

고압 Thermal-gradient CVI 공정의 수치모사

Jiang Kaiyu*, Li Hejun, Wang Minjie, Materials Letters, 54 (2002) 419-423

Abstract : 일반적으로 C/C 복합체는 진공 CVI공정에서 제조된다. 이 공정으로부터의 제품은 높은 밀도로 제조된다. 그러나 반응시간이 매우 오래 걸리고, 반응가스를 충분히 이용하지 못한다. 실험결과에 의하면 고압CVI 공정에서 C/C 복합체의 치밀도가 높아지고, 반응가스도 최대로 활용할 수가 있다는 것이다. 하지만, CVI 공정으로 제조된 제품의 밀도의 균일성은 비교적 낮다. 이 문제를 해결하기 위해 수치모사를 통해 고압 thermal-gradient CVI (TG-CVI) 공정의 특성과 가능성을 분석하였다. 그 결과는 TG-CVI를 이용하여 C/C 복합체의 균질성이 증가하고, 치밀화 속도도 증가할 수 있다는 것이다.

1. 서론 : C/C 복합체는 높은 온도에서 높은 강도, 열충격과 마모저항 등에 강하고, 가벼운 기계적 성질을 가지고 있다. CVI는 섬유와 매트릭스의 손상을 피할 수 있는 공정이기 때문에, C/C복합체 제조 공정중 가장 중요한 공정이다.

일반적으로 C/C 복합체의 등온-CVI 공정은 진공을 사용한다. 이 경우 반응가스(프로필렌)의 농도가 낮아서 증착속도도 작고, 반응가스도 충분히 사용될 수가 없다. 이 때문에 C/C 복합체의 가격이 높아지는 것이다. 이 문제를 해결하기 위해 C/C 복합체가 고압에서 TG-CVI에 의해 제조되었다. 또한 수치모사를 하였다.

2. 고압 CVI : 고압 CVI 공정에서는 반응가스가 반응기로 저절로 들어가므로 펌프로 진공을 만들 필요가 없다. 진공 CVI에 비해 반응가스가 반응기에 머무르는 시간이 길어지고, 충분히 이용될 수가 있다. 더구나 반응기에 반응가스의 농도는 매우 높고, 결과적으로 증착속도를 크게 향상시키고 제조 기간을 줄인다.

3. TCVI 공정의 수치모사

3.1. TCVI의 원리 : Fig. 1은 TCVI의 구조도이다. 시료는 2D 탄소섬유로 제작된 속이 빈 실린더 모양의 프리폼이다. 내경 r_1 , 외경 r_2 이다. r_2 의 온도는 r_1 의 온도보다 더욱 낮다. CVI공정 동안 경계가스는 r_2 에서 r_1 으로 확산된다. 외부보다 내부 온도가 더 높으므로, 열화 탄소의 증착속도가 r_2 에서보다 r_1 에서 더 빠르다. 증착공정은 프리폼의 안에서 바깥쪽으로 증착이 이루어 진다. 결과적으로 C/C 복합체의 밀도의 균일도가 향상 될 수 있다.

물질전달, 열전달, 치밀화의 3가지 공정을 포함한다. 이 세 공정의 원리에 따라 치밀화 공정의 첫수모델과 물질전달과 열전달의 dynamic 모델을 세울 수 있다.

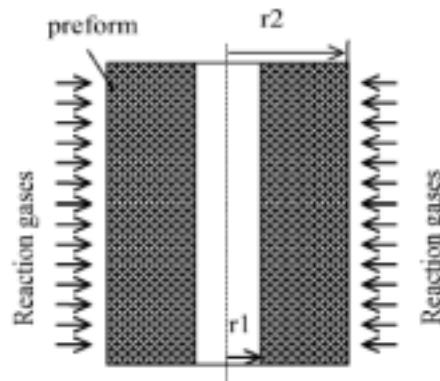


Fig. 1. Sketch of TCVI.

3.2. Dynamic models :

3.2.1. 물질전달식 : TCVI공정에서 반응가스의 흐름은 매우 약하므로 무시할 수 있다. 물질전달의 주된 방법은 반응가스의 확산이다.

$$\left(\frac{1}{r}D_{\text{eff}} + \frac{\partial D_{\text{eff}}}{\partial r}\right) \frac{\partial C_i}{\partial r} + D_{\text{eff}} \frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} - K_s S C_i = 0 \quad (1)$$

The boundary condition is:

$$r = r_1, \frac{\partial C_i}{\partial r} = 0; \quad r = r_2, C_i = C_0$$

게다가 증착공정 동안 반응기 내 반응가스의 농도는 변함이 없다. 결과적으로 물질전달 공정은 정상상태의 확산 공정이다. 연속방정식은 다음과 같다.

$$D_{\text{eff}} = \frac{\epsilon^2}{\kappa_0 \epsilon_0} \frac{D_m + D_k}{D_m D_k} \quad (2)$$

$$K_s = A_0 \exp\left(\frac{\Delta e}{RT}\right) \quad (3)$$

D_{eff} 는 프리폼내 반응가스의 유효확산계수이다. K_s 는 열화탄소의 증착속도계수이다.

3.2.2. 열전달 연속식 : 반응가스의 흐름은 무시되기 때문에 프리폼내 열전달 주된 방법은 전도이다. 시료의 열전달 공정은 축에 대칭인 정상상태 식이다. 에너지 수지식은 다음과 같다.

$$\left(\frac{1}{r}\lambda + \frac{\partial \lambda}{\partial r}\right) \frac{\partial t}{\partial r} + \lambda \frac{\partial^2 t}{\partial r^2} = 0 \quad (4)$$

The boundary condition is:

$$r = r_1, t = t1; \quad r = r_2, t = t2$$

일반적으로 열전도인자(λ)는 프리폼의 기공도분포와 관계가 있다.

탄소 매트릭스와 탄소섬유의 열전도도는 온도 변화와 함께 약간 변화한다. 그러므로 온도기울기가 크지 않은 프리폼내 열전도도는 기공도(ϵ)와 관련있다.

$$\lambda = \epsilon \lambda_s \quad (5)$$

3.3. Geometry model : 탄소섬유로 만들어진 프리폼의 구조는 매우 복잡하기 때문에 시료의 기하학적 구조를 근거 있게 가정하느냐가 수치모사 성공의 열쇠가 된다. 기하학적 구조는 가능한 한 실제 프리폼과 일치해야 한다. 하지만, 실제 프리폼과 똑같이 나타낸다면 구조가 매우 복잡해질 것이다. 그리고 수치모사와 계산과정이 매우 어려워 질 것이다. 더구나 변수가 증가하기 때문에 계산과정에서 에러가 증가할 것이다.

시료의 구조를 Fig. 2와 같이 나타내었다. 이 모델에 의하면 프리폼은 실린더가 층을 이루고 있다. 실린더의 두께는 일정하다. 동일한 직경의 실린더 구멍은 고루 분포하고, 구멍의 반경은

화이버 묶음 사이의 평균 거리의 반으로 간주하였다. 단위 면적 당 구멍의 수는 다음과 같이 나타냈다.

$$n_0 = \frac{\varepsilon}{\pi r_0^2} \quad (6)$$

CVI공정과 함께 열화탄소가 구멍의 벽에 증착하면서 구멍의 반경은 작아진다. 그러면서 프리폼은 점점 밀도가 높아진다. δ_t 시간이 흐른 후 구멍의 반경은 r 에서 r^* 로 바뀐다. 질량 보존 법칙에 기초하여 C_3H_6 에 의해 생성된 열화탄소의 질량은 δ_t 동안 증가된 프리폼의 단위부피당 질량과 같다. 식을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$K_s C_1 S M_i \delta t = \pi n_0 \rho_i (r^2 - r^{*2}) \quad (7)$$

반응가스의 농도와 구멍의 반경의 관계는 식(8)로 나타냈다.

$$r^* = \sqrt{r^2 - \frac{K_s C_1 S M_i \delta t}{\pi n_0 \rho_i}} \quad (8)$$

4. Results of simulation

프리폼내의 반응가스의 농도와 온도구배는 열전달과 물질전달의 연속식을 풀어 구할 수 있다. 프리폼의 기공도 변화는 식(7)으로 계산할 수 있다. TCVI 공정의 프로그램은 Visual Basic과 Matlab로 짜여졌다. 치밀화 공정은 모사될 수 있고, TCVI 공정의 변수영향을 분석할 수 있다. Table 1에 나타내 있다.

Table 1
Parameters of TCVI

r_1 (cm)	r_2 (cm)	r_0 (cm)	ϕ_0 (%)	C_0 (10^{-6} mol/cm ³)
5	15	0.01	55	6.046

4.1. The densification process of TCVI

Fig.3은 프리폼내의 시간에 따른 기공도의 변화이다. 이 그래프에서 r 은 프리폼안의 한 점으로부터 프리폼 축의 중심까지 거리이다. TCVI 공정동안 프리폼에서 온도가 낮은 바깥쪽 부분보다 온도가 높은 안쪽 부분의 기공도가 더 빨리 줄어들음을 나타낸다. 치밀화 공정은 안쪽에서 바깥쪽으로 이루어진다. 결국 프리폼의 모든 기공은 채워진다. 등온-CVI에서는 TCVI에 비교하여 대조적이고, 바깥쪽의 기공이 더 빨리 줄어든다. 시간이 지난 후에는 바깥쪽 기공이 막혀 바깥쪽에서 안쪽으로의 확산이 되지 않는다. 그러면 기공을 다 채울 수 없고 프리폼의 밀도도 균일하지가 않게 된다. 그러므로 균일한 밀도의 C/C 복합체는 TCVI공정으로 제조될 수 있다.

4.2. 온도기울기의 CVI 공정에의 영향 : 짧은 시간에 균일한 밀도의 C/C 복합체를 제조하기 위해서는 CVI공정의 변수가 합리적으로 이루어져야 한다. 고온부의 온도가 확실하면 증착속도는 저온부의 온도의 의한 영향을 받는다. Fig. 5는 온도에 따른 질량의 증가를 보여준다. 그래프는 증착속도가 저온부의 온도가 증가함에 따라 향상되는 것을 가리킨다.

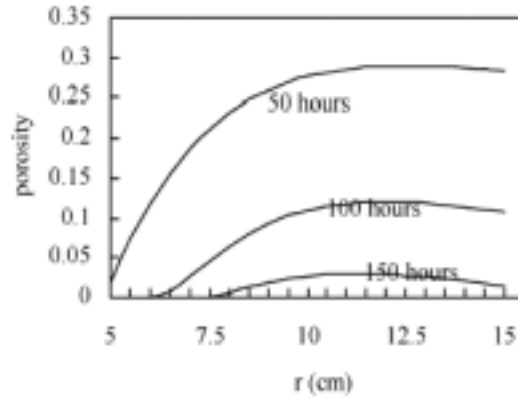


Fig. 3. Porosity distribution at different positions of ICVI.

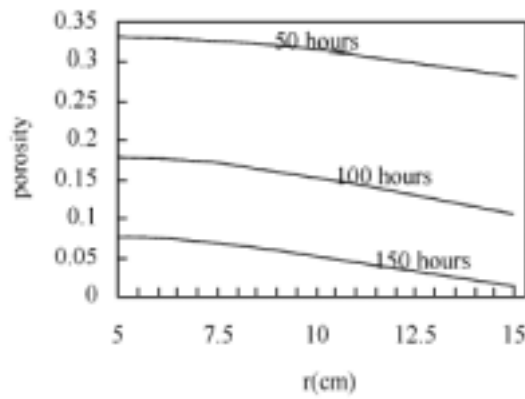


Fig. 4. Porosity distribution at different positions of TCVI.

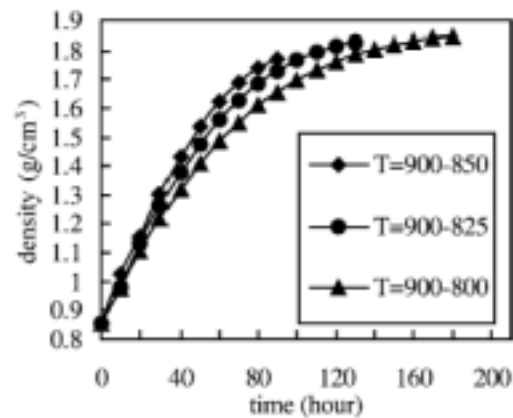


Fig. 5. The relation between mass increase and deposit time by different temperature gradients.

그러나 저온부의 온도가 너무 높으면 시료 외부의 기공이 너무 빨리 막히게 된다. 그래서 밀도가 불균일하게 되고 최종 밀도도 낮게된다.

이 프로그램으로 반응가스의 농도, 반응기 압력, 프리폼의 크기 같은 다른 변수의 영향도 분석될 수 있다.

5. Conclusions

1. 다이나믹 모델식과 기하학적 모델식으로 TCVI공정을 모사할 수 있다.
2. 모사의 결과로 TCVI공정에서는 프리폼의 안 쪽에서부터 바깥쪽으로 증착이 일어난다. 그래서 ICVI에서 외부 기공이 빨리 막혀서 밀도가 불균일하게 되는 것을 피할 수 있다.
3. 프리폼의 온도구배는 복합재의 밀도의 균일한 증착뿐만 아니라 증착속도에도 영향을 준다. 더욱 균일한 밀도의 C/C 복합체는 온도구배를 적당히 변화를 주면 짧은 시간에 제조되어 질 수 있다.