의 접착성이 우수하다는 장점을 갖고 있다.[9,10]

이러한 화학적 기상 반응법에 의해서 흑연에 탄화규소를 코팅시키는 과정은 반응 기체의 확산 및 반응 기체와 탄소간의 화학적 반응과 같은 열적 활성화 과정으로 이루어져 있다. 그러므로 흑연 기판내부로 확산된 반응 기체가 탄소와 반응하여 탄화규소를 생성시키기 때문에 탄화규소 전환

†Corresponding author : choi0505@hanyang.ac.kr

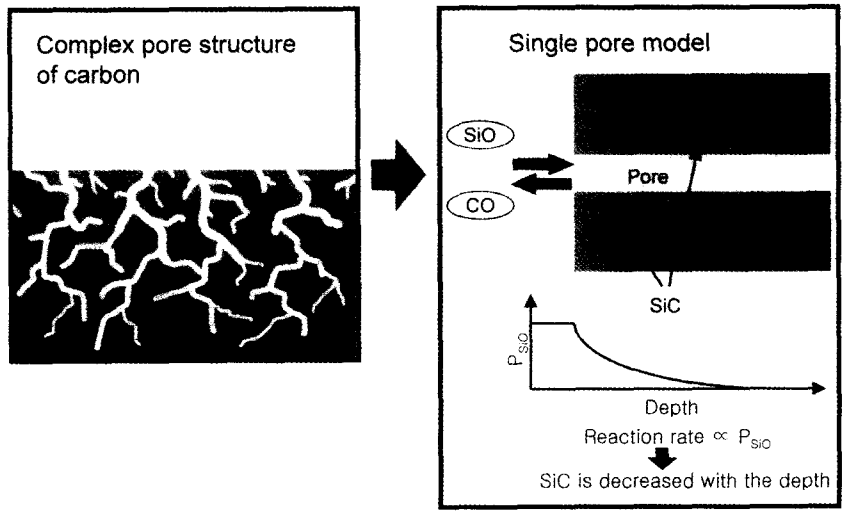


Fig. 1. Gaseous diffusion of SiO gas through carbon pores reacting at inner wall of carbon pores.

층의 두께 및 화학적 조성이 반응 온도에 따라 크게 좌우된다. 그 동안 보고된 연구 결과[7-10]에 따르면 탄화규소의 형성은 산화실리콘 반응 기체의 확산 과정 및 탄소와 SiO 기체의 화학반응으로 구성된다. 이러한 탄화규소의 코팅 기구를 기초로 하여 모델을 설계하고 시뮬레이션으로 구현하였다. 따라서 탄화규소 피복 흑연의 제조에 관한 연구 과정의 하나로써 시뮬레이션법을 사용하여, 탄화규소 전환층의 형성에 미치는 반응 온도의 영향을 고찰함으로써 실제 실험에 소요되는 비용과 시간의 절약을 기대하고 있다.

몬테 칼로(Monte Carlo) 방법은 물리적 현상에 대한 무작위적인 성질을 나타내도록 난수(random number)를 선택함으로써 확률적인 문제에 대한 해를 구하는 방법이다.[11,12] 일반적으로 몬테 칼로 방법을 사용한 시뮬레이션은 일련의 과정들을 자유에너지 차이에 의한 통계적이며 확률적인 방법에 의해서 재료의 특성 및 거동의 방향을 결정한다. 이에 비해 분자동역학법(Molecular Dynamics)은 개개 원자의 운동을 모두 추적하여 원자들의 위치와 속도를 계산하는 방법으로써 계의 크기가 커지면 즉, 원자의 수가 많아지면 계산량이 엄청나게 증가하고 매우 큰 저장 공간이 요구된다. 그러나 몬테 칼로 방법을 사용하면 고정된 위치로 배열된 격자점과 최인접 격자점들 사이의 상호작용만을 고려하기 때문에 이러한 한계를 극복할 수 있을 뿐 아니라, 무작위로 선택된 수의 지배를 받는 알고리즘을 사용하여 원자나 분자의 거동을 결과적으로 나타낼 수 있다. 따라서 몬테 칼로 방법은 세라믹 입자의 브라운 운동이나 원자의 확산과 같은 랜덤한 특성을 지닌 현상을 단순화하여 결정론적인 방식으로 해결할 수 있기 때문에, 반응 기체의 확산 및 탄소와의 화학적 반응에 의해서 탄화규소가 생성되는 과정에 적용하기 적합한 방법이라 할 수 있다.

그러므로 본 연구에서는 2차원적 몬테 칼로 방법을 사용하여 실리카의 열탄소환원법에 기인하는 탄화규소 생성 과정을 반응 온도를 달리하여 시뮬레이션함으로써 반응 온도가 탄화규소 전환층의 형성과 화학적 조성 분포에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 모델링

Fig. 1은 반응기체가 흑연 내부에 존재하는 미세기공을 통하여 확산하고 기공의 내벽에 있는 탄소와 반응함으로써 탄화규소가 생성되는 기구를 모식적으로 나타낸 그림이다. 반응 기체인 SiO_2나 SiO 기체가 흑연 기판의 내부로 확산되기 때문에 그 농도는 표면으로부터 흑연 기판의 깊이 방향에 따라 점차 감소한다. 따라서 흑연기판의 깊이 방향에 따라 탄화규소의 생성량 역시 감소하며 탄화규소 전환층의 화학적 조성 구배가 경사적으로 이루어진다. 실제의 탄화규소 피복 흑연의 제조시에 흑연 기판의 물성과 형상, 소결 온도, 반응 기체의 압력 및 몰분율 등 탄화규소 전환층 형성에 영향을 미치는 많은 인자들이 존재한다. 그러나 적합한 모델링이란 복잡한 실제 거동에 가깝게 모사하여 시뮬레이션 프로그램으로써 구현하기 위해, 공간과 변화에 대한 추상적인 개념을 도입하여 시뮬레이션 결과로부터 알고자 하는 계의 특성을 잘 나타내도록 설계하는 것이다. 그러므로 화학적 기상법에 의해서 탄화규소가 생성되는 과정을 다음과 같이 가정하였다.

첫째, 반응기체가 확산하여 흑연 기판의 표면으로 이동한다.

둘째, 흑연 기판 표면에 반응 기체가 흡착한다.

셋째, 반응기체와 흑연 기판의 탄소가 화학 반응한다.

넷째, 흑연 기판의 표면에서 생성된 반응 기체가 탈착하여 확산한다.

본 연구에서는 기상에서 화학반응으로 생성된 반응물들이 모재 위에 직접 증착되는 과정을 배제하고 반응기체가 흑연 기판의 표면에 흡착된 후 화학 반응이 일어나 생성물인 탄

화규소가 기판의 표면 및 내부 기공의 표면에 형성되는 과정만을 고려하였다.

실리카의 열탄소환원법[7,8]에 기인하는 탄소와 실리카의 여러 반응들 중에서 탄화규소 전환층의 형성에 기여하는 가장 기본적인 세 반응을 아래와 같이 선택하였다.

$$SiO_2(g) + C(s) \rightarrow SiO(g) + CO(g) \quad (1)$$

$$SiO(g) + 2C(s) \rightarrow SiC(s) + CO(g) \quad (2)$$

$$SiC(s) + 2SiO_2(g) \rightarrow 3SiO(g) + CO(g) \quad (3)$$

반응식(1)과 같이 흑연 기판 내부로 확산된 SiO_2 기체는 탄소와 반응하여 SiO 기체와 CO 기체를 발생시킨다. 이중 생성, 확산되는 SiO 기체는 반응식(2)에 의해서 탄소와 반응하여 탄화규소와 CO 기체를 생성시킨다. 이와 같이 생성된 탄화규소라도 일정한 조건하에서는 SiO_2 기체와 반응하여 반응식(3)과 같이 SiO 기체와 CO 기체를 생성시키며 탄화규소의 양이 감소할 수 있다.

위의 세 가지 반응에 대하여 온도에 따라 반응이 허용될 확률을 구하기 위해서 각각의 반응에 대한 반응 후의 에너지 변화(ΔE)를 Fig. 2로 나타내었다.[13] 반응(1)의 에너지 차이는 온도가 증가함에 따라 감소하면서 약 2020 K 부근에서 음의 값으로 바뀐다(Fig. 2(a)). 그러므로 SiO_2와 탄소와의 반응에 의한 SiO 기체의 발생은 2020 K 온도 및 그 이상에서 자연스럽게 일어난다고 할 수 있다. SiO 기체와 탄소와의 반응에 의해서 탄화규소가 생성되는 반응(2)의 에너지 변화는 온도와 거의 무관하게 넓은 온도 범위에서 음의 값으로 나타난다(Fig. 2(b)). 따라서 탄화규소의 생성은 반응(2)보다 반응(1)에 의한 SiO 기체의 생성에 의해 좌우되므로 2020 K의 온도 이상에서 생성된다고 할 수 있다. 탄화규소와 SiO_2 기체의 반응에 따라 탄화규소를 감소시키는 반응(3)는 약 2150 K에서 음의 값으로 변화되기 때문에 이 이상의 온도에서는 탄화규소의 생성 속도가 둔화되거나 생성양이 감소할 것으로 생각된다(Fig. 2(c)). 따라서 흑연 기판의 표면에 탄화규소 전환층이 형성될 수 있는 1900 K부터 2200 K 사이의 온도 범위 내에서 시뮬레이션 실험을 행하였다.

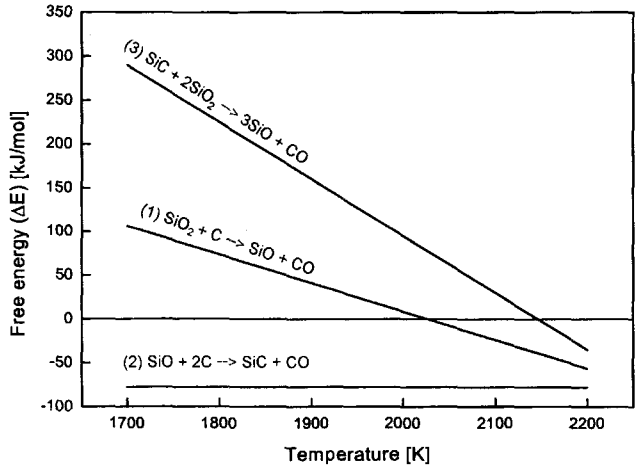


Fig. 2. Free energy variation of reactions with temperature.

몬테 칼로 방법을 사용한 시뮬레이션 과정에 있어서 원자가 열에너지를 얻어서 에너지 장벽을 넘어 확산 및 반응과 같은 시도가 허용될 확률은 아래의 식(4)와 같이 정의된다.[14,15]

$$P = \begin{cases} \exp\left(-\dfrac{Q}{k_B T}\right) & \text{at } \Delta E > 0 \\ \exp\left(-\dfrac{\Delta E}{k_B T}\right)\exp\left(-\dfrac{Q}{k_B T}\right) & \text{at } \Delta E \le 0 \end{cases} \quad (4)$$

ΔE는 원자의 변화 시도 후 자유 에너지 차이이며, Q는 활성화에너지이다. k_B는 Boltzmann 상수이고 T는 절대온도이다. 자유 에너지 차이(ΔE)가 0과 같거나 작을 경우에는 활성화에너지에 의한 에너지 장벽이 확률 P로 결정되고, 자유 에너지 차이가 0보다 클 경우에는 자유에너지 차이와 활성화에너지가 에너지 장벽으로 모두 고려되어 확률 P가 결정된다. 따라서 열역학적인 관점에서 보면, 반응이 허용되는 확률은 자유에너지 차이에 의해 결정되며, 결과적으로 계는 낮은 에너지 상태로 도달할 것이다. 이와 함께 활성화에너지를 추가하여 동역학적 측면에서의 반응 속도를 고려하였다. 따라서 확산, 산화, 상변태(相變態)와 같은 원자의 도약에 의해 지배되는 과정은 온도가 증가함에 따라 속도가 증가되고 이를 열적 활성화되었다고 하며, 온도가 증가함에 따라 반응에 필요한 시간은 속도에 반비례하며, 일정 시간 내에 반응에 의한 생성물의 양이 증가할 것임을 예상할 수 있다.[16]

Fig. 3(a)는 시뮬레이션 프로그램 구동시 초기 윈도우 화면이며, Fig. 3(b)는 2차원적인 계를 구성하고 있는 격자배열을 나타낸 그림이다. Fig. 3의 중앙사각형은 흑연 기판과 실리카 분말로 구성된 계로서 시뮬레이션의 대상이다. 계의 아래쪽 짙은 부분이 기공을 포함한 흑연 기판의 표면 영역이며, 전술한 바와 같이 반응 기체가 확산 및 반응을 하여 탄화규소를 생성시키는 공간이 된다. 본 연구에서 사용되는 계는 삼각 격자배열로 구성되어 있으며, 격자는 실제 재료의 미세구조에 대응될 수 있다.[17] 계는 삼각격자 배열을 이루고 있으나 프로그래밍 과정에서의 편의를 위하여, 격자점을 중심으로 하는 원으로 나타내어 화면에 출력하였다(Fig. 3(b)).

2차원적 삼각 격자 배열로 구성된 계에서 원자 및 분자들의 확산과 반응을 구현하기 위한 방법을 아래와 같이 가정하였다. 우선 계를 구성하는 모든 격자를 원자 또는 분자로 일대일 대응시키는 것이다. 이는 확산이나 반응에 의한 변화를 격자의 원자 또는 분자의 값만을 변경함으로써 간단하게 표현할 수 있다는 장점이 있다. 그러나 격자의 크기가

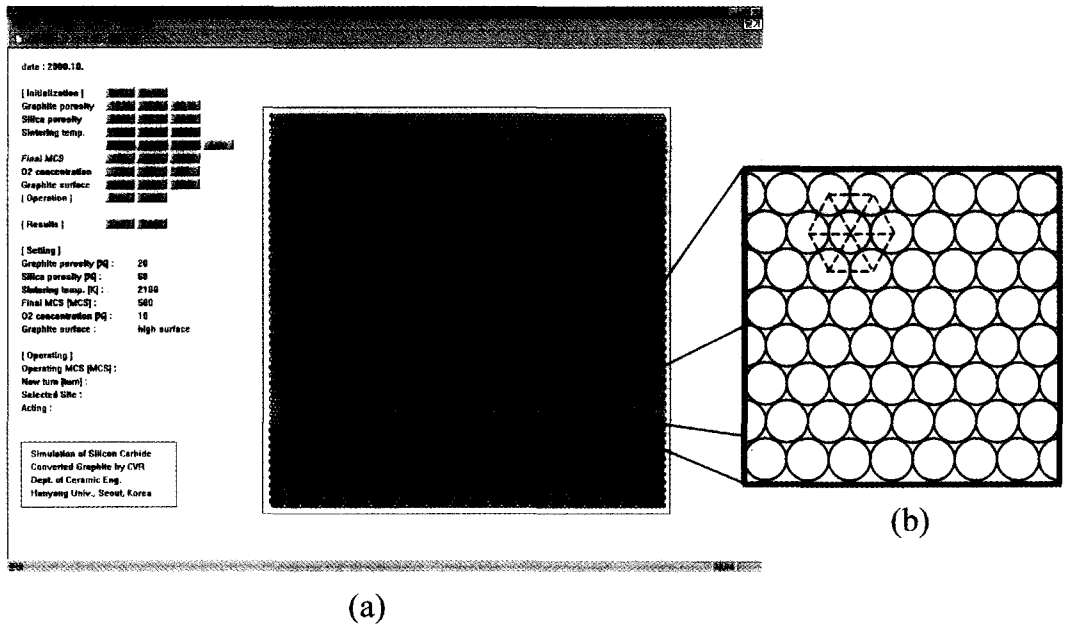
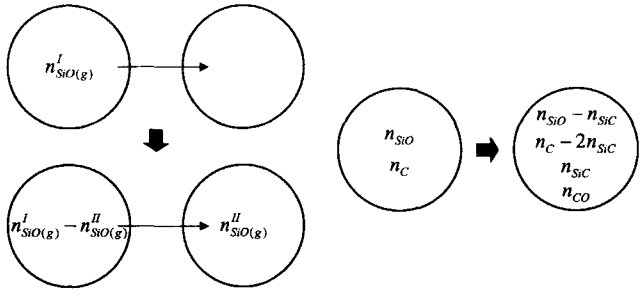


Fig. 3. (a) Initial window of simulation program and (b) regular spatial lattice used in Monte Carlo (coordination number k=6).

원자나 분자 단위의 크기로 제한되므로 본 연구와 같이 반응 기체가 흑연 기판의 표면에 존재하는 미세 기공을 따라 확산하여 반응함으로써 탄화규소를 생성하는 모델에 부합하는 시뮬레이션 영역을 나타내기 위해서는 무수히 많은 격자로 구성된 계가 필요하다. 이러한 격자점들의 증가는 시뮬레이션 과정에서 대량의 계산량과 기억용량을 요구할 뿐만 아니라 많은 시간이 소요되므로 이러한 가정은 적합하지 않다. 따라서 Fig. 1의 모식도와 같이 탄화규소가 생성되는 과정에 부합하는 계의 격자 배열을 위하여, 격자는 일정한 공간만을 의미하며 격자의 일정한 부피 내에서 여러 종류의 원자 또는 분자들이 공존할 수 있도록 가정하였다. 이를 도식화하여 Fig. 4에 (a) SiO 기체 분자의 확산과 (b) SiO 반응 기체와 탄소의 화학반응으로부터 탄화규소가 생성됨을 나타내었다. 이러한 가정은 앞서의 경우보다 넓은 범위를 표현할 수 있어 반응 기체가 흑연 기판의 기공을 따라 확산하며 탄소와 반응하여 탄화규소가 생성되는 모델로서 적합할 뿐만 아니라 격자



(a) Diffusion (b) Reaction

Fig. 4. Schematic illustration of (a) diffusion of SiO gas and (b) reaction between C and SiO gas.

내에 다량의 원자 또는 분자가 존재하므로 물질의 집합적이며 고유한 성질을 반영할 수 있다는 장점이 있다.

난수 발생기를 통하여 무작위로 선택된 격자는 격자내에 존재하는 원자 또는 분자의 종류와 양 등의 조건에 따라, 통계적인 확률에 의해서 확산 또는 반응과 같은 거동이 진행된다. 확산 및 반응의 결과는 선택된 격자 및 최인접 격자 내의 원자 또는 분자의 증감으로 표현된다. 난수 발생에 따라 임의의 격자를 선택하는 시도가 모든 격자의 수만큼 (N = 10000) 시도되었을 때를 1 MCS(Monte Carlo Step)로 정의하는데, 이는 확산계수를 적용하여 실제의 소결 시간에 대응시킬 수 있다. 본 연구에서는 한 격자가 선택되었을 때, 그 격자의 내부 조건에 따라 확산 및 반응이 진행되지 않은 경우도 시도 횟수 N에 포함되게 하였다.

탄화규소 전환층의 형성에 대한 반응 온도에 대한 영향을 알기 위하여, 기공율이 20%인 흑연 기판을 설정하여 1900 K, 2000 K, 2100 K, 2200 K로 각각의 반응 온도하에서 500 MCS로 시뮬레이션 실험을 행하였다. 본 연구를 위하여 개인용 컴퓨터(CPU: Pentium3-733 MHz, Intel 社)를 사용하여 C++언어(visual C++, Microsoft 社)로 윈도 환경에서 구동되는 시뮬레이션 프로그램을 직접 제작하여 실행하였다. 시뮬레이션이 수행되는 과정에서 일정한 시간 간격(100 MCS)으로 모든 격자에 대하여 원자 및 분자들의 종류에 따라서 존재하는 양을 저장하여 시뮬레이션 실행 후 최종적으로 자료를 수집하여 결과를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 5(a)는 기공율이 20%인 흑연 기판의 시뮬레이션 전

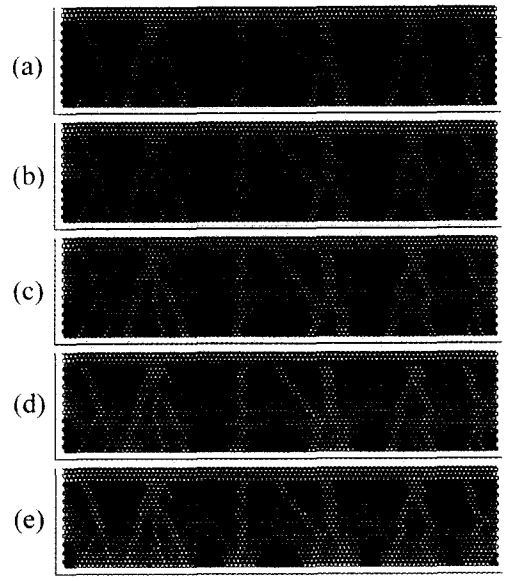


Fig. 5. The cross-sectional morphologies of (a) the initial graphite substrate and the SiC conversion layer on graphite substrate after simulating at (b) 1900 K, (c) 2000 K, (d) 2100 K and (e) 2200 K.

(0 MCS)의 전체 계에서 흑연 기판 영역에 해당하는 단면 미세구조의 모습이고, Fig. 5(b, c, d, e)는 1900 K, 2000 K, 2100 K, 2200 K로 각각 반응 온도를 달리하여 시뮬레이션 한 후(500 MCS)의 탄화규소 전환층과 흑연 기판의 계면을 나타낸 단면 미세구조이다. 흑연 기판으로 설정된 영역의 격자들은 탄소가 존재하는 흑색의 격자와 기공을 이루는 흰색의 격자로 이루어져 있다. 시뮬레이션이 실행되는 중에 격자내부에 탄화규소가 생성됨에 따라서 격자의 색이 흑색에서 녹색으로 바뀌며, 탄화규소의 양이 많아짐에 따라서 녹색의 농도가 짙게 변한다. 즉 격자 내에 존재하는 탄소의 양에 비해 탄화규소의 양이 적을 경우에는 옅은 녹색이고 많아질 경우에는 짙은 녹색인 것이다. 그러므로 격자의 색과 농도를 비교함으로써 격자 내부에 존재하는 원자 및 분자의 종류와 양을 시각적으로 인지할 수 있다.

Fig. 5에서 볼 수 있듯이 각 격자들의 색과 농도의 변화를 관찰하여 각각의 반응 온도에서 형성된 탄화규소 전환층의 두께와 형상을 쉽게 비교할 수 있다. 반응 온도가 1900 K로 가장 낮은 조건의 시뮬레이션 결과인 Fig. 5(b)를 보면 흑연 기판의 표면으로부터 녹색의 격자 색이 깊이 방향에 따라 점점 더 옅어져서 일정한 깊이 이후로는 격자의 색이 변하지 않아 탄화규소 전환층의 두께가 얇고 생성된 탄화규소의 양이 많지 않음을 알 수 있다. 이에 비해서 Fig. 5(c, d, e)와 같이 반응 온도가 증가함에 따라 흑연 기판 표면의 격자 색이 더 짙은 녹색으로 바뀌어 있으며 흑연 기판 내부로 깊게 탄화규소가 생성되어 탄화규소 전환층의 두께가 증가하고 있음을 볼 수 있다. 흑연 기판의 깊이 방향에 대한 격자

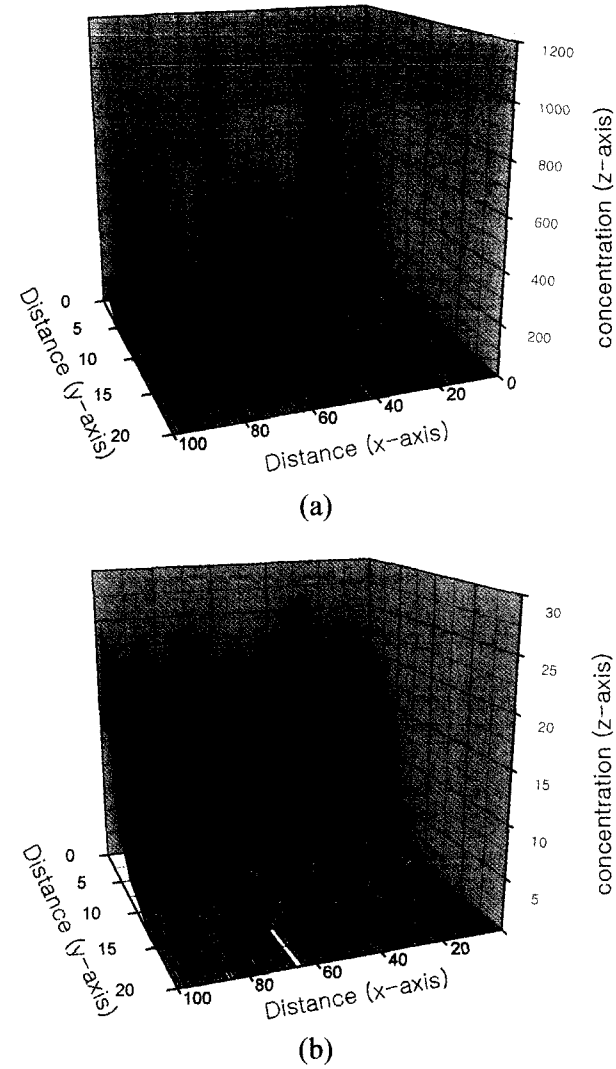


Fig. 6. Simulation result of concentration of (a) SiO_2(g) and (b) SiC at 2100 K.

색의 단계적인 변화는 탄화규소가 경사적인 조성 구배를 이루며 탄화규소 전환층을 형성하고 있음을 보여준다. 따라서 반응 온도에 따라서 탄화규소 전환층의 두께가 증가하고 있음을 나타내고 있다.

Fig. 6는 흑연 기판의 기공율 20%이고 반응 온도가 2100 K인 조건(Fig. 5(d))에서 시뮬레이션한 결과로서 흑연 기판 영역의 격자들 내에 존재하는 SiO_2 기체(Fig. 6(a))와 탄화규소(Fig. 6(b))의 양을 나타낸 그래프이다. x축과 y축은 각각 흑연 기판의 폭과 깊이이며, z축은 각 격자에 존재하는 원자 및 분자의 양을 나타낸다. 따라서 격자 내에 존재하는 원자 및 분자의 양을 피크의 높낮이로 알 수 있다. SiO_2 기체의 농도 분포를 보면, 높은 피크들이 마치 산줄기를 이루고 흑연 기판의 깊이 방향에 따라 산줄기의 높이가 점차 낮아지고 있으며, 이는 흑연 기판 표면에 존재하는 기공의 경로와 일치한다. 반응 기체의 경우와는 달리 탄화규

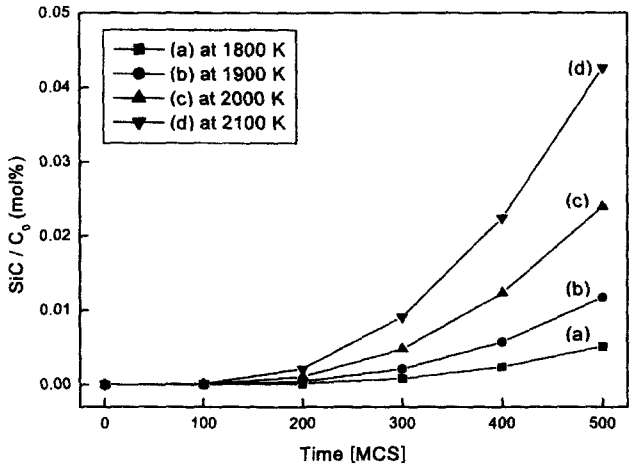


Fig. 7. Mole fraction of SiC/C0 varied with time (MCS).

소의 농도는 골짜기로 나타난 부분이 기공의 경로와 일치한다. 기공에 많은 양의 SiO_2 기체가 존재한다는 것은 반응 기체인 SiO_2 기체가 기공을 따라 확산한다는 것을 의미한다. 탄화규소는 흑연 기판의 표면에서 높은 농도를 보이며, 흑연 기판 내부 방향에 따라 피크의 높이가 낮아지면서 농도가 점차 감소하고 있음을 보여주고 있다. 이와 같이 탄화규소의 생성량은 흑연 기판 내부로 확산된 반응기체의 양에 비례하여 깊이 방향에 따라 점차 감소하는 경향을 나타낸다.

Fig. 7은 시뮬레이션 과정에서 시간(MCS)에 따른 탄화규소의 총생성량을 초기 탄소량에 대한 몰분율로 나타낸 것이다. 탄화규소의 총생성양은 시간이 지남에 따라 생성 속도가 증가한다. Fig. 7에서 볼 수 있듯이 계의 온도가 높아질수록 열적활성화되는 원자 및 분자가 많아지므로 확산 및 반응에 참여하는 원자와 분자가 증가한다. 또한 시뮬레이션 실행 초기에는 반응 기체의 확산 및 반응 초기에 SiO 기체가 발생되어 누적됨으로서 농도가 점차 증가한다. 이렇게 생성된 반응기체들은 흑연 기판 내로 확산하여 넓은 범위에 분포하며 탄소와 반응할 수 있는 면적이 커지게 된다. 따라서 확산된 반응 기체가 격자내의 탄소와 반응하여 탄화규소를 생성하므로 탄화규소의 총 생성량은 점차 빠르게 증가하는 경향을 보인다. 그러나 실제 실험에서는 이러한 시뮬레이션 결과와는 달리 시간이 증가하면 형성되는 SiC층의 두께가 두꺼워지고 SiO 기체는 표면에 형성된 SiC층을 확산으로 투과해야만 내부의 탄소와 반응할 수 있으며, 반응 결과물의 하나인 CO 기체는 외부로 확산되어 빠져 나와야 하므로 반응에 의한 생성 속도는 시간에 따라 둔화될 것으로 생각된다. 이는 실제 실험 시간에 비해 시뮬레이션으로 계산되는 시간이 매우 짧기 때문에 전환층 형성의 초기과정에서 일어나는 현상만이 관찰되기 때문이라 추정된다.

이미 보고된 연구 결과[8,9]를 참고로 할 때, 탄화규소 전환층의 형성은 반응 온도 및 반응 시간의 증가에 따라 두께 및 양이 현저히 증가하는 경향을 보였다. 이러한 탄화규소 전환층의 두께와 양이 증가하는 것은 반응 온도가 높을수록 열적활성화된 반응 기체는 흑연 기판 내부로 깊이 확산하기 용이하며 따라서 탄소와의 보다 많은 화학적 반응을 통하여 넓은 범위에서 탄화규소가 생성되는 것으로 추정된다. 본 연구에서의 시뮬레이션 결과로서 Fig. 5와 Fig. 7를 통해서 확인할 수 있듯이, 반응 온도와 반응 시간에 따른 탄화규소 전환층의 두께와 양이 증가하는 것은 실제 실험 결과와 매우 유사한 경향을 보인다.

4. 결 론

화학적 기상 반응법에 의해 탄화규소 전환층이 생성되는 과정에 대하여 반응 온도, 흑연 기판의 기공율 및 기공의 크기에 따른 시뮬레이션 계산 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 실리카의 열탄소환원법에 기인하는 탄소와 반응기체간의 화학적 반응에 대한 자유에너지 차이를 통계적 확률로 정의하고, 이를 몬테 칼로 방법에 적용하여 시뮬레이션할 수 있었다.

2. 탄화규소의 생성에 관한 열적활성화과정을 몬테칼로 방법에 적용하여, 탄화규소 전환층이 경사 조성 구배를 이루며 반응 온도와 반응 시간에 따라 생성량과 두께가 증가되는 의존성을 확인할 수 있었다.

3. 시뮬레이션 결과로부터 시간의 경과에 따라 탄화규소의 생성 속도가 증가하는 경향을 보이나 이는 시간에 따라 생성 속도가 둔화되는 실제 실험에 반하여 시뮬레이션 시간이 극히 짧으므로 탄화규소 전환층이 형성되는 초기 과정만이 표현되었음을 알 수 있다. 또한 차후의 실험에서 실제 실험 결과와의 차이를 줄이기 위해서, 다양한 화학적 반응을 통한 탄화규소 생성 모델의 확립 및 시뮬레이션 실행 시간의 연장과 계의 입체적인 공간 구성, 원자 및 분자의 특성에 따른 거동 모사 등에 대한 고려가 필요하다고 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2000년 한양대학교 연구비 지원으로 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. M. Srinivasan, "The Silicon Carbide Family of Structural Ceramics": pp. 100-148 in Treatise on materials science and technology, Vol. 29, Structural Ceramics, Edited by John B. Wachtman, Jr., Academic Press, Inc., San Diego, 1989.
2. M. Kawase, T. Tago, M. Kurosawa, H. Utsumi and K. Hashimoto, "Chemical Vapor Infiltration and Deposition to Produce a Silicon Carbide-carbon Functionally Gradient Material," *Chem. Eng. Sci.*, **54**, 3327-3334 (1999).

3. T. Kingetsu, M. Takehara, T. Yarii, K. Ito and H. Masumoto, "Correlation between the Oxidation Behavior and the Microstructure of SiC Coatings Deposited on Graphite Substrates via Chemical Vapor Deposition," *Thin Solid Films*, **315**, 139-143 (1998).
4. C. M. Ma, N. Tai, W. Chang and H. Chao, "Microstructure and Oxidation Resistance of SiC Coated Carbon-carbon Composites via Pressureless Reaction Sintering," *J. Mat. Sci.*, **31**, 649-654 (1996).
5. I. C. Suh, W. J. Lee, B. H. Yeh and C. O. Park, "A Study of the Pack Cemented SiC Coating on Graphite by Experimental Design," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **29**(10), 785-790 (1992).
6. D. J. Kim, D. J. Choi, Y. W. Kim and S. W. Park, "A Study on the Surface Modification of Graphite by CVD SiC -growth Characteristics of SiC in a Horizontal CVD Reactor-," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **32**(4), 419-428 (1995).
7. N. S. Jacobson, K. N. Lee and D. S. Fox, "Reactions of Silicon Carbide and Silicon (IV) Oxide at Elevated Temperature," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(6), 1603-1611 (1992).
8. D. H. Filsinger and D. B. Bourrie, "Silica to Silicon : Key Carbothermic Reactions and Kinetics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(6), 1726-1732 (1990).
9. Y. H. Yun and S. C. Choi, "Fabrication of SiC Converted Graphite by Chemical Vapor Reaction Method," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **34**(12), 1199-1204 (1997).
10. M. Kondo and T. Morimoto, "Formation Mechanism and Microstructure of SiC Layer by Conversion Method," *J. Jpn. Inst. Metals*, **61**(11), 1228-1233 (1997).
11. M. M. Woolfson and G. J. Pert, "An Introduction to Computer Simulation," Oxford University Press Inc., New York, 1999.
12. D. Raabe, "Computational Materials Science," Wiley-VCH Weinheim, 1998.
13. I. Barin, "Thermochemical Data of Pure Substances," VCH, Weinheim, 1989.
14. M. P. Anderson, D. J. Srolovitz, G. S. Grest and P. S. Sahni, "Computer Simulation of Grain Growth-I. Kinetics," *Acta Metall.*, **32**(5), 783-791 (1984).
15. V. Tikave and J. D. Cawley, "Application of the Potts Model to Simulation of Ostwald Ripening," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**(3), 485-491 (1998).
16. C. R. Barrett, W. D. Nix and A. S. Tetelman, "The Principles of Engineering Materials," Prentice Hall, New Jersey, 1973.
17. Y. Okamoto, N. Hirosaki and H. Matsubara, "Computational Modeling of Grain Growth in Self-reinforced Silicon Nitride," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **107**(2), 109-114 (1999).