

(논문) SAE NO. 97370052

촉매의 열화에 관한 연구 I

Study I of Catalyst Aging

손 건 석*, 이 지 연*, 이 귀 영**, 최 병 철***
G. S. Son, G. Y. Lee, K. Y. Lee, B. C. Choi

ABSTRACT

Quick aging of catalysts has done with IAE(Institute for advanced engineering) AGING MODE suggested by IAE. To estimate the effects of number of aging cycle, temperature and H₂O, characteristics of surfaces, mechanical properties and weibull modulus were estimated. Also, the conversion efficiency of aged catalysts was evaluated with model gas bench test. The area of surface and pore volume were decreased according to the number of aging cycle. The precious metal which is well dispersed in fresh state was sintered and agglomerated with aging. The mechanisms of deactivation and sintering of catalysts are discussed on the basis of mechanical tests. The conversion efficiency was decreased with the repeats of aging. Especially, the existence of H₂O in supply gas had a main role in catalyst deactivation with high temperature.

1. 서 론

자동차의 폭발적인 증가와 함께 자동차 배출가스 중에 포함되어 있는 유해성분이 환경오염에 미치는 영향도 날로 심각해지고 있다. 따라서, 각 정부들은 이러한 자동차 배출가스 중의 유해성분에 대한 규제를 마련하고, 그 규제치를 더욱 강화하고 있다. 이와 함께 배기 규제의 시한도 늘어 사실적으로는 내구성에 관한 규제도 함께

시행하고 있다. 따라서 각 자동차 생산업체에서는 이러한 배기 규제를 만족하기 위하여 현재 사용중인 삼원촉매변환장치의 성능향상 연구와 촉매의 활성화 시간을 앞당기는 보조수단에 관한 연구를 활발히 수행하고 있다.^{1,4)} 또한, 내구규제를 만족하기 위하여 향상된 촉매의 성능이 오랜 운전 후에도 지속될 수 있는 내구 향상 연구도 함께 수행되고 있다.^{5,6)}

촉매장치의 구조는 크게 귀금속, Washcoat 및 담체의 세 요소로 구성된다. 귀금속은 Pt, Pd, Rh 등이 주로 사용되며, 배기가스의 정화에 직접적인 역할을 담당한다. Washcoat는 표면적이 넓은 재료를 사용하여 귀금속을 균일하며 넓

* 고동기술연구원 자동차기술연구실

** 정희원, 고동기술연구원 자동차기술연구실

*** 정희원, 전남대학교 기계공학과

게 분포하도록 하여 배출가스와 촉매가 작용할 면적을 최대한으로 제공하는 역할을 하며, Ce, La 등과 같은 보조촉매를 담지하여 정화작용에 있어 보조적인 역할을 담당한다. 담체는 이들을 표면에 담지하고, 정화장치의 골격을 유지하며, 운전시에 발생하는 기계적인 충격과 열충격에 강한 재료가 사용된다. 강화되는 내구규제를 만족하기 위해서는 미세하며 균일하게 Washcoat에 분산된 귀금속과 Washcoat의 넓은 비표면적이 오랜 운전 후에도 계속 유지되어야 한다.

일반적으로 촉매의 성능 저하는 열화에 의해서 비롯되며, 촉매장치의 열화는 실화(Misfire) 등에 의해 발생하는 고온에 의한 열적 열화와 연료의 연소 후 발생하는 연소가스 내의 유해성분에 의한 화학적 열화로 구분된다. 고온에 의해서 담체가 소결(Sintering)되어 밀도는 증가하고 열팽창계수가 증가하여 열충격에 약해지며, Washcoat 성분도 소결되어 비표면적이 감소하게 되어 가스와 촉매가 반응할 면적이 감소하게 된다. 또한, 균일하게 분포되어 있던 귀금속은 서로 응집, 성장되어 그 비표면적이 현저하게 감소되어 정화능이 저하된다. 화학적 열화는 배출가스 내의 유해성분에 의한 피독 작용에 의한 성능저하가 그 주를 이룬다. 이러한 촉매 열화 연구를 위해서는 촉매를 실차 장착하여 규제대상까지 도로에서 주행하는 방법이 있으나, 100,000mile 주행을 위해서는 상당한 경비가 소요되며, 시간도 많이 소요된다. 따라서, 실차주행의 열화에 상응하는 촉매의 열화를 Engine Bench에서 수일내에 이루는 연구와, 여러가지 열화모드(Mode)들이 제시되고 있으나, 이 방법 역시 경제적으로 적지않은 경비와 시간이 소요된다. 마지막으로, 배출가스에 상응하는 혼합가스를 공급하며, 촉매를 전기적으로 가열하여 열적, 화학적 열화를 인위적으로 가하는 방법이 있을 수 있으나, 이에 관한 연구사례는 찾아보기 힘들다.

본 연구에서는 본 원에서 제안한, 전기로(Electric Furnace)와 혼합가스를 이용한 촉매 열화모드(IAE AGING MODE)의 반복에 따른 촉매의 열화를 조사하였다. IAE AGING MODE는 HC, CO, NO_x 등의 혼합 가스 공급과 함께, 수분의 공

급이 이루어지며, 촉매의 열적 열화를 진행시키기 위해 900°C의 고온 구간을 포함한다. 열화 모드에 의해 열화된 촉매에 대해 반복 회수에 따른 세라믹 담체 및 Washcoat 표면의 변화와 표면적 변화, 기공체적 변화에 대해 조사하였다. 또한, 반복 회수에 따른 기계적 강도의 변화를 측정하기 위해 일축압축 실험과 함께 신뢰도 검사를 함께 수행하였다. 또한, 열화 반복 회수가 정화성능에 미치는 영향을 평가하기 위하여 모델 가스 실험장치를 이용하여 촉매의 정화성능 비교를 수행하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 IAE AGING MODE 및 실험장치

본 실험실에서 제안한 촉매 열화모드는 Fig.1과 같다. 촉매의 열적 열화를 위해 분당 10°C의 속도로 900°C까지 승온하며, 900°C에서 2시간을 유지한 후 분당 10°C의 속도로 300°C까지 냉각한 후, 다시 900°C까지 분당 10°C로 승온하여 2시간 유지한 후 동일과정으로 냉각한다. 가스는 300°C 이후의 승온과정과 고온 유지기간에 메탄, 일산화탄소, 일산화질소, 질소, 수소 등을 공급하며, 냉각시에는 공기만을 공급한다. 수분의 공급은 공급가스 전량을 60°C의 증류수에 통과시켜 공급하였다. 공급된 가스의 종류와 농도는 Table 1과 같다.

본 실험실에서 고안한 촉매 열화장치는 Fig.2와 같다. 가스는 유량조절장치(MFC, Mass Flow

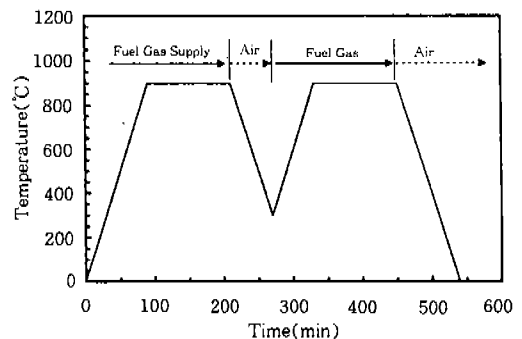


Fig.1 IAE AGING MODE(1 Cycle)

Table 1 Supply Gas for IAE AGING MODE

CH ₄	2,000 ppm
CO	2,200 ppm
NO	1,100 ppm
H ₂	1,000 ppm
O ₂	253 ppm
H ₂ O	60°C vapor pressure
Balance Gas	N ₂
Space Velocity	11,800 1/hr

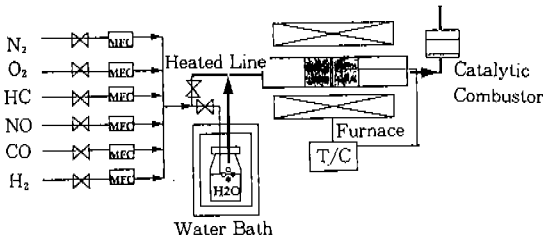


Fig.2 Schematic Diagram of Catalyst Aging Apparatus

Controller)를 통하여 공급되며, 수분의 공급은 수분이 열화에 미치는 영향을 평가하기 위하여 선택적으로 이루어질 수 있도록 하였다. 상용 촉매를 특수 제작된 석영관에 넣고 이를 다시 고온 전기로에 장착하였으며, 열전대를 촉매의 중심부에 위치시켜, 노의 온도조절이 촉매의 중심부 온도를 기준으로 작동되도록 하여 촉매의 온도가 정확히 IAE AGING MODE를 만족하도록 하였다.

2.2 모델 가스 평가

열화 모드의 반복 회수가 정확성에 미치는 영향을 평가하기 위하여 Fig.3과 같은 모델가스 실험장치를 구성하였다. 모델가스는 유량조절기를 통하여 공급하였으며, 예열부에서 200°C로 가열된 후, 중심부에 촉매를 위치한 반응로를 통과하면서 정화가 일어난다. 촉매의 온도조절은 전기로를 이용하였으며 열전대는 촉매의 중심부에 위치하였다. 가스의 농도 측정은 GC(Gas Chromatography)를 이용하여 측정하였으며, 이때 분석 조건은 Table 2와 같다. 실험시 촉매

Table 2 HC Analysis Conditions

Apparatus	HP 5890 Series II Plus
Column	Phenyl Isocyanate 80/100
Column Temperature	55°C
Detector	FID
Detector Temperature	150°C

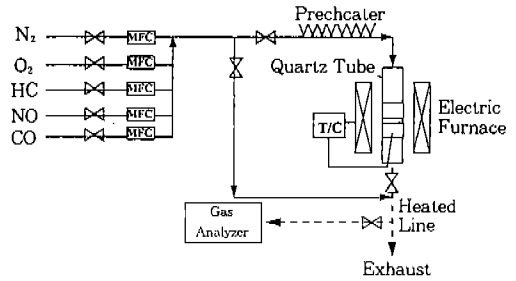


Fig.3 Schematic Diagram of an Apparatus for Model Gas Test

의 온도상승은 분당 5°C이며, 촉매의 온도가 소정의 실험 조건에서 안정된 후 30분간 동일조건을 유지한 후 배기의 농도를 측정하였다. 분석은 재현성을 확보하기 위하여 동일 조건에서 3회 이상 측정하였다. 실험시 분석의 재현성은 $\pm 5\%$ 이다.

2.3 미세조직 관찰

열화된 촉매의 표면관찰은 주사전자현미경(SEM, Scanning Electronic Microscope)으로 관찰하였으며, 배율은 5,000배로 하였다. 촉매의 표면적 변화 및 기공 체적의 변화는 BET(Brunauer-Emmett-Teller, Quantachrome)로 측정하였다.

2.4 기계적 물성 관찰

열화된 촉매의 기계적 물성 변화는 일축 압축 실험으로 측정하였다. 열화된 촉매를 8×8 cell의 면적에 1cm의 높이를 갖는 시편으로 가공한 후 MTS(Material Testing System)에서 일축

압축하였다. 이때, 하중속도는 3.5N/sec이며, 하중과 변위가 매 초마다 기록되어졌다. 신뢰도 평가를 위하여 각 반복 회수의 시편은 30개 이상으로 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 미세조직 관찰

Fig.4는 Fresh 상태의 담체 표면(Washcoat 및 귀금속이 담지되지 않은 상태)을, Fig.5, 6, 7은 IAE AGING MODE로 4, 7, 10 Cycle 열화한 담체 표면을 5,000배 확대한 SEM 사진을 각각

각 나타낸다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 Fresh 상태에서 기공이 잘 발달된 담체가 Cycle 수가 증가함에 따라 점차 표면의 기공이 닫히며 소결이 진행되었다. 또한, Cycle 수가 증가함에 따라 담체 표면에 균열이 발생하고 7 Cycle 이후에는 균열이 매우 크게 발달하였다.

Fig.8은 Washcoat 및 귀금속이 담지된 TWC의 Fresh 상태 표면을, Fig. 9, 10, 11은 IAE AGING MODE로 2, 4, 6 Cycle 열화한 TWC 표면을 5,000배 확대한 SEM 사진을 각각 나타낸다. 이때 공급한 가스의 성분 및 양은 Fig.4~7의 경우와 동일하다. 그림에서와 같이 초기 상



Fig.4 SEM Micrograph of Fresh Substrate

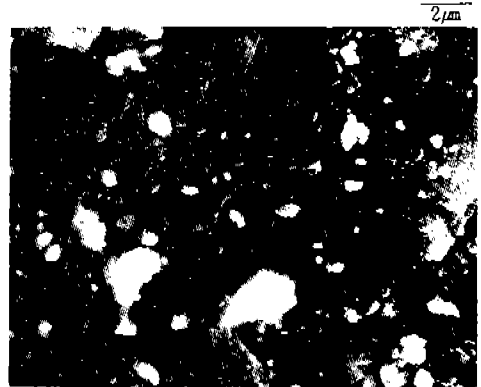


Fig.5 SEM Micrograph of 4 Cycle Aged Substrate with H₂O

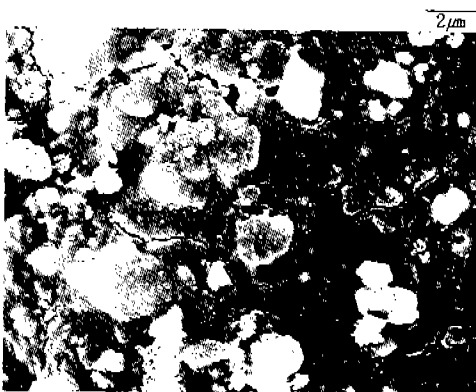


Fig.6 SEM Micrograph of 7 Cycle Aged Substrate with H₂O

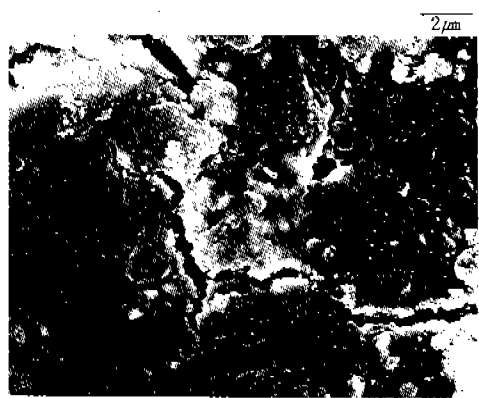


Fig.7 SEM Micrograph of 10 Cycle Aged Substrate with H₂O

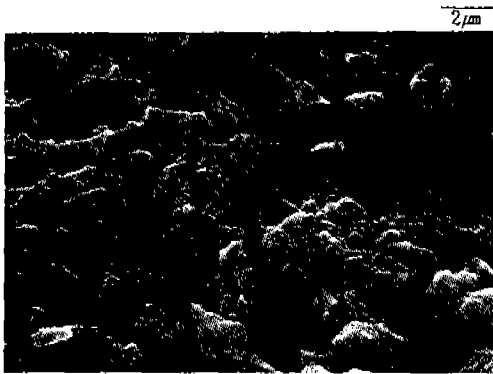


Fig.8 SEM Micrograph of Fresh Catalyst



Fig.9 SEM Micrograph of 2 Cycle Aged Catalyst with H₂O



Fig.10 SEM Micrograph of 4 Cycle Aged Catalyst with H₂O

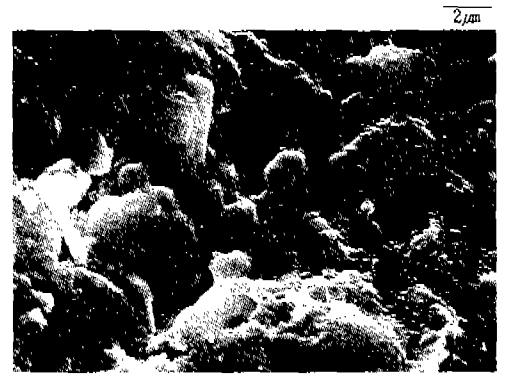


Fig.11 SEM Micrograph of 6 Cycle Aged Catalyst with H₂O

태에서는 표면이 작은 입자들로 구성되어 높낮이와 기공이 잘 발달되어 표면적이 넓은 TWC가 열화 회수가 증가함에 따라 기공은 닫히고 높낮이가 사라져 평면화 되어감을 알 수 있다. Washcoat가 입혀진 경우는 담체만의 경우와 비교하여 (참고 Fig.4~7) 표면의 열화가 적게 진행되고 있으나, Cycle이 6에 이르게 되면 역시 표면의 열화가 많이 진행되어 기공이 사라짐을 보이고 있다. 담체만의 경우에 비하여 Washcoat가 입혀진 TWC의 표면 열화가 적게 진행된 것은 담체 재료인 코디에라이트 세라믹에 비해 Washcoat 재료인 알루미늄의 용융 온도가 높아 소결 온도도 높으므로 TWC 표면의 열화가 적게 진행되었기 때문이다. 또한 미세한 입자(일반적으로

로 20~50nm의 크기)로 균일하게 분산되어 있던 귀금속이 열화 모드 2 Cycle부터 Washcoat에서 빠져나와 입자가 성장하여 8면체 또는 육각 기둥의 모양으로 2~3µm 크기로 성장함을 볼 수 있으며, Washcoat 위에 육각 기둥이 묻혀있던 자국을 볼 수 있다. Fig.9에서 육각 기둥의 자리는 귀금속이 성장, 소결하여 있다가 진동 등의 충격에 의하여 떨어져 나간 자국으로 볼 수 있다. EDS 분석 결과 성장한 귀금속 성분은 Pt이었다.

Fig.12~14는 Washcoat 및 귀금속이 담지된 TWC의 2, 4, 6 Cycle 열화한 표면을 각각 나타낸다. 열화시 공급한 가스의 성분은 IAE AGING MODE에서 수분 성분만을 제외하여 공

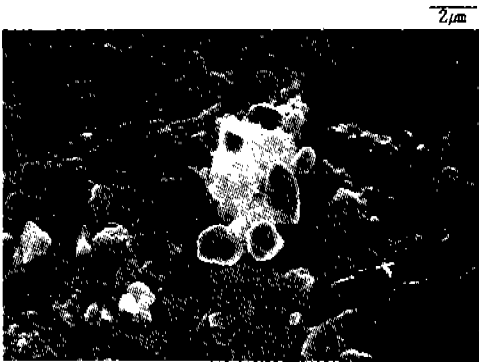


Fig.12 SEM Micrograph of 2 Cycle Aged Catalyst w/o H₂O

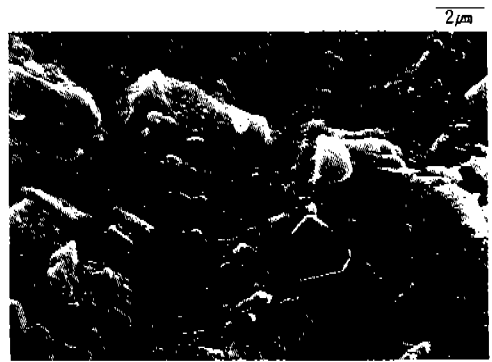


Fig.14 SEM Micrograph of 6 Cycle Aged Catalyst w/o H₂O



Fig.13 SEM Micrograph of 4 Cycle Aged Catalyst w/o H₂O

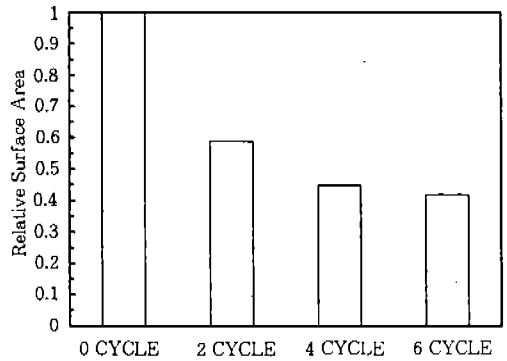


Fig.15 Relative Surface Areas According to Aging Cycle(Fresh, 2, 4, 6, Cycle)

급하였으며, 나머지 열화 조건은 Fig.8~11과 동일하다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 수분이 공급된 경우와 비교하여 큰 차이점을 발견할 수 없으며, Cycle이 진행함에 따라 귀금속 성분의 성장과 표면 기공의 사라짐이 관찰되었다.

3.2 표면적 및 기공 체적의 변화

Fig.15는 IAE 열화모드로 0(Fresh), 2, 4회 반복하여 열화한 촉매의 표면적 변화를 나타낸다. 반복 회수가 증가함에 따라 표면적이 급격하게 줄어들며, 2회 반복에서 상당한 열화가 진행됨을 알 수 있다. 특히, 4회 반복한 경우에는 Fresh 상태의 50% 수준에도 미치지 못함을 알 수 있으며, 이는 앞의 미세조직 관찰의 결과와

잘 일치함을 알 수 있다.

Fig.16은 IAE 열화모드로 수분 공급하에 0 (Fresh), 6, 15회 반복하여 열화한 시편의 미세 기공 체적 변화를 나타낸다. 반복 회수가 증가함에 따라 기공 체적이 급격하게 줄어들어 6회 반복에서는 Fresh 상태의 50% 수준으로 격감하며, 15회 반복한 경우에는 15% 수준으로 감소하고 있다. 또한, Fig.15와 16은 TWC의 열화 과정에서 고온의 수분이 TWC 표면적과 기공 체적에 미치는 영향을 나타낸다. TWC의 표면적은 수분의 공급 유무와는 관계없이 고온에 노출되는 시간에 비례하여 감소하는 경향을 나타내며, 여기서, 촉매 표면적 변화에는 고온이 주요 인자임을 알 수 있다. 기공 체적 또한 고온에

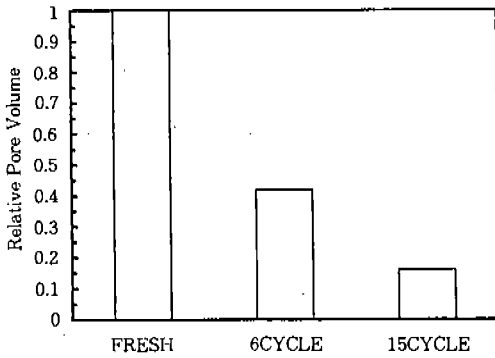


Fig.16 Relative Micro Pore Volume According to Aging Cycle(Fresh, 6, 15 Cycle)

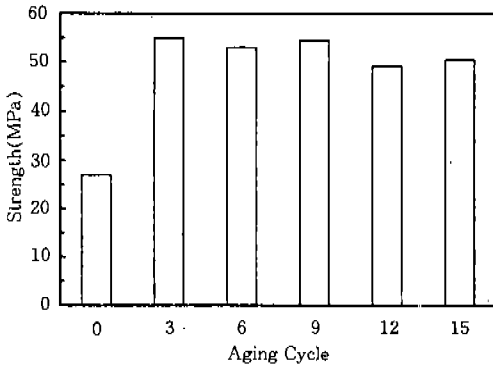


Fig.17 Ultimate Mechanical Strength According to Aging Cycle(Fresh, 3, 6, 9, 12, 15 Cycle)

노출되는 시간에 비례하여 감소함을 알 수 있으며, 수분과는 무관함을 알 수 있다.

3.3 기계적 물성 평가

촉매의 기계적 강도는 촉매의 구조상 촉매의 골격을 유지하는 담체에 의해 큰 영향을 받는다. 세라믹 담체의 경우 기계적 강도보다는 열충격에 중점을 두어 열팽창 계수가 일반 세라믹 재료의 1/10 수준으로 열충격 저항성이 큰 코디에라이트 성분으로, Washcoat 재료와의 접합 용이성과 가스의 흐름을 돕기 위하여 약 35%의 기공도(Porosity)를 갖는 다공성 재료로 제작한다. 일반적으로, 세라믹 재료의 기계적 강도는 내부

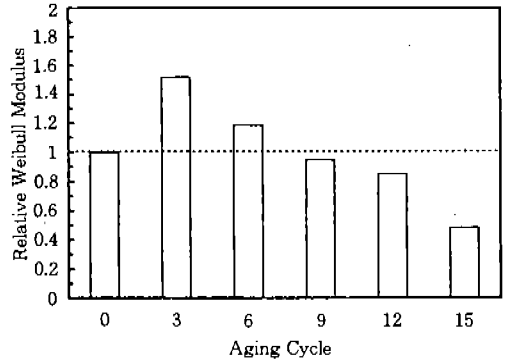


Fig.18 Relative Weibull Modulus of Aged Catalyst

구조와 밀접한 관계가 있어 기공도가 낮고 밀도가 높을수록, 내부구조가 균일할수록 기계적 강도는 증가한다.

Fig.17은 각 반복 회수당 30개 이상의 시편으로 일축 압축 실험에서 구한 Ultimate Strength의 평균치를 반복 회수에 대해 나타낸다. 기계적 강도는 열화에 따른 소결이 진행되어 3회 이상의 반복에서 2배 이상으로 증가하여 Fresh 상태보다 높은 값을 보인다. 이는 촉매의 기계적 강도는 촉매의 담체가 대부분을 담당하므로 담체가 고온에서 소결되면서 밀도가 증가하게 되어 기계적 강도가 증가하기 때문이다. 즉, 세라믹은 Brittle한 재료로서 급진적인 파괴가 일어나게 되므로 소성영역 없이 탄성영역만을 가지면서 파괴가 일어나게 된다. 따라서, Hook's Law($\sigma = E\epsilon$)를 따르게 되며, 본 실험의 담체는 다공성 세라믹으로써, 기공과 탄성계수의 관계를 나타내는 J. K. MacKenzie⁷⁾의 다음 식을 따르게 된다.

$$E = E_0(1 - 1.0P + 0.9P^2)$$

여기서, E는 기공도 P에서의 탄성계수를, E₀는 완전 소결체의 탄성계수를, P는 기공도(Porosity)를 나타낸다. 따라서 열화가 진행되어 소결이 진행되면 밀도가 증가하게 되고 기공도는 감소하게 되며 MacKenzie 식에 의해 탄성계수는 증가한다. 탄성계수가 증가하게 되면 Hook's Law에 의해 Stress가 증가된다.

촉매가 열화됨에 따라 운전중의 진동과 같은 기계적인 충격에 견디는 강도는 Fig.17에서와 같이 평균적으로 증가하나, 재료 내부가 기공의 산재나 내부 균열의 존재와 같은 불균일한 구조를 가지는 경우, 급진적이며 갑작스러운 파괴현상은 심화되어 신뢰도가 감소하게 된다.⁶⁾ 즉, 소성영역을 갖는 일반적인 금속재료와는 달리 세라믹 재료는 Ultimate Strength 값이 평균치에서 편차가 매우 심하여 같은 강도로 충격을 가하였을 때 견디는 시편의 수가 문제가 된다.

Fig.18은 Weibull 상수로 평가한 촉매의 신뢰도를 Fresh 상태의 Weibull 상수⁹⁾를 기준으로 나타낸다. 신뢰도는 반복 회수 3에서 최고치를 보이며, 이는 열화모드의 반복에 따라 고온에 접하는 시간도 증가하여 담체의 소결이 진행되어 밀도는 증가하고 기공은 감소하게 되어(참조 Fig.16) 내부가 균일한 구조로 향상되었기 때문이다.⁶⁾ 즉, 내부에 존재하는 미세균열(Micro Crack)은 파부하에 의한 파괴의 진행을 방지하는 역할—균열이 진행되다가 미세 균열을 만나 전파에너지를 미세균열 내부에서, 파괴면적의 확대에 의하여 소모함—을 하여 시편의 강도는 증가하게 된다. 그러나, 반복 회수 6부터는 신뢰도가 감소하기 시작하여 9회 반복 이상에서는 Fresh 경우보다 낮으며, 이는 열화가 더 진행되면 내부 미세균열이 불균일한 거대균열(Macro

Crack)로 성장하기 때문이다. 즉, 내부 균열의 성장으로 인하여 균열면에서 에너지를 흡수하기 보다는 거대균열이 Weak Point가 되어 파괴의 시작점이 되고, 거대 균열과 거대균열을 연결하여 파괴를 앞당기는 역할을 하기 때문이다. 따라서, 촉매의 신뢰도는 열화가 진행됨에 따라 담체의 최적수준을 지나 감소하게 되고 파괴될 확률이 높아지게 된다.

3.4 정화율

Fig.19는 촉매의 열화에 따른 정화율의 차이를 모델가스 실험으로 측정한 결과이다. 수분을 공급하지 않은 경우, 반복 회수가 증가할수록 촉매의 정화율은 감소한다. 이는 촉매가 고온에 의해 열화가 진행되는 정도를 표시하며, 3.1절 미세조직의 결과인 귀금속의 성장 및 떨어짐으로 인하여 귀금속의 표면적이 감소하여 배출가스와의 반응할 면적이 감소하였기 때문이다. 수분을 공급하며 2회 반복한 경우의 정화율은 수분을 공급하지 않은 경우의 6회 반복 결과에 미치지 못하고 있다. 이는 수분에 의해 발생하는 촉매의 열화 정도가 고온에 의해 발생하는 정도보다 강함을 의미하며, 이는 미세조직의 결과에서와 같이 고온과 함께 수분에 의해 일어나는 성능저하가 매우 심각하다는 것을 잘 나타낸다. 따라서, 촉매의 열화는 고온에 의해서 재료가 소결되어 표면적이 감소하고, 이와 더불어 공급되는 수분에 의해서 열화가 보다 더 진행됨을 알 수 있다. 또한 촉매변환장치로 들어가는 배출가스 내의 수분을 제거하는 것이 촉매의 성능저하 방지에 중요하며, 내구성을 향상시킬 수 있는 방법임을 알 수 있다.

끝으로, 본 실험실에서 제안한 열화모드에 관한 검증을 위해서는 실차에서 열화된 촉매에 대한 실험이 병행되어져 열화모드에 의한 열화와 실차 열화 간의 상관관계를 구해야 하며, 현재 이에 대한 실험이 진행중이다.

4. 결 론

세라믹 담체를 사용한 촉매에 대하여 본 실험

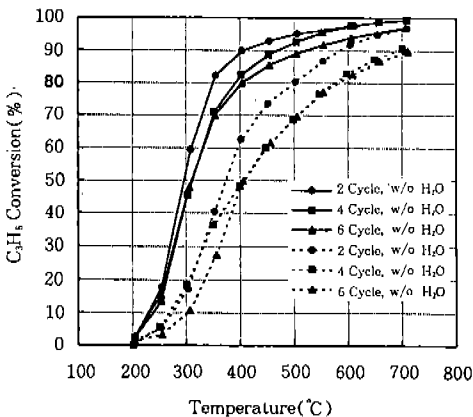


Fig.19 Conversion Efficiency of Aged Catalyst

실에서 제안한 IAE AGING MODE로 열화하여 열화모드 반복 회수에 따른 미세조직 관찰 및 표면적, 기공 체적, 기계강도 등의 물성 변화를 측정하고 정화율 측정 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) IAE AGING MODE로 2회 이상 반복한 경우, 수분의 공급과 무관하게 귀금속이 소결, 성장하였으며, 표면적이 40% 정도 감소하였다.
- 2) IAE AGING MODE로 4회 이상 반복한 경우 촉매의 표면적이 50% 이상 감소하였으며, 6회 반복한 경우 미세 기공 체적이 50% 이상 감소하였다.
- 3) 촉매의 열화가 진행됨에 따라 기계강도와 신뢰도는 증가하다가 감소하였으며, 이는 소결이 진행됨에 따라 초기에는 밀도가 증가되어 기계적 강도가 증가하나, 반복 회수가 증가함에 따라 소결과 함께 균열이 발생, 성장되어 이 균열이 Weak Point 역할을 하기 때문이다.
- 4) 촉매의 정화율은 열화 반복 회수가 증가됨에 따라 감소하며, 정화율 감소 폭은 수분을 공급하며 열화한 경우가 그렇지 않은 경우에 비해 크다.
- 5) 촉매의 열화는 고온에 의해 촉매 재료의 소결이 진행되어 귀금속이 성장하고, Washcoat 성분의 표면적과 미세 기공이 감소하며, 수분의 영향으로 촉매의 활성도가 급격히 감소한다.

참 고 문 헌

1. 崔炳喆, 金大中, 孫建奭, 李貴榮, “低公害自動車のためのCCC(Close-Coupled Catalyst) Systemの評價”, 日本自動車技術會 學術講演會前別集961, pp. 37~40, 1996.
2. A. Punke, U. Dahle, S. J. Tauster, H. N. Rabinowitz, and T. Yamada, “Trimetallic Three-Way Catalysts”, SAE 950255, 1995.
3. H. Tanaka, H. Fujikawa, and I. Takashi, “Excellent Oxygen Storage Capacity of Perovskite-Pd Three-Way Catalysts”, SAE 950256, 1996.
4. G. S. Son, B. C. Choi, and K. Y. Lee, “Electrically Heated Catalyst System for Low Emission Vehicle”, ASME ICE-Vol 26-1, pp. 9~18, 1996.
5. J. J. White, J. N. Carroll, M. J. Brady, W. M. Burkmyre and W. E. Liss, “Natural Gas Converter Performance and Durability”, SAE 930222, 1993.
6. K. P. Reddy, S. T. Gulati, D. W. Lambert and P. S. Schmidt, “High Temperature Durability of Electrically Heated Extruded Metal Support”, SAE 940782, 1994.
7. W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, Introduction to Ceramics, John Wiley & Sons, pp. 783~813, 1991.
8. E. Dorre and H. Hubner, Alumina, Springer-Verlag, pp. 74~90, 1984.
9. A. Khalili and K. Kromp, “Statistical Properties of Weibull Estimators”, J. Mat. Sci., 26, pp. 6741~6752, 1991.