

F-CVI반응기에서 C/SiC 복합체 제조를 위한 실제 작업의 수치모사

김희*, 정귀영, 구형회¹, 백운형¹
 홍익대학교 공과대학 화학공학과, 국방과학연구소¹
 (heeregina@hanmail.net*)

Modeling the actual process for manufacturing C/SiC composites in F-CVI reactor

Hee Kim*, Gui-Yung Chung, Hyung-Hoi Koo¹, Woon-Hyung Baek¹
 Department of Chemical Engineering, Hong-ik University, ADD¹
 (heeregina@hanmail.net*)

서론

본 연구에서는 삼염화메틸규소로부터 탄화규소를 침착시켜 C/SiC 복합체를 제조하는 강제대류 화학증기침착(F-CVI)반응기의 수치모사가 이루어졌다. 실제 증착 반응에서 시료의 표면을 연마한후 시료를 뒤집어 놓고 증착반응을 다시 수행하는것과 같이 본 수치모사에서도 뒤집는 작업에 대한 수치모사를 수행하였다.

이론

수치모사에서 설정된 가정은 다음과 같다. 반응기안은 위치에 관계없이 등온이다. 반응기내에서 가스는 수소와 MTS가 프리폼의 한 쪽면에서 다른 쪽으로 강제대류에 의해 흐른다. 반응물의 물조성은 가스의 진행방향인 z의 함수라고 가정한다. 반응기에서 1몰의 MTS가 반응하여 1몰의 SiC와 3몰의 HCl을 생성할 때 그로부터 얻어지 반응기 내의 가스상의 MTS에 대한 물질수지식은 다음과 같이 구해진다.

$$\frac{1}{A} \frac{\partial QC}{\partial z} - 4\pi Wkr_f C_A = 0 \quad (1)$$

여기서 Q는 전체 가스의 부피유속(cm³/s), r_f는 화이버 반경(cm), W는 프리폼 단위 면적당 화이버 개수(#/cm²), k는 1차 증착반응 속도상수(cm/s)이다. 운동량 수지식으로 적층탑에 대한 식을 사용하였다.

$$\frac{P_z - P_{z+\Delta z}}{\Delta z} = 150 \left(\frac{\mu Q_z / A}{D_f^2} \right) \frac{(1 - \epsilon_z)^2}{\epsilon_z^3} + 1.727 \times 10^{-6} \left(\frac{\rho \left(\frac{Q}{A} \right)^2}{D_f^2} \right) \frac{(1 - \epsilon_z)}{\epsilon_z^3} \quad (2)$$

증착에 의한 화이버 반경의 변화식은 다음과 같다.

$$\frac{\partial r_z}{\partial t} = \frac{qM_m}{\rho_m} k C_{A,z} \quad (3)$$

여기서 q는 MTS 1 mole로부터 증착되는 SiC의 mol수로는 1이다. M_m(g/gmol)과 ρ_m(g/cm³)은 각각 SiC의 분자량과 밀도이다. 위의 식에서 구해진 시간 t에서의 화이버 반경으로 프리폼 단면적 당 증착량 (D_z, [g/(cm² 프리폼 단면)])와 기공도(ε_z)가 다음과 같이 얻어진다.

$$D_z = \pi \sum_{z=0}^L (r_{fz}^2 - r_{fo}^2) \Delta z W \rho_m \quad (4)$$

$$\epsilon_z = 1 - \pi r_{fz}^2 W \quad (5)$$

약 130분이 되면 프리폼의 기공이 막혀 더 이상 반응이 진행되지 못하게 된다. 일차적으로 100 분에 한 번 프리폼을 뒤집은 후에 다시 침착공정을 진행했을 때의 결과를 검토하고, 프리폼내 균일한 침착을 시키고자 했을 때의 뒤집는 시점을 조절한다. 그리고 마지막으로 60, 100, 140, 180 분에 4번 뒤집고 침착공정을 수행했을 때를 기준으로 여러 공정 변수의 영향을 관찰하였다. 수치모사에 사용된 반응조건과 프리폼의 특성치는 Table 1에 나타나 있다.

결과 및 고찰

반응 속도상수를 10[cm/min]으로 하여 수치모사를 수행하였다.

Fig. 1은 프리폼의 가스입구의 시간에 따른 압력변화이다. 프리폼의 위치를 바꿔 준 시간인 100분일 때 압력이 감소하였다가 반응이 진행되면서 다시 압력이 증가하는 것을 보여준다. 시료를 한번 뒤집어 놓고 증착시킴으로써 증착시간을 40분정도 연장하여 증착작업이 170분 정도에 끝나게 할 수 있음을 보여주고 있다.

Fig. 2는 침착 시간 100분에 한번 뒤집어 준 시료의 시간에 따른 기공도 변화를 나타낸 그래프이다. $z=0$ 인 부분의 기공도 변화를 보면 100분이 될 때까지는 침착반응이 진행되어 화이버의 반경이 급격히 증가하여 기공도가 빨리 감소하는 것을 볼 수 있다. 100분에 프리폼의 위치를 바꾸어 주었을 때는 가스가 나가는 출구부분으로 위치가 바뀌었기 때문에 위치를 바꾸기 전보다는 침착반응이 훨씬 덜 일어나 기공도의 감소가 미미한 것으로 보인다.

Fig. 3은 중 프리폼의 위치를 다섯 번 바꾸었을 때의 기공도 변화를 나타낸 그래프이다. 위치를 한 번 바꾸었을 때 $z=0$ 과 $z=H$ 부분의 프리폼의 기공도가 최종적으로 0.33과 0.1 정도가 되었는데, 프리폼의 위치를 다섯 번 바꾸었더니 기공도가 양쪽 모두 0.1 정도로 많이 떨어진 것을 알 수 있다. 이로써 위치를 다섯 번 바꾸었을 때 침착반응이 더 많이 진행된 것을 알 수 있다. 그러나, 프리폼의 위치를 다섯 번 뒤집었지만 ($z=0.15$) 지점의 기공도가 0.47 정도인 것으로 보아 여전히 프리폼의 중간부분에까지 충분히 침착반응이 진행되지 않은 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 부피유속을 각각 100, 500, 1000 cm³/min로 하여 침착반응을 시켰을 때 최초 가스 입구부분($z=0$) 기공도의 시간에 대한 변화를 살펴본 것이다. 침착시간이 각각 60, 100, 140, 180 min 일때 시료를 뒤집어 주어 반응을 하였다. 부피유속이 1,000 cm³/min일 때는 60과 100분일 때 두 번 뒤집어 주고 반응 시킨 것이다. 쉽게 예측할 수 있듯이 부피 유속이 빠를 때에 증착이 빨리 일어나는 것을 볼 수 있다.

Fig. 5는 Fig. 4와 마찬가지로 부피 유속을 바꿀 때 프리폼 중앙부 기공도의 시간에 대한 변화를 보여 주고 있다. 침착 공정이 끝나는 시점에서 부피 유속이 빠를 때에 비교적 낮은 기공도를 보이고 있다. 비록 강제대류 침착 공정(F-CVI)이므로 중심부에 많은 침착물을 남기지 않기 때문에 각 유속에 대해 기공도의 절대적 차이는 크지 않지만 변화 경향에는 확실한 차이가 있음을 볼 수 있다.

Fig. 6은 초기 MTS 농도를 각각 0.04, 0.1, 0.2, 0.3으로 변화시켜 반응하였을 때 프리폼의 중앙 부분에서의 시간에 따른 기공도 변화를 나타낸 그래프이다. MTS의 초기 몰분율을 0.3으로 했을 때 시료의 중앙부분에서 기공도가 약 0.587이 되고, 0.2일 때 약 0.584, 0.1일 때 약 0.583, 0.04일 때는 0.582로 낮아졌다.

결론

프리폼을 다섯 번 뒤집어 주었을 때 기공입구가 막혀 증착 반응이 중단되는 시간은 250 분 정도로 크게 증가하였으나, 프리폼의 중간부분에까지 충분히 침착반응이 진행되지 않은 것을 알 수 있다.

확산 유속의 영향을 고려하면 확산 유속이 빠를 때에 비교적 균일한 증착이 일어나는 것과 마찬가지로, 강제 대류의 영향을 고려할 때도 대류 속도가 빠를 때 비교적 균일한 증착이 일어남을 보여주는 결과라고 하겠다. 또한 초기농도가 낮을때 침착시간이 길어지고 최종기공도가 낮아 지는 것을 알 수 있다.

참고문헌

- [1] L. Cheng, Y. Xu, L.Zhang, X.Yin, Materials science and engineering. 300,219-225(2001).
- [2]. S.J. Tauster, S.C. Fung and R.L. Garten, J. Am. Chem. Soc., 100, 170 (1998).
- [3]. H.O. Pierson and J.F. Smatana, Proc. 2nd Int. Conf. CVD, 487 (1990).
- [4]. Chung.G.Y.and McCoy, B.J.: J. Am. Ceram. Soc., 74(4),746-751(1991).

감사의 글

본 연구는 국방과학연구소의 연구비지원에 의해 연구되었으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

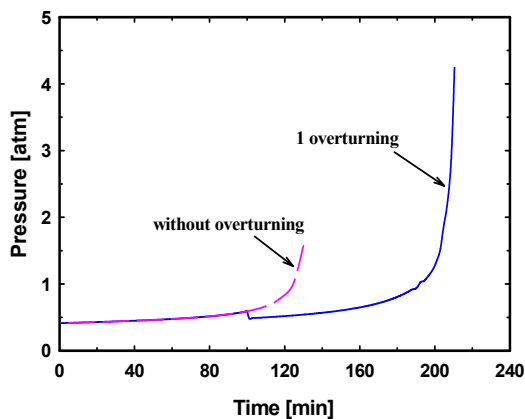


Fig.1. Pressure vs. time at the part of the initial gas entrance ($z=0$) in the preform. The overturning time is 100 min.

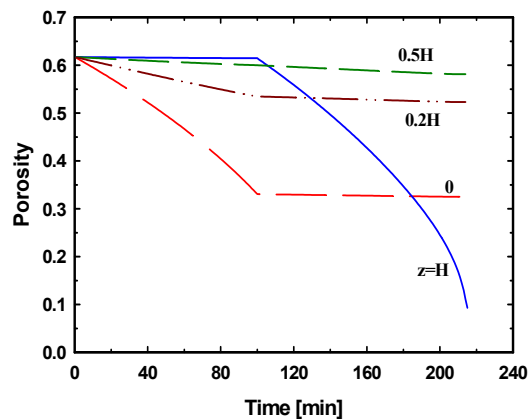


Fig.2. Changes of porosity with time at different positions in the preform. The overturning time is 100 min.

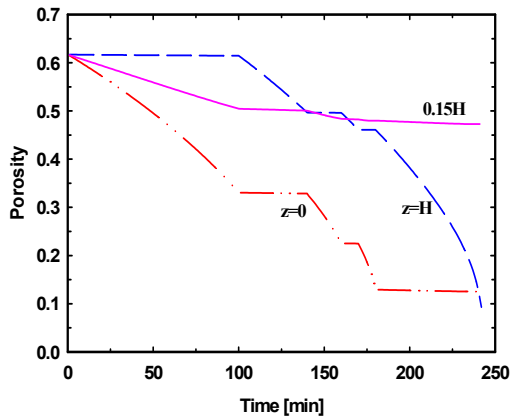


Fig.3. Porosity vs. time at different positions in the preform. The overturning times are 100, 140, 160, 170, and 180 min..

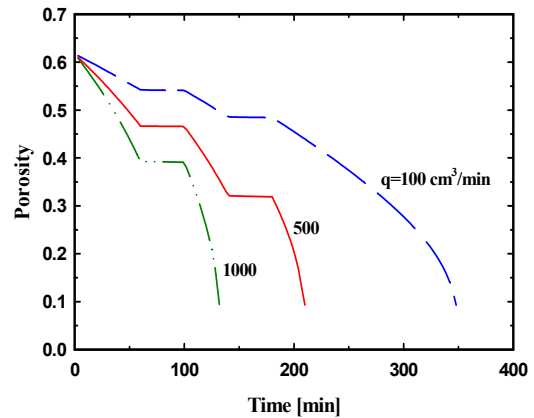


Fig.4. Effects of the flow rate on the porosity of the initial gas entrance ($z=0$) part of the preform. The overturning times are 60, 100, 140, and 180 min.

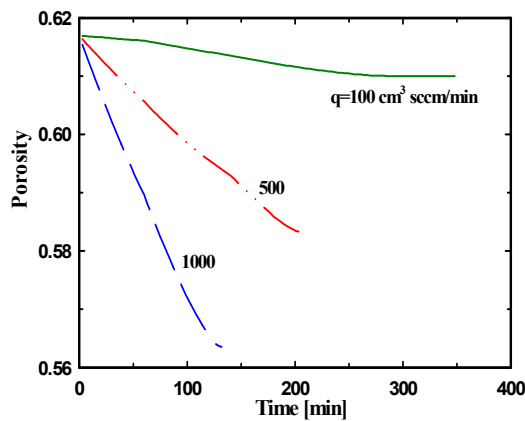


Fig.5. Effects of the flow rate on the porosity of the central ($z=0.5H$) part of the preform. The overturning times are 60, 100, 140, and 180 min.

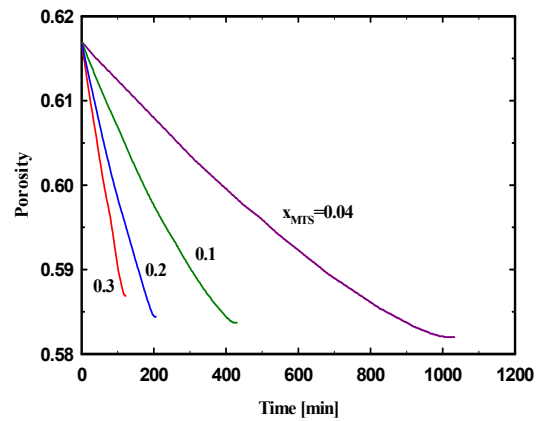


Fig.6. Changes of porosity with time at the center ($z=0.5H$) of the preform for the different initial mole fractions of MTS (x_{A0}).

Table 1. Dimensions of the sample and deposition conditions.

Deposition temperature (T)	1,273 K
Pressure at the exit	100 torr
Thickness of the preform	1.2 cm
Side length of a hole in a layer	3.3×10^{-3} cm
Diameter of the proform	5 cm
Diameter of a fiber ($2r_0$)	7 μ m
Number of fibers in a bundle	3000
Thickness of one layer	0.588 mm
Initial porosity of the sample	0.617