

다단계 화학반응과 밀도화 모델을 이용한 탄소/탄소 복합재 화학기상침투 공정의 확산 및 유동 수치해석

김혜규* · 지우석*[†] · 조남춘** · 박종규**

Numerical Simulation of Diffusion and Flow in Fabrication of Carbon/Carbon Composite Using Chemical Vapor Infiltration

Hye-gyu Kim*, Wooseok Ji*[†], Namchun Jo**, Jonggyu Park**

ABSTRACT: In this paper, a model is developed to simulate carbon/carbon composite fabrication using chemical vapor infiltration, considering density and porosity change in the preform and multi-step hydrocarbons reactions. The model considers the preform as a porous medium whose diffusion and flow properties changes due to the porosity. To verify the theoretical model, two numerical analyses were performed for the case that the flow inside the preform is zero and the case that the flow inside the preform is calculated by fluid mechanics. The numerical results showed good agreement with the experimental data.

초 록: 본 연구에서는 탄화수소를 이용한 탄소/탄소 복합재의 화학기상침투 공정에 대해 프리폼의 밀도 변화, 공극률 변화와 다단계 화학반응을 고려한 수치해석 모델을 개발하였다. 프리폼을 다공성 매질로 가정하여 공극률에 따른 확산 및 유동 특성의 변화를 도입하였다. 검증을 위하여 프리폼 내부 유동이 0으로 제약된 경우와 유동해석을 통해 계산된 경우에 대해 수치해석을 수행하였으며, 해석 결과가 문헌의 실험치와 일치하는 것을 보였다.

Key Words: 탄소/탄소 복합재(Carbon/carbon composites), 화학기상침투법(Chemical vapor infiltration), 수치해석(Numerical analysis)

1. 서 론

탄소섬유 강화 탄소복합재와 같은 세라믹 기지 복합재는 기존 금속보다 높은 열적 안정성과 기존 세라믹보다 우수한 기계적 물성을 가지고 있어 지속적으로 높은 열을 견뎌야 하는 가스 터빈의 구조재, 로켓 엔진의 노즐, 지구 재돌입 시의 우주선 방열판, 브레이크 디스크 등에 사용되고 있다[1]. 탄소섬유 강화 탄소복합재의 생산을 위해 다양한

공정이 개발되었고, 그 중 등압 등온 화학기상침투법(CVI, chemical vapor infiltration)이 탄소/탄소 복합재를 생산하는 주요한 공정으로 널리 사용되고 있다. 일반적으로 CVI 공정에서는 고온 고압 환경에서 기체 상태의 기지재 전구물질을 프리폼에 침투시켜 표면 증착 반응을 통해 내부에서부터 기지재를 채워나가는데, 공정의 시간이 수 주에 달하고 밀도화 수준이 아주 높지는 않다는 한계가 있다[2]. 이를 극복하기 위해 CVI 공정의 내부 형상, 전구물질의 조

Received 12 October 2018, received in revised form 15 February 2019, accepted 20 February 2019

*Department of Mechanical Engineering, Ulsan National Institute of Science and Technology (UNIST), Ulsan, Korea

[†]Department of Mechanical Engineering, Ulsan National Institute of Science and Technology (UNIST), Ulsan, Korea
Corresponding author (E-mail: wsji@unist.ac.kr)

**Agency for Defense Development, Yuseong-gu, Daejeon, Korea

성, 온도와 압력의 선택 등 다양한 변수를 고려해야 하며, 시뮬레이션을 통한 밀도화 과정 예측으로 설계에 걸리는 시간을 줄일 수 있다.

CVI 공정에서는 전구물질의 기체상 화학 반응, 프리폼 내부로 확산과 유동을 통한 기체의 수송, 그리고 프리폼 표면에서의 증착 반응을 통한 밀도화가 서로 영향을 미치며 동시에 발생한다[3]. 화학 반응을 거친 기체가 프리폼 내부에 침투해 기지재가 증착되면 밀도가 증가하고 공극률이 감소하며, 따라서 프리폼을 통과하는 기체의 확산과 유동이 감소하며 기체의 조성이 변화한다. 동시에 내부 표면적이 변화하며 표면 반응의 속도가 변화하여 프리폼의 밀도 증가와 공극률 감소 속도가 변화한다.

본 연구에서는 전구물질의 기체상 및 표면 화학 반응과, 확산과 유동을 통한 물질수송을 포함한 CVI 공정의 수치 해석 모델을 개발하였다. 여기에는 복합재 프리폼의 공극률 변화와 밀도 변화, 그리고 그에 따른 화학반응, 확산, 유동 특성의 변화를 포함하였다.

2. 이론 모델

2.1 CVI 공정의 기본 과정

탄소/탄소 복합재의 CVI 공정에서는 고온 고압 환경에서 탄소 섬유 프리폼 내부에 메테인 기체가 침투하여 탄소 섬유 표면에서 화학 반응이 일어나 탄소가 표면에 증착되고 수소가 발생물질로서 빠져나간다. CVI 공정의 간략한 모식도를 Fig. 1에 그렸다. 이 과정은 넓은 표면을 사용하는 화학기상증착법(CVD, chemical vapor deposition)과 동일하지만, 섬유 프리폼을 사용하는 CVI의 경우 내부 구조가 복잡하여 공정이 진행되면서 섬유가 성장하고 서로 접촉하여

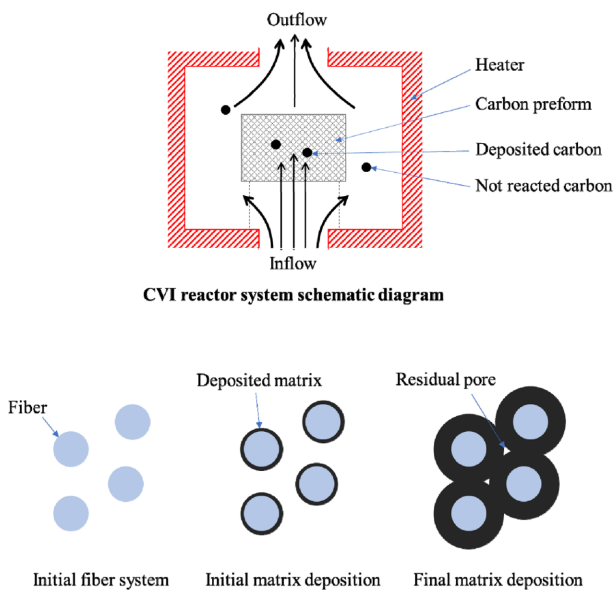


Fig. 1. Schematic of CVI process and fiber growth mechanism

표면적을 비롯한 프리폼 내부 지오메트리가 변해 화학 반응 속도가 달라진다는 점이 특징이다. 따라서 CVI의 수치 해석을 위해서는, 프리폼 내부 지오메트리의 성장 모델, 반응에 관여하는 물질의 수송 모델, 메테인의 중합과 표면 증착을 포함한 화학 반응의 모델링이 모두 필요하다.

2.2 프리폼 성장

프리폼은 수많은 섬유로 이루어져 있어 상당한 규모의 공극과 표면반응이 일어날 수 있는 넓은 표면적을 가지고 있다. 따라서 프리폼은 위치와 시간에 따라 변화하는 공극률을 가지는 다공성 매질로 가정할 수 있으며, 공정이 진행됨에 따라 증착으로 인해 섬유의 직경이 증가하면 표면적, 공극 반경, 굴곡률(tortuosity), 투과도(permeability) 등 다양한 기하학적 특성이 변화한다. 표면적이 증가하면 표면 반응의 빈도가 증가하므로 탄소 증착이 더 빨라진다. 섬유 직경이 증가하고 공극 반경이 감소하면 분자가 이동할 수 있는 공간이 좁아지므로 확산이 느려진다. 이러한 변화는 최종적으로 증착 속도에 영향을 준다.

Li 등[4-6]은 무작위 펠트로 이루어진 프리폼의 섬유 반지름을 수치적으로 늘리는 해석 방법을 사용하여 프리폼 공극률에 따른 단위부피당 표면적과 평균 공극 반경을 예측하였다. Fig. 2에 그 결과를 도시하였다. 공극률이 감소함에 따라 평균 공극 반경은 감소하고, 단위부피당 표면적은 증가하다가 감소하는 모습을 보이고 있다. 섬유 반지름이 증가할수록 섬유 표면적은 증가하지만, 섬유들이 맞닿기 시작하면 섬유 표면적은 오히려 감소하기 때문이다.

2.3 굴곡률 예측

굴곡률은 다공성 매질을 지나는 유체의 평균 경로 길이(flow length)가 다공성 매질이 없을 때에 비해 얼마나 길어지는지를 나타내는 척도로, 공극률이 1인 완전히 빈 공간이라면 굴곡률은 1의 값을 가지고, 공극률이 작아질수록 굴곡률은 무한히 커지는 경향을 보인다. 굴곡률은 다공성 매

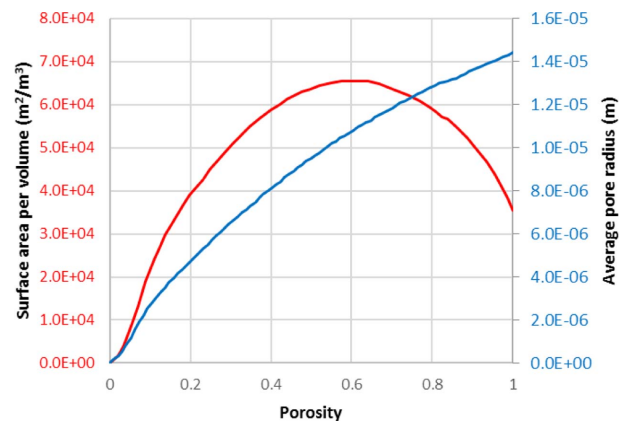


Fig. 2. Surface area (red) and average pore radius (blue) of the felt preform changing over its porosity [6]

질의 독립적인 기하학적 특성 중 하나지만 일반적으로 무작위하게 구성된 다공성 매질의 경우 공극률과 굴곡률은 일정한 관계를 가진다고 가정할 수 있다[7]. 본 연구에서는 굴곡률 τ 를 공극률 ε 에 대해 다음과 같이 가정하였다.

$$\tau = 1 - \frac{1}{2} \log \varepsilon \quad (1)$$

2.4 확산계수 예측

각 화학종은 확산을 통해 수송된다. Fick의 확산 법칙에 의해 각 물질의 농도는 다음과 같은 식을 만족한다.

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_i = R_i \quad (2)$$

$$\mathbf{J}_i = -D_i \nabla c_i + u c_i \quad (3)$$

여기서 c_i 는 물질 i 의 농도, \mathbf{J}_i 는 물질 i 의 총유량벡터, R_i 는 화학 반응 등으로 인해 내부에서 발생하는 추가적인 농도 변화량이다. 물질의 총유량은 식 (3)에서와 같이 농도구배에 의한 확산 유량(첫째 항)과 유체의 유동에 의한 이류 유량(둘째 항)의 합으로 나타낼 수 있다. 이 때 확산계수 D_i 는 Fuller-Schettler-Giddings의 실험식[8]을 이용해 근사하였다.

$$D_{ij} = 10^{-7} \frac{T^{1.75} \sqrt{1/M_i + 1/M_j}}{P(V_i^{1/3} + V_j^{1/3})^2} \quad (4)$$

여기서 D_{ij} 는 물질 j 내부에서 물질 i 의 확산계수(m^2/s), T 는 온도(K), P 는 압력(atm), M_i 는 물질 i 의 분자량(g/mol), V_i 는 확산용적으로, 물질 분자의 물리적 크기를 표현한 값이며 큰 값을 가질수록 다른 분자와 충돌할 가능성이 높아져 확산이 방해받는다. 확산용적의 값은 물질의 분자구조를 기반으로 계산할 수 있으며 Table 1에 그 값과 확산 계수 값을 정리하였다.

확산은 일반적으로 분자간 충돌과 관련이 있다. 그러나 Fig. 3과 같이 공간의 규모에 따라 확산 메커니즘이 달라지는데, 분자의 평균 자유이동경로(mean free path)가 공극 반경보다 크다면 확산은 분자와의 충돌이 아니라 공극 벽과의 충돌에 영향을 더 크게 받는다. 이것은 평행하고 직선적

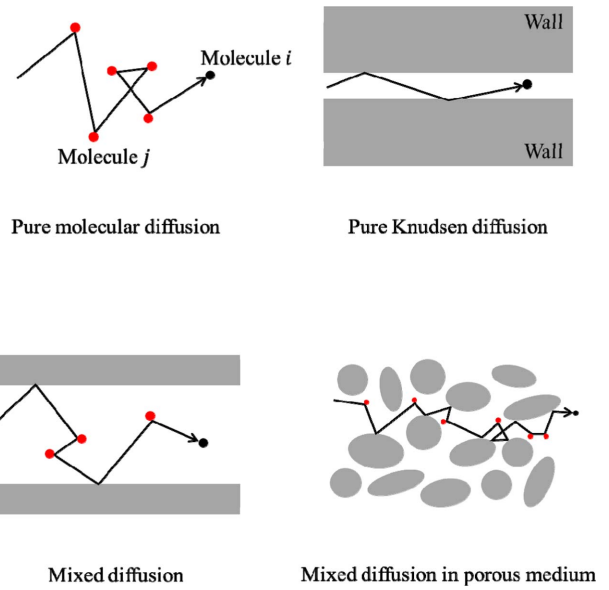


Fig. 3. Micro-scale diffusion mechanism for a gas molecule i , in gas j and porous medium

인 원형 공극에 대해 Knudsen 확산으로 표현할 수 있다. 그 확산 계수의 값은 다음과 같다.

$$D_{iK} = \frac{2\bar{r}}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \quad (5)$$

여기서 \bar{r} 는 평균 공극반경, T 는 온도, M_i 는 물질 i 의 분자량, R 는 기체상수이다. 분자와의 충돌과 벽과의 충돌을 모두 고려하면, 총 확산 계수 D_i^t 는 두 종류의 확산 계수를 결합하여 얻을 수 있다[9].

$$\frac{1}{D_i^t} = \frac{1}{D_{ij}} + \frac{1}{D_{iK}} \quad (6)$$

이것은 평행하고 직선적인 원형 공극에 대한 확산 계수이다. 그러나 펠트 프리폼처럼 공극이 불균일하고 서로 연결되어 있는 경우에는 공극을 통과하는 기체 분자의 경로가 복잡하게 길어진다. 따라서 무작위한 형태의 다공성 매질에 대한 유효 총 확산 계수 $D_i^{t, \text{eff}}$ 를 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$D_i^{t, \text{eff}} = \frac{\varepsilon}{\tau} D_i^t \quad (7)$$

여기서 ε 은 공극률, τ 는 굴곡률이다.

2.5 투과도 예측

프리폼을 다공성 매질로 가정하면, 프리폼을 지나가는 유체는 흐름에 방해받지 않고 속도와 압력이 변한다. 투과도가 높을수록 유체는 다공성 매질을 방해 없이 통과할 수 있다. Konezy[10]와 Carman[11]은 여러 입자가 쌓여 만들

Table 1. Diffusivity calculation of chemicals in nitrogen

	Molecular weight (g/mol)	Diffusion volume V_i	Diffusivity (m^2/s) at 1350 K, 1 atm
N_2	28.01	17.9	-
H_2	2.01	7.07	9.6320×10^{-4}
CH_4	16.04	24.42	2.7909×10^{-4}
C_2H_4	28.05	40.92	1.9722×10^{-4}
C_2H_2	26.04	36.96	2.0883×10^{-4}
C_6H_6	78.15	90.68	1.1824×10^{-4}

어진 다공성 매질에 대해 투과도를 근사하는 실험식을 구하였다.

$$\kappa = \frac{\Phi^2 D_p^2}{150} \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2} \quad (8)$$

여기서 κ 는 다공성 매질의 투과도, Φ 는 다공성 매질을 이루는 입자의 구형도(sphericity), D_p 는 입자 직경이다. 구형도는 입자가 구형이 아니더라도 그와 동일한 부피를 가지는 구체의 직경을 이용해 계산된다. 무작위 펠트는 원기둥형상의 입자로 구성되어 있으므로, 구형도는 0.75 정도의 값을 가지는 것으로 가정할 수 있다.

섬유의 직경은 CVI 공정이 진행됨에 따라 프리폼이 성장하면서 값이 달라진다. InfiSoft[12]는 CVI와 유사한 섬유 성장 시뮬레이션을 통해 프리폼 공극률과 평균 섬유 반경의 관계를 근사하는 모델을 제안하였다.

$$-\log \varepsilon = \pi L r_b^2 \quad (9)$$

여기서 r_b 는 평균 섬유 반경, L 은 단위부피당 섬유의 길이 총합이다. 이 때, L 의 값은 문헌[6]에서 밝힌 펠트 프리폼의 기하학적 정보를 이용, $5.467 \times 10^8 \text{ m/m}^3$ 의 값을 사용했다.

2.6 탄화수소 반응 체계

CVI 공정에서 일어나는 탄화수소의 화학 반응은 프리폼 외부 또는 프리폼의 공극 안에서 기체 상태의 탄화수소 사이에서 일어나는 기체 반응과, 섬유 표면에서 기체 상태의 탄화수소가 고체 상태의 탄소로 증착되는 표면 반응으로 나눌 수 있다. CVI 공정에서 일어나는 탄화수소의 단순화된 화학 반응 모식도를 Fig. 4에 그렸다.

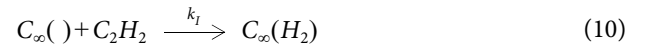
기체 반응의 경우, Li 등[4-6]은 프로페인(C_3H_6)을 이용한 CVD 실험을 통해 반응에 참여하는 가장 영향력 있는 화학종을 메테인(CH_4), 에틸렌(C_2H_4), 아세틸렌(C_2H_2), 벤젠(C_6H_6), 수소(H_2)로 가정했다. 그리고 이 화학종이 순차적인 화학반응을 통해 생성되고 소모된다고 가정하여 그 반응속도를 계산하였다. 그 결과를 Table 2에 정리하였다. 이 때 마지막 반응물인 무거운 탄화수소($\text{C}_{>6}\text{H}_x$)는 반응로 내부에서 다른 요인에 의해 사라지지 않지만, 분자량이 너무

Table 2. Gas reaction kinetic data

Reactions		$k = A e^{-E_a/RT}$	
		A	E_a
$\text{CH}_4 \rightarrow 1/2 \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	k_1	2.857×10^9	-251.648
$\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	k_2	1.172×10^{15}	-355.230
$\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow 1/3 \text{C}_6\text{H}_6$	k_3	2442.3	-79.925
$\text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_{>6}\text{H}_x$	k_4	30061	-107.370

무겁기 때문에 프리폼 내부 표면 반응이 무시할 만한 수준이고 확산 방정식에서 확인할 수 있듯이 그 존재가 다른 화학종의 확산에 영향을 미치지 않으므로, 무거운 탄화수소의 양은 현재 해석에서 더 이상 고려할 필요가 없다.

표면 반응의 경우 탄화수소는 고온 고압 환경에서 탄소 표면의 반응점과 결합해 탄소-수소 복합체를 이룬다. 이후 수소가 떨어져 나가면 탄소는 영구적으로 표면에 증착한다. 이 때 탄소-수소 복합체의 화학적 안정성은 상당히 높기 때문에[13], 수소는 탄화수소 증착 과정에서 경쟁자가 된다. 다음은 참고문헌에서 보인 에틸렌의 예시를 요약한 것이다. 에틸렌의 증착 반응은 다음과 같다.



여기서 $\text{C}_\infty(\cdot)$ 는 탄소 표면의 반응점, $\text{C}_\infty(\text{H}_2)$ 는 수소가 결합된 반응점이다.

모든 반응을 일차반응으로 가정하면 각 반응의 반응속도는 다음과 같이 계산된다.

$$r_I = k_I c(\cdot) c_{\text{C}_2\text{H}_2} \quad (12)$$

$$r_{II} = k_{II} c_{(\text{H})} - k_{-II} c(\cdot) c_{\text{H}_2} \quad (13)$$

여기서 $c(\cdot)$ 는 반응점의 표면 농도, $c_{(\text{H})}$ 는 수소가 결합된 반응점의 표면 농도, $c_{\text{C}_2\text{H}_2}$ 와 c_{H_2} 는 각 화학종의 농도이다. 이 때, 표면 반응점의 총 개수는 일정하고, 정상상태에서 두 반응의 속도는 같아야 하므로,

$$c = c(\cdot) + c_{(\text{H})} \quad (14)$$

$$r_I = r_{II} = r_S \quad (15)$$

식 (12)~(15)를 결합하면 다음과 같다.

$$r_S = \frac{c \frac{k_I k_{II}}{k_{-II}}}{\frac{k_{II}}{k_{-II} c_{\text{C}_2\text{H}_2}} + \frac{k_I}{k_{-II}} + \frac{c_{\text{H}_2}}{c_{\text{C}_2\text{H}_2}}} \quad (16)$$

탄소-수소 복합체의 안정성이 매우 높으므로 $k_{II} \ll k_{-II}$ 로

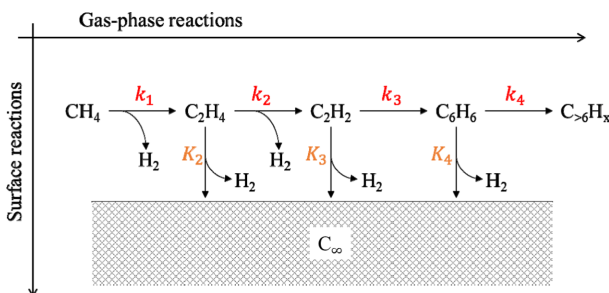


Fig. 4. Schematic of the hydrocarbon reaction chain in CVI [6]

Table 3. Surface reaction kinetic data

Reactions		$K = Ae^{-E_a/RT} f(a)$		
		A	Ea	a
$\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2 \text{H}_2$	K_1	0		
$\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow 2 \text{C} + 2 \text{H}_2$	K_2	72.4	155.0	1.104
$\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{C} + \text{H}_2$	K_3	13.5	126.0	3.269
$\text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow 6 \text{C} + 3 \text{H}_2$	K_4	4.71×10^5	217.0	0.5887

볼 수 있어 $k_{II}/k_{-II}c_{\text{C}_2\text{H}_2} \approx 0$ 이 되므로, 전체 반응속도는 다음과 같다.

$$r_s \approx ck_{II} \left(\frac{\frac{k_I}{k_{-II}}}{\frac{k_I}{k_{-II}} + \frac{c_{\text{H}_2}}{c_{\text{C}_2\text{H}_2}}} \right) = ck_{II} \frac{a}{a + \frac{c_{\text{H}_2}}{c_{\text{C}_2\text{H}_2}}} \quad (17)$$

만약 수소의 영향이 없어 식 (11)의 역반응이 존재하지 않는다면, 식 (10)~(11)는 순차적인 반응이 되고 이 경우 가장 느린 반응속도 k_{II} 가 전체 반응속도를 결정해 전체 반응속도는 $r_s' = ck_{II}$ 가 된다. 따라서 식 (17)의 괄호 안의 부분은 수소의 반응 억제 효과를 나타내는 항으로 볼 수 있다. 이 값은 화학종의 종류에 따라 달라지며, Becker 등[13]에 의해 실험적인 값이 구해졌다. 표면 반응의 속도를 Table 3에 정리하였다[5]. 이 반응은 표면에서 일어나는 반응이므로 생산물인 탄소의 농도가 단위 면적당 몰수로 정의되어 있으며 반응 속도도 면적 기준으로 정의되어 있다. 이를 부피 기준으로 계산하기 위해서는 프리폼의 내부 표면적을 곱해야 한다.

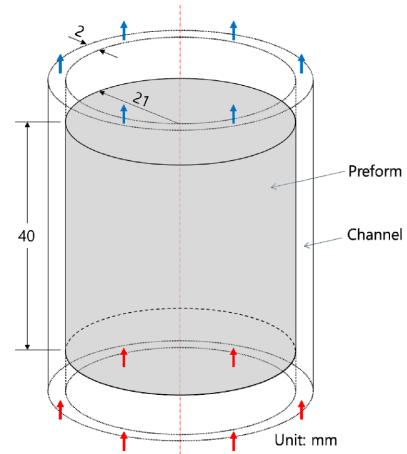
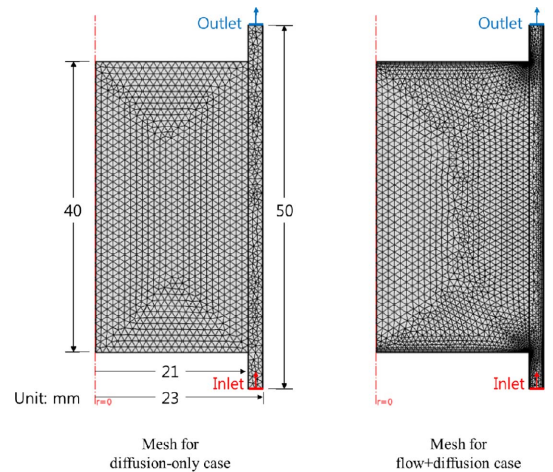
$$k = S_v K \quad (18)$$

여기서 k 는 부피 기준 반응속도(1/s), K 는 면적 기준 반응속도(m/s), S_v 는 단위부피당 표면적(m^2/m^3)이다.

3. 수치해석

3.1 해석 모델

축대칭 형상의 2차원 모델[5]을 설정하여 상용 프로그램 COMSOL을 이용해 수치해석을 진행하였다. 프리폼은 직경 42 mm, 높이 40 mm의 원기둥 형상이며 프리폼을 둘러싼 2 mm 폭의 작은 채널을 통해 기체가 흘러들어와 프리폼 내부로 들어오는 조건을 설정하였다. 채널의 길이는 프리폼 앞뒤로 5 mm씩의 여유를 두었다. 프리폼과 채널의 형상을 Fig. 5에 도시하였다. 채널을 흐르는 기체는 처음부터 완전발달된 층류유동으로 움직인다고 가정하며, 기체 반응은 일어나지만 표면 반응은 표면적이 매우 적어 그 양을 무시할 수 있다고 가정한다. 프리폼 내부에서는 기체 반응과 표면 반응이 모두 일어나며 프리폼의 각 위치의 공극률에

**Fig. 5.** Simplified diagram of the preform and channel geometry**Fig. 6.** Two meshes generated for diffusion-only case and flow+diffusion case

따라 표면적, 굴곡률, 투과도, 확산계수가 결정된다. 프리폼 내부에서의 유동은 거의 0에 가깝기 때문에, 내부 유동 속도를 0으로 가정하는 순수 확산 모델과 내부 유동 속도를 0으로 하지 않고 유동 방정식으로 푸는 유동 및 확산 모델, 두 가지 경우에 대해 해석을 수행하였다. 요소망의 크기는 0.001 mm로 설정하여 삼각형 요소를 자동으로 생성하였다. 벽 주변에서는 유동 해석을 위해 요소 크기를 작게 조정하였다. 두 경우의 요소망을 Fig. 6에 도시하였다. 모델 크기와 경계조건은 두 경우에 동일하다.

3.2 구성방정식

유체를 구성하고 있는 각 화학종의 확산은 확산 방정식과 유동 방정식에 지배된다. 화학 반응을 통해 탄소가 프리폼에 증착되면 그 양에 비례해 프리폼의 밀도가 높아지고 공극률이 낮아진다. 채널에서는 각 화학종에 대해 다음과 같은 방정식이 적용된다[14,15].

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \rho(\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = \nabla \cdot \left[-p\mathbf{I} + \mu(\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) + \frac{2}{3}\mu(\nabla \cdot \mathbf{u})\mathbf{I} \right] \quad (19)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (20)$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \nabla \cdot (-D_i \nabla c_i + c_i \mathbf{u}) = R_i \quad (21)$$

여기서 c_i 는 화학종의 농도, D_i 는 화학종의 확산계수, \mathbf{u} 는 유체의 속도, ρ 는 유체의 밀도, μ 는 유체의 점도, R_i 는 화학 반응으로 인한 시간당 농도 변화량이다. 프리폼 내부에서는 다음과 같은 방정식과 프리폼 지오메트리 변화가 적용된다[14,15].

$$\frac{1}{\varepsilon} \rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \frac{1}{\varepsilon} \rho(\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = \nabla \cdot \left[-p\mathbf{I} + \mu \frac{1}{\varepsilon} (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) + \frac{2}{3} \mu \frac{1}{\varepsilon} (\nabla \cdot \mathbf{u})\mathbf{I} \right] - \left(\frac{\mu}{k} + \frac{Q}{\varepsilon^2} \right) \mathbf{u} \quad (22)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = Q \quad (23)$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \nabla \cdot (-D_i^{\text{eff}} \nabla c_i + c_i \mathbf{u}) = R_i \quad (24)$$

$$\frac{\partial p_p}{\partial t} = -Q = M_C R_C \quad (25)$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = \frac{Q}{\rho_C} = -\frac{M_C R_C}{\rho_C} \quad (26)$$

여기서 D_i^{eff} 는 각 화학종의 프리폼 내부에서의 유효 확산계수, Q 는 유체의 시간당 총질량 변화량, k 는 프리폼의 투과도, ε 은 프리폼의 공극률, ρ_p 는 프리폼의 밀도, $M_C = 12.01$ g/mol는 탄소의 물질량, ρ_C 는 증착된 탄소의 밀도이다. 유

체에서 잃은 질량은 모두 프리폼에 증착되므로 식 (25)~(26)이 만족된다. 표면에 증착된 탄소는 결정구조에 따라 밀도가 다르지만[16], 평균값으로 1760 kg/m^3 를 사용하였다. 시간당 농도 변화량은 화학 반응 속도에 의해 결정되며 Table 4에 정리하였다. 벤젠(C_6H_6)이 무거운 탄화수소($\text{C}_{>6}\text{H}_x$)로 변하는 반응은 채널에서는 일어나지만 프리폼 내부에서는 공극의 작은 부피 때문에 일어나지 않는다[6].

순수 확산 모델에서 프리폼 내부에서의 유체 속도 \mathbf{u} 를 0으로 가정할 경우 유동 방정식을 배제하고 순수하게 확산 방정식으로만 문제를 풀 수 있다. 이 경우 식 (21)과 식 (24)~(26)만이 해석에 관여한다.

3.3 경계 조건

유체 유입 압력은 게이지 압력 22.5 kPa 로 유입되는 기체는 순수한 메테인(CH_4)이며 다른 화학종은 없다. 모델 내부는 초기에 반응에 관여할 화학종이 하나도 없는 상태이다. 이것은 반응로 내부가 질소와 같은 비반응성 기체로 가득 차 있는 것을 모사한 것이다. 벽에서의 확산은 없고 점착 조건(non-slip)을 가정한다. 유입 기체는 처음부터 완전 발달된 층류유동으로 유입되는 것으로 가정하여 식 (27)과 같이 회전축으로부터의 거리 r 에 대한 함수로 속도 프로파일을 가지고 있다.

$$u(r) = \frac{\bar{u}(r-r_1)(r-r_2)}{(r_1^2+r_1r_2+r_2^2)/3-(r_1+r_2)^2/2+r_1r_2} \quad (27)$$

여기서 \bar{u} 는 평균 유입속도, r_1 , r_2 는 채널의 양 끝 위치이다. 본 모델에서 평균 유입속도는 0.45 m/s 로 설정하였고, 채널의 양 끝은 $r_1 = 0.021 \text{ m}$, $r_2 = 0.023 \text{ m}$ 이다. 모델 내부 온도는 1368 K 로 균일하게 설정하였다. 프리폼의 초기 공극률은 92.9% , 초기 밀도는 0.125 g/cm^3 로 설정하였다.

4. 결 과

4.1 순수 확산 모델

CVI 공정에서 목표로 하기 좋은 수치는 탄소 증착 과정을 통한 탄소복합재의 밀도화 양상과 최종 밀도이다. 시간에 따른 탄소복합재의 평균 밀도 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 실험치(파란 원)와 해석치(파란 실선)가 유사하게 변화하며 120시간에서의 최종 밀도가 1.81 g/cm^3 로 일치함을 확인할 수 있다. 밀도 변화는 초기 약 50시간동안 선형적인 증가를 보이다가, 기울기가 감소하여 70시간을 넘어서면 더 느린 속도의 선형적인 증가로 변화한다. 기울기가 감소하는 원인은 프리폼이 충분히 성장하여 공극률이 낮아져 표면적이 작아지고 표면 반응의 속도가 감소하기 때문이다.

Fig. 8에서 시간에 따른 공극률, 밀도, 탄소 증착 속도의 변화를 도시하였다. 공극률이 선형적으로 감소하는 동안 밀도가 선형적으로 증가하고, 탄소 증착 속도는 일정 범위 안

Table 4. Concentration rate by chemical reactions

Species	Concentration rate (mol/m ³ s)	
	Channel	Preform
CH_4, c_1	$-k_1 c_1$	$-k_1 c_1$
$\text{C}_2\text{H}_4, c_2$	$+\frac{1}{2}k_1 c_1 - k_2 c_2$	$+\frac{1}{2}k_1 c_1 - k_2 c_2 - S_v K_2 c_2$
$\text{C}_2\text{H}_2, c_3$	$+k_2 c_2 - k_3 c_3$	$+k_2 c_2 - k_3 c_3 - S_v K_3 c_3$
$\text{C}_6\text{H}_6, c_4$	$+\frac{1}{3}k_3 c_3 - k_4 c_4$	$+\frac{1}{3}k_3 c_3 - S_v K_4 c_4$
H_2, c_5	$+k_2 c_2 + k_3 c_3$	$+k_2 c_2 + k_3 c_3 + S_v (2K_2 c_2 + K_3 c_3 + 3K_4 c_4)$
$\text{C}_{\text{deposited}}$	0	$+S_v (2K_2 c_2 + 2K_3 c_3 + 6K_4 c_4)$

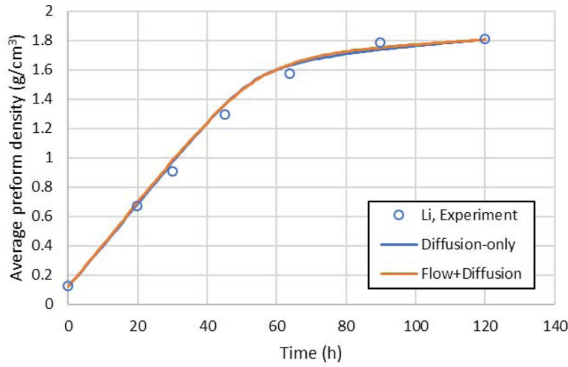


Fig. 7. Volume-averaged preform density over time, for diffusion-only case, flow+diffusion case, and experiment data

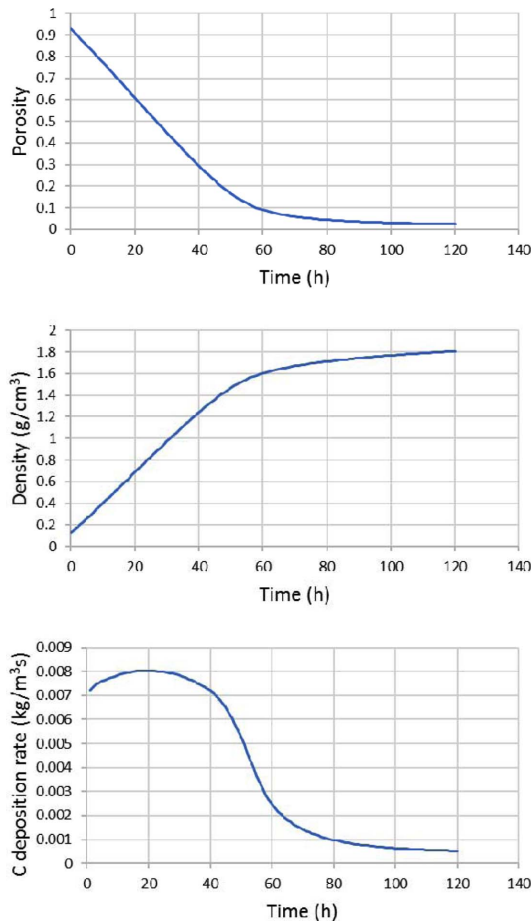


Fig. 8. Volume-averaged porosity, density, and carbon deposition rate over time for diffusion-only case

의 값을 가지는 것을 확인할 수 있다. 또한 공극률이 물리적 한계인 0에 가까워지면서부터 탄소 증착 속도가 급격하게 감소하고 밀도 증가가 정체되는 것을 확인할 수 있다. 이것은 낮은 공극률 영역에서는 공극률이 감소할수록 표면적이 작아지기 때문이며, 또한 공극률이 낮아지면서 물질의 확산속도가 감소하여 프리폼 내부까지 침투하기가 어려워지고, 시간이 지날수록 표면 반응의 생성물인 수소의

농도가 높아져 반응 억제 효과가 증가하기 때문이다. Fig. 9에서 1시간, 70시간, 120시간째의 프리폼 공극률, 밀도, 탄소 증착 속도의 분포를 도시하였다. 70시간째부터 공극률이 작아지면서 확산이 어려워져 프리폼 내부의 탄소 증착이 매우 느려지는 것을 확인할 수 있다.

4.2 유동 및 확산 모델

시간에 따른 탄소복합재의 평균 밀도 변화를 Fig. 7에 함께 나타내었다.(주황 실선) 순수 확산 모델과 거의 차이를 보이지 않는 것을 확인할 수 있다. 이는 프리폼 내부에서의 유동 속도가 0에 가까울 정도로 작으며, 이 차이가 전체적인 탄소 증착 과정에 크게 영향을 주지 않았기 때문이다. 대표적으로 증착이 빠르게 진행중인 30시간째에서 유동 속도를 Fig. 10에 도시하였다. 프리폼 내부에서 확산 유량과 이류 유량의 크기를 비교하기 위해 30시간째에서 가장 양이 많은 메테인(CH_4)의 유량을 Fig. 11에 도시하였다. 채널

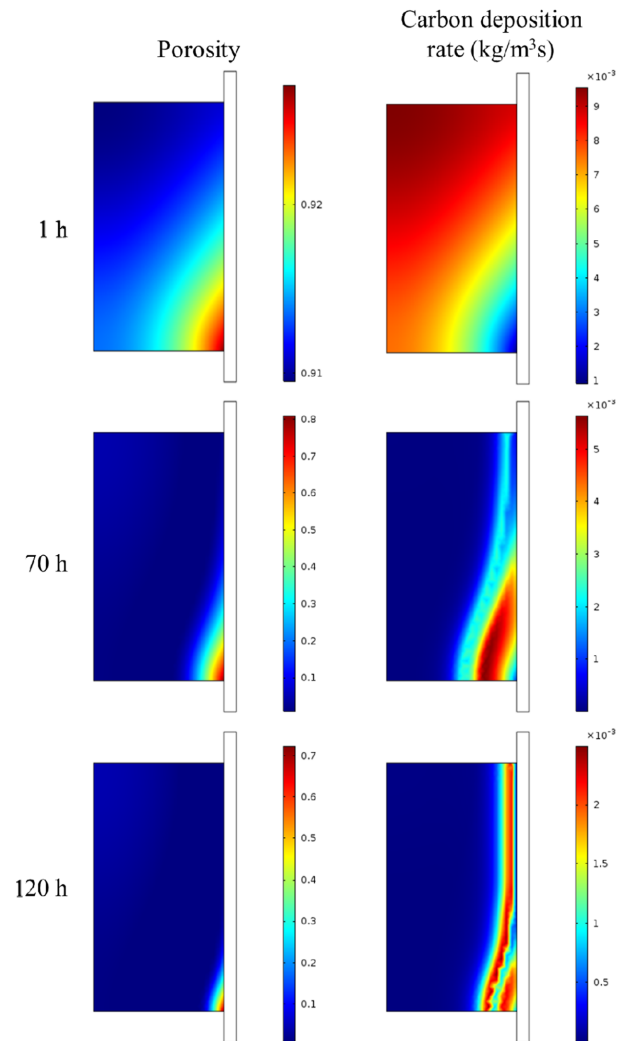


Fig. 9. Porosity, density, and carbon deposition rate in preform at three time points, diffusion-only case

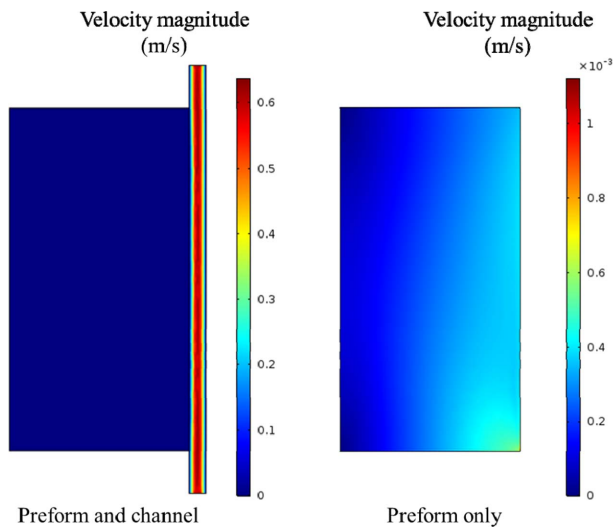


Fig. 10. Velocity magnitude at time 30 h in flow+diffusion case

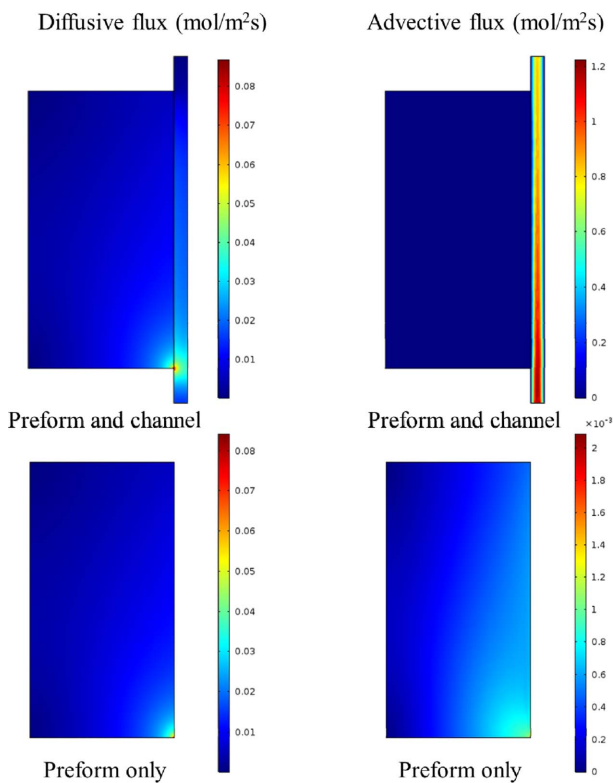


Fig. 11. Comparison of the magnitudes of diffusive flux and advective flux at time 30 h in flow+diffusion case

에서는 유동이 빠르기 때문에 확산보다 이류로 인한 수송이 큰 것을 확인할 수 있다. 반면 프리폼 내부에서는 확산 유량에 비해 이류 유량이 50~100배 가량 적어 프리폼 내부 유동 속도의 존재는 프리폼 내부로의 물질 수송에 큰 영향을 주지 않는다는 것을 확인할 수 있다.

5. 결 론

본 연구에서는 균일 압력과 균일 온도의 CVI 공정을 수치해석 모델로 구현하여 화학 반응에 의한 프리폼의 공극률 및 밀도 변화를 구성하고, 그에 따른 프리폼 지오메트리 변화와 확산 및 유동 성질 변화를 공극률에 대한 함수로 결합하였다. 수치해석은 COMSOL을 이용해 수행되었으며, 그 결과 얻어진 탄소복합재 밀도화곡선은 실험치와 일치하는 결과를 보였다. 또한 프리폼 내부에서의 유동을 고려했을 때와 유동을 0으로 근사했을 때를 비교하여, 프리폼 내부의 유동은 밀도화 결과에 영향이 적다는 것을 확인하였다.

이 모델은 유체 유동에 의한 수송을 포함하기 때문에, 실제 반응로처럼 탄소복합재 프리폼의 부피가 작고 유동 영역의 부피가 큰 경우의 문제도 해석할 수 있는 장점이 있어, 추후 반응로 규모의 등온 등압 CVI의 밀도화 해석에도 이용될 수 있을 것으로 기대한다.

후 기

본 연구는 산업통상자원부와 방위사업청의 지원으로 민군협력진흥원을 통해 진행한 연구의 일환입니다. 지원에 대해 진심으로 감사드립니다.

REFERENCES

1. Savage, G., Carbon-Carbon Composite, Chapman and Hall: London, 1993.
2. Zhang, W.G., and Hüttinger, K.J., "Densification of a 2D Carbon Fiber Preform by Isothermal, Isobaric CVI: Kinetics and Carbon Microstructure", *Carbon*, Vol. 41, 2003, pp. 2325-2337.
3. Norinaga, K., and Deutschmann, O., "Detailed Kinetic Modeling of Gas-phase Reactions in the Chemical Vapor Deposition of Carbon from Light Hydrocarbons", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 46, 2007, pp. 3547-3557.
4. Li, A., and Deutschmann, O., "Transient Modeling of Chemical Vapor Infiltration of Methane Using Multi-step Reaction and Deposition Models", *Chemical Engineering Science*, Vol. 62, 2007, pp. 4976-4982.
5. Li, A., Norinaga, K., Zhang, W., and Deutschmann, O., "Modeling and Simulation of Materials Synthesis: Chemical Vapor Deposition and Infiltration of Pyrolytic Carbon", *Composite Science and Technology*, Vol. 68, 2008, pp. 1097-1104.
6. Tang, Z., Li, A., Hatakeyama, T., Shuto, H., Hayashi, J., and Norinaga, K., "Transient Three-dimensional Simulation of Densification Process of Carbon Fibre Preforms via Chemical Vapour Infiltration of Carbon Matrix from Methane", *Chemical Engineering Science*, Vol. 176, 2018, pp. 107-115.
7. Matyka, M., Khalili, A., and Koza, Z., "Tortuosity-porosity Relation in Porous Media Flow", *Phys. Rev. E*, Vol. 78, 026306, 2008.

8. Fuller, E.N., Schettler, P. D., and Giddings, J.C., "A New Method for Prediction of Binary Gas-phase Diffusion Coefficients", *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 58, No. 5, 1966, pp. 19-27.
9. He, W., Lv, W., and Dickerson, J., *Gas Transport in Solid Oxide Fuel Cells*, Chapter 2, SpringerBriefs in Energy, 2014, pp. 9-17.
10. Kozeny, J., "Über Kapillare Leitung des Wassers im Boden", *Sitzungsber Akad. Wiss., Wien*, Vol. 136, No. 2a, 1927, pp. 271-306.
11. Carman, P.C., *Flow of Gases Through Porous Media*, Butterworths, London, 1956.
12. Infisoft, *Development of Software and Modeling of Preform Densification by Forced Flow Chemical Vapor Infiltration – Theory Manual*, 2013.
13. Becker, A., Hu, Z., and Hüttinger, K.J., "A Hydrogen Inhibition Model of Carbon Deposition from Light Hydrocarbons", *Fuel*, Vol. 79, 2000, pp. 1573-1580.
14. COMSOL, *COMSOL 5.3 CFD Module User's Guide*, 2017.
15. COMSOL, *COMSOL 5.3 Chemical Reaction Engineering Module User's Guide*, 2017.
16. Delhaes, P., "Chemical Vapor Deposition and Infiltration Processes of Carbon Materials", *Carbon*, Vol. 40, 2002, pp. 641-657.