

SiC 복합체 제조를 위한 화학기상침착공정에 대한 수치해석 연구

배성우 · 임동원* · 임익태†

전북대학교 대학원 기계설계공학과, *(주)테크카본, †전북대학교 공과대학 기계설계공학부

Numerical Study on CVI Process for SiC-Matrix Composite Formation

Sung Woo Bae, Dongwon Im* and Ik-Tae Im†

Department of Mechanical Design Engineering, Graduate School, Chonbuk National University

*DACC Carbon

†Department of Mechanical Design Engineering, College of Engineering, Chonbuk National University

Abstract

SiC composite materials are usually used to very high temperature condition such as thermal protection system materials 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 preform which is made by carbon fibers for infiltration. Since the processes take a very long time, it is important to reduce the process time in designing the reactors and processes. In this study, both the gas flow and heat transfer in the reactors during the processes are analyzed using a computational fluid dynamics method in order to design reactors and processes for uniform, high quality SiC composites. Effects of flow rate and heater temperature as process parameters to the infiltration process were examined.

Key Words : Chemical vapor infiltration, SiC, Computational fluid dynamics, Composites

1. 서 론

무기물 섬유와 세라믹의 복합체를 일반적으로 세라믹 매트릭스 복합체 (Ceramic matrix composites, CMC)라고 부르는데 이 재료들은 열에 매우 안정적인 성질을 가지고 있다. 이들 중 SiC 매트릭스에 탄소나 SiC를 결합시킨 C-SiC나 SiC-SiC 복합체는 실제적으로 가장 많이 그리고 다양한 분야에 성공적으로 사용되고 있다. 이 재료가 사용되는 분야 중 몇 가지를 예로 들면 먼저 항공기의 경우 엔진의 압축기나 터빈의 베인, 연소기 챔버, 브레이크의 디스크가 있으며 우주 발사체의 로켓 노즐, 선단 및 기타 부분의 열차단구조물이 있다. 또 일반 산업 분야에서도 가스 터빈의 연소기 챔버나 라이너 (Liner), 터빈 블레이드 등이 있다.

최근에는 자동차 시장이 고급화 되면서 스포츠카와 같은 일부 자동차에서 사용되던 CMC 브레이크 디스크가 일반 자동차에도 사용되기 시작하고 있다.

화학기상침착(Chemical vapor infiltration) 공정은 다공성 프리폼(Porous preform)에 기상의 반응물을 흘려 프리폼 섬유에 표면 반응을 일으켜 다공성 물질을 채워 복합체를 형성하는 공정이다. 이와 같이 다공성 물질을 채우는 것을 보통 치밀화 과정(Densification process)이라고 한다. 공정의 원리는 화학기상증착(Chemical vapor deposition)과 같은데 CVD공정이 보통 웨이퍼와 같은 평판 상에서 이루어지는데 반해[1] CVI 공정은 다공성 프리폼 내의 섬유에서 이루어지는 것이 다른 점이다. Fig. 1에 CVI 공정에 대한 모식도를 나타내었다. 반응기 내에 다공성 물질이 들어 있으며 그 주위에 히터가 있어서 반응에 필요한 열에너지를 공급해주고 있다. 다공성 물질로 기상 물질이 흘러 들어가서 반응을 거친 후 반응기를 빠져 나가게 된다.

†E-mail : itim@jbnu.ac.kr

CVI 공정에서는 다공성 프리폼 내부가 전체적으로 균일하게 잘 채워지는 것이 중요하다. 그러나 프리폼의 어떤 부분이 먼저 치밀화가 완료되어 가스가 흐르는 유동 통로를 막게 되면 유동 방향의 뒷부분에서는 치밀화가 잘 이루어지지 않은 채 공정이 끝나버리는 경우가 발생한다. 이와 같은 현상을 방지하기 위하여 반응기와 반응 공정을 잘 설계하는 것이 매우 중요하다. 프리폼 전체에 걸쳐 균일한 치밀화 결과를 얻기 위해 지금까지 몇 가지 방안이 제안되었다. Fig. 1에서처럼 프리폼의 온도를 균일하게 하기 위하여 반응기 내부의 온도를 거의 균일한 온도로 유지하는 공정을 등은 CVI (Isothermal CVI)라고 하는데 일반적으로 이와 같은 방법으로는 좋은 치밀화 결과를 얻을 수 없다. 균일한 치밀화 결과를 얻기 위해 사용하는 공정에는 주로 두 가지가 있는데 프리폼에 큰 온도구배를 주는 공정 (Thermal gradient CVI, TG CVI)과 압력차를 이용하여 가스를 잘 흐르도록 해 주는 공정(Pressure gradient CVI, PG CVI)이 있다. PG CVI 공정은 압력 차를 이용하여 가스 유동을 형성하기 때문에 Forced flow thermal CVI 공정으로 부르기도 한다.

앞에서 언급한 것과 같이 CVI 공정에서는 다공성 프리폼의 전체 영역에서 균일한 치밀화가 이루어져야 하며 이를 위해서 반응기와 공정을 잘 설계하여야 한다. 일반적으로 CVI 공정은 한 번에 수 일 이상 걸리는 공정이므로 실험적으로 설계변수를 결정하는 데에는 오랜 시간이 소요되므로 효율적이지 못하다. 따라서 수치실험을 통해 공정을 모사하고 설계변수를 찾는 것이 매우 중요하다. 그러나 공정온도가 1000°C 이상이며 반응기 내에서 일어나는 복잡한 기상반응과 함께 다공성 매질 내에서 일어나는 표면반응을 모델링하여야 하기 때문에 CVI 공정에 대한 수치모델링은 매우 도전적인 일이 된다.

본 연구에서는 기존에 발표된 수치모델링 연구[2]를 바탕으로 CVI 공정에 대한 수치해석 모델을 검토하고 샘플 공정에 대해 해석을 수행하여 수치해석 모델의 유용성을 확인하였다. 해석 모델은 반응기 내의 유동과 온도 분포에 대한 해석과 함께 치밀화 과정에 대한 해석을 포함하고 있다.

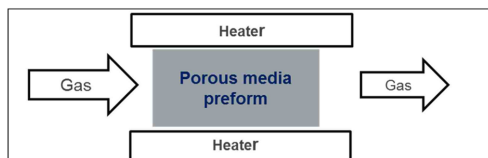


Fig. 1. Schematic diagram of a CVI process.

2. 이론 해석

CVI 공정을 모델링 하기 위해 고려해야 할 반응기 내부의 전달현상에는 유동, 열전달 및 혼합 가스의 반응이 있다. 또 가스의 보존을 만족시키기 위하여 프리폼 내부에서 일어나는 표면반응에 의한 치밀화를 포함하여야 한다. 혼합 가스의 유동을 해석하기 위해서는 자유 매질(Free media)에서의 운동량 방정식인 Navier-Stokes 방정식과 함께 다공성 매질 내의 유동을 해석하기 위한 방정식이 필요하다. 본 연구에서는 기존 연구에 대한 검토를 바탕으로 Darcy-Brinkmann-Forchheimer (DBF) 유동 모델[2]을 선택하였다. CVI 공정을 준 정상상태로 가정하면 다루어야 하는 지배 방정식에는 질량 보존식인 연속 방정식과 화학종에 대한 보존식, 다공성 매질 내의 유동을 고려한 운동량 방정식, 에너지 방정식 및 기체의 상태 방정식이 있다. 또 고온의 공정 온도를 고려하여 에너지 방정식을 해석할 때 적절한 복사 열전달 모델이 포함되어야 한다.

다공성 프리폼은 섬유류의 길이 방향과 횡 방향으로의 열전도율이 매우 다르므로 이에 대한 고려가 필요하며 유효 열전도율을 사용한다. 여기서는 유효 열전도율에 대해 Gurau 등[3]이 제안한 다음 식을 사용하였다.

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

여기서 λ_s 와 λ_g 는 각각 다공성 물질의 고체부분과 매질 내부의 기공을 채우고 있는 기체 혼합물의 열전도율을 나타내며 ε 은 다공도를 나타낸다. 다공성 프리폼의 투과율(Permeability)은 흔히 Kozeny-Carman 관계식을 사용하여 나타낸다. 그러나 이 식을 CVI 공정에 적용하기는 어려운데 이는 가스가 흐를 수 없는 투과한계값(Percolation limit)에서 투과율이 0으로 나와야 하지만 Kozeny-Carman 관계식은 비교적 큰 투과율 값을 주기 때문이다. 따라서 CVI 공정에 대한 모델링 연구에서는 Martys 등[4]이 제안한 다음 식을 사용하는 것이 좋다고 알려져 있다.

$$K = \frac{2(1-(\varepsilon-\varepsilon_p))}{S^2} (\varepsilon-\varepsilon_p)^{4.2} \quad (2)$$

여기서 S 는 비면적, 즉 다공성 프리폼의 전체 부피에 대한 기공의 면적비를 나타내며 하첨자 p 는 투과한계 다공도를 나타낸다. Fig. 2에 서로 다른 두 모델을 사용하여 계산한 투과율을 비교하여 나타내었다. 다공도가 0.4보다 작은 영역에서 두 모델에 따른 투과율이

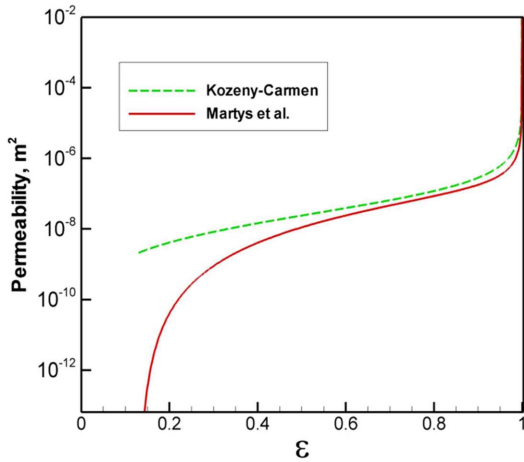


Fig. 2. Permeability calculated from different models according to the variation of porosity of the porous media.

차이가 커지며 0.2보다 작은 영역에서 Kozeny-Carman 관계식에 의한 투과율은 더 이상 감소하지 않는 것을 볼 수 있다. 반면에 Martys 등[3]의 모델은 투과율이 0의 값으로 근접하는 것을 볼 수 있다.

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 모델링 한 Kulik[2]의 연구 결과를 그대로 사용하였다. 이 경우 다공도와 원기둥의 지름 사이에는 다음과 같은 관계가 성립한다.

$$\varepsilon = \exp\left(-\pi \frac{d_b^2}{4}\right) \quad (3)$$

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

$$S = -\frac{4\varepsilon}{d_p} \ln \varepsilon \quad (4)$$

$$d_p = -\frac{d_p}{\ln \varepsilon} \quad (5)$$

위 식 (4)와 (5)에 따라 다공도에 따른 비표면과 기공의 지름을 나타내면 Fig. 3 및 4와 같다. 비표면은 다공도가 0.6 정도일 때 가장 크다는 것을 알 수 있으며 투과한계 다공도인 0.3 정도일 때 기공의 지름은

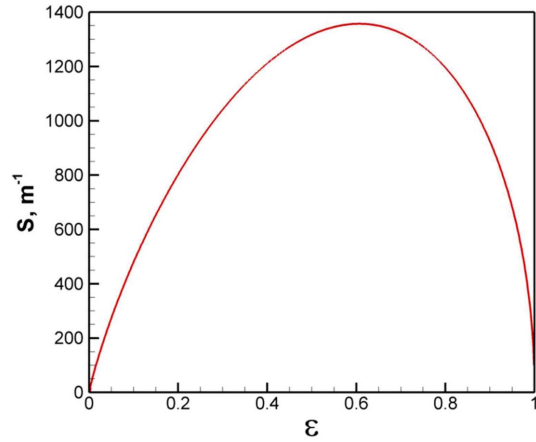


Fig. 3. Relation between the porosity and the specific surface.

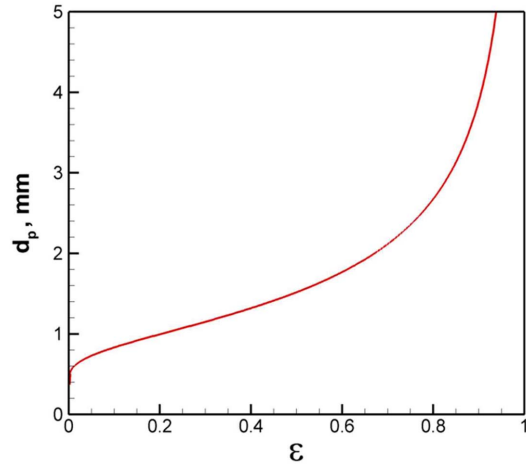


Fig. 4. Relation between the porosity and the pore size.

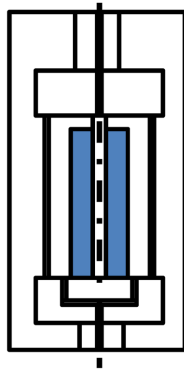
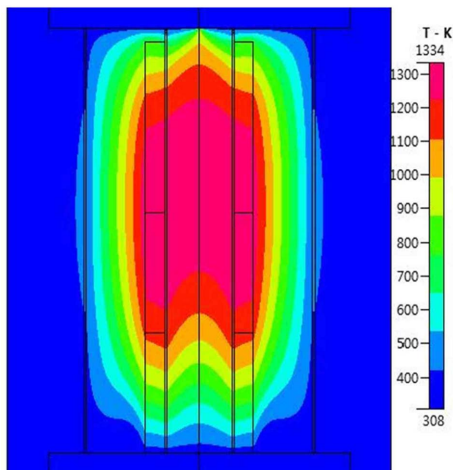
1 mm미만인 것을 알 수 있다. 비표면이 크다는 것은 기공률이 높다는 것을 의미하므로 다공도가 0.6 정도인 프리폼을 사용하는 것이 좋다고 할 수 있다.

3. TG CVI 공정

수치해석의 유용성을 알아보기 위하여 TG CVI 공정을 선택하여 해석을 수행하였다. 해석에 사용한 반응기는 Fig. 5에 나타내었으며 2차원 축대칭으로 가정하고 해석을 수행하였다. 공정 온도와 압력은 각각 1050°C와 20 Torr이며 원료 기체는 MTS(CH_3SiCl_3)와 수소의 혼합물로서 분당 2200 ml가 공급된다. 복사 열 전달 해석에는 Discrete ordinate method(DOM)를 사용하였다. Table 1에 다공성 프리폼의 초기 특성을 정리

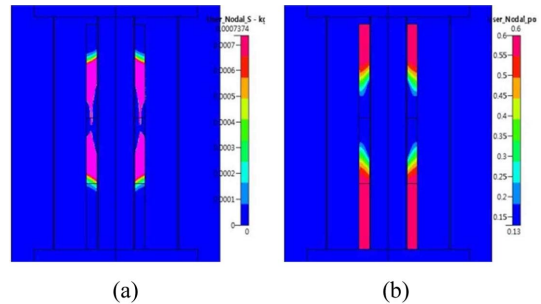
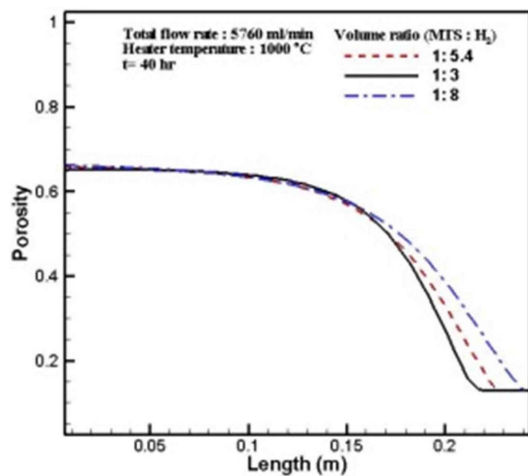
Table 1. Properties of the porous preform used in the simulations.

Properties	Value
Bundle diameter (mm)	0.8
Fiber diameter (μm)	7.0
Porosity	0.7
Permeability	3.98×10^{-8}
Specific surface (1/m)	1331.2
Average diameter of pores (mm)	2.02

**Fig. 5.** A TG CVI reactor considered in the numerical analyses, a block filled with color is a preform.**Fig. 6.** Temperature distribution in the reactor and preform at $t = 380$ h.

하여 나타내었다.

Fig. 6은 공정 시작 후 380시간이 지난 후의 반응기와 프리폼의 온도 분포를 나타낸다. 히터를 포함하여 반응기의 중심 부분의 온도는 공정 온도와 거의 동일한 온

**Fig. 7.** (a) Deposition rate and (b) porosity in the preform at $t = 100$ h.**Fig. 8.** Effect of the MTS source gas concentration to the porosity.

도로 유지되는 것을 확인할 수 있다. 그러나 반응기의 상하 끝 부분에서는 온도강하가 크게 일어난다. 따라서 반응기의 상하 방향으로의 열전달을 억제할 필요가 있다고 생각할 수 있다. Fig. 7은 공정 시간 100초에서의 침착률과 다공도를 나타낸다. 기상반응과 표면반응이 온도가 높은 프리폼 길이 방향의 가운데 부분에서부터 일어나기 때문에 그 부분에서 먼저 치밀화가 이루어진다. 따라서 100초에서는 길이 방향으로 가운데 부분의 다공도가 낮게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 반면에 침착은 가운데에서 양 끝 방향으로 가면서 이루어지기 때문에 가운데보다 약간 아래와 윗부분에서 활발히 이루어지고 있다.

Fig. 8은 원료 가스의 혼합비가 프리폼의 다공도에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 그래프에서 횡 축의 길이는 프리폼의 하단 시작부에서부터의 길이를 나타낸다. 공정 변수의 영향을 파악하기 위해 다른 변수를 조

정한 상태이므로 총 공급유량과 히터의 온도는 Table 1에 나타난 것과는 다르다. MTS와 수소의 혼합비를 1:8에서 1:5.4 그리고 1:3으로 낮추면서 해석을 수행한 결과 중심부분의 온도가 높은 부분에서는 거의 같은 다공도를 나타내는 반면 온도가 낮은 끝 부분에서는 차이가 나타났다. MTS의 농도가 높을수록 따라서 공정에서 원료가스의 혼합비 보다는 온도에 대한 조절이 더 중요함을 알 수 있으며 이는 기존 연구결과[5, 6]와 일치한다.

4. 결 론

본 연구에서는 1000°C 이상의 고온에서 사용 가능한 내열용 재료를 제조하는데 주로 사용되는 화학기상침착(CVI) 공정에 대해 수치 모델링을 통해 해석을 시도하였다. 실험 결과와 비교하지는 않았지만 해석 결과는 물리적으로 타당하였으며 따라서 수치 모델링은 CVI 반응기를 설계하거나 공정변수의 영향을 파악하는데 유용하게 사용할 수 있음을 확인하였다. 향후 실험결과와 비교하는 연구를 계속 수행할 예정이며 이러한 과정을 거친 후 공정설계에 활용할 예정이다.

감사의 글

본 논문은 중소기업청에서 지원하는 2014년도 산학연협력 기술개발사업(No. C0250033)의 연구수행으로 인한 결과물임을 밝힙니다.

참고문헌

1. Jang, K. M., Kim, J. T., Hong, S. I., Kim, K. S., "Study for gas flow uniformity through changing of shape at the high density plasma CVD (HDP CVD) chamber", J. of the Semiconductor and Display Technology, Vol. 9(4), pp. 39-43, (2010).
2. Kulik, A. V., "Development of software and modeling of preform densification by forced flow chemical vapor infiltration", Final report to DACC, (2013).
3. Gurau, V., Liu, H., Kakac, S., "Two-dimensional model for Proton exchange membrane fuel cells", AIChE J., 44(11), pp. 2410-2422, (1998).
4. Martys, N. S., Torquato, S., Bentz, D. P., "Universal scaling of fluid permeability for sphere packings", Phys. Rev. E 50(1), pp. 403-408, (1994).
5. Reuge, N., Vignoles, G. L., "Modeling of isobaric-isothermal chemical vapor infiltration: effects of reactor control parameters on a densification", J. of Materials Processing Technology, 166, pp. 15-29, (2005).
6. Skamser, D. J., Jennings, H. M., Johnson, D. L., "Model of chemical vapor infiltration using temperature gradients", J. Materials Research, 12(3), pp. 724-737 (1997).

접수일: 2015년 6월 5일, 심사일: 2015년 6월 16일,
게재확정일: 2015년 6월 22일