

Molecular dynamic studies for elastic constant of SiC crystal at high temperature

B.W. Park, H.R. Shin, J.H. Kim and J.I. Im[†]

Simulation Center, Business Support Div., KICET, Seoul 153-801, Korea

(Received September 24, 2010)

(Revised October 6, 2010)

(Accepted October 8, 2010)

Abstract Silicon carbide (SiC) ceramics are widely used in the application of high-temperature structural devices due to their light weight as well as superior hardness, fracture toughness, and temperature stability. In this paper, we employed classical molecular dynamics simulations using Tersoff's potential to investigate the elastic constants of the SiC crystal at high temperature. The stress-strain characteristics of the SiC crystal were calculated with the LAMMPS software and the elastic constants of the SiC crystal were analyzed. Based on the stress-strain analysis, the SiC crystal has shown the elastic deformation characteristics at the low temperature region. But the slight plastic deformation behavior was shown as applied the high strain over 1,000°C. Also the elastic constants of the SiC crystal were changed from about 475 GPa to 425 GPa as increased the temperature to 1,250°C.

Key words Silicon carbide (SiC), Molecular dynamics simulations, Stress-strain characteristics, Elastic constants

고온에서 SiC 결정의 탄성율에 대한 분자동역학연구

박병우, 신호용, 김종호, 임종인[†]

한국세라믹기술원 기업지원본부 시뮬레이션센터, 서울, 153-801

(2010년 9월 24일 접수)

(2010년 10월 6일 심사완료)

(2010년 10월 8일 게재확정)

요약 SiC 세라믹스는 가볍고, 우수한 고온 강도 및 온도 안정성을 지니고 있어 고온 구조용 디바이스에 많이 응용되고 있다. 본 논문에서는 분자동역학을 이용하여 다양한 온도에서 SiC 결정의 탄성율 특성을 분석하고자 하였다. 이를 위하여 SiC 결정을 모델링하여 구성 원자 사이에 Tersoff 포텐셜을 적용하고, 분자동역학 프로그램인 LAMMPS S/W를 이용하여 상온부터 1,250°C까지 응력-변위 거동(stress-strain behavior) 및 탄성율 변화를 분석하였다. 본 연구의 결과, SiC 결정은 잘 알려진 바와 같이 저온에서 탄성변형 특성을 보이지만, 1,000°C 이상의 고온에서 높은 변위를 인가할 경우, 약간의 소성 변형 특성을 보이는 것으로 나타났다. 또한 상온부터 1,250°C까지 온도가 증가함에 따라 SiC 결정의 탄성율은 약 475 GPa 부터 425 GPa의 범위에서 변화하는 것으로 분석되었다.

1. 서론

세라믹스 재료는 금속 등 다른 재료에 비해 상대적으로 가볍고 단단하며 고온에서 우수한 강도특성을 지니고 있고, 내마모 및 내식성 등도 우수하여 절삭공구, 내마모 고온부품, 가스터빈 엔진 부품등 높은 온도에서 사용되는 부품의 핵심 소재로 많이 응용되고 있다[1]. 대표적인 구조세라믹스 재료는 Al_2O_3 , ZrO_2 등 산화물계 및

SiC, Si_3N_4 , B_4C , AlN, TiC 등 비산화물계의 다양한 재료가 존재한다.

고온에서 사용되는 세라믹스 부품 소재를 잘 설계하기 위해서는 열전도도, 비열, 열팽창계수 등의 열적 물성과 함께 사용하는 온도환경에서의 강도, 탄성계수, 응력-변형특성 등의 기계적 물성들이 필요하다.

일반적으로 재료의 탄성율을 측정하는 방법으로는 인장시험(tensile test) 및 3점 혹은 4점 곡강도 시험(bending test) 등의 직접적인 방법이 있다. 금속의 경우는 주로 인장시험법을 사용하지만 세라믹스의 경우, 인장시험의 제작이 어려워 주로 곡강도 시험을 사용한다. 세라믹스 재료를 곡강도 시험할 경우, 다양한 온도에서 파괴 강도

[†]Corresponding author

Tel: +82-2-3282-2491

Fax: +82-2-3282-7801

E-mail: jongin@kicet.re.kr

는 측정할 수 있지만 응력-변형 곡선을 얻기 어려워 탄성율을 측정하기 어렵다. 곡강도 시험으로 세라믹 재료의 탄성율을 측정이 가능하다고 하여도 다양한 온도구간에서 탄성율을 측정하기 위해서는 많은 시편 제작 및 장시간에 걸쳐 많은 노력과 비용이 필요하다. 이와 같은 이유 때문에 세라믹 재료의 고온 탄성율은 초음파 전달속도 혹은 진동모드를 측정하여 간접적으로 측정하는 방식을 사용하고 있다. 또한 초음파 및 진동모드를 이용한 간접적 측정방법은 초음파 탐촉자 혹은 진동센서의 온도 제한 때문에 세라믹 재료등과 같은 높은 용융점을 갖는 재료의 탄성특성을 평가하기에는 한계가 있다.

최근에 컴퓨터의 고속화 및 대용량화 발달로 분자동역학, 제일원리 등을 이용하여 재료의 원자레벨의 미시적 거동을 해석하는 전산모사연구가 활발이 이루어 지고 있고, 재료의 탄성율 해석 등 재료의 물성을 해석하기 위한 연구되고 있다[2-5]. 이를 이용하여 세라믹 재료의 온도에 따른 기계적 물성을 예측할 수 있다면, 고온용 세라믹스 부품 소재 설계 및 새로운 신소재 개발에 많은 도움이 될 것으로 판단된다.

본 연구에서는 분자동역학을 이용하여 다양한 온도에서 고온 구조재료인 SiC 결정의 응력-변위 거동 및 탄성율을 분석하고자 하였다. 이를 위하여 Tersoff potential을 사용하여 SiC 결정을 모델링하고, 고전 분자동역학 프로그램인 LAMMPS S/W를 이용하여 상온부터 1,250°C 까지 응력-변위 특성을 해석함으로써 온도에 따른 탄성율 변화를 분석하고자 하였다.

2. SiC 결정의 원자간 결합 포텐셜

SiC 결정의 단위격자(Unit Cell) 구조를 Fig. 1에 나타내었다. 여기서 Si원자는 격자내의 각 모서리와 면심에 위치하고 있고, C원자는 Si원자 기준으로 사면체의 중심에 위치하고 있다. 또한 SiC 결정 내부의 원자들은 C-C-C, C-C-Si, C-Si-Si, Si-Si-Si, C-Si-C, Si-C-Si 등의 형태로 배열될 수 있고, 이들 이웃한 원자 배열간에 작

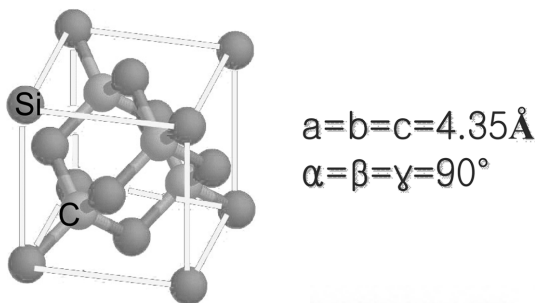


Fig. 1. Unit cell structure of the SiC crystal.

용하는 포텐셜에너지가 필요하다.

Tersoff은 고전적인 원자간 포텐셜을 사용하여 SiC 결정의 원자간 결합을 모사하는 포텐셜 에너지를 개발하였다[6-9]. Tersoff 포텐셜은 탄소, 실리콘, 게르마늄의 4족 공유결합을 하는 원소들 간의 결합을 모사하기 위해 제안된 포텐셜로 다양한 관련 재료의 연구에 성공적으로 활용된 바 있다. Tersoff은 원자의 상호작용을 경험적 결합 차수(empirical bond-order)개념을 사용하여 포텐셜 에너지 함수로 기술하였다. 물체의 응집 에너지(E)는 다음 식(1)과 같이 기술된다.

$$E = \sum_i E_i = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij} \quad (1)$$

여기서 V_{ij} 는

$$V_{ij} = f_c(r_{ij})[a_{ij}f_R(r_{ij}) + b_{ij}f_A(r_{ij})] \quad (2)$$

이며, 각각의 요소는 다음과 같다.

$$\begin{aligned} f_R(r) &= A \exp(-\lambda_1 r) \\ f_A(r) &= A \exp(-\lambda_2 r) \end{aligned} \quad (3)$$

$$f_c(r) = \begin{cases} 1 & r < R - D \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin\left[\frac{\pi(r - R)}{2D}\right] & R - D < r < R + D \\ 0 & r > R + D \end{cases} \quad (4)$$

또한 b_{ij} 는 결합-생성 에너지(bond-formation energy)를 나타내는 다체계(many body) 결합 차수 parameters이다.

$$b_{ij} = (1 + \beta^n \xi_{ij}^n)^{-1/(2n)} \quad (5)$$

$$\xi_{ij} = \sum_{k(\neq i,j)} f_c(r_{ik}) g(\theta_{ijk}) \exp[\lambda_3^m (r_{ij} - r_{ik})^m] \quad (6)$$

Table 1
Tersoff's potential parameter of the SiC crystal (ref. 9)

	C	Si
A (eV)	1.3939×10^3	1.8308×10^3
B (eV)	3.467×10^2	4.7118×10^2
λ (\AA^{-1})	3.4879	2.4799
μ (\AA^{-1})	2.2119	1.7322
β	1.5724×10^{-7}	1.1000×10^{-6}
n	7.2751×10^{-1}	7.8734×10^{-1}
c	3.8049×10^4	1.0039×10^5
d	4.384	16.217
h	-5.7058×10^{-1}	-5.9825×10^{-1}
X_{c-si}	0.9776	

	Rc-c	Sc-c	Rsi-si	Ssi-si	Rc-si	Sc-si
	1.93	2.13	2.60	2.80	2.36	2.56

$$g(\theta) = 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{d^2 + (h - \cos\theta)^2} \quad (7)$$

여기서 ξ_{ij} 는 좌표수(coordination number)를 나타내며, $g(\theta)$ 는 원자간의 각도의 함수이다.

Table 1은 SiC 결정에 대한 Tersoff의 포텐셜 계수를 나타낸 것이다. 본 논문에서는 SiC 결정에 대해 좀더 정확하게 수정 보완된 Tang 등[9]이 사용한 값을 적용하였다.

3. 실험방법

SiC 결정의 탄성을 해석을 하기 위해서는 먼저 SiC 결정에 대한 모델링하여야 한다. SiC 결정은 Fig. 1에 나타낸 단위격자 구조를 이용하여 x, y, z축 방향으로 각각 5개의 단위격자를 모델링 하였다. SiC 결정의 모델은 총 1,000개 원자로 구성되어 있고, 한 변의 길이가 20.6625인 정 육면체로 형성되어 있다.

SiC 결정 내부의 원자들은 C-C-C, C-C-Si, C-Si-Si, Si-Si-Si, C-Si-C, Si-C-Si 등의 형태로 배열될 수 있고, 이들 이웃한 원자 배열간에 작용하는 포텐셜에너지는 Table 1에 나타낸 Tersoff potential parameter를 사용하여 정의하였다. 또한 SiC 결정이 무한히 반복되는 상황을 가정하여 x, y, z축과 수직인 단면에 주기적인 경계 조건을 적용하였다.

Fig. 3은 SiC 결정의 탄성계수 분석을 위한 분자동역학 시뮬레이션 절차를 나타낸 것이다. 여기에서 알 수 있듯이, SiC 결정에 온도를 인가하여 안정화 시킨 후, 변위를 인가하여 포텐셜 에너지 및 응력을 계산한다. 다양한 변위에 대해 반복 계산한 응력 값으로부터 응력-변형 특성을 구하고, 다양한 온도구간에서 SiC 결정의 탄

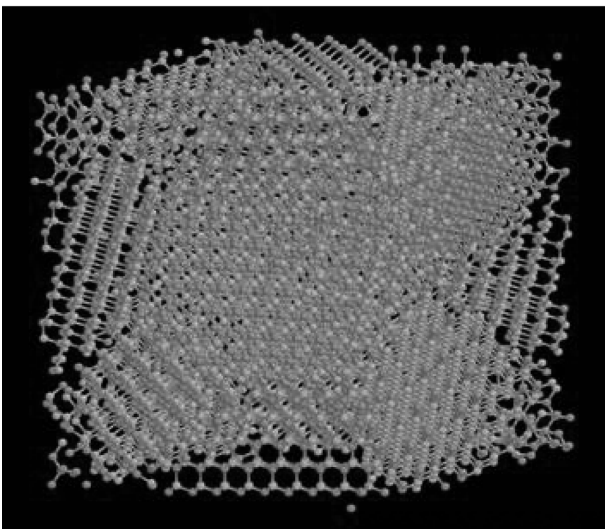


Fig. 2. Simulation models of the SiC crystal.

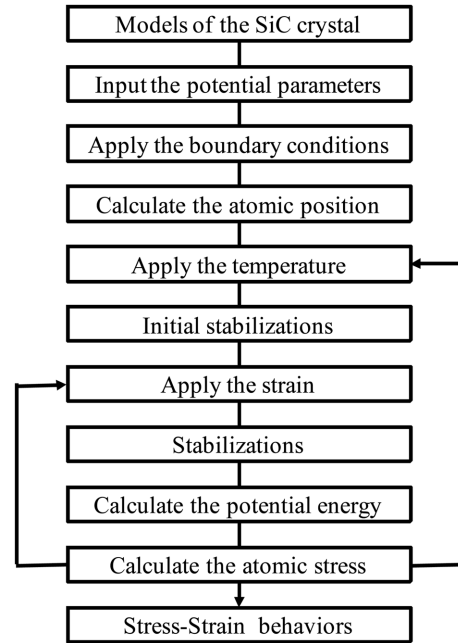


Fig. 3. The MD simulation procedure for the elastic constant of the SiC crystal.

성을 분석할 수 있다.

SiC 결정의 탄성계수를 계산하기 위해서는 결정에 걸리는 응력 및 변위를 계산하여야 하고, 주위 온도에 많은 영향을 받는다. 이를 위하여 SiC 결정 내부의 원자에 온도를 인가하고, 원자들의 열적 진동(thermal vibration)을 안정화 시킨 후, 원자들을 강제적으로 변형시켜 내부 원자의 포텐셜 에너지 및 응력을 계산하였다. SiC 결정의 온도는 상온부터 1500°C까지 변화시켰고, 각각의 온도구간에서 인가되는 변위는 0.02 간격으로 증가시키면서 SiC 결정 내부의 각 원자에 걸리는 응력을 해석하였다. 그리고 SiC 결정에 인가된 변위의 높은 에너지로 인해 외각의 특정 원자가 단위 격자 위치에서 많이 벗어날 경우, 해석 정밀도 향상을 위해 이 원자를 제외한 구성 원자만을 이용해 응력-변위 특성 및 탄성을 해석 하였다.

4. 결과 및 고찰

SiC 결정의 온도를 상온부터 1,500°C까지 변화시키면서 응력-변위(Stress-strain) 특성 및 탄성을 분석하고, 그 결과를 Fig. 4부터 Fig. 6까지 나타내었다.

SiC 결정이 1,000°C에서 압축 변위의 인가에 의해 변형되는 모양을 Fig. 4에 나타낸 것이다. Fig. 4(a)는 1,000°C에서 열적으로 안정화된 SiC 결정을 나타낸 것이고, Fig. 4(b)는 0.15의 압축 변위를 인가하여 변형된 모양을 나타낸 것이다. 특히 1,100°C 이상 온도에서 높은 압축 응력을 인가할 경우, SiC 결정의 일부 최외각

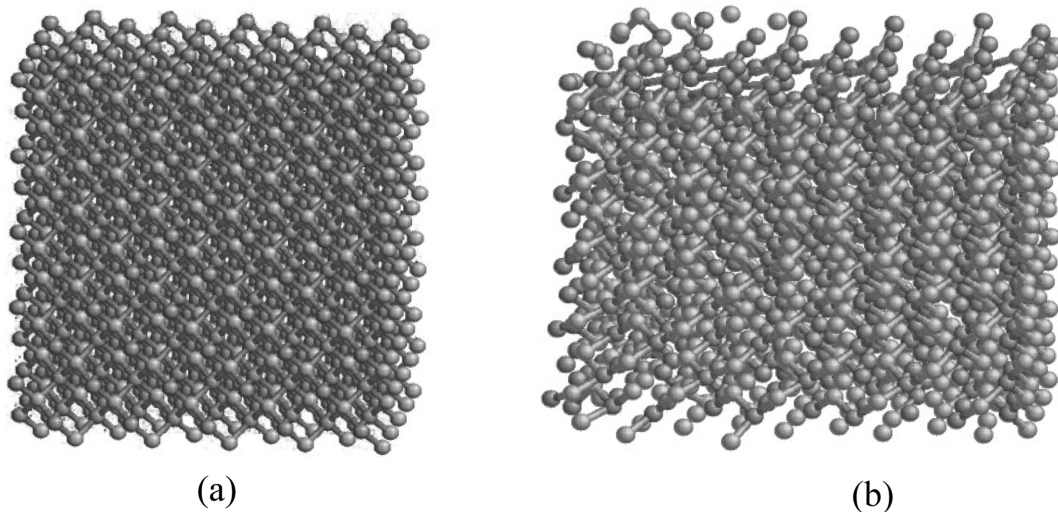


Fig. 4. Deformed shapes of the SiC crystal simulated with MD at 1000°C: (a) before and (b) after applied 0.15 strain.

특정 원자가 단위 격자 위치에서 상당히 이탈한 것으로 확인되었다. 이는 고온에서 활발한 원자의 열적 진동과 인가된 높은 변위 에너지가 합쳐져 일부 최외각 원자가 단위격자 위치에서 이탈한 것으로 사료된다. 그러므로 해석의 정밀도 향상을 위해 단위 격자 위치에서 이탈한 원자를 제외하고, 구성 원자들만으로 내부 단위 격자의 평균 응력을 계산하여 SiC 결정의 응력-변위 특성 및 탄성율을 분석하였다.

분자동역학을 이용하여 상온부터 1,250°C 온도까지 SiC 결정의 응력-변위 특성을 분석한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 상온의 SiC 결정의 경우, 압축 변위에 의해 원자간 간격이 가까워지면서 전체 에너지가 증가함으로 선형적으로 응력이 증가한다. 그리고 0.2 이상의 압축 변위가 인가되면, 전체 응력은 일정한 값에 수렴하다 파괴되는 특성을 나타내었다. 또한 결정의 온도가 500°C까

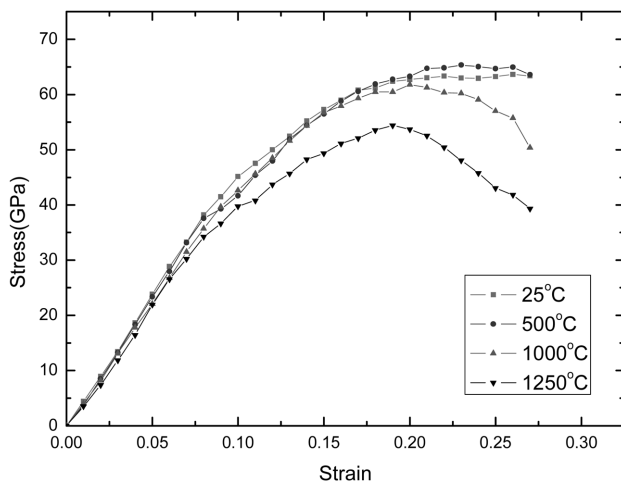


Fig. 5. Stress-strain characteristics of the SiC crystal at various temperatures.

지 증가하여도 SiC 결정은 상온과 유사한 응력-변위 특성을 보이고 있다. 그러나 결정의 온도가 1,000°C 이상 증가하게 되면, SiC 결정은 0.1 정도의 변위에서 탄성-소성 한계인 항복 응력(yield stress)과 유사한 변곡점을 나타난 것을 확인할 수 있다. 그리고 변위가 계속 증가하여 0.2 변위에서 도달하게 되면, 탄성변형(elastic deformation)이 아닌 소성변형(plastic deformation) 변화되는 응력-변위 특성을 보이고 있다. 이 결과는 지금까지 알려진 SiC 등 세라믹스는 탄성변형 후 파괴된다는 결과와 전혀 다르지만, SiC 결정도 고온에서 소성변형 할 가능성도 있음을 암시하는 것으로 추가적인 분석이 필요하다고 판단 된다

분자동역학을 이용해 해석한 응력-변위 특성으로부터 온도 증가에 따른 SiC 결정의 탄성을 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 여기에서 알 수 있듯이, SiC 결정의 탄성율은 상온에서 약 475 GPa 정도이고, 온도가 1,250°C까지

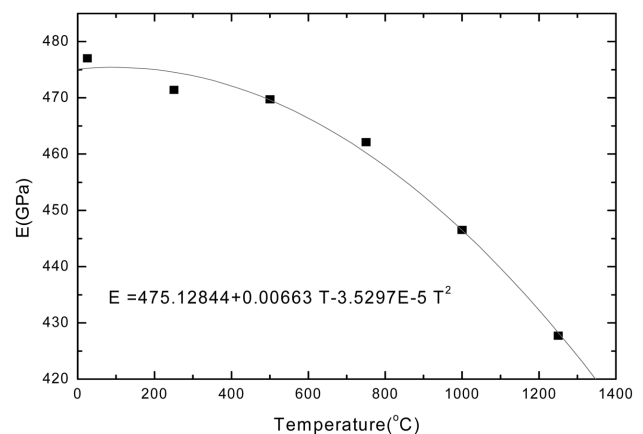


Fig. 6. The simulated elastic constant of the SiC crystal with temperature.

Table 2

Comparison the elastic constants of the SiC crystal with the various SiC ceramics at room temperature

Sample	E(GPa)	Remarks
SiC crystal	475	This work
SiC Ceramics	440	Measured with the IET method
SiC ceramics (+ 9 wt% Nitrates)	375.5 ± 6.0	Z.H. Huang, et al. [1]
SiC ceramics (+ 10 vol% nano-SiC + 9 wt% Nitrates)	387.8 ± 8.4	Z.H. Huang, et al. [1]

증가함에 따라 약 425 GPa 정도까지 감소하는 것으로 나타났다.

SiC 결정에 대한 탄성을 데이터를 확인하기 어려워 본 연구 결과를 임펄스가진(Impulse Excitation Testing: IET)법으로 측정된 SiC 세라믹스 탄성을 및 Z.H. Huang 등[1]이 측정된 값들과 비교하여 Table 2에 나타내었다. 본 연구에 분석한 SiC 결정의 탄성을 값은 IET로 측정된 SiC 세라믹에 비해 약 35 GPa 정도 높고, Huang 등 [1]이 측정된 다양한 첨가물이 함유된 SiC 세라믹스 보다는 약 100 GPa 정도 높게 평가되었다. 이와 같은 차이가 발생한 요인으로는 다결정체인 SiC세라믹스에 존재하는 많은 결정 입계(Grain boundary) 및 기공, 소결 첨가물, 상대 밀도, 이차 상 등 많은 요인을 고려할 수 있다. 그러나 이들 차이 요인에 대한 심도 있는 분석이 추가적으로 필요하다.

본 연구를 통해 SiC 결정은 상온부터 1250°C까지 온도가 증가함에 따라 탄성율이 약 475 GPa부터 425 GPa 까지 변화함을 확인하였고, 분자동역학 시뮬레이션으로 지금까지 고온에서 실험적으로 확보하기 불가능하였던 세라믹스 결정의 응력-변위 및 탄성을 특성을 확보할 수 있었다.

5. 결 론

SiC 세라믹스는 경량, 우수한 고온 강도, 고 열충격 저항성을 지니고 있어 고온에서 적용되는 우수한 재료이다. 고온 구조용 세라믹스를 설계하기 위하여서는 온도에 따른 응력-변형 특성 및 탄성을 데이터가 필요하지만 이에 대한 측정이 매우 힘들다. 본 연구에서는 분자동역학을 이용하여 다양한 온도에서 SiC 결정의 탄성을 특성을 분석하고자 하였다. 이를 위하여 SiC 결정을 모델링하여 구성 원자 사이에 Tersoff 포텐셜을 적용하고, 분자동역학 프로그램인 LAMMPS S/W를 이용하여 상온

부터 1,250°C까지 응력-변위 거동(stress-strain behavior) 및 탄성을 변화를 분석하였다. 본 연구의 결과로 SiC 결정의 탄성율은 상온에서 1,250°C로 증가함에 따라 약 475 GPa부터 425 GPa의 범위에서 변화하는 것으로 확인하였고, 1,000°C 이상의 고온에서 측정이 불가능하였던 SiC 결정의 응력-변위 특성을 확보할 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] Z.H. Huang, D.C. Jia, Y. Zhou and Y.J. Wang, "Effect of a new additive on mechanical properties of hot-pressed silicon carbide ceramics", *Materials Research Bulletin* 37 (2002) 933.
- [2] H. Yao, L. Ouyang and W.-Y. Ching, "Ab-initio calculation of elastic constants of ceramic crystals", *J. Am. Ceram. Soc.* 90[10] (2007) 3194.
- [3] Stephen H. Garofalini and Weiwei Luo, "Molecular dynamics simulations of calcium silicate intergranular films between silicon nitride crystals", *J. Am. Ceram. Soc.* 86[10] (2003) 1741.
- [4] David A. Litton and Stephen H. Garofalini, "Molecular dynamics simulations of calcium aluminosilicate intergranular films on (0001) Al₂O₃ Facets", *J. Am. Ceram. Soc.* 83[9] (2000) 2273.
- [5] Patrick K. Schelling and Simon R. Phillpot, "Mechanism of thermal transport in zirconia and yttria-stabilized zirconia by molecular-dynamics simulation", *J. Am. Ceram. Soc.* 84[12] (2001) 2997.
- [6] J. Tersoff, "Modelling solid-state chemistry: inter-atomic potentials for multi-component systems", *Phys. Rev. B* 39 (1989) 5566.
- [7] J. Tersoff, "Empirical interatomic potential for carbon with applications to amorphous carbon", *Phys. Rev. Lett.* 61 (1988) 2879.
- [8] J. Tersoff, "New empirical model for the structural properties of silicon", *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986) 632.
- [9] M. Tang and S. Yip, "Atomistic simulation of thermo-mechanical properties of β -SiC". *Phys. Rev. B* 49 (1995) 4485.