

## 論文

### 탄소/탄소 복합 재료의 pyrolysis 과정 모델링에 관한 연구

김정인\*, 이우일\*\*

### A Study on the Modeling of Carbon/Carbon Composite Pyrolysis Process

Jungin Kim\*, Woo Il Lee\*\*

#### ABSTRACT

In the pyrolysis of carbon/carbon composites, several processes such as heat transfer, degradation of the matrix and pressure build-up by the decomposed gas takes place simultaneously, resulting in gas flow within the porous media due to the pressure gradient in the matrix. In this study, through the modeling of heat and mass transfer as well as the change of matrix properties, a two dimensional analysis of temperature and pressure field was performed. The validity of the modeling was verified by simple experiments. From the results of numerical analyses, predictions of positions with high possibilities of mechanical defects such as delamination or damage of the matrix due to excessively high pressures in the matrix were made.

#### 초 록

탄소/탄소 복합 재료의 제조과정 중 탄화 과정에서는 기지 재료 내의 열전달에 의한 수지의 열분해로 생성되는 가스가 기지 재료 내에 갇히면서 압력 상승을 초래하고 이렇게 생성된 압력 구배에 의해 다공성을 지닌 기지 재료를 통해 빠져 나가는 현상 등이 복잡하게 일어난다. 본 연구에서는 이러한 열전달 및 물질 전달, 물성치의 변화 등에 대한 모델링을 통해 탄화 과정 중의 온도장 및 압력장, 수지의 분해율의 분포 등을 2차원적으로 해석하였다. 적절한 실험을 통해 이러한 모델링의 타당성을 검증하였으며, 또한 해석의 결과로 제품의 형상이나 재료의 특성에 따라 과도한 압력의 생성으로 인한 충간 박리나 기지 재료의 손상 등의 결함이 발생하기 쉬운 위치를 예측하였다.

#### 1. 서 론

탄소/탄소 복합 재료는 뛰어난 기계적 성질과 함께 높은 열적 또는 화학적 안정성을 가져 부가가치가 큰 신소재로 자리잡고 있다. 탄소/탄소 복합 재료의 제조 과정은 수지의 탄소 섬유 다발 내로의 함침 과정, 이렇

게 제조된 green body의 고온에서의 탄화(pyrolysis) 과정, 그리고 고밀도화를 위한 탄소 입자의 화학적 증착(Chemical Vapor Deposition, CVD) 과정 등으로 나눌 수 있다.

탄화 과정 중 발생한 생성 가스는 재료 내에 갇혀 압력을 상승시키고, 이렇게 형성된 압력 구배에 의해

\*서울대 대학원

\*\*서울대 기계공학과

다공성 매질을 통해 빠져나가게 된다. 만일 prepreg 내의 압력이 지나치게 상승할 경우 충간 박리(delamination)나 기지 재료의 손상 등을 일으켜 제품의 기계적 성질에 큰 결함을 가져오게 되므로, 이에 대한 모델링을 통한 해석이 필수적이다. 탄화 과정의 모델링을 위해서는 과정 중 prepreg 내의 온도장 해석은 물론, 생성 가스의 생성률에 대한 계산과 이에 의한 다공성의 증가에 대한 해석, 생성 가스에 의한 압력장의 해석, 다공성 매질 내의 유동 해석 등이 함께 수행되어야 한다. Nam과 Seferis는 1차원 형상을 이용하여 온도장 및 휘발성 가스의 생성, 압력장의 해석 등을 수행하였으며 [1], Sandhu는 탄소/탄소 복합 재료의 탄화 과정 중 화학적 모델링의 방법을 제시하였다[2]. Yamashita와 Ouchi는 페놀의 탄화 과정을 화학적으로 해석하였고 [3,4], Lovell et al은 기체상의 페놀의 탄화 과정을 역시 화학적 관점에서 해석하였다[5].

탄화 과정 중의 화학적 해석이 아닌 온도 및 물질 전달의 해석을 통하여 압력의 분포를 계산한 사례는 매우 드물다[1]. 실제 탄화 과정에서의 제품 내의 온도 및 압력 분포는 공정 조건, 제품의 형상 및 특성에 따라 좌우되는데, 이러한 현상에 대한 이해를 위해서는 2차원적인 해석이 필요하나, 이러한 연구가 선행된 사례는 찾을 수가 없다. 따라서 본 연구에서는 2차원적 해석을 이용하여 기지 재료 내의 온도장과 휘발성 가스에 의해 생성되는 압력장, 기체의 유동장의 모델링을 통하여 제품 형상의 변화나 비등방성에 따른 압력장의 변화를 고찰하고, 이에 의해 결함이 발생하기 쉬운 지점 등을 예측하여 탄소/탄소 복합 재료 제조 공정 설계에 이용하도록 하고자 하였다.

## 2. 해석 개요

탄화 과정의 해석을 위해서는 수지의 열분해(degradation)에 대한 화학적 kinetics의 모델링과 이에 의한 수지의 다공성의 변화에 대한 모델링이 뒤따라야 한다. 또한 이러한 기지 재료 상태의 변화에 따른 물성치의 변화를 고려한 온도장의 해석과, 생성 가스에 적용되는 각종 방정식의 해석을 통해 구한 압력장, 이에 의해 생성되는 기체의 유동장 해석 등이 병행되어야 한다.

### 2.1. 탄화 과정의 화학적 kinetics 모델링

Nam과 Seferis는 일반적인 고분자의 다단계 열분해 과정을 모델링하는 방법을 아래와 같이 제시하였다 [6,7]. 일반적 고분자의 열분해 과정은 여러 단계로 이루어지며, 각각의 단계는 다음과 같이 모델링될 수 있다. 분해도  $\alpha$ 를 초기 질량  $M_0$ 와 현 질량  $M$ , 모든 분해가 일어난 후의 최종 질량  $M_f$ 를 이용하여 다음과 같이 정의하면,

$$\alpha = \frac{M_0 - M}{M_0 - M_t} \dots \dots \dots \quad (1)$$

$\alpha$ 와 온도, 시간 사이에는 다음 관계가 성립된다.

반응의 성격을 나타내는 지수  $n$ , 반응도  $k$ 를 결정하는 pre-exponential factor  $A$ 와 활성화 에너지  $E$ 는 TGA 실험을 통한 data를 이용하여 구할 수 있다. 이렇게 모델링한 각각의 단계를 이용하여 다단계 반응을 묘사하기 위하여 아래와 같이 weighting factor를 곱해 산술적으로 더하는 방법을 이용한다.

본 연구에서는 폐놀 수지(코오롱 유화)의 TGA 실험 data를 통해 계수들을 정하였다. 대표적인 TGA 실험 결과를 Fig.1.에 나타내었다. 그림에서 실선으로 표시된 분해도  $\alpha$ 의 온도에 대한 변화량  $d\alpha/dT$ 를 점선으로 표시하였으며, 실험 조건에서 승온 속도를 일정하게 유지하였으므로 분해도의 온도에 대한 변화량은 결국 시간에 대한 변화량과 같은 의미를 가지게 된다. 변화량의 곡선에서 볼 수 있듯이 세 곳에서 최대 분해율을 나타내므로, 이 반응은 세가지 단계의 반응이 복합된 것임을 알 수 있다. 따라서 세 단계 각각에 대한 모델링을 수행하고 이를 조합하여 다음과 같은 최종 방정식을 얻었으며, 계산된 수치를 승온 속도  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 실제 실험 결과와 비교하여 Fig.2에 도시하였다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = 0.079295 \frac{d\alpha_1}{dt} + 0.074463 \frac{d\alpha_2}{dt}$$

$$\frac{d\alpha_2}{dt} = 3.37173 \exp\left(-\frac{32705.72}{RT}\right)(1-\alpha_2)^2 \dots\dots\dots(6)$$

$$\frac{d\alpha_3}{dt} = 4048.15 \exp\left(-\frac{80573.62}{RT}\right)(1-\alpha_3)^2 \dots\dots\dots(7)$$

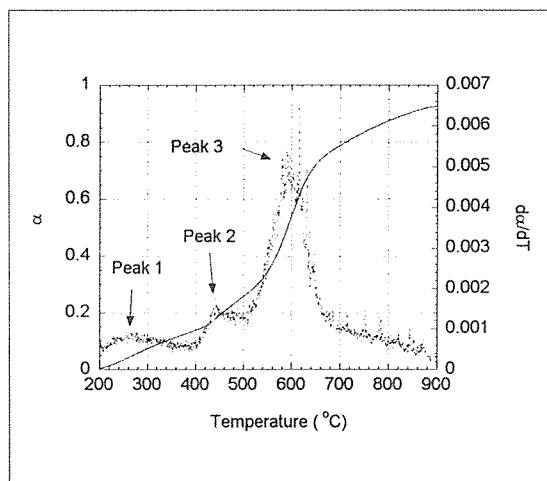


Fig.1. Typical Result of phenol TGA experiment. Dotted line represents the derivative of degree of degradation

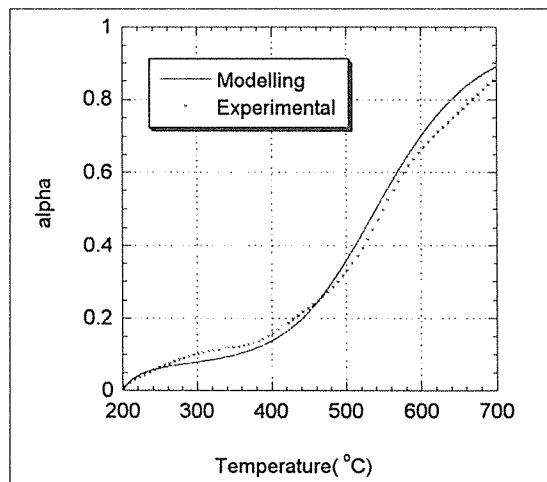


Fig.2. Comparison of phenol degradation model and TGA data

### 2.2 생성 가스에 대한 방정식

연속체에 대한 일반적인 2차원 연속방정식은 다음과 같다[8].

탄화 과정에서 생성되는 생성 가스의 경우에는 전체 검사 체적 중 porosity  $\varepsilon$ 만큼의 부피를 차지하고 있으므로 비정상 효과를 나타나는 첫 항에 이에 의한 수정이 가해져야 한다. 또한 가스가 계속 생성되므로 우변이 0이 아닌 생성향으로 표시되어야 하고, 이는 전체 검사 체적 중 수지가 차지하는 부피비와 수지의 밀도의 곱으로 나타나는 검사 체적 내의 수지의 질량, 그리고 앞서 구한 수지의 분해도를 이용하여 계산할 수 있다.

이들 효과를 모두 고려하면 위의 연속 방정식은 다음과 같이 변화된다.

$$\frac{\partial(\varepsilon\rho_g)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_g u)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho_g v)}{\partial y} = (1 - \varepsilon - v_f) \frac{M_0 - M_f}{M_0} \rho_R \frac{d\alpha}{dt} \dots \dots \dots (9)$$

여기서  $v_f$ 는 섬유 체적분율을 나타내며, 하침자  $R$ 과  $g$ 는 각각 수지와 생성 가스를 가리킨다. 매질의 다공성의 정도를 나타내는 porosity  $\varepsilon$ 을 구하기 위해서는 적절한 모델링이 필요한데, 여기서는 수지의 분해가 곧바로 porosity의 증가로 이어진다고 가정하였다. 따라서  $\alpha$ 와  $\varepsilon$ 사이에는 선형 관계가 존재하게 되며, 분해도  $\alpha$ 가 0일 때  $\varepsilon$ 이 초기 porosity  $\varepsilon_0$ 과 같다는 조건과 분해가 모두 일어난 후, 즉  $\alpha$ 가 1일 때의  $\varepsilon$ 의 값이 검사체적 중 강화 섬유와 잔여 수지가 차지하는 부피비와 같다는 두 가지 조건으로부터 다음과 같이 결정될 수 있다.

발생된 가스가 이상기체라는 가정을 적용하면 다음과 같은 이상기체 상태 방정식이 만족되어야 한다.

이렇게 발생된 가스가 기지 재료를 통과하는 과정은 일반적인 다공성 물질 내의 유동을 묘사하는 Darcy's law에 의해 표현될 수 있다[9].

$$u = -\frac{K_{xx}}{\mu} \frac{\partial P}{\partial x}, v = -\frac{K_{yy}}{\mu} \frac{\partial P}{\partial y} \dots \quad (12)$$

여기서  $u$ ,  $v$ 는  $x$  및  $y$  방향으로의 기체 속도,  $K_{xx}$ ,  $K_{yy}$ 는 각 방향으로의 투과성 계수(permeability)를 의미하며,  $\mu$ 는 가스의 점도이다. 투과성 계수는 다음 Kozeny-Carman 관계식에 의해 구할 수 있다[10].

여기서  $D_f$ ,  $k'$ 은 각각 섬유의 지름과 Kozeny 상수를 나타낸다. 식 (2.9)-(2.12)를 조합하고 압력 구배의 제곱항을 무시하면 다음과 같은 형태의 압력에 대한 방정식이 유도된다.

$$\frac{\varepsilon}{RT} \left( \frac{\partial P}{\partial t} - \frac{K_{xx}}{\mu RT} P \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} - \frac{K_{yy}}{\mu RT} P \frac{\partial^2 P}{\partial y^2} \right) = (1 - \varepsilon - \nu_I) \frac{M_0 - M_f}{M_0} \rho_R \frac{d\alpha}{dt} \dots \quad (14)$$

### 2.3 온도장의 해석

열 생성성이 없는 2차원 검사 체적에 대한 일반적인  
에너지 방정식은 다음과 같이 표현될 수 있다[11].

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( k \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( k \frac{\partial T}{\partial y} \right) = \rho C_p \frac{dT}{dt} \quad \dots \dots \dots (15)$$

여기서  $x$ 방향과  $y$ 방향의 열전도도  $k$ 의 차이를 고려하고, 검사 체적의 열용량을 나타내는  $\rho C_p$ 를 수지와 섬유, 그리고 생성 가스의 물성치의 조합으로 변화시켜야 한다. 같은 위치의 생성 가스와 기지 재료 및 섬유의 온도가 모두 같다는 가정과 검사 체적 내의 가스의 열용량이 매우 작아 무시한다는 가정을 이용하면 에너지 방정식은 다음과 같이 표현된다.

여기서 하첨자  $f$ 는 섬유를 표시하며  $k_{xx}, k_{yy}$ 는 각 방향으로의 열전도도이다. 복합 재료에서 열전도도는 섬유의 방향에 따라 각기 다른 값을 가지며, 이 경우 다음과 같이 표현될 수 있다[12].

$$k_c = k_R \frac{(k_f/k_R + 1) + (k_f/k_R - 1)v_f}{(k_f/k_R + 1) - (k_f/k_R - 1)v_f} \dots \quad (19)$$

하첨자 *axial*, *trans*, *c*는 각각 섬유방향, 섬유 수직 방향과 복합 재료를 뜻한다.

식(2.16)을 풀면 온도장을 구할 수 있으며, 이렇게 구한 온도장의 data를 식 (2.14)에 대입하여 압력장을 계산할 수 있다. 압력의 계산 후 온도에 따라 변화된 각종 물성치를 재계산하고, 다시 식(2.16)을 이용하여 다음 시간 단계의 온도장을 구하는 방식으로 수치해석을 수행하면 탄화 과정 중의 온도장과 압력장을 동시에 얻을 수 있다.

## 2.4 수치 해석

수치 해석 방법으로는 유한요소법(Finite Element Method, FEM)을 이용하여[13] 한 시간 단계에서의 온도장과 압력장을 구하고, 시간에 대한 미분은 implicit method를 이용한 유한차분법(Finite Difference Method, FDM)을 채택하였다.

식 (2.14)에서 압력의 2차 미분항에 곱해진 압력  $P$ 를 이전 시간 단계에서의 값으로 대체하므로, 식 (2.14)와 (2.16)은 모두 다음과 같은 형태의 방정식으로 생각할 수 있다.

이를 변분법(varitional formulation)에 의해 적분식의 형태로 나타내고, 부분적분을 적용하면 다음과 같

이 표시될 수 있다.

$$\begin{aligned} & \int_{\Omega} \left( A \frac{\partial Y}{\partial t} \right) V dx dy = \\ & - \int_{\Omega} \left( B \frac{\partial Y}{\partial x} \frac{\partial V}{\partial x} + C \frac{\partial Y}{\partial y} \frac{\partial V}{\partial y} \right) dx dy + \int_{\Omega} DV dx dy \\ & + \int_{\Gamma_x} B \frac{\partial Y}{\partial x} V d\Gamma_x + \int_{\Gamma_y} C \frac{\partial Y}{\partial y} V d\Gamma_y \dots \dots \dots \quad (21) \end{aligned}$$

여기서  $V$ 는 가중 함수(weight function),  $\Omega$ 는 적분 영역,  $\Gamma$ 는 경계 영역을 의미한다. 여기에 보간 함수  $\Psi$ 를 도입하여 근사하고 Galerkin 방법을 적용시키면 다음과 같은 근사식을 얻을 수 있다.

이는 벡터식으로 나타내면 다음과 같은 형태이며,

여기에서 시간 방향으로  $\theta$ -method를 이용한 유한차분법을 적용하면 다음과 같은 벡터식을 얻을 수 있다.

본 연구에서는  $\theta=1$ 로 두는 implicit method을 이용하였으며, 이렇게 유도된 벡터식을 계산하는 프로그램이 개발되었다.

### 3. 실험 및 검증

두께에 비해 면적이 큰 넓적한 모양(두께 15-16mm, 지름 140-160mm의 원판형)의 폐늘 시편을 이용하여 두께 방향으로의 1차원 해석을 가정하였고 탄화를 거친 후의 질량 잔존율을 비교하는 실험을 수행하였다. 두 가지의 승온 속도  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 과  $0.6^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 에 대하여 최고 온도를 각각  $300^{\circ}\text{C}$ ,  $600^{\circ}\text{C}$ 와  $900^{\circ}\text{C}$ 로 변화시키며 실험하였고, 각각의 시편에 대한 수치해석을 수행하여 비교한 결과를 Fig.3에 나타내었다. 대체적으로 계산치와 실험치가 잘 일치한다. 계산치가 실험치보다 큰 경향을 보이는 오차의 원인으로는 재료 내의 기공의 존재,  $\varepsilon_0$ 의 선정 오차, 시편의 불균일한 두께의 평균화에 의한 오차 및 2차원 효과의 존재 등을 들 수 있다.

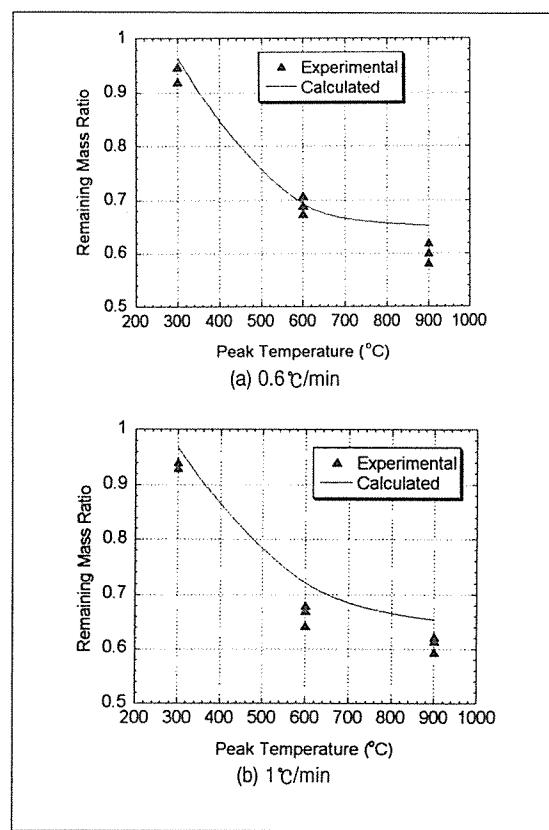


Fig.3. Degradation of phenol specimen for different maximum temperatures for heating rates of (a) 0.6 °C/min and (b) 1 °C/min. Comparison of experimental data with numerical prediction

#### 4. 대표적 사례에 대한 해석

위에서 설명한 해석의 방법을 이용하여 각 변이 20cm인 정사각형 단면을 가지는 등방성 재료와 비등방성 재료의 우상단 1/4 부분에 대한 해석과, 4개의 지름 4cm인 원형 구멍을 갖는 등방성 재료에 대한 해석을 통하여 재료의 특성 및 형상에 의한 수지의 분해 및 기지 재료 내의 압력의 공간적 분포를 고찰하였다. 각 경우의 공정 조건은 승온 속도 1°C/min으로 300K부터 600K까지 가열하였으며, 주요 물성치들을 표로 정리하면 Table.1과 같다.

Table 1. Material properties used in the analyses (T is in degrees of kelvin)

	등방성	비등방성	원형구멍
$\varepsilon_0$	0.01	←	←
$D_f [\mu\text{m}]$	7	←	←
$v_f$	0.44	←	←
$\rho R [\text{kg}/\text{m}^3]$	1115	←	←
$R_{\text{gas}} [\text{m}^2/\text{s}^\circ\text{K}]$	287	←	←
$k_R [\text{W}/\text{mK}]$	0.1	←	←
$k_f [\text{W}/\text{mK}]$	1.0	←	←
$\mu_{\text{gas}} [\text{Ns}/\text{m}^2]$	$1.8 \times 10^5$	←	←
$M_f$	$0.65 M_0$	←	←
$\rho_f [\text{kg}/\text{m}^3]$	1.902	←	←
$C_f [\text{kJ}/\text{kg}^\circ\text{C}]$	2.5T	←	←
$C_R [\text{kJ}/\text{kg}^\circ\text{C}]$	4.2T	←	←
$k_g [\text{W}/\text{mK}]$	$5.2 \times 10^{-4} T - 0.102$	←	←
$k'_x$	0.185	←	←
$k'_y$	0.185	2.11	0.185
$k_{xx}$	$k_{\text{trans}}$	$k_{\text{axial}}$	$k_{\text{trans}}$
$k_{yy}$	$k_{\text{trans}}$	←	←

첫번째 경우에 대한 해석 결과를 Fig.4에 나타내었다. 수지의 분해도는 운도장의 분포와 마찬가지로 바깥 쪽부터 중앙으로 줄어드는 분포를 보이며, 압력은 중앙 부분에서 급격히 상승되어 서서히 퍼져나가는 형상을 보여, 중앙부에서 기지 재료의 파손이 일어나기 쉬움을 알 수 있다.

두 번째 경우에 대한 결과를 Fig.5에 나타내었다. 비등방성 효과로 인해 가로 방향으로 열전달이 빠르게 일어나므로 분해도의 분포가 세로 방향으로 급격한 변화를 보인다. 또한 압력의 분포에서 볼 수 있듯이 비등

방성에 의해 세로 방향으로의 가스의 탈출이 어려우므로 압력이 재료의 상단경계 부분에서 급격히 상승하여 탄화 과정의 초기에 압력 구배가 심한 이 부분에서 충간 박리나 기지 재료의 결합 등이 발생할 확률이 매우 높음을 알 수 있다.

원형 구멍이 존재하는 경우에 대한 결과를 Fig.6에 도시하였다. 이에 의하면 압력은 중앙 부분에서 급격히 증가한 후 서서히 퍼져나가는데, 구멍의 경계에서 수지의 분해가 많이 일어나므로 많은 양의 가스가 탈출하면서 매우 급격한 압력 구배를 생성하게 되어 이 부분에서 결합의 발생이 우려된다.

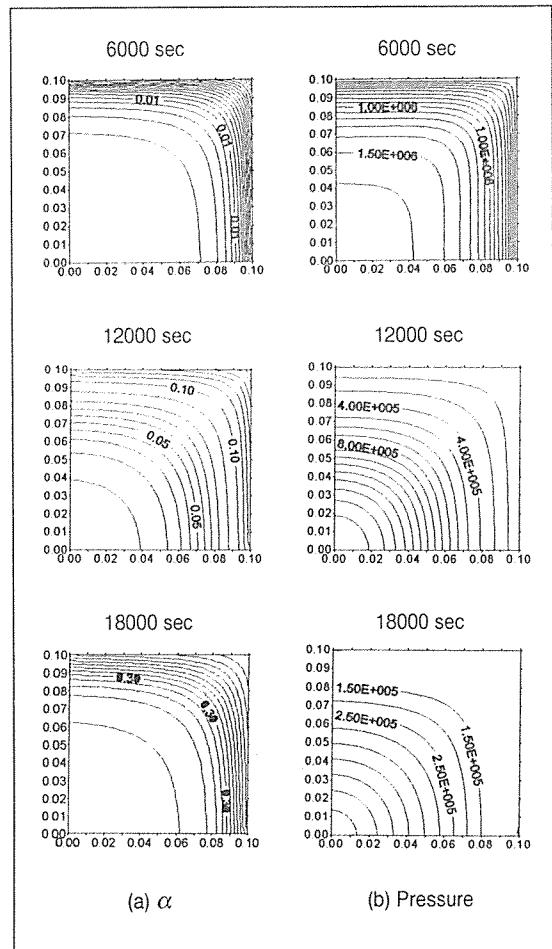


Fig.4. Distributions of degree of degradation and pressure as functions of time inside an isotropic carbon/phenol composite. Results of numerical simulation. Heating rate was 1°C/min and the maximum temperature was 600K

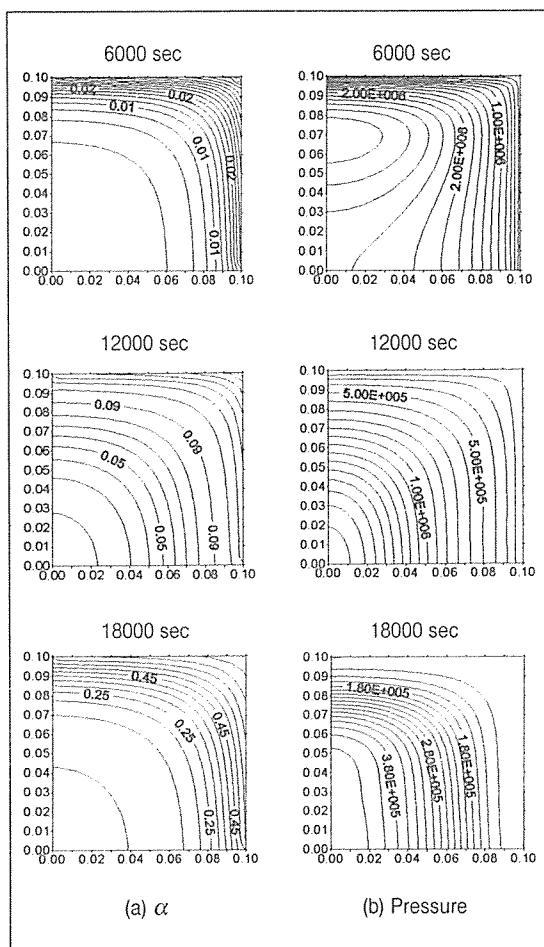


Fig.5. Distributions of degree of degradation and pressure as functions of time inside an anisotropic carbon/phenol composite. Results of numerical simulation. Heating rate was 1°C/min and the maximum temperature was 600K.

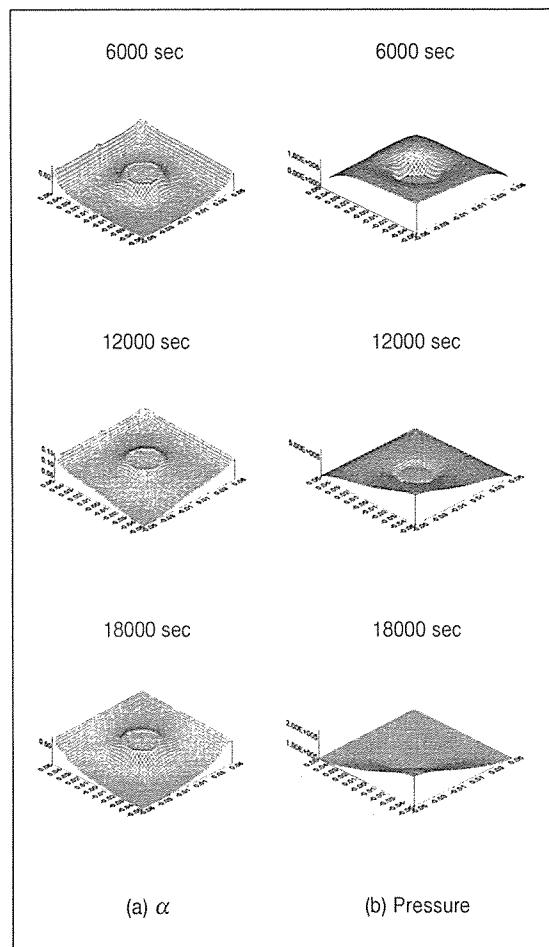


Fig.6. Distributions of degree of degradation and pressure as functions of time inside an isotropic square carbon/phenol composite plate with holes. Results of numerical simulation. Heating rate was 1°C/min and the maximum temperature was 600K.

## 5. 결 론

탄소/탄소 복합 재료의 탄화 과정 중의 온도장 및 수지의 분해, 이에 의한 압력의 생성 등을 모델링하고, 실험을 통해 타당성을 검증하였다. 또한 2차원 해석을 통하여 재료의 형상 및 특성에 의한 압력장 등의 분포 특성을 알아보았고, 이에 의한 층간 박리나 기지 재료의 손상 등의 결함의 발생 지점을 예측하였다. 보다 정확한 가스 및 수지 물성치의 예측 및 선정 등은 차후 연구 과제로 남아 있다.

## 후 기

본 연구는 1996년도 교육부 학술연구조성비(신소재 분야) (Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials in 1996)에 의해 수행된 연구 결과로서 관계자 여러분께 깊은 감사를 드립니다.

### 참 고 문 헌

1. J. Nam & J.C. Seferis, "Initial Polymer Degradation as a Process in the Manufacture of Carbon-Carbon Composites", *Carbon*, Vol.30, No.5, pp.751-761, 1992.
2. S.S. Sandhu, "An Empirical Intrinsic Chemical Kinetic Model for the Carbon-Carbon Composite Pyrolysis Process", *J. of Mat. Sci. Letters*, Vol.15, pp.203-204, 1996.
3. Yamashita & K. Ouchi, "A Study on Carbonization of Phenol-Formaldehyde Resin Labelled with Deuterium and  $^{13}\text{C}$ ", *Carbon*, Vol.19, pp.89-94, 1981.
4. K. Ouchi, "Infra-Red Study of Structural Changes During the Pyrolysis of a Phenol-Formaldehyde Resin", *Carbon*, Vol.4, pp.59-66, 1966.
5. A.B. Lovell et al, "The Gas Phase Pyrolysis of Phenol", *Int. J. of Chem. Kinetics*, Vol.21, pp.547-560, 1989.
6. J. Nam and J.C. Seferis, "A Composite Methodology for Multistage Degradation of Polymers", *J. of Polym. Sci.:Part B*, Vol.29, pp.601-608, 1991.
7. J. Nam and J.C. Seferis, "Generalized Composite Degradation Kinetics for Polymeric Systems Under Isothermal and Nonisothermal Conditions", *J. of Polym. Sci.:Part B*, Vol.30, pp.455-463, 1992.
8. F.M. White, *Fluid Mechanic*, McGraw-Hill, Inc., 1979.
9. F.A.L. Dullien, *Porous Media Fluid Transport and Pore Structure*, ACADEMIC PRESS, 1979.
10. R.C. Lam and J.L. Kardos, "The Permeability and Compressibility of Aligned and Cross-Plied Carbon Fiber Beds During Processing of Composites", *Polym. Eng. and Sci.*, Vol.31, No.14, pp.1064-1070, 1991.
11. F.P. Incropera and D.P. DeWitt, *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*, John Wiley & Sons, 1981.
12. E. Behrens, "Thermal Conductivities of Composite Materials", *J. of Comp. Mat.*, Vol.2, pp.2-, 1968.
13. E.B. Becker, G.F. Carey and J.T. Oden, *Finite Elements: An Introduction*, Vol.1, Prentice-Hall, Inc., 1981.