

고체산화물 연료전지용 금속접속자의 산화거동

김상우 · 이병호* · 김금호
한국과학기술연구원 세라믹공정센터
*삼화콘덴서주식회사
(2000년 5월 25일 접수)

Oxidation Behaviors of Metallic Interconnectors for Solid Oxide Fuel Cells

Sang-Woo Kim, Byong-Ho Lee and Gyeong-Ho Kim
Ceramic Processing Research Center, KIST, Seoul, 139-791, Korea
*Samwha Capacitor Co., Ltd., Kyungki-Do, 449-880, Korea
(Received May 25, 2000)

초 록

중온형 고체산화물 연료전지용 금속접속자로서의 적용가능성을 알아보기 위하여 Ducrolloy 및 Ferritic 스틸의 산화거동을 연구하였다. Ducrolloy는 고온저항이 주기적인 증감을 보이며 산화크롬막의 형성에 의해 시간에 따라 더 이상의 저항증가가 없이 장기 산화안정성을 보였다. 반면, Ferritic 스틸은 고온산화에 의해 형성된 표면 산화철막의 박리가 일어날 뿐 아니라 저항이 크게 증가함을 보여 금속접속자로 응용을 위해서는 내산화코팅이 필요하였다.

ABSTRACT

Oxidation behaviors of chromium based alloys Ducrolloy and high chromium Ferritic steel were investigated for application as a metallic interconnectors of an intermediate temperature range solid oxide fuel cells(SOFC). Ducrolloy showed a periodical increase and decrease of high temperature resistance and did not show further the increase of resistance with time by forming a stable chromium oxide layer. It was explained that Ducrolloy had long-term stability for high temperature oxidation. However, Ferritic steel showed that electric resistance was highly increased with time, as well as its surface iron oxide layer formed by oxidation was stripped off. Protective surface coatings for high temperature oxidation resistance was required in Ferritic steel for using as metallic interconnectors.

Key words : Metallic interconnector, Oxidation, SOFC, Ducrolloy, Ferritic steel

1. 서 론

발전효율이 높으면서 환경오염이 없는 차세대 청정에너지 원으로 고체 산화물 연료전지(SOFC)를 들 수 있다.^{1,2)} SOFC는 단전지 혹은 스택 형태, 운전온도에 따라 다른 종류의 연료전지가 개발되고 있다.^{3,4)} 이들 SOFC중 제조공정이 간단하면서 전력밀도가 높고 대형화가 쉬운 평판형 SOFC에 대한 연구가 활발하다.^{5,6)} 평판형 SOFC는 작동온도가 높아 세라믹 단전지 제조 뿐만 아니라 고온에서 사용할 수 있는 금속접속자의 선택이 가장 큰 해결과제이다.⁷⁾

일반적인 평판형 SOFC는 작동온도가 금속재료의 사용온도인 1000°C이며 중온형이라도 800°C로 매우 높다.^{4,8)} 사용되는 환경도 산화 분위기 뿐만 아니라 폐가스 분위기의 극한 환경이다. 이 때문에 스택을 구성하는 금속접속자는 단전지에서 나오는 전기를 이송해야 하기 때문에 고온에서 견딜 수 있는 값비싼 초내열 합금인 Ducrolloy가 주로 사용된다.⁹⁾ 초내열 합금의 금속접속자는 평판 SOFC 스택의 약 50%에 해당하는 가장 큰 비용을 차지하고 있다. 금속접속자의 높

은 비용이 평판 SOFC의 상용화에 가장 걸림돌이 되는 것 중에 하나이다.¹⁰⁻¹²⁾ 이를 위해 고온안정성이 있으며 가격 경쟁력이 있는 금속접속자에 대한 적용가능성 연구가 필요하다.

따라서 본 연구에서는 금속접속자로 Ducrolloy 및 Ferritic 스틸에 대한 산화특성과 고온 장기안정성을 연구하였다.

2. 실험방법

2.1. 금속접속자의 특성

금속접속자의 산화 특성을 조사하기 위하여 본 실험에서 사용한 금속접속자인 5% Fe와 1% Y₂O₃ 함유 Cr 조성의 Plansee Ducrolloy와 13-15% Cr함유 Fe 조성의 Ferritic 스틸에 대한 물성을 Table 1에 정리하였다. 두 금속접속자 모두 세라믹 단전지의 열팽창율을 고려하여 선정되었다.

2.2. 산화특성 측정

두 금속접속자의 산화거동을 알아 보기 위하여 먼저 산화

Table 1. Physical and Mechanical Properties of Metallic Interconnectors

	Ducrolloy CFR (CrFeY ₂ O ₃)	Ferritic stainless steel(430F)
Density(g/cm ³)	7.2	7.8
Elastic modulus(GPa)	260-300	200
Mean coefficient of thermal expansion (°C × 10 ⁶)	11.3	11.4
Electric conductivity(S/m)	3.4 × 10 ⁶	13.9 × 10 ⁶
Thermal conductivity, RT	35	20.2
Tensile strength(MPa)	470-700	585-860
Melting point(oC)	1900	1425-1510
Main composition	Cr based alloy Fe: 5 wt% Y ₂ O ₃ : 1 wt%	Fe based alloy Cr: 16-18 at% Mn: 1.25 at% Si: 1 at% Mo: 0.6 at%

전 및 800°C에서 40시간 산화 후의 금속접속지 표면에 생성한 상과 조성을 확인하기 위하여 박막 XRD(PW1720, Philips사, Holland), WDS(JXA-8600, JEOL사, Japan), 그리고 AES(Φ-670, PERKIN-ELMER사, USA) 분석을 하였다. 또한 상온저항과 고온저항을 각각 측정하였다.

상온 저항은 상기의 두 시편을 상온 및 SOFC의 사용온도인 800°C에서 10 및 40시간 산화하여 상온으로 냉각한 후 Kiethley사 224 Current source와 Kiethley사 197 Microvolt DMM을 사용하여 시편 양단의 전극에 전류를 -5 mA에서 5 mA까지 인가하여 측정한 I-V 곡선으로부터 구하였다. 이 때 사용한 시편크기는 18×18×3 mm이었다.

고온저항은 상기의 산화처리하지 않은 두 시편을 대기압 하에서 800°C에서 장시간 유지하면서 AC impedance analyser(Solartron SI 1260)를 이용하여 시간에 따른 시편저항의 변화를 측정하였다. 측정에 사용한 시편의 형상은 사각 판상 (약 10×10×2.5 mm)이었으며, 시편 양쪽 면에 전극을 구성한 후 2단자 전극법으로 100-0.1 Hz 범위에서 저항 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 금속접속지의 산화반응

Fig. 1은 산화처리 전 금속접속지인 Ducrolloy (a)와 Ferritic 스틸 (b) 시편표면의 XRD 결과이며, Fig. 2는 800°C에서 40시간 대기중에서 산화처리 후 Ducrolloy (a)와 Ferritic 스틸 (b) 시편의 표면을 각각 XRD 분석한 결과이다. Fig. 1(a) 및 (b)의 XRD 결과, 열처리 전 시편은 각각 Ducrolloy 단일상과 Fe-Cr 합금의 Ferritic 스틸 단일상이

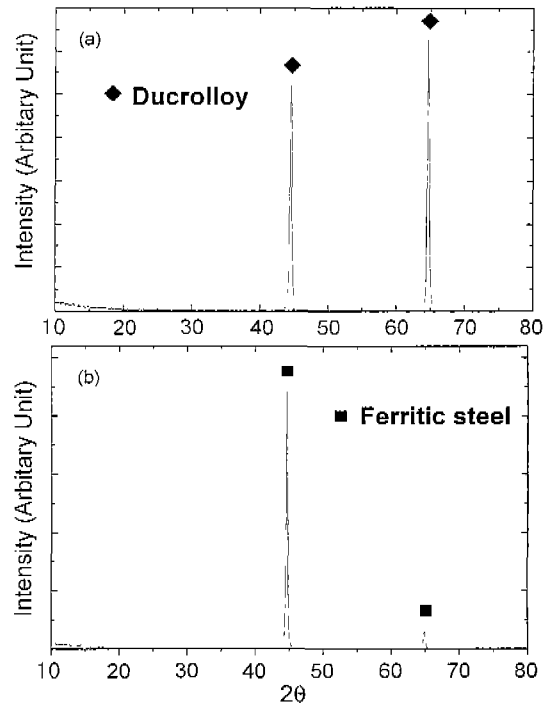


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of metallic interconnectors; (a) Ducrolloy and (b) Ferritic steel before oxidation.

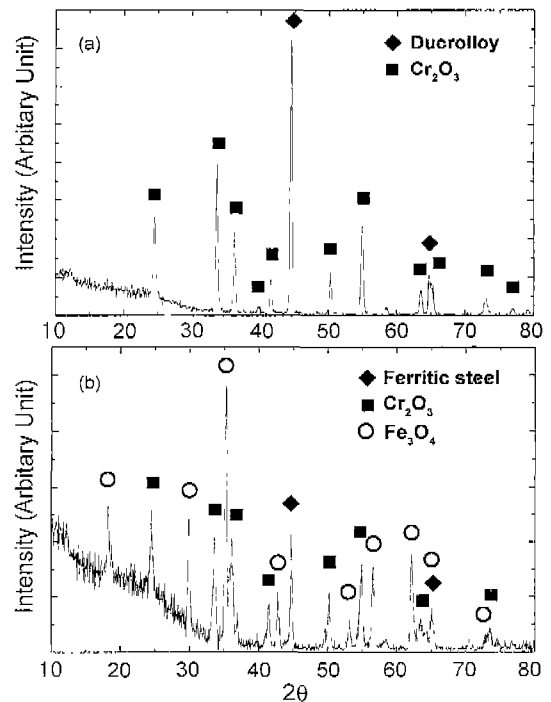


Fig. 2. Thin film X-ray diffraction patterns of metallic interconnectors: (a) Ducrolloy and (b) Ferritic steel after oxidation at 800°C for 40 h.

관찰된다. 반면 Fig. 2(a) 및 2(b)의 장시간동안 고온 열처리 후에는 산화에 의해 각기 다른 이차상이 생성됨을 확인

할 수 있다.

Ducrolloy는 장시간 열처리에 의해 일부가 산화되어 이차상으로 Cr_2O_3 가 생성되며, Ferritic 스틸은 산화에 의해 Fe_3O_4 가 주상으로 생성되고, 이차상으로 Cr_2O_3 가 생성된다. Ducrolloy인 경우 Ducrolloy의 주 피크가 이차상인 Cr_2O_3 보다 큰 반면 Ferritic 스틸은 Fe_3O_4 가 주 피크로 되어 Ducrolloy 보다 Ferritic 스틸의 산화가 훨씬 많이 진행되었음을 알 수 있다. 금속의 산화에 의해 생성된 산화물은 다음과 같은 산화반응을 통하여 일어난다.

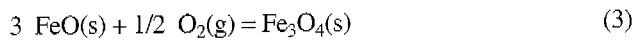
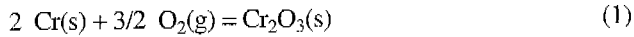


Fig. 2의 XRD 결과에서 보는 바와 같이 Ducrolloy의 산화는 Cr이 산화크롬으로 산화됨에 의해 일어나기 때문에 (1)의 반응이 지배적이다. Ferritic 스틸은 (1)의 반응 뿐 아니라 Fe가 산화철로 산화됨에 의한 것이 주 산화원으로 작용하므로 (2) 및 (3)의 반응이 함께 일어난다. 반응 (2)에서의 FeO는 중간생성물로 매우 불안정하기 때문에 바로 (3)의 반응으로 진행된다. XRD 결과 Ferritic 스틸의 Fe 산화에 의해 생성된 물질이 Fe_3O_4 상 만이 검출된 것은 반응 (2)의 FeO가 중간생성물로 (3)의 산화반응이 매우 빠르게 진행하였음을 의미한다.

Fig. 3은 800°C 에서 40시간 대기중에서 산화처리한 Ducrolloy (a)와 Ferritic 스틸 (b) 시편의 표면을 관찰한 SEM 사진이다. Ducrolloy는 표면박리 등의 결함이 없고 전체적으로 균일한 산화가 일어남을 볼 수 있다. 육안관찰 결과 Ducrolloy가 고온산화에 의해 진녹색의 표면산화층이 형성되었음을 볼 수 있어 이차상인 Cr계 산화물이 형성되었음을 확인할 수 있다. 반면 Ferritic 스틸은 장시간 고온산화로 이차상 생성 뿐만 아니라 산화층의 박리가 관찰된다. 이차상인 석출물은 XRD 결과에서 본 바와 같이 산화크롬 혹은 산화철임을 알 수 있다.

상기의 결과로부터 Ducrolloy는 표면 산화층이 생성되면 생성된 산화층에 의하여 산화가 진전되는 것을 막을 수 있음을 보여준다. 기존 연구에서 보고한 바와 같이⁹⁻¹¹⁾ Ducrolloy 표면에 생성된 산화크롬층이 초기에는 산화방지 효과를 보이나 두께가 일정이상으로 두꺼워지면 열팽창율의 차이로 표면 균열이 발생하여 다시 산화가 진행된다. Ducrolloy의 산화는 상기의 과정이 반복되어 일어나지만¹³⁾ 장시간 산화안정성을 보임을 알 수 있다. 두 금속접속자의 산화과정을 비교하면, Ducrolloy는 표면의 Cr이 외부 산소와 만나 Cr_2O_3 로 산화가 점진적으로 내부로 진행되면서 일어나지만, Ferritic 스틸은 산화하기 쉬운 표면의 Cr이 Cr_2O_3 로 산화되면서 분상된 Fe가 Fe_3O_4 로 산화됨을 알 수 있다.

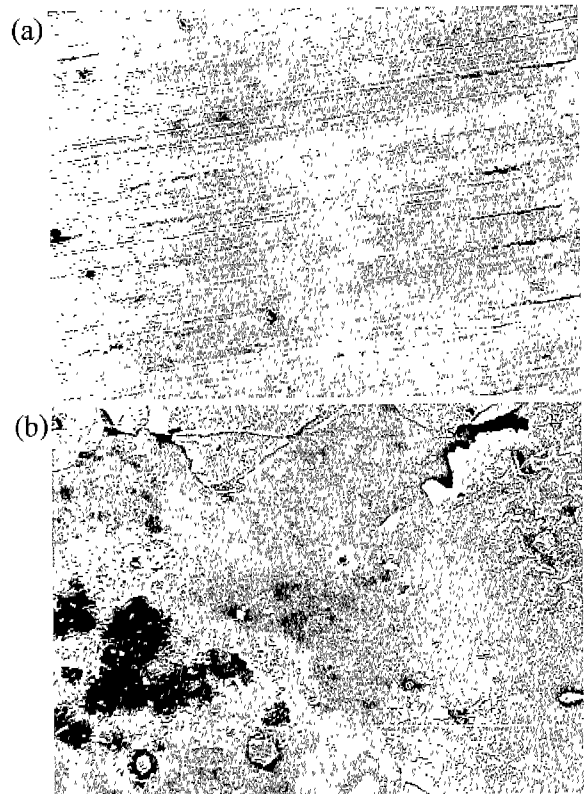


Fig. 3. Low magnification S.E.M. image of (a) Ducrolloy (b) Ferritic steel after oxidation at 800°C for 40 h.

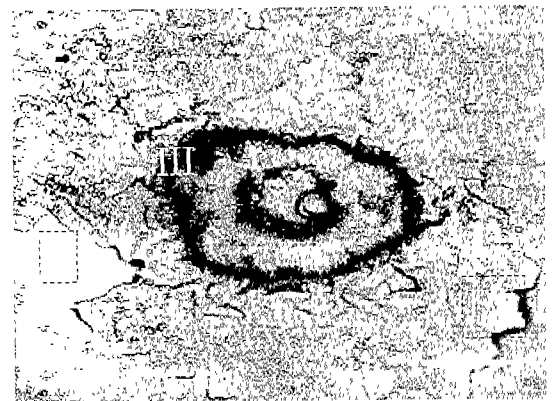


Fig. 4. Back scattered S.E.M. image of Ferritic steel after oxidation at 800°C for 40 h.

3.2. 산화막의 성분분석

Fig. 4는 산화분위기에서 800°C 에서 40시간 열처리한 Ferritic 스틸 표면의 back scattered 이미지로 관찰한 SEM 사진이다. 관찰한 결과 Ferritic 스틸은 표면박리된 부분 IV, 석출물 III이 생성되었으며, 밝은 부분 I은 산화과정 중에 박리에 의해 표면 산화층이 떨어져 나갔음을 알 수 있다. 이는 Ducrolloy의 경우 표면 산화층이 생성되면 생성된 산화층에 의하여 산화가 진전되는 것을 막을 수 있으나 Ferritic 스틸에서는 형성된 초기 산화층이 더 이상의 산화를

저지하지 못함을 보여준다. 또한 Ferritic 스틸은 표면 산화층이 대부분 박리가 일어나기 때문에 Ducrolloy에 비해 표면에 생성된 산화층이 산화를 효과적으로 억제하지 못하여 산화속도가 매우 빠름을 알 수 있다. Ferritic 스틸의 표면박리층은 육안관찰 결과 대부분 검은 산화층이어서 XRD 결과에서 본바와 같이 마그네타이트 상인 Fe_3O_4 가 주 성분임을 확인할 수 있다.

Fig. 5는 $800^{\circ}C$ 에서 40시간 열처리한 시편인 Ducrolloy 표면 산화층 및 Ferritic 스틸의 표면 산화층에 대하여 EPMA 성분분석한 스펙트럼이며 Table 2는 EPMA의 정량분석 결과이다. EPMA 분석시 일어나는 charging 효과를 방지하기 위하여 시편 모두 Au 코팅을 하였기 때문에 이로 인하여 모든 시편의 EPMA 스펙트럼에 Au 피크가 관찰된다. (a)의 Ducrolloy 표면 산화층을 분석한 결과 Fe는 거의 관찰되지 않고 주로 Cr성분이 관찰되어 표면 산화층이 산화크롬임을 알 수 있다.

Fig. 5(b)-(e)는 Ferritic 스틸의 성분 스펙트럼으로 Fig. 4의 미세구조 사진에 표기한 부분을 관찰한 것이다. (b)는 I의 매우 밝은 영역이며 (c)는 II의 전체적인 분포를 보이는 표면산화층이며, (d)는 III의 검은 석출물, 그리고 (e)는 IV의 표면박리층에 대한 EPMA 성분분석 결과이다. I 영역을 EPMA 관찰한 Fig. 5(b)의 결과는 Fe가 주성분이고 Cr, Si

가 존재함을 보여준다. Table 2의 정량분석 결과는 각각의 성분이 금속 Ferritic 스틸과 거의 동일한 조성을 나타내고 있어 산화층이 박리되고 난 후 새로 드러난 금속 Ferritic 스틸 표면임을 알 수 있다. II의 산화층은 Fe_3O_4 및 Cr_2O_3 가 혼재하고 있음을 보여 주고 있다. 드물게 관찰되는 III의 석출물은 주성분으로 Fe, Mn, Cr의 세 성분이 관찰되고 있어 Cr_2O_3 및 Fe_3O_4 혹은 Mn-Fe계 산화물이 생성한 것으로 판단된다. Fig. 2의 XRD 결과 Cr_2O_3 및 Fe_3O_4 두 상반이 관찰된 것은 III의 석출물이 국부적으로 형성된 결과이다. IV의 표면박리층은 대부분이 Fe 성분으로 검은 색을 띄는 것으로부터 Fe_3O_4 임을 알 수 있다. 그의 미량성분으로 Si와 Cr이 관찰되어 Cr_2O_3 외에 SiO_2 가 생성되었을 것으로 예상된다.

Ducrolloy의 산화는 주로 증기압이 낮은 Cr이 표면에서 산화하여 산화크롬층이 생성하는 과정에 의한 것이나 Ferritic 스틸은 산화원으로 작용하는 주 원소인 Fe, Cr 뿐 아니라 미량성분인 Mn, Si도 산화반응에 참여하여 산화과정이 매우 복잡하다. 금속접속자의 산화를 방지하기 위한 대책은 안정한 산화층을 만드는 것이다. Ferritic 스틸의 경우 주 구성원소인 Fe 산화에 의해서 안정한 산화층이 형성되지 못하고 박리가 일어나는 것이 가장 큰 문제이다. 또한 미량성분인 Mn, Si등도 산화반응에 참여하여 석출물을 만들기 때

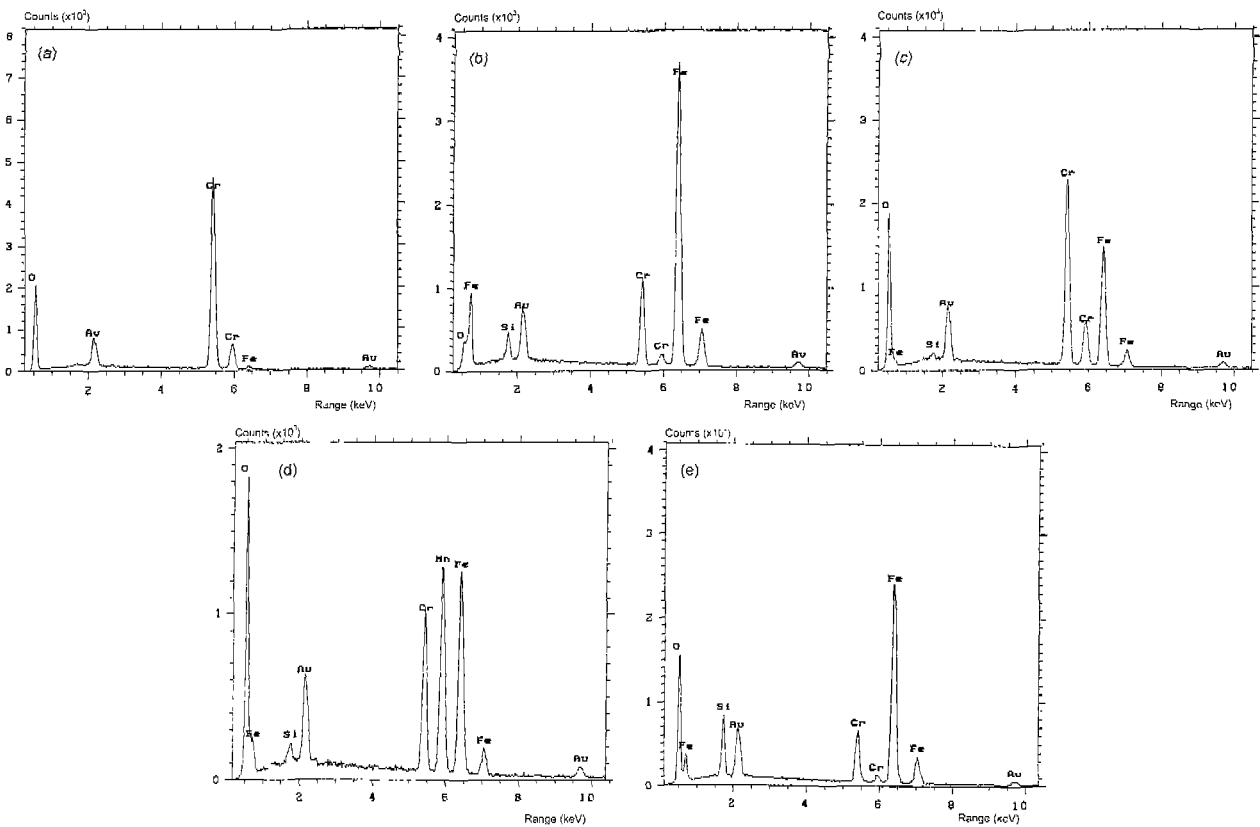


Fig. 5. Results of EPMA qualitative analysis of (a) Ducrolloy, and (b)-(e) Ferritic steel after oxidation at $800^{\circ}C$ for 40 h in oxidative atmosphere.

Table 2. Quantitative Analysis of Oxidized Metallic Interconnectors by EPMA (wt%)

Component		Cr	Fe	Si	Mn
Ducrolloy		97.7	2.3	-	-
Ferritic Steel	I	13.1	83.6	2.9	-
	II	47.6	51.4	1	-
	III	21.4	44.0	1.6	33.0
	IV	11.3	79.6	9.1	-

문에 장시간 안정한 산화층이 생성되지 못한다. 따라서 Ferritic 스틸이 Ducrolloy와 같은 산화거동을 가지도록 안정한 산화층을 형성하기 위해서는 Fe의 산화를 막아주는 표면 산화층을 미리 형성하는 내산화막 코팅이 요구된다.

3.3. 산화저항

Fig. 6은 산화처리하기 전의 Ducrolloy 및 Ferritic 스틸과 800°C에서 10시간 및 40시간 대기중에서 각각 산화처리한 후의 Ducrolloy 및 Ferritic 스틸의 상온 저항측정 결과이다. 두 시료 모두 산화전에는 저항이 0.1 Ω · cm 이하로 낮은 저항을 가지며 산화시간이 10시간까지는 저항 변화가 서서히 일어난다. 10시간에서 Ducrolloy가 Ferritic 스틸 보다 상온 저항이 오히려 높은 것은 Ducrolloy 산화가 초기에 Cr의 산화에 의해 매우 빠른 속도로 일어남을 알 수 있다. 40시간으로 산화시간이 증가하면 저항이 큰 폭으로 증가함을 볼 수 있어 산화가 진행됨을 알 수 있다. 40시간후의 상온 저항은 Ducrolloy에 비해 Ferritic 스틸이 매우 높은 저항치를 나타낸다. 상온에서 Ferritic 스틸이 높은 저항을 나타내는 것은 산화가 많이 진행되어 산화층의 두께가 증가함에 의한 요인도 있지만 Ferritic 스틸의 주 산화 생성물인 산화철이 높은 저항을 나타내기 때문이다. 상온 저항으로 고

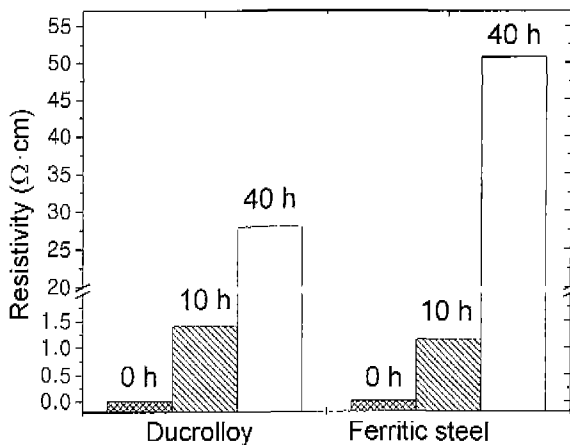


Fig. 6. Room temperature resistivity of Ducrolloy and Ferritic steel before and after oxidation at 800°C for 40 h in oxidative atmosphere.

온에서의 금속접속자의 전기전도도를 직접 비교 예측하기는 어렵지만, 산화가 크게 일어나는 시편인 Ferritic 스틸이 고온에서 낮은 전기전도도를 보일 것임을 예상할 수 있다.

Fig. 7은 Ducrolloy와 표면처리를 하지 않은 금속 Ferritic 스틸을 대기중에서 800°C로 장시간 유지하면서 시간에 따른 고온저항을 2단계법으로 측정한 결과이다. 2단계법의 고온저항 측정법은 백금선의 저항 때문에 각 시편에 대하여 저항의 절대치로 비교할 수 없지만 상대적인 비교가 가능하다. Ducrolloy는 초기 2시간 40분까지 시간이 증가함에 따라 저항이 급격히 상승하여 피크를 이루다가 6시간 40분까지 다시 급격히 감소한다. 그 후에는 약 15시까지 저항변화가 거의 없다가 저항이 다시 상승하다가 감소하는 경향을 계속 반복하는 특징을 보인다. 반면 금속 Ferritic 스틸은 초기 3시간 30분까지 급격한 상승을 하였다가 6시간 30분까지 저항이 거의 일정하게 된다. 그 후 23시간까지 다시 저항이 급격히 상승한 뒤 36시간까지 서서히 감소하기 시작하다가 65시간까지 계속 증가함을 보인다.

Ducrolloy는 저항이 상승했다가 다시 감소하는 경향을 반복하지만 전체적인 저항증가의 속도가 느린 반면 Ferritic 스틸은 초기 저항증가율이 클 뿐만 아니라 지속적으로 저항이 증가함을 보인다. Ducrolloy에서 산화의 주 원인으로 작용하는 것은 XRD 결과에서 살펴 본 바와 같이 Cr이다. Ducrolloy의 고온저항이 증가, 감소를 반복하는 것은 Ducrolloy의 주 산화원인 Cr의 산화에 의해 Cr₂O₃의 산화층이 형성되고 형성된 산화층에 의해 산화가 감소하였다가 다시 산화하는 과정이 반복적으로 일어남에 의한 것으로 추정된다. 반면 Ferritic 스틸은 Cr 뿐만 아니라 Fe가 산화되므로 고온저항이 급격히 상승하고 산화층이 생성후 잠복기간을 갖다가 다시 산화하면서 저항이 증가하는 경향을 보인 것으로 판단된다. 시간에 따른 고온저항의 증가 혹은 감소하는 현상은 산화메카니즘 뿐만 아니라 산화속도와 산화생성층과 전극간의 계면저항과도 관련이 있기 때문에 고온저항의 변

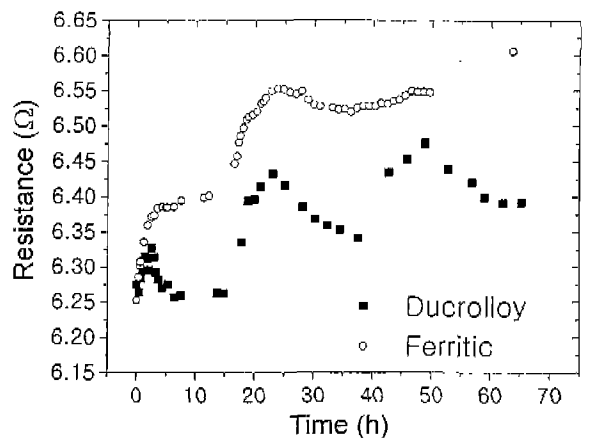


Fig. 7. High temperature resistance of Ducrolloy and Ferritic steel measured at 800°C in oxidative atmosphere.

화를 정확히 설명하기 위해서는 산화키네틱스등의 후속 연구가 필요하다고 생각된다.

4. 결 론

중저온 평판형 고체산화물 연료전지의 금속접속자에 대한 산화특성 및 내산화막 제조에 대한 연구결과로부터 다음의 결론을 얻었다.

금속접속자로 사용한 Ducrolloy 및 Ferritic 스틸에 대하여 800°C의 고온에서 40시간까지 유지 후 상온저항을 측정 한 결과 저항의 증가는 Ducrolloy에서는 산화크롬이, Ferritic 스틸에서는 산화철과 산화크롬이 주 원인으로 작용하였다.

고온저항은 Ducrolloy에는 시간에 따라 저항이 계속 증가하기 보다 일정시간 후에는 주기적으로 저항증감이 반복되는 산화패턴을 보여 장기적 안정성을 보였다. 반면, 금속 Ferritic 스틸은 시간에 따라 저항변화가 매우 크고 저항이 계속 증가해 산화가 박리에 의해 지속적으로 촉진되어 장기 안정성이 없음을 알 수 있었다.

결론적으로 Ducrolloy와는 달리 Ferritic 스틸은 고온에서 산화에 매우 취약한 산화철이 생성되어 금속표면층의 박리가 일어나 장기 안정성이 없기 때문에 SOFC용 금속접속자로 응용하기 위해서는 표면의 내산화막 코팅이 필요함을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. A. J. Appleby, "Fuel Cell Technology: Status and Future Prospects," *Energy*, **21**(7/8), 521-653 (1993).
2. N. Q. Minh, "Ceramic Fuel Cell," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(3), 563-588 (1993).
3. W. Winkler and J. Kruger, "Design and Manufacturing of a Tubular Solid Oxide Fuel Cell Combustion System," *J. Power Sources*, **71**(1-2), 244-248 (1998).
4. L. G. J. Dehaart, K. Mayer, U. Stimming and I. C. N. Vinke, "Operation of Anode-supported Thin Elec Trolyte Film Solid Oxide Fuel Cells at 800-degrees-C and below," *J. Power Sources*, **71**(1-2), 302-305 (1998).
5. L. J. Frost, R. M. Privette and A. C. Khandkar, "Progress in the Planar Cpn Sofc System Dcsign," *J. Power Sources*, **61**(1-2), 135-139 (1996).
6. T. Matsushima, T. Ogata, I. Nemoto and T. Yumiba, "Development of Electrode Supporting Type Solid Oxide Fuel Cell," Transactions of the Institute of Electrical Engineers of Japan B-A Publication of Power and Energy Society, **116-B**(9), 1060-1067 (1996).
7. W. Winkler and J. Koeppen, "Design and Operation of Interconnectors for Solid Oxide Fuel Cell Stacks," *J. Power Sources*, **61**(1-2), 201-204 (1996).
8. N. Q. Minh, "High-Temperature Fuel Cell. Part 2 : The Solid Oxide Cell," *CHEMTECH*, **21**, 120-126 (1992).
9. M. Kurbjuhn, J. Ernst, J. Ruska, D. Stolten and W. Sch fer, "Ceramic SOFC Interconnector: Long-Term Stability and Cost Effective Manufacturing," *Electrochemical Proceeding.*, **Vol. 97-18**, 1316-1317 (1997).
10. W. Köck, H. P. Martinz, H. Greiner and M. Janousek, "Development and Processing of Metallic CR Based Materials for SOFC Parts," *Electrochemical Proceeding.*, **Vol. 95-1**, 841-849 (1995).
11. W. Thierfelder, H. Greiner and W. Köck, "High-Temperature Corrosion Behaviour of Chromium Based Alloys for High Temperature SOFC," *Electrochemical Proceeding.*, **Vol. 97-18**, 1306-1315 (1997).
12. H. Greiner, T. Gr gler, W. Köck and R. F. Singer, "Chromium Based Alloys for High Temperature SOFC Application," *Electrochemical Proceeding.*, **Vol. 95-1**, 879-888 (1995).
13. 김상우, 이병호, 이종호, "고체산화물 연료전지용 금속접속자의 내산화막 제조," 한국세라믹학회지, **37**(9), 887-893 (2000).