

MA/SPS 공정에 의한 β -FeSi₂ 열전재료의 제조 (I) - β -FeSi₂상의 형성 -

김환태[†] · 권영순 · 이충효*

울산대학교 기계부품 및 소재 특성평가연구소
*목포대학교 신소재공학과

Preparation of β -FeSi₂ Thermoelectric Materials by MA/SPS Process - Formation of β -FeSi₂ Phase -

Hwan-Tae Kim[†], Young-Soon Kwon and Chung-Hyo Lee*

Research Center for Machine Parts and Materials Processing, University of Ulsan, Ulsan 680-749

*Dept. of Advanced Materials Science and Engineering, Mokpo National University, Muan 534-729

(2001년 11월 3일 받음, 2002년 3월 4일 최종수정본 받음)

Abstract Fabrication of β -FeSi₂ was attempted by making use of the combined process of mechanical alloying (MA) and spark plasma sintering (SPS). MA was performed under the Ar gas atmosphere using mixed powders of pure iron and silicon having the mole fraction of 1:2. SPS process was performed at 800-850°C with the applied pressure of 50MPa and the holding time was ranging from 0 to 30min. The mechanically alloyed powder by cyclic operation of rotor for 15hrs consisted of ϵ -FeSi and Si phases. When this mechanically alloyed powder was sintered by SPS process above 850°C, ϵ -FeSi and α -Fe₂Si₅ phase were formed. Bulk product sintered at 820°C for 30min consisted of β -FeSi₂ phase with a small fraction of ϵ -FeSi and the density of sintered specimen was 75.3% theoretical density. It was considered that the MA/SPS combined process was effective for the preparation of β -FeSi₂ without heat treatment process after sintering.

Key words : mechanical alloying, spark plasma sintering (SPS), β -FeSi₂, ϵ -FeSi

1. 서 론

Seebeck 효과를 이용하여 열에너지를 전기에너지로 직접 변환할 수 있는 열전변환기술은 다양한 형태로 배출되고 있는 무용한 열에너지를 유용하게 활용할 수 있다는 점에서 크게 주목받고 있으며, 현재 고효율 열전재료의 응용에 대한 기대가 높아지고 있는 가운데 여러 종류의 열전재료에 대해서 많은 연구개발이 이루어지고 있다.^{1~4)} 그 중에서도 β -FeSi₂는 열전능이 크고 비저항이 비교적 작으며, 내열성이 뛰어나 고온용 열전재료로서 주목되고 있다. Fe-Si계 상태도에 의하면 화학양론조성의 FeSi₂(Fe-66.7at.%Si) 합금은 공정점과 포석점이 존재하여 공정온도 1212°C와 포석온도 986°C 사이에서는 금속상인 FeSi(ϵ 상)와 Fe₂Si₅(α 상)의 공정합금을 이루지만, 986°C 이하에서는 포석반응을 통해 반도체상인 FeSi₂(β 상)으로 전이된다.^{5,6)} 포석온도 이하에서 열처리를 통해 생성된 화학양론조성의 β 상은 진성반도체로서, 적정 불순물로서 Mn이나 Al을 첨가하면 p형 반도체가 되며, Co를 첨가하면 n형 반도체가 된다.^{7,8)} 이처럼 적정 불순물을 첨가한 β 상은 열전능이 크고 내열, 내산화성도 우수하기 때문에 고온의 대기 중에서도 사용 가

능한 열전재료로서 실용화가 크게 기대되고 있다.⁹⁾

일반적으로 용해법에 의한 β -FeSi₂ 제조는 공정반응에 의해 ϵ 상과 α 상이 생성된 후 포석반응에 의해 β 상이 생성되기 때문에 응고시에 β 단상을 얻기는 어려우므로 β 상을 위한 열처리에 장시간이 소요되며, 용해후 얻어진 시편이 다공질로서 취약하다는 문제점이 있다. 따라서 일반적으로 분말야금법이 사용되고 있으며, 이 경우 포석온도 이하에서의 상압소결에서는 고밀도의 소결체를 얻기가 힘들기 때문에 합금분말을 포석온도보다 고온에서 소결한 후 포석온도보다 저온에서 열처리를 하여 β 상을 얻는 방법이 사용되고 있다.⁹⁾ 그러나 이 또한 열처리에 장시간이 소요되므로 최근에는 원료분말의 기계적합금화(MA)와 고온가압 소결 공정을 조합함으로써, 원료분말의 합금화를 위한 용해·분쇄 과정과 소결후 장시간이 소요되는 열처리 과정을 생략하기 위한 노력이 시도되고 있다.¹⁰⁾ 저항소결과 고온가압소결(hot pressing)을 결합한 방식의 방전 플라즈마 소결(Spark Plasma Sintering, SPS) 공정은 수분~수십분 정도의 짧은 공정시간내에 치밀한 소결체의 제조가 가능한 방법으로서 난소결성인 Fe-Si계의 소결에 있어서도 그 효과가 크게 기대되고 있다.¹¹⁾ 본 연구에서는 MA와 SPS 공

[†] E-mail: spskimu@yahoo.co.kr

Table 1. MA conditions used in this study (The ratio of ball to powder is weight ratio).

Ball:Powder = 10:1					Ball:Powder = 50:1					
RPM	Time(hrs)				RPM	Time(hrs)				
400	50	75	100	125	1000	1	5	15	30	50
700	5	15	30	50	1000/4min→700/1min (Cycle mode)	1	5	10	15	30
1000	5	15	30	50		1	5	10	15	30

정을 통하여 β 상의 형성에 있어 장시간의 열처리 공정을 배제하고 소결공정만으로 고밀도를 가진 β -FeSi₂ 소결체를 얻고자 하였다. 이에 FeSi₂ 조성 (Fe-66.7at.%Si)의 원료 분말에 대해 MA 공정을 적용하여 밀링에 따른 상변태 거동을 조사한 후, MA 처리한 분말을 SPS 공정으로 소결하여 MA 분말의 소결성과 β 상의 형성에 대하여 조사하였다.

2. 실험 방법

기계적합금화는 평균입경이 5.3 μ m인 구형의 Fe분말(순도 98.95%, 일본A tomize가공)과 평균입경이 4.3 μ m인 각형의 Si분말(순도 99.9%, 고순도화학연구소)을 사용하여 수평식 attrition mill (Simoloyer CM01-2L, Zoz)로 Ar 분위기에서 실시하였다. MA에 사용된 용기(내용적 2l)와 볼의 재질은 스테인레스강이었으며 Fe와 Si분말을 몰비 1:2로 혼합하여 1시간 예비혼합을 한 후 MA 처리하였다. 이때 공정제어제로 메탄올을 2wt%를 첨가하였다. MA 조건은 Table 1과 같이 밀링속도를 400, 700, 1000rpm 그리고 1000rpm-4분 유지 후 700rpm-1분 유지하는 패턴을 반복하는 방식(이하 사이클 방식이라 함)을 각각 적용하였다. 이때 볼과 분말의 장입비는 중량비로서 10:1과 50:1로 하였다. 제조된 분말은 X-선 회절분석기(Fe-K α radiation), 주사전자현미경(SEM), 입도분석기 등을 사용하여 밀링에 따른 상변화, 분말의 형상과 크기를 조사하였으며, MA에 의한 불순물의 오염정도는 ICP로 조사하였다.

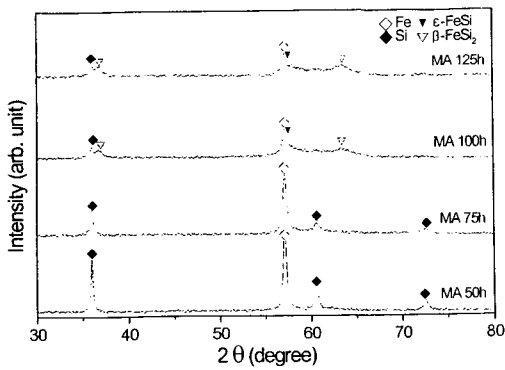
MA로 제조된 분말의 소결은 흑연 몰드에 분말을 장입한 후 상하부의 펀치를 통하여 원료분말을 가압한 상태에서 on-off 제어한 직류 펄스전류를 통전하여 소결하는 방식의 방전 플라즈마 소결장치(SPS-515S, 이즈미테크)를 이용하였다. 소결후 시편의 두께가 3mm가 되도록 내경이 15mm인 흑연 몰드에 원료분말을 장입한 후, 5Pa 이하의 진공분위기에서 소결압력 50MPa, 소결온도 800~900°C, 유지시간 0~30분의 조건으로 소결하였다. 소결이 끝난 후에는 펄스전류의 공급중단과 함께 소결압력을 해제하고 냉각하였다. SPS 장치를 이용한 소결에서는 일반적으로 몰드와 시편의 온도가 서로 다르며, 몰드의 크기와 사용재료에 따라 백수십도 이상의 온도차이가 발생한다.^{12,13)} 본 실험에서 SPS공정을 제어하는 온도는 흑연 몰드의 벽에 삽입한 K type 열전대를 이용하여 측정하였으며, 소결온도는 흑연 몰드의 온도를 의미한다.

3. 실험결과 및 고찰

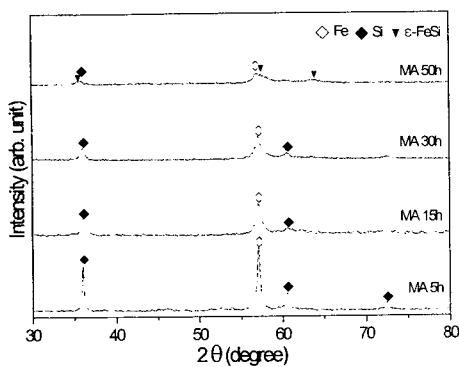
3.1 Fe+2Si 혼합분말의 합금화 거동

Fig. 1은 밀링속도와 볼과 분말의 비를 밀링변수로 하여 Fe-66.7at.%Si 조성의 혼합분말을 각종 시간동안 밀링하였을 때의 X선 회절 패턴을 나타낸 것이다. Fig. 1(a)는 볼과 분말의 비를 10:1로 하고 400rpm으로 각종 시간 동안 밀링한 분말의 X선 회절 패턴으로서, 밀링 초기에는 Fe와 Si의 회절선이 선명하게 나타났으나 밀링시간이 증가함에 따라 Fe와 Si의 회절선의 강도가 점차 감소하고 반가쪽은 증가하였다. 이러한 결과는 밀링과정에서 분말들의 기계적인 압접과 파괴의 반복과정을 통하여 결정립의 크기가 작아짐과 동시에 변형의 축적이 증가한 것에 기인한 것으로 생각되었다. 100시간 밀링한 후에는 Fe와 Si의 회절선의 강도는 크게 감소됨과 동시에 ϵ -FeSi와 β -FeSi₂의 회절선이 관찰되어 이때부터 합금상이 형성되고 있음을 알 수 있었다. Fig. 1 (b)-(d)는 밀링조건이 합금화에 미치는 영향을 조사하기 위하여, 밀링속도를 700rpm(b)과 1000rpm(c) 그리고 밀링속도는 1000rpm이나 볼과 분말의 비를 50:1(d)로 증가시켜 각종 시간 동안 밀링처리하여 얻은 분말들의 X선 회절 패턴을 나타낸 것이다. 700rpm으로 밀링한 경우에는 50시간의 밀링에서 Fe와 Si의 회절선 이외에 ϵ -FeSi상이 관찰되었으며, 1000rpm의 경우에는 15시간 밀링하였을 때 강도가 크게 감소된 Fe와 Si의 회절선과 함께 ϵ -FeSi상의 회절선이 관찰되었다. 또한 동일한 1000rpm에서 볼과 분말의 비를 증가시킨(d)의 경우에는 가장 단시간인 5시간의 밀링처리에서 ϵ -FeSi상의 회절선이 관찰되었다. 이로써 밀링속도를 고속으로 하고 볼과 분말의 비를 증가시킬수록 분말에 가해지는 충격에너지의 증가로 합금상의 형성에 소요되는 시간이 크게 단축됨을 알 수 있었다.

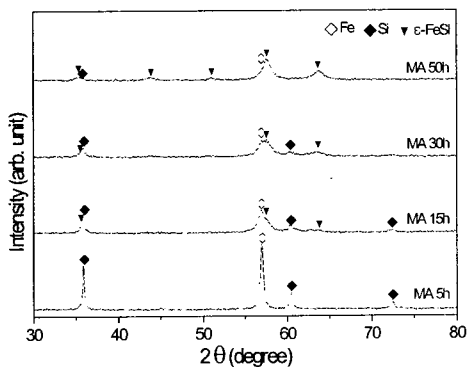
Fig. 2는 연성인 Fe 분말의 밀링 매체에 대한 과도한 부착을 고려하여, 볼과 분말의 비를 50:1로 하고 사이클 방식으로 각종 시간 동안 밀링한 분말의 X선 회절 패턴을 나타낸 것이다. 10시간 밀링하였을 때 ϵ -FeSi상의 회절선이 관찰되어 비교적 짧은 시간에 합금상이 형성되기 시작하는 것을 확인하였으며, 30시간 밀링한 결과 Fe는 소멸되고 Si의 (111) 회절선이 미약하게 ϵ -FeSi상과 함께 존재하고 있어 혼합분말의 완전한 합금화에는 보다 장시간의 밀링이 요구됨을 알 수 있었다. 한편 MA에서는 원료분말에 대한 불순물의 혼입을 최소화하는 것이 매우 중요하므로, ICP를 이용하여 밀링처리한 분말의 성분을 조사하여 밀링전의 혼합분말과 비교한 결과 Cr과 Mn이 불순물로서 존재하였다. 이들 불순물은 MA과정에서 밀링 용기와 볼로부터 혼입된 것으로 생각되었으며, 그 양은 밀링시간이 증가함에 따라 조



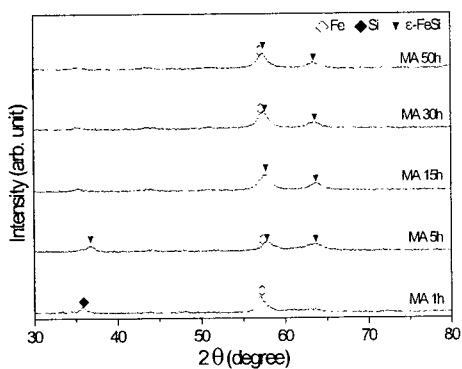
(a) 400rpm, 10:1



(b) 700rpm, 10:1



(c) 1000rpm, 10:1



(d) 1000rpm, 50:1

Fig. 1. XRD patterns of Fe-66.7at.%Si powders milled with various MA conditions(rpm, the ratio of ball to powder and milling time). (a) 400rpm, 10:1 (b) 700rpm, 10:1 (c) 1000rpm, 10:1 (d) 1000rpm, 50:1

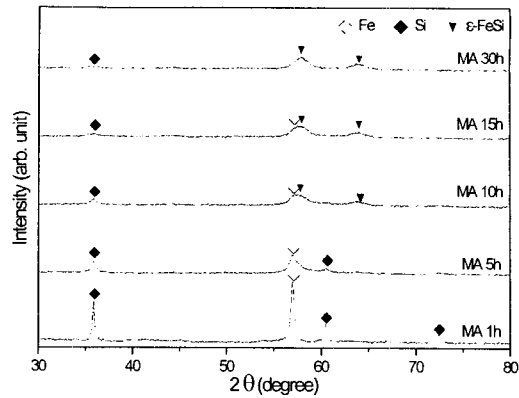


Fig. 2. XRD patterns of Fe-66.7at.%Si powders milled for various milling time with cycle mode (The ratio of ball to powder was 50:1).

금속 증가하여 최대 30시간 밀링한 경우에 Cr 0.18wt%, Mn 108ppm으로 본 실험의 조성에 위해한 정도는 아닌 것으로 판단되었다. 그러나 Fe는 46.69wt%로 출발조성에서 벗어나 있었다. 이러한 조성의 벗어남은 밀링용기와 볼의 표면에 대한 Fe와 Si의 부착율의 차이에 기인하는 것으로 사료되었다.

Table 2는 밀링처리한 각 분말들에 대해 XRD를 이용하여 상동정한 결과를 정리한 것으로, 400rpm으로 밀링한 경우에는 100시간 밀링에서 ϵ 상과 β 상이 함께 생성되었으나, 400rpm 이상의 고rpm으로 밀링한 경우에는 ϵ 상만이 생성되었으며 합금상의 최초 생성시간 또한 50시간~5시간으로 크게 단축되었다. 이와 같은 합금상 생성의 밀링시간 의존성은 특히 볼과 분말의 비를 50:1로 하였을 때 1000rpm-4분/700rpm-1분씩 교번하여 밀링한 사이클 방식에서는 10시간의 밀링에서 ϵ 상이 생성된 반면, 1000rpm으로 연속적으로 밀링하여 밀링에너지가 증가되었을 때는 최단시간인 5시간만에 ϵ 상이 생성된 것에서 알 수 있듯이 밀링에너지의 크기가 합금화에 미치는 영향이 크다는 것을 확인할 수 있다. 따라서 합금상의 생성거동은 밀링속도에 따라 다른 것으로 생각되나, 본 실험에서 각 밀링속도에서의 최장 밀링 시간에서도 미반응 상태인 원료분말의 회절선이 존재하고 있는 것을 볼 때 합금화는 아직 진행 중인 단계인 것으로 판단되므로 합금상의 생성과정을 밝히기에는 아직 부족한 편이다. 한편, Fe-Si계에 대한 MA시의 상형성 거동에 관해서는 Tanaka 등은 저에너지 타입의 볼밀을 사용하여 $Fe_{10}C_{10}Si_{80}$ 조성의 3원계를 90rpm/1000hrs 밀링한 경우에 β 상이 형성되었다고 하였으며¹⁴⁾, Umemoto는 $Fe_{30}Si_{70}$ 의 2원계에 대해 95rpm/500hrs 밀링하였을 때 β 상이 형성되었다고 보고한 바와 같이 수백 시간 이상의 장시간이 소요되고 있다.⁷⁾ 그러나 고에너지 타입의 볼밀을 사용한 연구사례들을 보면 수십 분에서 수십 시간 정도의 밀링에서 ϵ 상 또는 $\epsilon + \alpha$ 상만이 생성되었거나 이들과 함께 β 상도 생성되었다고 보고되어 있으나 β 단상으로 된 분말을 제조한 사례는 없으며 이 경우 β 상은 $Fe + 2Si \rightarrow \epsilon - FeSi + Si \rightarrow \beta - FeSi_2$ 의 생성과정을 거치는 것으로 여겨지고 있다.^{15~17)}

Table 2. Phase identification of Fe-66.7at.%Si powders milled with various MA conditions.

Ball:Powder	RPM	MA Time(hrs)							
		5	10	15	30	50	75	100	125
10:1	400	Fe, Si	→	→	→	→	Fe, Si	Fe, Si ϵ , β	→
	700	Fe, Si	→	→	Fe, Si	Fe, Si ϵ			
	1000	Fe, Si	-	Fe, Si ϵ	→	→			
50:1	1000	Fe, Si ϵ	-	Fe, ϵ	→	→			
	1000/700 (Cycle mode)	Fe, Si	Fe, Si ϵ	→	Si, ϵ				

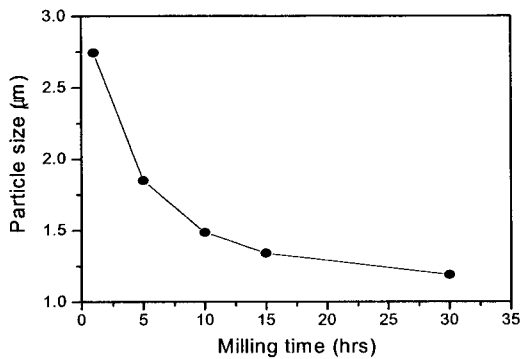


Fig. 3. The variation of particle size of Fe-66.7at.%Si powders milled for various milling time with cycle mode (The ratio of ball to powder was 50:1).

Fig. 3에는 사이클방식으로 각종 시간 동안 밀링한 분말들의 평균입경을 입도분석기를 이용하여 측정된 결과를 나타내었다. 혼합분말은 10시간 밀링후 평균 입경이 1.49 μ m로 감소하였으며, 이후 밀링시간이 증가함에 따라 그 감소 경향은 완만한 상태로 바뀌나 30시간째에도 아직 포화상태에는 도달하지 않은 것으로 판단되었다. 이들 MA 처리한 분말의 형상을 SEM을 이용하여 관찰한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 밀링전 구형인 Fe와 각형의 Si 분말이 물리적으로 혼합된 원료분말은 밀링초기단계에서 Fe는 Si의 표면에 압착되고 파쇄과정을 겪으면서 Si의 구형화와 함께 분말 입자가 점차 미세해짐을 알 수 있으며 30시간 밀링하였을 때는 전체적으로 좁은 입도분포를 나타내었다.

3.2 MA 분말의 방전 플라즈마 소결 (SPS)

MA 처리한 각 분말을 소결압력 50MPa, 소결온도 800 $^{\circ}$ C, 유지시간 10분의 조건에서 소결한 후 각 소결체에 대해 X선 회절분석기로 상동정한 결과를 Table 3에 정리하여 나타내었다. 소결에는 각 MA조건에서 합금상이 처음 생성된 밀링시간대의 분말들을 사용하였으며, 소결체들은 원료분말의 MA 조건에 상관없이 모두 약간의 ϵ 상의 회절선이 관찰되었지만 전체적으로 β 상으로 이루어져 있었다. 이로써 종래의 용해제를 열처리하는 방법보다 MA 처리한 분말을 SPS 공정으로 소결하는 것이 β 상 형성이 촉진됨을 알 수 있었으며, 소결체의 밀도는 β 상 이론밀도의 57~64% 정도로 치밀화는 전혀 이루어지지 않은 상태였다.

MA 처리한 분말의 소결성을 조사하기 위하여 사이클 방식으로 15시간 밀링한 분말을 사용하여 SPS를 행하였다.

Table 3. Phase identification of bulk products sintered at 800 $^{\circ}$ C for 10min with 50MPa.

Ball:Powder	RPM	MA Time(hrs)			
		15	30	50	100
10:1	400	-	-	-	β , ϵ
	700	-	-	β , ϵ	-
	1000	-	-	β , ϵ	-
50:1	1000	-	β , ϵ	-	-
	1000/700 (Cycle mode)	β , ϵ	-	-	-

50MPa의 소결압력을 가하여 850 $^{\circ}$ C에서 10분간 유지하여 소결한 경우 시편의 상대밀도는 70.8%이었으며, X선 회절분석 결과 Fig. 5에 나타낸 것과 같이 ϵ 상과 α 상의 회절선만 관찰되었다. α 상은 포석온도인 982 $^{\circ}$ C 이상에서 존재하는 고온 안정상인 점을 감안할 때 850 $^{\circ}$ C에서 소결한 시편에서 α 상이 형성된 것은 흑연 다이 내부에 있는 시편의 온도는 포석온도보다도 고온이었음을 의미한다. 따라서 SPS 공정에 의한 소결(소결온도 850 $^{\circ}$ C의 경우)에서는 시편의 온도와 소결온도 사이에 최소 130 $^{\circ}$ C 이상의 온도차가 발생하는 것으로 판단되었다. 한편 820 $^{\circ}$ C에서 30분 소결한 시편의 X선 회절분석 결과는 Fig. 5에 나타낸 바와 같이 ϵ 상이 일부 형성된 가운데 대부분 β 상으로 이루어져 있었으며 소결체의 밀도는 75.3%였다.

이상의 결과로부터 SPS 공정에서는 직류 펄스 전류의 통전에 따른 흑연제 몰드의 고유저항에 의한 발열과 압분체 자체의 전기저항에 의한 발열이 소결의 열원으로 작용하기 때문에 소결시편의 온도가 소결온도 (SPS 제어온도)보다 고온인 점에 주목하여 소결시 고온안정상인 α 상이 형성되지 않으면서도 소결체의 밀도를 보다 향상시킬 수 있도록 SPS 공정조건을 최적화할 필요가 있으며, 현재 소결성 향상에 관한 연구가 진행 중에 있다.

4. 결 론

고온용 열전재료인 β -FeSi₂를 보다 단시간에 제조하고자 Fe-66.7at.%Si 조성의 원소혼합분말에 대해 MA를 수행한 후 MA 처리한 분말을 SPS 공정으로 소결하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

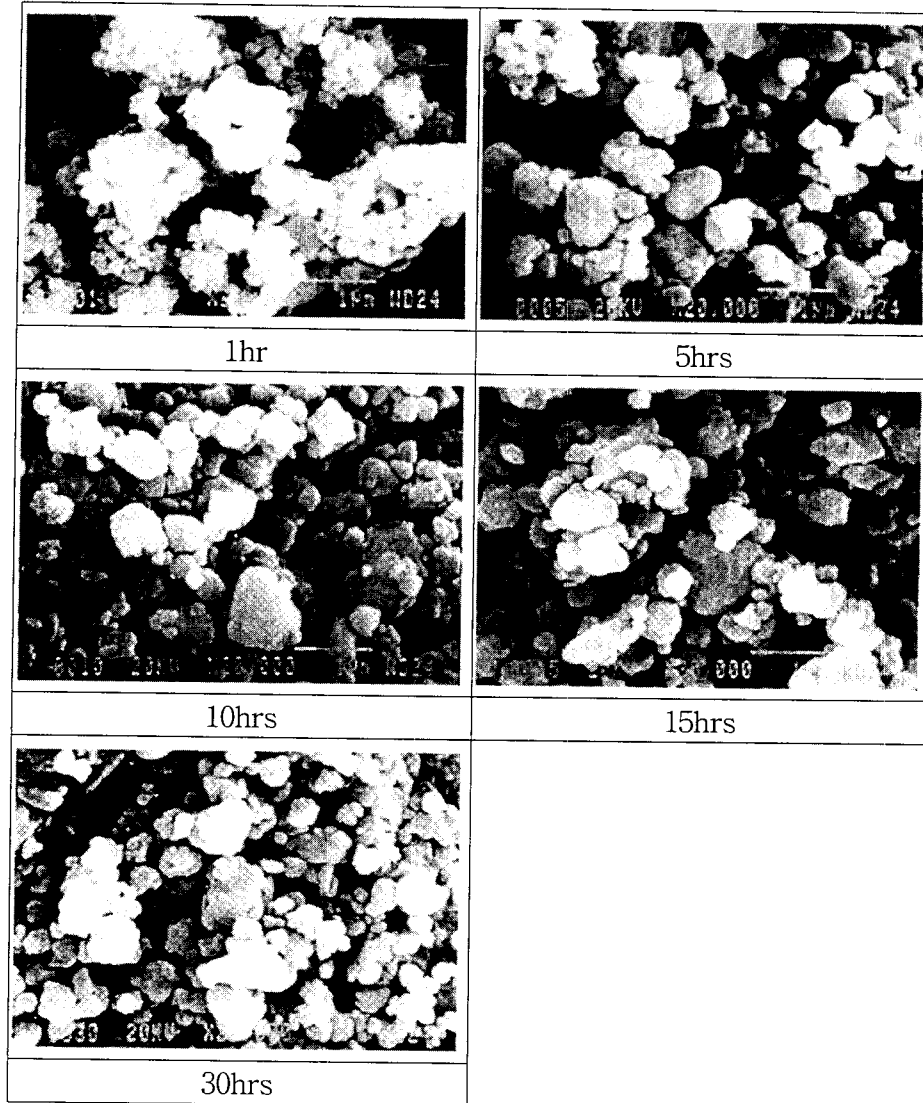


Fig. 4. SEM micrographs of Fe-66.7at.%Si powders milled for various milling time with cycle mode (The ratio of ball to powder was 50:1).

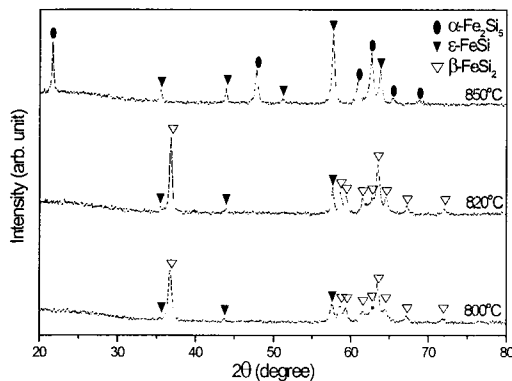


Fig. 5. XRD patterns of bulk specimens sintered with variation of sintering temperature.

1) 400rpm으로 100시간 이상 밀링한 경우에 β -FeSi₂상과 ϵ -FeSi상이 생성되었으나, 밀링속도와 볼과 분말의 충진비가 증가한 경우에는 합금상으로는 ϵ -FeSi상만이 생성되었으며 합금상의 최초 생성시간 또한 크게 단축되었다. 그러나 각 MA 조건에 대해 최대 30~125시간의 밀링에

서도 Fe와 Si은 일부 잔류하여 합금상과 함께 존재하였다.

2) 각 MA 조건에서 합금상이 최초 생성된 시간대(15~100시간)에서 제조된 분말에 대하여 소결압력 50MPa, 소결온도 800°C, 유지시간 10분의 조건에서 SPS한 결과, 모든 소결체들에서는 전체적으로 β -FeSi₂상이 형성된 가운데 ϵ -FeSi상의 회절선도 일부 관찰되었다. 그러나 850°C에서 소결한 경우에는 ϵ -FeSi상과 함께 고온안정상인 α -Fe₂Si₅상이 형성되어 있어 소결시 시편의 온도는 포석반응 온도보다 고온이었을 것으로 판단되었다.

3) 사이클 방식으로 15시간 밀링한 분말을 70MPa, 820°C, 30분의 SPS조건에서 소결한 시편의 밀도는 3.71g/cm³이었으며, 상동정 결과 β -FeSi₂상이 주상으로 형성되었으며 ϵ -FeSi상의 회절선도 일부 존재하였다. 이로써 MA/SPS 복합공정을 적용함으로써 단시간 MA 처리한 분말을 사용하여 소결공정만으로 단시간에 β -FeSi₂ 소결체를 얻는 것이 가능한 것으로 판단되었으며, 현재 소결체의 밀도향상을 위하여 SPS 공정조건의 최적화에 대한 실험을 수행중이다.

감사의 글

본 연구는 2001년도 한국과학기술평가원 지원 현지 Lab. 프로그램 (No. 03-15-003) 의 지원과 과학기술부-한국과학재단 지정 울산대학교 기계부품 및 소재 특성평가 연구센터의 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. A. Sugiyama, K. Kobayashi, A. Matsumoto, K. Ozaki and T. Nishio, J. Japan Inst. Metals, **63**(9), 1145 (1999).
2. M. Tajima and K. Hayashi, J. Japan Soc. Powder and Powder Metallurgy, **46**(7), 757 (1999).
3. T. Kajikawa, K. Shida, K. Shiraishi, T. Ito, M. Omori and T. Hirai, 17th International Conference on Thermoelectrics, p. 362 (1998).
4. H. Uchida, V. Crnko, H. Tanaka, A. Kasama, Y. Itsumi and K. Matsubara, J. Japan Inst. Metals, **63**(11), 1454 (1999).
5. T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian and L. Kacprzale, Binary Alloy Phase Diagrams, Vol. 2, p. 1108, ASM International, Materials Park, Ohio, USA, (1986).
6. T. Kojima, K. Matsumoto and I. Nishida, J. Japan Inst. Metals, **48**(8), 843 (1984).
7. M. Umemoto, Materials Transactions, JIM, **36**(2), 373 (1995).
8. H. Nagai, I. Maeda, S. Katsuyama and K. Majima, J. Japan Soc. Powder and Powder Metallurgy, **41**(5), 560 (1994).
9. I. Nishida, M. Okamoto, Y. Isoda and K. Masumoto, Research Reports of National Research Institute for Metals, **6**, 149 (1985).
10. T. Hosokoshi, S. Ito and K. Akashi, J. Japan Soc. Powder and Powder Metallurgy, **43**(9), 1122 (1996).
11. 김환태, 김지순, 권영순, M. Tokita, 한국분말야금학회지, **7**(4), 179 (2000).
12. H.T. Kim, M. Kawahara and M. Tokita, J. Japan Soc. Powder and Powder Metallurgy, **47**(8), 887 (2000).
13. M. Nanko, T. Maruyama and H. Tomino, J. Japan Inst. Metals, **63**(7), 917 (1999).
14. T. Tanaka, S. Nasu, K. Ishihara and P. H. Shingu, J. Japan Soc. Powder and Powder Metallurgy, **39**(10), 865 (1992).
15. C. Gras, E. Gaffet, F. Bernard and J. C. Niepce, Mat. Sci. Eng. A, **264**, 94 (1999).
16. J. Yamamoto, M. Naka, T. Shibayanagi and M. Maeda, J. Japan Soc. Powder and Powder Metallurgy, **47**(4), 369 (2000).
17. E. Belyaev, S. Mamylov and O. Lomovsky, J. Mater. Sci., **35**, 2029 (2000).