

화학적 기상 반응법에 의한 탄화규소 피복 흑연의 제조 (II)

윤영훈 · 최성철

한양대학교 무기재료공학과
(1998년 9월 12일 접수)

Fabrication of SiC Converted Graphite by Chemical Vapor Reaction Method (II)

Young-Hoon Yun and Sung-Chul Choi

Department of Inorganic Materials Engineering, Hanyang University
(Received September 12, 1998)

초 록

흑연 기판에 탄화규소 전환층을 형성하는데 있어서 기판의 밀도와 기공 크기 분포의 영향이 조사되었다. 전환층 형성을 위한 화학 반응은 기판의 표면 또는 표면 하부에서 SiO 기체의 침투를 통해 이루어졌다. 전환 공정 동안 기판 표면에서의 충분한 양의 SiO 기체 침투 및 연속적인 화학반응에 요구되는 기공 크기 분포는 1.0~10.0 μm 범위인 것으로 추정되었다. 유한 요소법에 의한 탄화규소 층의 응력 해석에서는 열적 불일치에 기인하는 잔류응력 분포를 나타냈다. 그러나, X-선 회절에 의해 탄화규소 층에서는 압축응력이 측정되었으며, 탄화규소 층에서의 잔류응력 분포에 대해 SiC 층과 흑연 기판간의 interlayer의 constraining 효과, 전환층의 치밀화 거동 및 입자성장에 의해 주로 영향받는 것으로 추정되었다.

ABSTRACT

The effects of density and pore size distribution of substrate in preparing SiC conversion layer on graphite substrate were investigated. The chemical reaction for formation of SiC conversion layer was occurred at substrate surface or below surface through SiO gas infiltration. It was supposed that the pore size distribution required for the sufficient SiO gas infiltration and the continuous chemical reaction during conversion process was in the range of 1.0~10.0 μm . In the stress analysis of SiC layer with finite element method (FEM), the residual stress distribution due to thermal mismatch was shown. However, the compressive stress was measured in SiC layer by X-ray diffraction, it was presumed that the residual stress distribution of SiC layer was mainly influenced by the constraining effect of interlayer between SiC layer and graphite substrate, and the densification behavior and the grain growth in SiC conversion layer.

Key words : SiC, Graphite, CVR, FEM, Conversion layer

1. 서 론

산업기술의 급속한 발달로 내열성 및 내산화성, 내마모성을 발현할 수 있는 부품의 수요가 크게 증가하면서 우수한 특성을 지닌 탄화규소를 응용하려는 시도가 이루어져왔으나 산소결성에 기인하여 단순히 탄화규소 소결체를 이용하기보다는 가공성이 우수한 흑연 및 카본 재료를 모재로 하여 표면에 탄화규소 재료를 코팅하는 방법이 꾸준히 연구되어 왔다.^{1,2)} 탄화규소로 코팅된 흑연은 실리콘 웨이퍼 포트의 재료로서 기존의 석영

및 알루미늄질 재료와 탄화규소 소결체를 대체할 수 있을 것으로 기대되며, 고온에서 재료의 특성을 측정하는데 이용되는 흑연질 치구의 표면처리 및 펌프용 미케니컬 셸이나 노즐 부품, 열교환기 부품 등에도 응용될 수 있을 것이다.^{3,6)}

탄화규소 코팅층을 이루기 위한 모재로서 흑연 재료는 가공성이 우수하고 고온에서 우수한 기계적 특성 및 내열 특성을 나타낸다. 한편, 흑연재료는 다른 재료에 비해서 탄화규소와 열팽창율의 차이가 비교적 작지만 두 재료간의 열적 불일치에 기인하는 잔류응력이나 균열이

발생하게 된다. 특히, CVD법에 의해 제조된 탄화규소 층에서 일반적으로 코팅층과 기판간의 계면에서의 급격한 화학조성의 변화를 나타내므로 잔류응력이 충분히 완화되지 못하는 경향이 나타난다. 반면, 전환법의 일종인 화학적 기상 반응법에 의해 코팅층을 제조하는 경우에는, 표면으로부터 깊이 방향에 대한 경사조성의 계면 구조에 기인하여 잔류응력의 완화를 기대할 수 있으며, 기판의 특성을 고려하여 재료를 선택함으로써 코팅층의 인장응력의 형성을 억제하거나 완화시킬 수 있다.

재료의 잔류응력 해석을 위한 유한 요소법(Finite Element Method: FEM)^{7,8)}은 재료의 고유의 물성과 환경조건을 고려하여 재료를 가장 단순한 유한 요소(finite elements)들로 분할하고 절점(node)에 대해 정의하여 준다. 이러한 전체 집합을 유한 요소 매쉬(finite element mesh)로 칭하는데 각각의 요소들에 대하여 응력분포를 구하여 전체형상의 응력분포를 파악하게 된다. 이 방법을 통해서서는 복잡한 모델이라도 적절히 경계조건에 따라 유한요소로 임의로 요소 분할을 하여 문제를 해결할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 코팅층에 대한 잔류응력의 실험적인 측정은 X-선에 의해 이루어지며 표면 층 부근의 응력 분포를 측정할 수 있다. X-선을 이용한 응력측정 방법은⁹⁾ 결정 구조 내의 임의의 결정 격자면 간격의 변화를 조사하는 방법이며, 잔류응력의 형성은 흑연 기판과 탄화규소 코팅층 간의 열팽창계수와 탄성계수 차이 및 동일 재료에서의 입자들간의 억제효과(constraining effect)¹⁰⁾에 의해 이루어진다.

본 연구에서는 화학적 기상 반응(Chemical Vapor Reaction, CVR)법을 통해 흑연 기판 위에 탄화규소 전환층을 형성하였다. 전환층 표면에 대한 XRD 상분석 및 전환층과 기판 간의 경계에서의 조성분석, 단면에서의 미세구조를 관찰하였으며, 탄화규소 층의 제조 과정에서 기판의 물성에 따른 영향을 조사하였다. 한편, 제조된 탄화규소 전환층 내에 형성된 잔류응력의 분포와 크기를 유한 요소법을 이용한 잔류응력의 해석 및 X-선 회절법에 의한 잔류응력을 측정하였으며, 흑연 기판의 특성에 따른 영향 및 단면의 미세구조에 기인하는 영향들을 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 시편준비 및 특성평가

본 연구에서는 실리카 분말(mean particle size: 17 μm , Junsei. chemical co. Japan)과 흑연 기판에 의한 silica 분말의 환원반응으로부터 생성되는 SiO 기체를 이용하여 탄화규소 코팅층을 제조하였다. 흑연 기판과

Table 1. Properties of CBY and HK-1 Graphite Substrate

Properties Graphite	Density	Thermal expansion coefficient	Specific surface area*
CBY	1.66 g/cm ³	2.5 × 10 ⁻⁶ /°C	9.132 m ² /g
HK-1	1.85 g/cm ³	4.1 × 10 ⁻⁶ /°C	8.427 m ² /g

*Measured by N₂ BET method.

탄화규소 코팅층과의 열적 mismatch에 기인하는 잔류응력을 고려하기 위해 열팽창계수가 다소 차이가 나는 두 가지 종류로서 CBY(UCAR co.) 흑연 기판과 HK-1(Seung-lim Carbon, co.) 흑연 기판을 선택하였고, 기판의 기공 크기 분포를 mercury porosimeter를 사용하여 측정하였다. Table 1에 흑연 기판의 특성들을 나타내었다. 탄화규소 코팅층을 제조하는 공정에서는 두 종류의 흑연 기판을 SiC 연마지(# 800, 1000, 1500, 2000)로 표면을 grinding하여 준비하였으며, 실리카 분말이 채워진 흑연 도가니 내에 배치한 후, 질소 분위기에서 1750°C, 1850°C로 가열하였다.

2.2. 유한 요소 해석 및 X-선 잔류응력 측정

본 연구에서는 흑연 기판 표면에 형성된 탄화규소 코팅층에 대해서 잔류응력의 분포를 해석하기 위하여 유한 요소 해석의 범용적 구조해석 code인 ANSYS 5.3 program(Swanson Analysis System Inc. U.S.A.)을 사용하였다. 코팅층에 대한 응력의 해석에서는 원통형 모델의 탄화규소 층과 interface 또는 interlayer를 해석하였고, 단면에서의 대칭성을 고려하여 2차원적 형태로 단면의 일부분에 대해 x축 방향(Axial stress, principal stress)과 xy축 방향(Shear stress)에 대한 응력분포를 고려하였다. Fig. 1에는 유한 요소 해석을 위한 축대칭 원통형 모델의 단면의 형상을 나타내었다.

응력 해석에 사용된 모델에 대한 node와 element의 수효는 각각 2601개, 2500개로 하였다. 응력 해석에서는 코팅층의 제조 온도에서 상온까지($\Delta T=1825^\circ\text{C}$) 냉각하는 동안 발생하는 탄화규소와 기판간의 열팽창율 차이에 기인하는 응력분포를 조사하였다. Fig. 1에서 구조물은 흑연 기판을 1 mm, 탄화규소 층을 200 μm 의 두께로 하였으며, 각각의 system들에 대한 탄화규소와 흑연 및 경계에서의 탄성계수와 열팽창계수 및 포어스비를 Table 2, 3, 4에 나타내었다.

한편, 탄화규소 코팅층의 잔류응력을 X-선을 이용하여 측정하였다. 코팅층의 응력 측정은 CBY(열팽창율 2.5 × 10⁻⁶/°C), HK-1(열팽창율 4.1 × 10⁻⁶/°C)의 2 종류의 기판에 형성된 코팅층들에 대해 이루어졌으며, 기판

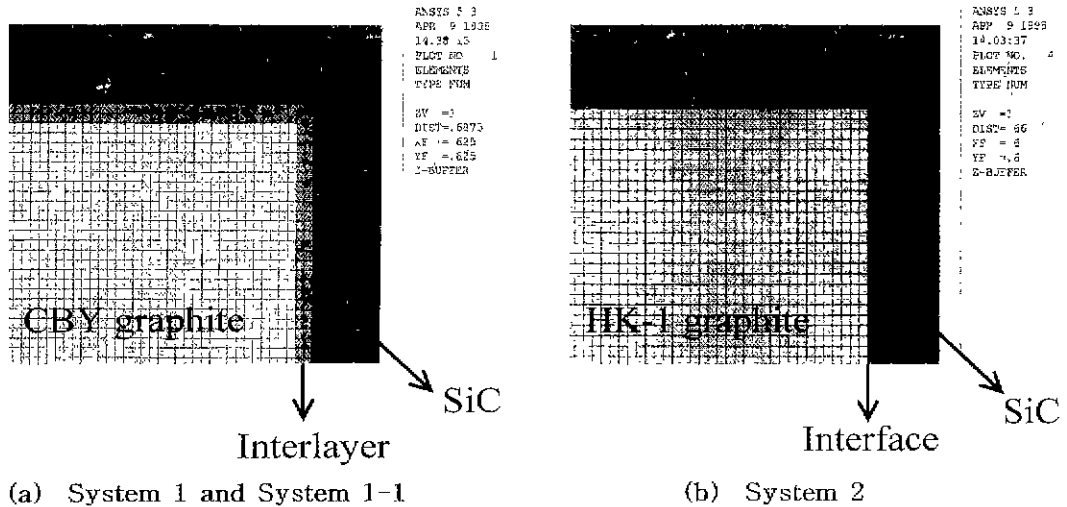


Fig. 1. Mesh division and analytical model for finite element method. Cylindrical model; Number of node points: 2601, Number of elements: 2500.

Table 2. Properties of Graphite (CBY) and SiC Layer for Finite Element Analysis

Properties	System 1-1	0.2 mm-SiC layer	1 mm-graphite (CBY)
Thermal expansion coefficient		3.1×10 ⁻⁶ /°C (20°C) 4.0×10 ⁻⁶ /°C (20~1000°C)	2.5×10 ⁻⁶ /°C (20°C)
Elastic modulus		410 GPa (20°C) 363 GPa (1200°C)	400 GPa (20°C)
Poisson's ratio		0.16	0.13

Table 3. Properties of Graphite (CBY) and SiC Layer, Interlayer for Finite Element Analysis

Properties	System 1-2	0.2 mm-SiC layer	0.05 mm-interlayer	1 mm-graphite (CBY)
Thermal expansion coefficient		3.1×10 ⁻⁶ /°C (20°C) 4.0×10 ⁻⁶ /°C (20~1000°C)	2.656×10 ⁻⁶ /°C (20°C) [†]	2.5×10 ⁻⁶ /°C (20°C)
Elastic modulus		410 GPa (20°C) 363 GPa (1200°C)	402.5 GPa (20°C) [†]	400 GPa (20°C)
Poisson's ratio		0.16	0.1375 [†]	0.13

[†]Calculated value from the chemical composition.

Table 4. Properties of Graphite (HK-1) and SiC Layer for Finite Element Analysis

Properties	System 2	0.2 mm-SiC layer	1 mm-graphite (HK-1)
Thermal expansion coefficient		3.2×10 ⁻⁶ /°C (20°C)	4.1×10 ⁻⁶ /°C (20°C)
Elastic modulus		405 GPa (20°C) [†]	400 GPa (20°C)
Poisson's ratio		0.145 [†]	0.13

[†]Calculated value from the chemical composition.

의 각기 다른 열팽창계수에 따른 영향을 고려하였다. X-선 회절에 의한 잔류응력의 측정은 Fig. 2에서 나타난

것과 같이 5개의 tilt($w=0^\circ, 10^\circ, 20^\circ, 30^\circ, 40^\circ$)에 따라 행 하였으며 RIKAGU社의 residual stress analyzer와

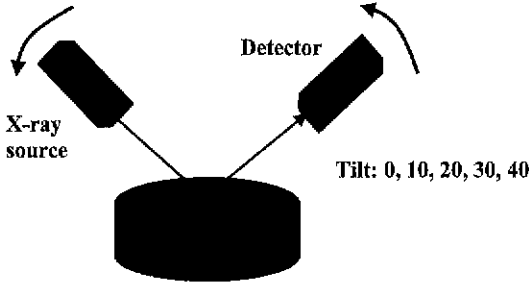


Fig. 2. Schematic illustration of residual stress measurement using X-ray beam.

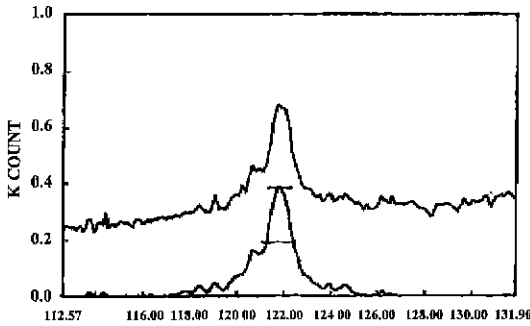


Fig. 3. 2θ range for measuring peak shift (The centered peak is diffraction pattern of 311 plane).

stress analysis program이 포함된 X-ray goniometer를 사용하였다. 측정 조건은 40 KV, 30 mA, 스텝 간격 0.02, fixed time 60초, SiC에 대해 선택한 회절면은 (311)이었으며 Fig. 3에 (311) 회절면의 피크를 나타냈다. Cr-target($\lambda=2.291$)을 이용하였고 피크의 위치 변화(peak shift)를 통해 결정면 간격의 변이를 조사하여 이들의 변화를 tilt($\sin 2\psi$)에 따라 나타낸 직선의 기울기(strain)에 탄성계수와 포이슨비가 포함된 compliance(S)항을 대입하여 응력값을 계산하였다.^{9,11)}

$$\sigma_s = -\frac{E}{2(1+\nu)} \cot\theta \frac{\partial(2\theta)}{\partial \sin^2 \psi} \quad (11)$$

- σ_s : Residual stress
- E: Elastic modulus
- ν : Poisson's ratio
- ψ : Tilt
- θ : Diffraction angle

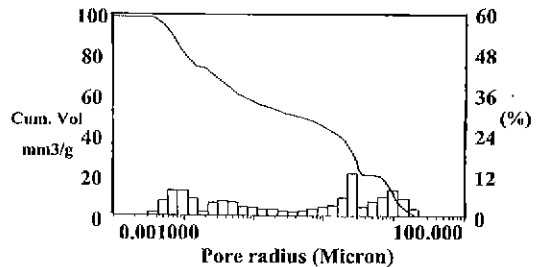
3. 결과 및 고찰

3.1. 기공 크기 분포와 밀도 의존성 및 탄화규소 층과 기판간의 경계의 미세구조

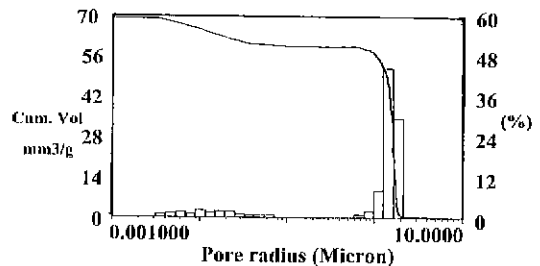
요업학회지

실리카와 흑연 표면간의 화학 반응에 의해 형성되는 탄화규소 층과 기판이 이루는 단면의 미세구조의 관찰에서 기판의 종류에 따라 서로 다른 형상의 경계(boundary)구조를 나타내었고, 기판의 밀도와 기공 크기 분포에 대해 강한 의존성을 나타냈다.

Fig. 4는 CBY, HK-1 흑연 기판의 기공 크기 분포를 나타낸다. 기공 크기 분포에서 CBY 기판은 0.0001~10.0 μm 의 크기 영역에서 연속적이고, HK-1 기판은 0.0001~1.0 μm 의 영역에서 불연속적인 분포를 나타낸다. 한편, 이전의 연구결과¹²⁾의 XRD 패턴에서 나타낸 것과 같이 전환층 내에 흑연 성분이 잔류하지 않도록 전환 공정 동안 충분한 양의 SiO 기체가 연속적으로 공급되어야 하며, 이를 위해 흑연 기판은 기공 분포에서 대략 1.0~10.0 μm 의 범위를 포함해야 하는 것으로 추정된다. 이것은 흑연 표면의 전환 과정에서 SiO 기체가 표면을 통해 침투하여 기판을 이루는 각각의 coke 입자들 표면에 탄화규소가 생성되는 과정과 입자 성장 과정 중에서도 SiO 기체와 미반응물과의 연속적인 반응이 진행될 수 있도록 충분한 양의 SiO 기체 공급이 이루어져야 하기 때문이다. 한편, SiO 기체를 이용한 흑연의 탄화규소로의 전환에 대한 연구¹³⁾에서 기판의 밀도 감소에 따른 탄화규소로의 전환율은 1.6 g/cm³의 부근에서 감소하며, 기공 크기에 대한 전환율의 관계에서 기체 공급에 대해 중요한 역할을 하는 기공 반경(pore radius)의 분포는 대략 1~8 μm 범위임을 나타내고 있다. 따라서, 이러한



(a) CBY graphite substrate



(b) HK-1 graphite substrate

Fig. 4. Pore size distribution of CBY and HK-1 graphite substrates.

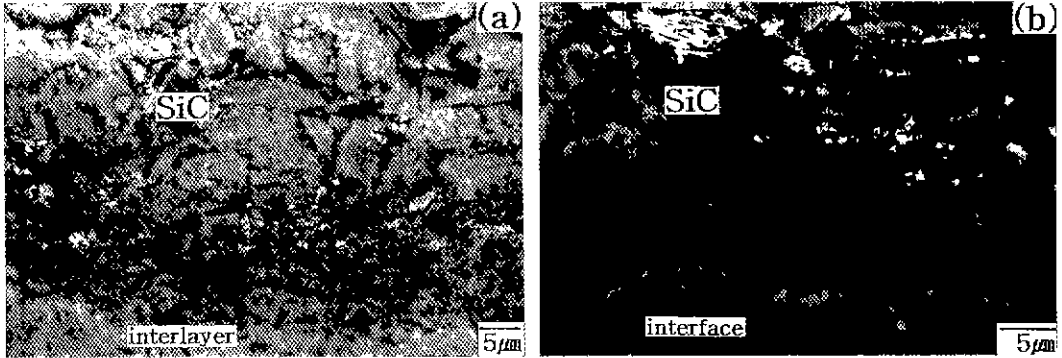


Fig. 5. Cross-sectional microstructure of SiC conversion layer and boundary in coated CBY and HK-1 specimens. (a) Coated CBY specimen and (b) Coated HK-1 specimen.

결과들은 본 연구에서 사용한 1.66 g/cm³의 밀도와 1~10 μm 범위의 기공 크기 분포를 포함하는 CBY 기판에 있어서 탄화규소로의 전환이 용이하게 이루어지는 결과와 유사한 경향을 나타냄을 알 수 있다.

기판 위에 형성된 탄화규소 층과 흑연 기판이 이루는 경계에서의 미세구조를 Fig. 5(a), (b)에서 나타냈다. Fig. 5(a)에서는 CBY 기판에 탄화규소 층을 형성시킨 경우로서 interlayer와 탄화규소 층의 경계를, Fig. 5(b)에서는 HK-1 기판에 탄화규소 층을 형성시킨 경우로서 interface와 탄화규소 층간의 경계를 나타내고 있다. 경계의 미세구조 관찰에서 파악할 수 있는 것은 Fig. 5(a)의 CBY 기판에 형성된 탄화규소 층에 비해 Fig. 5(b)의 HK-1 기판 위의 탄화규소 층의 미세구조에서 입자의 크기 및 형상이 더욱 불규칙한 경향을 나타낸다는 점이다. 이런 경향은 흑연 기판이 가지는 밀도와 기공 크기

분포에 의존하여 상대적으로 밀도가 높고 작은 크기의 기공들을 갖는 HK-1 기판에서의 SiO₂ 기체의 침투에 따른 핵 생성 및 입자 성장이 위치에 따라 불균일하게 진행되는 결과에 의한 것으로 추정된다.

3.2. 결정구조의 변환

흑연 기판의 표면이 탄화규소 층으로 전환되는 것은 결정 구조적인 측면에서 온도 증가에 따라 c축 방향으로 큰 팽창을 나타내는 것에 의한 것으로 추정되며, 기판 표면을 통해 침투한 SiO₂ 기체에 대해 큰 반응성을 나타낼 것으로 예상되는 결정면은 각통면(prismatic plane)임을 추정할 수 있다. 따라서, 반응성이 큰 결정면과 SiO₂ 기체와의 상호작용으로 Si 원자가 침입하며, CO 기체가 부산물로서 형성되는데, Fig. 6에서 나타난 것과 같이 Si 원자가 C 원자 자리를 치환하는 것으로 볼 수 있

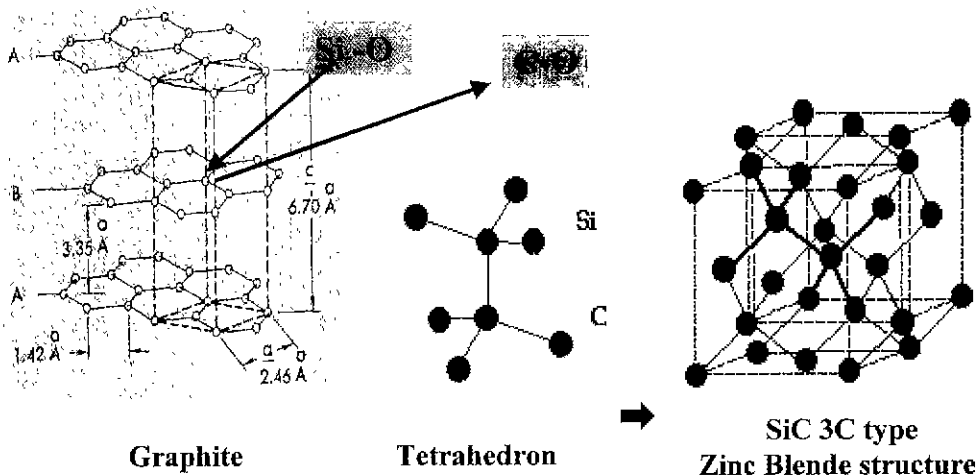


Fig. 6. Schematic illustration on transformation of graphite (layer structure) into β-SiC (cubic structure).

고, 따라서, Si와 C로 구성된 tetrahedron이 이루어지고, 층상(layer)구조로부터 β -SiC의 zinc blende 구조로 결정구조의 변환이 이루어짐을 알 수 있다.

3.3. 탄화규소 코팅층의 잔류응력 분포의 분석

Fig. 7(a), (d)는 Table 2의 System 1-1의 응력분포로서 CBY 기판과 탄화규소 층으로 구성되고 interlayer가 형성되지 않고 interface가 형성되는 것을 가정, 응력분포를 해석한 것이다. Fig. 7(b), (e)는 Table 3의 System 1-2의 응력분포로서 CBY 기판과 탄화규소 층으로 구성되고 기판과 탄화규소 층 사이에서 두 성분이 혼합된 형태의 interlayer가 형성된 경우를 고려한 것으로 interlayer의 SiC/C 비율에 따른 특성들을 계산하여 해석하였다. 이것은 실제 미세구조 형상을 고려하여 해석하고자 한 것이다. Fig. 7(c), (f)는 Table 4의 System 2의 응력분포로서 HK-1 기판과 탄화규소 층으로 구성, interface로 구분되고 탄화규소 층 내의 약간의 흑연이 잔류하는 것을 고려하여 SiC/C 비율에 따라 해석한 것이다.

Fig. 7(a), (b)에서 탄화규소 층의 x방향 응력 분포에서는 인장응력, 기판에는 압축응력이 분포되어 있음을 나타낸다. 이러한 응력 분포는 냉각과정에서 재료가 단성적으로 거동한다고 가정할 때, 탄화규소 층과 흑연 기판간의 열팽창계수의 차이에 따른 기판의 constraining 효과에 기인하는 것으로 생각할 수 있다. 전환층 표면의 중심부에서는 인장응력이 가장 큰 값을 나타내며 표면의 중심부로부터 바깥쪽 부분으로 갈수록 중심 부분의 응력값 보다 작은 인장응력을 보여준다. Fig. 7(a), (b)의 두 가지 경우를 비교해 보면 탄화규소 층의 응력 분포는 비슷하지만, 코팅층의 안정성에 매우 중요한 영향을 미치는 전환층과 기판간의 경계(boundary)를 기준으로 윗 부분은 인장응력, 아랫 부분은 압축응력으로 응력의 부호가 바뀌게 되는데, Fig. 7(a)에서 나타난 것과 같이 interface를 중심으로 하여 응력의 부호가 바뀌는 것에 비해 Fig. 7(b)에서는 interlayer 영역 내에서 응력값이 조금씩 변화되면서 인장응력이 압축응력으로 변화하는 거동을 나타내고 있다. 따라서, Fig. 7(b) 시편의 경계에서 축방향에 대한 응력분포는 Fig. 7(a)의 경우 보다 다소 완만한 분포를 가지는 것을 알 수 있다.

한편, Fig. 7(d)와 Fig. 7(e)에 나타난 구조물의 xy방향에 대한 응력 분포에서는 탄화규소와 흑연 기판간의 경계의 가장자리에서 열적 mismatch에 의한 압축응력이 좁은 영역에서 큰 값을 나타내며, 시편의 중심부로부터 갈수록 압축응력이 점차 감소하고, 응력의 크기에 따라 구분되어진 각각의 영역들이 interlayer를 가지는 Fig.

7(e)에서 Fig. 7(d) 보다 상대적으로 다소 넓게 분포하고 있음을 알 수 있다. 따라서, x축 방향의 응력 분포에서 나타난 것과 유사하게 xy의 전단응력 분포에서도 interlayer의 형태로 경계를 이루고 있는 경우에서 탄화규소와 흑연 기판간의 잔류응력의 완화가 이루어질 수 있음을 예측할 수 있다.

Fig. 7(c)의 HK-1 흑연의 탄화규소 층에서는 압축응력, 흑연 기판에서는 인장응력을 나타내었다. HK-1 흑연 기판과 탄화규소 층의 사이에는 interface를 경계로 하여 잔류응력의 부호가 변화됨을 나타내며, Fig. 7(f)에 나타난 xy 방향의 응력분포에서는 탄화규소 층과 기판간의 가장자리 부분에서 인장응력은 큰 값을 보이며 시편의 중심으로 갈수록 응력의 크기가 감소하는 경향을 나타내고 있다.

일반적으로 고온에서 제조되는 코팅층에 대해서 주도적인 잔류응력은 냉각 중 기판과 코팅층 간의 열팽창률 차이에 의해 발생하는 것으로서 코팅층의 두께 방향으로의 균열을 야기하는 경향이 있으며,¹⁴⁾ 코팅층의 안정성의 측면에서 $\alpha_{SiC} < \alpha_{SUBSTRATE}$ 의 조건이 되는 경우, 기판의 열팽창계수가 클수록 코팅층과 계면에 압축응력을 형성시키므로, HK-1 기판에 탄화규소 층을 형성하는 것이 유리하지만 기판 표면이 탄화규소 층으로 전환된 후 흑연이 잔류하므로 산화저항성이 약화되는 단점을 나타낸다. 반면, CBY 기판을 사용하는 경우 기판의 표면은 탄화규소 층으로 전환이 용이하게 이루어지지만 $\alpha_{SiC} > \alpha_{SUBSTRATE}$ 의 조건이 되어 전환층에는 인장응력이 형성될 것으로 예상되므로 탄화규소 층에서의 균열 및 경계에서의 안정성이 저하될 가능성이 있다. 따라서, 기판의 열팽창계수가 작을수록 코팅층과 계면에 인장력을 최소화할 수 있을 것으로 추정된다.

Fig. 8은 CBY와 HK-1 기판의 탄화규소 층의 잔류응력 분포를 X-선 회절에 의해 측정된 것을 나타내고 있다. 각각의 반응온도와 반응시간에 대한 탄화규소 층의 잔류응력 분포는 모두 압축응력을 나타내고 있다. 유한요소 해석에서 CBY 기판의 탄화규소 층에서 두 재료의 열적 불일치에 기인한 인장응력이 형성되는 것으로 예측되었으나, X-선에 의한 잔류응력의 측정에서 압축응력을 나타내는 것은 열적 불일치에 의한 영향 외에 코팅층과 기판간의 경계에서 1:3의 average SiC/C ratio를 갖는 interlayer에 의한 constraining effect 및 탄화규소 전환층의 치밀화와 입자 성장에 의한 효과가 코팅층의 응력 분포를 형성하는 주요한 인자로 작용한 것으로 추정할 수 있었다. 또한, CBY 기판 위의 탄화규소 층에서 나타난 압축응력은 HK-1 기판 위의 탄화규소 층의 것보다 낮은 값을 나타내었으며, 두 종류의 흑연 기판 위의 탄화규소 층에서 공통적으로 나타내는 것은 1750°C에 비해

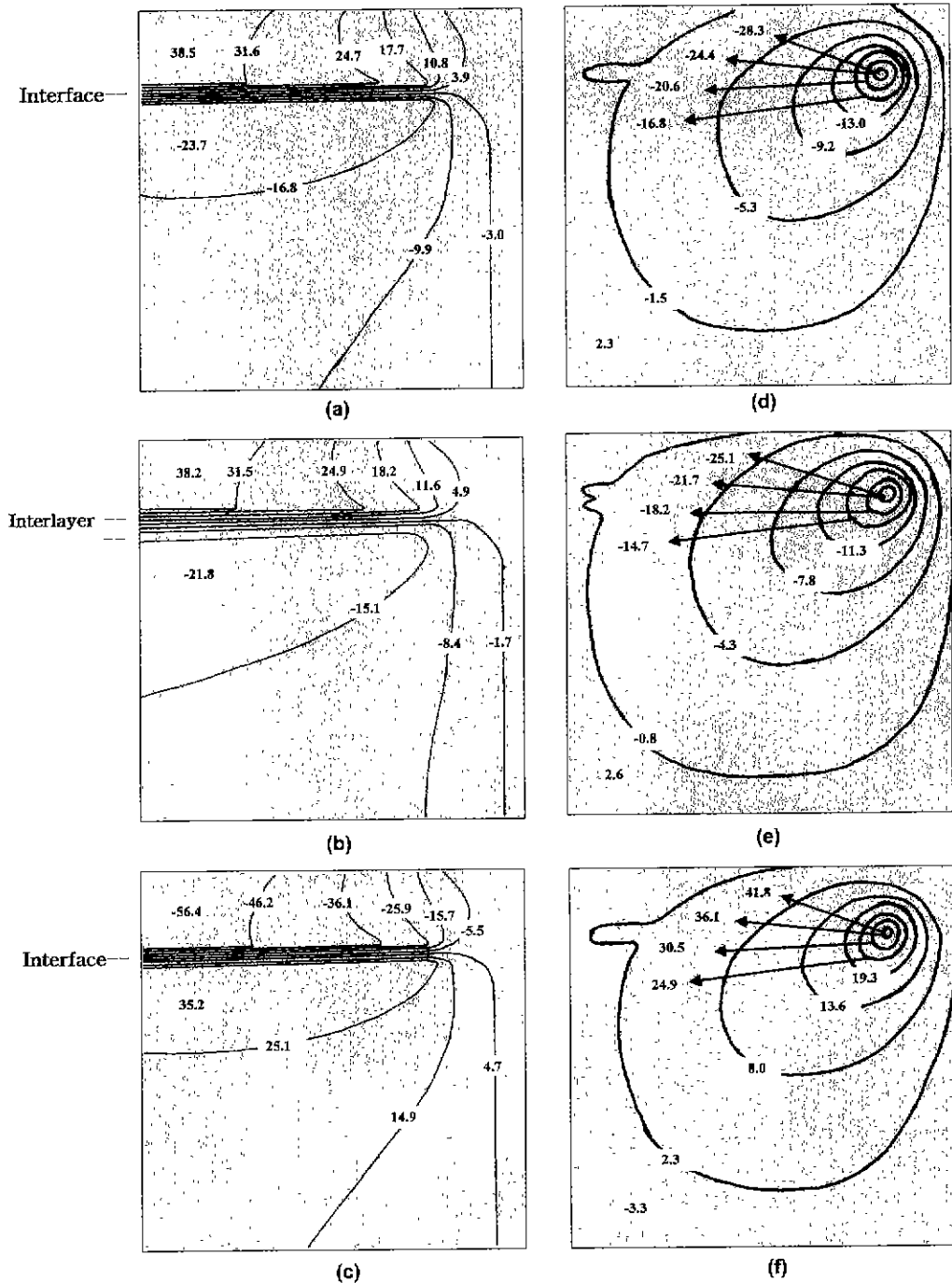


Fig. 7. Residual stress distribution of coated CBY and HK-1 specimen measured by X-ray method. Figure (a), (b) and (c) demonstrate x-axis direction distribution. Figure (d), (e) and (f) demonstrate xy-axis direction distribution. (a), (b), (d), (e): CBY specimens, (c), (f): HK-1 specimens (Stress unit: Kg/mm^2).

1850°C에서 제조된 시편들의 응력의 크기가 다소 크다는 점이다. 한편, HK-1 기판의 탄화규소 층에서는 X-선

에 의해 측정된 결과와 동일하게 mismatch에 의해 탄화규소 층에서 압축응력 분포가 나타났다.

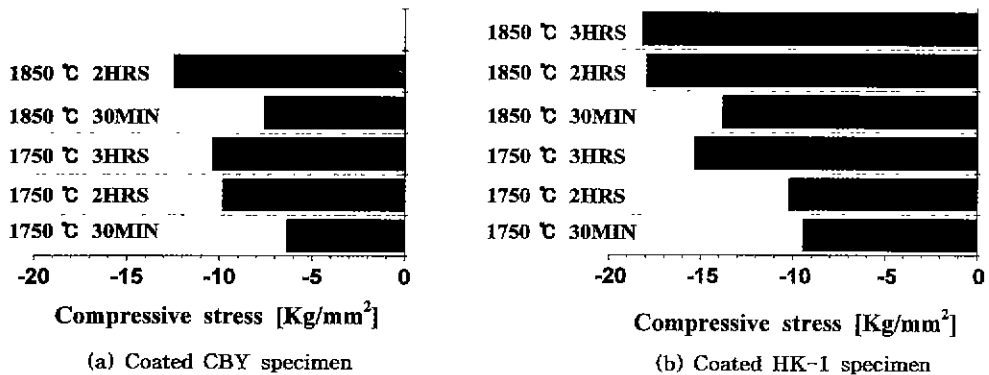


Fig. 8. Residual stress distribution of SiC conversion layer in coated CBY and HK-1 specimens measured by X-ray beam.

4. 결 론

흑연 기판의 밀도와 기공 크기 분포의 특성은 실리카와 화학반응을 통한 탄화규소 전환층의 형성에 있어서 매우 중요한 인자로 작용하였으며, 기판의 특성에 따라 SiO 기체의 침투 및 coke 입자 표면에서의 핵 생성, 입자 성장 거동에 미치는 영향을 단면의 미세구조 관찰에서 확인할 수 있었다. 한편, 탄화규소 층의 형성과정에서 흑연 표면에서의 전환이 용이하게 진행되도록 SiO 기체의 연속적인 공급이 이루어지기 위해 요구되는 기공 크기 분포는 대략 1.0~10.0 μm 정도의 범위인 것으로 추정되었다. 한편, 기판에 형성된 탄화규소 층에 대한 유한 요소법을 이용한 응력 해석에서 흑연 기판간의 열적 불일치에 기인하여 CBY 기판의 탄화규소 층에서는 인장응력, HK-1 기판의 탄화규소 층에서는 압축응력이 형성되는 것으로 예측되었다. 또한, 탄화규소 층과 기판간의 경계에서 interlayer가 형성된 경우, 경계에서 열적 mismatch에 의한 잔류응력은 완화될 수 있을 것으로 추정되었다. 그러나, X-선을 이용한 응력 측정에 의해 얻어진 결과에서는 CBY, HK-1 기판의 탄화규소 층에서 모두 압축응력이 측정되었다. 따라서, 탄화규소 층의 잔류응력 분포의 형성에 있어서 열팽창률 차이에 의한 인자보다는 전환층과 기판간의 경계에서 interlayer의 존재 및 전환층의 치밀화 거동, 입자 성장에 의한 영향이 주된 인자로 작용한 것으로 추정되었다.

REFERENCES

1. T.M. Wu, W.C. Wei and S.E. Hsu, "The Effect of Boron Additive on the Oxidation Resistance of SiC-Protected Graphite," *Ceramics International*, **18**, 167-172 (1992).
2. Chen-Chi M. Ma., Nyan-Hwa Tai, Wen-Chi Chang

and Huai-Te Chao, "Microstructure and Oxidation Resistance of SiC Coated Carbon-Carbon Composites Via Pressureless Reaction Sintering," *J. of Mat. sci.*, **31**, 649-654 (1996).

3. K. Kurahashi and Y. Mizuuo, "II-15 Silicon Carbide Ceramics of Tokai Konetsu"; pp. 417-425 in *SiC Ceramics*, Edited by S. Somiya, Y. Inomata, Uchida Rokakuho Publishing Co, Tokyo, 1988.
4. J.E. Sheehan, "High-Temperature Coatings on Carbon Fibers and Carbon-Carbon Composites"; pp. 224-253 in *Carbon-Carbon Materials and Composites*, Edited by J. D. Buckley, D. D. Edie. np.
5. Sayles David C., "Method of Manufacturing Hybrid Fiber-reinforced Composites Nozzle Materials," U. S. Patent No. 5, 525,372 (1996).
6. T. Suemitsu, A. Takashima and H. Nishikawa. "Improvement of Oxidation Resistance of Carbon/Carbon Composites by the Multi-layer CVD Coating Technique," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **103**(5), 479-483 (1995).
7. J.N. Reddy, *An Introduction to the Finite Element Method*, pp. 3-141, McGraw-Hill Inc, NY (1993).
8. Darrell W. Pepper and Juan C. Heinrich, *The Finite Element Method (Basic Concepts and Applications)*, Hemisphere Publishing Corporation, Washington, pp.15-51 (1992).
9. Alias Abuhasan, Chelleyan Balasingh, Paul predecki, "Residual Stress in Alumina/Silicon Carbide [Whisker] Composites by X-ray Diffraction" *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(8), 2474-84 (1990).
10. Yen Fu, *Mechanics of Microcrack Toughening in Ceramics*, University of California at Berkeley, USA, Research Report in Materials Science Series No. 12, (series editor: P.E. Evans).
11. I.C. Noyan and J.B. Cohen, Effect of gradients in Multi-Axial Stress states on Residual stress Measurements with X-rays *Metallurgical Transaction A*, **14A**(2), 249-258 (1983).
12. Y.H. Yun and S.C. Choi, Fabrication of SiC Con-

- verted Graphite by Chemical Vapor Reaction Method (I), *J. Kor. Ceram. Soc.*, No. 12, 1199-1204 (1997).
13. Satoru Nogami, Development of High Purity Silicon Carbide Block, Proceedings of the 12th Japan-Korea Seminar on Ceramics, Tsukbar, Japan, (1995).
 14. J.W. Dini, "Properties of Coatings: Comparisons of Electroplated, Physical Vapor Deposited, Chemical Vapor Deposited and Plasma Sprayed Coatings," *Materials and Manufacturing Process*, **12**(3), 437-472 (1997).