



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

工學博士學位論文

보온단열재 제조를 위한 화학기상침착
공정에서의 열전달, 기체유동 및 화학
반응에 대한 연구



釜慶大學校大學院

消防工學科

姜承模

工學博士學位論文

보온단열재 제조를 위한 화학기상침착
공정에서의 열전달, 기체유동 및 화학
반응에 대한 연구

指導教授 崔俊鎬

이 論文을 工學博士學位論文으로 提出함.

2018年 2月

釜慶大學校大學院

消防工學科

姜承模

姜承模의 工學博士 學位論文을 認准함.

2018年 2月

委員長 工學博士 崔載旭



委員 工學博士 李致榮



委員 工學博士 林益台



委員 工學博士 呂俊燁



委員 工學博士 崔俊鎬



목 차

제 1 장 서 론	1
1.1 연구 배경	1
1.2 연구 동향	4
1.3 연구 목표	6
1.4 논문의 개요	7
제 2 장 이론적 배경	8
2.1 세라믹 기지 복합체	8
2.2 탄소/탄화규소 복합체	9
2.3 화학기상증착(CVD)	12
2.4 화학기상침착(CVI)	13
2.5 CVI 공정의 기초	15
2.5.1 등온/등압 CVI (Isothermal, isobaric CVI, ICVI)	15
2.5.2 열구배 CVI (Thermal gradient CVI, TG-CVI)	15
2.5.3 압력차 CVI (Forced flow CVI, F-CVI)	16
2.5.4 PG-CVI와 TG-CVI의 비교	17
2.6 전구체(Precursors)	19
2.7 다공성 매체인 프리폼의 구조 모델 및 특성	20
2.7.1 다공도(Porosity)	20
2.7.2 기공구조	21
2.7.3 투과성	22
2.7.4 Darcy 모멘텀 방정식	23

2.8 CVI 공정에서의 열역학, 유체역학 및 운동학적(Kinetic) 현상	25
2.8.1 열역학	25
2.8.2 유체역학	27
2.8.3 Chemical kinetics, 물질전달	28
2.9 반응계(Reaction systems)	31
2.9.1 메틸삼염화규소-수소 시스템	31
2.9.2 사염화규소-수소 시스템	32
2.9.3 사염화규소-메탄-수소	32

제 3 장 CVI 공정에 대한 수치해석 모델 33

3.1 연구에 사용한 PG-CVI 및 TG- CVI 반응기	33
3.2 수치해석	36
3.3 2차원 해석 모델	38
3.4 TG-CVI 반응기에 대한 3차원 해석 모델	43
3.5 수치해석 결과의 분석 방법	48

제 4 장 해석 결과 49

4.1 다공성 프리폼에 대한 모델링	49
4.1.1 해석 모델의 필요성	49
4.1.2 해석 모델 및 결과	49
4.2 2차원 열전달 및 유동해석	55
4.2.1 PG-CVI 공정	55
4.2.2 TG-CVI 공정	58
4.3 3차원 열전달 및 유동해석	63

4.4 해석 결과와 측정값의 비교	68
4.5 치밀화(Densification) 과정	70
4.6 공정 변수의 영향에 대한 조사	76
4.7 설계 최적화 방안	85
4.8 배관 적용을 위한 검토	91
제 5 장 결 론	95
참고문헌	97
Abstract	102



표 목 차

Table 2-1 Ceramic based composites using CVI process.	13
Table 2-2 Comparison of the ICVI, PG-CVI and TG-CVI processes.	18
Table 2-3 Average bulk porosity of some selected materials (Scheidegger, 1974).	21
Table 2-4 Bulk Permeability of some matrices (Scheidegger, 1974).	23
Table 3-1 Characteristics and properties of the preform.	40
Table 3-2 Initial condition and boundary conditions of the CVI process. ...	41
Table 3-3 Process parameters of the TG-CVI process.	47
Table 4-1 Thermal properties and other parameters.	93

그림 목 차

Fig. 1-1 Elements made from SiC composite materials.	3
Fig. 2-1 Applications of SiC composite materials.	11
Fig. 2-2 Comparison between CVD and CVI processes.	14
Fig. 2-3 Five types of CVI processes.	17
Fig. 2-4 Precursors transport and reaction processes in a CVD process.	29
Fig. 2-5 Schematic illustration of the key steps during a CVI process.	30
Fig. 3-1 Schematic diagrams of (a) PG-CVI and (b) TG-CVI reactors.	33
Fig. 3-2 Precursor gas flow in the TG-CVI reactor.	35
Fig. 3-3 Photographs of the TG-CVI reactor considered in this study.	35
Fig. 3-4 Computational mesh systems of (a) PG-CVI and (b) TG-CVI reactor, horizontal direction is the axi-symmetrical line.	39
Fig. 3-5 Three dimensional solid model of the TG-CVI reactor.	43
Fig. 3-6 Simplified domain of the TG-CVI reactor for numerical calculation, (a) before simplification and (b) after simplified of the reactor.	45
Fig. 3-7 Computational grid system of the TG-CVI for 3 dimensional analysis, (a) fine grid system and (b) coarse grid system.	45
Fig. 4.1 Effective thermal conductivity of a porous preform.	50
Fig. 4.2 Permeability variation according to the porosity of a porous medium for two models.	52
Fig. 4.3 Variation of the (a) specific surface S and (b) average pore diameter	

D_p depending on porosity.	54
Fig. 4-4 (a) Temperature distribution in the PG-CVI reactor and (b) enlarged view of the preform.	56
Fig. 4-5 (a) Overall flow field in the PG-CVI reactor and (b) magnified velocity vectors around the preform.	57
Fig. 4-6 Velocity magnitude in the preform of PG-CVI process.	57
Fig. 4-7 (a) Temperature distribution in the TG-CVI reactor and (b) enlarged view of the preform.	59
Fig. 4-8 Temperature profile along the preform thickness. The profile is plotted for the middle of the height of the preform	60
Fig. 4-9 Temperature profile along the preform height. The profile is plotted for the middle of the preform thickness.	60
Fig. 4-10 (a) Flow vectors in the preform and (b) velocity magnitude in the preform of TG-CVI process.	62
Fig. 4-11 Temperature distribution of a cross-sectional area of the TG-CVI reactor.	64
Fig. 4-12 Temperature profiles along the preform height at the inner surface, the middle of the preform (in thickness), and the outer surface for the 2-D and 3-D models.	65
Fig. 4-13 Temperature profiles along the preform thickness at the middle of the preform height for 2-D and 3-D models.	66
Fig. 4-14 Flow pattern in the reactor obtained from 3 dimensional analysis.	67
Fig. 4-15 Thermocouple position in the reactor.	68
Fig. 4-16 Comparison between the computed temperature using two different grid	

systems and the measured temperature.	69
Fig. 4-17 Temperature distribution in the preform at different times during TG-CVI process.	72
Fig. 4-18 MTS molar fraction in the preform according to time during TG-CVI process	73
Fig. 4-19 HCl molar fraction in the preform according to time during TG-CVI process.	74
Fig. 4-20 Deposition rate distribution in the preform according to time during TG-CVI process.	75
Fig. 4-21 Maximum value of SiC deposition rate observed within the preform at the initial stage of the process as a function of pressure in the reaction chamber.	77
Fig. 4-22 Maximum value of SiC deposition rate observed within the preform at the initial stage of the process as a function of temperature at the control point.	77
Fig. 4-23 Distribution of porosity within the preform at different time moments during the process with the temperature at the control point equal to 1200°C.	78
Fig. 4-24 Distribution of porosity within the preform at different time moments during the process with the temperature at the control point equal to 1200°C. (Continuation of 4-23)	79
Fig. 4-25 Maximum value of SiC deposition rate observed within the preform at the initial stage of the process as a function of temperature at the heater.	81
Fig. 4-26 Distribution of porosity within the preform at different time moments	

during the process with the temperature at the control point equal to 1200°C	82
Fig. 4-27 Distribution of porosity within the preform at different time moments during the process with the temperature at the control point equal to 1200°C. (Continuation of Fig. 4-26)	83
Fig. 4-28 Distribution of SiC deposition rate within the preform at different time moments during the process with the temperature at the control point equal to 1200°C.	84
Fig. 4-29 Temperature distribution in the preform when different heater temperature is used for TG-CVI process.	86
Fig. 4-30 Porosity distribution in the preform when different heater temperature is used for TG-CVI process.	87
Fig. 4-31 Schematic illustration of heat fluxes in the original reactor: 1 – heat fluxes in radial direction, 2 – heat fluxes in axial direction.	89
Fig. 4-32 An optimized design of the TG-CVI reactor. Heat insulation is introduced to suppress the axial heat fluxes.	89
Fig. 4-33 a) Temperature distribution in TG-CVI reactor with insulation. b) Temperature distribution within the preform in the same reactor.	90
Fig. 4-34 Temperature profiles along the preform height in the reactor with the insulation (blue lines) in comparison with the temperature profiles in the original reactor (red lines). The profiles are plotted for the inner surface (left, solid lines), middle of the thickness (centre, dashed lines) and the outer surface of the preform (right, dash-dotted lines).	90
Fig. 4-35 Problem definition for temperature of water in a pipe with thermal	

insulator. 92

Fig. 4-36 Time variation of water temperture at the inner surface of the pipe, T_s .
..... 94



제 1 장 서 론

1.1 연구배경

건물이나 산업용 시설 또는 선박 등의 배관은 공학적 견지에서 볼 때, 목적으로 하는 지점까지 유체를 수송하는 중요한 경로이다. 그러나 배관 내의 유체가 동결되면 유체의 수송이 원활하지 않거나 배관이 파손되므로 배관의 설치 목표를 이루지 못하게 하는 주요 원인이 된다. 따라서 배관의 보온 시공은 수계 소화설비에 있어 아주 중요한 공정 중의 하나라고 할 수 있다. 보온단열재는 겨울철 이상저온 시의 배관 또는 극지방을 통과하는 선박 내의 배관 등의 유체의 동결과 배관의 동파를 사전에 예방하여 유체의 수송을 용이하게 하는 중요한 역할을 한다.

최근 많은 관심을 받고 있는 탄소재료는 내열성, 내충격성, 내식성 등이 뛰어나 많은 공학적 응용이 기대되고 있다. 그러나 탄소재료는 내산화성이 부족하여 고온조건에서 쉽게 산화되며, 기계적 강도가 낮은 단점도 가지고 있다[1]. 탄소재료가 가지고 있는 장점을 이용하면서 단점을 보완하여 사용되는 탄소복합재료 중에 탄소재료를 세라믹재료와 결합하여 이용하는 탄소-세라믹복합재료가 있다. 그 중 Fig 1-1에 나타낸 것과 같은 SiC 복합재료는 고온에서 비강도(Specific strength)가 높고 열적 안정성이 뛰어나 우주항공용 비행체의 열차단재(Thermal protection system, TPS)나 연소 챔버, 노즐 등과 같이 높은 내열성질을 필요로 하는 부품에 많이 사용되고 있다.

복합재료는 2개 이상의 원 재료로 구성된 재료를 말하는데, 개별 구성 요소로부터 유래된 특성을 갖게 된다. SiC와 같은 세라믹 기지 복합체(Ceramic matrix composites, CMC)도 복합재료에 속한다. 세라믹 기지 복합체는 일반적으로 세라믹 기지가 주요 구성 요소이며 열-물리적 특성을 강화하거나 개선하기 위해 추가적인 재료 요소가 더해진다. 잘 제조된 복합재료는 높은 강도(Strength)와 강성도(Stiffness), 낮은 밀도와 열 및 전기 전

도성, 높은 경도(Hardness), 우수한 내열성, 화학적 안정성(Chemical inertness) 및 내마모성(wear resistance)을 가진다.

SiC 복합소재를 제조하기 위해 가장 많이 사용되는 방법은 화학기상침착(Cheical vapor infiltration, CVI)공정이다. CVI공정은 화학기상증착(Cheical vapor deposition, CVD)공정의 일종으로서 반응기체가 분해되어 평판 상에 증착되는 CVD공정과 달리, 반응기체가 분해된 후 다공성 프리폼(Preform)의 좁은 틈에 침착된다. CVD와 CVI의 주된 차이는 프리폼의 특성이며, CVI의 경우 프리폼은 전구체 기체가 침착될 수 있는 다공성 매체(porous media)이다. 화학기상침착(CVI) 공정은 섬유(fiber)를 손상시키지 않은 상태로 세라믹 복합체(Ceramic composite)를 생산하는데 널리 사용되는 중요 기술이며, 정밀정형(near-net-shape) 제품의 장점이 있다. 이 기법은 열 및 기계적 특성이 우수한 복합소재를 생산하는데 이상적이다.

앞에서 언급한 바와 같이 CVI공정의 장점은 복합체 생성 후에도 다공성 프리폼이 변형되지 않고 정밀정형 부품을 제조할 수 있다는 점을 들 수 있다. 하지만, 이시우와 이전공이[1] 정리한 바와 같이, CVI공정의 경우 그 공정이 수 백 시간에 이르는 매우 긴 시간에 걸쳐 진행되며, 또한 공정이 진행됨에 따라 다공성 프리폼의 표면에서부터 내부로 침착이 진행되므로 표면과 내부의 농도차나 온도차에 의해 프리폼 내부까지 균일하게 생성물을 침착시키는 것이 어렵다. 따라서 Naslain[2]이 발표한 바와 같이, CVI공정설계에서 가장 중요한 요소는 공정시간을 단축시키는 것과 다공성 프리폼 내부까지 생성물을 균일하게 침착시키는 방안을 마련하는 것이다.

실험을 통해 CVI공정의 설계변수를 찾는 데에는 긴 공정시간으로 인해 오랜 시간이 필요하며 다양한 공정변수를 고려해야 하므로 전산유체역학(Computational fluid dynamics, CFD)를 이용한 공정설계가 주목받고 있다. CFD를 이용한 공정설계의 경우, 실제 공정에 큰 영향을 끼치는 공정변수인 압력, 온도, 반응기체의 유량 등 복잡하고 다양한 변수를 비교적 쉽게 고려할 수 있다. 또한 생성물을 다공성 프리폼에 침착시키는 공정을 이해하기 위해 다공성 프리폼에 대한 해석모델을 적용할 수 있다. CVI공정에서는 프리폼 전체에 걸쳐 치밀화가 균일하게 이루어져야 하는데 반응기체

가 시간에 따라 분해되고 다공성 프리폼에 침착되는 과정에서 그 유동형태와 온도분포에 따라 치밀화 과정이 큰 영향을 받으므로 공정설계를 위해 가장 먼저 CVI 반응기의 내부 유동형태와 온도분포를 파악할 필요가 있다.

본 연구는 탄소섬유로 된 모재(preform)에 전구체(precursor gas)를 이용하여 실리콘을 화학적으로 침착시켜 단열성, 내열성을 향상시킨 보온단열재의 제조공정에 대한 연구이다.



Fig. 1-1 Elements made from SiC composite materials.

1.2 연구 동향

지금까지 CFD를 이용하여 CVD공정에 대해 해석을 수행한 연구는 다수 존재하나, CVI공정에 대한 연구는 많지 않다. 이는 CVI공정으로 생산하는 제품이 주로 고온용 재료에 한정되고 또 CVI공정에 사용되는 반응기가 CVD공정에 사용되는 반응기보다 형태가 복잡하며 다공성 프리폼에 대한 수학적 모델링이 어렵기 때문으로 생각된다.

CVI공정에 대해 CFD를 이용한 해석연구는 크게 두 가지로 나눌 수 있는데, 첫 번째는 다공성 프리폼 내부에 대한 수치적인 모델링을 통하여 내부에서 일어나는 기체의 확산반응과 그에 따른 침착반응을 해석하는 연구이며, 다른 한 가지는 CVI공정의 종류에 따라 반응기의 형태나 공정변수에 따른 반응기 내부의 온도분포와 유동형태와 그에 의한 침착과정을 해석하는 연구로 나눌 수 있다.

다공성 프리폼 내부에 대한 수치적인 모델링을 통한 연구는 주로 다공성 프리폼의 변들 구조를 수치적으로 모델링하여 프리폼 내부에서 일어나는 반응기체의 확산에 따른 화학반응 등이 프리폼의 구조에 따라 CVI공정에 어떤 영향을 미치는지 알아보는 것이다. 이 경우, 다공성 프리폼의 다공도(Porosity)나 투과도(Permeability) 등의 물성치의 영향이 연구의 중요한 방향 중 하나이다.

Zhu와 Schnack[3]은 다공성 프리폼 내부의 구조를 수치적인 모델링을 통하여 프리폼 내부에서 SiC의 증착 메커니즘을 해석하였으며 Kulik 등[4]은 또한 다공성 프리폼 내부의 구조의 수치적인 모델링을 통하여 프리폼 내부에서 반응기체의 물질전달과 확산 등을 통한 증착과정을 해석하였다.

CVI 공정에는 공정의 조건에 따라 등온조건에서 공정을 진행하는 ICVI(Isothermal CVI)공정[5], 압력구배를 이용하여 프리폼을 치밀화 시키는 PG-CVI(Pressure gradient CVI)공정 그리고 온도구배를 이용하여 프리폼을 치밀화 시키는 TG-CVI(Thermal gradient CVI)공정[6]이 있는데 최근까지는 이 중 가장 단순한 형태인 ICVI에 대한 해석적 연구가 주를 이루었다.

Wei와 Pan[7]은 2차원 축대칭 모델을 사용하여 ICVI공정에서 입구의 형

태변화에 따른 SiC 침착과정에 대하여 해석연구를 진행하였으며, Wei 등은 또 다른 연구[8]에서 ICVI공정에 대해 반응기체인 메틸트릴로실란 (Methyltrichlorosilane, MTS, CH_3SiCl_3)의 유량(Flux)에 따른 다공성 프리폼의 침착화 양상에 대해 연구를 진행하였다. Guan 등은 [9]는 단일 기공 모델에 기반하여 ICVI공정에 대해 해석 모델을 개발하고 기공 내의 증착 프로필을 계산하였다.

미시적으로 다공성 프리폼의 구조를 수치적인 모델링을 통하여 물질전달이나 침착에 대한 해석연구를 진행하거나 반대로 거시적으로 비교적 단순한 형태를 가지는 ICVI의 공정과정에 대한 해석연구는 다수 존재하나, ICVI공정에 비하여 비교적 그 형상이 복잡한 PG-CVI나 TG-CVI 등의 반응기 내부 공정과정에 대한 온도분포나 유동양상에 대한 해석연구 사례는 ICVI공정에 비하여 미비한 실정이다.



1.3 연구 목표

다공성 프리폼에 SiC를 증착시키는 CVI공정의 경우, 궁극적인 목표는 다공성 프리폼에 SiC를 얼마나 효율적으로 치밀화 시키는지가 그 목표이다. 하지만 일반적으로 CVI공정시간은 매우 길며 침착율은 반응기체의 종류와 유량, 반응기 내부의 압력 및 온도 등 다양한 공정변수의 영향을 받는다. 또한 PG-CVI나 TG-CVI공정에서는 반응기 내부의 형상이 ICVI에 비해 보다 복잡하여 반응기 형상에 따라 온도분포나 유동형태에 변화가 생기며 그에 따라 프리폼 내부에 균일한 침착이 이루어지지 않을 수도 있다.

CVI공정은 보통 100시간을 넘기는 긴 공정이므로 실험에는 시간이나 비용의 제약이 크다. 따라서 공정의 설계나 반응기 설계에서는 실험을 통해 자료를 얻는 것보다 수치해석과 같은 이론해석을 통해 설계 자료를 얻는 것이 효율적이다. CFD를 통한 CVI공정해석은 이와 같은 효율성 측면에서 유리하며 또한 공정변수의 영향에 대한 연구가 실험을 통한 연구에 비해 보다 자유롭기 때문에 본 연구에서는 CFD를 이용한 해석을 시도하였다. CFD 해석을 통하여 CVI공정설계 과정에서 시간 및 비용을 절감할 수 있으며 좀 더 효율적인 치밀화를 위해 여러 변수들을 결정할 수 있다.

본 연구에서는 PG-CVI와 TG-CVI의 온도 분포 및 유동해석 등을 통하여 반응기 안의 반응 양상을 살펴보았다. 또한 PG-CVI 공정에서 다공성 프리폼의 효율적인 치밀화를 위한 여러 가지 공정변수 중 반응기체의 유량에 초점을 맞추어 입구에서의 유량을 변화시켰을 때 반응기 내부의 온도분포 및 유동에 대하여 해석연구를 진행하였다. 반응가스의 유량은 공정변수 중에서 가장 기본적이고 중요한 공정변수이다. 따라서 유량의 조절을 통하여 반응기 내부의 온도분포와 유동분포를 살펴봄으로서 유량이 CVI 공정에서 어떤 영향을 미치는 지 해석을 진행하였다.

1.4 논문 개요

제 2 장에서는 CVD 및 CVI에 대해 좀 더 자세히 서술하기 위해 CVI 공정에 대해 설명하며, 전구체와 화학 반응계의 기본 원칙을 제시하였다. 또한 CVI 반응기와 다공성 매체 내의 열역학, 유체역학 및 치밀화 현상을 검토한다. 제 3 장에서는 TG-CVI(Thermal gradient CVI) 반응기 모델의 개발에 대해 설명하였다. 본 연구에서 고려한 3차원 및 2차원 축대칭 해석 영역(axisymmetric geometry)을 이 장에서 명확히 제시하였다. TG-CVI 반응기의 온도 분포와 유동 형태를 3차원 및 2차원 해석 모델로 모두 해석하였다. 기지재 내부의 증착 속도를 알아보기 위해 2차원 해석 모델에 대해 화학 반응 모델을 수립하였다.

제 4 장에서는 2개의 해석 모델, 즉 2차원 및 3차원 해석 모델에서 반응기 내의 온도 분포 및 유동 형태에 대한 해석 결과를 제시하였다. 이 뿐만 아니라 기지재 내부의 SiC 치밀화 결과도 제시하였다. 제 5 장에서는 본 연구의 중요한 결론을 요약하였다.

제 2 장 이론적 배경

2.1 세라믹 기지 복합체

복합체 재료는 2개 이상의 재료로 구성되며, 개별 구성 요소로부터 유래된 특성을 갖는다. CMC는 재료과학 분야에서는 큰 범주로서 복합체 재료에 속한다. CMC는 2개 이상의 구성 요소로 이루어진 재료인데, 여기서 일반적으로 세라믹 기지가 주요 구성 요소이며 열-물리적 특성을 강화하거나 개선하기 위해 다른 구성요소가 추가된다. 세라믹 기지 복합체는 세라믹 재료 기지상(matrix phase)을 가지고 있는 복합체로서 탄소, 탄화규소, 질화규소(silicon nitride) 등 여러 가지와 복합체를 구성한다. 그러나 본 논문에서는 탄화규소 즉 SiC 복합체에 관심이 있다.

세라믹 기지에 섬유, 위스커(whisker), 입자(particle) 등을 추가하면 이 재료들이 균열의 방향을 바꾸거나(crack deflection), 기지 계면에서 섬유를 떨어지게 하거나(interface deboning), 섬유의 가교역할이나(bridging), 또는 섬유를 잡아당기는 것(pull out) 등의 에너지 소산 메커니즘으로 작용하여 세라믹의 낮은 인성(fracture toughness) 문제를 극복하여 강인한 CMC를 만들 수 있다.

이처럼 개선된 기계적 특성과 부식 환경에서 내산화성의 증가 덕분에, 항공기, 자동차, 핵에너지, 태양열 에너지 및 기타 제조 산업에서 복합체 재료가 점점 더 중요해지고 있다. 이러한 산업에서의 현재 혹은 잠재적 용도로는 배관 보온단열재, 다이(die) 및 공구 비트(tool bit), 의료용 삽입물(medical implant), 수송 엔진, 열 교환기(heat exchanger) 등이 있으며, 밀봉(seal), 노즐(nozzle), 패드(pad), 라이너(liner), 연삭숫돌(grinding wheel), 브레이크(brake) 등과 같은 마모 부품에도 많은 적용이 예상된다.

세라믹의 가공은 재료공학에서 어려운 주제로 알려져 있다. 또 세라믹 재료는 아주 작은 결함에도 기계적 거동(behaviour)이 매우 민감한 특성을 갖고 있으며, 따라서 매우 주의 깊게 가공하여야 한다. 다른 한편, 세라믹

은 용해점이 대개 2500°C 이상이며[10], 용융 상태에서 가공 및 변형(forming)이 불가능한 특징이 있어 매우 다루기 힘든 재료이다. 더욱이 세라믹은 일반적으로 낮은 혹은 중간 온도에서 가소성(plasticity)이 나타나지 않는다.

화학기상증착(Cheical vapor deposition) 공정 방법의 주된 관심사는 이 공정을 통해 중간 온도, 심지어는 낮은 온도에서 세라믹을 증착하는 것이다. CVD 공정을 사용하면, 원료 기체를 분해시키는 방법에 따라 공정 온도가 다르지만, 미세 구조(fine grain microstructure)를 가진 고체를 만들 수 있어 우수한 기계적 특성을 갖는다. 일반적으로 열을 사용하는 CVD의 경우 1000°C, 플라즈마 보조(plasma assisted) CVD의 경우 300°C~500°C의 공정온도가 유지된다. 본 논문의 목적 중 하나는 CVD에서 직접적으로 파생된 화학기상침착(CVI) 공정이 CMC의 가공의 특정 요건에 적합하다는 것을 입증하는 것이다.

2.2 탄소/탄화규소 복합체

탄화규소(SiC)는 1890년대 초에 Tomas Edison의 조수인 Edward G. Acheson이 다이아몬드 합성 실험을 하는 동안 발견되었다. 가장 일반적인 형태의 SiC에는 분말(powder), 섬유, 휘스커, 코팅(coating) 상태의 것, 및 단결정(single crystal) 등이 있다. 원하는 제품 형태 및 용도에 따라 SiC를 생산할 수 있는 여러 방법이 존재한다. 지금까지 분말이나 섬유, 휘스커 등 여러 형태의 SiC를 생산하고자 하는 노력이 있었으며 그에 따른 상당한 발전이 있었다. 또 이외에 원하는 특성을 가진 SiC를 제조하기 위해서도 많은 노력을 기울여 왔다.

과거에 산업 재료로 사용된 세라믹은 알루미늄과 기타 산화물로 이루어져 있었다. 최근 몇 년 동안 금속이나 합금 대신 세라믹을 구조재(structural material)로 사용하거나 혹독한 환경에서 사용하는 것에 대한 수요가 크게 증가하였다. 이에 따라 질화물(nitride), 탄화물(carbide), 기타 공유결합(covalently bonded) 재료와 같은 새로운 세라믹이 독특한 특성으로

인해 점점 더 주목을 받았다. SiC는 높은 강도 및 탄성률(elastic modulus), 경량, 낮은 열팽창 계수, 높은 열전도성 등의 매력적인 고온 특성을 갖고 있으며, 이는 열 충격(thermal shock) 저항에 도움이 된다. SiC의 고유한 특성 덕분에 탄소섬유강화 SiC기지 복합체(C/SiC)는 모든 섬유 강화 CMC 중에서 가장 중요한 복합체가 되었다. C/SiC 복합체는 낮은 밀도, 높은 강도 및 인성, 내산화 및 내마모(anti-ablation) 성능이 우수하여 터빈 엔진 부품, 우주선의 재진입 열 보호 시스템(Thermal protection system)과 같은 구조적 용도에 널리 사용되고 있으며, 마찰 및 마모 등에 대해 우수한 거동을 보여주었다[11]. Fig. 2-1에 SiC 복합체의 응용 분야 중 초고온 환경의 예를 나타내었다.

SiC 기반 CMC는 CVI, 고분자함침/소성법(polymer impregnation/pyrolysis), 용융 실리콘 함침법(liquid silicon infiltration), 슬러리 침투(slurry impregnation)/고온 가압법(hot pressing) 등 여러 가지 서로 다른 공정으로 제조되며, 각각은 모두 장점과 단점을 가지고 있다. 이러한 다양한 공정 기법 중에서 CVI 공정이 가장 효과적인 기법으로 받아들여지고 있다[12]. CVI 공정은 다공도 및 섬유 내부 간격을 조절하여 높은 강도의 복합체를 생산하는데 효과적일 뿐만 아니라 두께를 가로지르는 방향으로의 (trans-thickness) 열 및 전기 전도성을 조정하는데 적절하다. CVI 기법의 또 다른 장점은 섬유-기지 상 사이의 증착이 기지 치밀화 공정에서 섬유의 CVD 코팅으로 통합될 수 있다는 점이다.



Fig. 2-1 Applications of SiC composite materials.

2.3 화학기상증착(CVD)

화학기상증착(CVD)은 특정 재료를 고품질 층(Layer)으로 증착시키기 위해 화학반응을 사용하는 박막 증착 방법이다. 이 공정은 반도체 산업에서 박막(Thin film)을 제조하기 위해 많이 사용된다. CVD 공정에서 박막이 증착되는 기판은 하나 이상의 전구체(Precursors)에 노출되며, 전구체는 기판 표면에서 반응하거나 분해되면서 원하는 증착물을 생성한다. 가장 단순하게 CVD 공정을 구현하는 경우에 대해 설명하면, 가열된 기판이 포함된 공간으로 전구체 기체를 도입하여 기판을 코팅하는 공정이라고 할 수 있다. 고온 표면 및 주위에서 화학반응이 발생하여 표면에 박막이 증착된다. 반응기 내에는, 공정 중 반응에 의해 생성된 화학적 부산물(By-product)이 반응하지 않은 전구체 기체와 함께 존재하며 이들 기체가 함께 배기된다. 증착되는 재료가 매우 다양하고 용도가 광범위하기 때문에 매우 많은 유형의 CVD 공정이 있다. 따라서 CVD 반응기도 여러 가지 방법으로 분류하고 있다. 벽을 통한 가열 유무에 따라 Hot-wall 반응기와 Cold-wall 반응기로, 공정 압력에 따라 저압(Subatmospheric)에서 고압으로 또 운반 기체(Carrier gas)의 유무에 따라 분류하기도 한다. 일반적으로 CVD 공정은 200~1600°C 범위의 온도에서 이루어진다[13].

CVD는 다른 형태의 코팅 기술에 비해 많은 장점이 있다. 주요 장점 중 하나는 CVD 막이 일반적으로 매우 균질하고 치밀하다는 점이다. CVD의 또 다른 장점은 증착할 수 있는 재료가 광범위하다는 것과 순도(purity)가 높은 박막을 증착할 수 있다는 점이다.

CVD 공정에는 단점도 여러 가지가 있다. 주요 단점 중 하나는 전구체의 특성에 있다. CVD 전구체는 보통 독성을 띤 경우가 많으며, 폭발성(B_2H_6 등)이나 부식성($SiCl_4$ 등)이 높을 수 있다. 또 CO , H_2 , HF 와 같은 CVD 반응의 부산물도 위험할 수 있다. 일부 전구체, 특히 유기 금속 전구체는 가격이 높은 것이 많다. 일반적으로 막 증착이 고온에서 이루어진다는 사실도 또 다른 단점이라고 할 수 있다.

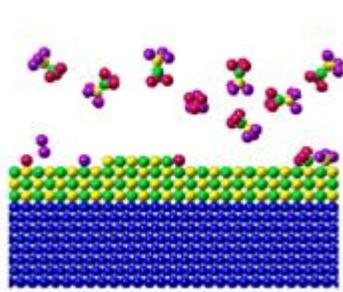
2.4 화학기상침착(CVI)

CVI 공정은 다공성 탄소의 밀도를 증대시키기 위해 1962년에 Bickerdike에 의해 처음 제안 및 개발되었다. 그 이후 크롬 탄화물로 다공성 알루미늄이나 모재를 침착하는 방법이 1964년에 Jenkins에 의해 제시되었다. 1973년에는 C/C 복합체의 치밀화 방법으로 CVI 공정이 사용되었다. 또한 비슷한 시기에 Fitzer 등이 섬유강화 복합체에 대한 SiC CVI가 연구되었다. Fig. 2-2에 CVD와 CVI 공정을 비교하여 설명하였다.

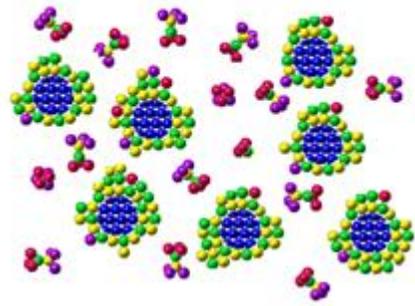
CVI 공정은 재료산업분야에서 실용적인 공정으로 널리 인정을 받아왔다. 이는 CVI가 대부분의 다른 세라믹 고화(consolidation) 공정에 비해 여러 가지 장점을 가지고 있기 때문이다. CVI는 낮은 온도에서 공정이 이루어지므로 잔류 응력이 적어 강화 재료에 대한 손상이 적으며, 상대적으로 단순한 공정 관리 장비를 사용하기 때문에 제조비용이 절감된다. 또한 CVI가 매력적인 기계적 특성을 가지고 있는 섬유강화 세라믹 복합체를 제조하는데 사용될 수 있기 때문에 이에 대해 많은 연구자들이 관심을 가지게 되었다. CVI 공정을 통해 많은 유형의 섬유강화 복합체가 제조될 수 있으며[14], 이러한 복합체 중 일부를 Table 2-1에 나타내었다. 이 중에서 C/C, SiC/SiC, C/SiC는 기술적으로 가장 중요하다고 할 수 있다.

Table 2-1 Ceramic based composites using CVI process.

Deposited	Preform
SiC	Carbon fibers
SiC	SiC fibers
SiC, Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ fibers
C	Carbon felt / foam /fibers



Chemical Vapor Deposition



Chemical Vapor Infiltration

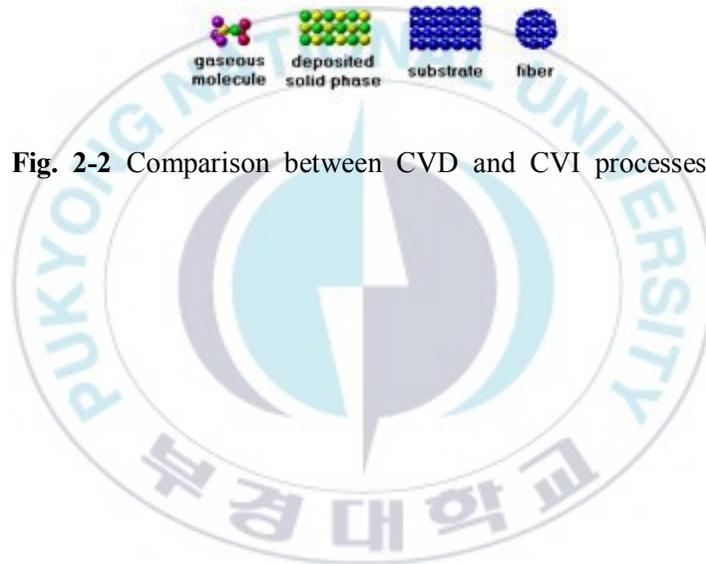


Fig. 2-2 Comparison between CVD and CVI processes.

2.5 CVI 공정의 기초

2.5.1 등온/등압 CVI (Isothermal, isobaric CVI, ICVI)

현재까지 개발된 다양한 CVI 기법 중에서 등온 CVI(ICVI)가 가장 초기 유형이다. 이 기법의 중요한 특징은 침착 공정 동안 온도와 압력이 일정하게 유지된다는 것이다. 낮은 응력과 온도는 섬유나 휘스커, 기타 모재 강화재료에 대한 손상을 최소화해준다. CMC 재료의 제조에 가장 광범위하게 사용되어 온 상용 공정이 ICVI라고 할 수 있다. 이 공정에서는 오로지 화학종의 이동(Species transport)이 확산(Diffusion)에 의존한다. 따라서 이 공정은 증착 속도를 제어하기 위해 일반적으로 낮은 압력에서 운영된다. 또 밀도구배(Density gradient)에 의해 치밀화가 균일하지 않게 진행되는 것을 최소화하기 위해 낮은 공정온도를 유지한다.

ICVI는 기체 확산과 반응 사이의 균형을 유지하는 것이 공정의 관건이다. 기재 바깥쪽의 다공성이 안쪽보다 더 빠르게 감소되면 조기에 기공 폐쇄(Pore plugging)를 유발하기 때문에 반응 기체가 모재의 내부로 더 이상 확산될 수 없다. 표면에서의 확산 경로를 개방하려면, 주기적으로 CVI 공정을 중단하고 가공을 통해 폐쇄된 기공을 제거하여야 한다. ICVI 공정은 단순하다는 매력적인 장점이 있지만 수백 시간에 이르는 매우 긴 침착 시간과 같은 제한이 있어서 매우 고가의 공정이 된다.

2.5.2 열구배 CVI (Thermal gradient CVI, TG-CVI)

TG-CVI의 경우, 다공성 모재의 두께 방향에 걸쳐 온도구배가 존재한다. 이 공정에서 기체인 전구체는 저온부(Cold side)를 통해 모재로 들어와서, 화학적 확산을 통해 모재를 관통하여, 고체로 침착되는 고온부(Hot side) 주변에서 분해된다. 화학 반응 속도는 일반적으로 온도가 높아지면 빨라지기 때문에 고온부 주변에서 침착이 많이 이루어져 다공성이 감소한다. 증착된 재료는 모재의 열 전도성을 증가시키기 때문에 온도가 가장

높은 곳이 저온부 쪽으로 이동하며, 따라서 침착이 초기 저온부 쪽으로 점진적으로 이루어진다. 표면 부근 기공이 조기에 폐쇄되는 것이 방지되기 때문에 고밀도화 과정이 모재의 내부에서 외부로 이루어져 세라믹 기지가 치밀화가 잘 이루어질 수 있다.

2.5.3 압력차 CVI (Forced flow CVI, F-CVI)

압력차 CVI(F-CVI)는 CVI 공정의 단점 중 하나인 느린 확산과 제한된 투과도(Permeability)의 문제를 극복한다. F-CVI의 경우, 전구체 기체가 100~200 kPa의 고압에서 모재의 기공을 따라 흐르는 반면, 부산물과 미반응 화학종은 더 낮은 압력을 통해 프리폼(Preform)에서 제거된다. 이 공정은 원료 기체의 유동을 만들기 위해 압력차를 사용하기 때문에 Pressure gradient CVI(PG-CVI)라고도 불린다.

F-CVI 공정에는 등은 F-CVI와 열구배 F-CVI라는 2개의 변형된 공정이 있다. 등은 F-CVI[15]의 경우, 전구체 기체가 강제 대류 유동(Forced flow)에 의해 등온으로 가열되고 있는 프리폼을 통과하며, 이 때 기체의 분해가 일어난다. 이 과정에서는 프리폼 표면 지역에서 원료기체의 분해가 빨리 일어나기 때문에, 침착이 이루어지는 기체의 농도가 최대가 되어 밀도가 다른 지역보다 빨리 높아질 것이다. 열구배 F-CVI의 경우 기공을 따른 역 온도구배(Inverse thermal gradient)가 적용될 수 있다. 열구배 F-CVI 기법은 1980년대 중반에 ICVI의 대안으로 처음 제안되었다[16].

F-CVI 공정은 자율적으로 공정이 최적화 되며, 이를 통해 침착 시간이 훨씬 더 단축되고 좀 더 균일하게 증착이 이루어진다. ICVI와 달리 공정 중간에 표면을 깎아내는 작업은 필요하지 않으며, 공정은 치밀화를 끝낼 때까지 계속될 수 있다.

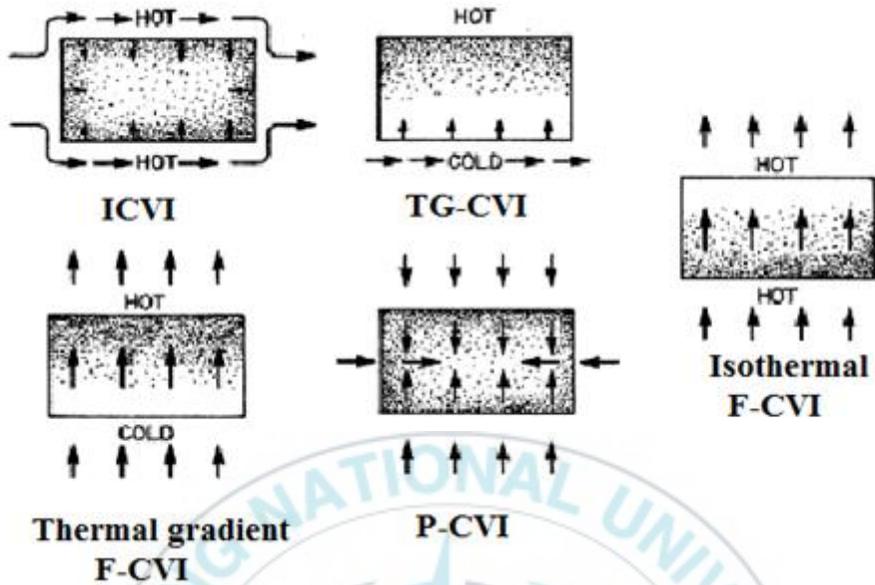


Fig. 2-3 Five types of CVI processes.

2.5.4 PG-CVI와 TG-CVI의 비교

CVI공정은 가스 반응에 이은 프리폼 표면에서의 표면반응에 의한 생성물이 침착되는 과정에서 복잡한 형상의 다공성 프리폼이 변형되지 않는 장점 때문에 널리 쓰이는 기법이다. 하지만 ICVI의 경우 앞에서 설명한 것과 같이, 공정이 진행됨에 따라, 반응기체가 분해되어 침착되는 화학반응에 걸리는 시간이, 공정 가스가 다공성 프리폼 내부로 침투(Diffusion mass transfer)되는 시간보다 빨라, 프리폼 외부의 기공이 먼저 막히게 된다. 이렇게 되면 프리폼 내부로 반응기체가 잘 전달될 수 없어 프리폼 외부와 내부의 생성물의 치밀도가 달라지며, 공정 중에 먼저 막힌 프리폼 외부의 기공을 열어주기 위한 표면 연마 공정을 추가로 거쳐야 된다. 또한 공정시간이 매우 오랜 시간에 걸쳐 진행되어 제품의 생산수율이 낮으므로 CVI 공정 설계에서 가장 중요한 요소는 생산수율을 높이기 위해 공정시간을 단축하고 또 높은 품질의 제품을 생산하기 위해 다공성 프리폼

내부와 외부의 침착율을 균일하게 유지하는 것이다[17].

몇 가지 CVI 공정 중 프리폼의 균일한 치밀화와 공정시간 단축을 위하여 최근 주로 사용되는 공정은 앞 절에서 설명한 PG-CVI와 TG-CVI이다. PG-CVI는 다공성 프리폼 내부와 외부의 압력구배를 통하여 프리폼에 대한 균일한 침착을 꾀한다. ICVI공정이나 TG-CVI공정에 비해 프리폼 내부에서 복합체의 균일한 치밀도를 얻을 수 있는 것이 장점이나 다른 공정에 비하여 공정시간이 더 오래 걸린다는 단점이 있다. TG-CVI공정은 프리폼 내부와 외부에 온도구배를 형성하여 SiC를 침착시키는 공정이므로, 보통 프리폼 내부에 히터를 두고 프리폼 외부에 반응기체를 흘려 침착시킨다. TG-CVI공정은 PG-CVI공정에 비해 공정시간이 비교적 짧은 것이 장점이나 PG-CVI공정에 비하여 프리폼에 증착된 SiC의 균일도가 일정하지 않은 것이 단점이다. Fig. 2-3에 각 CVI 공정의 특징을 그림으로 나타내었으며 Table 2.1에 ICVI, PG-CVI 및 TG-CVI공정의 장점과 단점을 비교하여 정리하였다.

Table 2-2 Comparison of the ICVI, PG-CVI and TG-CVI processes.

Process	ICVI	PG-CVI	TG-CVI
특징	CVI공정의 가장 기본적인 형태	압력구배를 이용하여 침착균일화를 꾀함	온도구배를 이용하여 침착균일화를 꾀함
장점	공정 장비의 형태가 다른 CVI 장비에 비해 단순	다른 CVI 공정에 비하여 프리폼 내부의 침착이 전체적으로 균일함	PG-CVI 공정에 비해 침착속도가 빠르게 진행됨
단점	PG-CVI 및 TG-CVI에 비하여 증착이 균일하지 못함	TG-CVI 공정에 비하여 공정시간이 비교적 김	온도구배에 따라 타 CVI공정에 비하여 SiC 침착도가 균일하지 않음

2.6 전구체 (Precursors)

CVI 공정에서 전구체는 화학기상침착 공정 동안 고체막을 형성하기 위한 원료 화학종(Progenitor species)을 말한다. 전구체는 화학반응을 통해 고체막을 형성하는 단일 분자를 포함하거나(Single source precursors) 또는 고체막을 형성하는 분자와 함께 다른 분자를 포함하고 있다. 전구체는 상온 및 대기압에서 기체, 액체 또는 고체로 존재한다. 전구체가 액체나 고체인 경우에는 반응기에 들어가기 전에 증발이나 승화를 통해 기체로 만들어야 한다. 그 다음에 전구체를 불활성 기체나 반응성 운반 기체와 혼합하여 반응기로 공급한다.

전구체는 무기(할로겐화물, Halide), 유기금속(Metalorganic, 탄소-금속 결합이 없는 유기 리간드(Ligand)), 유기화 금속(Organometallic, 탄소-금속 결합된 유기 리간드)의 세 가지 주요 그룹으로 나눌 수 있다. 적합한 전구체를 선택하기 위해서 고려해야 할 특성을 살펴보면 다음과 같다[18].

- 상온에서의 안정성
- 반응영역에서 부반응(Side reaction) 없이 깨끗하게 반응할 수 있을 것
- 낮은 온도에서도 충분한 휘발성(Volatility)
- 높은 순도로 생산할 수 있을 것
- 낮은 가격

2.7 다공성 매체인 프리폼의 구조 모델 및 특성

다공성 매체인 프리폼의 구조적 변화 즉 침착에 대한 해석은, 긴 시간에 걸쳐 일어나는 고밀도화에 따른 다공성 모재의 변화를 추적하는 것을 의미한다. 본 연구에서는 다공성 매체를 모델링하기 위해 상용 전산유체역학(Computational fluid dynamics) 프로그램인 CFD-ACE⁺ 소프트웨어 패키지를 사용하였으며 제 3장에서 이에 대한 세부사항을 설명하였다. 여기서는 모재의 기본적인 특성을 설명하고자 한다.

2.7.1 다공도(Porosity)

SiC와 같은 복합체를 제조하기 위해 사용하는 프리폼이라고 부르는 모재는 다공성 물질이다. 따라서 프리폼 내부에는 기공과 같은 공동(Void)이 존재한다. 공동이 점유한 부피비율(Volume fraction), 즉 공동의 부피를 고체 기지가 차지하는 부피와 공동 부피의 합으로 나눈 것을 다공도(Porosity)라고 한다. 따라서 다공도는 기공 부피 대 총 부피의 비율이다. 각의 기공은 하나 이상의 다른 기공과 연결되어 있거나(Interconnected), 다른 하나의 기공에만 연결되거나(Dead end) 또는 다른 기공과 연결되어 있지 않는다(Isolated). 유동은 상호 연결된 기공을 통해서만 흐른다.

Table 2-3 Average bulk porosity of some selected materials (Scheidegger, 1974).

Substances	Porosity
발포금속(Foam metal)	0.98
섬유유리(Fiber glass)	0.88-0.93
실리카 입자(Silica grains)	0.65
가죽(Lether)	0.56-0.59
입자상인 돌가루 (Granular crushed rock)	0.44-0.45
표토(Soils)	0.43-0.54
실리카 분말(Silica poder)	0.37-0.49
벽돌(Brick)	0.12-0.34
사암(Sandstone)	0.08-0.038
석탄(Coal)	0.02-0.12
콘크리트(Ordinary mix)	0.02-0.07

2.7.2 기공 구조

다공성 재료의 화학적 및 물리적 거동을 이해하기 위한 핵심 요소 중 하나는, 기공 크기의 함수로 나타낸 기공의 부피 분포이다. 기공의 크기는 종종 거대공극(Cavern)으로 불리는 매우 큰 것에서부터 미세기공(Micropore)으로 불리는 아주 작은 것 까지 다양하다. 기공은 그 특성상 본질적으로 3차원적이며 이 중 일부는 연결되어 있다.

Dullien[19]은 기공 구조의 특성을 설명하기 위해 3개의 기준을 제시한 바 있다. 여기에는 네트워크의 차원(일반적으로 3차원), 기공의 좌표 수(기공 부피를 이루기 위해 연결된 수), 그리고 네트워크의 미세 위상(Microscopic topology; 형태, 구조, 연결성과 같은 변수로 나타남)이 있다. 여러 가지 구조의 프리폼이 존재하지만 이러한 구조를 단순화 시키면 그 구조는 실린더, 구, 섬유형 등이 있다. 프리폼의 형태와 관련된 이러한 복

잡성으로 인해 많은 연구자들이 변수를 몇 개로 줄이기 위해 기공 구조에 대해 연구하였다. CVI 공정과 관련해서는 많은 실험 및 해석적 연구가 화학기상침착 공정 동안 고밀도화가 기공 구조에 미치는 영향을 연구하는데 집중했다[2, 25].

2.7.3 투과성

Darcy의 법칙에 따르면 투과율 K 는 유체 혹은 기체가 기공이 연결된 네트워크를 통과할 수 있는 능력을 나타낸다. Table 2.3은 일부 고체 매트릭스의 투과도를 보여준다[20]. 체적 전도율(Bulk conductance)은 Darcy 법칙이 적용 가능한 경우 유체의 전체적인 유체역학적 거동(Bulk hydrodynamic behaviour)을 설명해준다. 유체의 전체적인 거동은 또한 기공에 흐르고 있는 점성 유동에 대해, 가장 중요한 보존 법칙 즉 질량 보존과 운동량 보존을 적용하여 기술할 수도 있다. 그러나 이와 같은 보존 법칙은 복잡한 구조에는 적용하기가 어려우며 몇 가지 단순한 구조에만 적용 가능하다. 복잡한 구조의 경우에는, 복잡한 채널을 통과하거나, 구조 내부 물체의 위를 지나는 유체에 대해, 일정정도 경험적인 수력 반경(Hydraulic radius)을 적용한 Navier-Stokes 방정식을 사용하여 유동 경로를 해석할 수 있다.

유효 다공도(Effective porosity)와 투과율 사이에 일반적인 관계는 존재하지 않는다. 경험적인 또는 반경험적인(Semi-empirical) 상관식이나 기본 법칙을 기초로 유도한 상관관계가 몇 가지 있지만 이들 식은 모두 상관관계를 유도하기 위해 사용한 제한 내에서 사용되어야만 한다.

Table 2-4 Bulk Permeability of some matrices (Scheidegger, 1974).

Matrix	Permeability (m ²)
Sandstone (oil sand)	5.0 x 10 ⁻¹⁶ ~ 3.0 x 10 ⁻¹²
Brick	4.8 x 10 ⁻¹⁵ ~ 2.2 x 10 ⁻¹³
Leather	9.5 x 10 ⁻¹⁴ ~ 1.2 x 10 ⁻¹³
Black slate powder	4.9 x 10 ⁻¹⁴ ~ 1.2 x 10 ⁻¹³
Silica powder	1.3 x 10 ⁻¹⁴ ~ 5.1 x 10 ⁻¹⁴
Soils	2.9 x 10 ⁻¹³ ~ 1.4 x 10 ⁻¹¹
Bituminous concrete	1.0 x 10 ⁻¹³ ~ 2.3 x 10 ⁻¹¹
Fiber glass	2.4 x 10 ⁻¹¹ ~ 5.1 x 10 ⁻¹¹
Cigarette	1.1 x 10 ⁻⁹
Berl saddles	1.3 x 10 ⁻⁷ ~ 3.9 x 10 ⁻⁷

2.7.4 Darcy 모멘텀 방정식

고체 매트릭스의 표면이나 표면 근처의 유동 저항과 비교하여, 고체 매트릭스를 통과하는 유체 유동에 대한 총괄 저항(Bulk resistance)은 Darcy(1856)에 의해 최초로 측정되었다. Darcy는 모래 기둥(Sand column)을 통과하는 물의 흐름을 조사하여, 총괄 저항은 뉴턴 유체의 점도(Viscosity) μ 와 고체 매트릭스의 투과율 K 로 설명할 수 있다는 것을 확인하였다.

$$-\frac{dp}{dx} = \frac{\mu}{K}u \quad (2.1)$$

식 (2.1)은 관성력에 비해 점성력이 지배적인 Stokes 유동의 특징을 보여 준다. 기공에서 속도는 Darcy 속도보다 $1/\epsilon$ 더 높기 때문에 식 (2.1)은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\frac{dp}{dx} = \frac{\mu}{\epsilon} \nabla^2 u \quad (2.2)$$

여기서 ϵ 은 다공도이다.

기체 압력이 낮고 기공의 크기가 작은 경우에는, 기체 분자의 평균 자유행로(Mean free path)가 기공의 크기와 비슷하게 되고 이에 따라 기공 벽에서도 기체입자가 움직일 수 있게 되어(Velocity slip) 투과율이 더 높아진다. 이러한 현상을 Knudsen 효과라고도 한다. 압력구배 ∇p 와 속도 벡터 u 가 평행인 등방성 매체의 경우에 식 (2.1)은 다음과 같이 일반화 된다.

$$-\nabla p = \frac{\mu}{K} u \quad (2.3)$$



2.8 CVI 공정에서의 열역학, 유체역학 및 운동학적(Kinetic) 현상

CVD 및 CVI 공정에 대한 해석에는 증착 과정과 관련하여 유체역학, 열역학, 화학적 운동학(Chemical kinetics) 및 물질이동(Mass transfer)에 대한 이해가 필요하다. CVI는 비평형 반응의 복잡한 화학계이며, 공정은 화학적 운동학 및 질량이동 현상에 의해 결정된다. 증착 속도와 속도 제어 단계에 대한 이해는 CVI 반응기의 설계 및 최적화를 위해 기본적으로 필요한 지식이다. 아래에 다양한 열역학, 유체역학 및 운동학적 현상에 대한 분석 방법을 요약하여 제시하였다.

2.8.1 열역학

CVI 공정에 대한 열역학 연구는 최적의 증착 조건을 정의하는데 유용하다. 화학적 열역학은 열역학 제1법칙 및 제2법칙에 따른 다양한 형태의 에너지의 상호관계 및 한 화학계에서 다른 화학계로의 에너지 이동과 관련이 있다. CVI 공정의 열역학 거동을 이해하거나 예측하기 위한 연구는 상당한 진척이 이루어졌다. 열역학적 분석은 관심을 두고 있는 기체-고체 시스템의 Gibbs 자유에너지를 최소화하는 것에 근거한다.

이론적 분석의 첫 번째 단계는 CVD 반응의 가능성을 확인하는 것이다. 시스템이 열역학적으로 안정하지 않으면 즉 반응의 Gibbs 자유 에너지 ΔG_r 이 음(-)일 경우 반응이 일어날 것이다. 이는 식 2.3으로 표시된다.

$$\Delta G_r^0 = \sum G_{f(\text{products})}^0 - \sum G_{f(\text{reactants})}^0 \quad (2.4)$$

여기서 상첨자 0는 표준상태를 나타낸다. 반응의 Gibbs 자유 에너지를 계산하기 위해서는 개별 반응물 및 생성물의 생성 Gibbs 자유 에너지 (standard free energy of formation) ΔG_f^0 를 알아야 한다. 대부분의 열역학

관련 표에서 일반적인 물질에 대한 ΔG_f^0 값을 제공하고 있다. 이 값은 또한 엔탈피 ΔH_f^0 와 엔트로피 ΔS_f^0 를 이용해서 구할 수도 있다. 생성 자유에너지는 고정값이 아니며 반응물의 종류, 반응물의 몰분율, 공정 온도, 공정 압력과 같은 변수에 따라 변하며 이 관계는 다음 방정식으로 표시된다.

$$\Delta G_r = \Delta G_f^0 + RT \ln Q \quad (2.5)$$

여기서

$$\Delta G_r^0 = \sum z_i \Delta G_{f,i}^0 \text{ 이며}$$

z_i = 화학반응에서 화학종(species) 'i'의 화학량론 계수(stoichiometric coefficient), 반응물에 대해서는 음수, 생성물에 대해서는 양수임,

$\Delta G_{f,i}^0$ = 1 atm에서 온도 T 일 때, 즉 표준상태의 화학종 'i'의 생성 자유에너지,

R = 기체 상수,

T = 절대 온도(K),

Q = 반응지수(reaction quotient).

이 계산은 열역학 법칙에 기반을 두고 있으며, 열역학 법칙에 따르면 Gibbs 자유 에너지가 최소인 경우 화학계가 평형상태가 된다. 그 다음 목표는 화학계의 총 자유 에너지의 최소화과 일정온도 및 부피 또는 일정압력에서의 평형에 대한 계산이다. 이는 복잡하고 긴 계산이지만 다행스럽게도 현재에는 여러 컴퓨터 프로그램을 사용하여 계산을 상당히 단순하게 실행할 수 있다.

2.8.2 유체 역학

유체 역학은 전구체 공급 장치에서 반응기에 이르기까지의 유체의 흐름, 물질 이동 그리고 열의 이동을 포함하며, 이들 이동현상은 반응기 내에 흐르는 기체의 거동을 결정한다. 복잡한 반응기 구조와 반응기 유입구와 중심 사이의 큰 온도구배는 유체의 이동 현상에 영향을 미친다[21].

CVD나 CVI 공정의 유체유동의 특성은 여러 무차원 변수(dimensionless variable)를 통해 설명할 수 있다. 이러한 변수는 반응 챔버(reactor chamber)에서 유동이 어떻게 거동하는지에 대한 거시적인 아이디어를 제공한다. Reynolds 수는 유체유동의 특성을 설명하는 기본적인 무차원 수이다. CVI 공정에서는 반응기 내 다공성 매체 내부의 유동을 시뮬레이션 하는 경우 일반적으로 Mach 수는 매우 작다. 방정식의 세부적인 전개는 참고문헌[21]에 제시되어 있으며 무차원 결과식만 나타내면 다음과 같다.

$$\epsilon_g \frac{\partial \rho_g}{\partial t} + \nabla \cdot (\epsilon_g \rho_g \vec{u}_g) = \lambda \left(\frac{\rho_g}{\rho_s} - 1 \right) Dk\omega_s \quad (2.6)$$

$$\epsilon_g \rho_g \left(\frac{\partial Y_i}{\partial t} + \vec{u}_g \cdot \nabla Y_i \right) = - \frac{1}{Re Sc} \nabla \cdot \vec{j}_i^m + Dk(\omega_i + \lambda Y_i \omega_s) \quad (2.7)$$

$$\epsilon_s \frac{\partial u_g}{\partial t} = - \lambda Dk\omega_s \quad (2.8)$$

$$\begin{aligned} \epsilon_g \rho_g \left(\frac{\partial \vec{u}_g}{\partial t} + \vec{u}_g \cdot \nabla \vec{u}_g \right) = & - \epsilon_g \nabla \Pi + \frac{1}{Re} \nabla \cdot \epsilon_g \tau_g + \frac{1}{Fr} \epsilon_g \rho_g \vec{g} \\ & - \lambda \left(\frac{1}{Re Da k} + \frac{\epsilon_g C_E |\vec{u}_g|}{\sqrt{Da k}} \right) \epsilon_g^2 \rho_g \vec{u}_g \\ & + \frac{1}{2} \lambda Dk \vec{u}_g \vec{u}_g \end{aligned} \quad (2.9)$$

$$\rho_g c_{pg} \left(\frac{\partial \vec{u}_g}{\partial t} + \epsilon_g \vec{u}_g \cdot \nabla T \right) = \frac{1}{Pe} \nabla \cdot (k \nabla T) \quad (2.10)$$

$$- \frac{1}{Re Sc} \sum_{i=1}^{N_g} c_{\pi} J_i^m \cdot \nabla T - Dk \lambda \left(\sum_{i=1}^{N_s} h_i \omega_i + \sum_{i=1}^{N_g} h_i \omega_i \right)$$

여기서 i 는 화학종의 수를, Re 는 Reynolds 수를 나타내며 Sc 는 운동량 확산과 물질 확산의 비를 나타내는 Schmidt 수를, Da 는 화학반응에서 반응 시간과 물질 이동과의 비를 나타내는 Damköhler 수를, Fr 은 관성력과 중력의 비를 나타내는 Froude 수를 나타낸다. 또 λ 는 다공성 매질 여부를 나타내는 특성함수로서 1인 경우에는 다공성 매질을, 0인 경우에는 자유 흐름(free media) 즉 다공성 매질 밖의 유동을 나타낸다.

위 방정식은 각각 기체상 혼합물 질량의 국소적인 평형(local balance), 기체 화학종의 변화, 다공성 매체 내부의 다공도의 변화, 기체상 혼합물의 선형 운동량 보존 그리고 총 에너지 보존식에 해당한다. 이들 방정식은 낮은 Mach 수 유동에 대한 일반화한 방정식으로 다공성 매체와 화학 반응으로 인한 효과를 포함한 것이다.

2.8.3 Chemical kinetics, 물질 전달

CVI 공정에 대한 모델링과 시뮬레이션은 CVD에 대한 것보다 훨씬 더 복잡하다. 왜냐하면 CVI에 대한 해석에서는 공정 시간에 따라 변하는 다공성 구조를 해석에서 고려해야 때문이다.

CVI 공정은 화학종의 이동, 하나 이상의 화학 반응 그리고 매트릭스 표면에 흡착되거나 표면에서 탈착되는 반응물의 물질 이동 사이의 상호작용에 의존한다. 화학 반응에는 반응 기체 사이에서 균질하게 일어난다고 가정할 수 있는 기체상 반응과 매트릭스 표면에서 일어나는 기체상태의 화학종과 고체 종 사이의 불균일 표면 반응이 있다. 표면 반응에는 흡착(adsorption)과 탈착(desorption) 반응뿐만 아니라 막 형성 반응도 포함된다. 불균일 반응 즉 표면 반응이 일어나기 위해서는 기체상의 화학종이 어떻

게든 기재 표면에 도달해야 한다. 이것이 질량 이동이 중요한 역할을 하는 원인이 된다. 공정 중의 중요한 물질전달 기구에는 전구체나 활성 화학종의 반응기 내부로의 대류, 경계층을 통한 이러한 종의 확산, 경계층 밖으로 부산물(by-products)의 확산 등이 있다[22]. Fig 2-4는 다공성 매질을 사용하지 않는 경우에 CVD 공정의 핵심 단계에 대한 도식적인 설명을 보여준다.

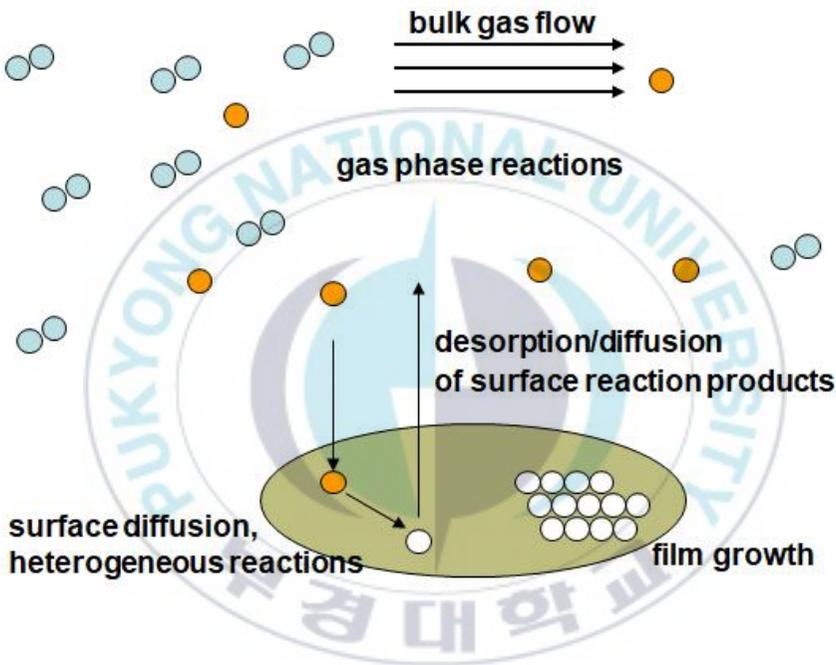


Fig. 2-4 Precursors transport and reaction processes in a CVD process.

앞에서 이미 언급한 것처럼, CVD와 CVI 공정 사이의 중요한 차이는 증착에 사용되는 모재의 종류이다. 전구체 시스템이 동일한 경우 공정에 대한 열역학 현상과 전체적인 화학 반응, 특히 표면 반응은 두 경우에 대해 모두 유사하다. 그러나 다공성 모재와 관련된 물질 전달 현상은 CVD 공정보다 CVI 공정에서 좀 더 복잡하다. 따라서 CVI 공정의 화학 반응과 관련한 운동학(chemical kinetics)은 특히, 기공(pore) 내의 확산을 통한 물

질전달의 영향이 전체 공정을 제한하는 경우에 있어서, 동일한 열역학 현상과 반응에 통제된다 하더라도 CVD의 운동학과 다를 수 있다[23]. CVI 공정의 핵심 단계에 대한 모식도를 Fig. 2-5에 나타내었다.

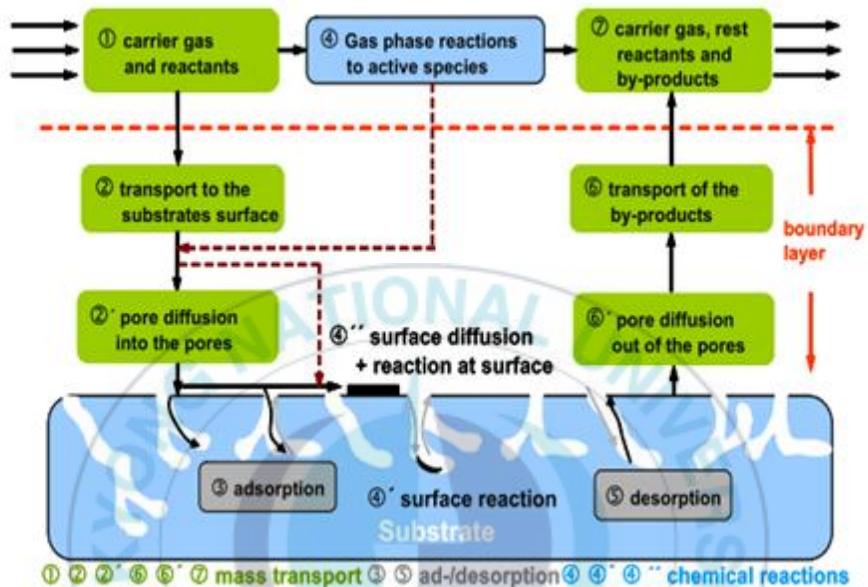


Fig. 2-5 Schematic illustration of the key steps during a CVI process.

2.9 반응계(Reaction systems)

이 절에서는 탄화규소(SiC) 생산에 사용되는 전구체(precursor system)에 대해 설명하고자 한다. SiC 세라믹 생산에는 3가지 전구체를 주로 사용한다. 첫 번째 전구체 시스템은 메틸삼염화규소(methyltrichlorosilane, MTS)와 수소이다. 두 번째 및 세 번째 계는 SiC의 증착을 위해 탄소 공급원으로 메탄이 추가되거나 그렇지 않은 사염화규소(silicon tetrachloride)이다. 메탄이 추가되지 않으면 증착물이 Si로만 구성되며 탄소(C)는 기재의 탄소가 이용된다. 각 반응계에 대해 좀 더 자세히 설명하면 다음과 같다.

2.9.1 메틸삼염화규소-수소 시스템

MTS와 H₂ 기체 시스템은 SiC 증착에 가장 일반적으로 사용되는 화학종이다. 다른 SiC 전구체에 비해 기본적인 장점은 독성이 낮고 또 취급 시 안정성이 높다는 것이다. 또 다른 장점은 상대적으로 가격이 저렴하다는 것이다. 가장 일반적으로 사용되는 반응은 MTS의 분해 반응이다.



이 반응은 수소 분위기 하에서 온도 800~1400°C, 전압 10~50 torr에서 보통 이루어지며 일반적으로 최적온도는 1100°C로 알려져 있다[18]. 증착 속도와 증착된 결정(crystallite)의 크기는 일반적으로 MTS의 분압이 증가하면 증가한다. MTS-수소 계의 단점은 부산물로 HCl이 생성된다는 것인데, 이 가스는 보통 배기가스로 처분되며 증착 공정에 억제 효과(inhibiting effect)를 갖는 것으로 알려져 있다.

2.9.2 사염화규소-수소 시스템

SiC 세라믹의 생산에 사용되는 2번째 계는 4염화규소(SiCl₄)-수소이다. 원료 기체에서는 Si만 증착되며, 보통 기관과 같은 모재의 탄소와 반응하여 SiC를 형성한다. 사염화규소는 300°C 이상의 순수 규소기체의 염화수소 반응에 의해 생산된다. SiCl₄는 MTS보다 약 1.8배 더 비싸며 또한 더 높은 온도에서 분해가 일어난다[13]. 아래 반응식이 고체 SiC 형성에 대한 총괄 반응식이다.



2.9.3 사염화규소-메탄-수소

SiC 세라믹의 증착에 사용되는 세 번째 원료 시스템은 사염화규소(SiCl₄)-메탄(CH₄)-수소이다. Sugiyama와 Kishida[24]에 따르면 기계적 특성이 우수한 SiC는 1000°C 이상에서 증착될 수 있다. SiC 증착에 대한 총괄 반응식은 다음과 같다.



제 3 장 CVI 공정에 대한 수치해석 모델

제 3장에서는 본 연구에서 고려한 CVI 반응 공정과 반응기 및 해석을 위해 적용한 가정이나 조건 등에 대해 자세히 설명하였다. 또 수치해석에 사용된 가정과 격자 시스템(grid system) 및 경계 조건을 제시하고 논의하였다.

3.1 연구에 사용한 PG-CVI 및 TG- CVI 반응기

본 연구에서 고려한 PG-CVI 및 TG-CVI 반응기의 모식도를 Fig. 3-1의 (a)와 (b)에 나타내었다. 또 공정과 내부 구조의 이해를 돕기 위하여 Fig. 3-2와 Fig. 3-3에 공정 중 기체의 흐름과 반응기 내부의 사진을 나타내었다. 원기둥 모양의 프리폼이 반응기의 중앙에 설치되어 있는 것을 볼 수 있다. PG-CVI 반응기에서는 유입구를 통해 공급된 기체가 프리폼의 중심에서부터 반지름 방향으로 흘러 나와 상부에 있는 출구를 통해 빠져 나가게 되며, TG-CVI 반응기에서는 유입구로 유입된 기체가 프리폼의 바깥쪽에서부터 축 중심을 향해 흘러 들어가면서 침착이 이루어지고 그 후 축 중심 부분에 뿔려 있는 상부 유출구를 통해 반응기 밖으로 배출된다. TG-CVI 반응기에는 Fig. 3-2에 나타낸 것과 같이 반지름 방향의 온도구배를 생성하기 위해 원통형 히터(heater)가 반응기의 중앙에 배치되어 있다. 히터는 전기적 가열을 통해 1323 K로 일정한 온도로 유지된다고 가정하였다. PG-CVI 반응기에서는 바닥면의 중심에 유입구가 있는 반면 TG-CVI 반응기에는 바닥의 관을 통해 공급된 원료 기체가 반응기 내부로 유입될 때에는 여러 개의 작은 구멍을 통해 프리폼 주변에 균일하게 공급된다. 반응기로부터 나오는 기체 즉 HCl과 같은 부산물과 완전히 반응하지 않은 MTS 및 수송기체인 수소는 다단계의 후처리 장치를 통해 안전하게 처리된다.

PG-CVI와 TG-CVI 반응기 모두 반응기 몸체의 지름은 약 260 mm이며

높이는 440 mm이다. 또 내부 프리폼의 두께는 20 mm로 하였으며 히터의 두께와 길이는 각각 8 mm와 365 mm로 설정하였다.

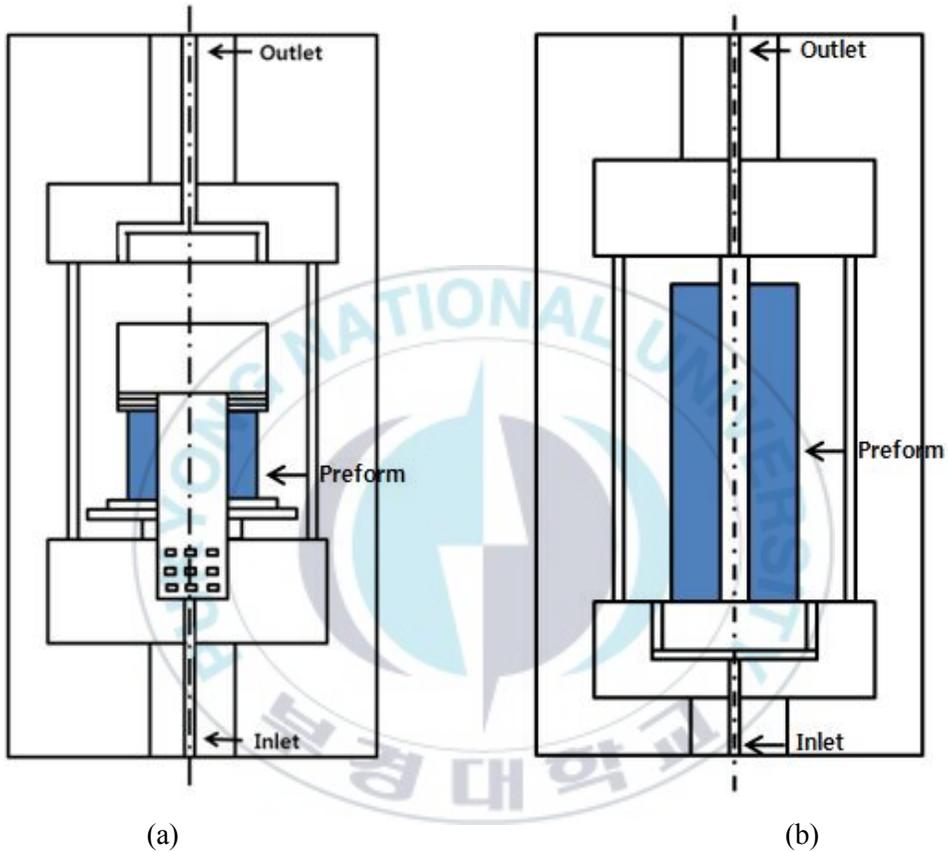


Fig. 3-1 Schematic diagrams of (a) PG-CVI and (b) TG-CVI reactors.

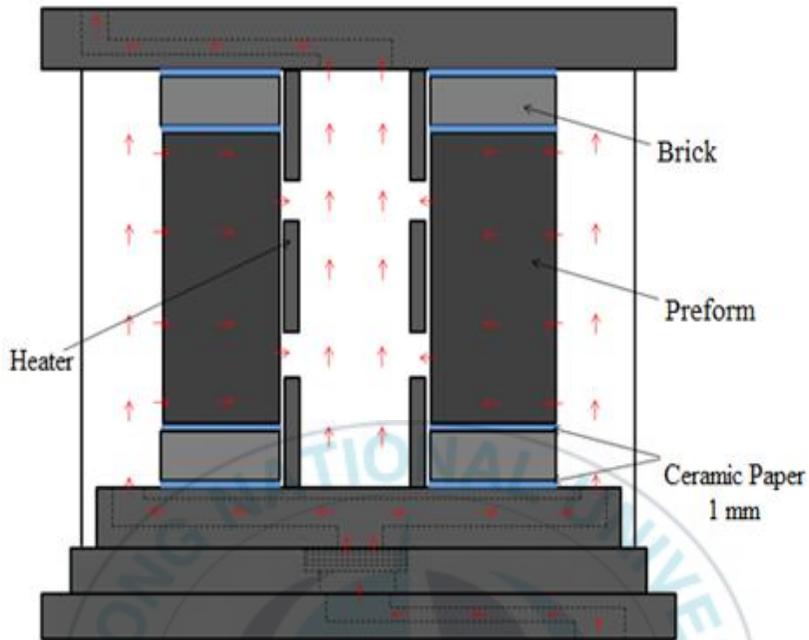


Fig. 3-2 Precursor gas flow in the TG-CVI reactor.



Fig. 3-3 Photographs of the TG-CVI reactor considered in this study.

3.2 수치해석

전산유체역학(CFD) 해석 기법은 CVD나 CVI 공정의 모델링에 흔히 사용되며, 그 동안 여러 연구[8, 25, 26]를 통해 온도 분포, 기체의 속도 분포 및 반응물의 농도 분포에 대한 예측과 이를 통한 공정이나 반응기의 개선에 효과적인 도구로 입증되었다. 본 연구에서도 반응기 내의 속도, 온도, 고밀화의 균일도, 농도 분포 등을 잘 이해하기 위해 CFD를 이용한 수치 모델링을 사용하였다.

CFD를 사용한 공정 모델링은 질량, 운동량, 화학종, 에너지의 보존에 대한 연립 편미분 방정식(partial differential equations, PDE)을 유한차분법(finite difference method, FDM)이나 유한체적법(finite volume method, FVM) 또는 유한요소법(finite element method, FEM)을 통해 이산화(discretization)시켜 얻은 대수방정식을 수치해석을 통해 푸는 것이다. 연립 대수방정식 즉 행렬식은 일반적으로 반복법을 사용하여 풀이하게 된다.

본 연구에서는 해석을 위해 상용 CFD 소프트웨어 패키지인 CFD-ACE⁺가 사용되었다. 이 소프트웨어는 FVM을 기반으로 하며 그래픽 유저 인터페이스(GUI)가 포함되어 사용자가 적절한 물리적 특성을 선택하여 해석을 진행할 수 있다. 이 소프트웨어 패키지는 CFD-GEOM, CFD-ACE, CFD-VIEW라고 하는 3개의 주요 프로그램으로 구성되어 있다. CFD-GEOM에서는 해석 대상을 설정하며 물리적 해석 영역이 구축되면 계산을 위한 격자계(grid system)를 형성한다. 미분 방정식의 풀이와 관련된 변수, 경계 조건 및 초기 조건과 같은 시뮬레이션 조건은 CFD-ACE GUI에서 입력한다. 수치해석의 계산은 CFD-ACE 솔버에 의해 수행된다. 시뮬레이션을 통해 얻은 해의 분석이나 결과는 포스트 프로세싱(post-processing) 프로그램인 CFD-VIEW를 사용하여 수행한다.

그러나 CFD-ACE⁺ 프로그램으로는 다공성 프리폼 내부의 기공에 이루어지는 침착 현상을 모델링할 수 없다. 따라서 이 현상은 사용자가 직접 모델링을 할 수 있는 유저 서브루틴(user subroutine)을 구성하여 본 프로그램과 연동시켜 주어야 한다. 본 연구에서는 2차원 해석 대상에 한해 이

러한 유저 서브루틴에 해당하는 외부 프로그램을 작성하여 다공성 매질을 수학적으로 나타내고 그 내부에서 이루어지는 치밀화를 계산하였다.

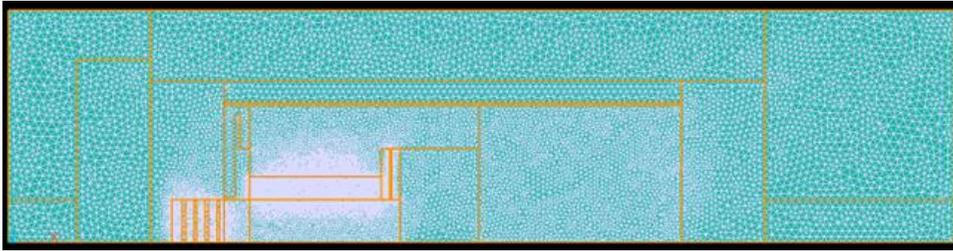


3.3 2차원 해석 모델

본 연구에서는 CVI 공정용 반응기에 대해 2차원 해석과 3차원 해석을 모두 실시하였다. 2차원 해석은 반응기가 가지고 있는 3차원적 특성을 모두 고려할 수 없지만 해석 시간이 짧고 해석이 편리하다. 따라서 먼저 2차원 해석을 수행하였으며 이후 원료 가스의 공급을 위한 유입구가 반응기 바닥면에 여러 개 분포되어 있고 또 히터 모양으로 인해 2차원 축대칭 모델로는 지나친 단순화가 이루어질 것으로 예상되는 TG-CVI 반응기에 대해 3차원 해석을 수행하였다.

PG-CVI 및 TG-CVI 공정에 사용하는 반응기는 모두 원통형이므로 2차원 축대칭으로 가정하여 해석을 수행하였다. 유입구 부분에서는 정확한 축대칭 형상이 되지는 않지만 해석시간의 단축을 위하여 축대칭으로 간주하였다. 이 부분에 대한 단순화가 해석결과에 큰 영향을 주지는 않을 것으로 예상된다.

CFD-GEOM을 이용하여 해석을 위한 격자를 생성하였으며, PG-CVI와 TG-CVI 반응기에 대해 격자의 수는 Fig. 3-4에 나타낸 것과 같이 각각 3만개 정도의 절점(node)을 가지도록 생성하였다. PG-CVI 반응기에는 삼각형과 사각형이 섞인 혼합격자를 이용하였다. 반응이 일어나는 대상인 프리폼에서의 격자는 정렬격자를 이용하여 조밀한 격자를 형성해주었으며 프리폼 주변의 격자에도 반응기체의 유동 양상이 중요하므로 조밀한 격자를 형성해주었다. PG-CVI 반응기와 달리 TG-CVI 반응기에서는 정렬격자를 이용하여 격자를 생성하였다. 다공성 프리폼만 다공성 매질로 처리한 PG-CVI 반응기와 달리 TG-CVI 반응기에서는 축대칭 모델로는 고려하지 못하는 히터의 홀이 존재하여, 히터를 다공성 매질로 처리하고자 하였기 때문이며 PG-CVI 보다 높은 계산의 정확도를 요하기 때문이다.



(a)



(b)

Fig. 3-4 Computational mesh systems of (a) PG-CVI and (b) TG-CVI reactor, horizontal direction is the axi-symmetrical line.

PG-CVI와 TG-CVI 두 공정 모두 공정온도는 1050°C 이며, 1000°C 를 넘는 고온이므로 열전달 해석에는 반응기 내부의 복사를 고려하였다. 복사 모델은 DOM모델[27]을 사용하였다. 공정압력은 20 Torr로 일정하다고 가정하였다.

공정가스는 MTS와 수소의 혼합물로서 혼합비율은 1:20이며 입구에서 분당 2200 ml가 유입된다. SiC가 증착되는 다공성 탄소 프리폼에 대한 특성과 물성치를 Table 3-1에 나타내었으며 공정의 초기조건과 경계조건을 Table 3-2에 정리하여 나타내었다.

CVI공정에서 일어나는 반응은 MTS의 분해와 관련된 기상반응만 해도 보고된 반응의 수가 70여개가 넘는 복잡한 반응이다.[28-30] 프리폼 표면

에서 발생하는 표면반응까지 포함하면 해석에서 고려해야 하는 화학반응의 수는 100여개가 넘게 된다. 그러나 현 단계에서 이와 같은 화학반응을 모두 고려하면 해석에 걸리는 시간이 너무 길게 되며 지나친 비선형성으로 인해 해석의 정확도를 보장할 수 없다. 또한 공정설계에서 중요한 것은 프리폼 내부에 침착되는 SiC의 침착율이므로 본 연구에서 화학반응은 위의 절에서 언급한 것과 같이 총괄반응만을 고려하였다. 식 (2.11)의 반응에서 반응상수 k (m/s)는 기체상수 $R=8314$ J/(kmol·K)일 때 다음 식 (3.1)과 같이 주어진다.[17]

$$k = 3.89 \times 10^9 \exp\left(\frac{2.96 \times 10^8}{RT}\right) \quad (3.1)$$

Table 3-1 Characteristics and properties of the preform.

Bundle diameter	0.8 (mm)
Fiber diameter	7 (μm)
Number of fibers in the bundle	12000
Porosity	0.7
Permeability	3.98×10^{-8}
Specific surface	1331.16 (1/m)
Average diameter of pores	2.02371 (mm)

Table 3-2 Initial condition and boundary conditions of the CVI process.

Pressure	20 Torr
Temperature	1050 °C
Mixing gas	MTS + H ₂
Mixing rate	1:20
Flow rate	2200 ml/min

반응기 내부의 유동장과 온도분포 및 농도분포를 구하기 위하여 아래 식과 같은 2차원 정상상태의 운동방정식, 운동량 방정식, 에너지 방정식을 적용하였다. 일반적으로 CVI 공정은 매우 긴 시간에 걸쳐 진행되며 공정이 진행되는 동안 균일한 온도로 유지되고 동일한 기체의 유량이 공급되므로 정상상태로 가정하였다. 또한 공정온도가 고온으로 유지되므로 복사 열전달을 고려하기 위하여 적용한 DOM모델의 복사방정식은 식 (3.5)와 같다.

연속방정식

$$\nabla \cdot (\rho \vec{V}) = 0 \quad (3.2)$$

운동량방정식

$$\begin{aligned} \nabla \cdot (\rho \vec{V}u) &= \frac{\partial(-p + \tau_{xx})}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial z} \\ \nabla \cdot (\rho \vec{V}v) &= \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial(-p + \tau_{yy})}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zy}}{\partial z} \end{aligned} \quad (3.3)$$

에너지 방정식

$$\nabla \cdot (\rho \vec{V} h_0) = \nabla \cdot (k_{eff} \nabla T) \quad (3.4)$$

DOM 복사방정식

$$\alpha_m \frac{\partial I_{m_\lambda}}{\partial x} + \beta_m \frac{\partial I_{m_\lambda}}{\partial y} + \gamma_m \frac{\partial I_{m_\lambda}}{\partial z} = -(k_\lambda + \sigma) I_{m_\lambda} + k_{\lambda\Delta} F I_b + \frac{\sigma_\lambda}{4\pi} \sum_{m=1, \dots, M} W_m' \Phi_m' I_{m_\lambda} \quad (3.5)$$



3.4 TG-CVI 반응기에 대한 3차원 해석 모델

앞에서 언급한 바와 같이 TG-CVI 반응기는 2차원 축대칭 형상으로 간략화하면, 반응기 바닥면에 있는 여러 개의 원료 가스 유입구와 반응기 축 중심부분에 있는, 여러 개의 구멍을 가지고 있는 히터를 제대로 표현할 수가 없다. 따라서 Fig. 3-5에 나타낸 것과 같이 반응기를 3차원으로 모델링하여 해석을 수행해 보았다. Fig. 3-5에 나타낸 반응기 형상에 대한 솔리드 모델(solid model)을 통해 반응기 바닥 면에 있는 유입구와 히터에 나 있는 구멍을 명확히 확인할 수 있다.

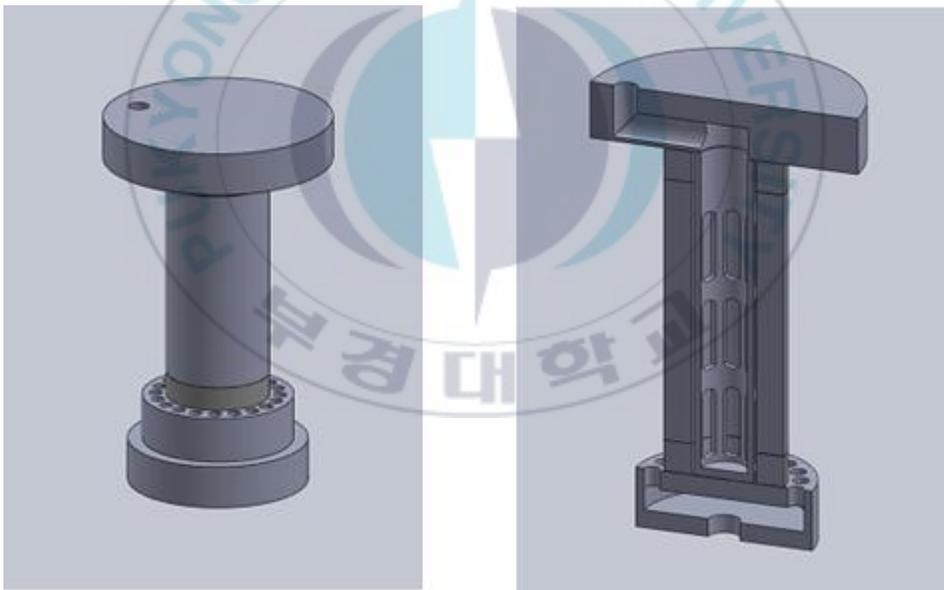


Fig. 3-5 Three dimensional solid model of the TG-CVI reactor.

수치계산을 위한 격자의 품질은 비선형 편미분 방정식의 풀이에 있어서 중요한 요소이다. 매우 작은 크기의 격자 또는 격자의 밀도가 높으면 수치해석 상 좀 더 정확한 해를 얻을 수 있으나, 격자점의 증가에 따른 해석 지점의 수가 증가하여 계산 시간이 오래 걸리게 된다. 반대로 격자가 성긴 경우 해석 지점의 수가 감소하고 따라서 계산 시간이 줄어들지만 해의 정확도가 떨어지게 된다[31]. 일반적으로 더 높은 정확도의 해가 필요한 특정 영역에 대해 격자의 밀도를 높이고, 높은 정확도가 필수적이지 않은 영역에 대해서는 성긴 격자를 형성하여 해의 정확도와 계산 시간 효율을 모두 추구한다. 즉 이러한 방식을 사용한 격자 밀도의 조정은 중요한 영역에서 정확도를 개선하는 동시에 계산에 필요한 시간을 최소화할 수 있다.

Fig. 3-5에 나타낸 TG-CVI 반응기 내부는 상당히 복잡한 여러 영역으로 구성되어 있다. 계산의 효율을 높이기 위해 반응기 내의 전달 현상에 큰 영향을 미치지 않는 부분을 해석 대상에서 제외하고 또 실제 영역을 일부 단순화하였다. Fig. 3-6의 (a)는 단순화 이전의 형상을 보여주며 (b)는 단순하게 만든 후의 반응기 형상을 보여준다. 기체 분배가 이루어지는 부분이나 기체의 유출구의 부분을 비교해 보면 차이를 명확히 알 수 있다.

Fig. 3-7에 계산에 사용한 격자 시스템을 나타내었다. 격자의 크기가 해에 미치는 영향을 알아보기 위해 서로 다른 두 개의 격자계를 생성하였는데 (a)에 표시된 첫 번째 모델은 총 1,891,615개의 셀로 이루어져 있고 Fig. 3-5(b)에 나타낸 두 번째 격자는 총 779,173개의 셀로 이루어져 있다. 두 경우 모두 4면체 요소를 사용하여 격자를 구성하였다.

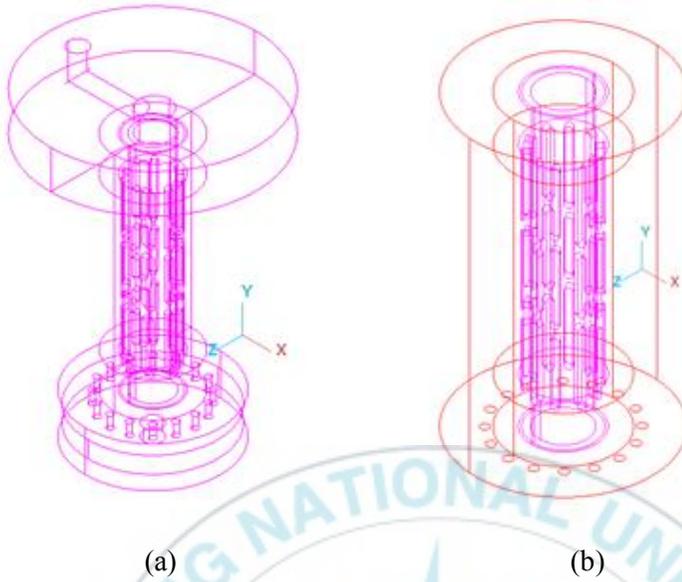


Fig. 3-6 Simplified domain of the TG-CVI reactor for numerical calculation, (a) before simplification and (b) after simplified of the reactor.

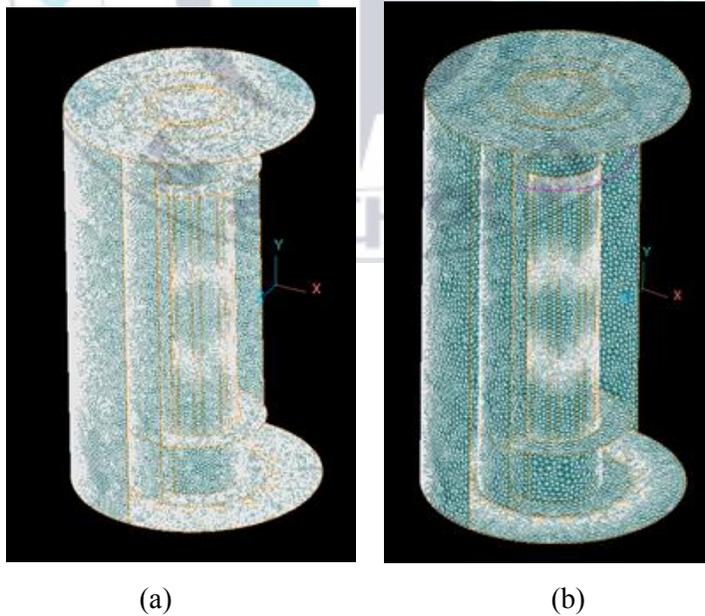


Fig. 3-7 Computational grid system of the TG-CVI for 3 dimensional analysis, (a) fine grid system and (b) coarse grid system.

수치해석 계산의 복잡성을 줄이기 위해 몇 가지 중요한 가정을 도입하였다. 적절하면서도 올바른 가정을 도입하여야 CFD를 사용한 시뮬레이션 결과의 타당성을 확보할 수 있다[31]. 본 연구에서 TG-CVI 공정의 3차원 해석에 사용한 가정은 다음과 같다.

- 수소 기체는 이상 기체 법칙(ideal gas law)을 따른다. 반응기 내의 낮은 압력과 높은 온도를 고려할 때 이 가정은 타당하다고 할 수 있다. MTS는 매우 적은 양이 수소 기체에 섞여 사용된다. 따라서 공정에 사용된 기체는 수소로 가정한다.
- 기체는 뉴턴 유체(Newtonian fluid)이다. 수소를 포함한 거의 모든 기체는 뉴턴 유체로 가정하는 것이 일반적이다.
- 반응기 내의 기체의 흐름은 층류(laminar flow)이다. CVI 공정에서 반응기 내를 흐르는 기체는 다공성 프리폼 내부를 아주 천천히 흐르게 되며, Reynolds 수(Re)가 관 내부 흐름의 난류 임계값인 2,100보다 훨씬 더 작다.
- 공정 중의 이동현상을 정상상태로 간주한다. 실제로는 공정 중에 다공성 프리폼 내부가 표면 반응에 의해 Si으로 채워지면서 다공도가 시간에 따라 달라지고 그에 따라 프리폼 내부의 유동 현상도 달라진다. 그러나 이 공정이 몇 시간에 걸쳐 천천히 이루어지므로 열전달 및 유동 해석은 정상상태로 가정하고 해석하여도 큰 무리가 없다.

3차원 해석에 사용한 지배방정식은 앞의 2차원 해석에서 기술한 방정식을 단순히 3차원으로 확장한 것으로서 여기서 다시 기술하지는 않는다. 질량 보존을 나타내는 연속 방정식과 운동량 보존 및 에너지 보존 방정식을 사용하였으며 복사 열전달을 고려하기 위하여 DOM 방법을 사용하였다.

연속 방정식 혹은 질량 보존 방정식은 시스템으로 들어가는 질량이 시스템에서 나오는 질량과 같다는 점을 기술하고 있다. 기체의 밀도는 온도의 함수이며 이상 기체 법칙을 사용하여 계산할 수 있다. TG-CVI 공정에서 기체는 거의 상온으로 반응기로 유입된 후 히터를 통과한다. 따라서 기체의 온도가 일정하지 않으므로 기체의 밀도가 변한다. 정상상태 운동

량 방정식에는 대류 이동에 따른 운동량의 변화, 압력 기울기에 따른 운동량의 변화, 운동량의 확산 그리고 단위 체적 유체에 대한 외력을 나타내는 항이 포함된다.

시스템의 온도 분포는 전도, 대류, 복사에 의한 열전달을 해석하여 얻을 수 있으며 에너지 보존에 대한 방정식을 통해 기술된다. 복사에 의한 에너지 방사는 2차원 해석에서와 마찬가지로, Fiveland[27]에 의해 제시된 구분종좌표법(Discrete Ordinate Method, DOM)을 사용하여 계산한다. 온도의 변화가 비교적 크기 때문에 기체의 점성계수, 열전도율(thermal conductivity) 또는 비열 등의 물성치가 온도에 따라 변하게 된다. 따라서 해석에서는 이들 물성치를 온도에 따라 구분적 선형(piecewise linear)적으로 변화하도록 처리하였다.

3차원 해석에 사용된 공정 변수는 Table 3-3에 나타낸 것과 같다. 3차원 해석에는 열전달과 유동현상만 해석하고 치밀화 과정은 해석에 포함하지 않았기 때문에 치밀화와 관련한 공정 변수는 필요하지 않다. 또 작은 량의 MTS가 회석되어 있으므로 앞의 가정에서 설명한 것과 같이 공정 기체는 수소이다. 유량이 2차원 해석과 다른데 이것은 실제 공정에서 온도를 측정할 때의 유량이며 해석 해와 측정값의 비교를 위해 2차원 해석과는 다른 유량을 사용하였다.

Table 3-3 Process parameters of the TG-CVI process.

Pressure	20 Torr
Temperature	1050 °C
Working gas	H ₂
Flow rate	3960 ml/min

3.5 수치해석 결과의 분석 방법

CFD-ACE 소프트웨어는 여러 가지 서로 다른 데이터 출력 옵션을 제공해 준다. 가장 흔히 사용하면서도 유용한 출력 옵션은 일반적으로 공정 모델링과도 관계가 있는 그래픽 표현을 사용한 출력으로 CFD-VIEW라고 하는 후처리 프로그램을 통한 방법이다. CFD-VIEW 프로그램을 사용하여 시뮬레이션 결과를 Fig.이나 동영상으로 보여줄 수 있다. 이 프로그램을 통해 유체의 속도, 온도, 농도 구배 등을 기본적으로 그림으로 나타낼 수 있으며, 전달하고자 하는 물리적 의미를 명확하게 나타내기 위하여 여러 가지 변수를 추가할 수 있다.

후처리 프로그램을 이용한 그래픽 처리와는 별도로 해석 결과를 수치 데이터 형태로 저장 또는 출력하는 것이 가능하다. CFD-ACE 소프트웨어에서는 이러한 데이터가 'out'이라고 하는 확장자명의 파일로 저장된다. 따라서 이 해석 데이터를 이용하여 사용자가 관심 있는 물리적 현상을 분석하거나, 별도의 소프트웨어를 이용하여 그래프 등을 그릴 수 있다.

제 4장 해석 결과

4.1 다공성 프리폼에 대한 모델링

4.1.1 해석 모델의 필요성

CVI 공정에서는 다공성 프리폼 내부가 전체적으로 균일하게 잘 채워지는 것이 중요하다. 그러나 프리폼의 어떤 부분이 먼저 치밀화가 완료되어 가스가 흐르는 유동통로를 막게 되면 유동방향의 뒷부분에서는 치밀화가 잘 이루어지지 않은 채 공정이 끝나버리는 경우가 발생한다. 이와 같은 현상을 방지하기 위하여 반응기와 반응공정을 잘 설계하는 것이 매우 중요하다. 프리폼 전체에 걸쳐 균일한 치밀화 결과를 얻기 위해 앞에서 언급한 것과 같이 몇 가지 방안이 제안되었다. 일반적으로 CVI 공정은 한번에 수 일 이상 걸리는 공정이므로 실험적으로 설계변수를 결정하는 데에는 오랜 시간이 소요되므로 효율적이지 못하다. 따라서 본 연구와 같은 수치실험을 통해 공정을 모사하고 설계 변수를 찾는 것이 매우 중요하다. 그러나 공정은 1000°C 이상이며 반응기 내에서 일어나는 복잡한 기상 반응과 함께 다공성 매질 내에서 일어나는 표면반응을 모델링하여야 하기 때문에 CVI 공정에 대한 수치모델링은 매우 도전적인 일이 된다.

따라서 여기서는 CVI 공정에서의 기체의 유동, 열전달, 치밀화 등 전체적인 해석을 하기에 앞서, 전체적인 해석을 하기 위해 필요한 다공성 프리폼이 치밀화하는 과정에 대한 모델링과 그 결과에 대해 기술한다. 치밀화가 이루어지게 되면 기체의 유동 통로가 되는 프리폼 내의 공간이 변하게 된다. 즉 프리폼의 섬유가 굵어지면서 다공도가 낮아져서 유동 저항이 달라진다. 이에 대한 해석 모델의 수립과 그 결과를 검토할 것이다.

4.1.2 해석 모델 및 결과

다공성 프리폼은 섬유의 길이 방향과 횡 방향으로의 열전도율이 매우 다르므로 치밀화가 진행되면서 온도 부분포를 구할 때 이에 대한 고려가 필요하다. 방향에 따라 서로 다른 열전도율은 유효열전도율을 사용하여 모델링한다. 여기서는 유효열전도율에 대해 Gurau 등[32]이 제안한 다음 식을 사용하였다.

$$\lambda_{eff} = -2\lambda_s + \frac{1}{\frac{\epsilon}{2\lambda_s + \lambda_g} + \frac{1 - \epsilon_g}{3\lambda_s}} \quad (4.1)$$

여기서 λ_s 와 λ_g 는 각각 다공성 물질의 고체부분과 매질 내부의 기공을 채우고 있는 기체혼합물의 열전도율을 나타내며 ϵ 은 다공도(porosity)를 나타낸다. Fig. 4-1에 $\lambda_s=12$ W/(m·K)와 $\lambda_g=0.5$ W/(m·K)를 대입하여 계산한 다공도에 따른 유효열전도율의 변화를 나타내었다.

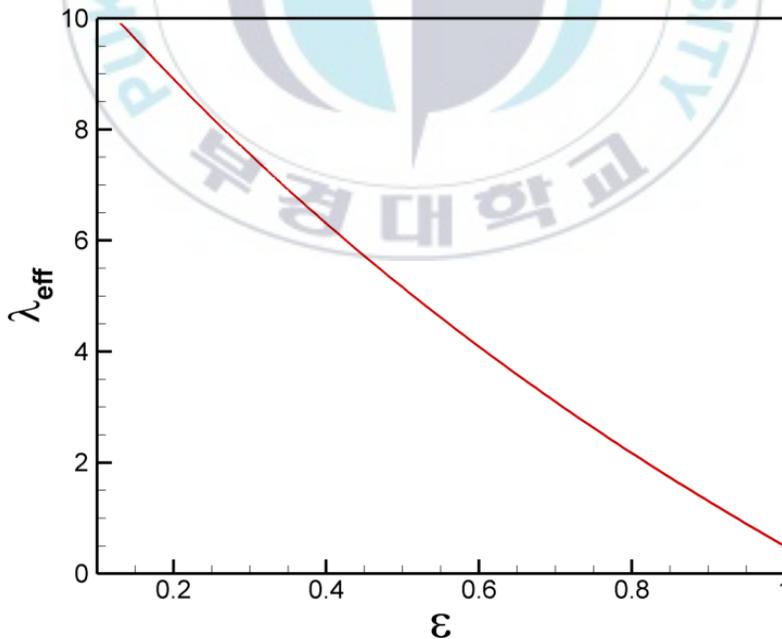


Fig. 4-1 Effective thermal conductivity of a porous preform.

다공성 프리폼의 투과율(Permeability)은 흔히 아래와 같은 Kozeny-Carman 관계식을 사용하여 나타낸다.

$$K = \frac{\epsilon^3}{aS^2} \quad (4.2)$$

여기서 S 는 비면적, 즉 다공성 프리폼의 전체 부피에 대한 기공의 면적비를 나타내며 a 는 다공성 매질의 기공 특성에 따른 상수이다. 그러나 이 식을 CVI 공정에 적용하기는 어려운데 이는 가스가 흐를 수 없는 투과한계 값(Percolation limit)에서 투과율이 0으로 나와야 하지만 Kozeny-Carman 관계식은 비교적 큰 투과율 값을 주기 때문이다. 따라서 CVI 공정에 대한 모델링 연구에서는 Martys 등[33]이 제안한 다음 식을 사용하는 것이 좋다고 알려져 있다.

$$K = \frac{2(1 - (\epsilon - \epsilon_p))}{S^2} (\epsilon - \epsilon_p)^{4.2} \quad (4.3)$$

위 식에서 하첨자 p 는 투과 한계 다공도를 나타낸다. Fig. 4-2에 $\epsilon_p=0.3$ 으로 한 경우에 대해 서로 다른 두 모델을 사용하여 계산한 투과율을 비교하여 나타내었다. 다공도가 0.4보다 작은 영역에서 두 모델에 따른 투과율이 차이가 커지며 0.2보다 작은 영역에서 Kozeny-Carman 관계식에 의한 투과율 더 이상 감소하지 않는 것을 볼 수 있다. 반면에 Martys 등[33]의 모델은 투과율이 0의 값으로 근접하는 것을 볼 수 있다.

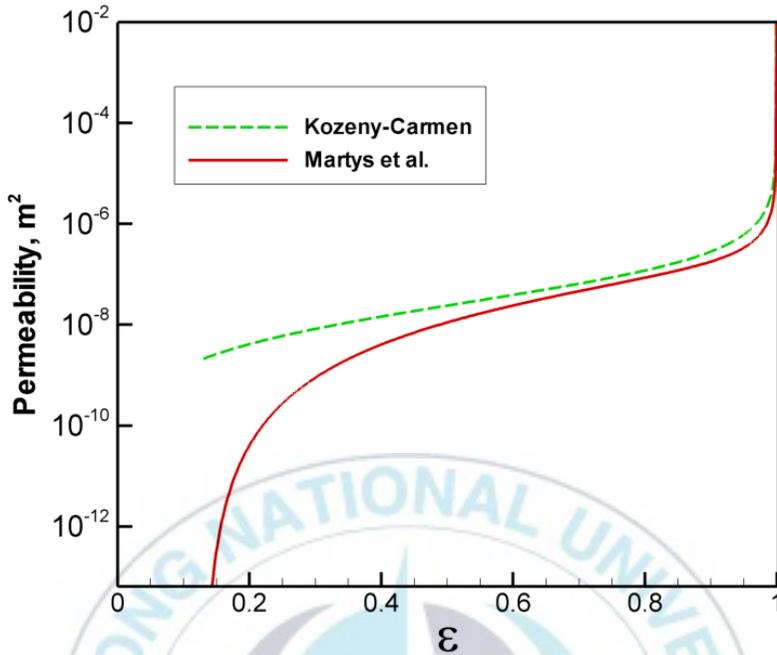


Fig. 4-2 Permeability variation according to the porosity of a porous medium for two models.

치밀화가 진행됨에 따라 다공도는 떨어지게 된다. 따라서 치밀화를 모델링하기 위해서는 치밀화에 따른 다공성 물질의 구조의 변화를 모델링하여야 한다. 여기서는 다공성 매질을 원기둥이 겹쳐져 있는 것으로 간주하고 치밀화에 따라 원기둥의 굵기가 커지는 것으로 치밀화 과정을 모델링한 Kulik[17]의 연구결과를 그대로 사용하였다. 이 경우 다공도 ϵ 과 원기둥의 지름 사이에는 다음과 같은 관계가 성립한다.

$$\epsilon = \exp\left(-\frac{\pi d_b^2 l}{4}\right) \quad (4.4)$$

여기서 d_b 와 l 은 원기둥의 지름과 길이를 나타낸다. 또 다공도와 비표면, 다공도와 원기둥 지름 및 기공의 지름 d_p 사이에는 다음과 같은 식이 제

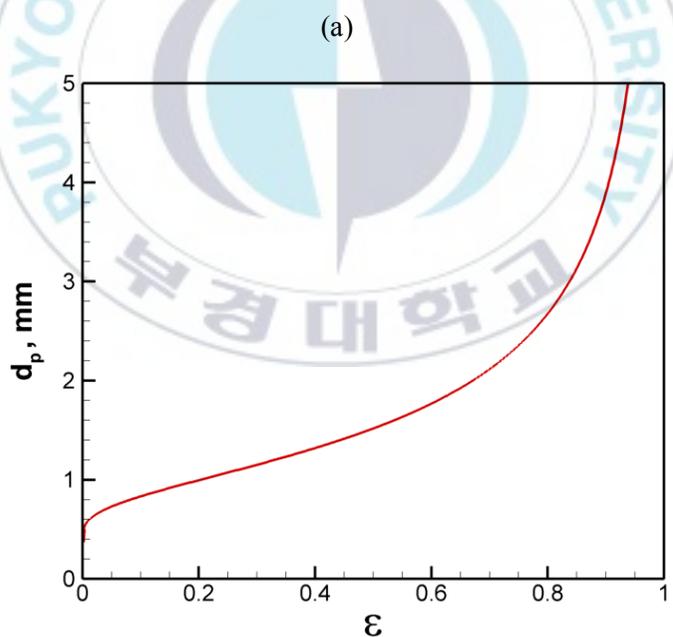
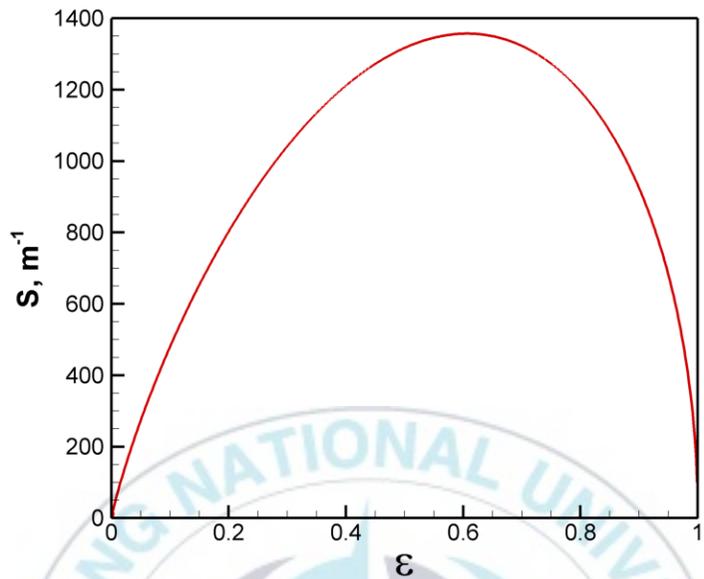
안되어 있다.

$$S = -\frac{4\epsilon}{d_b} \ln(\epsilon) \quad (4.5)$$

$$d_P = -\frac{d_b}{\ln(\epsilon)} \quad (4.6)$$

위 식 (4.5)와 (4.6)에 따라 다공도에 따른 비표면과 기공의 지름을 나타내면 Fig. 4-3의 (a) 및 (b)와 같다. 비표면은 다공도가 0.6 정도일 때 가장 크다는 것을 알 수 있으며 투과 한계 다공도인 0.3 정도일 때 기공의 지름은 1 mm 미만인 것을 알 수 있다. 비표면이 크다는 것은 기공률이 높다는 것을 의미하므로 다공도가 0.6 정도인 프리폼을 사용하는 것이 좋다고 할 수 있다.





(b)

Fig. 4-3 Variation of the (a) specific surface S and (b) average pore diameter D_p depending on porosity.

4.2 2차원 열전달 및 유동 해석

여기서는 치밀화 해석 결과를 제외하고 먼저 열전달 해석 결과에 대한 고찰을 하고자 한다. 열전달 해석 결과도 PG-CVI 공정과 TG-CVI 공정에 대한 결과가 있으며 또 2차원 해석 결과와 3차원 해석 결과가 있다. 먼저 2차원 해석 결과를 살펴보고 이어서 3차원 해석 결과와 2차원 해석 결과를 비교하여 분석하였다.

4.2.1 PG-CVI 공정

Fig. 3.1(a)에 나타난 PG-CVI 반응기에 대해 반응가스의 유동과 열전달 현상을 해석한 결과를 Fig. 4-4에 나타내었다. 높은 온도로 유지되는 히터로부터 주변으로 열이 전달되며 프리폼이 없는 상부의 온도가 복사의 영향으로 더 높게 유지된다. 반응기 내부의 최고온도는 1311 K이며 탄소 프리폼 내부의 최고 온도는 808.6 K로 나타났다. Fig. 4-4(b)에 자세하게 나타난 프리폼 내부의 온도를 살펴보면 상부가 프리폼의 하부보다 온도가 높은 양상을 보이며 프리폼 중심보다 약간 높은 부분에서 가장 높은 온도 영역이 나타난다. 프리폼 내부의 온도편차는 70 K정도인데 이 온도편차로 인하여 균일하지 않은 침착이 나타날 수 있다. 프리폼 세로방향뿐만 아니라 가로방향으로도 약 100 K 정도의 상당한 온도차가 있음을 볼 수 있다. 가로 방향으로의 온도차는 침착율의 차이를 유발하여 원통형의 내부에서 외부로 이루어지는 유동통로를 막을 가능성이 있어 온도 차이를 더 작게 할 필요가 있다.

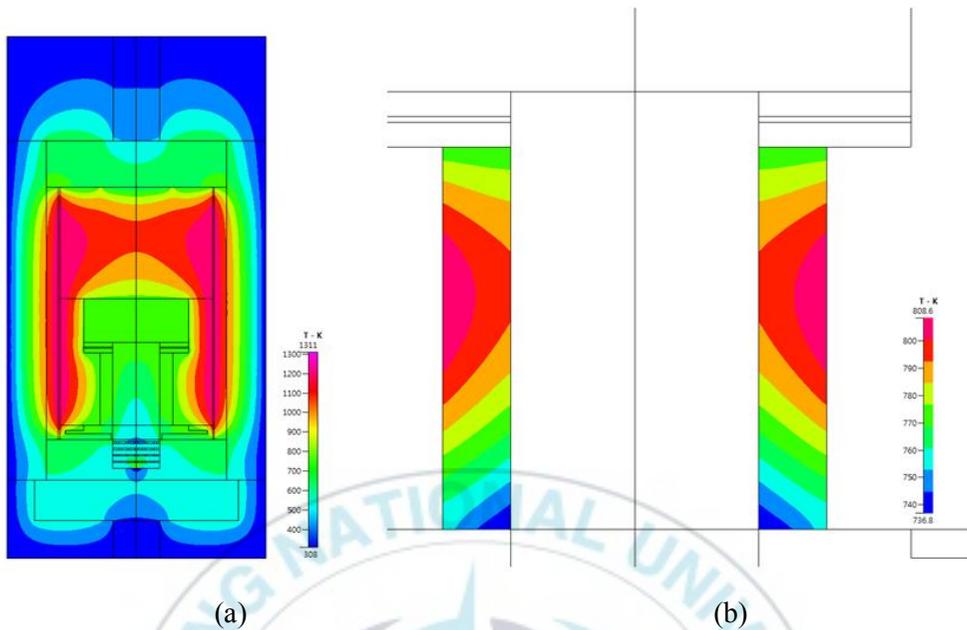


Fig. 4-4 (a) Temperature distribution in the PG-CVI reactor and (b) enlarged view of the preform.

PG-CVI 반응기 내부의 유동해석 결과를 Fig. 4-5의 (a)와 (b)에 나타내었다. 반응기 내부의 최고 속도는 유입구 부분에서 약 145 m/s로 나타났으나 프리폼 내부에서의 최고속도는 약 1.0 m/s로 나왔다. 좁은 유입구에서 넓은 곳으로 가스가 유입되며 유속이 떨어진 후 다공성의 프리폼을 통과하면서 다시 유속이 느려지는 것으로 볼 수 있다. 유동의 흐름은 프리폼에 수평한 방향으로 일정하게 나타나는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 4-6의 프리폼 내부의 속도분포를 보면 프리폼 안쪽과 바깥쪽에서 속도 차이가 발생하는 것을 볼 수 있는데 이것은 반응기체가 다공성 프리폼을 통과하면서 유속이 느려지는 것으로 볼 수 있다.

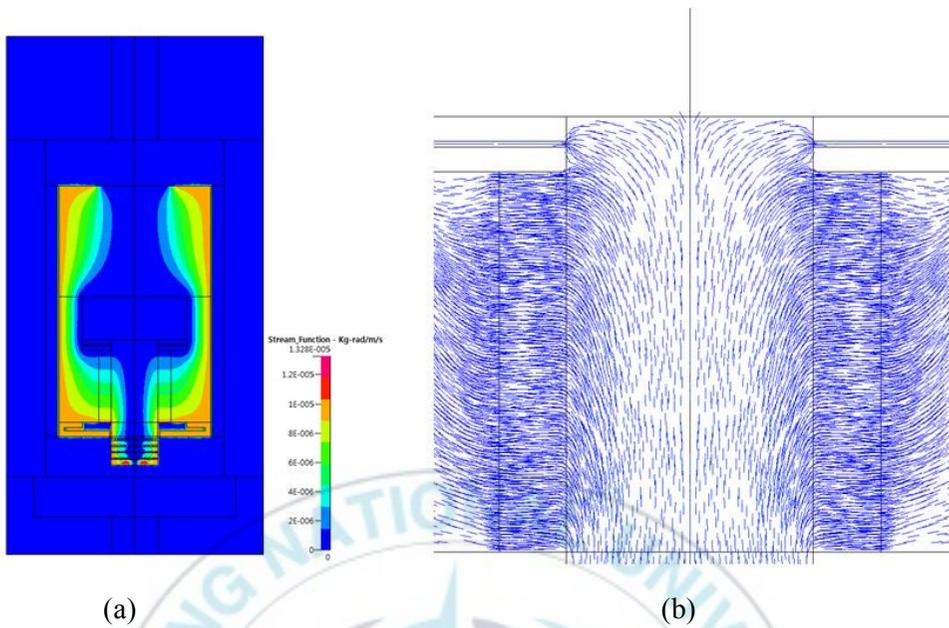


Fig. 4-5 (a) Overall flow field in the PG-CVI reactor and (b) magnified velocity vectors around the preform.

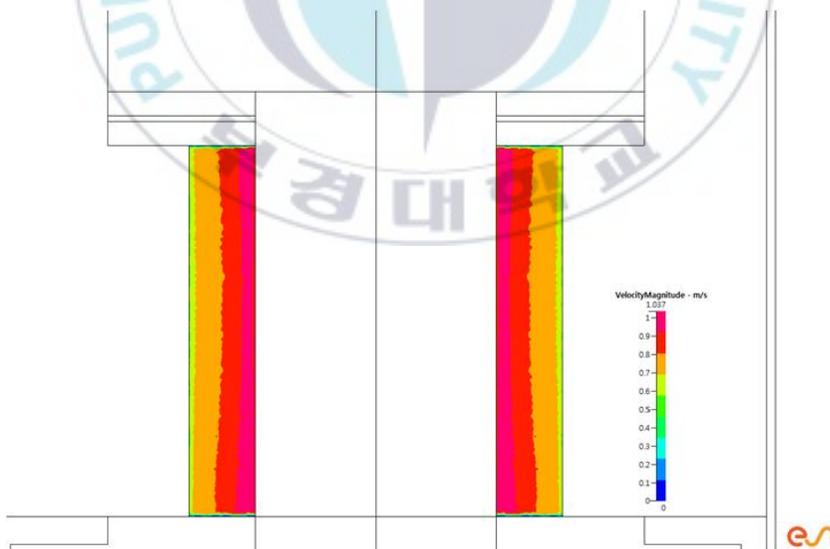


Fig. 4-6 Velocity magnitude in the preform of PG-CVI process.

4.2.2 TG-CVI 공정

Fig. 3-1(b)에 나타낸 TG-CVI 반응기에 대해 반응가스의 유동과 열전달 현상을 해석한 결과를 Fig. 4-7에 나타내었다. PG-CVI와 마찬가지로 높은 온도로 유지되는 히터로부터 주변으로 열이 전달되며 프리폼의 길이 방향으로 PG-CVI에 비하여 큰 온도편차가 나타난다. 이는 히터의 양쪽 끝단으로의 전도현상에 의한 냉각효과로 볼 수 있다. 반응기 내부의 최고온도는 1159 K이며 탄소 프리폼 내부의 최고 온도는 1159 K로 나타났다. 이는 히터와 프리폼의 간격이 비교적 떨어져있는 PG-CVI와 달리 TG-CVI는 히터와 프리폼이 맞닿아 있기 때문으로 보인다.

Fig. 4-7(b)에 자세하게 나타낸 프리폼 내부의 온도를 살펴보면 프리폼의 길이방향으로 프리폼의 중간부분보다 온도편차가 큰 양상을 보이며 프리폼 중심 부분에서 가장 높은 온도 영역이 나타난다. 프리폼 내부의 최대 온도편차는 300 K정도인데 이 온도편차로 인하여 길이방향으로 균일하지 않은 침착이 나타날 것으로 예상할 수 있다. 프리폼의 가로방향으로는 PG-CVI와 달리 거의 온도편차를 보이지 않는다. 따라서 TG-CVI에서는 프리폼의 길이방향의 큰 온도편차 때문에 불균일한 SiC의 침착이 예상되므로 이 온도편차를 줄이는 것이 SiC의 균일한 침착과정에 중요하게 작용할 것으로 예상된다.

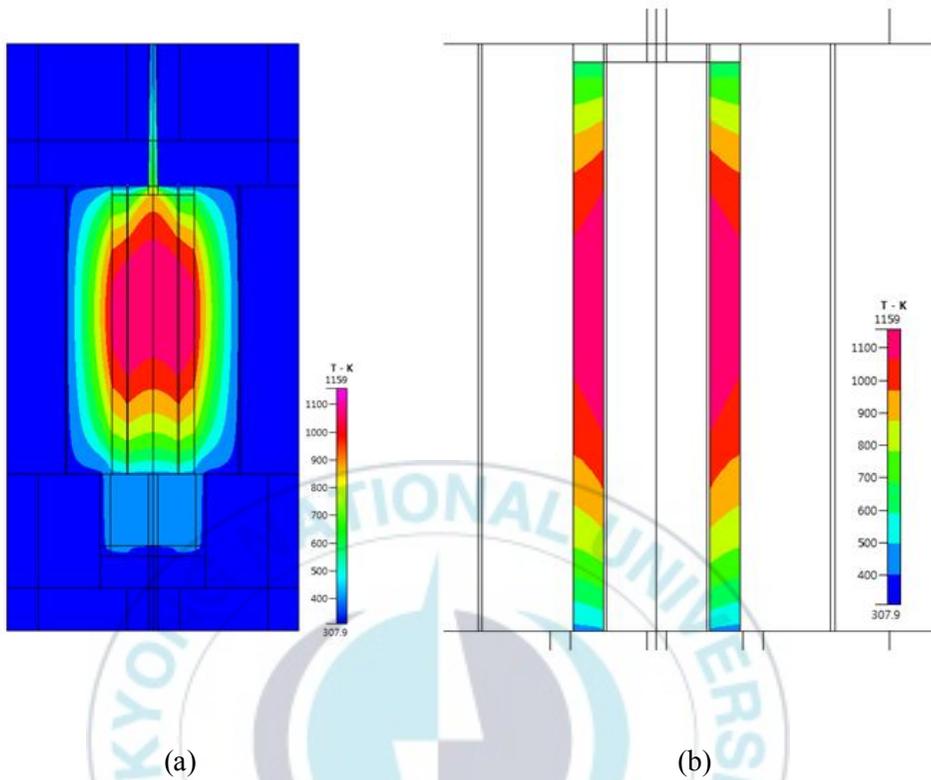


Fig. 4-7 (a) Temperature distribution in the TG-CVI reactor and (b) enlarged view of the preform.

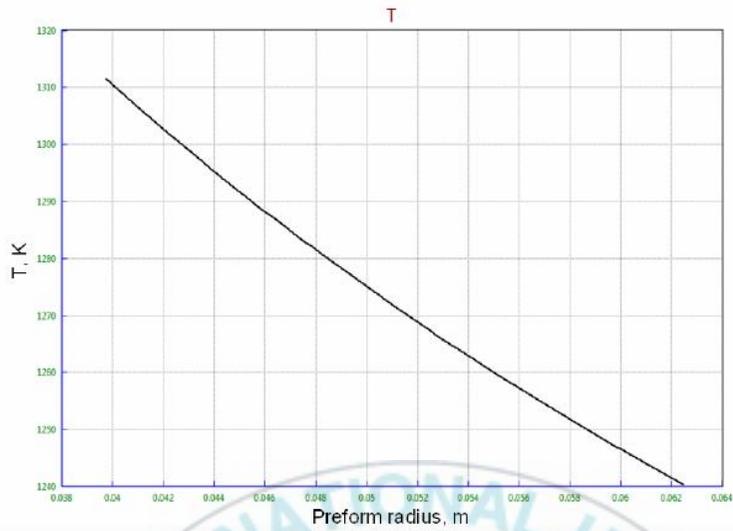


Fig. 4-8 Temperature profile along the preform thickness. The profile is plotted for the middle of the height of the preform

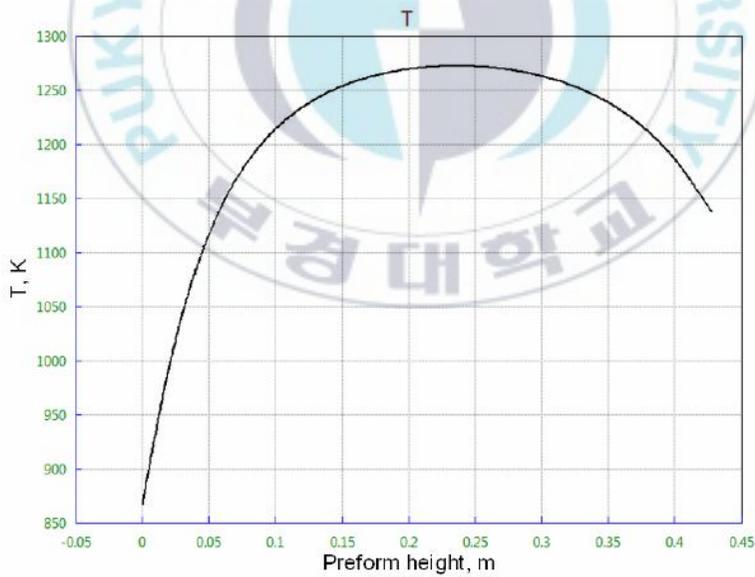


Fig. 4-9 Temperature profile along the preform height. The profile is plotted for the middle of the preform thickness.

프리폼 내부의 더 자세한 온도분포를 Fig. 4-8과 Fig. 4-9를 통해 확인할 수 있다. Fig. 4-8은 프리폼 두께방향의 온도분포 곡선이다. 이 온도 분포는 프리폼의 높이 방향으로 중간부분에 대한 온도분포이다. Fig. 4-9는 프리폼의 높이 방향으로의 온도 분포를 나타낸다. 이 곡선은 프리폼 두께 방향으로 가운데 부분에 대한 것이다. TG-CVI 공정에서 요구되는 프리폼 두께 방향의 온도강하는 약 70 K이며 본 연구에서 고려한 조건 하에서는 프리폼의 모든 높이에서 거의 동일하였다.

그러나 프리폼 높이에 따른 온도 차이 또한 매우 크다. 높이에 따른 온도강하는 약 400 K인 것을 Fig. 4-9를 통하여 확인할 수 있다. 수직방향으로 가장 큰 온도 구배는 프리폼의 상단과 하단에서 관찰되며 중심 부분은 비교적 등은인 것을 알 수 있다.

프리폼 높이에 따른 큰 온도하강은 프리폼 끝에서부터 그라파이트 플레이트 그리고 구리 전극으로 흐르는 큰 열유속 때문이다. 이 열유속은 프리폼 가장자리를 냉각시키는 heat sink 효과를 나타내며 결과적으로 프리폼 높이에 따른 큰 온도차이를 나타내게 된다.

TG-CVI 반응기 내부의 유동해석 결과를 Fig. 4-10의 (a)와 (b)에 나타내었다. 반응기 내부의 최고 속도는 유입구 부분에서 약 222 m/s로 나타났고 프리폼 내부에서의 최고속도는 약 2.83 m/s로 나왔다. PG-CVI와 마찬가지로 좁은 유입구에서 넓은 곳으로 가스가 유입되며 유속이 떨어진 후 다공성의 프리폼을 통과하면서 다시 유속이 느려진다. 유동의 흐름은 PG-CVI와 달리 프리폼에 수평한 방향으로 일정하게 나타나지 않고 약간 경사진 모양의 유동을 확인할 수 있다. 이는 PG-CVI 반응기의 출구 위치 차이와 프리폼 내부의 온도분포의 영향으로 예상할 수 있다.

Fig. 4-10(b)의 프리폼 내부의 속도분포를 보면 PG-CVI에 비해 프리폼 안쪽과 바깥쪽에서 속도 편차가 크게 발생하는 것을 볼 수 있다. 이것은 프리폼 내부의 온도분포의 양상과 거의 일치하며 온도가 높은 프리폼의 내경방향에서 속도가 빠르고 온도가 낮은 프리폼 외경방향에서 반응기체의 속도가 느린 것을 확인할 수 있다.

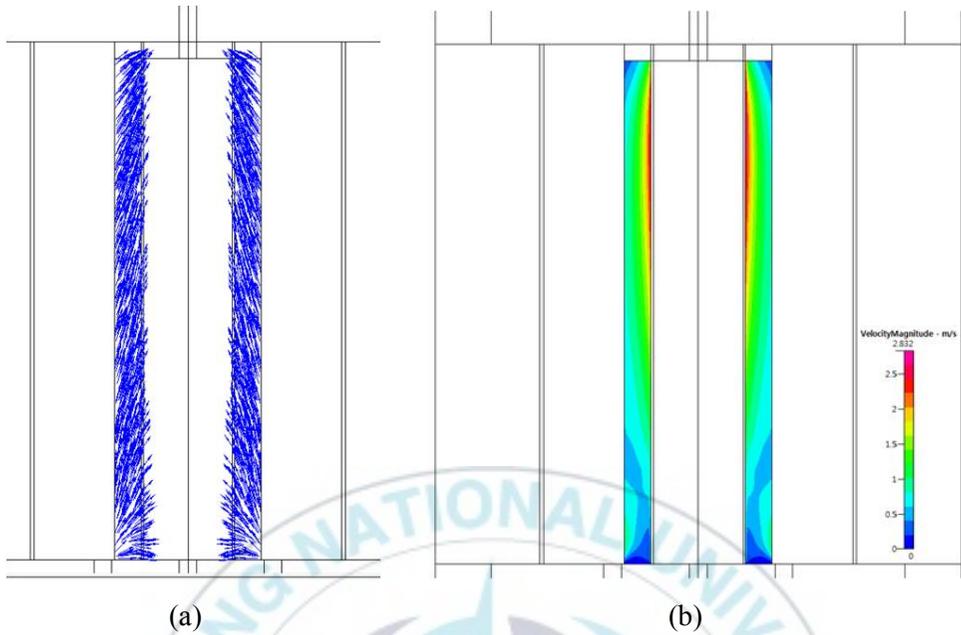


Fig. 4-10 (a) Flow vectors in the preform and (b) velocity magnitude in the preform of TG-CVI process.

4.3 3차원 열전달 및 유동 해석

본 연구의 최종 목적은 이전 챕터에서 언급한 것처럼 CVI 공정을 통해 고품질의 SiC 복합체를 생산하기 위해 공정을 이해하는 것이다. 그러나 생산된 세라믹에서 최적의 고밀도화와 최고의 특성을 얻으려면 열전달 및 유체유동 현상에 대해 자세히 이해해야 한다. 이절은 3차원 TG-CVI 반응기의 온도분포와 유동패턴을 보여준다. 3차원 해석은 컴퓨터를 사용한 계산에 많은 시간이 필요하기 때문에 여기서는 온도분포의 균일성을 유지하기가 상대적으로 더 어려운 TG-CVI 공정에 대해 수행하였다.

Fig. 4-11은 반응기의 수직 단면에서의 온도분포를 보여준다. 저온인 원료 기체가 유입구를 통해 반응기에 진입한 후 히터에 의해 가열된다. 히터를 기준으로 외측과 내측의 온도가 확연히 구별되는 것을 볼 수 있는데 외측은 유입된 원료 기체의 온도에 큰 영향을 받기 때문에 저온으로 유지되며 내측은 프리폼을 통과하면서 가열된 기체의 영향을 받아 높은 온도를 나타낸다. 프리폼에서 매우 큰 온도구배가 형성된 것을 확인할 수 있다. 수직방향으로는 반응기 상단의 온도가 하부 부분보다 더 높은 것을 관찰할 수 있다.

앞에서 언급한 것처럼, 프리폼 내부의 온도 분포는 고밀도화 정도와 치밀화의 균일도를 예측하고 개선하는데 중요하다. Fig. 4-12는 프리폼 내부의 서로 다른 세 지점, 즉 프리폼의 내부 표면, 프리폼 두께 방향의 중간 및 외부 표면에서 프리폼 높이에 따른 온도 분포를 보여 준다. 그림을 통해 알 수 있는 것처럼 높이에 따라 온도가 거의 일정하여 큰 저하가 없다는 것을 알 수 있다. Fig. 4-13은 프리폼 중간 높이에서 두께 방향으로의 온도 분포를 나타낸다. 두께 방향으로 상당한 즉 400 K 정도의 온도구배가 있는 것을 볼 수 있으며 이 온도구배가 TG-CVI 공정의 특징이 된다. 이러한 큰 온도구배를 통해 프리폼의 치밀화 과정이 프리폼의 내부에서 외부로 향하여 진행하게 되어 균일한 침착결과를 얻을 수 있다.

Fig. 4-12와 Fig. 4-13에는 앞 절에서 설명한 2차원 해석 결과를 함께 나타내었다. 히터가 있는 부분인 프리폼의 내부 쪽의 온도는 2차원 해석 결과와 3차원 해석 결과가 거의 동일한 분포를 보여 주지만 반지름 방향

으로 진행하면서 바깥쪽의 온도 분포는 2차원 해석과 3차원 해석 결과가 다소 차이가 있다. 3차원 해석을 통해 얻은 온도가 좀 더 낮은 값을 나타내는데 3차원 해석에서 대류를 통한 냉각을 더 잘 고려할 수 있기 때문으로 판단된다.

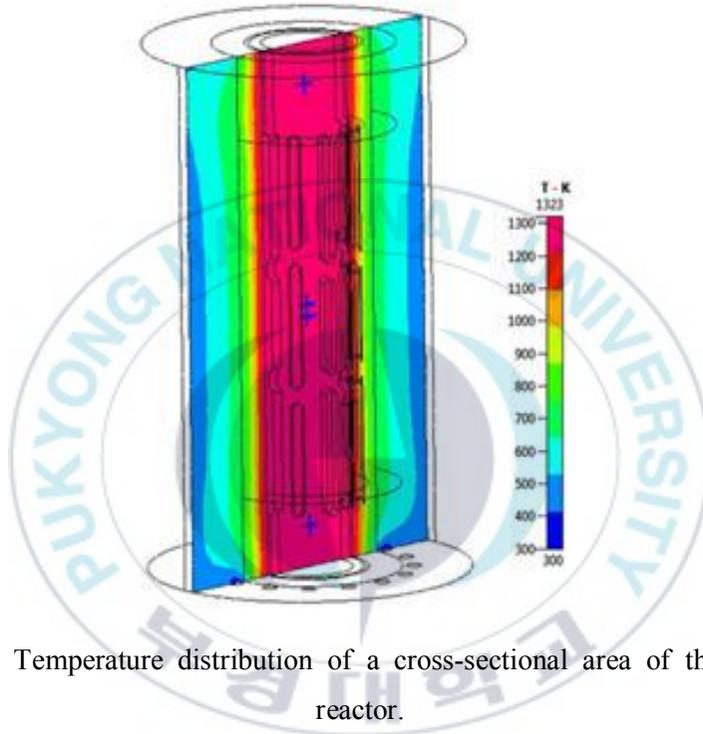


Fig. 4-11 Temperature distribution of a cross-sectional area of the TG-CVI reactor.

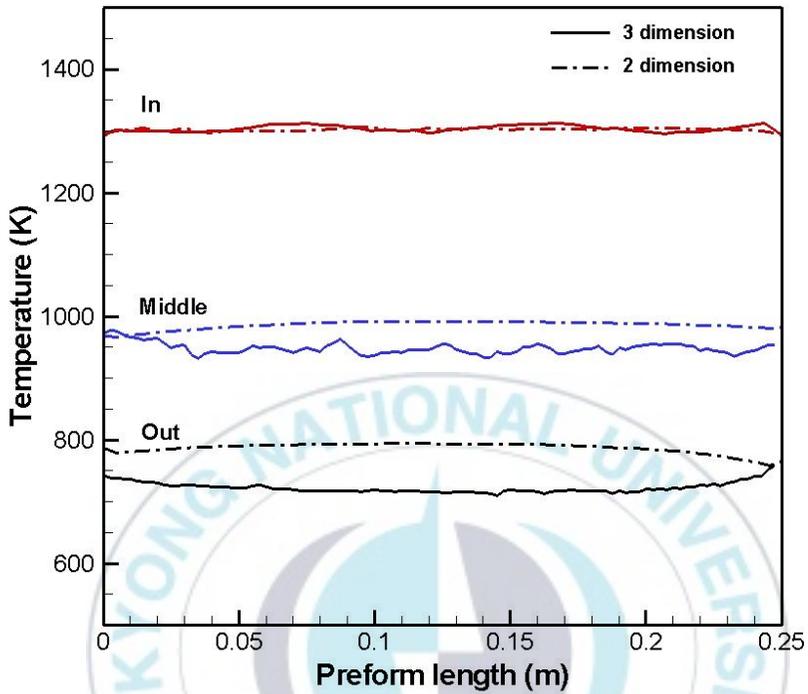


Fig. 4-12 Temperature profiles along the preform height at the inner surface, the middle of the preform (in thickness), and the outer surface for the 2-D and 3-D models.

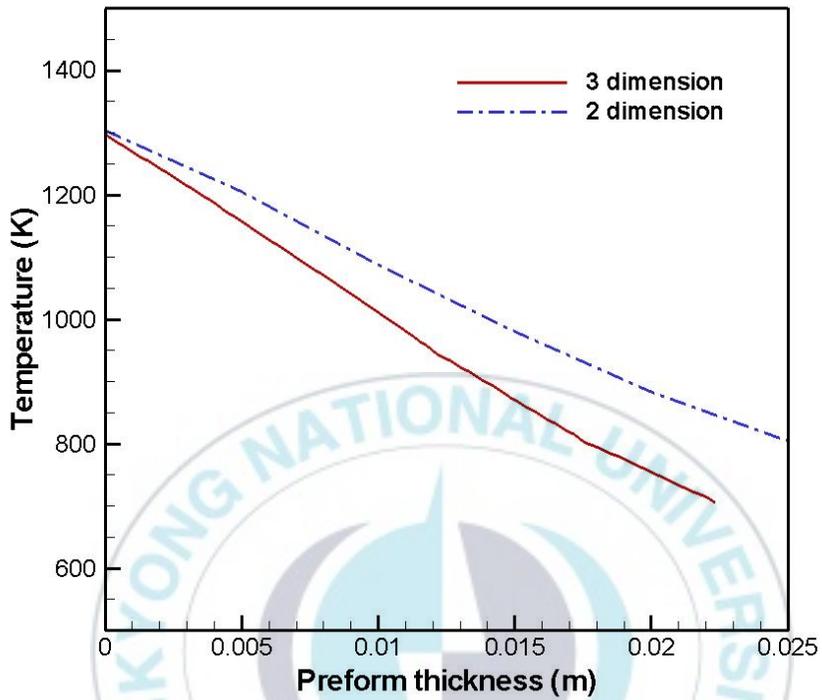


Fig. 4-13 Temperature profiles along the preform thickness at the middle of the preform height for 2-D and 3-D models.

Fig. 4-14에 반응기 내의 기체의 속도분포를 제시하였다. 그림의 (a)는 전체적인 유동 형태와 속도의 크기를 보여주며 (b) 중심 단면에서의 유동의 형태를 보여준다. 기체 유입구에서 비교적 낮은 속도로 유입된 기체는 반응기 내의 높은 온도 때문에 속도가 높아지지만 프리폼을 통과할 때에는 다공성 매체의 저항 때문에 속도가 매우 감소한다. 이러한 저항 때문에 프리폼 전체에 걸쳐 거의 균일한 방사방향의 유동이 형성된다. 프리폼을 통과한 기체는 반응기 중심부분으로 진입하여 속도가 증가하기 시작한다. 가장 높은 기체 속도는 출구에서 형성되며 약 11 m/s로 나타났다. 상부의 히터가 끝나는 부분에 설치한 벽돌 주변에서 기체가 와류(vortex)를 형성하면서 순환하는 것을 관찰할 수 있다. 이는 기체가 벽돌을 통과하지 못하기 때문에 반응기 상단에 정체(stagnation) 구역이 발생하기 때문이다.

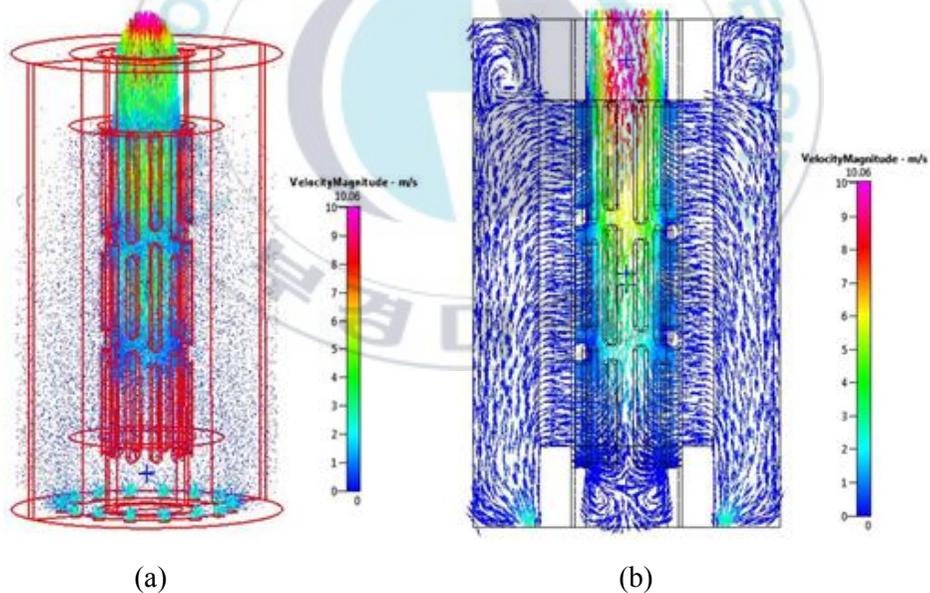


Fig. 4-14 Flow pattern in the reactor obtained from 3 dimensional analysis.

4.4 해석결과와 측정값의 비교

수치적 계산 결과의 타당성을 확인하기 위하여 해석에 사용된 TG-CVI 반응기에 3개의 열전대(thermocouple)를 설치하여 공정 중의 온도를 측정하였다. 측정 위치는 Fig. 4-15에 나타내었다. Fig. 4-16에 나타낸 그래프와 같이 수치적 계산을 통해 예측한 온도가 측정 데이터와 비교적 잘 일치한다.

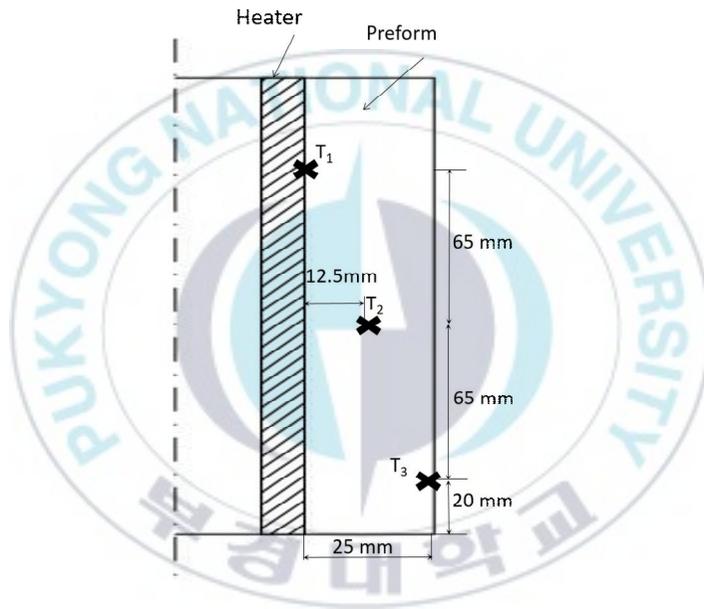


Fig. 4-15 Thermocouple position in the reactor.

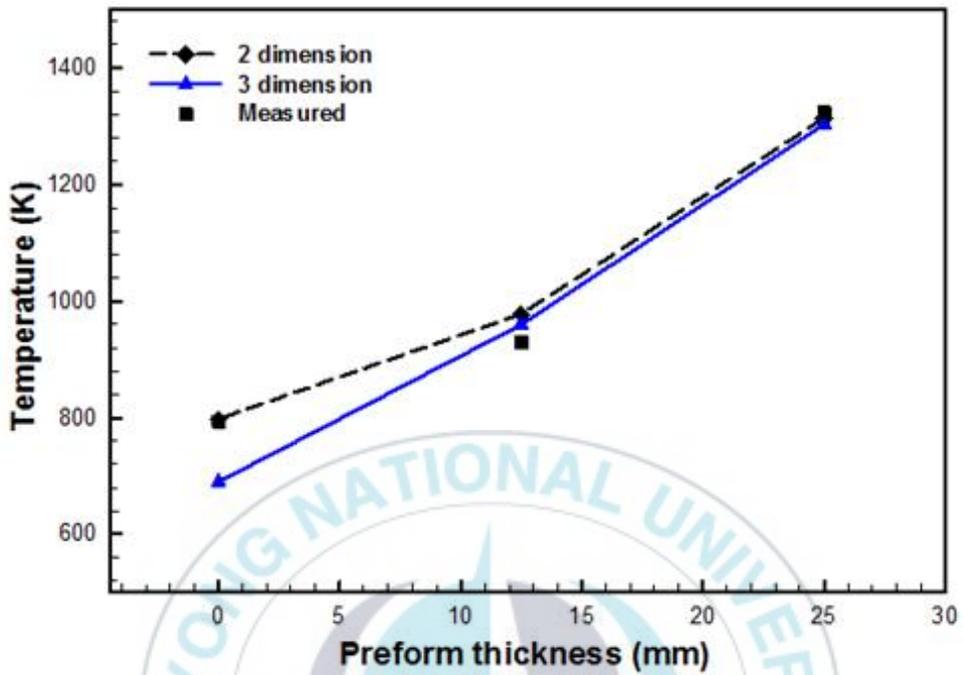


Fig. 4-16 Comparison between the computed temperature using two different grid systems and the measured temperature.

4.5 치밀화(densification) 과정

CVI 공정의 진행에 따른 SiC의 침착율을 예측하기 위하여 총합화학반응을 고려하였다. 치밀화 과정의 계산에는 많은 시간이 소요되므로 해석은 2차원 모델에 대해 진행하였다. Fig. 4-17에서 4-20까지의 그림은 TG-CVI 공정이 진행되는 동안 시간에 따른 모재 내부의 온도, MTS와 HCl의 농도분포, 증착 속도 및 다공도의 분포를 보여준다. 이 그림에 나타낸 모든 결과는 서로 연관되어 있다는 것을 알 수 있다.

Fig. 4-17은 공정 진행 동안의 프리폼의 온도를 나타낸다. 시간이 지나면서 공정이 진행됨에 따라 프리폼의 온도는 점차 증가한다. 프리폼에서는 바닥 부분의 온도가 가장 낮은 것을 알 수 있다. 이곳의 온도가 낮은 이유는 이 부분을 통과하는 기체 유동 때문이다. 기체는 반응기의 하부에서 유입되므로 하부의 온도가 낮으며 또 기체는 유동저항이 낮은 경로를 선택하여 흐르는데, 히터에 나 있는 구멍을 통해 흐르는 경로가 저항이 낮은 경로가 된다. 따라서 프리폼 하부에서 기체가 상부보다 먼저 프리폼을 통과하기 때문에 온도가 낮게 나타난다.

Fig. 4-18은 MTS의 농도 분포를 표시하며 Fig. 4-19는 프리폼 내부의 HCl 질량분율을 나타낸다. HCl은 반응 기체인 MTS가 분해되면서 생기는 부산물으로서 HCl의 몰분율의 분포를 통해 SiC의 증착 양상과 유동의 형태를 파악할 수 있는 중요한 지표이다. MTS의 최소 농도와 그에 따른 HCl의 최대 농도는 프리폼의 최상단과 히터 구역 인근에서 관찰되며, 여기서 온도가 또한 가장 높다. 따라서 MTS의 소멸과 HCl의 생성은 총괄반응에서 나타낸 것처럼 화학 반응의 결과인 것을 확인할 수 있다. HCl 몰분율 분포를 보면 먼저 반경방향으로 큰 구배를 나타내는 것을 볼 수 있다. 이것은 반응기체가 프리폼을 거의 수평으로 통과하면서 온도가 높은 히터쪽 즉 내부부터 침착이 이루어지기 때문이다. 또한 프리폼의 세로방향으로 길게 나타나는 온도 차이에 의해 주로 프리폼의 중간 이상의 영역에서 HCl의 농도가 높은 것을 확인할 수 있다. 온도가 높은 프리폼 중간 부분과 반응기체가 분해되고 빠져나가는 출구가 있는 부분에서 HCl의 몰분율이 높게 나타나는 것을 알 수 있다. 이것은 PG-CVI와 마찬가지로

HCl의 물분율이 유동의 흐름에 영향을 받는 것을 알 수 있다.

프리폼 내부의 SiC 증착 속도의 분포를 Fig. 4-20에 나타내었다. 전체적으로는 프리폼 내의 증착이 불균일하게 이루어지는 것을 확인할 수 있으며, 최대 증착 속도가 프리폼의 최상단(최고온) 부분에 위치한다는 것을 관찰할 수 있다. 이것은 화학 반응 속도가 온도의 증가에 따라 증가하기 때문이다.



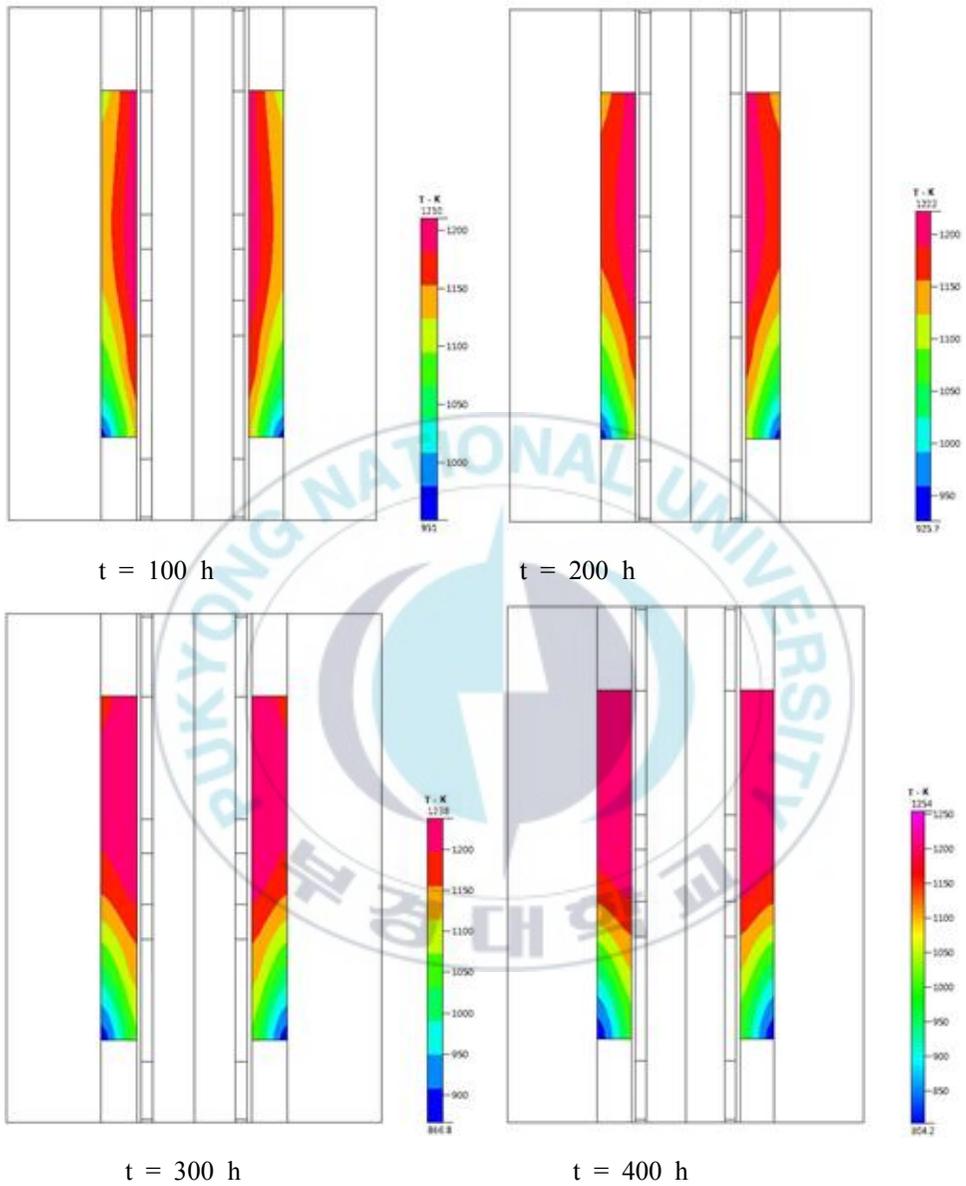


Fig. 4-17 Temperature distribution in the preform at different times during TG-CVI process.

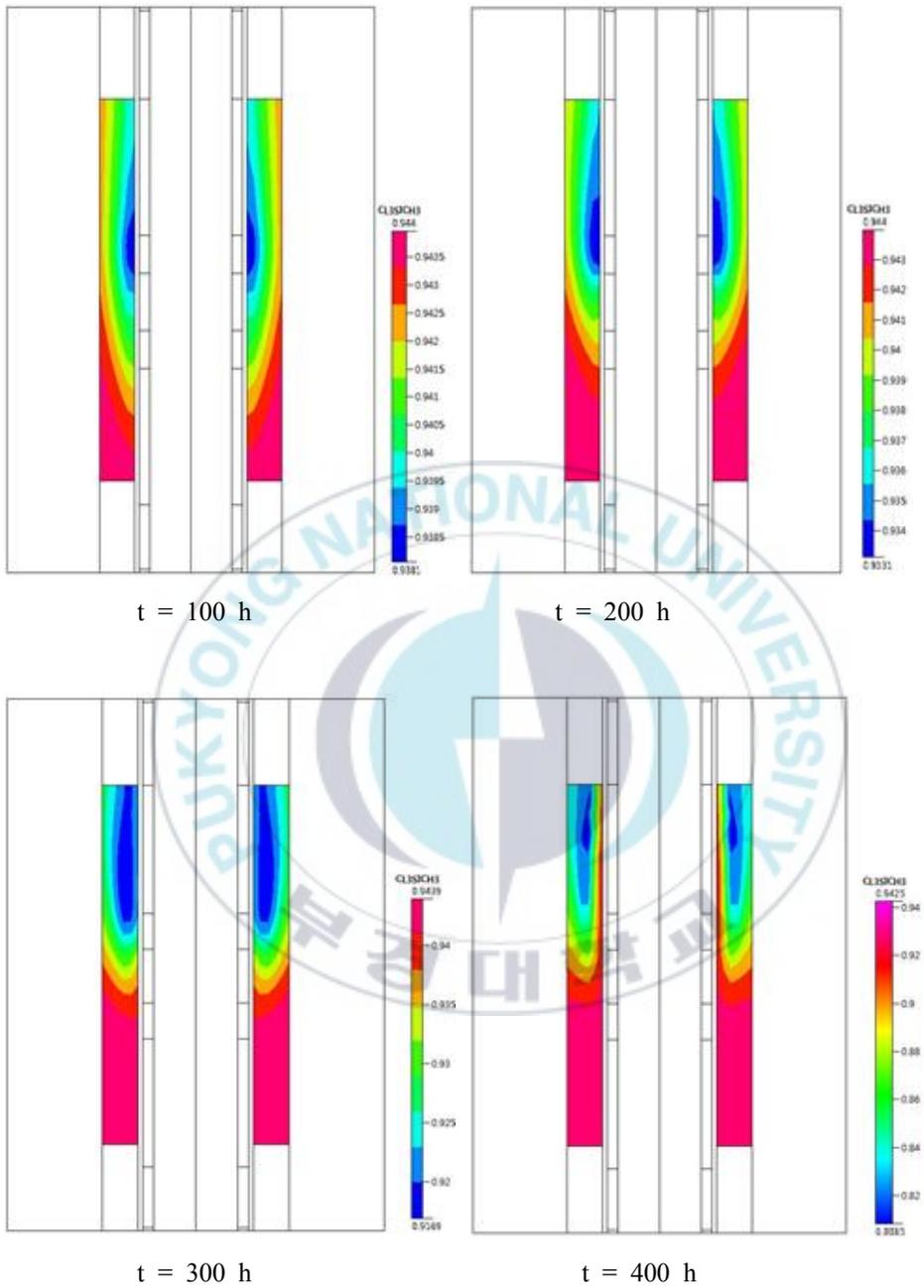


Fig. 4-18 MTS molar fraction in the preform according to time during TG-CVI process.

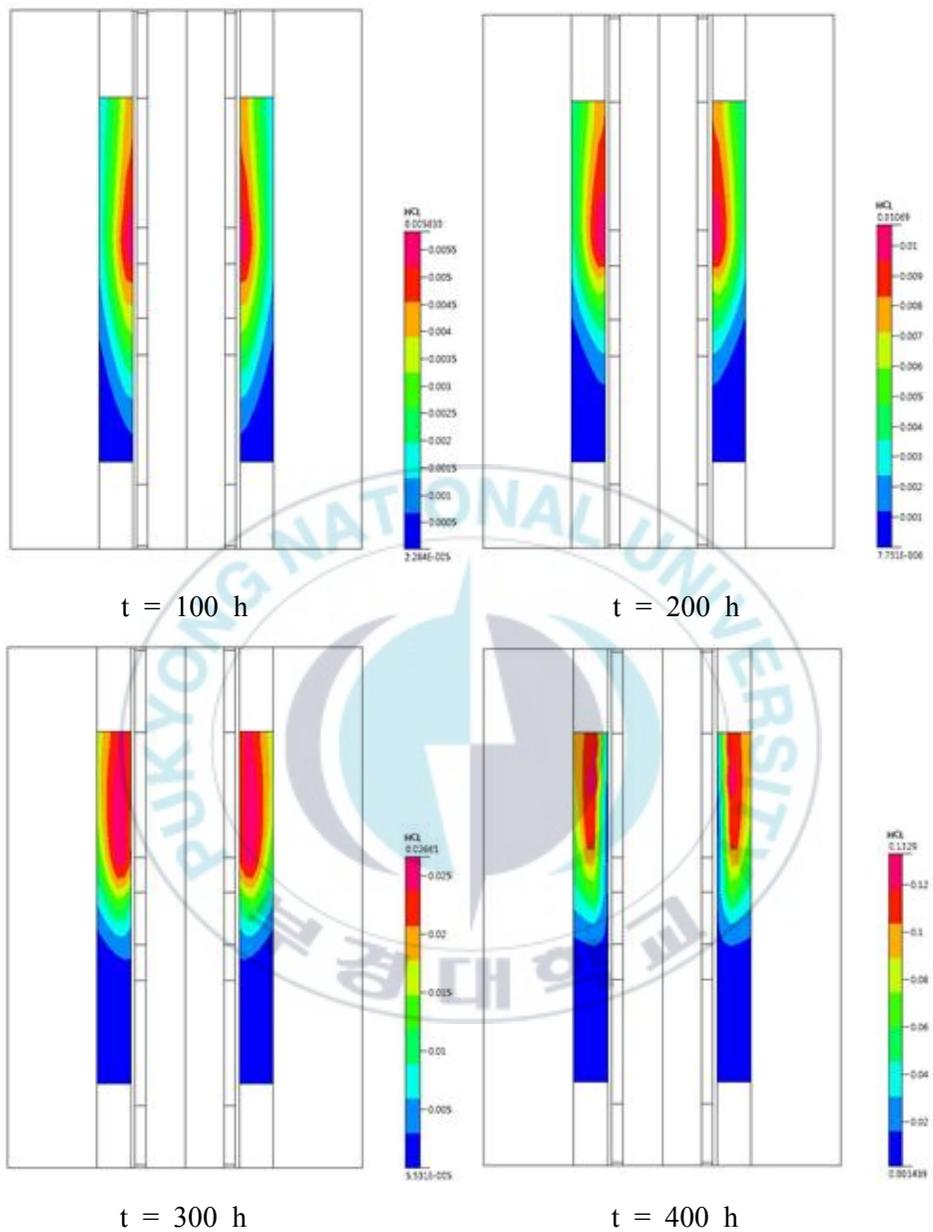


Fig. 4-19 HCl molar fraction in the preform according to time during TG-CVI process.

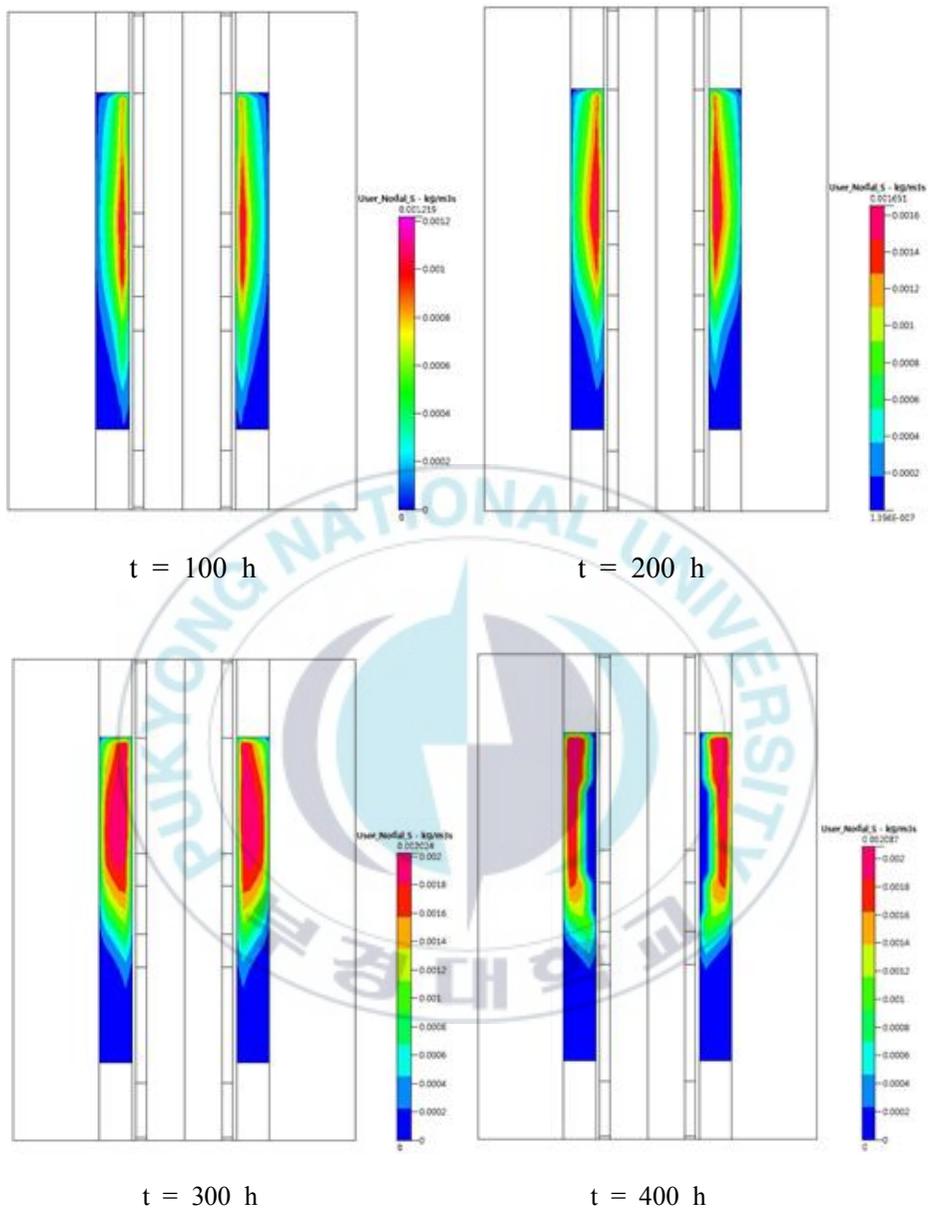


Fig. 4-20 Deposition rate distribution in the preform according to time during TG-CVI process.

4.6 공정변수의 영향에 대한 조사

이번 절에서는 PG-CVI와 TG-CVI 공정에 영향을 미치는 두 가지 주요 공정변수인 압력과 온도의 영향에 대해 연구를 수행하였다. 앞 절에서 기본 공정변수를 사용한 해석결과 침착율이 균일하게 나타나지 않았으므로, 공정변수의 영향을 파악하는 것이 공정설계와 반응기 설계 자료를 확보하는 측면에서 의미가 있다. 압력의 영향을 살펴보기 위해서 다른 공정변수는 고정하고 압력을 10~100 Torr로 바꾸어 시뮬레이션을 수행하였다. 마찬가지로 온도의 영향을 살펴보기 위해서 다른 공정변수는 기본 조건으로 고정하고 히터 온도를 950~1200°C로 바꾸면서 시뮬레이션을 수행하였다.

먼저 PG-CVI 공정에 대한 압력과 온도의 영향을 조사한 결과이다. Fig. 4-21은 공정에서 공정 초기의 프리폼 내에서 관찰되는 SiC 증착율의 최대값이 반응기 챔버의 압력에 어떻게 연관되어 있는지를 나타내는 그래프이다. 증착율의 최대값은, 예를 들어 Fig. 4-20에 나타낸 결과에서 증착율이 최대인 곳의 값을 구한 것이다. 압력이 높을수록 프리폼에 대한 SiC 증착이 더 잘 이루어지는 것을 볼 수 있다. 또한 의존관계가 선형에 매우 가까운 것을 볼 수 있다. 여기서 고려한 압력 변화 값(10~100 Torr)에서는, 앞에서 자세하게 설명한 기본 공정과 마찬가지로 프리폼이 완전히 치밀화된 후에 공정이 끝났다.

Fig. 4-22는 공정의 초기 단계와 공정이 진행되는 동안 프리폼 내부에서 관찰된, 제어점 온도 즉 히터 온도의 함수인 SiC 증착율의 최대값을 보여준다. 공정의 지속 여부는 프리폼이 완전히 치밀화 될 때까지 또는 프리폼 표면의 모든 기공이 막힐 때까지로 하였다. 증착속도가 온도에 대해 지수적으로 증가하는 것을 볼 수 있다.

매우 중요한 결과는 높은 온도에서 프리폼이 완전히 고밀도화가 되지 않는다는 것이다. 즉, 높은 온도에서는 프리폼 표면에 있는 모든 기공이 증착 물질에 의해 막혀 프리폼 내부에 잔류 기공이 남는다. Fig. 4-23과 4-24는 온도 제어점의 온도가 1200°C일 때 프리폼의 구조 변화와 온도를 보여준다. 서로 다른 각 시간에 대해 프리폼 내 기공의 분포를 보여주고 있다. 공정 시작 후 20시간이 지나면서부터 프리폼 상부에 더 이상 치밀

화가 이루어지지 않고 있는 모습을 볼 수 있다.

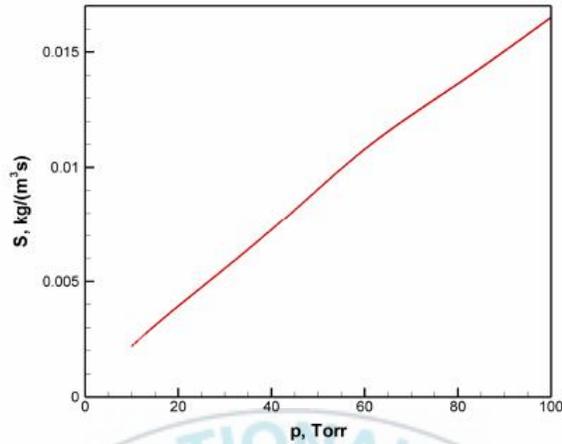


Fig. 4-21 Maximum value of SiC deposition rate observed within the preform at the initial stage of the process as a function of pressure in the reaction chamber.

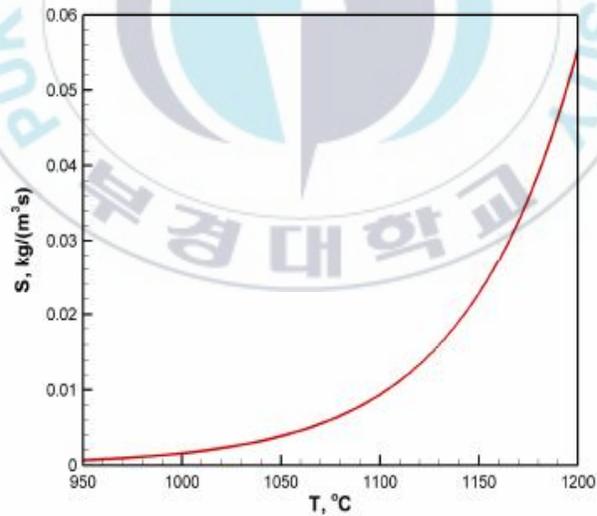


Fig. 4-22 Maximum value of SiC deposition rate observed within the preform at the initial stage of the process as a function of temperature at the control point.

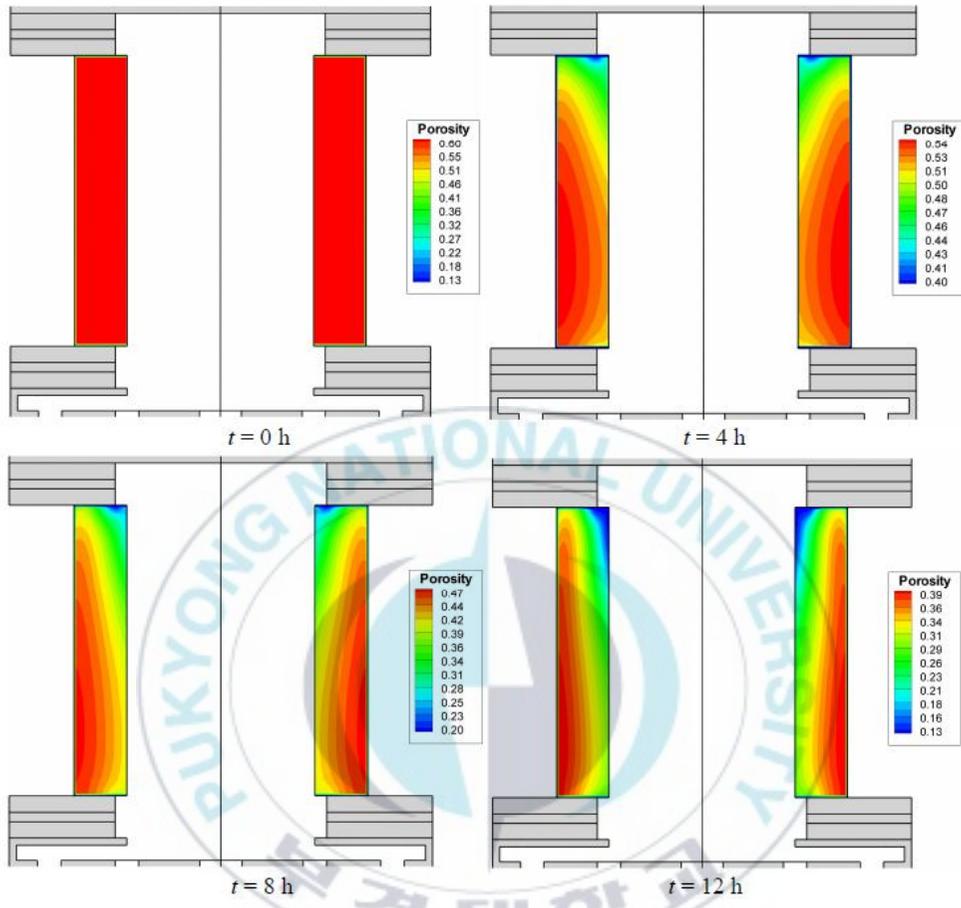


Fig. 4-23 Distribution of porosity within the preform at different time moments during the process with the temperature at the control point equal to 1200°C.

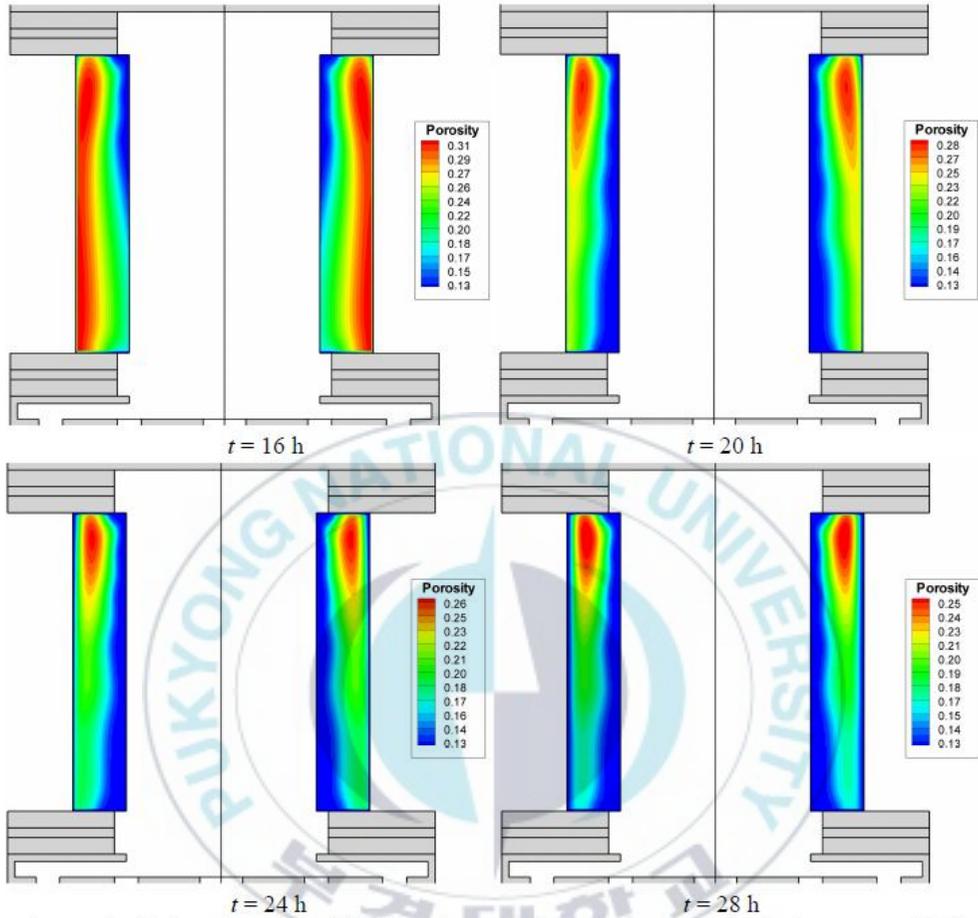


Fig. 4-24 Distribution of porosity within the preform at different time moments during the process with the temperature at the control point equal to 1200°C . (Continuation of 4-23)

Fig. 4-25에서 Fig. 4-27은 TG-CVI 공정에서 온도와 압력이 미치는 영

향을 조사하여 나타낸 것이다. 먼저 Fig. 4-25는 공정의 초기 단계에서 히터 온도의 함수로 나타낸 프리폼 내부의 SiC 증착율의 최대값을 나타낸다. 증착율이 온도에 대해 지수적으로 증가함을 볼 수 있다. 시뮬레이션 결과는 온도의 증가와 함께 치밀화 과정에 질적인 변화가 있음을 보여준다. 공정에서의 이러한 변화를 설명하기 위해 히터의 온도가 1200℃인 경우에 대해 해석하였다. Fig. 4-26과 Fig. 4-27은 히터의 온도가 1200℃인 경우에 대해 매트릭스 프리폼에 이루어진 증착의 결과로써 다공성 프리폼의 구조 변화를 보여준다. 공정 중의 각각의 시간에 대한 기공분포를 그림에 나타내었다. 시간이 지나면서 프리폼 가운데 부분에 기공이 잘 채워지지 않고 남게 되는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 4-28은 공정 중 각 시간에 대한 프리폼 내의 SiC 증착율의 분포를 보여준다. 그림에서 보면 공정초기 단계에서, 증착속도가 프리폼의 내부 및 외부 표면 양쪽에서 최대값을 나타내고 있는 것을 보여준다. 이와 같은 두 개의 피크 값을 가지는 증착율 분포는 “hat-effect”로 알려져 있다. 공정 치밀화 과정이 진행됨에 따라 이 효과는 최종 재료에 잔류 기공을 형성하기 때문에 바람직하지 않다. 이 효과 때문에 고밀도화가 이루어지지 않은 영역을 Fig. 4-27의 112 h의 기공분포에서 확인해 볼 수 있다. 즉 Fig. 4-28에서 볼 수 있는 증착율이 낮은 프리폼의 가운데 부분의 기공이 높은 것을 Fig. 4-27을 통해 확인할 수 있다.

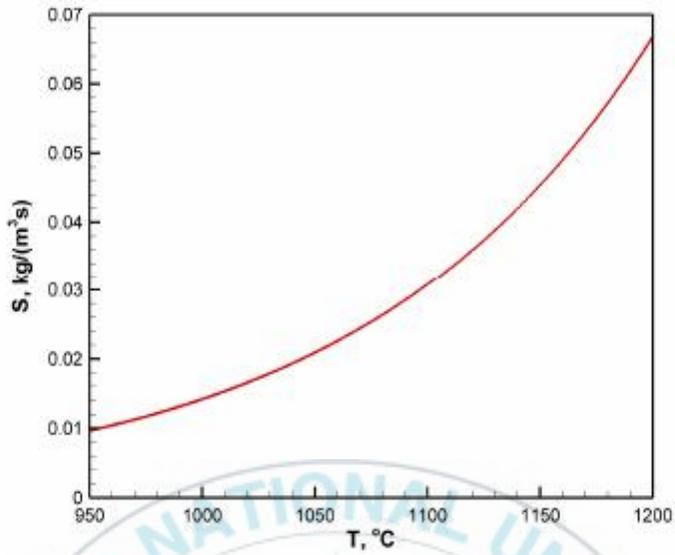


Fig. 4-25 Maximum value of SiC deposition rate observed within the preform at the initial stage of the process as a function of temperature at the heater.

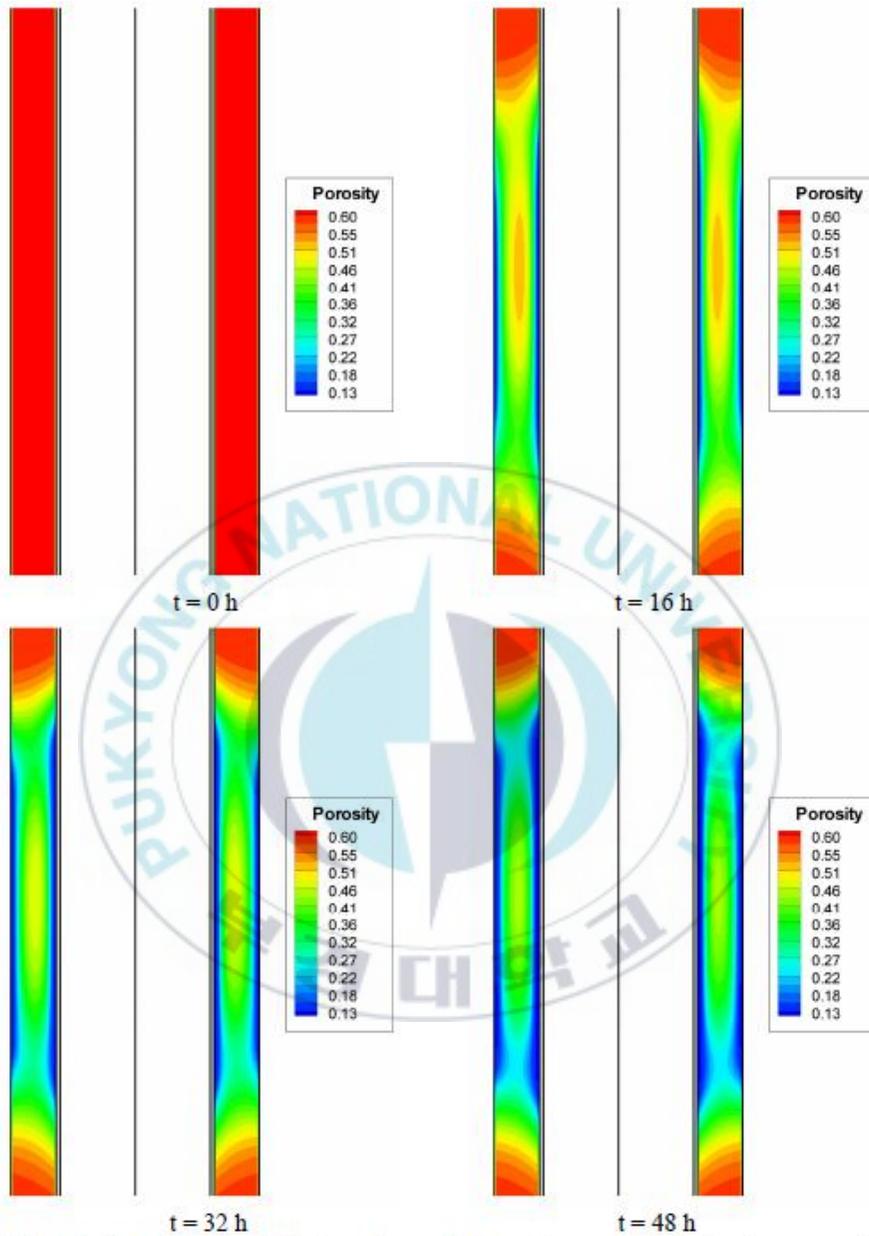


Fig. 4-26 Distribution of porosity within the preform at different time moments during the process with the temperature at the control point equal to 1200°C

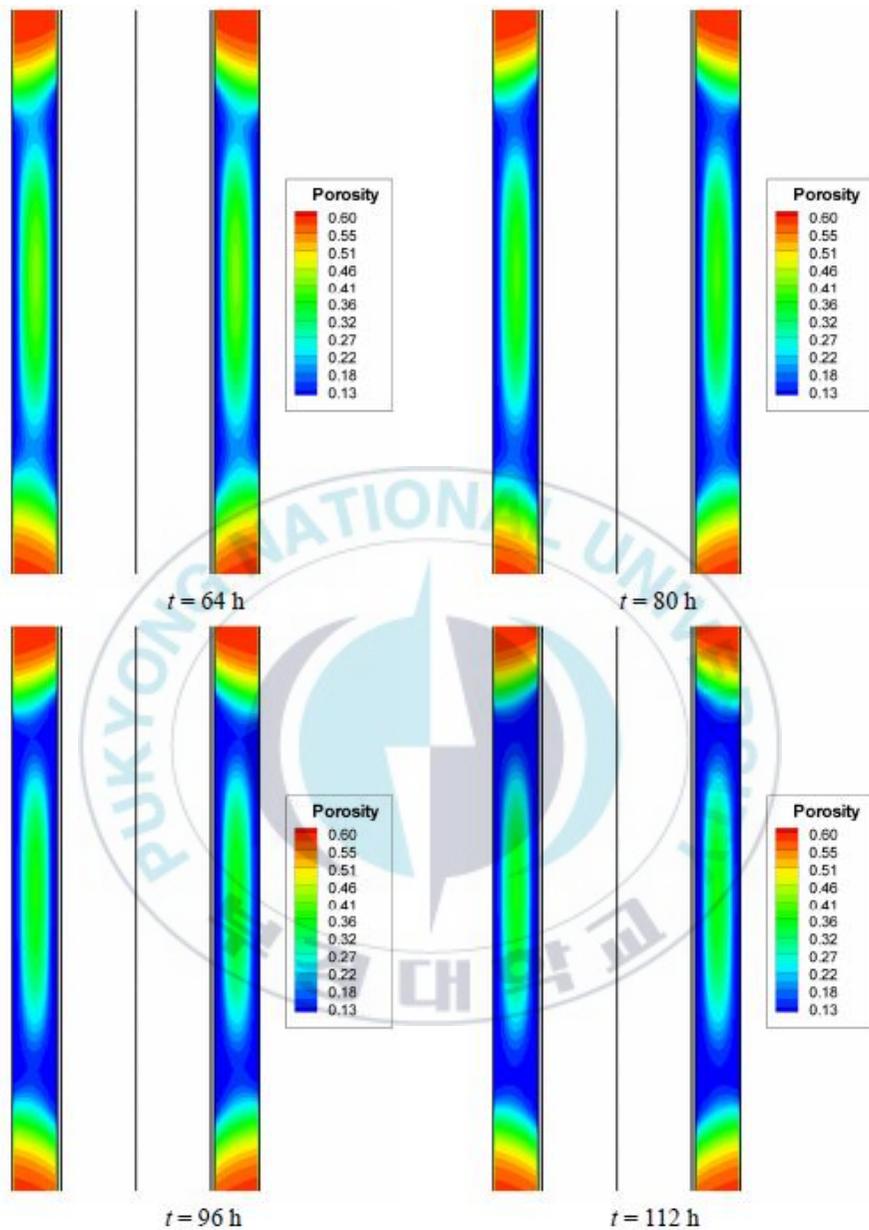


Fig. 4-27 Distribution of porosity within the preform at different time moments during the process with the temperature at the control point equal to 1200°C. (Continuation of Fig. 4-26)

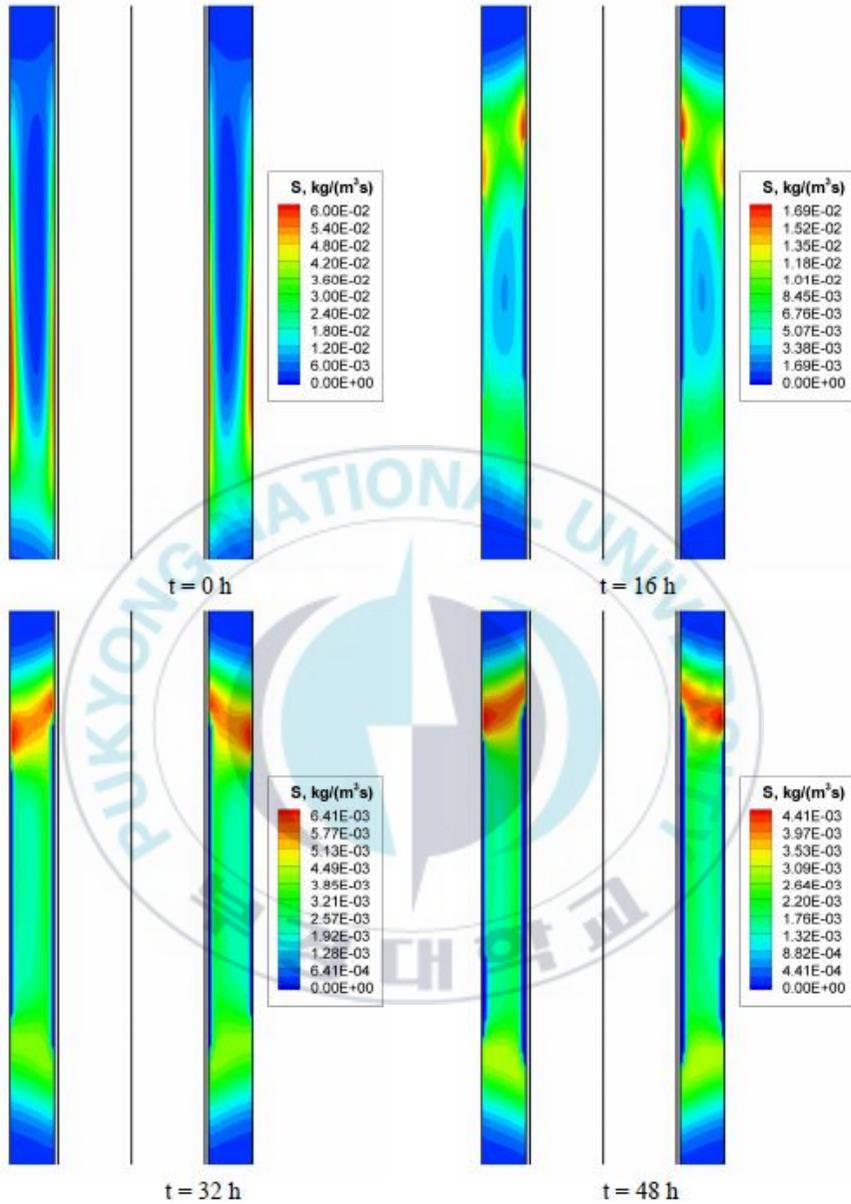


Fig. 4-28 Distribution of SiC deposition rate within the preform at different time moments during the process with the temperature at the control point equal to 1200°C.

4.7 설계 최적화 방안

TG-CVI 공정에 대한 위의 해석 결과를 살펴보면 프리폼의 길이방향, 즉 상하방향으로 온도 분포가 큰 차이가 나며 그에 따라 MTS의 분해 반응과 그에 이은 치밀화 속도에서도 큰 차이가 나는 것을 확인할 수 있다. 따라서 공정 변수나 반응기 형상을 변화시켜 균일한 침착이 이루어지도록 할 필요가 있다. 이 절에서는 균일한 침착이 이루어지도록 하는 방안의 예로서 히터를 두 부분으로 나누어 각 부분이 서로 다른 온도를 가지도록 하는 방안과, 히터의 상부와 하부 끝 부분을 통한 열전도를 막아서 균일한 침착이 이루어지도록 하는 방안을 제시하고 그 결과를 살펴보았다.

먼저 프리폼의 증착 균일도를 향상시키기 위하여 히터를 두 부분, 즉 전체 길이의 2/3인 상부 부분과 1/3을 차지하는 하부 부분으로 나누고 각 히터의 온도를 다르게 설정하였다. 상부는 기존 온도인 1323 K로 유지하면서 하부 1/3인 히터를 1323 K보다 50 K 높은 1373 K로 높여서 공정을 진행하여 보았다. 이러한 변경은 유입되는 기체에 의해 프리폼 하부의 온도가 낮기 때문이 이루어진 것이다.

아래 그림은 이에 대한 해석 결과로서 Fig. 4-29와 Fig. 4-30은 프리폼 내부의 온도분포와 다공도 변화를 나타낸다. 앞 절에서 나타낸 결과와 비교해보면 온도분포가 더 균일해진 것을 확인할 수 있으며 그에 따라 다공도의 분포도 프리폼 상부와 하부에 걸쳐 비슷하게 이루어지고 있음을 확인할 수 있다.

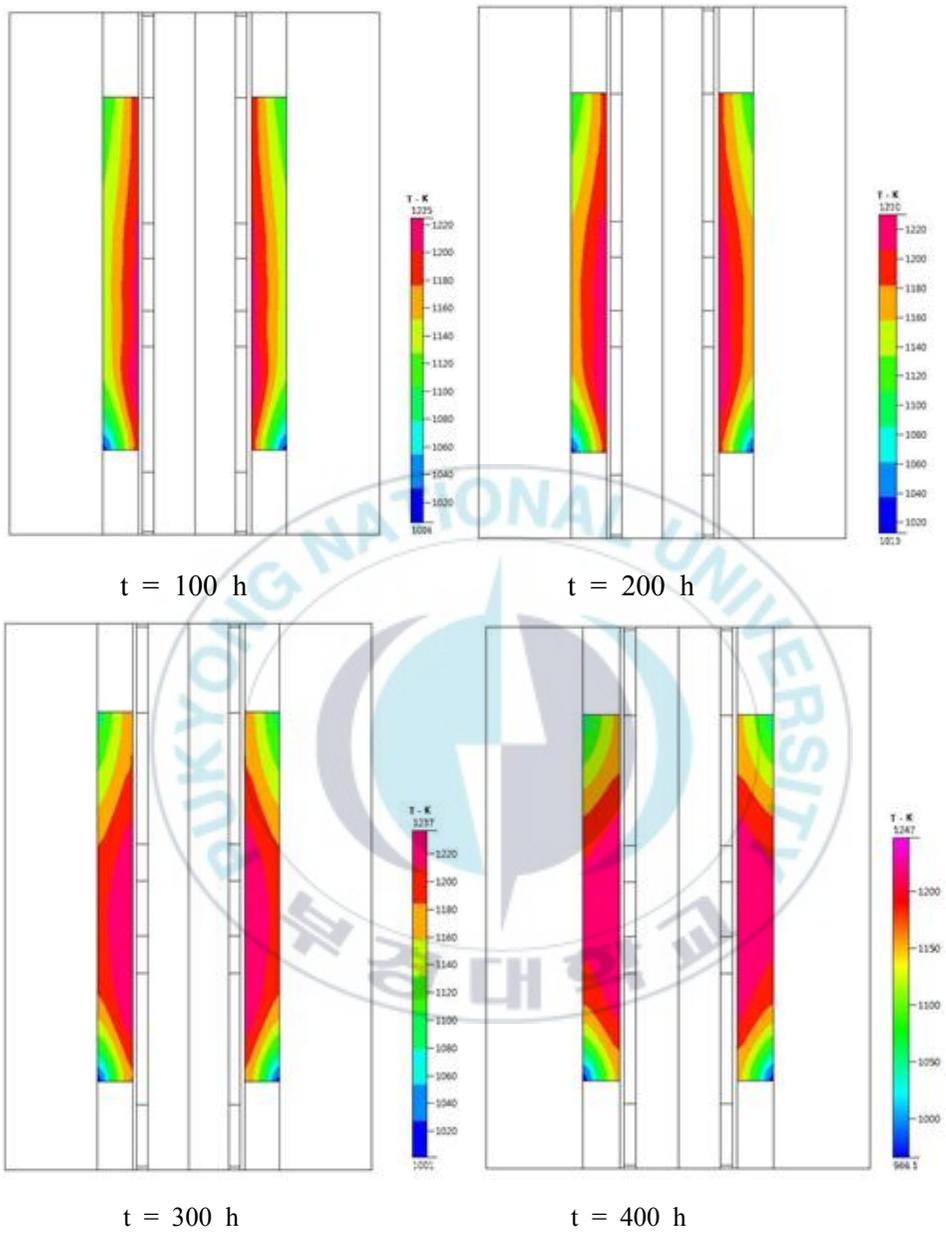


Fig. 4-29 Temperature distribution in the preform when different heater temperature is used for TG-CVI process.

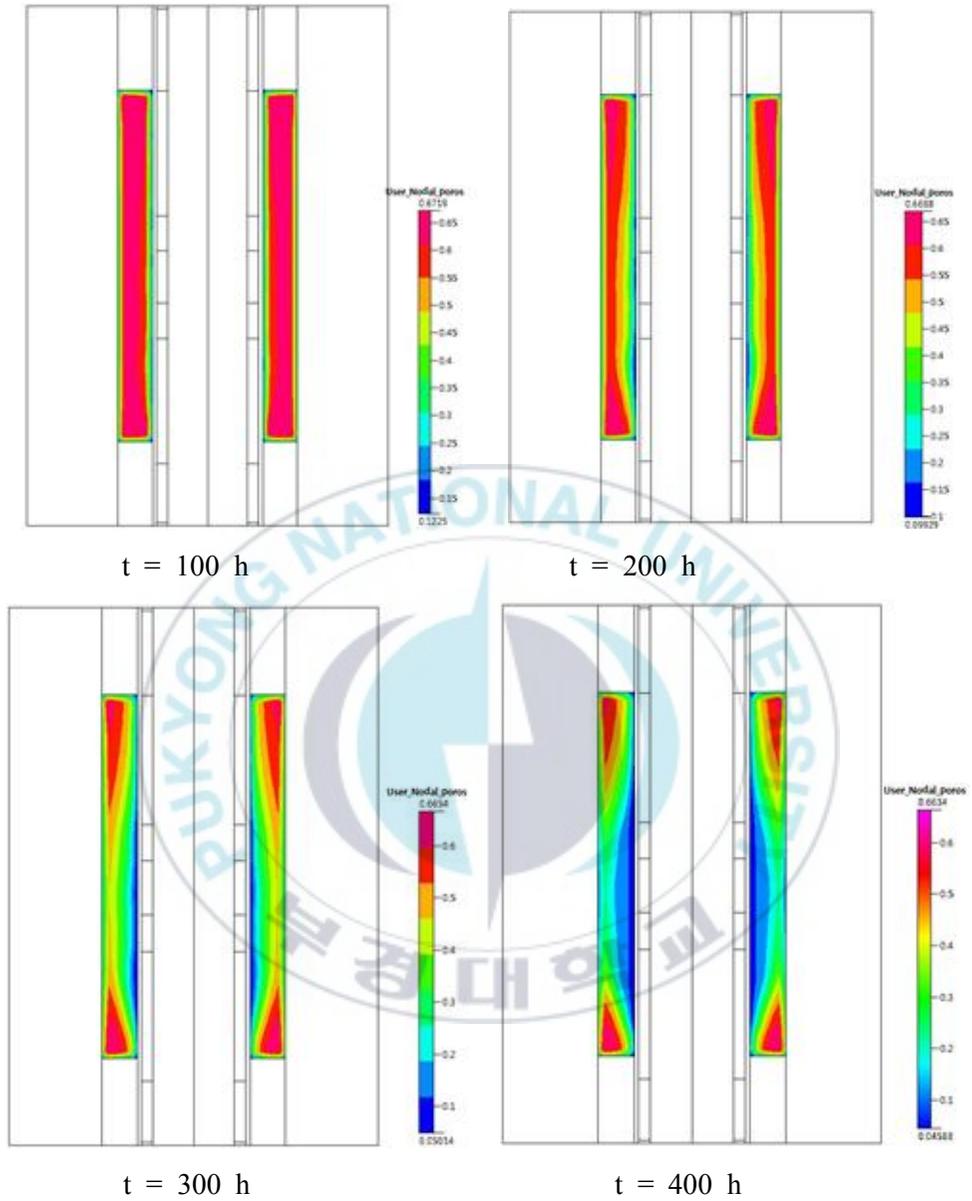


Fig. 4-30 Porosity distribution in the preform when different heater temperature is used for TG-CVI process.

앞 절의 해석에서 나타난 프리폼 높이에 따른 큰 온도강하는 하단부의 대류에 의한 것을 제외하면 Fig. 4-31에 나타낸 것과 같이 프리폼 끝에서부터 흑연판과 구리 전극을 통해 흐르는 큰 열유속 때문이다. 이러한 유속은 heat sink 효과를 가져와서 프리폼 가장자리에 냉각 효과를 발생시키고 프리폼 높이에 따른 큰 온도변화를 발생시킨다. 그러므로 프리폼에서 수직방향의 온도강하를 감소시키기 위해서는 축 방향 열유속을 억제할 필요가 있다는 결론을 내릴 수 있다. 축 방향 열유속을 억제하기 위해 제안하는 한 가지 설계 방안은 프리폼의 위와 아래에 있는 흑연판과 프리폼 사이에 단열재로 된 블록을 삽입하는 방법이다. 단열재에 대한 열전도도는 전형적인 값인 $0.5 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 로 가정하였다. Fig. 4-32는 반응기 설계에 대한 제안이다.

단열재를 포함한 반응기에 대해 계산한 온도 분포를 Fig. 4-33에 나타내었다. 프리폼 내부의 등온선의 거의 수직선인 것을 명확히 확인할 수 있는데 이는 프리폼 높이에 따른 온도변화가 매우 낮다는 것을 의미한다. Fig. 4-34는 원 반응기와 비교한 온도 그래프로서 프리폼의 반지름 방향으로 내부, 가운데 및 외부 지점에서의 온도이다. 프리폼 높이에 따른 온도강하는 내부표면에서 약 250 K임을 볼 수 있으며 이 값은 원 반응기에 비하여 약 3배 정도 낮은 값이다. 또한 프리폼의 가운데 부분과 외부 표면에서는 수직방향 온도변화가 단지 수십 $^{\circ}\text{C}$ 로 거의 등온적인 것을 볼 수 있다. 또한 프리폼의 각 높이에서 반지름 방향 온도 변화가 원 반응기보다 훨씬 더 균일한 것도 볼 수 있다.

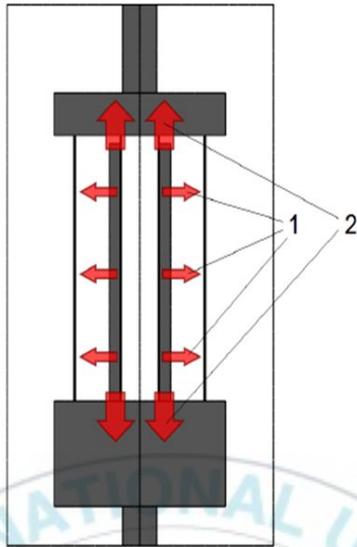


Fig. 4-31 Schematic illustration of heat fluxes in the original reactor: 1 – heat fluxes in radial direction, 2 – heat fluxes in axial direction.

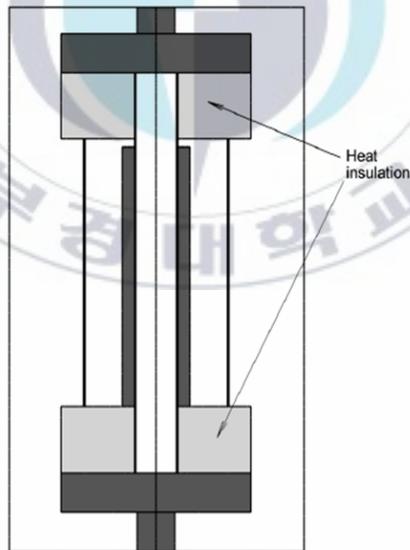


Fig. 4-32 An optimized design of the TG-CVI reactor. Heat insulation is introduced to suppress the axial heat fluxes.

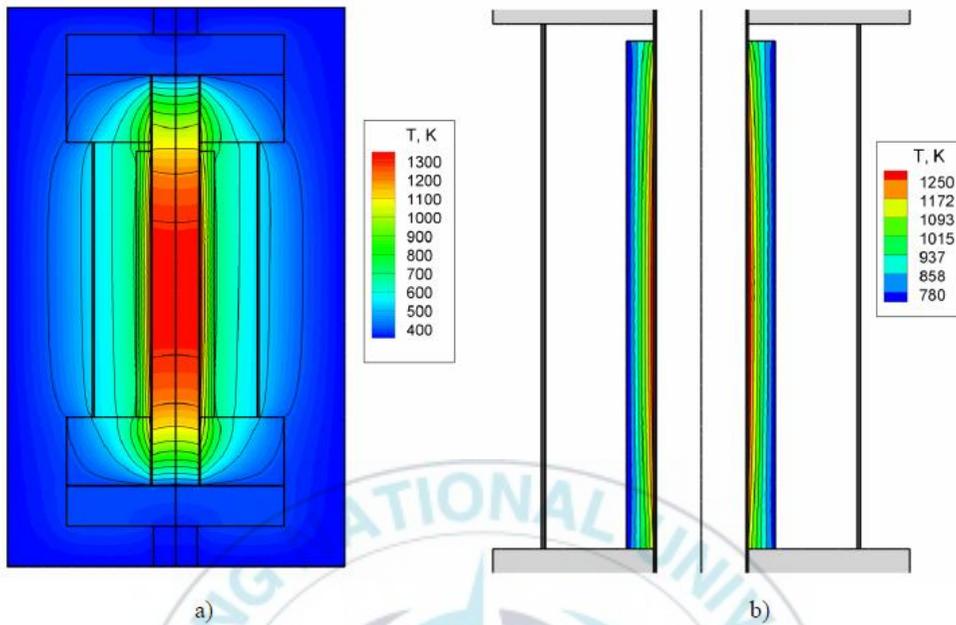


Fig. 4-33 a) Temperature distribution in TG-CVI reactor with insulation. b) Temperature distribution within the preform in the same reactor.

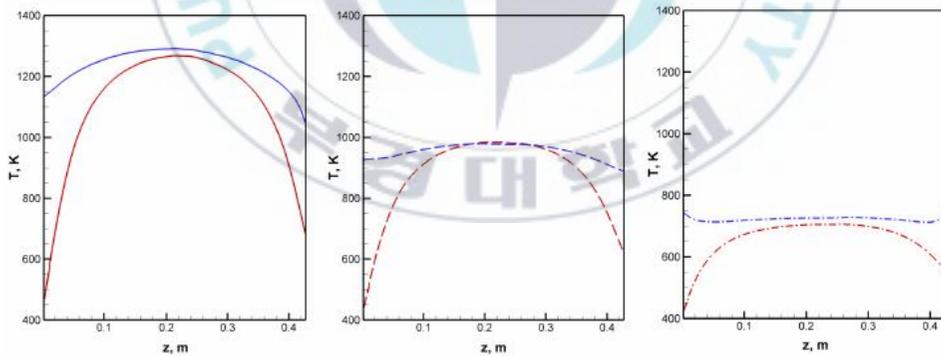


Fig. 4-34 Temperature profiles along the preform height in the reactor with the insulation (blue lines) in comparison with the temperature profiles in the original reactor (red lines). The profiles are plotted for the inner surface (left, solid lines), middle of the thickness (centre, dashed lines) and the outer surface of the preform (right, dash-dotted lines).

4.8 배관 적용을 위한 검토

지금까지는 SiC 복합체의 제조공정에 대해 검토하였다. 서론에서 설명한 바와 같이 현재 SiC 복합체는 주로 고온에서 열을 차단하는 재료로 많이 사용되고 있다. 이 절에서는 CVI 공정을 통해 제조한 복합체를 소방용 배관에 단열재로 적용하는 경우에 대해 검토해 보았다. 소방용 배관은 전형적인 경우를 택하여 지름 10 cm, 두께 4.5 mm의 강관으로 하였으며 단열재의 두께는 40 mm로 가정하였다. 또 겨울철을 가정하여 외기 온도는 영하 10°C로 하였으며 대류열전달계수는 전형적인 자연대류로 가정하여 10 W/(m²-K)라고 하였다. Fig. 4-35에 해석하고자 하는 문제의 개요를 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 해석은 대칭성을 고려하여 관 단면의 1/4 영역에 대해 수행하였으며 물은 흐르지 않고 정지 상태로 가정하여 열전도만 고려하였다. 해석에 사용한 물성치와 기타 값을 Table 4-1에 나타내었다. 물성치는 대부분 0°C를 기준으로 한 값이다. 단열재의 전도율은 제조 공정에서 정한 기공에 따라 다르기 때문에 여기서는 0.036, 0.1, 1, 5 및 10 W/(m·K)의 다섯 가지 값을 가정하여 해석을 수행하여 보았다. 이 문제는 반지름 방향의 1차원 전도 문제로 단순화할 수 있다. 따라서 비정상상태 1차원 전도문제에 대한 지배 방정식과 적절한 경계조건 및 초기조건을 이용하여 해석을 수행하였다. 물이 어는 시점을 관심의 대상으로 하였으며 따라서 Fig. 4-35에 나타낸 T_s 가 시간에 따라 어떻게 변하는지를 살펴보았다.

Fig. 4-36에 해석 결과 얻은 물의 온도 변화를 나타내었다. 온도는 관의 내부 표면에 접한 곳에 대한 것으로 Fig. 4-35에서 T_s 로 나타낸 값이다. 온도 273 K에 가로로 점선을 그려 0°C를 쉽게 볼 수 있도록 하였다. 열전도율이 0.036 W/(m·K)와 0.1 W/(m·K)일 때에는 물의 온도 변화가 매우 느린 것을 볼 수 있는데 0.036 W/(m·K)일 때에는 수 일이 지나도 얼지 않으며 0.1 W/(m·K)인 경우에는 약 4.4 시간(16,000 초)이 지나야 0°C에 도달하였다. 열전도율이 1.0 W/(m·K)인 경우에는 한 시간이 조금 못 되어(3,300 초) 얼기 시작하는 것을 확인할 수 있다. 열전도율이 5 W/(m·K)일 때와

10 W/(m·K)일 때에는 0°C에 도달하는 시간이 큰 차이가 나지 않을 것을 볼 수 있다. 실제로 단열재로 사용하는 경우에는 열전도율을 0.1 W/(m·K) 이하의 크기(order)가 되도록 제조할 것이므로 배관용 단열재로 충분한 가능성이 있다.

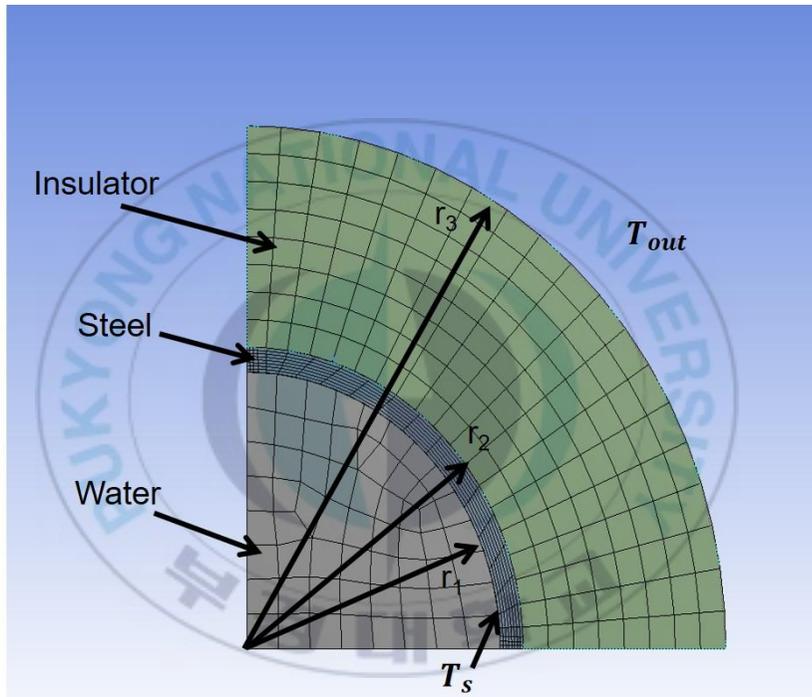


Fig. 4-35 Problem definition for temperature of water in a pipe with thermal insulator.

Table 4-1 Thermal properties and other parameters for the problem shown in Fig. 4-35.

Property		Value
Density, kg/m^3	Water	998.2
	Steel	8030
	Insulator	70
Specific heat, $\text{J}/(\text{kg K})$	Water	4182
	Steel	502.5
	Insulator	1045
Thermal conductivity, $\text{W}/(\text{m K})$	Water	0.6
	Steel	60.5
	Insulator	0.036 0.1, 1, 5, 10
Radius, mm	r_1	50
	r_2	54.5
	r_3	94.5
Ambient temperature	T_{out}	-10°C
Initial temperature	T_i	10°C
Heat transfer coefficient, $\text{W}/(\text{m}^2 \text{K})$	h	10

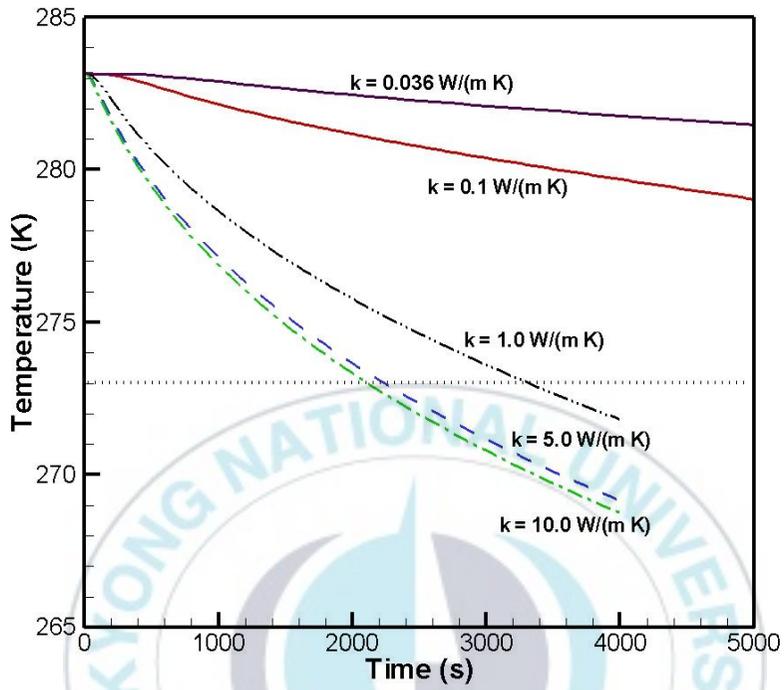


Fig. 4-36 Time variation of water temperature at the inner surface of the pipe, T_s .

제 5 장 결 론

본 연구에서는 열차폐 성능이 뛰어난 SiC 재료를 만들기 위한 PG-CVI 공정 및 TG-CVI 공정에서 열 및 물질전달과 유동, 그리고 침착과정에 대한 해석을 수행하였다. 2차원 해석 결과의 타당성을 확보하고 해석의 정확성을 평가하기 위하여 TG-CVI 공정에 대해서는 3차원 모델을 사용하여 열전달과 기체의 유동을 해석하였다. 공정에서의 열전달, 기체의 유동, 화학반응 및 다공성 프리폼의 치밀화 과정을 조사하기 위해 상용 전산유체역학 소프트웨어인 CFD-ACE+를 사용하였다. 먼저 기본 공정변수(Table 3-2)를 사용한 경우에 대해 해석한 후 더 균일한 침착을 얻을 수 있는 방안을 제시하고 해석을 통해 그 효과를 분석하였다. 이러한 연구를 통해 얻은 결론은 다음과 같이 정리될 수 있다.

- 1) 기본 공정변수를 적용한 PG-CVI 공정에 대한 시뮬레이션 수행 결과 프리폼 내부의 최고 온도는 808.6 K이고 온도편차는 약 70 K이다. 또한 프리폼 내부에서의 기체의 최고속도는 약 1.0 m/s이며 프리폼 상부의 반응기체 속도가 프리폼 하부보다, 프리폼 내경부분이 외경부분 보다 높았다.
- 2) 기본 공정변수를 적용한 TG-CVI 공정에 대한 시뮬레이션 수행 결과 프리폼 내부의 최고 온도는 1159 K이며 프리폼 내부의 온도편차의 최대값은 300 K정도로 나타났다. 프리폼 내부의 최고 속도는 약 2.83 m/s로 예측되었다. 프리폼 내부의 큰 온도편차는 반응기 제작 시 단열의 중요성을 알려준다.
- 3) TG-CVI 공정에 대한 3차원 해석결과 얻은 온도 분포는 2차원 해석과 비교적 잘 일치한다. 또 열전대를 사용하여 측정한 3지점의 온도를 2차원 및 3차원 해석을 통해 얻은 온도와 비교한 결과, 히터에서 먼 부분에서,

계산된 온도와 측정 온도 사이에 약간의 차이가 나타났지만 오차는 10% 정도로 크지 않았다.

4) 기본 공정변수를 적용하여 해석한 SiC 증착율은 불균일하게 나타났으며 최대 증착 속도는 프리폼 상부의 온도가 가장 높은 부분에 위치하였다.

5) SiC 증착율은 압력에 대해서는 선형적으로, 온도에 대해서는 지수적으로 증가하였다.

6. 프리폼에서의 증착 균일도를 개선하기 위해 2가지 설계 변경안을 제시하였다. 첫 번째 방법은 아래 부분 히터의 온도를 윗부분 보다 50 K 증가시킨 것으로, 프리폼 하부 영역의 침착이 촉진되어 침착 균일도가 양호하게 나타났다. 두 번째 방법은 히터의 상부와 하부에 단열재를 삽입하는 것으로, 그 결과 열손실이 줄어 초기 디자인에 비해 개선된 침착 균일도를 얻을 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] 이시우, 이진공, 1993, CVD 핸드북, 반도체출판사, pp. 350-372.
- [2] Naslain, R., 1990, Proceedings in the 1st International Symposium on Functionally Gradient Materials, pp. 71-75.
- [3] Zhu, Y. and Schnack, E., 2012, Numerical Modeling Chemical Vapor Infiltration of SiC Composites, Journal of Chemistry, Vol. 2013, Article ID 836187.
- [4] Kulik, V. I., Kulik, A. V., Ramm, M. S., Makorov, Y. N., 2004, Modeling of SiC-Matrix Composite Formation by Isothermal Chemical Vapor Infiltration, Journal of Crystal Growth, Vol. 266, pp. 333-339.
- [5] Li, H., Hou, X. and Chen, Y., 2000, Densification of Unidirectional Carbon-Carbon Composites by Isothermal Chemical Vapor Infiltration, Carbon, Vol. 38, No. 3, pp. 423-427.
- [6] Probst, K. J., Besmann, T. M., Stintion, D. P., Lowden, R. A. Anderson, T. J. and Starr, T. L., 1999, Recent Advances in Forced-Flow, Thermal-Gradient CVI for Refractory Composites, Surface and Coatings Technology, Vol. 120-121, pp. 250-258.
- [7] Wei, Xi and Pan, W., 2008, Numerical Simulation of Effects of Reactor Dimensions on Isothermal CVI Process of C/SiC Composites, Computational Materials Science, Vol. 44, pp. 670-677.
- [8] Wei, X., Cheng, L., Zhang, L., Xu, Y. and Pan, W., 2006, Numerical Simulation for Fabrication of C/SiC Composites in Isothermal CVI Reactor, Computational Materials Science, Vol. 38, pp. 245-255.
- [9] Guan, K., Cheng, L., Zeng, Q., Zhang, L. Deng, J., Li, K. and Li, H., 2013, Modeling of Pore Structure Evolution Between Bundles of Plain Woven Fabrics During Chemical Vapor Infiltration Process: the Influence

- of Preform Geometry, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 96 No. 1, pp. 51-61.
- [10] Ryan, W., 2013, Properties of Ceramic Raw Materials, 2nd Ed., Pergamon Press, Oxford, pp.73-78.
- [11] Besmann, T., Sheldon, B. W., Lowden, R. A. and Stinton, D. P., 1991, Vapor-Phase Fabrication and Properties of Continuous-Filament Ceramic Composites, Science, Vol. 253, pp. 1104-1109.
- [12] Naslain, R., 2004, Design, Preparation and Properties of Non-Oxide CMCs for Application in Engines and Nuclear Reactors: an Overview, Composites Science and Technology, Vol. 64 No. 2, pp. 155-170.
- [13] Park, J. H. and Sudarshan, T. S., 2001, Chemical Vapor Deposition, ASM International, OH, USA, pp.1-21.
- [14] Mazdiyasi, K. S., 1990, Fiber Reinforced Ceramic Composites: Materials, Processing, and Technology, Noyes Publications, Park Ridge, NJ, USA, pp. 431-443.
- [15] Roman, Y. G., M.H.J.M. de Croon, and R. Metselaar, 1995, Analysis of the Isothermal Forced Flow Chemical Vapor Infiltration Process. Part II: Experimental Study, Journal of the European Ceramic Society, Vol. 15 No. 9, pp. 887-898.
- [16] Besmann, T.M., McLaughlin, J.C. and Lin, H.-T., 1995, Fabrication of Ceramic Composites: Forced CVI, Journal of Nuclear Materials, Vol. 219, pp. 31-35.
- [17] Kulik, V.I., Kulik, A.V., Ramm, M.S., Nilov, A.S. and Bogdanov, M.V., 2005, Two-Dimensional Model of Conjugate Heat and Mass Transport in the Isothermal Chemical Vapor Infiltration of 3D-Preform by SiC Matrix, in Silicon Carbide and Related Materials 2004 Vol. 483, Materials Science Forum, pp. 245-250.

- [18] Chawla, K. K., 2003, Ceramic Matrix Composites, Springer, USA, pp. 1-11.
- [19] Dullien, F. A. L., 1992, Porous Media, Fluid Transport and Pore Structure, 2nd ed., Academic Press, Inc., Sandiego, USA, pp. 6-19.
- [20] Scheidegger, A. E., 1961, General Theory of Dispersion in Porous Media, Journal of Geophysical Research, Vol. 66 No. 10, pp. 3273-3278.
- [21] Mishnaevsky Jr., L. L., 2007, Computational Mesomechanics of Composites: Numerical Analysis of the Effect of Microstructures of Composites on Their Strength and Damage Resistance, John Wiley & Sons, West Sussex, England, pp.71-74.
- [22] Pierson, H. O., 1999, Handbook of Chemical Vapor Deposition: Principles, Technology and Applications, Noyes Publications, New Jersey, USA, pp. 32-56.
- [23] Delhaes, P., 2002, Chemical Vapor Deposition and Infiltration Processes of Carbon Materials, Carbon, Vol. 40 No. 5, pp. 641-657.
- [24] Sugiyama, K. and Kishida, T., 1996, Pressure-Pulsed Chemical Vapor Infiltration of SiC to Porous Carbon from a Gas System $\text{SiCl}_4\text{-CH}_4\text{-H}_2$, Journal of Materials Science, Vol. 31 No. 14, pp. 3661-3665.
- [25] Reuge, N. and Vignoles, G. L., 2005, Modeling of Isobaric–Isothermal Chemical Vapor Infiltration: Effects of Reactor Control Parameters on a densification, Journal of Materials Processing Technology, Vol. 166 No. 1, pp. 15-29.
- [26] Ibrahim, J. and Paolucci S., 2011, Transient Solution of Chemical Vapor Infiltration/Deposition in a Reactor, Carbon, Vol. 49 No. 3, pp. 915-930.
- [27] Fiveland, W. A., 1988, Three Dimensional Radiative Heat Transfer Solutions by the Discrete Ordinates Method, Journal of Thermophysics and Heat Transfer, Vol. 2 No. 4, pp. 209-316.

- [28] Ge, Y., Gordon, M. S., Battaglia, F. and Fox, R., 2007, Theoretical Study of the Pyrolysis of Methyltrichlorosilane in the Gas Phase. 1. Thermodynamics, *The Journal of Physical Chemistry A* Vol. 111 No. 8, pp. 1462-1474.
- [29] Ge, Y., Gordon, M. S., Battaglia, F. and Fox, R., 2007, Theoretical Study of the Pyrolysis of Methyltrichlorosilane in the Gas Phase. 2. Reaction Paths and Transition States, *The Journal of Physical Chemistry A* Vol. 111 No. 8, pp. 1475-1486.
- [30] Ge, Y., Gordon, M. S., Battaglia, F. and Fox, R., 2010, Theoretical Study of the Pyrolysis of Methyltrichlorosilane in the Gas Phase. 3. Reaction Rate Constant Calculations, *The Journal of Physical Chemistry A* Vol. 114 No. 6, pp. 2384-2392.
- [31] Versteeg, H. K. and W. Malalasekera, 2007, *An Introduction to Computational Fluid Dynamics: the Finite Volume Method*, Pearson Education, pp. 135-154.
- [32] Gurau, V., Liu, H., Kakac, S., 1998, Two-dimensional Model for Proton Exchange Membrane Fuel Cells”, *AIChE Journal*, Vol. 44 No. 11, pp. 2410-2422.
- [33] Martys, N. S., Torquato, S., Bentz, D. P., 1994, Universal Scaling of Fluid Permeability for Sphere Packings, *Phys. Rev. E*, Vol. 50 No. 1, pp. 403-408.
- [34] Kang, S. M., Adbelmotalib, H., Ko, D. G., Park, W. C., Im, I. T., 2015, Effects of Drag Models on the Hydrodynamics and Heat Transfer in a Conical Fluidized Bed Combustor, *Trans. Korean Soc. Mech. Eng. B*, Vol. 39, No. 11, pp. 861-869.
- [35] Kang, S. M., Park, W. C., Adbelmotalib, H., Ko, D. G., Im, I. T., 2015, A Numerical Study on the Effect of Coefficient of Restitution to Heat Transfer in a Conical Fluidized Bed Combustor, *Journal of the Semiconductor & Display Technology*, Vol. 14, No. 4, pp. 38-44
- [36] Kang, S. M., Seo, D. M., Ko, D. G., Choi, J. H., Park, W. C., Im, I.

T., 2017, A Study on Heat Transfer Characteristics of the Outside Surface of Ambient Vaporizer, Journal of the Semiconductor & Display Technology, Vol. 16, No. 4, pp. 5-10



A Study on Heat Transfer, Gas Flow and Chemical Reaction in
Chemical Vapor Infiltration Process for Production of Thermal Insulation
Materials

Kang, Seung Mo

Department of Fire Protection Engineering, The Graduate School
Pukyong National University

Abstract

Carbon composite materials such as SiC can be a possible material for thermal insulation for pipelines in buildings, ships or industrial plants, where pipelines are under a very severe thermal load. SiC composite materials are now usually used as thermal protection system materials at very high temperature circumstances such as at space vehicles, combustion chambers or engine nozzles because they have high specific strength and good thermal properties at high temperature.

One of the most widely used fabrication methods of SiC composites is the chemical vapor infiltration(CVI) process. During the process, chemical gases including Si are introduced into porous preforms made by carbon fibers for infiltration. Since the processes take a very long time up to a few weeks, it is important to reduce the process time in designing the reactors and processes. And it is very difficult to obtain design parameters by using experiments even though small scale model is used.

Therefore, in this study, both the gas flow, heat transfer and chemical reaction in the reactors during the processes were analyzed using a computational fluid dynamics method in order to obtain design parameters of reactors and processes for uniform, high quality SiC composites. Both of the pressure gradient CVI and temperature gradient CVI processes were considered. Gas flow and heat transfer were analyzed using both 2 dimensional and 3 dimensional model. Densification process in porous medium was predicted in 2 dimensional model.

The results showed the velocity fields and temperature distribution at the preforms and in the reactor. Predicted temperature profiles in the preform from 2 and 3 dimensional models were well agreed with the measured one. Densification results from the simulations showed that there were some problems in the reactor design or process conditions. In order to solve the problems, design change including using two-zone heater and thermal insulation were proposed. The proposed design change, that is, using two-zone heater or thermal insulation gave better uniform temperature in the preform and resulting uniform densification result in the preform.