

탄소 CVD/CVI 공정에 대한 축소 반응 모델

Narayana Birakayala, Edward A. Evans.

Carbon, 40, 675-683 (2002)

개요

탄소-탄소 복합재는 CVD/CVI 공정에 의해 생성된다. 공정의 모델링은 생산비를 낮추는데 도움이 된다. 그러나 신뢰성 있는 공정모델에서 최적 조건을 판명하기 위해 상세한 가스상 반응기구를 포함하여야 한다. 반응시간에 따른 기공의 변화를 예측하기 위해 가스상 반응, 표면 반응, 기공막힘 모델을 포함하였다. 많은 반응식들 중에서 민감도, 속도, 무차원 분석을 이용하여 주된 가스상 반응 몇 개의 식을 골라내었다. 증착양상이 선택된 반응 모델에 의존한다는 것을 공정모델로 증명하였다. 더욱 실제적인 반응모델을 사용하여 균일한 또한 내부부터 외부로의 치밀화를 위한 조건이 제시될 수 있었다.

1. 서론 :

C-C 복합재는 탄소 매트릭스와 강화 화이버로 구성된다. C-C 복합재는 탄소의 고유 특성(저밀도, 높은 열전도도, 낮은 열팽창도)에 화이버의 우수한 기계적 특성을 같이 가지고 있다. C-C 복합재는 다양한 고온 구조물에 사용될 수 있다. 그리고 높은 열적 기계적 충격 저항 때문에 첨단 항공산업재료로 사용될 수 있다. 그래서 로켓 첨단부, 재진입 기구의 열차단부, 인공위성의 에너지 소스나 싱크로도 사용될 수 있다. C-C 복합재는 엔진 무게와 크기를 줄여 연료 소비를 줄일 수 있다.

우수한 마찰 마모 특성과 함께 높은 열전도도로 인해 비행기 브레이크 판에 사용될 수 있다. 큰 열전도도와 열용량 때문에 C-C 복합재는 많은 양의 열을 흡수하거나 전도하는 것을 도울 수 있다. 그러나 C-C 복합재의 생산비가 비싸기 때문에 그들의 사용을 제한해왔다. 본 연구의 목적은 생산비를 줄이는데 도움이 되기 위하여 C-C 생산 공정을 모사하는 것이다. C-C 복합재의 생산에 포함된 상세한 반응기구를 이해하는데 노력을 기울였다. 주된 가스상 반응을 구별하는 것이 생산공정의 개선된 모델을 위해 필요했다.

2. 연구배경 :

C-C 복합재는 CVD/CVI에 의해 생성된다. 기공성 탄소 프리폼의 치밀화가 탄소의 증착에 의해 이루어진다. 지난 10 여 년간 CVD/CVI 공정을 개선하기 위한 모델 개발에 많은 노력이 이루어 졌다. 대부분의 연구는 기공성 매체를 통한 흐름의 모델을 강조하였다. 복잡한 기공과 흐름을 포함하는 이 모델들은 가스상 반응에 대해서는 평형에 도달하는 한 개의 반응으로 대체하였다. 이러한 간단한 형태의 반응은 물질 분포의 시간에 따른 변화가 고려되지 않을 때 사용될 수 있다. 평형 가정은 체류 시간이 길 때와 잘 혼합되는 반응기에 사용 가능하다. 그러나 치밀화의 이상적 조건을 얻기 위하여 반응시간이 시스템내 이동시간 보다 길어야 한다.(반응율속영역) 고유의 CVD/CVI 공정에서 단일상 반응과 표면 반응을 이용하여 미들만은 내부로부터 외부로의 증착이 반응율속 영역에서 가능하다고 하였다. 반응율속영역에서는 성장물질이 반응하기 전에 확산할 시간이 있어서 균일한 증착이 얻어진다. 이러한 반응율속영역에서는 상세한 반응기구를 알아야 한다.

대부분의 CVD/CVI 공정에서는 혼합형보다는 플러그 흐름에 가까운 조건에서 수행된다. (Peclet 수=1) 이러한 조건에서는 물질의 분포가 평형점 보다 반응식에 의해 예측되어야 한다. Moene에 의해 수행된 티타늄 복합재의 CVD/CVI 공정에서도 기공내 반응속도 양상은 완전히 선택된 반응모델에 의존했다. 그러므로 탄소 프리폼의 기공 구조내 물질 분포를 예측하기 위하여 정확한 반응속도가 필요하다. 복합재 생성공정을 모사하기 위하여 3차원 수치모사가 필요할 지도 모른다. 그러나 3차원 수치모사가 필요할 때 사용될 수 있는 반응기구의 범위에는 한계가 있다. 그래서 대부분의 3차원 모델은 몇 개의 반응만을 포함시키고 있다. 이 경우에 반응식들은 방법론이나 로버스트 방식에 의해 선택된다. 그리고 선택된 반응들의 중요성을 증명하기 위하여 여러 반응 선정 방법이 사용되어야 한다. 반응식을 고르는 기술은 특성 반응과 시스템내 이동 시간에 근거하여야 한다. 신뢰성 있는 반응에 근거한 모델이 공정의 효율을 증명하고, 복합재의 특성을 예견하는데 사용될 수 있다.

Huttinger는 최근에 C-C 복합재 생산에 포함된 반응기구를 명확히 하는 몇 개의 논문을 발표하였다. 그러나 많은 반응식들로부터 반응경로나 주 반응식을 이해하는 것은 쉬운 일이 아니다. 우리는 주 반응을 구별하기 위해 민감도와 속도 분석을 하였다. 그런 후에 그 식들을 C-C 복합재에 탄소 증착을 모사하는데 사용하였다. 분석은 문헌상의 반응속도 상수에 근거하였고, 우리가 예측하거나 측정된 자료를 사용하지는 않았다.

3. 모델전개 :

연구된 모델의 세 부분은 가스상 반응, 표면반응, 기공 막힘 모델이다. 시간에 따른 기공의 기하학적 구조의 변화를 예측하는데는 세 개의 모델이 다 필요하다. 우리가 집중 연구한 것은 가스상 반응이다. 우리의 연구결과는 다른 흐름과 증착모델에도 적용할 수 있다. 장차의 연구는 표면반응과 기공막힘 모델을 개선하는 것이다.

4. 가스상 반응 :

가스상 주된 반응을 결정하기 위하여 민감도와 속도분석 접근법으로 많은 반응식 중에서 몇 개의 식으로 줄였다. 우리는 임의 개수의 가스상 반응으로 시작하였고, 그와 관련된 반응속도 변수는 GRI(Gas Research Institute)의 자료를 이용하였고, NIST 자료를 속도 변수를 점검하는데 사용하였다. 문헌상의 실험자료나 우리의 열역학적 계산은 여섯 개의 탄소를 포함하는 탄화수소 물질의 중요성을 보였다. 다른 방향족 물질이나 더 큰 탄화수소는 제외시켰다. 이 모든 물질을 포함시키면 19개의 물질에 47개의 가역적 반응으로 완전한 반응기구가 만들어진다. 반응속도상수는 변형된 아레니우스식의 형태로 얻어졌다. 지수 앞 상수도 온도의 함수로 얻어졌다. 몇 개의 반응에 대해서는 압력의존 함수가 사용되었다. Troe 식이 사용되었다. 열역학적 특성치는 CHEMKIN의 자료로부터 얻었다. 장시간에 대한 가스상 반응기구의 예측은 평형 예측으로 점검하였고, 단시간에 대한 예측은 맞다고 가정하였다.

스몰 가까운 정도의 반응 그룹은 현 유한 미분 모델링으로 효과적으로 계산될 수 없다. 더구나 이 같이 많은 반응으로는 반응경로를 판별하는 것이 쉽지 않다. 그러므로 주 반응

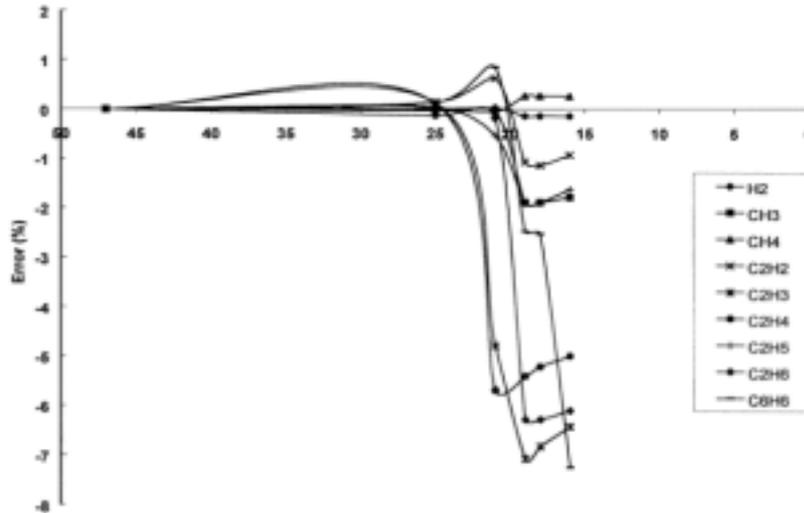


Fig. 1. Error in the species distribution predicted by the mechanism shown in Table 1. Error is based on comparison to the full mechanism (47 reactions) prediction.

16. $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_4 + \text{H}$	1.00×10^{13}
17. $\text{C}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_3$	$2.45 \times 10^{14} \exp(23349.4/T)$
18. $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_4$	$2.0 \times 10^{17} \exp(2516.1/T)$
19. $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_4 + \text{H}$	1.21×10^{13}
20. $\text{C}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_3 + \text{H}$	$6.14 \times 10^8 T^{1.7} \exp(5258.7/T)$
21. $\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_4$	$2.2 \times 10^{11} \exp(1006.4/T)$
22. $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_6 + \text{H}$	$8.0 \times 10^{12} T^{6.4} \exp(44670.9/T)$
23. $\text{C}_2\text{H}_4(+M) \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_2(+M)$	$4.47 \times 10^{13} \exp(15141.91/T)$
24. $\text{C}_4\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_6$	1.00×10^{13}
25. $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_2$	$5.21 \times 10^{17} T^{-1.0} \exp(795.1/T)$
26. $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_3(+M) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_3(+M)$	$6.08 \times 10^{12} T^{0.3} \exp(140.9/T)$
27. $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_3(+M) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4(+M)$	2.0×10^{17}
28. $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_3$	

이 구별되어야 한다. 주 반응을 구별하기 위하여 민감도, 속도, 무차원 해석을 사용하였다. 민감도와 속도는 더 큰 반응 그룹에서 주 반응을 구별하는데 이미 사용되었었다.

간단하게 설명하면, 민감도 분석법은 반응변수의 변화에 대한 모델 해의 응답에 근거하여 반응을 고른다. 속도분석은 주 물질의 전체 생성속도에 기여하는 것에 근거하여 반응을 고른다. 또한 기공내 주요 반응을 결정하기 위하여 Damkohler 수에 근거한 무차원 분석도 하였다. Damkohler 수는 반응속도 상수 대 반응물의 확산계수의 비이다. 가장 큰 Damkohler 수를 가진 반응을 골랐다. 왜냐면 평행 반응에서 그들이 가장 빠른 반응이고, 물질 수지식에서 가장 지배적인 항이기 때문이다.

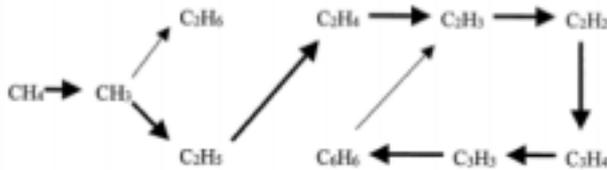


Fig. 2. Network showing the reaction pathways during the pyrolysis of methane at CVD/CVI conditions. The larger arrows indicate the dominant reaction path. The network is based on reactions shown in Table 1.

많은 반응식으로부터 몇 개의 반응식으로 줄이기 위해서 기준을 만들었다. 그리하여 축소시킨 반응기구로부터의 주 생성물과 완전한 반응기구로부터의 주 생성물의 편차가 10% 이하일 때만이 선택된 반응들이 온전한 반응기구를 대표한다고 하였다. 주 생성물은 선택된 반응 조건에 의존한다. 우리는 Bammidipati의 연구에 사용된 것과 같은 조건들을 선택하여 우리의 모델 예상치를 실험치와 비교할 수 있게 하였다. 실험자료는 10 - 40 torr, 1273 - 1373 K 사이에서 얻어졌다. 재료 주위에는 일정한 온도가 유지되었다. 증착속도는 여러 온도, 압력, 유속(50-400 SCCM), 희석액 농도(0-87,5%)에서 얻어졌다. 희석가스는 수소, 질소, 아르곤이 포함되었다. 이 조건들에서 주 탄화수소 물질은 아세틸렌, 벤젠, 에틸렌이었다. 수소는 반응혼합물의 83%가 되게 하였다. 축소시킨 반응들은 이 반응들에 생성된 3개의 주 생성물의 농도를 온전한 반응에 비해 10% 이내로 예측하면 합리적이라고 하였다.

민감도, 속도, Damkohler 분석에 의해서도 성장표면에 인접한 벌크 가스상에 대해 똑같은 반응들을 선정하였다. Table 1에 중요도가 감소하는 순서로 주반응을 나열하였다. Fig. 1은 반응기구내 반응식 개수의 함수로서 축소시킨 반응기구의 오차를 나타내었다. 반응기내 벤젠 농도는 체류시간이 클 때 중요해 진다. 체류시간이 적을 때는 아세틸렌이 탄소의 성장에 기여하는 주 물질이다. 아세틸렌이 주 성장물질인 조건에서는 벤젠을 포함하는 반응이나 그 전구체는 중요하지 않다. Table 1의 1 - 10 반응이 C2 물질농도를 정확하게 예측하는데 필요하다. 오차는 10% 이하이다. 이 열 개의 반응에서 더 줄이면 10% 보다 더 큰 오차를 주었다. 예를 들면 Bammidipati가 제안한 축소된 모델은 우리의 일반 반응기구의 예측으로부터 100%가 달랐다. 벤젠 농도를 정확하게 예측하기 위하여 11 - 28의 반응이 필요하다. 만약 10% 가까운 오차가 허용된다면 1 - 16 반응들이 벤젠을 포함한 물질들의 농도를 예측하는데 사용될 수 있다. Fig. 2는 우리의 축소된 반응기구에 근거하여 10 - 40 torr, 1273 - 1373 K 사이에서 메탄의 열분해에 대한 반응 경로이다. 가장 큰 화살표는 이 조건들에서 메탄과 생성물 사이의 주경로를 나타낸다.

민감도와 속도 분석이 가스상의 반응을 선택하는데 Damkohler 수를 이용하는 것이 가치가 있다는 것을 보이기 위해 사용되었다. 민감도와 속도 분석은 반응기구 자체에 의존하지만 Damkohler 수는 이동의 영향을 포함한다. 기공 재료내 반응을 선정하기 위하여 주 반응을 선정하는 기준으로서 Damkohler 수를 사용하였다. 기공 내 주 가스상 반응 그룹은 Table 1내의 반응과 같았다.

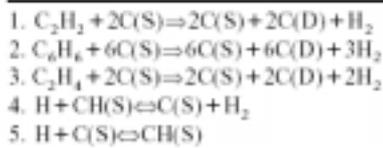
5. 표면 반응기구 :

C/C 복합재내 기공의 변화를 예측하기 위하여 표면반응이 포함된다. C/C 복합재를 제조하는 조건에서의 표면반응의 변수들은 알려져 있지 않다. 표면반응에 대한 반응 변수들을 예측하기 위하여 Bammidipati의 증착속도 자료를 이용하였다. 그런데 이 증착속도들은 상이한 실험조건에서 기공이 없는 재료에 대한 실험을 한 것이다. 예측된 증착속도와 실험 자료를 비교하여 모델을 시험하였다. 그러나 가스상 조성은 비교하지 않았다. 상세한 반응기구를 위해 표면에서 반응할 가능성 있는 물질이 판명되어야 한다.

성장 물질로서 가능성이 있는 물질을 구별하기 위하여 Bammidipati의 탄소 증착 실험동안의 가스상 조건을 모사하기 위하여 가스상 반응모델을 적용하였다. 그런데 그들은 반응기내에 반경 방향과 축 방향으로 심각한 속도기울기를 예측한다. 우리의 모사는 이러한

속도 기울기를 감안하고 평균온도 1395 K,와 40 torr의 압력에서 수행되었다. 이 모델은 온도, 압력, 유속, 초기조성의 주어진 조건에서 반응기의 길이를 따른 여러 탄화수소의 분포를 보여주고 있다. 메탄의 여러 유속에서 물질의 분포가 얻어졌고, 각 물질로부터 증착에 이용되는 탄소의 양은 유속의 함수로서 계산되었다. 이 분석에 근거하면 탄소증착에 기여하는 주 물질은 메탄, 아세틸렌, 에틸렌, 벤젠이다. 가스상에 많이 존재하는 것과는 별개로 성장물질로 분류되기 위하여 그 물질은 반응가능성이 높아야 한다. 최근의 연구에서 Becker와 Huttinger는 각각의 반응가능성을 근거하여 아세틸렌, 에틸렌, 벤젠을 성장물질로 제안하였다. 이러한 두 개의 연구에 근거하여 표면반응에 참여하는 주 성장물질로서 C₂H₂, C₂H₄, C₆H₆를 선정하였다. 결과로서 얻어지는 표면반응기구가 Table 2에 있다.

Table 2
Surface mechanism for carbon deposition during CVD/CVI



표면반응의 속도상수는 흡착반응물의 점착(sticking) 확률로서 주어진다. 우리 모델의 점착확율은 Bammidipati의 측정 증착속도에 모사결과를 비교하여 얻어졌다. coverage(θ)의 함수인 점착확율은 다음과 같이 정의된다.

$$v(\theta) = (\text{점착 또는 반응 분자의 수}) / (\text{표면 충돌 분자의 수}) \quad (1)$$

Fig. 3은 40 torr와 1373 K에서 실험상의 성장속도와 모델 예측치를 비교한 것이다. 모사 결과는 관찰된 성장속도와 정성적으로 일치한다. 사용된 점착확율은 다음과 같다.

$$v_{C_2H_2} = 5 \times 10^{-5}, \quad v_{C_2H_4} = 5 \times 10^{-7}, \quad v_{C_6H_6} = 4 \times 10^{-4} \quad (2)$$

점착확율은 표면점유율의 함수이다. 점유율과 압력에 따른 점착확율의 변화를 연관시키기 위해 여러 모델이 제안되었다. 압력이 증가함에 따라 임의 다른 흡착물질의 점유율이 증가함에 따라 열린 활성점의 농도는 감소한다. 흡착을 위한 활성점의 감소로 표면반응속도는 감소한다. 압력에 따른 표면 반응속도 감소는 점착확율에 감안될 수 있다. 다른 접근 방법은 표면 활성점을 차단하는 추가적인 표면 반응을 포함하는 것이다. 간단한 Langmuir 모델은 표면점유율이 증가함에 따라 점착계수가 감소하는 것을 예측한다.

$$v(\theta)/v(0) = (1-\theta)^n \quad (3)$$

여기서 $v(0)$ 는 점유율이 0일 때의 점착계수이고, n 은 흡착물을 지지하기 위해 필요한 활성점의 개수이다. $n=1$ 이면 식(3)은 선형감소를 보이고, $n>1$ 이면 비선형감소를 보일 것이다. Bammidipati는 점유율 증가를 가져오는 압력 증가에 따른 점착계수의 감소를 보고했다. 40 torr 이하의 압력에서의 자료 fitting에서 점착계수가 증가하였다. 본 연구에 사용된 점착계수가 Table 3에 있다.

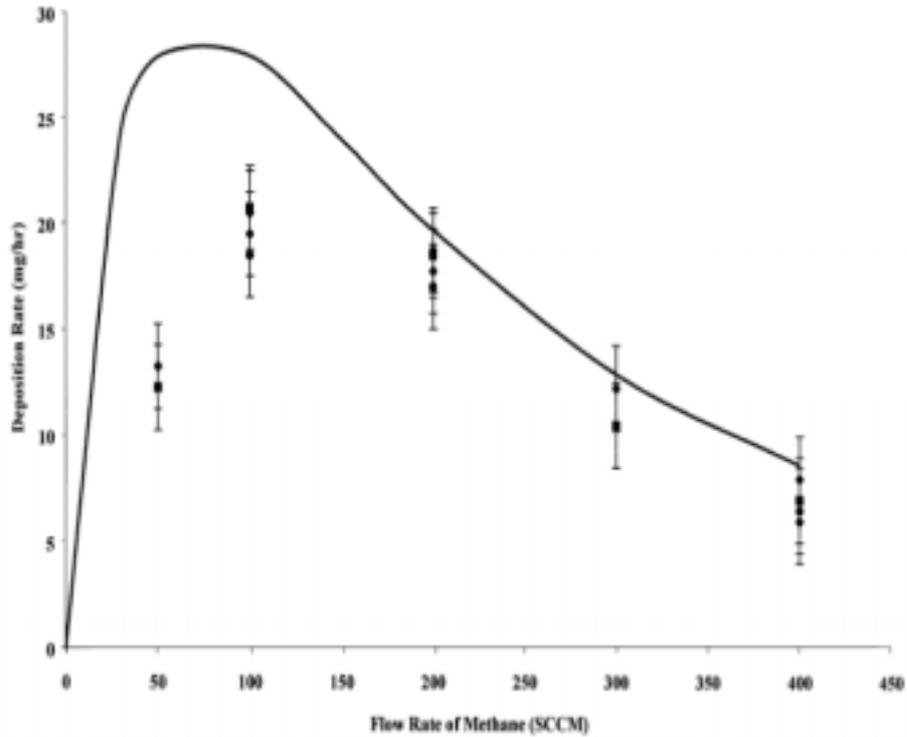


Fig. 3. Comparison of the model to experimental data. $P=40$ torr (5.3×10^3 Pa), $T=1373$ K, CH_4 : 100%. Experimental data with error bars are taken from Bammidipati et al. [12].

6. 기공모델 :

증착이 일어남에 따른 기공도 변화를 예측하기 위하여 원주형 기공모델이 선정되었다. 기공모델은 기공내 농도와 증착양상을 예측하는데 사용될 수 있다. 현 연구를 위해 원주형 모델은 충분하다. 왜냐하면 본 연구의 목적이 여러 반응 모델을 사용하는데 있어서의 차이를 정성적으로 이해하는 것이기 때문이다.

기공 확산 모델을 만들기 위하여 Moene의 방법을 따랐다. 첫째 가정은 확산유속이 재료내 대부분이다. 이 가정은 CVI 공정에 유효하다. 왜냐하면 온도나 유속 기울기가 없기 때문이다. 유속항은 다음과 같다.

$$N_i = -D_{e_i} (\nabla C_i) \quad (4)$$

혼합물 평균 확산계수 D_{e_i} 는 메탄에 대한 그 물질의 유효2분자확산계수에 해당된다. 이 모델에 사용된 몇 대표 물질에 대한 유효2분자확산계수가 Table 4에 있다. 유효확산계수는 이분자와 Knudsen 확산계수의 기하평균으로 계산된다.

기공내 물질의 농도분포 변화는 재료내에 존재하는 기공의 기하학적 구조 변화에 비해 매우 빠르다는 준 정상상태 가정이 재료내에 존재한다. 이 가정은 가스상 물질이 평형에 도달하는 시간이 치밀화 시간에 비해 매우 짧다는 사실을 필요로 한다. 이것은 치밀화 시간이 전형적으로 100 - 300 h이 되는 CVI 공정에 대해서는 사실이다. 준정상상태 가정에

서 연속의 정리는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\nabla \cdot (A N_i) = (V_T \theta) \sum R_{G_i} + (V_T a) \sum R_{S_i} \quad (5)$$

여기서 A는 단면적이고, N_i 는 I의 유속이고, V_T 는 전체 부피, θ 는 기공도, a는 단위부피당의 내부 표면적, R_{G_i} 와 R_{S_i} 는 각각 가스상과 표면에서 i-의 분해속도이다. 가스상 반응과 표면 반응에 따른 열효과는 무시할 만하다고 가정하고, 기공내 균일한 온도 분포를 가정하였다. CVI 반응기에서는 매우 낮은 증착속도가 유지되므로 기공내 원료가스의 낮은 전환율은 온도에 영향을 미치지 않는다.

재료내 기공을 대표하는 원통형 기공의 경우에 흐름은 1차원 문제로 모델되었다. 기공의 길이대 기공직경의 비로 정의되는 대응(aspect)비는 50에서 250이었다. 단면에는 균일한 농도분포가 가정되었다.

위의 가정과 식 (4)와 (5)를 결합하면 I-성분의 물질수지식은 다음과 같다.

$$\frac{\partial(-D_{eff} r^2 \partial C_i / \partial x)}{\partial x} - R_{G_i}(r^2) - R_{S_i}(2r) = 0 \quad (7)$$

매우 얇은 부분에서 확산계수나 기공반경이 별로 변하지 않는다는 가정 하에 (7)식은 더 간단해 졌다. 다른 시간에는 성장속도를 묘사하는 식을 독립적으로 풀었다.

$$-D_{eff} r^2 \frac{d^2 C_i}{dx^2} - R_{G_i}(r^2) - R_{S_i}(2r) = 0 \quad (8)$$

증착속도의 함수인 기공의 반경이 식(9)로부터 만들어진다.

기공 길이와 시간의 함수인 반경이 식 (8)과 (9)를 풀어 결정된다.

$$\frac{\partial r}{\partial t} = -\frac{M_i}{\rho_s} \sum_{i=1}^I R_{S_i} \quad (9)$$

그 경계조건은 다음과 같다. $C_i(0,t)=C_{i,bulk}$, $C_i(L,t)=C_{i,bulk}$ 와 $r(x,0)=r_0$

식들을 경계조건과 함께 풀어 반경이 기공 길이와 시간에 따라 변화하는 것을 구했다.

7. 토론 :

다른 반응 기구를 비교하기 위하여 기공 대응비 100을 사용하였다. 두 다른 반응 기구에 대한 모델 예측 값의 차이가 Fig. 4에 있다. 각 경우에 동일한 시간 동안의 치밀화 양상이다. 상세한 반응식들은 Table 1(반응 1-16)과 Table 2의 반응기구들의 결합이지만, 전체 반응은 메탄의 직접 증착식을 사용하였다. 상세한 반응모델은 불균일한 증착 양상을 예측하였다. 메탄이 직접 중간 생성물을 생성치 않고 직접 탄소를 증착시키는 단일 반응일 때 더욱 균일한 양상의 증착이 예측되었다. 같은 조건에서 아세틸렌에 비해 메탄의 확산계수가 큰 것이 균일한 증착에 기여했을 것이다. 또한 상세 반응 기구에 의해 예측되는 표면에서의 메탄의 높은 농도 때문에 기공내 증착은 빠른 속도로 일어나 짧은 시간에 기공입구가 막히게 되는 것이다. 예상되었던 대로 반응기구가 바뀔 때 완전히 다른 치밀화 양상이

얻어진다.

증착반응으로 인해 기공내 농도 기울기가 생겨서, 기공 입구로부터 먼 곳에 증착시키는 성분들이 줄어들게 된다. 매트릭스가 표면에 급히 형성되어서 잔여 기공도를 높이게 된다. 그러나 매트릭스의 균일한 치밀화는 반응속도가 낮을 때 그리고 이동속도가 클 때 작동 시킴으로써 가능하다. 전형적으로 밀도 기울기를 줄이기 위해 CVI 반응기에서는 낮은 온도가 사용된다. 내부로부터 바깥쪽으로의 증착이 메탄 pyrolysis 기구를 사용하여 이룩될 수 있다는 것을 미들만의 결과로부터 알 수 있다. 만약 탄소를 증착 시키는 성장 성분이 표면 위에 분리되는 것보다 더 빠른 속도로 기공 내에서 생성된다면 균일한 치밀화가 얻어질 것이다. 예를 들면 입구에서 기공으로 낮은 아세틸렌 농도에서 모사가 수행된다. Fig. 5는 매우 짧은 시간에 낮은 아세틸렌의 농도에서의 증착 양상이다. 기공 입구에 아세틸렌의 농도가 매우 낮거나 없을 때 내부로부터 바깥 쪽으로의 증착이 이루어진다. 아세틸렌의 농도가 증가하면 양상이 평평해지고, 최종적으로 잔여 기공이 생긴다. 그리고 외부 가스 상에 성장 전구체의 농도가 증가함에 따라 기공내 농도 기울기가 증가한다. 이 결과는 성장전구체(아세틸렌)가 기공내에 생성될 때 내부로부터 외부로의 치밀화가 이루어질 수 있다는 것을 암시한다. 반응기내에 낮은 아세틸렌 농도는 높은 유속이나 높은 희석물(H₂, N₂, Ar) 농도에서 가능하다. 그러나 질소와 아르곤은 증착 공정에 역기능을 하는 것으로 알려져 있다. 단일 가스상 반응에서는 탄소를 증착시키는 중간생성물이 생성되지 않고, 원료가스가 직접 탄소를 증착시키면서 소모된다. 그러므로 단일 가스상 반응의 모사에서는 이와 유사한 예측이 불가능할 것이다. 상압에서 그리고 무한히 긴 시간에 베징거와 휴팅거는 성장 전구체(메탄)의 분압일 경우에 비해 기공 막힘이 최고조에 달한다고 보고했다. 메탄의 분압이 150 torr 이상으로 증가할 때, 기공 막힘의 정도가 빨리 감소한다. 150 torr 이상에서의 경향은 이 연구의 결과와 일치하는 것이다. 앞으로는 이 연구에서 사용된 조건에서 최대의 가능성을 연구할 것이다.

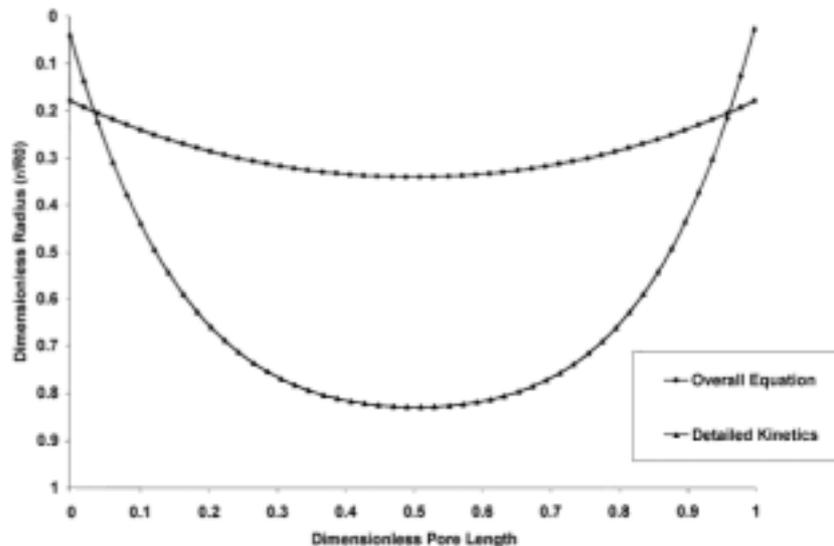


Fig. 4. Final pore radii for different kinetic models: a single deposition reaction and the kinetics shown in Tables 1 and 2. The initial pore radius was 2.24×10^{-4} m with an aspect ratio=100. The dimensionless pore lengths 0 and 1 are the two ends of the cylindrical pore.

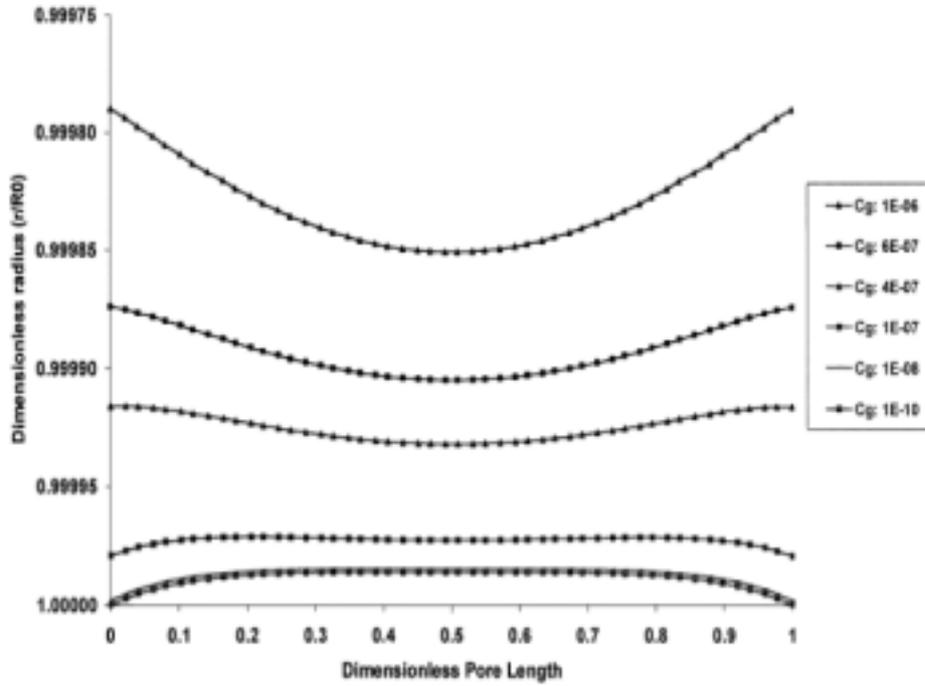


Fig. 5. Initial evolution of pore structure resulting from different acetylene concentrations (C_g [= kg-mol m^{-3}]) near the pore boundary. The nominal residence time within the reactor was 16 h. The initial pore radius was 2.24×10^{-6} m with an aspect ratio=50. The dimensionless pore lengths 0 and 1 are the two ends of the cylindrical pore.

8. 결론 :

C-C 복합재의 CVD/CVI중의 반응기구를 정확하게 해야 한다는 것은 명확하다. 우리는 중심되는 반응기구를 식별할 수 있다는 것을 보였고, 그리고 그것으로 기공내 증착양상을 예측하는데 사용하였다. 더 나아가서 반응 기구에 근거하여 균일하고 내부로부터 외부로의 증착 조건이 제시될 수 있다는 것을 보였다. 치밀화 시간과 치밀화 시간의 함수로서 복합재의 특성변화를 예측하기 위해서는 더 치밀한 모델이 필요하다. 마찬가지로 모델 예측을 가치 있게 하기 위하여 더 많은 실험자료가 필요하다. 똑같은 접근방법이 다른 복합재를 모사하는데 사용될 수 있을 것이다.