

강제대류 온도기울기 CVI 공정의 1-D 모델링 (C/C 복합체 제조)

S.Vaidyaraman, W. J. Lackey, P. K. Agrawal and T. L. Starr, Carbon, **34(9)**,
1123-1133, (1996)

개요 :

C/C 복합체 제조를 위한 강제대류 온도기울기 CVI의 1차원 모델이 개발되었다. 모델에 의해 예측된 증착시간은 프로필렌과 프로판이 사용된 실험치와 잘 일치되었다. 1차원 모델은 실험에서 관측된 밀도를 예측된 값들과 비교함으로써 입증되었다.

1.서론

C/C 복합체는 고온에서 고강도, 딱딱함, 질감, 열적 충격이나 마모 저항 등의 독특한 특성을 보인다. 그러나 이러한 복합체를 만드는데 사용되는 일반적인 방법은 매우 효율적이지 못하고 긴 작업시간을 필요로 한다. 치밀한 탄소복합체가 강제대류 온도기울기 CVI법에 의해 짧은 시간에 형성되는 것을 보았다. 이러한 공정은 프로필렌 그리고 프로판의 실험에 대해 최적화 되었다. 이러한 모델들로 치밀(도)화 메커니즘을 잘 이해할 수 있다. 본 연구의 목적은 간단하지만 유용한 모델을 개발하는 것이다.

CVI 공정은 고체의 생성물의 증착을 포함한다. 대부분의 알려져 있는 모델은 SiC 시스템에 관한 것이며 탄소 증착에 대한 자료는 많지 않다. CVI의 많은 모델들은 수학적으로 차원이 높은 것들이다. 그러나 실제 시험적인 데이터를 가지고 모델 예측을 입증하는 시도는 없었다.

CVI 공정의 모델링은 다음을 포함한다.

섬유질 기질에 시약의 물질이동

고체 매트릭스의 증착 속도론

섬유 위에 매트릭스의 증착을 동반하는 프리폼 구조의 변화. 즉, 매트릭스의 증착이 일어남에 따른 프리폼의 기공[세공] 구조와 표면적 변화의 모델링

첫 번째와 두 번째 단계는 잘 이해되고 있으며, 합리적으로 잘 모델 될 수 있었다. 그러나 탄소 CVI에서는 더 많은 속도론적 자료가 필요하다. 세 번째 단계 즉 기공구조와 표면적의 변화 모사는 매우 어려운 부분이다. 실제 시간에서의 기공구조의 모델링에 포함되는 수학적인 어려움 때문에 몇몇의 기본적인 가정이 필요하게 되는 것이다.

단일 기공모델이 가장 간단하고 일반적이다. 특성지름의 단일 원통형 기공이 기질내 전형적인 기공을 대표한다고 가정하였다. 질량수지와 증착식이 이 기공에 적용된다. 시간과 거리의 함수로서 기공의 크기 변화가 실제시간에 모사되었다. 많은 모델들이 준 정상

상태 가정에 기초를 두었다.

CVI공정 모델링의 다른 시도는 기공구조 대신에 고체상의 성장을 모델링하는 것이었다. Currier는 섬유의 침착에 대해 무작위 적인 overlap 모델을 개발했다. 이러한 모델에서 섬유 다발의 단면을 따라 볼 때 섬유들은 무작위 적으로 정렬되어있다고 가정하였다. 필름은 오직 반경 방향으로만 성장한다. 섬유다발에 대한 식들은 반응 율속의 경우에 수학적으로 풀렸고, 확산 율속에 대한 식들이 또한 개발되었다.

2. 모델의 설정

일차원 모델이 FCVI 공정의 치밀화를 묘사하는데 이용되었다. 이 모델은 실제 실험 장치의 합리적인 모사가 되고, 흐름, 온도, 반응속도 등을 계산할 수 있게 한다. 원통형 프리폼의 일차원 모델이 그림 1에 있다. 원통형 구간은 여러 개의 디스크형 요소로 나누었다. 프로필렌이 침착하는 모사에서는 15개의 요소로, 프로판이 침착하는 모사에서는 16개의 요소로 나누었다. 모델을 수행하는데 다음의 가정을 사용하였다.

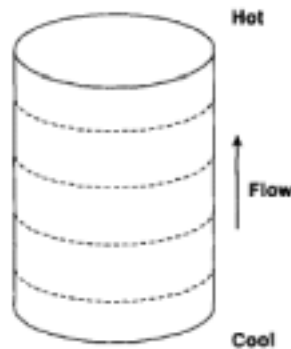


Fig. 1. One-dimensional model for FCVI process. Properties and temperature are considered uniform within each volume element.

유체의 특성은 오직 축-방향으로만 변화하고, 반경 방향의 변화는 없다. 실제로 축방향의 온도 구배는 반경 방향의 온도 구배보다 훨씬 높기 때문에 합리적인 가정이다.

기공도는 프리폼 전체에 균일하게 분포하고, 각 요소내 밀도는 항상 일정하다.

복합체내 온도는 선형적으로 변하고, 치밀화 됨에 따라 변화하지 않는다.

반응물 고갈을 계산하는데 있어서 각 요소들은 등은 연속교반 탱크반응기로 가정한다.

가스의 총 부피 변화는 무시한다. 이 가정은 전체 전환율이 20%를 초과하지 않는 한 합리적이라고 하겠다.

증착 공정에서 물질전달 율속은 없다.

모델을 수행하기 위해 기공분률이 ϵ 인 ΔV 부피 요소를 정의한다. 이 요소가 Fig. 2에 나타내있다. 요소에 유입되는 반응물의 몰유속(mol/s)은 $F_{A,in}$ 이고, 나가는 몰유속은 $F_{A,out}$ 이다. 요소의 조건에서 가스의 총 유속은 Q_i 이고, 요소의 온도는 T_i 이다. 요소내 dV 에 대해 물질수지를 적용하면 다음의 식이 얻어진다.

$$-dF_A = (-r_v)dV \quad (1)$$

$$(-r_v) = k_v' C_A = k_s' S_v C_A \quad (2)$$

여기서 $-r_v$ 는 반응속도, k_v' =부피기준 반응속도상수, k_s' =단위 표면적기준 반응속도상수, S_v =단위부피당 표면적, C_A =반응물 농도이다. 식 (2)를 식 (1)에 대입하고, 농도를 몰유속과 부피유속으로 표현하면 식 (3)이 얻어진다.

$$-dF_A = k_s' S_v (F_A/Q_i) dV \quad (3)$$

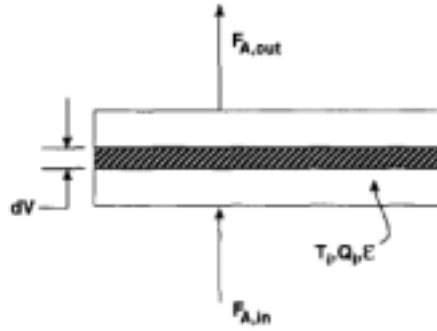


Fig. 2. A representative volume element from the composite.

식 (3)을 적분하면 다음의 식이 얻어진다.

$$- \int_{F_{A,out}}^{F_{A,in}} \frac{dF_A}{F_A} = \frac{k_s' S_v}{Q_i} \int_0^{\Delta V} dV \quad (4)$$

$$\frac{F_{A,out}}{F_{A,in}} = \exp(-k_s' S_v \tau) \quad (5)$$

$$\tau = \Delta V/Q_i = (\Delta V/Q_0) \cdot (T_0/T_i) \quad (6)$$

요소내 실제 유속 Q_i 는 표준상태 유속 Q_0 에 이상기체 법칙을 이용하여 결정할 수 있다. 한 요소내 증착되는 탄소는 반응물 소모로부터 다음의 식에서 계산된다.

$$\text{탄소 증착속도 (cm}^3/\text{s)} = R_{\text{carbon}} = 3(F_{A,in} - F_{A,out}) \text{MW}_{\text{carbon}}/\rho_{\text{carbon}} \quad (7)$$

$$\text{증착탄소 (cm}^3\text{)} = V_{\text{carbon}} = R_{\text{carbon}} \Delta t \quad (8)$$

여기서 Δt 는 모델의 반복에서 시간스텝이다.

요소의 부피에 증착되는 부피로 표준화하면

$$\text{고체 부피증가 (\%)} = 100 V_{\text{carbon}} / \Delta V \quad (9)$$

최종적으로 반응물 소모속도는 실험에서 측정된 탄소 증착 속도와 관련될 수 있다.

$$-r_v = k_s' \cdot S_v \cdot C_A = 1/3(r_s \cdot S_v) = 1/3(k_s \cdot C_A \cdot S_v) \quad (10)$$

여기서 r_s 는 단위 면적당 몰 증착속도, k_s 는 단위 표면적에 근거한 증착속도 상수이다.

$$k_s' = (1/3) k_s \quad (11)$$

3. 모델 변수의 예측

k_s 와 S_V 두 가지 변수는 FCVI 모델식에 적용하기 위해 결정되어야 한다. 반응상수 k_s 는 실험적으로 결정되며, 단위 부피당 표면적인 S_V 는 아래에서 묘사된 프리폼 구조 모델을 이용하여 예측되었다.

3.1. 반응속도 상수

프로필렌[3]과 프로판[4]로부터의 탄소 증착에 관한 반응속도 상수의 실험적인 결정에 대해서는 참고서적에 있다. 일차 반응속도 상수를 얻기 위해 사용된 복합체 샘플의 거시 기공의 코팅 두께 측정으로 증착속도 자료를 얻게된다. 프로필렌과 프로판으로 한 실험에서 얻어진 복합체를 측정한 증착속도를 속도상수를 결정하는데 사용하였다. 복합체의 중심부에 가까운 곳의 증착속도 자료를 프로필렌의 상수를 결정하는데 사용하였다.[31] 속도상수를 결정하기 위해서는 각 위치에서의 온도와 농도가 필요하다. 이러한 변수는 증착 효율에서 결정되었고, 저온부 온도를 측정하였다. 온도와 반응물의 농도는 복합체의 저온부로부터의 거리에 대해 선형적으로 변화한다고 가정하였다.

$$T(z) = T_{cold} + 380 \cdot z / t \quad (12)$$

$$y(z) = y_{in} (1 - X_A \cdot z / t) \quad (13)$$

여기서, z 는 저온부로부터의 거리이고, t 는 복합체의 두께 0.87 cm이고, y_{in} 은 원료내 반응물의 몰농도이고, T_{cold} 는 870 °C이다.

세 연구에서 얻어진 k_s 의 자연대수 대 $1/T$ 가 Fig. 3-5에 그려졌다. 이 자료들로 활성화 에너지를 계산할 수 있다. 프로필렌에 관한 식이 (14)이고, 프로판에 관한 식이 (15)이다. 프로필렌의 기준 실험에서 얻어진 식이 (16)이다.

$$\ln k_s = 1.5 - 21034/RT \quad (14)$$

$$\ln k_s = 2.2 - 23610/RT \quad (15)$$

$$\ln k_s = 6.1 - 32329/RT \quad (16)$$

프로필렌 열분해에 대한 활성화 에너지는 21 kcal/mol(식 14)이고, 기준실험으로부터의 활성화에너지는 32.3 kcal/mol(식 16)이다. 문헌상의 탄소 증착에 대한 값은 35-60 kcal/mol이다. 식 14로부터 얻어진 낮은 값은 물질전달에 기인한다. 침착은 반응물의 전체 유속에 영향을 받는데 이것은 물질전달 유속이 있다는 것을 보여준다. 치밀화 공정의 활성화 에너지는 매우 낮아 3-4 kcal/mol로서 완전히 물질전달의 영향을 받는 것이다. 여기서 얻어진 활성화 에너지는 반응과 물질전달이 유사한 크기를 갖는 전이 영역이 있음을 의미한다.

기준실험은 저온부의 온도를 870 °C로 두고 수행하였는데, 코팅속도가 치밀화에 의해 영향을 받지 않는다는 실험적 관찰인 것이다. 물질전달이 중요하면 치밀화 됨에 따라 코팅속도가 감소되게 한다. 기준 실험에 이러한 행태가 없는 것은 물질전달보다 반응이 증착공정을 지배함을 의미한다. 그러므로 이 값을 모델링에서 프로필렌의 증착속도 값으로 사용하기로 하였다.

프로판의 열분해 활성화 에너지는 23.6 kcal/mol이다. 이 값은 문헌상의 활성화 에너지 48-60 kcal/mol 보다 훨씬 적다. 이 차이는 다음에 기인한 것으로 사료된다.

반응속도값의 분산, k_s 를 예측하기 위해 평균 증착속도를 이용한 것, 고온부의 반응물 농도를 결정하기 위해 증착효율을 사용한 것, 프로판 연구의 온도 범위가 단지 250 °C 인것.

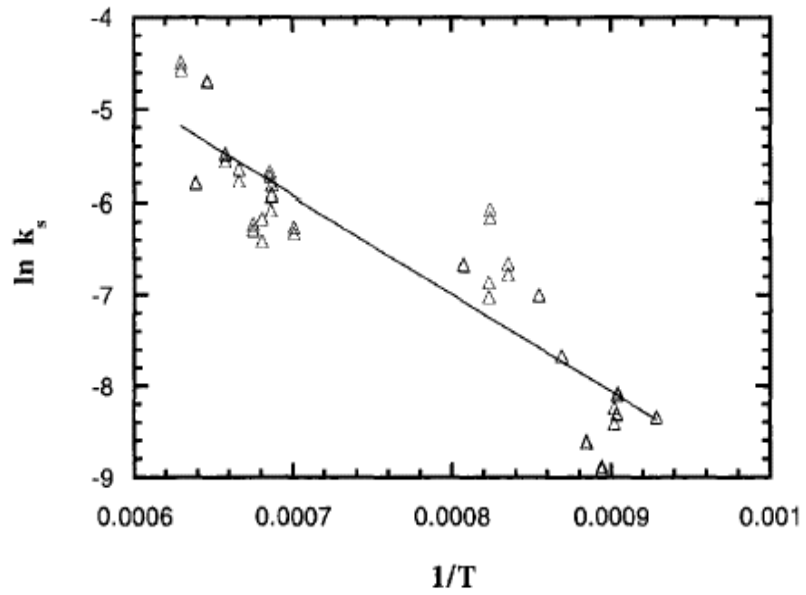


Fig. 3. Arrhenius plot for carbon deposition from propylene, obtained from the statistical study.

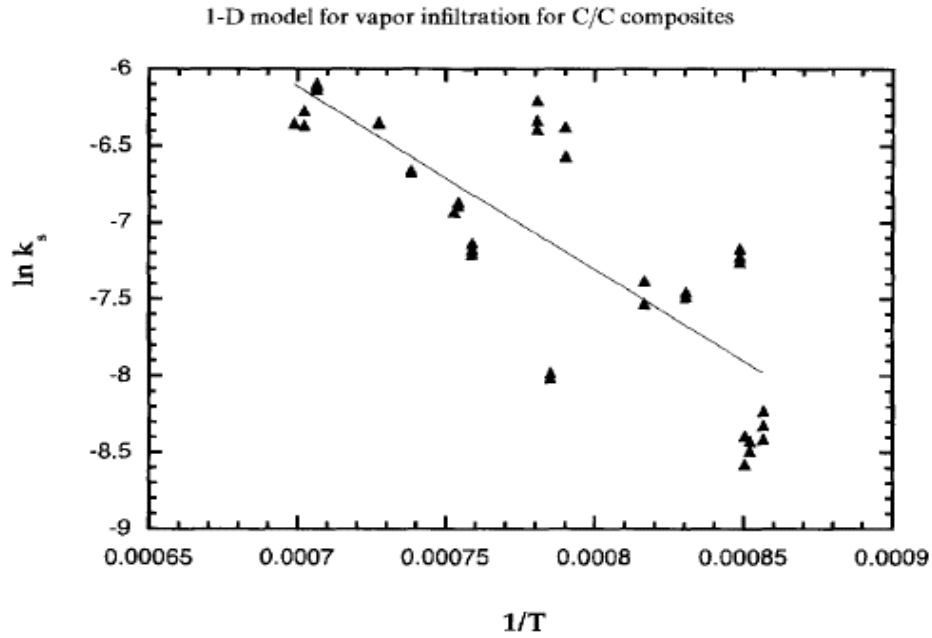


Fig. 4. Arrhenius plot for carbon deposition from propane, obtained from the statistical study.

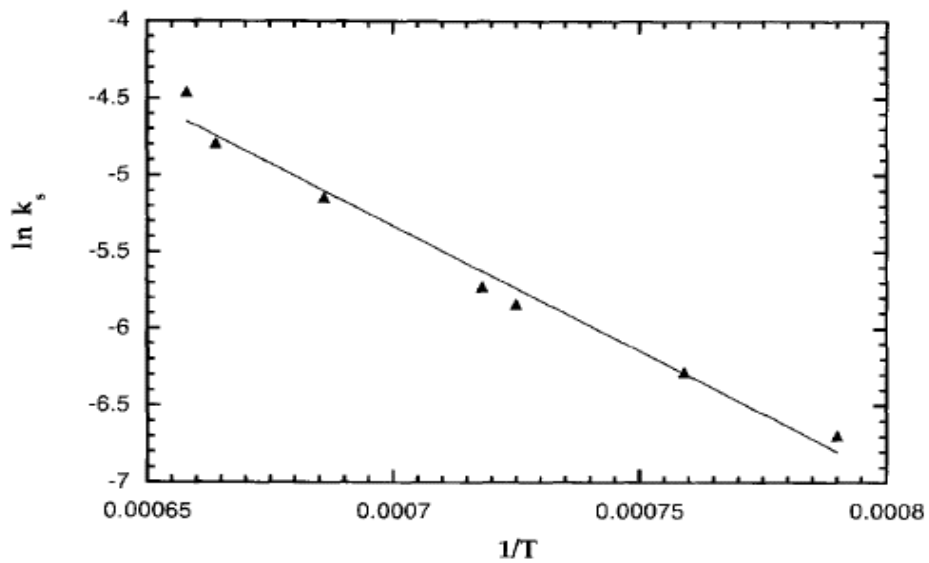


Fig. 5. Arrhenius plot for carbon deposition from propylene, obtained from the marker run.

3.2. 표면적

주어진 프리폼의 표면적 값을 알 필요가 있으며 또한 치밀해지면서 어떻게 표면적이 변화하는가를 알아야한다. 앞에서 논의된 바와 같이 프리폼은 실린더가 서로 교차하는 셀이나 평행한 기공들이 정렬된 모양으로 간주하였다. 그러나 실제의 프리폼은 이 모델에 가정된 것과는 상당히 다르다. 실제 실험에 사용된 프리폼내 기공크기의 분포는 두 봉우리 형태의

분포를 보인다. 섬유다발에서 미세 기공이 발견되며, 큰 기공은 다발과 다발사이와 층사이에서 발견된다. 미세 기공과 관련된 표면적은 거대 기공과 관련된 표면적의 두 내지 세배에 이른다. 그러므로 미세 기공이 거대 기공보다 밀도 증가에 더 크게 기여한다. 다발은 증착 공정에서 매우 일찍 완전히 침투된다. 예를 들면 T-300 3K 섬유다발의 경우에 두께 1-2 μm 의 코팅이 다발을 완전히 침투하는 것이다. 결과적으로 프리폼의 표면적은 침착으로 인하여 광범위하게 감소하게 된다. 프리폼의 표면적이 작으므로 BET 가스흡착기술이나 수은 기공도 측정기로 표면적을 측정하기 힘들다. 따라서 구조적 모델을 사용하여 고체 밀도 분율 함수로서 단위 부피당 표면적을 측정할 필요가 있는 것이다.

다발의 단위 부피당 표면적은 매우 높은 기공도와 매우 낮은 기공도에서의 극한적 행태를 검토함으로써 예측될 수 있다. 원주형 섬유의 부피분율이 낮을 때는 표면적은 0에서 $(1-\epsilon)^{1/2}$ 까지 변한다. 밀도가 높을 때는 기공도는 원주형 기공의 부피 분율이 낮은 것을 의미하고, 표면적은 0으로 감소한다. 침착전의 단위 부피당의 표면적은 시료 구조에서 다음의 식으로 얻어진다.

$$S_{\text{tow}}^0 = 4(1-\epsilon) / d \quad (17)$$

두 개의 극한값과 초기값을 일치시키고, 증착하는 동안에 생기는 닫힌 기공들을 고려할 때 다발의 단위 부피당 표면적은 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다

$$S_{\text{tow}} = S_0 [(1-\epsilon-\epsilon_c)(\epsilon-\epsilon_c)]^{1/2} \quad (18)$$

$$S_0 = \frac{4}{d} \left(\frac{1-\epsilon_0}{\epsilon_0} \right)^{1/2} \quad (19)$$

여기서 d =섬유 직경= 7×10^{-4} cm, ϵ_0 =다발내 초기 기공도=0.37, ϵ_c =다발내 닫힌 기공도

$$\epsilon_c = \frac{\epsilon_{\min}(\epsilon_0 - \epsilon)}{\epsilon_0 - \epsilon_{\min}} \quad (20)$$

그리고 ϵ_{\min} =다발이 완전히 침투되었을 때 잔존 닫힌 기공도=0.05. 변수를 이렇게 선택하면 다발내 초기 표면적은 $3600 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ (Fig. 6), 다발은 1.5 μm 의 증착후에 완전히 침투된다.

프리폼의 초기고체부피가 55 % 일 때, 위의 ϵ_0 는 거대 기공이 프리폼 부피의 13%를 차지하는 것을 의미한다. 다발내 공극률과 관련된 표면적은 네트워크 모델을 사용해서 측정된다. 이러한 모델에서 다발내 공극률은 노드(node)-본드(bond) 네트워크 구조로 간주된다. '노드'라는 것은 직조 천 층 내부 다발사이의 상대적으로 큰 공간이다. 이 노드는 이웃한 노드와 직조 천 층 사이를 통과하는 작은 본드로 연결된다. 네트워크의 전체 밀도와 부피는 천의 치수와 프리폼 섬유의 분율에 의해 정해진다. 두 가지의 다른 변수인 노드와 본드 지름의 비와 직경 분포는 아직 정해지지 않았다. 이 변수들은 네트워크에 대한 percolation limit 값과 완벽하게 증착된 후에 남은 거대기공의 분율에 영향을 준다. 노드/본드(bond)의 비율은 5:1, 20 %너비의 log 정상 분포의 지름으로 가정하면, 거대기공의 초기표면적은 $25 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ 가 되고(fig.7), 3.5 %의 공극률이 남게된다. 이 극한 점은 43 μm 증착 이후에 도달한다.

단위 부피당 전체 프리폼의 표면적은 미세-거대기공의 표면적의 합과 같다. 전체 표면

적이 계산되고, 증착속도와 함께 단위 시간당 증착되는 매트릭스의 부피를 알려준다.

4. 결과 및 토론

모델은 엑셀6.0에서 실행되었다. 프로필렌으로 한 실험에서 초기의 프리폼은 0.75 cm 두께로 가정하였고, 초기의 고체섬유부피는 55 %로 가정하였다. 온도가 높은 곳과 낮은 곳의 온도차이는 350 °C이다. 프로필렌 실험의 모사에서 프리폼은 0.5 mm 두께인 15요소로 나누었으며, 모델은 각각의 요소에서 식(5)를 이용하여 시약의 감소를 계산하면서 시작되었다. 처음 요소에서 전환된 탄화수소의 양(mol/s)은 원료 상태에서부터 계산되었다. 처음 요소의 출구 상태는 두 번째 요소의 입구 상태로서 사용이 되고, 또다시 전환되는 탄화수소의 양이 계산된다. 이러한 연속과정에서 각 요소에서 전환되는 탄화수소의 양이 결정된다. 그런 후에 식 (7)~(9)로 각 요소에서의 밀도 증가가 계산된다. 단위 부피당 표면적이 치밀화 됨에 따라 변화되기 때문에 모델은 반복 계산되어야한다. 치밀화를 모사하기 위해 node-percolation 모델에 의해 예측되는 표면적이 FCVI 모델에 사용되었다.

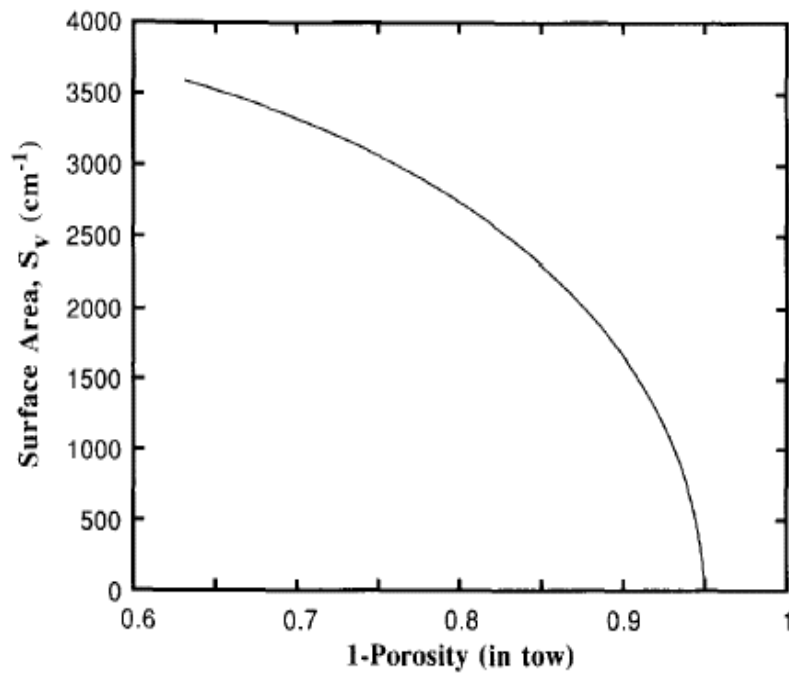


Fig. 6. Surface area per unit volume predicted by the Node-Percolation model vs solid volume.

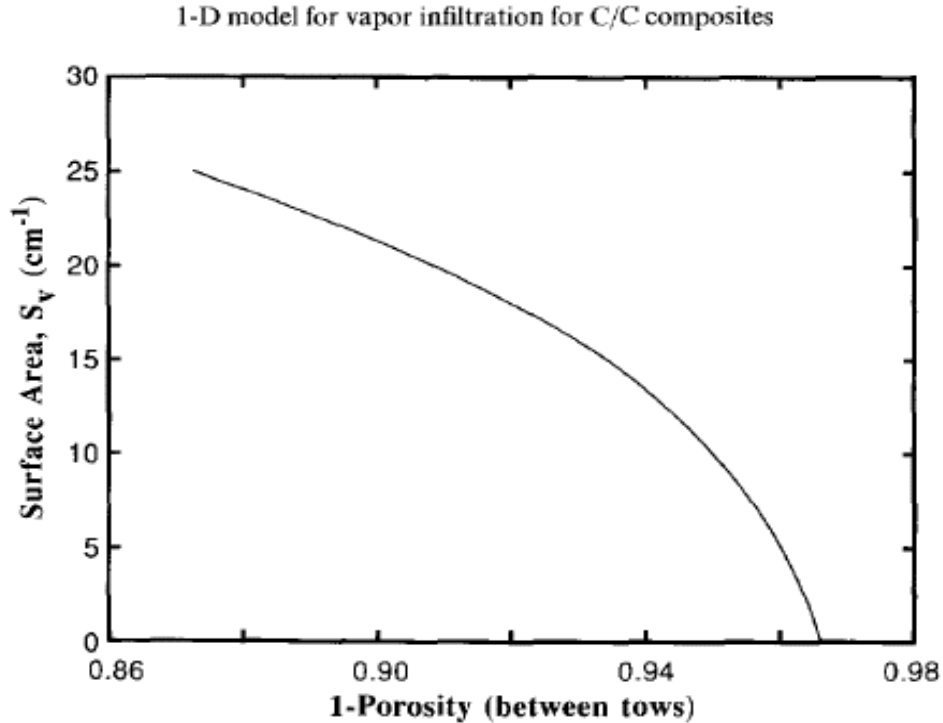


Fig. 7. Surface area per unit volume vs solid volume, when tows are infiltrated.

FCVI모델의 처음 반복은 $\Delta t=10$ min로 시작되었다. 반복과정이 한번 완결되면 각 요소의 새로운 밀도들이 계산되고, 표면적 값이 변경된다. 이러한 과정 후에 부분적으로 치밀한 프리폼을 시작점으로 두 번째 반복과정이 수행된다. 이 일어질 것으로 예상된다. 이러한 과정은 프리폼의 고체 부피분율이 90%가 될 때까지 지속된다.

시약으로 프로필렌을 사용하는 이러한 과정으로부터 얻어지는 결과가 표1에 나타나있다. 침착 시간은 fig.8 에 나와있는 것처럼 실험치와 모델 예측치가 잘 일치했다. 모델로 시간에 따른 치밀화 공정을 계산할 수 있다.(Fig. 9) 최초에 특정 요소에서의 밀도는 빠른 증가를 보여주지만 전체밀도의 85%에 도달한 후에는 느려진다. 이 밀도의 시점에서는 다발은 침투되었고, 그 후의 침투는 표면적이 매우 작은 큰 기공내 침투이다. 이 때문에 침착의 후반부의 치밀화 속도는 감소하게 된다. 초기에 고온부에서의 치밀화 속도는 저온부에서 보다 높다. 그러나 밀도의 차이는 공정이 진행됨에 따라 점차 작아진다.

Table 1. Results of FCVI model runs with propylene

Exp.	Reagent conc. (%)	Bottom temperature (°C)	Total flow (cm ³ /s)	Exp. time (h)	Model time (h)	Final solid volume (%)
(1)	25	850	200	28.5	26.0	90.0
T	25	950	200	11.5	11.0	90.1
C	50	850	200	9.0	11.0	89.9
TC	50	950	200	6.0	5.5	90.0
Q	25	850	400	21.5	24.0	90.0
TQ	25	950	400	7.0	10.0	89.9
CQ	50	850	400	7.8	11.0	90.0
TCQ	50	950	400	2.8	4.5	90.0
Mid	37.5	900	300	8.5	10.0	90.0
Mid	37.5	900	300	8.75	10.0	90.0

모델은 침착 초기에 “TC” 와 ”T” 실험에서 극심한 반응물의 고갈을 예측하였다. 이 때문에 복합체의 고온부가 초기에 침착이 되지 않는 것이다. 위의 두 가지의 실험에서 유속은 최저치 즉 복합체내 최대 체류시간이다. 이 때문에 복합체를 완전히 통과하기 전에 반응물이 상당히 전환되는 것이다. 시간에 따른 복합체내 다른 부분의 치밀화 공정이 Fig.10에 나타내었다. “TC” 실험에서 반응물의 고갈 때문에 복합체의 중간부분이 우선적으로 치밀화 되는 것을 볼 수 있다. 반응물의 과도한 고갈은 저온부의 우선적인 치밀화를 그리고 고온부의 가스유로를 차단할 유도하기 때문에 바람직하지 않다. 따라서 매우 불균일한 복합체를 생성하게 되는 것이다. ”TC” 실험에서 반응물의 고갈은 코팅 두께의 자료에서 실험적으로 확인되었다. 복합체 저온부의 코팅 두께가 고온부의 두께보다 매우 크다. 이것은 낮은 유속과 높은 온도에서 반응물의 전환율이 크기 때문이다. 모델이 복합체의 저온부나 중간부가 우선적으로 치밀화 되는 유체의 상태를 예견할 수 있을 정도로 민감한 것을 위의 관찰은 보여주는 것이다.

모델의 유효성을 보이기 위해 다른 침착시간의 “CQ”, ”TCQ”의 두 가지 실험이 수행되었고, 결과가 예측치와 비교되었다. 이 연구에서 비슷한 초기밀도를 가진 여섯 개의 프리폼이 준비되었다. “CQ”, ”TCQ”의 두 가지 실험에서 전체 침착 시간의 1, 1/3, 2/3이 수행되었다. 위치에 따른 복합체의 벌크밀도를 측정하였다. 이 실험들의 작업조건이 표 2에 나타나있다.

“CQ”, ”TCQ”의 실험에서 복합체의 고온과 중간, 저온부의 밀도 측정값과 FCVI 모델의 예측치와 비교하였다. 모델에서 복합체의 온도에 따른 세 가지 부분의 벌크 밀도는 위의 다섯 개 요소, 중간의 다섯 개 요소, 가장아래의 다섯 개 요소에서의 밀도의 평균값으로 계산하였다. 결과를 요약한 것이 Fig. 11과 Fig. 12에 있다. ”CQ”의 경우에 증착 시간의 1/3부분에서 모델에 의해 예측되는 밀도는 실험치보다 약간 높으나, 증착의 마지막단계로 갈수록 예측된 것과 실제의 값과의 차이가 작아지는 것을 알 수 있다. ”TCQ”의 실험치는 모델 예측치보다 아주 낮게 나온다. 그러나 여전히 시간에 따른 밀도의 경향은 모델이 잘 예측하고 있다. 실험치와 모델 값의 작은 차이는 아마 밀도의 함수로서 프리폼의 표면적 변화에 관한 가정에 의해 야기된 것이라고 사료된다.

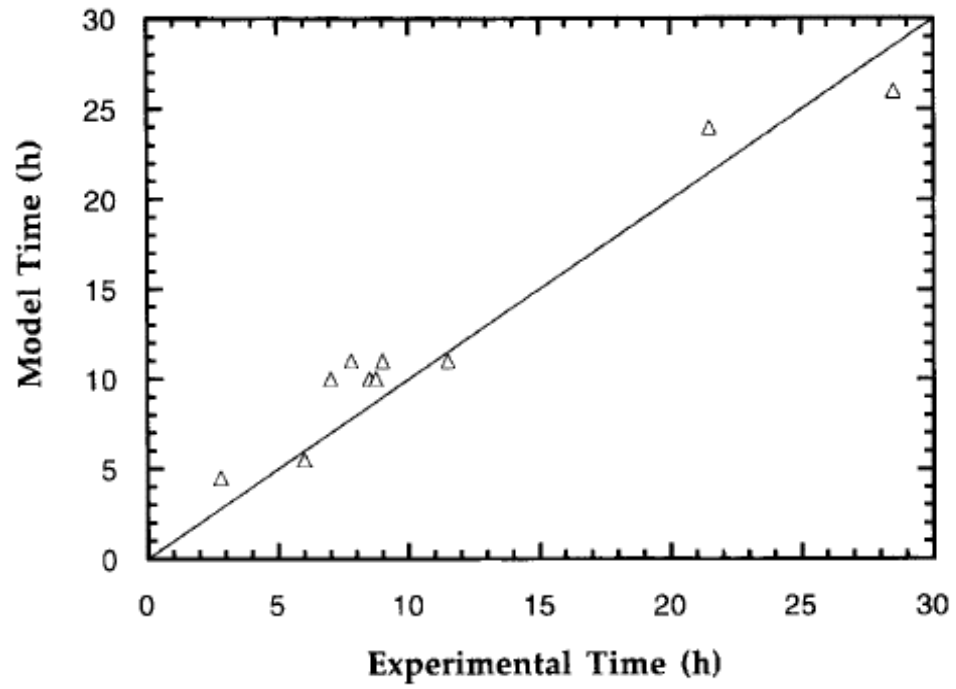


Fig. 8. Model run time versus experimental time for propylene runs.

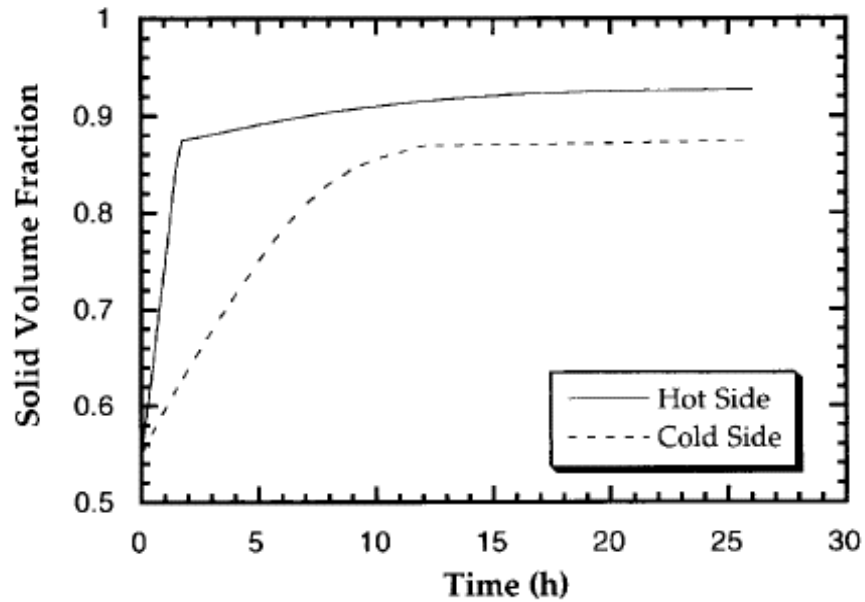


Fig. 9. Progression of densification with time for propylene infiltration, experiment "(1)".

Table 2. Operating conditions of the propylene runs conducted to study infiltration as a function of time

Run number	Experiment	Infiltration time (h)	Normalized time
PCVI-41	CQ	2.75	0.35
PCVI-42	CQ	5.5	0.71
PCVI-36	CQ	7.75	1.00
PCVI-39	TCQ	1.0	0.36
PCVI-40	TCQ	2.0	0.73
PCVI-22	TCQ	2.75	1.00

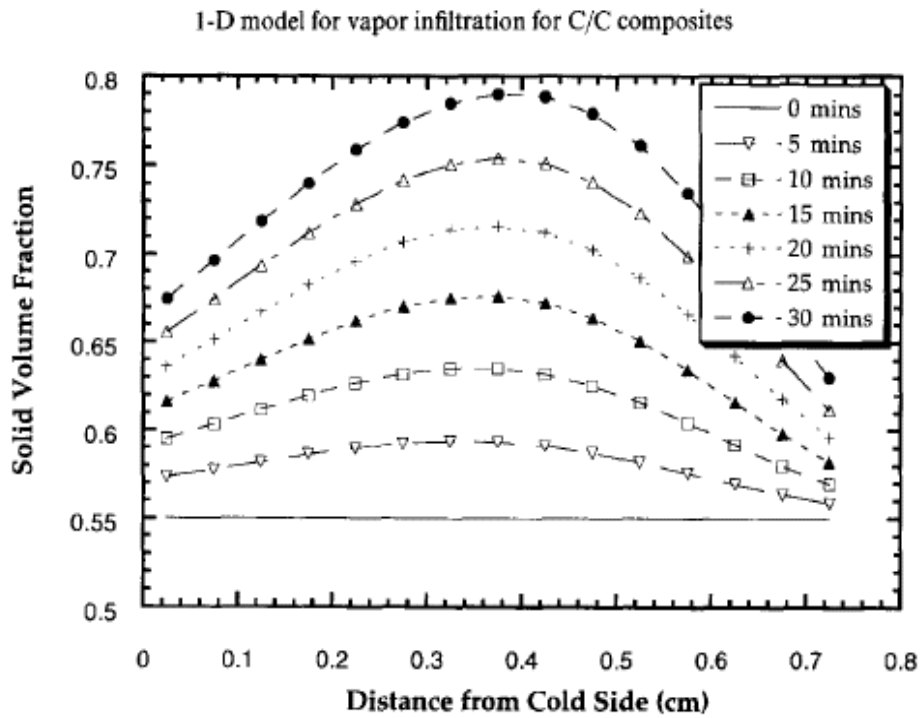


Fig. 10. Element density vs distance from cold side of composite for propylene, experiment "TC".

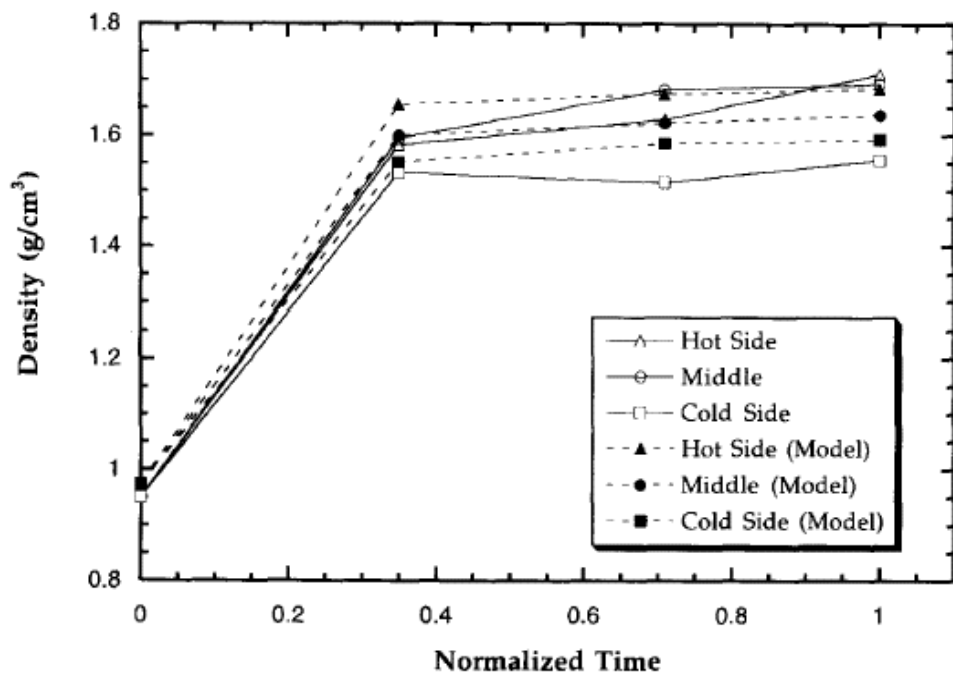


Fig. 11. Comparison of observed and predicted bulk densities of composite fabricated using the "CQ" condition.

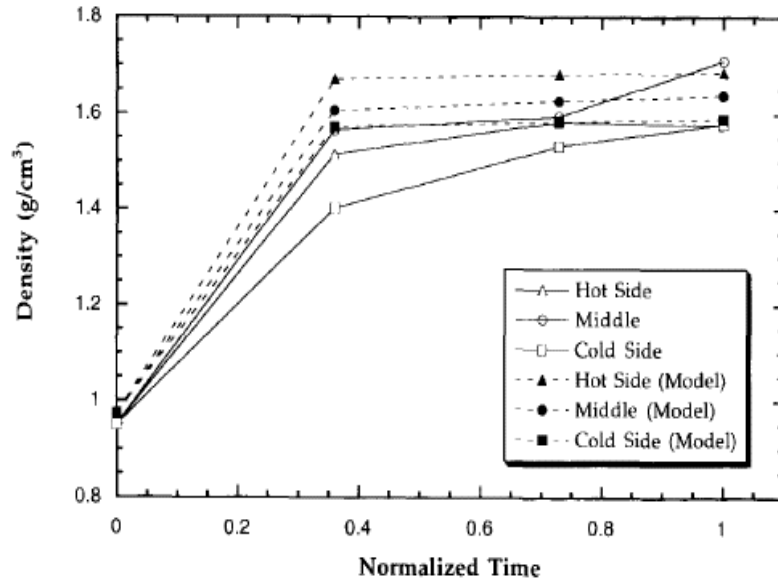


Fig. 12. Comparison of observed and predicted bulk densities of the composite fabricated using the “TCQ” condition.

Table 3. Results of FCVI model runs with propane

Exp.	Reagent conc. (%)	Bottom temperature (°C)	Total flow (cm ³ /s)	Exp. time (h)	Model time (h)	Final solid volume (%)
(1)	25	900	200	34.0	42.0	89.9
T	25	1000	200	19.0	18.0	90.1
C	50	900	200	19.0	23.0	89.9
Q	25	900	400	34.0	42.0	89.8
TQ	25	1000	400	17.0	20.0	89.9
CQ	50	900	400	18.5	23.0	89.9
TCQ	50	1000	400	7.0	8.0	90.0
Mid	37.5	950	300	12.5	11.0	90.0

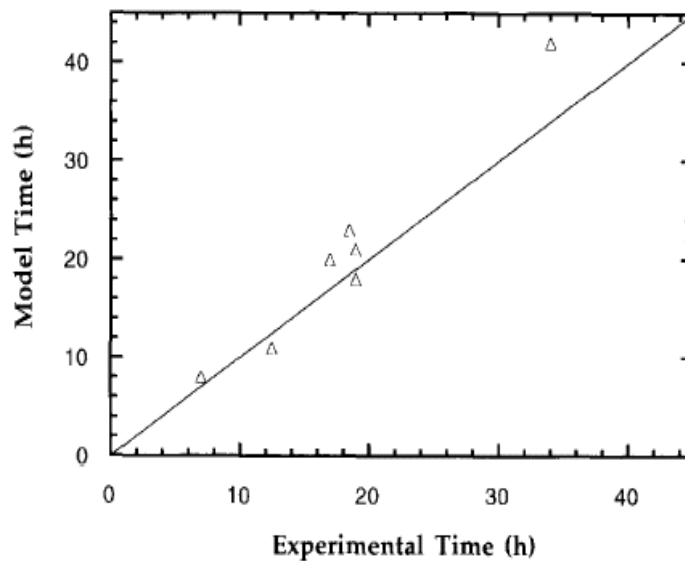


Fig. 13. Experimental time vs model time for propane infiltration runs.

이러한 수치모사는 프로판실험에 대해서도 수행되었다. 여기서 초기 프리폼의 두께는 0.8 cm라 가정하였다. 초기 프리폼의 고체부피는 50 %이며 온도의 차이는 150 °C라고 가정하였다. 모사의 결과가 표3에 나타내었다. 모델에 의해 예측된 침착 시간은 실험적 시간 (Fig.13)과 잘 맞아떨어졌다. 프로판을 사용했을 때 시간에 따른 증착 진행 정도는 프로필렌을 사용했을 때와는 차이가 있었다. 프로판의 경우 낮은 온도구배 때문에 저온부와 고온부의 치밀화 속도는 매우 비슷했다.(Fig.14) 초기 증착속도는 매우 빨랐고, 10시간 내에 약 90 %일 때 점근선에 이르렀다. 고체부피의 85%일 때(5h) 섬유다발은 상당히 증착되었고, 그 후에는 표면적이 매우 작은 거대기공에서의 증착이 시작되었다. 이 때문에 증착의 후반부에 치밀화 속도감소를 가지고 왔다. 모델은 "TC"실험에서의 고갈 효과를 예측하였다. 이것은 실험에서 관찰되었는데, 저온부에서 우선적으로 치밀화되고, 그래서 복합체가 불균일하고, 복합체가 상단부위에서 탄소섬유의 25개 층이 쉽게 분리되었다. 그 결과 "TC"실험의 모델링은 정량적인 것은 아니지만 정성적으로 실험치와 잘 일치했다.

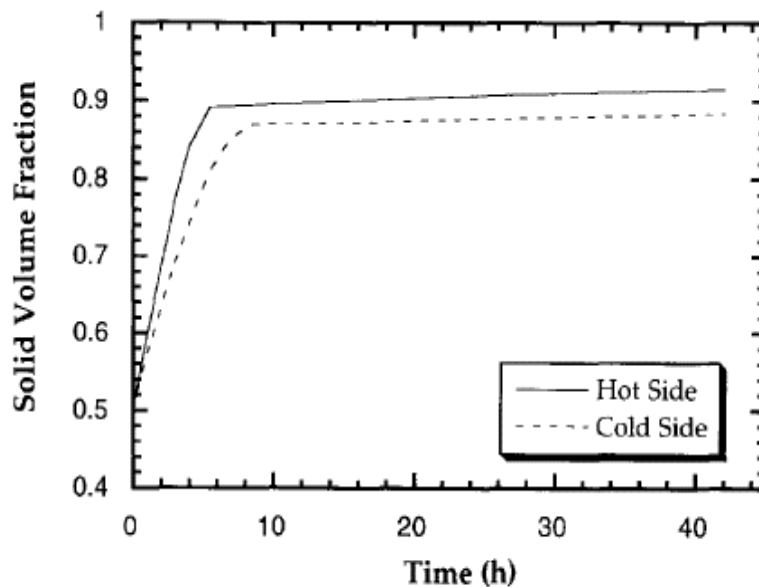


Fig. 14. Progression of densification with time for propane infiltration, experiment "(1)".

5. 결론

C/C 복합체의 FCVI 공정을 모사하는데 간단한 1-D 모델이 사용되었다. 모델에 의한 침착 시간은 실험치와 잘 일치했다. 모델은 시간의 함수로 예측되는 복합체의 고온, 중간, 저온 부의 밀도를 실험에서 측정되는 값과 비교해봄으로써 입증할 수 있었다. 또한 모델을 통해서 과도한 시약의 고갈을 초래하는 조건에 대해 예측할 수 있었다.