

다공성 세라믹스와 다공질층을 포함하는 적층세라믹스의 제조에 관한 연구;

II. 불균일 적층소결체

이해원 · 윤복규 · 송휴섭

한국과학기술연구원 세라믹스연구부

(1994년 5월 2일 접수)

Fabrication of Porous Ceramics and Multilayered Ceramics Containing Porous Layers; II. Heterogeneous Laminates

Hae-Weon Lee, Bok-Gyu Yoon and Huesup Song

Division of Ceramics, Korea Institute of Science and Technology

(Received May 2, 1994)

요 약

테이프 캐스팅과 적층에 의하여 기공율이 다른 구성층을 교대로 쌓은 불균일 적층체와 동일한 기공율의 구성층을 가진 균일 적층체를 얻었다. 불균일 적층소결체의 기공구조를 살펴보았으며 굽힘강도를 측정하고 균일 적층소결체와 비교하였다. 비교를 위하여 열분무파립을 저압으로 전식가입성형한 성형체를 소결하여 얻은 다공체의 굽힘강도를 측정하였다. 불균일 적층소결체의 표면치밀층에 의하여 약 50~120 MPa의 강도증가 효과를 얻었으며 내부 다공질층을 통한 충간분리에 의하여 파괴인성향상을 기대할 수 있다고 판단된다.

ABSTRACT

Tape casting and lamination were used to produce heterogeneous laminates with alternating layers of different porosity and homogeneous laminates with component layers of the same porosity. The pore structure was investigated for heterogeneous laminates, and bend strength was measured for comparison with that of homogeneous laminates. For a reference, strength measurement was made for the porous body fabricated by smttering samples dry-pressed at low pressure with spray-dried granules. Strength increase, in the range 50~120 MPa, was achieved in the presence of the surface dense layer, while extensive delamination, presumably responsible for enhanced fracture toughness, took place through the internal porous layer.

1. 서 론

일반적으로, 다공성 세라믹스의 기계적 성질은 기공 크기, 기공율 및 기공분포상태에 따라 크게 달라진다. 기공율과 강도와의 관계는 여러가지 식에 의하여 표현되지만 대표적인 경험식은 아래 식 (1)과 같다¹⁾.

$$\sigma_p = \sigma_0 \exp(-BP) \quad (1)$$

여기서, σ_p 와 σ_0 는 기공율이 각각 P와 0일 때의 강도이며 B는 기공의 분포와 형태에 따라 결정되는 상수이다. 즉,

일정한 기공율에서 기공의 형상과 기공의 분포상태에 따라 강도가 크게 달라질 것을 예상할 수 있다²⁾.

대부분의 다공성 재료는 구성분말로부터 얻은 파립(granule)을 일정크기로 분리한 후 이를 성형하고 부분 소결하여 파립간에 가교(bridge)를 형성하는 방법으로 제조되어 왔다³⁾. 이렇게 형성된 가교는 접촉면이 매우 작고 기공의 형태가 응력분포를 균일하게 유지할 수 없는 기계적으로 취약한 기공구조를 가지게 된다. 기공형상이 복잡하고 분포의 균일성을 얻는 것이 매우 어렵기 때문에 기계적 물성에 미치는 기공형상 및 공간적 분포상태의

영향에 대한 연구는 그리 활발한 편은 아니다.

최근, 다공성 세라믹스도 다른 세라믹 재료와 마찬가지로 부품의 소형화 및 다기능화를 위한 활발한 연구를 요구하고 있다. 그 대표적인 예가 평판형 고체전해질 연료전지라 할 수 있다. 고체전해질 연료전지는 치밀한 ZrO_2 전해질층을 중심으로 양 표면에 다공질의 양극과 음극 층을 쌓아 단위전지를 이룬다. 이와 같이 서로 기능과 미세구조가 다른 구성 층들로 형성된 구조물을 적층과 동시에 소성에 의하여 제조하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다⁴⁻⁶⁾.

기공전구체를 후막법(thick film technology)이나 테이프 캐스팅 공정에 도입하여 저유전율 기판이나 후막을 형성한 것과 같이 기공전구체로서 고분자 입자의 도입은 공정의 정밀제어와 복잡한 형태의 적층구조를 실현시키는데 결정적인 역할을 할 수 있으리라 예상된다^{7,8)}. 특히, 앞서 본 연구진이 발표한 논문에서 지적하였듯이, 기공전구체의 충진성이 예측가능하면 세라믹 분말과의 이중 충진을 이용한 충진성의 향상과 소결수축율의 제어도 가능하므로 경사구조(gradient structure)을 갖는 다공성 세라믹 적층복합재료의 출현도 기대할 수 있다⁶⁾.

더욱 흥미를 끄는 것은 서로 다른 기계적 물성을 가지는 물질 또는 미세구조로 형성된 적층복합재료(laminar composite)의 물성이다. 적층복합재료는 취성파괴를 보이는 세라믹 재료의 기계적 물성을 높이는데 성공적으로 사용되었다⁹⁻¹³⁾. 현재 개념정립 단계에 있지만 적층복합재료의 미세설계(micro-design)와 공정기법의 개발은 매우 흥미로운 연구분야임이 틀림없다. 다공질층을 포함하는 적층세라믹재료에 적층복합재료의 개념을 접합시키는 것은 이 재료의 응용분야를 넓히고 신뢰도를 높히는데 매우 중요한 관건이 될 것으로 판단된다.

본 연구에서는 테이프 캐스팅에 의하여 형성한 기공율이 동일하거나 서로 다른 세라믹 성형테이프를 적층/소결하여 다양한 적층복합재료를 제조하였다. 기공율이 동일한 적층소결체와 기공율이 다른 적층소결체의 기계적 강도를 분석하였으며 이를 과립충전체의 소결에 의하여 형성한 다공성 알루미나와 비교하였다.

2. 실험방법

0~70 vol%의 기공전구체를 포함하는 성형테이프의 제조와 적층에 관하여 이미 보고하였으며⁹⁾, 다공질층의 기공율을 변화시켜면서 3점 광강도 측정을 위한 치수를 얻기 위하여 두께가 약 500~800 μm 인 구성 테이프를 5장 적층하였다. 불균일 적층체는 표면층이 치밀층이

되도록 치밀층과 다공층을 교대로 적층하였다. 본 논문에서는 구성층의 기공전구체 첨가량이 동일한 적층체와 서로 다른 적층체에 대하여 각각 균일 적층체(homogeneous laminate)와 불균일 적층체(heterogeneous laminate)라는 명칭을 사용하기로 한다. 각 적층체의 크기는 약 3 cm × 3 cm였으며 소결은 1600°C에서 2시간 행하였다. 소결체의 단면을 연마하여 적층결합 유무를 살펴보았으며, line intercept법에 의하여 결정립크기와 기공크기를 측정하였다.

소결한 시편에 대하여 span 길이 2 cm, crosshead 속도 0.5 mm/min의 조건으로 3점 광험강도를 측정하였으며, 불균일 적층소결체의 표면치밀층에서의 잔류응력을 추정하기 위하여 인텐테이션 하중(즉, 균열의 크기)에 따른 광험강도의 변화를 측정하였다. 측정된 광험강도-인텐테이션 하중 관계로부터 다음식에 의하여 표면잔류응력을 추정하였다^{12,13)}.

$$\sigma_P = -\sigma_R + AP^{-1/3} \quad (2)$$

여기서, σ_P 는 인텐테이션 하중 P를 가한 시편의 광험강도, σ_R 는 잔류응력, A는 상수를 나타낸다. 따라서, 잔류응력은 σ_P 대 $P^{-1/3}$ 그래프의 절편값으로부터 결정할 수 있다. 절편값이 양이면 잔류응력은 음의 값으로 압축응력 상태를 나타내고, 절편값이 음이면 인장응력을 나타낸다.

불균일 적층소결체의 균열전파패턴을 관찰하기 위하여 파단면을 주사전자현미경으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 기공율이 다른 불균일 적층소결체의 단면을 보여주는 SEM 사진이다. 다공층의 기공율에 관계없이 전체적으로 충간분리(delamination)와 같은 공정결함이 보이지 않았으며 매우 균일한 미세구조를 가지고 있음을 살펴볼 수 있다. 즉, 적층압이 낮은데도 불구하고 기공전구체를 포함하는 다공질층과 기공전구체를 포함하지 않는 치밀층 사이에서 분말입자와 결합제의 충분한 이동이 적층과정에서 일어났음을 알 수 있다. 또한, 최대 약 1%에 해당하는 구성층 사이의 평균 소결수축율차에도 불구하고 다공질층/치밀층 계면의 분리현상이 발견되지 않음은 계면의 입자충진이 매우 균일함을 입증한다. 예상한대로, 기공전구체를 포함하지 않은 치밀층은 알루미나가 충분히 소결되어 잔류기공을 거의 발견할 수 없었으며 평균 결정립 크기가 약 3.5 μm 이었다. 대부분의 알루미나 결정립 형상이 등방형을 이루며 좁은 입도분포를 보였다. 반면에, 기공전구체를 포함하는 다공질층의

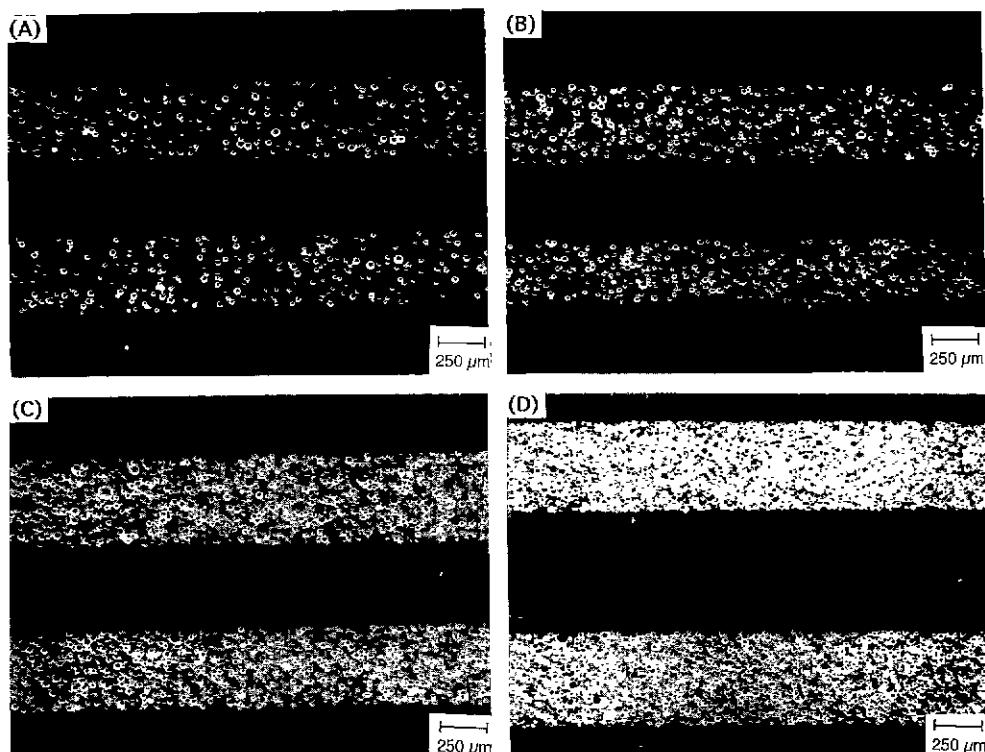


Fig. 1. SEM micrographs of heterogeneous laminates the porous layers of which were prepared with various amounts of pore precursor: (A) 20, (B) 40, (C) 50, and (D) 70 vol%.

Table 1. Average and Maximum Grain Intercept for Various Porous Body

Content of Pore Precursor (vol%)	Average Grain Intercept (μm)	Maximum Grain Intercept (μm)
0	2.3	7
20	2.1	10
40	2.0	7
60	1.5	7
Agglomerate*	2.6	6

*Agglomerate represents a porous body prepared with spray-dried granules.

경우 치밀층과 마찬가지로 기지인 알루미나는 거의 완전한 치밀화를 보였지만 기공전구체로 형성된 조대기공은 구형을 이루고 있으며 공간적인 분포도 균일한 편이었다. 특이한 것은 Table 1에 비교한 것처럼 기공전구체의 첨가량이 증가함에 따라 평균결정립의 크기는 감소하고 결정립 크기분포가 점차적으로 넓어지는 경향을 보였다. 이것은 기공전구체로 형성된 조대기공의 양과

분포가 기지인 알루미나의 치밀화 및 입성장거동에 대한 영향을 미치기 때문에 생각된다. 안정한 조대기공이 알루미나의 소결미세구조에 미치는 영향에 대해서는 차후에 보고하도록 하겠다.

Fig. 2는 불균일 적층소결체의 전체기공율과 개기공율을 다공층에 포함된 기공전구체의 첨가량에 대하여 표시한 그래프이다. 단층기판에서 관찰한 바와 같이, 기공전구체의 양이 40~50%에 이르러서야 개기공율이 급격히 증가하는 경향을 보이고 있다¹⁰ 즉, 불균일 적층소결체를 구성하는 각 층의 기공구조는 단층기판의 기공구조와 거의 동일함을 예상할 수 있다. 실제로 단층기판에서 측정한 전체 및 개기공율값을 기준으로 각 구성층의 두께비를 고려하여 계산한 불균일 적층소결체의 기공율값을 실측치와 비교하였지만 거의 차이가 없음을 알 수 있다. 이것은 각 구성층의 기공구조가 단층기판의 기공구조를 그대로 유지하고 있음을 시사하는 결과이다. 즉, 기공전구체를 포함하지 않은 기판의 기공율은 약 1.3%로 모두 폐기공상태이므로, 불균일 적층소결체의 기공구조는 다공질층의 기공구조에 의하여 결정된다는 것을

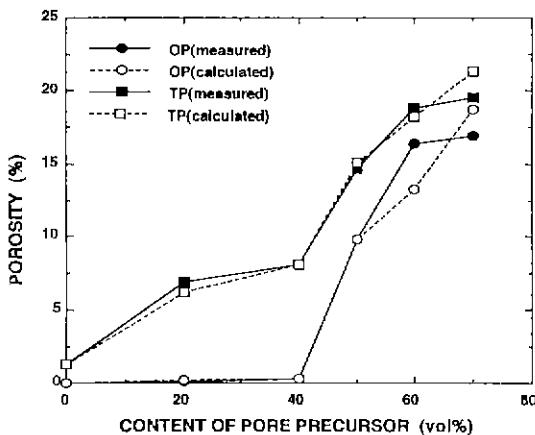


Fig. 2. Plot of total and open porosity for heterogeneous laminates as a function of pore precursor content in porous layer.

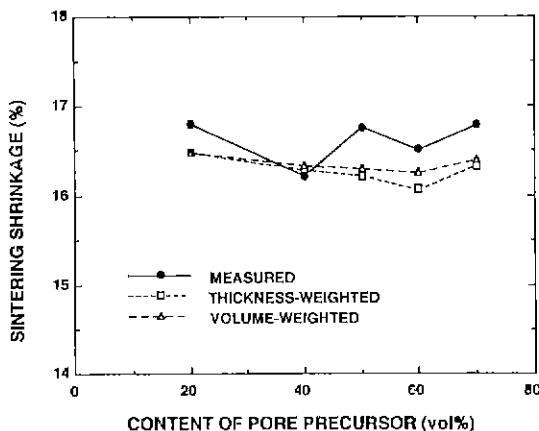


Fig. 3. Plot of average shrinkage vs. pore precursor content of the porous layer for heterogeneous laminates.

보인다.

Fig. 3은 불균일 적층소결체의 소결수축율을 다공질층에 첨가한 기공전구체의 양에 대하여 나타내었다. 균일 적층소결체에서는 기공전구체의 첨가량이 증가함에 따라 소결수축율이 점차적으로 감소하여 기공전구체의 첨가량이 60%일 때 최소를 이루고 그 이상의 기공전구체를 첨가하면 기공전구체 사이의 공극을 채우기에 알루미나의 양이 부족하여 소결수축율이 다시 증가하는 경향을 보였다⁶⁾. 그러나, 불균일 적층소결체에서는 균일 적층소결체와 같은 일반적인 경향을 볼 수 없었다. 이것은 각 구성층의 소결수축율과 두께가 다르기 때문에 각 구성층이 적층체의 소결수축율에 미치는 영향이 달라지기

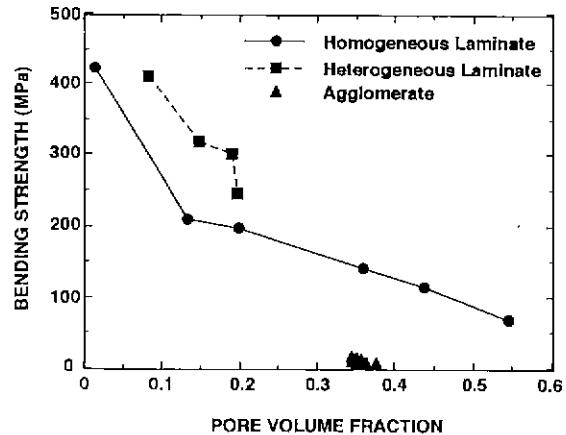


Fig. 4. Plots of 3-point bending strength vs. pore volume fraction for both heterogeneous and homogeneous laminates. Comparison was made with porous body prepared conventionally with spray-dried granules.

때문으로 보인다. 적층 세라믹스의 소결수축율은 아래 식 (2a)와 (2b)에 의하여 예측하는 것이 보편적인 방법이다¹⁴⁾. 특히, 적층 세라믹스의 구성층에 캐비티가 존재하는 경우에는 식 (2b)가 매우 효과적이라고 알려져 있다.

$$\varepsilon_t = \sum(\varepsilon_i t_i) / \sum(t_i) \quad (2a)$$

$$\varepsilon_v = \sum(\varepsilon_i A_i t_i) / \sum(A_i t_i) \quad (2b)$$

여기서, ε_t 와 ε_v 는 두께가중(thickness-weighted) 및 부피 가중(volume-weighted) 소결수축율을 나타내며 A_i 와 t_i 는 1층의 소결유효면적과 두께를 나타낸다. Fig. 3에서 보는 것처럼, 두 식에 의한 소결수축율 계산치가 모두 대부분의 조성범위에서 측정치 보다 낮게 나타났지만 부피 가중 평균치가 약간 더 측정치에 근접함을 보였다. 이 때 식 (2b)의 소결유효면적은 기공전구체를 캐비티로 간주하여 얻은 값을 사용하였다. 평균크기가 약 40 μm에 달하는 기공전구체에 의한 조대기공이 열역학 및 동력학적으로 안정하기 때문에 기공전구체를 캐비티로 간주하는 것은 큰 무리가 없다고 판단된다. 실제로, Fig. 3의 결과에서도 기공전구체를 캐비티로 간주한 부피가중평균치가 두께가중 평균치에 비하여 측정치에 근접한다는 사실을 확인할 수 있다.

균일 및 불균일 적층체를 1600°C에서 2시간 소결하여 얻은 소결체의 3점 굽힘강도를 기공율의 함수로 나타낸 것이 Fig. 4이다. 또한, 본 연구의 결과와 비교하기 위하여 열분무파집이 심한 변형이나 파괴가 일어나지 않는 상태로 전식가입성형하여 상기 적층체와 동일한 조건으로 소결한 시편의 굽힘강도를 함께 보였다. 예상한 바와

같이, 적층구조에 관계없이 굽힘강도값은 기공율이 증가함에 따라 점진적으로 감소하는 경향을 보였다. 열분무과립으로 형성한 다공체의 경우 기공율은 약 34%에서 38.5%의 좁은 범위에 존재하지만 굽힘강도의 기공율의 의존성은 기공전구체에 의한 다공체와 동일한 경향을 보였다. 단지 과립에 의한 다공체의 굽힘강도값은 최대 16 MPa에 지나지 않아 동일한 기공율을 가지는 기공전구체에 의한 다공체에 비하여 약 10분의 1에 지나지 않음을 확인하였다. 이것은 과립에 의한 다공체는 과립사이에 존재하는 고상가교(solid bridge)의 단면적(cross-section area)이 매우 작아서 하중전달능력(load transfer capacity)이 현저히 감소하기 때문이다.

기공전구체를 사용하지 않은 기공율 약 1.3% 시편은 굽힘강도가 약 420 MPa에 이르는 매우 우수한 값을 보였으며, 기공전구체를 첨가한 경우 굽힘강도는 기공율 0.12인 시편에서 200 MPa 정도로 급격히 감소하고 그 이상에서는 굽힘강도가 기공율에 따라 거의 직선적인 감소경향을 보여준다. 그러나, 기공율이 약 0.55인 시편에서도 굽힘강도는 여전히 약 70 MPa의 매우 높은 값을 보였다. 기공율이 약 0.2인 시편에서는 개기공이 전체기공의 약 4.7%에 지나지 않지만 기공율 0.35 시편에서는 77%에 이르러 현격한 기공구조의 변화를 보였다. 이러한 현격한 기공구조의 변화에도 불구하고 굽힘강도의 급격한 감소는 관찰되지 않았다.

그러나, Boch et al.은 가압소결한 AlN에서 기공율이 약 10% 이하인 경우 굽힘강도가 기공율에 대한 의존성이 거의 없는 반면 그 이상에서는 기공율의 증가에 따라 적(1)의 예상과 같이 급격히 감소하는 경향을 관찰하였다. 개기공이 파괴의 원인을 제공한다고 주장하였다¹⁶⁾. 또한, Kurushima도 CaO-Al₂O₃-SiO₂계 세라믹스에서 폐기공 상태가 개기공 상태의 기공구조에 비하여 굽힘강도가 월등히 우수함을 보고한 바 있다¹⁷⁾. 동일한 소결조건에서 기공전구체의 첨가량에 따라 기공구조의 변화를 얻은 본 연구와는 달리, Boch et al.이나 Kurushima의 연구에서는 가압소결온도 또는 소결온도를 조절하여 그 변화를 얻었다. 약 300°C에 이르는 소결온도 차는 기공율의 변화는 말할 것도 없이 기공의 형상에도 상당한 영향을 미칠 것으로 여겨진다. 특히, Kurushima의 연구에서는 유리를 첨가하였기 때문에 소결온도차에 따라 기공 형상이 크게 다를 것으로 예상된다. 다른 결합에 비하여 크기가 큰 기공을 가진 다공성 세라믹스의 강도는 임계결합크기(critical flaw size)를 결정하는 가장 큰 기공의 크기, 결합의 기하적 인자를 결정하는 기공표면의 꼭률반경, 그리고 결합인 기공간의

거리(균열전파에 필요한 응력결정)를 결정하는 기공크기 및 기공율에 의하여 결정될 것으로 예상된다¹⁸⁾. 상기한 AlN이나 CaO-Al₂O₃-SiO₂의 결과가 전 기공을 구간에서 우수한 강도-기공율 상관관계를 도출하지 못한 것은 기공율외에 기공형상이나 기공크기가 균열발생과 균열전파에 미치는 영향을 고려하지 않았기 때문으로 보인다. 반면에, Table 1에서 비교한 바와 같이 비록 기공전구체의 첨가량에 따라 결정립의 크기분포가 다르지만, 결정립 크기가 기공전구체에 의한 조대기공의 크기(약 70 μm)에 비하여 훨씬 작기 때문에 다공체의 굽힘강도에 미치는 결정립 미세구조의 영향은 무시할 수 있을 것으로 생각된다.

또한, Fig. 4에서는 기공전구체를 포함하지 않는 세라믹테이프와 기공전구체(20~70 vol%)를 포함하는 세라믹테이프를 교대로 적층한 불균일 적층소결체의 3점 굽힘강도를 균일 적층소결체와 비교하였다. 불균일 적층소결체는 균일 적층소결체 보다 약 50~120 MPa 정도 높은 굽힘강도값을 보였다. 불균일 적층소결체의 표면은 조대기공이 없는 치밀층으로 형성되어 있기 때문에 파괴의 원인은 음집체나 불순물과 같은 내부결합이나 가공결합과 같은 표면결합일 것으로 예상된다. 치밀한 표면층을 가지는 불균일 적층소결체의 증가된 강도는 치밀층에 존재하는 공정결합이 동일한 기공율을 가지는 균일적층체의 표면에 존재하는 조대기공의 크기에 비하여 현저히 작아서 균열발생에 필요한 응력이 증가하였기 때문이다. 즉, 불균일 적층소결체의 강도증가는 치밀층에 의한 표면결합크기의 감소에 기인한다고 볼 수 있다. 기공전구체에 의한 조대기공의 평균 pore intercept 크기는 약 28 μm로 3차원공간에서 환산하면 약 40 μm에 해당하며 다공체의 강도가 가장 큰 기공의 크기에 좌우되므로 가장 큰 기공의 크기를 구해보면 약 70 μm에 달한다. 따라서, 폐니 형상(penny-shaped)의 결합에 비하여 강도가 약 1.57배 강한 완전한 구형의 기공이 표면에 존재한다 할지라도 이 크기는 약 47 μm 길이의 폐니형상의 결합이 존재하는 것과 같은 결과이다¹⁸⁾.

불균일 적층체의 구성층은 서로 다른 소결수축율을 가지고 있기 때문에 표면 잔류응력이 발생할 가능성이 있다. 물론, 표면잔류응력이 압축응력이면 적층소결체의 강도를 효과적으로 증가시킬 수 있는 것은 널리 알려진 사실이다^{9~12)}. Fig. 5는 서로 다른 양의 기공전구체를 포함하는 다공질층으로 이루어진 불균일 적층소결체에 대하여 인덴테이션 하중(즉, 균열크기)에 따른 굽힘강도의 변화를 나타낸 그림이다. 표면잔류응력은 -18~7 MPa의 범위에 걸쳐 분포하고 있으며, 60% 기공전구체로

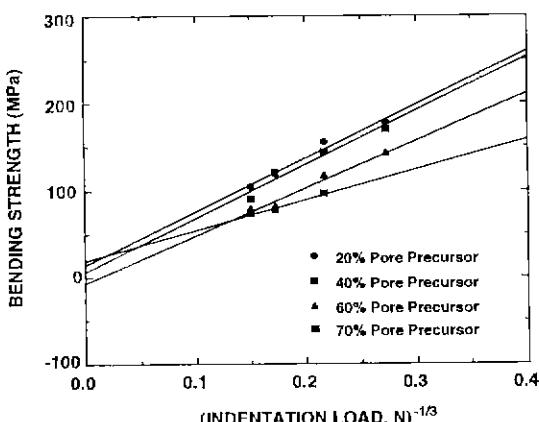


Fig. 5. Plots of 3-point bending strength vs. indentation load for heterogeneous laminates where the negative value of intercept represents surface residual stress.



Fig. 6. SEM micrograph showing extensive delamination through porous layers in a heterogeneous laminate.

구성된 다공질층을 포함하는 시편을 제외한 모든 시편의 표면에 압축응력이 걸려 있음을 확인할 수 있었다. 불균일 적층소결체의 강도증가에 공헌하는 표면잔류응력의 분율은 대부분 10% 이하로 거의 무시할 수 있는 정도지만, 70%의 기공전구체로 형성한 다공층을 포함하는 불균일 적층소결체의 경우 약 40%에 달하므로 이에 대한 체계적인 연구가 필요하다고 여겨진다.

Fig. 6은 불균일 적층소결체의 굽힘강도시험편의 파단면을 보여준다. 균열이 다공질층을 따라 전파되는 층간분리현상이 뚜렷하게 나타나 있다. 이와 같은 층간분리현상은 급격한 쥐성파괴를 일으키는 세라믹스의 파괴인

성향상을 위한 중요한 수단으로 대두되고 있다. 실제로 70%의 기공전구체를 다공질층에 첨가한 이기공을 적층소결체의 경우 인тен테이션 하중이 증가하면 굽힘강도값이 감소하다 70 MPa에서 거의 일정하게 되는 전형적인 적층복합재료의 거동을 확인하였다^[6]. 이러한 적층복합재료로서의 잠재력을 최적화하기 위한 계속적인 적층복합재료 설계에 대한 연구가 진행중이다.

4. 결 론

치밀층과 다공질층으로 구성된 불균일 적층소결체의 기공구조는 다공질층의 기공구조에 의하여 결정되며, 동일한 소결조건에서 다공질층의 기공구조는 단층기판의 기공구조와 거의 동일하였다. 불균일 적층체의 소결수축율은 각 구성층의 두께 및 다공질층에 포함된 기공전구체 함량의 영향을 받지만, 유효분말부피분율이 큰 치밀층의 두께 및 소결수축율에 지배되는 경향을 보였다. 동일한 기공율에서 기공전구체에 의한 구형기공을 가진 다공체는 과립성형체를 소결하여 얻은 다공체에 비하여 거의 10배 가량 높은 굽힘강도를 보였다. 기공전구체에 의한 다공체는 기공율이 약 55%에 이르러서도 약 70 MPa의 매우 높은 굽힘강도를 가졌다. 표면에 치밀층을 가지는 불균일 적층소결체는 동일한 기공율의 균일 적층소결체에 비하여 약 50~120 MPa 정도 높은 굽힘강도를 가지며, 심한 층간분리를 보이는 파단면으로부터 파괴인성의 향상을 기대할 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학기술연구원의 기본연구사업(BSE 12220)의 연구비 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. W. Duckworth, "Discussion of Ryshkewitch Paper," *J. Am. Ceram. Soc.*, 36(2), 68 (1953).
2. J.P. Singh, "Effect of Flaws on the Fracture Behavior of Structural Ceramics: A Review," *Adv. Ceram. Mat.*, 3(1), 18-27 (1988).
3. R.M. German, "Porous Materials"; pp. 225-51 in *Advances in Powder Technology*. Edited by G.Y. Chin, Am. Soc. for Metals, Metals Park, OH, 1982.
4. H. Takagi, H. Taira, A. Shiratori, S. Kobayashi, Y. Sugimoto, S. Sakamoto, and K. Tomono, "Development of Cofired Type Planar SOFC"; pp. 738-743 in *Proc-*

- ceedings of the 3rd International Symp. on Solid Oxide Fuel Cells. Edited by S. Singhal and H. Iwahara, The Electrochemical Soc., Pennington, NJ, 1993.
5. N.Q. Minh, "Ceramic Fuel Cell," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(3), 563-88 (1993).
 6. 이해원, 윤복규, "다공성 세라믹스와 다공질층을 포함하는 적층체의 제조에 관한 연구; I. 기공구조," *한국 요업학회지*, **31**(9), 1044-1052 (1994).
 7. M.D. Sacks, M.S. M.S. Randall, G.W. Scheiffele, R. Raghunathan, and J.H. Simmons, "Processing of Silicate Glass/Silicon Nitride Composites with Controlled Microporosity"; pp. 407-20 in *Ceramic Transactions*, Vol. 19. Edited by M.D. Sacks, The American Ceramic Society, Westerville, OH, 1991.
 8. K. Kata and Y. Shimada, "Low Dielectric Constant Glass-Ceramic Composite with Controlled Isolated Porosity," *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**(4), 570-576 (1992).
 9. H.P. Kirschner, *Strengthening of Ceramics*, Marcel Dekker, New York, 1979.
 10. F.F. Lange, "Compressive Surface Stresses Developed in Ceramics by an Oxidation-Induced Phase Change," *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**(1-2), 38-40 (1980).
 11. M.V. Swain, "Grinding-Induced Tempering of Ceramics Containing Metastable Tetragonal Zirconia," *J. Mater. Sci. Lett.*, **15**(6), 1577-1579 (1980).
 12. R. Sathyamoorthy, A.V. Virkar, and R.A. Cutler, "Damage-Resistant SiC-AlN Layered Composites with Surface Compressive Stresses," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(5), 1136-1141 (1992).
 13. D.B. Marshall and B.R. Lawn, "Residual Stress Effects in Sharp Contact Cracking, Part I. Indentation Fracture Mechanics," *J. Mater. Sci.*, **14**, 2001-2012 (1979).
 14. 이해원, "테이프캐스팅을 이용한 고열전 질화알루미늄 다중 칩 캐리어의 제조연구," unpublished work.
 15. M.P. Harmer, H.M. Chan, and G.A. Miller, "Unique Opportunities for Microstructural Engineering with Duplex and Laminar Ceramic Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(7), 1715-1728 (1992).
 16. P. Boch, J.C. Glandus, J. Jarrige, J.P. Lecompte, and J. Mexmain, "Sintering, Oxidation and Mechanical Properties of Hot Pressed Aluminum Nitride," *Ceram. Int.*, **8**(1), 34-40 (1982).
 17. T. Kurushima, "Sintering Behavior of Tile Materials under Normal and High Gas Pressure Atmosphere"; pp. 127-136 in *Ceramic Transaction Vol. 31, Porous Materials*, Edited by K. Ishizaki, L. Sheppard, S. Okada, T. Hamasaki, and B. Huybrechts. The American Ceramic Society, Westerville, OH; 1993.
 18. R.W. Davidge, *Mechanical Behavior of Ceramics*, Cambridge University Press, London, 1979.