

Ni₃Al 금속간화합물 첨가에 따른 MCFC용 다공성 Ni 소재 양극내 Ni 결정립 성장 억제특성

김윤성 · 위정호 · 임준혁* · 전해수[†]

고려대학교 화학공학과

*부경대학교 화학공학과

(1998년 8월 1일 접수, 1998년 11월 13일 채택)

Effect of Ni₃Al Intermetallic Compound Inclusion on Ni Grain Growth Inhibition in MCFC Porous Ni-Base Anode

Yun-Sung Kim, Jung-Ho Wee, Jun-Heok Lim* and Hai-Soo Chun[†]

Department of Chemical Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

*Department of Chemical Engineering, Pukyong Nat'l University, Pusan 608-739, Korea

(Received 1 August 1998; accepted 13 November 1998)

요 약

주성분이 Ni 입자로 된 용융탄산염 연료전지 다공성 Ni 소재 양극에 4-10 wt%의 Ni₃Al 금속간화합물을 첨가하여 소결함으로써 다공성 양극내 Ni 결정립 성장 억제에 대한 Ni₃Al의 영향을 조사하였다. 첨가된 Ni₃Al 금속간화합물의 Ni 입체 이동 억제작용 및 Ni 입자 표면을 통한 확산에 따른 표면적 감소에 의하여 Ni 결정립 성장이 억제되어 비교적 작고 균일한 결정립으로 유지되었다. Ni 결정립 성장속도는 순수한 다공성 Ni 양극에 비하여 상당히 낮아 소결시간의 0.22승에 비례하고 MCFC 전극반응에 적합한 3-6 μm의 기공을 갖고 있음을 확인하였다.

Abstract—The effect of Ni₃Al on Ni grain growth inhibition were investigated by sintering experiment of MCFC porous Ni-base anode made of 4-10 wt% Ni₃Al intermetallic compound. Ni grain growth is retarded and Ni grain maintains small uniform size for Ni₃Al particle's pinning effect on Ni grain boundary movement and surface area reduction by surface diffusion between Ni particles. It is found that the Ni grain growth rate of porous anode included Ni₃Al follows the following kinetic law, $G - G_0 = Kt^m$ with $m=0.22$ which is lower value compared with that of pure Ni anode and the pore size is 3 to 6 μm compatible with the electrochemical reaction of the MCFC.

Key words: Molten Carbonate Fuel Cell, Anode, Grain Growth, Pinning, Intermetallic Compound

1. 서 론

용융탄산염 연료전지(Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC)의 중요한 구성요소인 양극(anode) 소재는 50-70 %의 기공도를 갖는 다공성 Ni 소재의 소결체로써, 전해질이 부분함침하여 수소와 탄산이온의 빠른 전기화학적 삼상반응이 일어날 수 있는 기공구조를 가져야 한다. Ni 소재의 용융탄산염 연료전지 양극의 양호한 전기화학적 촉매 성능은 약 650 °C에서 발휘되지만 이 온도에서 장시간 전지운전을 할 경우 소결에 의한 Ni 입자 사이의 물질확산과 Ni 결정립 성장에 의하여 기공구조를 변화시켜 creep을 유발하며 전극 강도를 저하시킨다[1]. 발생된 creep은 용융탄산염 연료전지 양극의 기공도 및 반응면적을 감소시킬 뿐만 아니라 전극과 전해질 메이트릭스간 불균일한 접촉불량을 야기시켜 전지성능을 저하시키는 주된 원인으로 작용하므로 대형화 및 상업화를 위해서는 필히 해결해야 할 문제이다[2].

주재료로 사용되는 Ni 입자에 Cr, Al, Ni-Al계 금속간화합물과 같은 금속이나 LiAlO₂, Al₂O₃ 등과 같은 산화물을 분산 첨가함으로써 creep 저항성을 높이는 연구가 그 동안 많이 진행되어 왔다[2-3]. 특히 10 %의 Cr 또는 Al을 분산시킨 Ni 양극은 creep에 매우 강한 특성을 나타내므로 현재 이 재료를 이용하여 대형 MCFC 요소를 제작하여 내구성 실험을 수행하고 있는 실정이나, 장시간 운전시 용해되거나 변형되는 문제점이 나타나 이에 대한 연구는 계속 진행되고 있다. Hitachi에서는 Ni-MgO, Ni-Al 고용체, Ni-Al 및 Ni-Co-Al 등의 금속간화합물을 Ni 입자에 첨가하는 방법이 시도되고 있는데 Ni-Al계 금속간화합물을 미세입자로 제조하기 힘들기 때문에 Ni-Al 고용체를 Ni 입자에 소량 첨가하여 다공성 양극을 만들어 그 결과를 보고한 바 있다[4].

그리고 Pack Aluminization법이나 (Na+K)Cl 공융염에서 직접 제조한 미세입자의 Ni-Al계 금속간화합물을 첨가한 MCFC 다공성 Ni 양극의 경우 전해질 손실을 최소화하면서 creep 저항성을 높일 수 있는 개괄적인 결과를 확인하였기 때문에 대면적, 장시간 조업에 적합한

[†]E-mail : hschun@kucncx.korea.ac.kr

것으로 판단되어 이에 대한 연구를 면밀히 진행하고 있다[5-7].

본 연구에서는 Pack Aluminization법 또는 (Na+K)Cl 공융염을 이용하여 제조된 미세입자의 Ni-Al계 금속간화합물 중에서 비교적 고온에서 높은 강도를 갖는 Ni_3Al 을 첨가한 MCFC 다공성 Ni 양극을 소결할 경우 첨가된 Ni_3Al 에 의한 Ni 입계이동 억제작용에 의하여 다공성 구조내 Ni 결정립 성장을 억제시켜 작고 균일한 결정립을 유지함으로써 전극반응에 적합한 기공구조를 유지할 수 있는지 알아보기 위하여 소결실험을 수행하였고, 가압성형하여 입자간 접촉을 향상시킨 시편을 소결하여 결정립 성장속도를 비교하였으며, 또한 다공성 구조내 결정립 성장 억제에 대한 Zener 식의 적용 가능성을 확인하고자 하였다.

2. 이론적 고찰

2-1. 결정립 성장 속도

일반적으로 정상적인 결정립 성장 속도는 (1) 식으로 쓸 수 있다[8].

$$G^n - G_0^n = Kt \quad (1)$$

결정립 크기 지수, n 은 불순물 또는 기공 등에 의하여 결정립 성장이 억제될 경우 2-6사이의 높은 값을 갖고, 결정립 성장 속도 상수, K 는 온도에 의존하므로 (2) 식과 같은 Arrhenius 식으로 표현된다.

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

따라서 Arrhenius plot로부터 결정립 성장을 지배하는 물질확산 과정의 활성화 에너지, E_a 를 구할 수 있다.

2-2. 결정립 성장 억제

Fig. 1에 나타난 것처럼 입계를 통한 입자확산에 의한 다결정 입자의 입계이동은 입계(grain boundary)에 첨가된 입자에 의하여 억제(pinning)된다[8-10]. 첨가된 입자는 다결정 입자의 입계에 정지되어 있다고 가정하면 다결정 입자의 곡률반경이 R_1 과 R_2 인 입계에서의 입계이동 구동력, F_b 는 (3) 식과 같다.

$$F_b = \gamma_{gb} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \frac{\alpha \gamma_{gb}}{G} \quad (3)$$

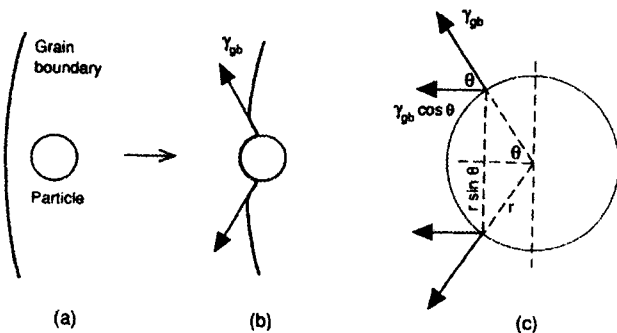


Fig. 1. Interaction of a grain boundary with an immobile included particle.

- (a) Approach of the boundary toward an included particle
- (b) Interaction between the grain boundary and an included particle
- (c) Detailed geometry of particle-grain boundary interaction

(3) 식에서 α 는 기하학적 형상인자로 구형 입자의 경우 2이며, 입계에서의 곡률반경은 다결정 입자의 결정립 크기, G 에 비례한다고 가정한다[8]. 입계면과 반경 r 인 첨가 입자가 접촉될 때 다결정 입자의 입계이동은 억제되기 시작하며 이때의 입계이동 억제력, F_d 는 (4) 식으로 표현할 수 있다.

$$F_d = (\gamma_{gb} \cos \theta) (2\pi r \sin \theta) \quad (4)$$

θ 가 45°일 때 입계이동 억제력은 최대값을 나타내므로, 입계에 분포된 N_A 개의 첨가 입자에 의한 입계 단위면적당 최대 억제력, $F_{d,max}$ 는 (5) 식과 같다.

$$F_{d,max} = N_A \pi r \gamma_{gb} \quad (5)$$

입계에 첨가된 입자의 부피분율을 f 라 할 때 단위부피당 첨가 입자의 수, N_A 는 N_V 와 다음과 같은 관계를 갖는다.

$$N_A = 2rN_V = \frac{3f}{2\pi r^2} \quad (6)$$

따라서 (6) 식을 (5) 식에 대입하여 정리하면 첨가된 입자에 의하여 생성되는 최대 억제력, $F_{d,max}$ 는 (7) 식으로 쓸 수 있다.

$$F_{d,max} = \frac{3f\gamma_{gb}}{2r} \quad (7)$$

따라서 첨가된 입자에 의하여 다결정 입자의 입계에 작용되는 실 구동력(net driving force), F_n 는 (8) 식으로 표현된다.

$$F_n = F_b - F_{d,max} = \gamma_{gb} \left(\frac{\alpha}{G} - \frac{3f}{2r} \right) \quad (9)$$

$F_n=0$ 일 때 다결정 입자의 입계에 첨가된 입자의 pinning 효과에 의하여 입계 이동은 정지되어 결정립 성장이 억제되며, 첨가된 입자에 의하여 성장이 억제된 다결정 입자의 최대 결정립 크기, G_{max} 를 얻을 수 있고, 다음 (9) 식을 Zener 식이라 하는데 다공성 구조내 첨가된 입자에 의하여 억제된 결정립 크기를 예측하기 위하여 사용하였다.

$$G_{max} = \frac{2r\alpha}{3f} \quad (9)$$

3. 실험

3-1. MCFC 다공성 양극 제조용 green sheet 제조

기공도가 높고 균일한 두께를 요구하는 용융탄산염 연료전지 양극 제조용 green sheet는 다음 순서로 제조하였다. I) Pack Aluminization기법 또는 (Na+K)Cl 공융염상에서 직접 합성한 Ni_3Al 금속간화합물을 Inco #255 Ni 분말에 Ni 분말대비 4-10 wt% 첨가하고 분산제로 PAA(Polyacrylic acid)와 증류수를 혼합하여 고체분말 기준 60 wt%의 슬러리를 만든다. II) 슬러리를 18시간 동안 1차 불밀링한 후 결합제로 CMC(sodium carboxymethyl cellulose), MC(methyl cellulose), 및 Polyox(polyethylene oxide)를 소량 첨가하고 가소제로 PEG(polyethylene glycol)을 혼합한 후 6시간 동안 2차 불밀링 한다. III) 진공탈포기에서 교반하면서 IPA(isopropyl alcohol)를 첨가하여 잔류기포를 완전히 제거하고, 닥터블레이드를 이용하여 1.6 mm 두께의 green sheet를 제조하였다. Ni 분말만으로 이루어진 green sheet도 동일한 방법으로 제조하였다.

3-2. 건식가압 성형체 제조

소결밀도가 높은 소결체를 제조하기 위하여 4-10 wt%의 Ni_3Al 금

속산화합물을 Inco #225 Ni 분말에 전식 혼합하여 6시간 동안 불밀링 한 후 금형몰드에 넣고 Press(P392, Enerpac)를 이용하여 1,000-3,000 psi의 압력으로 가압성형하여 비교적 입자간 접촉이 좋고 성형밀도가 높은 성형체를 제조하였다. Ni 분말만으로 이루어진 전식가압 성형체도 위와 동일한 방법으로 제조하였다.

3-3. 소결 및 분석

앞절의 방법으로 준비한 green sheet를 관형전기로에 넣고 400 °C 까지 공기를 공급하면서 유기첨가제를 연소 제거시키고, 400 °C에서 30분 동안 N₂ 가스분위기로 교체시킨 후 20 %H₂/N₂ 혼합가스를 150 ml/min의 유속으로 공급하면서 소결온도(T_{max})를 800-1,000 °C, 승온속도(rate)를 100-200 °C/hr, 소결시간(RT)을 1-10시간으로 변화시켜 가면서 소결하였다. 전식가압 성형체의 경우도 green sheet의 소결조건과 같은 조건에서 소결하였으며, 소결 전후의 두께변화를 측정하여 수축률을 계산하였다. 소결체의 기공크기 분포는 Hg Porosimeter (AutoporeII9215, Micromeritics)를 이용하여 측정하였으며, SEM(S-2700, Hitachi)을 이용하여 소결체의 미세구조를 관찰하였다. 소결체의 평균 결정립 크기는 시편의 파단면의 미세구조를 촬영한 SEM 사진으로부터 Linear Intercept Method으로 계산하였으며, 기공도는 Archimedes원리를 이용하여 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

Ni₃Al 금속간화합물 첨가량에 따른 소결된 MCFC 다공성 Ni 양극의 기공도를 Fig. 2에 나타내었다. Ni₃Al을 첨가하지 않고 Ni만으로 제조된 다공성 양극의 경우 소결이 진행됨에 따라 Ni 입자 사이의 자유로운 입계이동이 가능하므로 소결온도가 증가할수록 빠른 입자확산에 의하여 Ni 결정립이 성장하고 치밀화(densification)되어 기공도가 감소하지만, Ni₃Al 첨가량이 증가할수록 Fig. 1에서 나타난 것처럼 첨가된 Ni₃Al에 의한 Ni 입계이동 억제(pinning)작용이 강화되어 입계를 통한 입자확산이 어려워짐에 따라 다공성 구조내의 Ni 결정립이 성장하지 못하여 높은 기공도를 나타내고 있으며 Ni₃Al을 7wt% 이상 첨가할 경우 비교적 기공도가 일정하게 유지됨을 알 수 있다.

Fig. 3에는 Ni₃Al 금속간화합물을 첨가하여 제조한 MCFC 다공성 Ni 양극 제조용 green sheet를 $T_{max}=900$ °C, Rate=100 °C/hr, RT=1 hr의 조건에서 소결한 경우 기공 크기 분포를 나타내었다. 첨가된 Ni₃Al의 양이 증가함에 따라 높은 기공률을 보이고 있으며 전극반응에 적

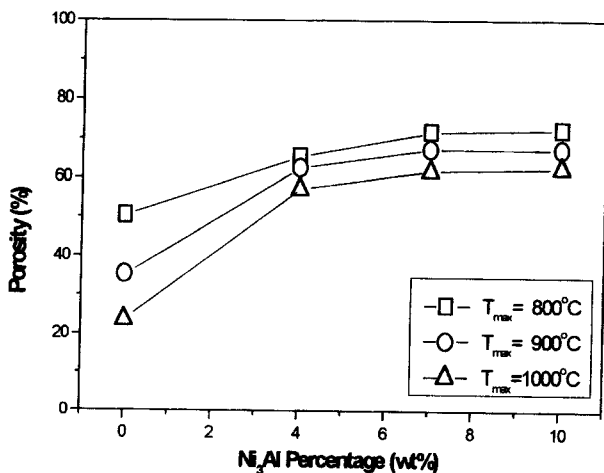


Fig. 2. Effect of Ni₃Al inclusion amount in the anode for MCFC on its porosity(sintering condition : Rate=100 °C/hr, RT=1 hr).

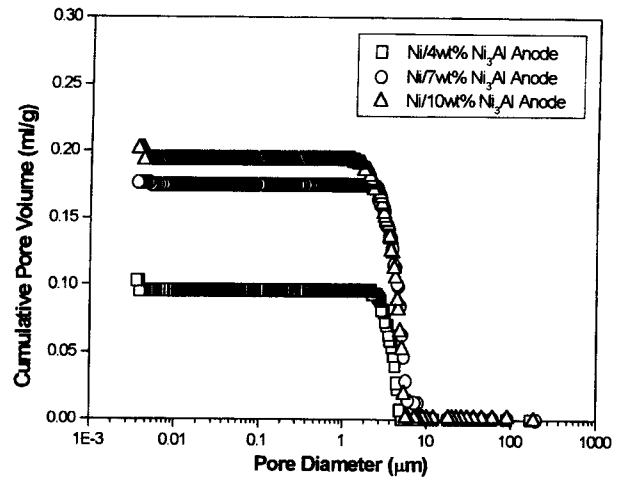


Fig. 3. Pore size distributions of MCFC porous Ni anode including Ni₃Al powder(sintering condition : $T_{max}=900$ °C, Rate=100 °C/hr, RT=1 hr).

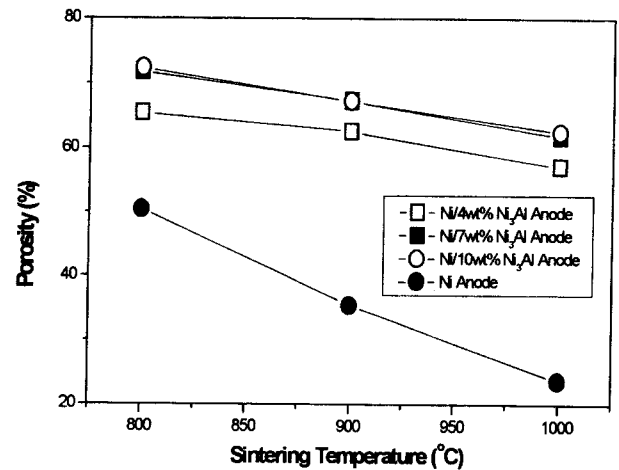


Fig. 4. Effect of sintering temperature on porosity of MCFC porous Ni anode(sintering condition : Rate 100 °C/hr, RT=1 hr).

합한 3-6 μm 범위의 기공을 갖고 있다.

Fig. 4는 Ni₃Al 금속간화합물 첨가에 따른 소결온도의 변화가 MCFC 다공성 Ni 양극의 기공도에 미치는 영향을 나타내었다. Ni만으로 제조한 경우 소결온도가 증가함에 따라 Ni 입자 표면을 통한 확산에 의하여 입계가 이동함으로써 작은 Ni 결정립은 소멸하고 보다 큰 결정립으로 성장하여 상당한 기공이 소멸되어 치밀화됨을 알 수 있다. Ni₃Al을 첨가할 경우 Ni 입자 사이에 첨가된 Ni₃Al이 Ni 입계이동을 억제하여 소결온도가 증가하여도 Ni 결정립이 성장하지 못하여 상당히 높은 기공도를 나타내고 있다.

승온속도에 따른 MCFC 다공성 Ni 양극의 소결밀도의 변화를 나타낸 Fig. 5에서 Ni₃Al 금속간화합물 첨가량이 증가할수록 Ni 입계이동 억제작용이 강화되어 다공성 구조내 Ni 결정립이 성장하지 못함에 따라 Ni만으로 제조된 양극에 비하여 상당히 낮은 소결밀도를 보이고 있다. 승온속도가 빨라짐에도 불구하고 첨가된 Ni₃Al에 의하여 Ni 입자 사이의 입계이동이 억제되어 Fig. 6에 보이는 것처럼 소결과정 중 물질이동이 Ni 입자내부로부터의 확산보다는 주로 표면을 통해 확산됨으로써 소결밀도의 변화없이 표면적이 감소하고 소결강도가 향상되는 조립화(coarsening) 과정이 진행됨으로 소결밀도는 승온속도에 거의 무관하다.

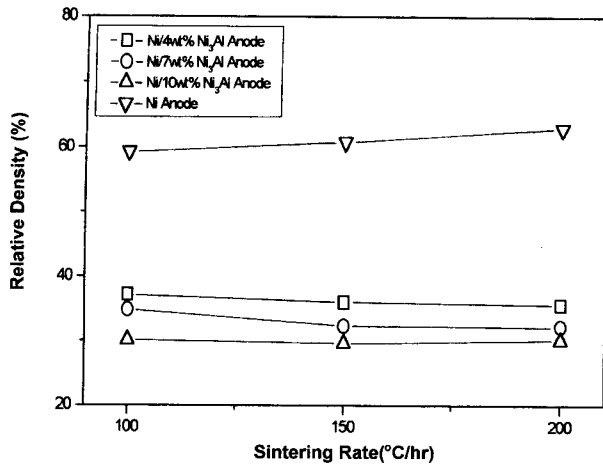


Fig. 5. Effect of sintering rate on relative density of MCFC porous Ni anode including Ni_3Al (sintering condition: $T_{\text{max}}=900^\circ\text{C}$ and $\text{RT}=1\text{ hr}$).

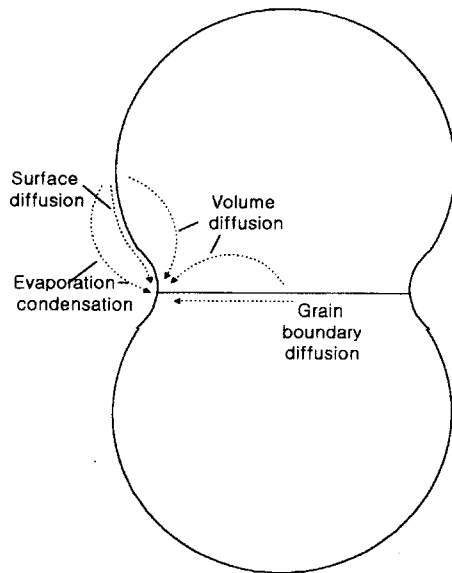


Fig. 6. Material transport paths during sintering of two spheres.

Fig. 7은 건식 혼합하여 가압성형한 시편을 소결할 경우 성형압력의 변화에 따른 시편의 두께방향 수축률을 나타내었다. Ni만으로 소결한 시편의 경우 성형압력이 증가할수록 입자간 접촉이 향상되어 빠른 확산에 의하여 기공이 소멸되어 치밀화되고 Ni 결정립을 성장시켜 수축률이 증가하지만, Ni_3Al 을 첨가할수록 Ni 입자의 입계이동이 억제되어 수축률이 감소함을 알 수 있다.

Fig. 8은 MCFC 다공성 양극용 green sheet 및 가압성형 시편을 같은 조건에서 소결한 후 파단면의 미세구조를 관찰한 SEM사진이다. Ni_3Al 를 첨가한 MCFC 다공성 Ni 양극을 소결한 (a), (c), (e)의 경우를 비교하면, 첨가된 Ni_3Al 에 의하여 소결온도가 증가하여도 Ni 입계이동이 억제되며 입자표면을 통한 확산에 의해 조립화됨으로써 비교적 작고 균일한 Ni 결정립으로 유지되어 전극반응에 적합한 다공성 미세구조를 보이고 있다. Ni만으로 소결한 다공성 양극인 (b), (d), (f)의 경우 Lu[11]가 제안한 초기단계 소결 모델로부터 알 수 있듯이 소결온도가 증가할수록 형성된 Ni 입계의 빠른 성장과 이동에 의하여 큰 Ni 결정립으로 급격히 성장하여 다공성 양극내의 기공 구조가 상당히 변화되었다. Ni_3Al 입자를 첨가한 가압성형 시편을 소

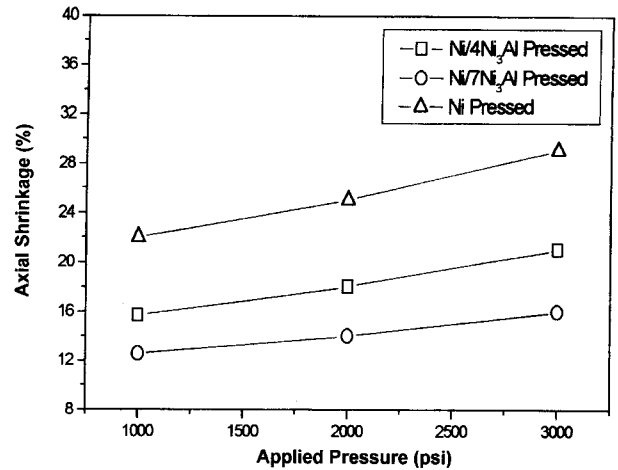


Fig. 7. Effect of applied pressure on axial shrinkage after sintering of pressed specimen (sintering condition: $T_{\text{max}}=900^\circ\text{C}$, Rate= 150°C/hr , $\text{RT}=1\text{ hr}$).

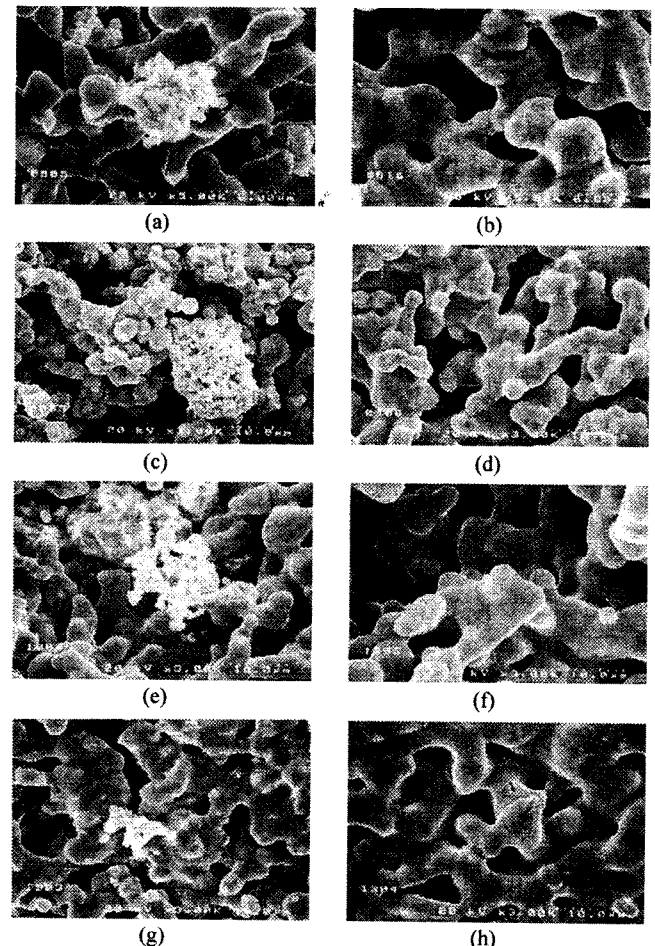


Fig. 8. SEM photographs of the fracture surface (sintering condition: Rate= 150°C/hr , $\text{RT}=1\text{ hr}$).

(a) Ni/4 wt% Ni_3Al anode (sintering at 800°C). (b) Ni sintered anode (sintering at 800°C). (c) Ni/7 wt% Ni_3Al anode (sintering at 900°C). (d) Ni sintered anode (sintering at 900°C). (e) Ni/4 wt% Ni_3Al anode (sintering at $1,000^\circ\text{C}$). (f) Ni sintered anode (sintering at $1,000^\circ\text{C}$). (g) Ni/4 wt% Ni_3Al pressed specimen (sintering at 800°C and pressed 1,000 psi). (h) Ni pressed specimen (sintering at 800°C and pressed 1,000 psi).

결한 (g)의 경우 Ni 입자간 접촉정도가 다공성 green sheet보다 큼에도 불구하고 Ni₃Al이 입계이동을 억제시켜 비정상적으로 성장된 결정립이 거의 없는 미세구조를 보이고 있으나 전반적으로 입자간 확산에 의해 표면적이 상당히 감소하여 전극반응에 적합한 기공의 형태를 갖고 있지 않다. Ni만으로 제조한 가압성형 시편을 소결한 (h)의 경우 소결이 진행됨에 따라 입자간 접촉정도가 크므로 Ni 입계를 통한 활발한 확산에 의한 입계이동에 의하여 기공이 소멸되어 치밀화되고 비정상적으로 매우 큰 결정립이 성장됨을 알 수 있다.

Fig. 9는 900 °C에서 소결한 MCFC용 다공성 양극과 가압성형한 시편의 파단면을 촬영한 SEM사진으로부터 측정된 Ni 평균 결정립 크기를 소결시간에 대하여 나타내었다. Ni₃Al 금속간화합물을 첨가한 MCFC 다공성 Ni 양극의 경우 소결시간이 증가함에도 불구하고 첨가된 입자에 의한 입계이동 억제작용과 소결에 의한 조립화 과정에 의하여 결정립 성장 속도가 매우 낮아 결정립 크기 지수는 4.5 정도의 값을 갖는다. 반면에 Ni만으로 제조한 MCFC 다공성 양극과 가압성형하여 소결한 시편의 경우 Ni 입계를 통한 활발한 입자이동에 의하여 큰 결정립으로 성장하고 있으며, 입계를 통한 확산이 지배적인 결정립 성장과정에서의 결정립 크기 지수인 3.0과 유사한 값을 보이고 있다[10].

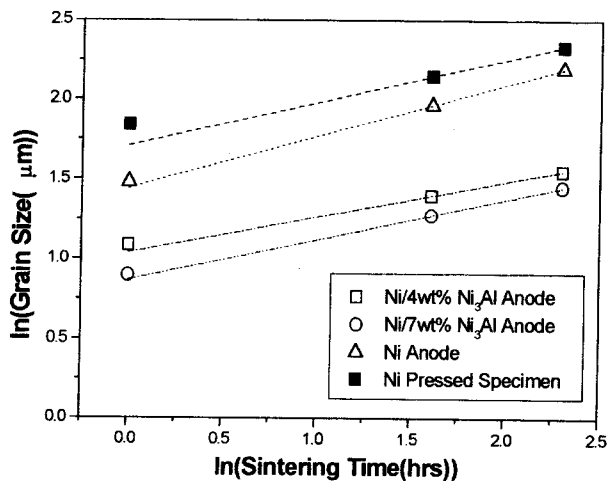


Fig. 9. Grain growth kinetics of MCFC porous Ni anodes and Ni pressed specimen(sintering condition : $T_{max}=900\text{ }^{\circ}\text{C}$).

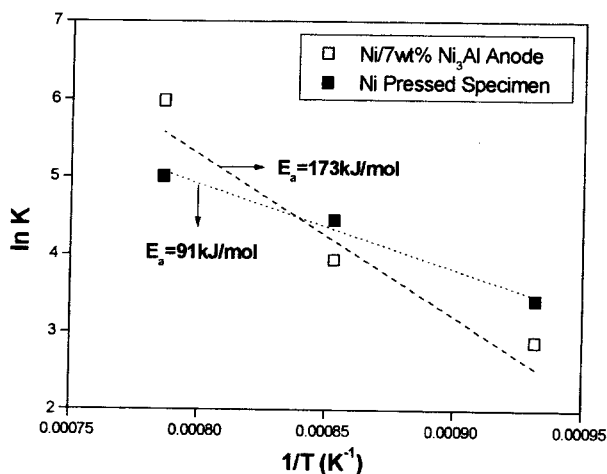


Fig. 10. Activation energies for MCFC porous Ni anode and Ni pressed specimen.

Table 1. Diffusion coefficient of Ni and Ni-Al intermetallic compounds[9]

	Ni	NiAl	Ni ₃ Al
Grain boundary diffusion activation energy, kJ/mole	108	290	152
Surface diffusion activation energy, kJ/mol	164	325	306
Volume diffusion activation energy, kJ/mol	276	335	306

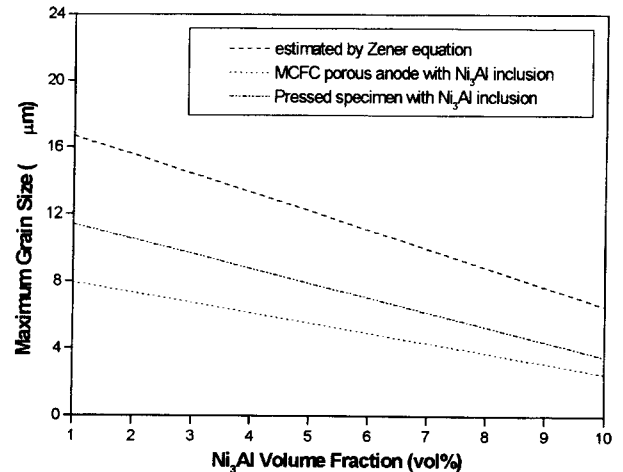


Fig. 11. Maximum grain size vs. volume fraction of Ni₃Al inclusion.

결정립 성장 속도 상수와 $1/T$ 와의 관계를 나타낸 Fig. 10으로부터 결정립 성장에 대한 활성화 에너지를 계산하였는데 7 wt%의 Ni₃Al을 첨가한 MCFC 다공성 Ni 양극의 경우 173 kJ/mol, 가압성형하여 소결한 Ni 시편은 91 kJ/mol로 계산되었다. Table 1에 나타난 소결시 입자확산 기구에 따른 활성화 에너지 값과 비교하면 MCFC 다공성 양극의 경우 표면을 통한 확산이 지배적이며, 가압성형하여 소결한 Ni 시편은 입계확산이 지배적임을 알 수 있다.

Fig. 11에는 첨가된 Ni₃Al 부피분율에 대한 Zener 식을 이용하여 예측된 Ni 입자의 최대 결정립 크기와 측정된 평균 결정립 크기의 관계를 나타내었다. Ni₃Al을 첨가한 MCFC 다공성 양극의 경우 측정된 결정립 크기가 예측값보다 상대적으로 매우 작음을 알 수 있다. 다결정 입자에 첨가된 입자의 형상, 입도분포 및 입계의 복잡한 기하학적 변화 등을 고려하지 않고 단순히 첨가된 입자의 부피분율을 이용한 Zener 식에 의하여 성장이 억제된 다결정 입자의 결정립 크기를 정확히 예측하기는 힘들지만[12-13], 다공성 소결체의 물성을 조절하기 위하여 입자를 첨가할 경우 미세구조를 이해하는데 적용 가능할 것으로 생각된다.

5. 결 론

Ni₃Al 금속간화합물 첨가에 따른 MCFC용 다공성 Ni 양극의 결정립 성장 억제에 관한 실험으로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) Ni₃Al을 첨가한 MCFC용 다공성 Ni 양극을 소결할 경우 Ni₃Al 입자에 의한 Ni 입계이동 억제작용 및 Ni 입자의 표면확산에 의한 조립화 과정에 의하여 Ni 결정립 성장이 억제되며, 결정립 성장 속도는 시간의 0.22승에 비례하고 전극반응에 적당한 3-6 μm 의 기공을 유지함을 확인하였다.

(2) Ni만으로 제조한 건식가압 시편을 소결할 경우 빠른 입계확산에 의하여 Ni 결정립이 성장하여 기공구조가 변화하지만, Ni₃Al을 첨가함에 따라 Ni 입계이동이 억제되어 결정립 성장이 둔화되었다.

(3) Ni₃Al를 첨가한 MCFC 다공성 Ni 양극의 소결실험으로부터 측정된 Ni 평균 결정립 크기는 Zener 식을 이용하여 예측된 Ni 입자의 최대 결정립 크기에 비하여 상당히 낮은 값을 보였다.

사용기호

E_a	: activation energy of mass transport [J/mol]
F_b	: driving force per unit area of the grain boundary [N/m^2]
F_d	: retarding force exerted by the inclusion per unit area of the grain boundary [N/m^2]
$F_{d,max}$: maximum retarding force exerted by the inclusion per unit area of the grain boundary [N/m^2]
F_n	: net driving force per unit area of the grain boundary [N/m^2]
f	: volume fraction of the included particle [-]
G	: grain size [μm]
G_{max}	: maximum grain size [μm]
G_o	: initial grain size [μm]
K	: grain growth rate constant [$\mu\text{m}^2/\text{hr}$]
K_o	: proportional constant [$\mu\text{m}^2/\text{hr}$]
N_A	: number of inclusion per unit area of the grain boundary [number/ μm^2]
N_V	: number of the inclusion per unit volume [number/ μm^3]
r	: radius of the included particle [μm]
R	: gas constant [J/mol · K]
R_1, R_2	: radius of curvature of the grain boundary position [μm]
T	: temperature [K]
t	: time [sec]

그리스 문자

α	: geometrical shape factor [-]
γ_{gb}	: grain boundary energy [J/m ²]

하첨자

gb	: grain boundary
o	: initial
1, 2	: grain boundary position 1 and 2

참고문헌

1. Kingery, W.D., Bowen, H.K. and Uhlmann, D.R.: "Introduction to Ceramics", John Wiley and Sons, NY(1976).
2. Kordes, K. and Simader, G.: "Fuel Cells and Their Applications", VCH, Weinheim(1996).
3. Appleby, A.J. and Foulkes, F.R.: "Fuel Cell Handbook", VNR (1989).
4. Takashima, S., Ohtsuka, K., Kara, T., Takeuchi, M., Fukui, Y. and Fujimura, H.: "MCFC Stack Technology at Hitachi", Proc. IFCC, NEDO/MITI, Japan, 265(1992).
5. Kim, H.J.: M.S. Thesis, Korea University(1997).
6. Chun, H.S., Park, G.P., Lim, J.H., Kim, K., Lee, J.K., Moon, K.H. and Youn, J.H.: *J. Power Sources*, **49**(1-3), 231(1994).
7. Chun, H.S., Lee, D. and Kim, K.: "Improvement of Performance of Elements for MCFC", KOSEF(1997).
8. German, R.H.: "Sintering Theory and Practice", John Wiley and Sons, NY(1996).
9. Liu, Y. and Patterson, B.R.: *Acta Mater.*, **44**(11), 4327(1996).
10. Rahaman, M.N.: "Ceramic Processing and Sintering", Marcel Dekker, NY(1995).
11. Lu, G.Q.: *J. Mat. Pro. Tech.*, **59**, 297(1996).
12. Olgaard, D.L. and Evans, B.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(11), C272 (1986).
13. Gao, J., Thompson, R.G. and Patterson, B.R.: *Acta Mater.*, **45** (9), 3653(1997).