

기공전구체를 이용한 고체전해질 연료전지의 동시소성 연구

문지웅 · 이홍림 · 김구대* · 김재동 · 이해원*

연세대학교 세라믹공학과

*한국과학기술연구원 세라믹공정연구센터

(1997년 10월 31일 접수)

Co-firing of Solid Oxide Fuel Cell Using Pore Former

Ji-Woog Moon, Hong-Lim Lee, Goo-Dae Kim*, Jae-Dong Kim and Hae-Won Lee*

Dept. of Ceramics, College of Eng., Yonsei University

*Ceramic Processing Research Center, Korea Institute of Science and Technology

(Received October 31, 1997)

요 약

YSZ 전해질층 양쪽에 기공전구체를 이용한 다공질의 양극과 음극층을 적층하여 동시소성법으로 고체전해질 연료전지를 제조하였다. 이를 위해 각 구성층의 소결 수축속도를 평가하였으며, 최종 수축속도보다는 초기 소결 수축속도의 조절이 동시소성에 성공하는 요인이었음을 확인하였다. 초기 소결 수축속도 조절은 60 wt% TZ8YS/40 wt% TZ8Y의 혼합분말로 이루어진 전해질층, 51 wt% NiO/49 wt%(70 wt% TZ8YS/30 wt% UT ZrO₂) 혼합분말로 구성된 음극층 그리고 80 wt% Strontium-doped lanthanum manganate(LSM, 1200°C 하소)/20 wt% UT ZrO₂ 혼합분말로 이루어진 양극 층들의 불균일 소결에 의해 달성되었다. 이로부터 전해질, 양극, 음극을 구성하는 모든 구성 층들의 소결 수축률은 소결과정 중 모든 범위의 온도에서 거의 수% 내외의 차이를 보이며 잘 매칭되었음을 확인할 수 있었다.

ABSTRACT

Unit cell of solid oxide fuel cell(SOFC) that consists of a dense yttria-stabilized zirconia (YSZ) electrolyte, a porous nickel-YSZ cermet anode, and a porous strontium-doped lanthanum manganate(LSM) cathode was fabricated from using pore former through co-firing technique. Initial sintering shrinkage rates of each layer were identified for fabricating SOFC. Heterogeneous sintering was very effective in tailoring shrinkage rate for three layers. The powder tailoring necessary for shrinkage rate matching are as follows ; electrolyte of 60% TZ8YS/ 40% TZ8Y mixture, anode of 51 wt% NiO/49 wt%(70 wt% TZ8YS/30 wt% UT ZrO₂) mixture, and cathode of 80% LSM/20% UT ZrO₂ mixture. The overall sintering shrinkage rate differences of three layers using these compositions were maintained in a few percent.

Key words : SOFC, Solid oxide fuel cell, Co-firing, Pore former, Heterogeneous sintering

1. 서 론

에너지 효율이 높고 차세대 청정 전원으로서 기대를 모으고 있는 SOFC(Solid Oxide Fuel Cells)는 MCFC(Molten Carbonate Fuel Cells)에 비하여 부식이나 전해질 관리의 문제점이 거의 없고 전류밀도가 MCFC의 약 2-4배에 이르고 연료의 내부 개질이 용이한 장점이 있다.^{1,2} 특히 셀의 크기면에서 두 방향으로 확장할 수 있는 평판형은 원통형에 비하여 분명한 장점을 제공한다고 보이

지만, 전지 구성요소인 양극, 음극, 전해질 그리고 인터커넥터의 적층체를 동시소성하는 것은 쉬운 일이 아니다. 각 층을 구성하는 분말의 충전 및 소결 특성에 따라 성형 및 소결 공정에서 공정결함을 유발하게 될 가능성이 매우 높다. 전지성능은 상기한 구성물질로 이루어진 적층소결체 내에 존재하는 공정결함의 수와 크기에 비례하여 저하되는 경향을 보이기 때문에 공정결함을 줄이는 것이 중요하다. 예를 들면, 적층소결체의 대표적인 공정결함은 균열과 층간 분리라 할 수 있다. 균열에 대

한 층간 누설(leakage)은 고체전해질 양단의 산소 분압차를 감소시켜 전지성능을 저하시킨다. 또한 층간 분리는 이온 및 전자전도의 유효면적을 감소시키기 때문에 전체 연료전지의 저항을 증가시켜 전지 성능을 저하시키는 원인이 된다.³⁾

따라서, 세라믹 분말로부터 제조되는 평판형 전지의 경우 다양한 형상화 방법이 사용되고 있지만, 적층체의 구조적인 안정성이나 공정결함의 발생은 분말의 물리/화학적 특성, 충전 특성, 소결 특성, 그리고 구성물질의 열적 특성에 의하여 결정된다. 이들 특성들은 모두 상호 밀접한 관계를 가지고 있기 때문에 한가지 공정인자의 제어에 의하여 전체 공정을 제어하는 것은 거의 불가능한 일이다. 또한 분말의 물리적 특성만 하더라도 소결 온도 범위와 소결 시간을 결정하는 분말의 비표면적, 분말의 충전성을 좌우하여 소결 수축율에 영향을 주는 분말의 형상, 평균입경, 입도 분포 등을 들 수 있다. 따라서 동일한 화학조성을 가지는 분말에 대하여도 상기한 요소들이 제어하는 직접적인 공정 변수인 분말의 하소조건, beneficiation 과정 등이 충전 및 소결에 큰 영향을 미치게 될 뿐만 아니라, 이외에도 입자 충전은 분말 성형법에 따라 큰 변화를 가지게 된다.

본 연구에서는 동시소성에 의해 고체전해질 연료전지를 구성하기 위해 치밀한 지르코니아 전해질층을 중심으로 양쪽에 기공전구체를 이용하여 제조된 다공질의 양극과 음극층을 적층하여 단위전지를 제조하였다. 각 구성층의 소결 수축을 차이는 각 구성층의 분말 자체의 소결수축을 등을 조절하여 불균일 소결에 의해 수% 내에서 제어할 수 있었으며, 이로부터 단위전지의 대형화에 적합한 기반 기술을 확립할 수 있었다.

2. 실험방법

2.1. 분말의 준비

본 연구에서는 고체전해질로서 8 mol%의 Y_2O_3 로 안정화된 지르코니아를 사용하였다. 고체전해질층의 제조를 위하여 일본 TOSOH사의 TZ8YS(비표면적=5.8 m²/g, 평균입경 0.3 μm)분말을 이용하였으며, 수축속도 조절을 위해서 일부를 TZ8Y(비표면적=15.8 m²/g, 평균입경 0.3 μm) 분말로 대체하였다.

음극층의 제조를 위해서는 평균입경 0.58 μm, 비표면적 3.5 m²/g인 NiO 분말과 TZ8YS 분말을 사용하였다. 동시소성 초기의 수축을 차이를 줄이기 위한 방법으로 음극층의 지르코니아의 일부를 영국 Unitec Ceramics (UT)에서 공급되는 Ytria Stabilized Zirconia 분말 (FYT13.0, 평균입경 2 μm)로 교체하여 단위전지를 구성하였다.

양극분말의 경우는 글리신-나이트레이트법(Glycine-Nitrate Process, GNP)⁴⁾에 의하여 LSM((La_{0.9}Sr_{0.1})_{0.9}MnO₃) 조성의 분말을 직접 합성하여 사용하였다. 기공전구체는 탈지를 용이하게 하기 위하여 속이 비고 겹질의 두께가 약 1 μm인 구형의 고분자를 사용하였다.

2.2. 테이프 성형

테이프 캐스팅을 위한 결합제는 PVB(Monsanto, B79)를 사용하였으며 가소제는 DBP(Di-n-butyl Phthalate)를 사용하였다. 양극과 음극의 경우 테이프캐스팅 슬러리는 세라믹 분말을 기준으로 기공전구체의 첨가량이 60~70 vol%에 이르는 범위에서 준비하였으며 분말과 기공전구체가 차지하는 부피분율을 최대한 높여서 기공전구체의 분리를 억제하였다.

2.3. 적층 및 탈지

일정한 크기의 성형 테이프를 적층기에 장입하고, 65°C에서 15분간 기공전구체가 파괴되지 않으며, 층간 분리가 일어나지 않는 최소의 압력인 10 kg/cm²로 적층한 후, 원하는 크기로 잘라내었다. 탈지는 공기중에서 600°C 까지 천천히 승온한 후 유지하여 잔류유기물을 완전히 제거하였다. 성형테이프에 포함된 높은 부피분율의 기공전구체가 탈지에 미치는 영향을 파악하기 위하여 열중량 분석을 행하였다.

2.4. 동시소성 및 소결 수축율의 평가

동시소성을 위해 탈지한 적층체들을 1350°C에서 5시간 동안 소결하였다. 양극과 음극의 소결체의 밀도는 증류수를 사용하여 아르키메데스법으로 구하여 개기공율을 계산하였으며, 동시소성 후의 미세구조를 SEM(S-4200, Hitachi, Japan)으로 관찰하였다. 각 층의 초기 수축율 매칭을 위해서는 1000~1350°C 범위의 열처리 후 각 소성체의 수축율을 측정하였으며 음극층의 경우는 30~100 wt% TZ8YS/0~70 wt% UT 혼합분말, 전해질층의 경우는 TZ8YS 분말에 TZ8Y 30~70 wt%, 그리고 양극층의 경우는 70~90 wt% LSM/10~30 wt% UT 혼합분말을 각층의 수축률 실험을 위해 준비하였다. 양극 LSM 분말과 UT지르코니아 분말의 고상반응 유무를 확인하기 위하여 1200°C에서 5시간동안 하소한 양극 분말과 약 30 wt%의 UT 지르코니아 분말을 혼합하여 가압성형한 시편을 1350°C에서 5시간동안 열처리한 후 XRD(Philips, PW1877) 분석을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 기공전구체를 사용한 다공성 음극 및 양극의 구성

Table 1. Sintering Shrinkage of YSZ Electrolyte as a Function of Sintering Temperatures

Sintering condition	Sintered density (%)	Linear Shrinkage (%)
1350°C, 5hr	96.8	22.1
1400°C, 5hr	97.9	22.2
1450°C, 5hr	98.0	22.3
1500°C, 5hr	98.8	22.7

음극 및 양극층의 기공전구체 함량을 결정하기 위한 우선 실험으로서 YSZ 고체전해질층의 소결 수축률의 기준을 설정하였다. SOFC 구성에서 고체전해질층이 가져야 할 미세구조적 조건은 공기나 연료가스의 침투에 의한 산소 분압차의 저하가 없어야 한다. 이를 만족시킬 수 있는 기본적인 요건은 소결밀도가 약 95% 이상에 이르러 잔류기공이 모두 고립상태의 폐기공을 이룰 수 있어야 한다.⁵⁾

실험에서 언급된 TOSOH 사의 TZ8YS 분말의 경우 1350~1500°C 범위에서 소결하여 얻은 소결수축률을 Table 1에 비교하였다. 이 온도 범위에서 얻은 소결밀도는 모두 96% 이상의 높은 밀도를 보였으며 거의 모든 잔류기공이 폐기공 상태임을 확인하였다. 또한 전해질의 소결수축률이 약 22% 범위였다. 이 전해질의 수축율을 기준으로 음극층과 양극층의 수축율을 설정하였다.

다공성 음극을 구성하기 위하여 본 연구에서 사용한 분말은 평균입径 약 0.3 μm인 YSZ, 0.58 μm인 NiO 분말과 기공체널을 형성할 약 40 μm인 기공전구체 분말을 사용하였다. 성형체에 포함된 기공전구체는 이를 둘러싸고 있는 분말 입자가 치밀화와 입성장을 거치는 동안 소멸하지 않아야 기공으로 잔류하게 된다. 이미 Lee 등의 연구⁹⁾에서 밝혔듯이 이면각과 기공 크기가 일정한 물질에 대하여 기공이 열역학적으로 불안정하여 수축/소결되려면 결정립의 크기가 어떤 임계크기보다 커야 한다고 알려져 있다.^{7,8)} 인조 기공을 첨가하여 잔류기공의 안정성 실험을 한 결과 기공 크기에 비하여 훨씬 큰 결정립을 만들어도 기공은 소멸하지 않음을 확인하였다. 이들은 기공 소멸은 열역학적인 장애요인보다는 속도론적인 제약에 의하여 지체된다고 주장하였다.⁹⁾

본 연구에서 속이 빈 기공전구체를 사용한 이유는 탈지 과정에서 발생하는 반응 생성물 가스의 양을 최소로 줄이기 위한 것이다. Fig. 1 은 YSZ 전해질 테이프와 NiO/YSZ/70 vol% 기공전구체인 음극 테이프를 탈지할 때 나타나는 TGA 결과를 비교한 것이다. 70 vol%나 되는 고분자 기공전구체를 첨가하였음에도 불구하고 무게 감량은 고분자 기공전구체를 전혀 사용하지 않은 전해질층과 거의 동일한 수준을 보여준다. 기공전구체의 속이 빈 상태이기 때

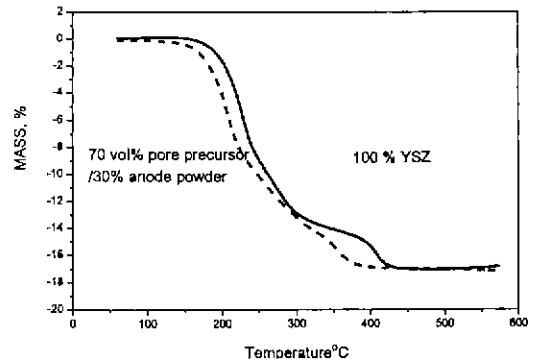


Fig. 1. TGA curves for YSZ electrolyte and NiO/YSZ/pore precursor tapes.

문에, 그 외벽 두께인 약 1 μm 정도만이 무게 감량에 영향을 미치기 때문이다. 이 기공전구체를 이용하여 YSZ/NiO/기공전구체의 복합 테이프가 양극층으로 제조되었다. 또한 양극의 경우에는 GNP(Glycine-Nitrate Process)법으로 합성한 LSM 분말을 사용하여 음극의 경우와 같이 테이프 캐스팅을 한 후 적층하여 복합테이프를 구성하였다.

3.2. 소결수축률 조절에 의한 동시소성

3.1절과 같이 소결수축률이 22~23.5%의 범위에서 존재하도록 제조된 전해질, 음극, 양극의 복합 테이프를 편칭하여 적층, 탈지하여 1350°C 에서 5시간 동시소성한 후의 음극층과 양극층의 미세구조를 각각 관찰한 사진이 Fig. 2(a),(b)에 나타나 있다. 소결체 내에 기공전구체에 의해 형성된 기공이 분포되어 있음을 관찰할 수 있었다.

Fig. 3 은 동시소성 후 3 cm×3 cm 단위전지의 YSZ 전해질층의 수평균열부분을 SEM으로 관찰한 미세구조 사진이다. 적층/탈지에 의하여 준비한 1 cm×1 cm와 3 cm×3 cm 크기의 단위 전지를 동시소성한 결과 1 cm×1 cm의 단위 전지는 거의 완전한 형태를 유지한 채 동시소성이 가능하였으나, 3 cm×3 cm의 단위 전지는 사진에서 보듯이 전해질층에 수평균열이 발생하였으며, 파단면의 표면이 매우 매끈한 상태를 보이는 것으로부터 수평균열이 동시소성 초기 단계에서 발생하였음을 짐작할 수 있다. 만약 수평균열이 동시소성의 마지막 단계에서 일어났다면 그 파단면은 적어도 결정립크기에 상응하는 굴곡을 보여야하지만, Fig. 3에 나타난 파단면의 굴곡은 결정립 크기에 비하여 훨씬 완만함을 보인다. 따라서 Fig. 3의 파단면은 두가지 가능성을 제시한다. 즉, 탈지 결합에 의한 균열이거나 소결초기에 소결수축 속도의 차이에 의한 균열의 가능성이다. 만약 탈지 결합에 의한 균열이라면 수평균열의 확률은 적층경계면에서

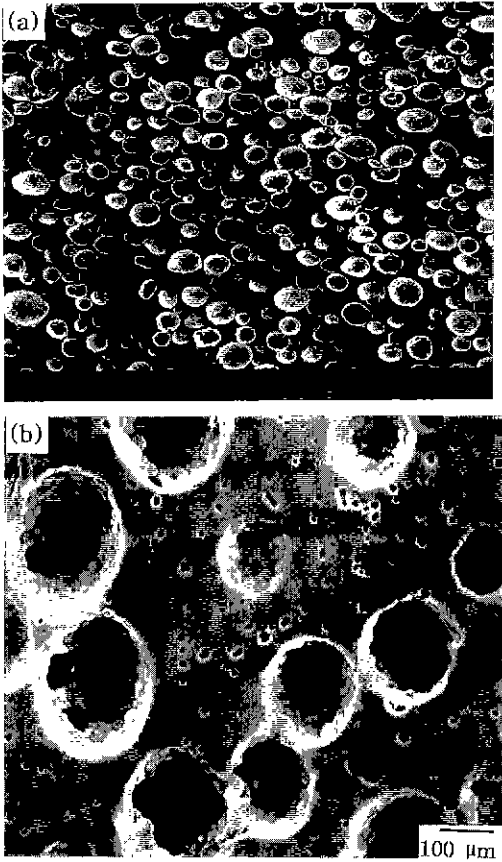


Fig. 2. SEM micrographs of polished section of sintered (a) anode layer and (b) porous LSM cathode layer.

층간분리에 의한 확률일 가능성이 훨씬 높다. 이것은 일반적으로 적층경계면의 분말층진구조가 구성층 내부에 비하여 상대적으로 불균일하기 때문이며, 또 다른 이유는 적층계면에 포획된 공기에 의하여 층간분리가 일어날 가능성이 더 높기 때문이다. 그러므로 본 연구에서는 단위전지의 대형화를 위한 기초연구로서 초기 소결단계에서의 수축속도에 대한 평가를 시도하였으며, 온도에 따른 소결수축율 대 소결속도의 그래프로 나타난 결과가 Fig. 4에 나타나 있다. 예상한 바와 같이 양극층과 전해질층간에 현저한 초기수축률의 차가 존재함을 볼 수 있다. 즉 초기소결수축율이 큰 양극물질이 치밀화되는 동안 발생하는 응력에 의하여 거의 치밀화가 일어나지 않아 강도가 약한 전해질층의 수직방향으로 인장응력이 걸려 수평균열이 전해질층의 중앙부를 따라 발달되는 것으로 판단된다.

3.3. 초기 소결수축속도 조정에 의한 동시소성

요약화회지

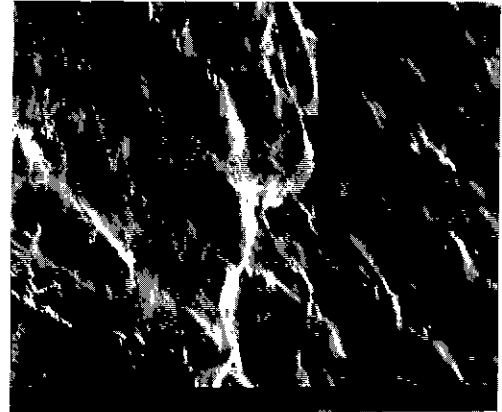


Fig. 3. SEM micrograph showing the surface of the lateral crack in YSZ electrolyte layer of the unit cell.

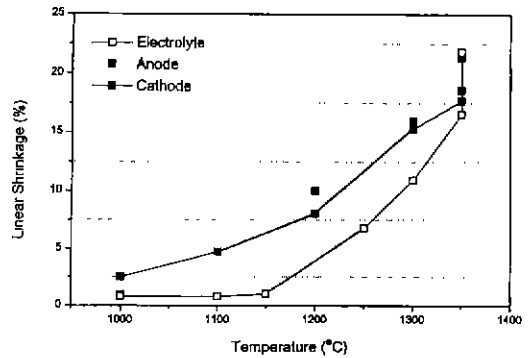


Fig. 4. Sintering shrinkage vs. temperature for component layers.

지금까지 언급하였듯이 각 구성층간의 초기 소결수축속도 특히 약 1200°C 이하에서의 소결수축속도를 조정하는 것이 동시소성의 가장 중요한 변수임을 알 수 있다. Fig. 5(a)는 음극층의 소결수축속도, 특히 초기 소결수축속도를 감소시키기 위하여 NiO/YSZ cermet 을 구성하는 TZ8YS 분말에 비해 훨씬 소결성이 떨어지는 조대한 YSZ 분말(UT, FYT13.0)을 첨가하여 소결수축속도를 감소시키는 실험의 결과이다. 조대 YSZ 분말을 약 30 wt% 정도 첨가한 경우는 1200°C 부근에서 전해질층과의 소결수축률차가 현저히 줄어드는 경향을 보여주며, 1250°C~1350°C 범위에서도 비교적 큰 차이가 없는 경향을 보여준다. 반면에 70 wt%의 조대 YSZ 분말을 사용할 경우는 최종 소결수축률이 전해질층에 비해 현저히 저하되는 경향을 보였다. 이러한 현상은 소결성이 떨어지는 분말을 소결성이 좋은 분말에 첨가할 경우 소결성이 떨어지는 분말을 둘러싸고 있는 소결성 좋은 분

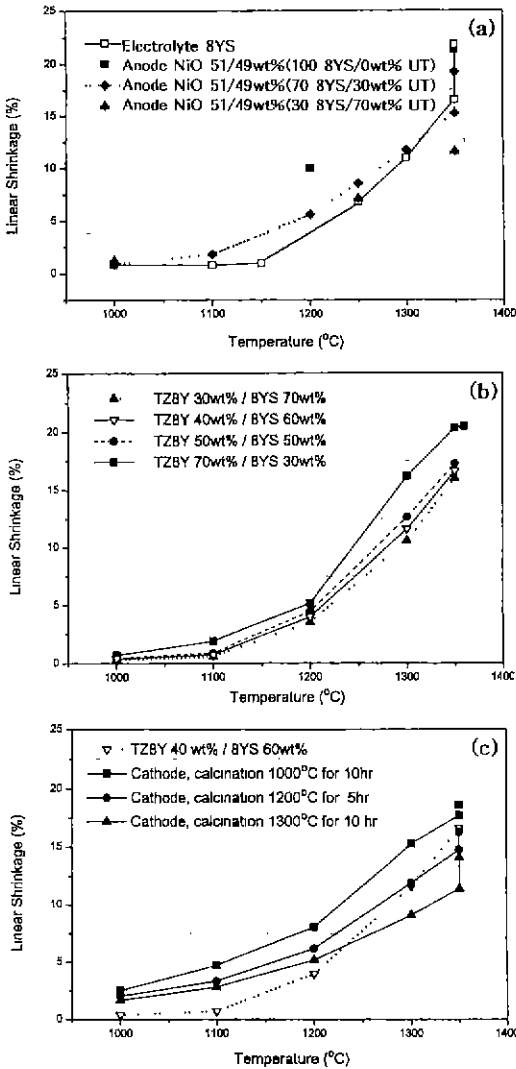


Fig. 5. Sintering shrinkage vs. temperature for anode, electrolyte and cathode layer.
 (a) anode layers containing various amounts of coarse YSZ powder
 (b) electrolyte layer containing high specific surface area TZ8Y
 (c) cathode layer prepared with powders calcined at different temperature.

말에 인장응력이 작용하여 일어나게 된다. 이와 같은 현상은 이미 복합재료의 소결에서 많은 논문이 발표된 바 있다.¹⁰⁻¹²⁾

전해질층의 경우는 Fig. 5(b)에 그 초기 소결수축속도를 조절할 결과가 나타나 있다. 비표면적이 각각 5.8 및 15.8 m²/g 분말의 혼합비에 따른 전해질층의 소결수축속도를 비교한 그림이다. 예상한 대로 비표면적 15.8 m²/

g 인 TZ8Y 분말의 양이 증가할수록 소결수축률은 점진적으로 증가하는 추세를 보여 준다. 특히 비표면적이 5.8(TZ8YS) 및 15.8 m²/g 분말의 혼합비가 약 6:4일 때 기준 음극층의 소결수축속도에 거의 근접하였음을 확인할 수 있다. Fig. 5(c) 에는 양극분말의 하소온도를 달리 하여 소결수축속도를 제어한 결과가 나타나 있다. 하소온도를 높여 비표면적이 감소할수록 시편의 소결수축속도는 감소하지만 여전히 다른 구성층에 비하여 저온부분에서의 소결수축률이 상대적으로 높은 것을 알 수 있다. 전해질과 음극층의 소결수축률 조정에서 사용한 바와 같이 소결성이 낮은 분말을 혼합하여 기지자체의 소결성을 감소시키는 방법을 양극층의 소결수축속도 조정에도 사용하였다. 즉 본 실험에서 양극층의 구성분말인 LSM 분말에 조대한 UT 지르코니아 분말을 혼합하여 소결수축속도, 특히 초기 소결수축률은 제어하고자 하였다.

LSM 양극 분말과 UT 지르코니아 사이의 고상반응 여부를 확인하기 위하여 1200°C 에서 5시간동안 하소한 LSM 분말에 약 30 wt%의 UT 지르코니아 분말을 혼합하여 가압성형한 시편을 1350°C 에서 5시간 소결한 후 XRD 분석을 하였다. Fig. 6 에서 나타난 결과처럼 LSM

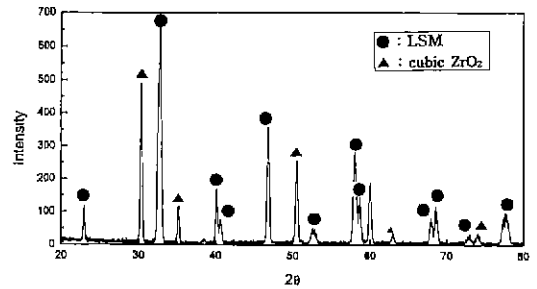


Fig. 6. XRD pattern obtained from LSM/UT ZrO₂ composite sintered at 1350°C for 5hrs.

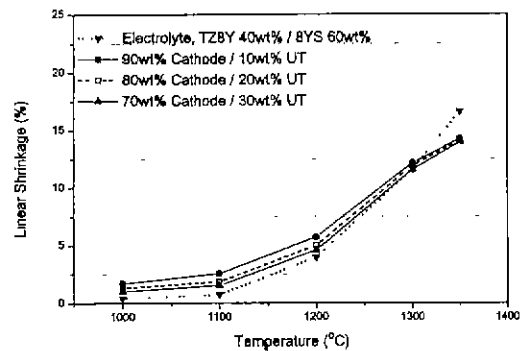


Fig. 7. Sintering shrinkage vs. temperature for cathode layers containing various amount of coarse ZrO₂ powder.

과 UT 지르코니아 사이에 큰 반응성이 없었으므로 UT 지르코니아 분말을 혼합하여 양극층의 초기 소결수축속도를 감소시키는 연구를 진행하였다. UT 지르코니아 분말을 10-30 wt% 혼합하였을 때 양극층의 소결수축속도를 보여 주는 것이 Fig. 7 이다. 조대한 UT 지르코니아

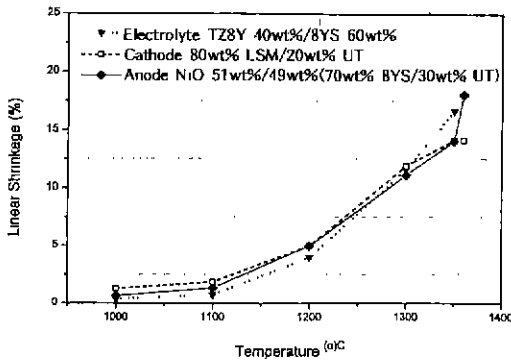
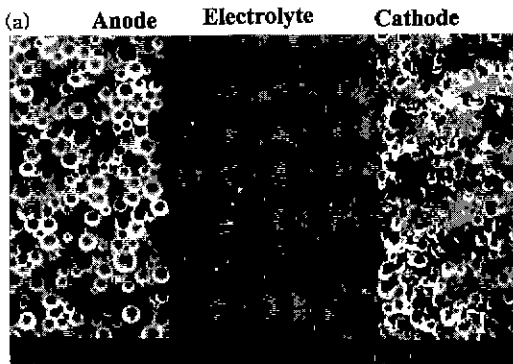


Fig. 8. Shrinkage matching for component layers in SOFC unit cell.



(b) Solid Oxide Fuel Cell

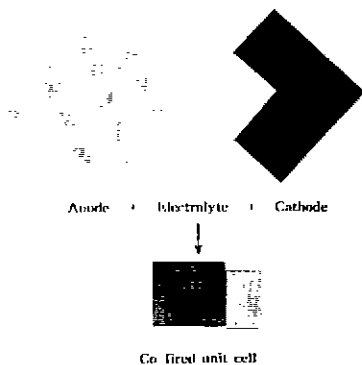


Fig. 9. SEM micrograph(a) and photograph(b) of 3 cm \times 3 cm unit cell.

분말을 약 20 wt% 정도 혼합한 경우 양극층의 소결수축률은 1100°C 에서의 2% 이하의 매우 낮은 값을 가져 다른 구성층의 소결수축률에 거의 근접한 값을 보였다.

본 절에서 의도한 각 구성층의 소결수축속도 조정의 결과를 요약하여 Fig. 8과 같이 나타내었다. 전해질, 양극, 음극을 구성하는 모든 구성층들의 소결수축률이 모든 온도에서 거의 수% 내외의 차이를 보이며 잘 매칭되어 있음을 확인할 수 있었다. 이러한 과정을 통한 동시소성 후의 결합없는 3 cm \times 3 cm의 단위전지를 전자현미경사진 및 일반사진으로 관찰한 것이 Fig. 9에 나타나 있으며, 단위전지의 대형화를 달성할 수 있는 가능성을 제시하였다.

4. 결 론

다공성 LSM/치밀층YSZ/다공성 NiO/YSZ로 이루어진 단위전지의 동시소성에 관한 연구로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

동시소성의 목표온도인 1350°C 에서 구성층의 소결수축을 매칭은 동시소성의 필요조건은 되지만 충분조건은 아님을 확인하였다. 최종 소결수축률 매칭만으로 동시소성된 3 cm \times 3 cm 크기의 시편인 경우, 전해질 중앙부를 관통하는 수평균열을 확인하였으며, 파단면의 미세구조 관찰로부터 이 수평균열의 원인은 초기 소결수축속도의 차이에 의한 것으로 생각된다. 이것으로부터 소결초기에 소결수축속도의 차이에 의한 균열의 가능성을 피하고 동시소성을 달성하기 위해서는 각층의 소결수축속도의 조정이 불가피함을 알 수 있었으며, 이를 위하여 각 구성층을 이루는 분말의 특성을 제어하였으며, 특히 소결속도가 서로 다른 분말을 혼합하여 불균일소결(heterogeneous sintering) 현상을 이용하여 매칭에 성공하였다. 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

- 전해질층 : 60% TZ8YS/ 40% TZ8Y의 혼합분말
- 음극층 : 51 wt% NiO/49 wt%(70 wt% TZ8YS/30 wt% UT ZrO₂)의 혼합분말
- 양극층 : 80% LSM(1200°C 하소)/20% UT ZrO₂ 혼합분말

REFERENCES

1. L.J. Gauckler, K. Sasaki, A. Mitterdorfer, M. Godickemeier and P. Bohac, "Processing of SOFC Ceramic Components," pp.545-566 in Proceeding of the 1st Eur. SOFC Forum, Ed. by UIF Bossel, 1994.
2. N.Q. Minh, "High-Temperature Fuel Cells; Part 2: The Solid Oxide Fuel Cell," *Chemtech*, **21**, 120-126 (1991.)

3. P. Zegers, "Status of SOFC Development in Europe," pp.16-20 in Proceedings of the 3rd Intern. Symp. on SOFC. Ed. by S.C. Singhal and H. Iwahara, Electrochem. Soc., 1993.
4. 김재동, 문지웅, 김구대, 김창은, "Glycine-Nitrate Process를 이용하여 산화물 출발물질로부터 (La,Sr)MnO₃ 분말의 제조," *요업학회지*, **34**(10), 1003-1008 (1997).
5. N.Q. Mihn, *J. Am.Ceram. Soc.*, **76**(3), 563 (1993).
6. 이해원, 윤복규, "다공성 세라믹스와 다공질층을 포함하는 적층체의 제조에 관한 연구 I, 기공구조," *한국요업학회지*, **31**(9), 1004-1052 (1994).
7. W.D. Kingery and Francois, "The Sintering of Crystalline Oxides, I. Interaction between Grain Boundaries and Pores," pp.471-498 in Sintering and Related Phenomena. Ed. by G.C. Kuczynski, N.A. Hooten, G.N. Gilbon, Gordon, and Breach, New York, 1967.
8. F.F. Lange and B.I. Davis, "Sinterability of ZrO₂ and Al₂O₃ Powders; The Role of Pore Coordination Number Distribution," pp.699-713 in Advances in Ceramics, Vol.12, Ed. by N. Claussen, M. Rule, and A.H. Heuer, The Am. Ceram. Soc., Westerville, OH, 1984.
9. J. Zaho and M.P. Harmer, "Effect of Pore Distribution on Microstructure Development II. First and Second-Generation Pores," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(7), 530-539 (1988).
10. L.C. De Jonghe, M.N. Rahaman and C.-H. Hsueh, "Transient Stress in Bimodal Compacts During Sintering," *Acta Metall.*, **34**(7), 1467-71 (1986).
11. T.N. Tieggs and P.F. Becker, "Sintered Al₂O₃-SiC Whisker Composites," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**(2), 339-42 (1987).
12. M.N. Rahaman, L.C. De Jonghe, "Effect of Rigid Inclusion on the Sintering of Glass Powder Compacts," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(12), C348-C351 (1987).