

기계적 합금화 Iron Silicide의 열간성형 및 열처리에 의한 상변화

어순철[†] · 김일호 · 황승준* · 조경원** · 최재하**

충주대학교 재료공학과/나노기술연구소

*대전대학교 신소재공학과

**충북대학교 재료공학과

Phase Transformation During Hot Consolidation and Heat Treatments in Mechanically Alloyed Iron Silicide

Soon-Chul Ur[†], Il-Ho Kim, Seung-Joon Hwang*, Kyung-Won Cho** and Jae-Ha Choi**

Dept. of Materials Science & Engineering/Nano Technology Lab., Chungju National University, Chungju, Chungbuk 380-702

*Dept. of Advanced Materials Science & Engineering, Daejeon University, Pocheon, Gyunggi, 487-711

**Dept. of Materials Science & Engineering, Chungbuk National University, Cheongju, Chungbuk 361-763

(2001년 8월 24일 받음, 2001년 12월 3일 최종수정본 받음)

Abstract An n-type iron silicide($\text{Fe}_{0.96}\text{Co}_{0.02}\text{Si}_2$) has been produced by mechanical alloying process and consolidated by vacuum hot pressing. Although as-milled powders after 120 hours of milling did not show an alloying progress, β - FeSi_2 phase transformation was induced by isothermal annealing at 830°C for 1 hour, and the fully transformed β - FeSi_2 phase was obtained after 4 hours of annealing. Near fully dense specimen was obtained after vacuum hot pressing at 1100°C with a stress of 60MPa. However, as-consolidated iron silicides were consisted of untransformed mixture of α - Fe_2Si_5 and ϵ - FeSi phases. Thus, isothermal annealing has been carried out to induce the transformation to a thermoelectric semiconducting β - FeSi_2 phase. The condition for β - FeSi_2 transformation was investigated by utilizing DTA, SEM, and XRD analysis. The phase transformation was shown to be taken place by a vacuum isothermal annealing at 830°C and the transformation behaviour was investigated as a function of annealing time. The mechanical properties of β - FeSi_2 materials before and after isothermal annealing were characterized in this study.

Key words : Iron silicide, mechanical alloying, vacuum hot pressing, thermoelectric, isothermal annealing, β - FeSi_2

1. 서 론

Iron silicide계의 열전재료는 단순한 온도차이에 의해 발전이 가능한 열변환소재의 하나로서, 그 구조가 매우 간단하며, 별도의 부가장치가 필요 없어 효율적으로 열을 전기 에너지로 직접 변환시킬 수 있으며, 산업폐열 등의 온도인 중온(500-900K) 이상에서 응용할 수 있는 에너지 변환 기능재료의 하나이다.^{1,2)}

Iron silicide의 고온상은 정방구조 α - Fe_2Si_5 와 입방구조 ϵ - FeSi 의 혼합 공정조직으로 이루어져 있으며, 저온상은 사방격자 β - FeSi_2 로서 열전반도체의 특성을 나타내고 있다.^{1~4)} β - FeSi_2 는 열전특성이 우수할 뿐만 아니라 가격경쟁력이 우수하고 고온에서의 열적·화학적 안정성을 갖고 있어, 고온용 열전발전소자로서의 잠재력이 매우 풍부한 재료이다.^{4~7)}

본 재료의 제조는 일반적으로 진공용해법으로 제조하거나, 분사제조 분말(atomized powder)을 소결하여 제조하고 있으나^{5,6)} 용해법은 그 조직이 매우 불균일하며, p 또는 n형의 소자 제조를 위해 Mn 또는 Co 등의 dopant를 첨가

할 때 균일한 분산이 매우 어려울 뿐만 아니라, 본 재료의 특성상 매우 느린 공식 변태속도에 의해 단상의 β - FeSi_2 상을 유도하기가 어렵고, 분말소결법 역시 고온에서의 장시간 소결처리에 따른 열전물성의 저하 및 경제성의 저하 등의 문제가 대두되고 있어, 이를 위한 대안이 요구되고 있다.^{8,9)} 본 연구에서는 β - FeSi_2 상 상변화와 상 균일화를 위한 근거리 확산 경로를 제공할 수 있는 미세 결정립 제조를 위해 Fe와 Si 원소분말을 사용한 기계적 합금화(Mechanical Alloying; MA) 방법을 고려하였다. 기계적 합금화 공정은 냉간 접합과 파쇄의 반복적인 과정으로 극미세 조직과 상의 균일화를 얻을 수 있는 신소재 고상 상변태 가공기술의 하나로서¹⁰⁾ 과포화 고용체, 준안정 금속간 화합물, 비정질 재료 등의 비평형 상의 제조가 가능하다. 특히 기계적 합금화 방법으로 제조된 극미세 결정립 열전재료는 격자 열전도도(lattice thermal conductivity)를 감소시켜 열변환 효율을 향상시킬 수 있다는 보고도 있다.¹¹⁾ 본 연구에서는 기존공정의 문제점에 대한 개선 방안으로서 기계적 합금화 방법에 의해 합금분말 제조를 시행하였으며, 치밀조직을 얻기 위하여 진공 열간압축법(Vacuum Hot Pressing;

[†] E-mail: scur@mail.chungju.ac.kr

Table 1. Densities of the Fe_{0.98}Co_{0.02}Si₂ compacts processed at various conditions.

| Method | 온도(°C) | 압력(MPa) | 시간(hrs) | 밀도(g/cm ³) | 비밀도(%) |
|------------------------|--------------|---------|---------|------------------------|--------|
| Cold press + sintering | 830 | 50 | 8 | 3.60 | 72% |
| Iso-VHPed | 1000 | 35 | 2 | 3.54 | 71% |
| Iso-VHPed | 1100 | 60 | 4 | 4.85 | 97% |
| Step-VHPed | 830/1100/830 | 60 | 2/0.5/2 | 3.66 | 74% |

VHP)을 통하여 성형하고, 반도체 조직인 β-FeSi₂ 상변태를 유도하기 위해 DTA, XRD, EDS 등을 이용하여 항온 열처리 조건을 확립하여, 효율적인 성형조건을 확립하고자 하였다. 연구의 중점 사항은 기계적 합금화에 의한 FeSi₂계의 열전재료의 제조, 진공열간압축성형, 상변화 거동분석, 기계적 특성 평가이다.

2. 실험 방법

규정 조성의 Fe_{0.98}Co_{0.02}Si₂의 분율이 되도록 순도 99.9%, -325 mesh의 Fe, 순도 99.9%, -200 mesh의 Si 분말을 준비하고, n-type 열전소재를 위해서 순도 99.9%, -200 mesh의 Co 분말을 3 wt.% 첨가한 후 ball mill을 사용하여 균일하게 혼합하였다. 혼합 분말은 union type의 고에너지 attrition mill을 사용하여 Ar 분위기 하에서 기계적 합금화 공정을 120시간 동안 실시하였다. 일회 분말 장입량은 100g으로 하였고, 직경 5mm의 stainless steel 볼을 사용하였으며 볼과 분말의 무게비는 20:1로 하였다. 기계적 합금화 공정의 전 과정은 원소분말간의 연성충돌에 의한 접촉을 방지하고 파쇄를 촉진하기 위하여 냉각수로 순환 냉각하였다.

기계적 합금화가 끝난 분말은 합금화가 덜 진행되었거나 진행되지 않은 것으로 알려진 굵은 입자를¹²⁾ 배제하기 위하여 325 mesh 이하로 분급하였으며, 진공로를 이용하여 300°C에서 2시간동안 탈가스 처리를 한 다음, 10 ton vacuum hot press를 이용하여 830°C~1100°C에서 35~60 MPa의 압력으로 열간압축을 실시하였다. 열간압축 성형은 내부직경 25.4 mm의 고강도 흑연 다이얼을 사용하였다.

기계적 합금화 과정, 열간성형 및 항온열처리 과정에서의 합금화 또는 상변태 과정을 조사하기 위하여, as-milled 분말, 소결체 및 열처리 후의 시편에 대해 X 선 회절 시험(XRD)을 실시하였다. Iron silicide는 일반적으로 고온성형 또는 응고시 매우 느린 변태속도로 인해 β-FeSi₂로의 포석변태가 매우 어려운 것으로 알려져 있어⁶⁾, 열시차 분석계(DTA)를 이용하여 상대적으로 느린 승온 및 냉각속도로 열전반도체 β-FeSi₂ 상으로의 상변태 온도를 조사하여, 이 온도에서의 항온열처리시간에 따른 β상 상변태 특성을 조사하였다. 열시차 분석은 기계적 합금화 분말 및 성형 시편을 Ar 분위기 하에서 800°C까지는 60°C/min의 속도로, 이후 1100°C까지는 3°C/min의 속도로 승온한 다음 같은 속도로 냉각하였다. 상변화에 따르는 미세조직의 변화를 SEM/EDX를 통하여 관찰하였으며, 미세경도시험을 병행하여 기계적 성질변화와 상변태의 상관관계를 조사하였다.

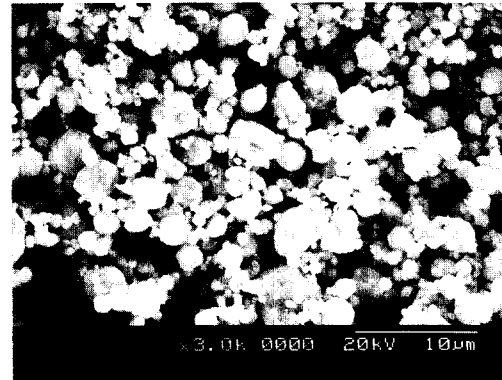


Fig. 1. SEM micrograph of the Fe_{0.98}Co_{0.02}Si₂ powder, mechanically alloyed for 120 hours.

3. 결과 및 고찰

규정 조성 Fe_{0.98}Co_{0.02}Si₂를 이루는 n type iron silicide 분말을 고에너지 attrition mill을 사용한 기계적 합금화 방법으로 제조하기 위하여, Ar 분위기 하에서 120시간 동안 기계적 합금화 공정을 실시하였다. 기계적 합금화 공정을 거친 분말은 상변화가 덜 진행되었거나 진행되지 않은 것으로 알려진 굵은 입자를¹²⁾ 배제하고 후속 열간압축 공정에서의 소결특성을 향상시키기 위하여 325 mesh 이하로 분급하였다. 분급된 분말은 Fig. 1에 나타난바와 같이 평균 직경 2~6μm의 전형적인 구형의 형태로 관찰되었다. 원소분석결과 기계적 합금화 분말은 규정 조성에서 다소 벗어났지만 각 장입 회차별 조성오차는 ±1% 내외로 안정적인 것으로 나타났으며, 전반적인 조성은 원자비로 67.12% Si, 32.23% Fe, 0.65% Co로 조사되었다. 기계적 합금화 분말은 진공열간압축 방법을 이용하여 성공적으로 소결성형을 할 수 있었으며, 각 온도 및 압력별 성형밀도를 Table 1에 나타내었다. 1100°C, 60MPa에서 4시간동안 진공압축 성형하여 이론 밀도에 가까운 성형밀도(4.85g/cc)와, 크랙이나 기공이 거의 없는 완전한 소결체를 얻을 수 있었다.

Milling 시간에 따르는 X선회절 시험결과를 Fig. 2에 나타내었다. 72시간의 milling 후 Si의 원소 peak이 소멸되었지만, 기계적 합금화 과정에서 전형적으로 보여지는 합금화 발전 단계, 즉 원소 peak이 사라짐과 아울러 새로운 합금상의 초격자 peak의 출현 과정은¹³⁾, 120시간의 milling 후에도 나타나지 않았다. 이는 기계적 합금화에 의한 β-FeSi₂ 상 합금화를 위해서는 대략 500시간의 공정이 필요하다는 보고와 같이¹⁴⁾, 내재적으로 매우 느린 본 재료의 상

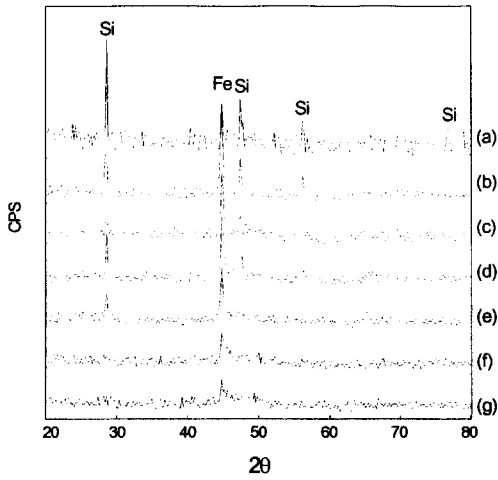


Fig. 2. XRD patterns of the n-type $Fe_{0.98}Co_{0.02}Si_2$ powders during mechanical alloying process; (a) 0 hr, (b) 10 hrs, (c) 24 hrs, (d) 36 hrs, (e) 48 hrs, (f) 72 hrs, (g) 120 hrs

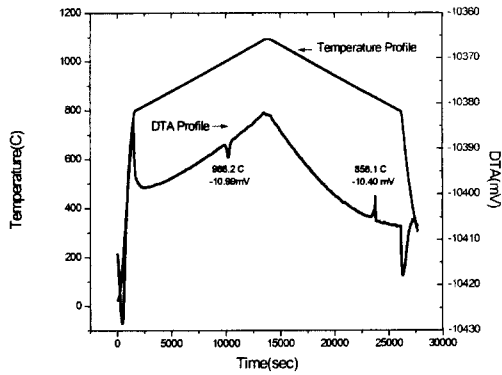


Fig. 3. DTA analysis of the vacuum hot pressed $Fe_{0.98}Co_{0.02}Si_2$ compacts, heated with $60^\circ C/min$ up to $800^\circ C$ and then heated with $3^\circ C/min$ up to $1100^\circ C$.

변태 속도에 기인한 것으로 추정되었다⁹⁾. Fig. 2에서 작은 크기의 균일한 분산과 적은 함량 때문에 Co의 존재는 확인할 수 없었다.

그러나 기계적 합금화 공정의 냉간 접합과 과쇄의 반복적인 과정에서 축적된 극 미세 층상조직 특성상¹⁰⁾ 본 재료 분말은 준안정상의 상태로써 약간의 열처리를 통하면 완전한 합금 상변태가 가능하다고 판단할 수 있다. 따라서 상변태를 위한 적정 열처리 온도를 조사하고, 이를 열전 β상변태 유도에 적용하기 위해 열시차 분석실험을 시행하였다. Fig. 3에 나타난 바와 같이 $1100^\circ C$ 까지 승온과정에서는 $998^\circ C$ 에서 흡열 peak이 출현하였고, 이는 본 재료에서 고온변태로 ($995^\circ C$)^{16~18)} 알려진 포석변태온도로 ($\alpha-Fe_2Si_5 + \epsilon-FeSi \rightarrow \beta-FeSi_2$)¹⁵⁾ 추정되었다. 그러나 냉각 과정에서는 이 온도에서 peak이 재현되지 않았고 대신 $858^\circ C$ 에서 발열 peak이 출현하였다. 이 온도는 본 재료의 저온 변태 온도 ($865^\circ C$)^{16~18)}로 추정할 수 있으며, 이 변태온도 이하에서는 일차 상변태 ($\alpha-Fe_2Si_5 + \epsilon-FeSi \rightarrow \beta-FeSi_2$)와 “ $Si + \epsilon-FeSi \rightarrow \beta-FeSi_2$ ”로 변화하는 이차 상변태가 일어난다고 알

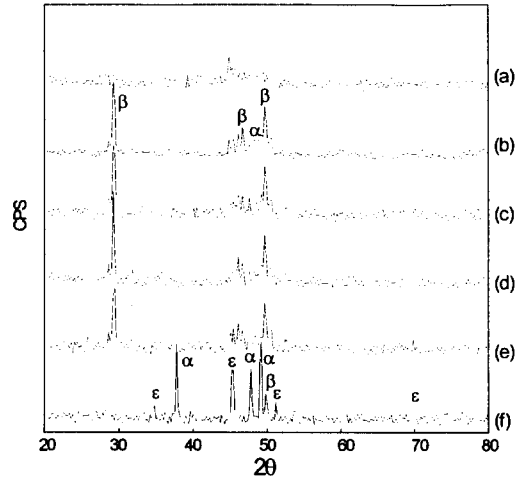


Fig. 4. XRD patterns of the annealed n-type $Fe_{0.98}Co_{0.02}Si_2$ powders prepared by mechanical alloying; (a) as-MAed, (b) $830^\circ C/1hr$, (c) $830^\circ C/2hrs$, (d) $830^\circ C/4hrs$, (e) $830^\circ C/8hrs$, (f) $1100^\circ C/1hr$

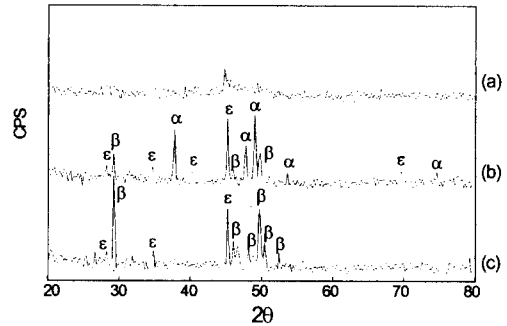


Fig. 5. XRD patterns of the annealed n-type $Fe_{0.98}Co_{0.02}Si_2$ compacts prepared by cold pressing and sintering(CPS); (a) as-MAed, (b) $830^\circ C/4hrs$, (c) $830^\circ C/24hrs$

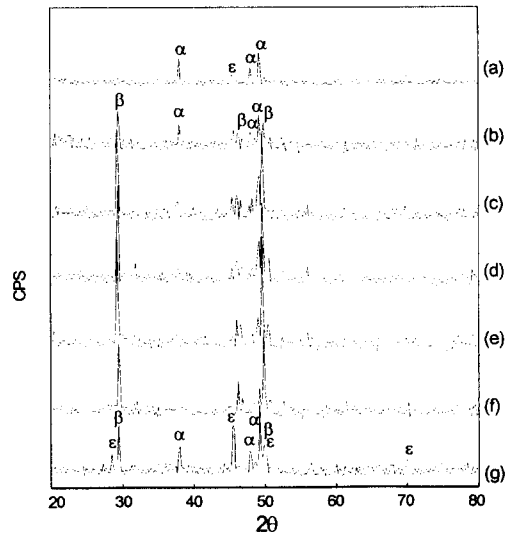


Fig. 6. XRD patterns of the annealed n-type $Fe_{0.98}Co_{0.02}Si_2$ compacts prepared by vacuum hot pressing(VHP); (a) as-VHPed, (b) $830^\circ C/4hrs$, (c) $830^\circ C/12hrs$, (d) $830^\circ C/24hrs$, (e) $830^\circ C/48hrs$, (f) $830^\circ C/96hrs$, (g) $930^\circ C/24hrs$

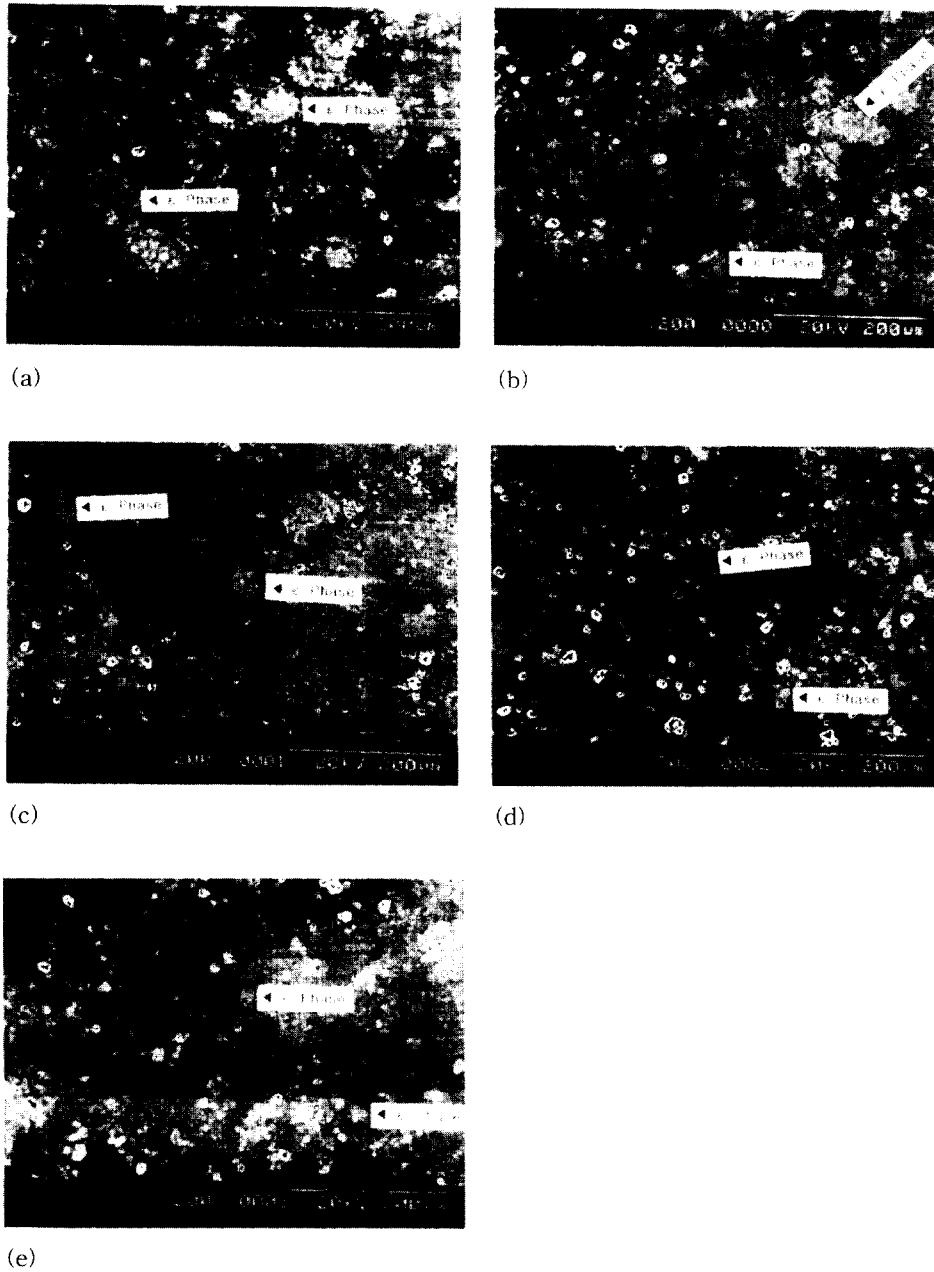


Fig. 7. SEM micrograph of n-type $Fe_{0.96}Co_{0.02}Si_2$ compacts indicating progressive phase transformation during annealing; (a) As-VHPed, (b) 830°C/8hrs, (c) 830°C/12hrs, (d) 830°C/24hrs, (e) 830°C/48hrs

려져 있다.

따라서 기계적 합금화 분말상에서 β -FeSi₂ 상변태 유도를 완료하고 연이은 소결공정에서의 상변화 과정을 미리 조사하기 위해, 기계적 합금화된 분말을 830°C에서 1시간~8시간 동안, 또한 소결예상온도 1100°C에서 1시간의 항온 열처리를 행하여, Fig. 4와 같이 X-선 회절시험을 실시하였다. 예상한 대로 830°C에서 1시간 이상의 항온 열처리 후 열전특성을 나타내는 β -FeSi₂ 상변태가 일어났으며, 4시간 이상의 항온열처리 후에는 완전하게 β 상변태가 일어난 것을 확인할 수 있었다. 그러나, 1100°C에서 1시간 동안의 항온열처리 후에는 금속상인 α -Fe₂Si₅와 ϵ -FeSi의 혼합상으로 분해되어, 느린 공석변태의 특성상 노냉의 냉각 조건에서도 β -FeSi₂ 상이 출현하지 않았음을 알 수 있

었다.

30 ton 프레스를 사용하여 냉간 성형한 다음 830°C에서 진공 소결한 시편은 통상적인 주조방법에 의해 제조된 시편과⁶⁾ 달리, Fig. 5와 같이 β -FeSi₂ 상변태가 부분적으로 일어나고, 소결시간에 따라 β 상의 분율이 증가하는 것을 알 수 있으나, Table 1에 나타낸바와 같이 소결특성이 크게 부족하여, 본 재료의 성형방법으로는 적합하지 않은 것으로 판단되었다.

진공압축성형 iron silicide 시편은 Fig. 6(a)에 나타낸바와 같이 금속고온상 α -Fe₂Si₅과 ϵ -FeSi의 혼합상으로 이루어져 있다. 또한 고온 상변태 온도근방의 930°C에서의 항온열처리를 실시한 바 Fig. 6(g)와 같이 고온상인 ϵ -FeSi가 우세해져, β -FeSi₂를 유도하기 위하여는 저온 상변

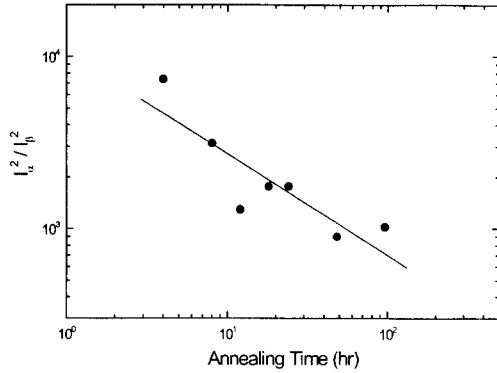


Fig. 8. Estimation of $\alpha \rightarrow \beta$ phase transformation time at 830 °C. (I_α : primary peak intensity for α phase, I_β : primary peak intensity for β phase)

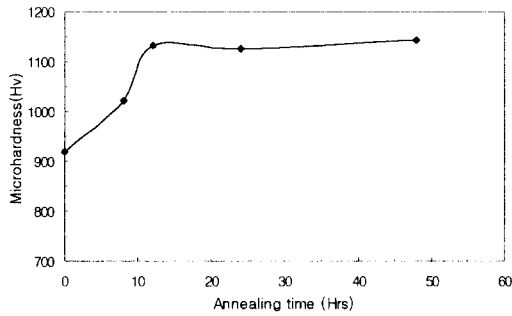
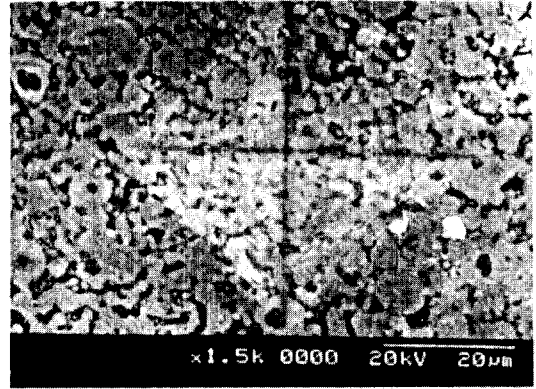


Fig. 9. Micro-hardness variation in the $Fe_{0.96}Co_{0.02}Si_2$ compacts during annealing.

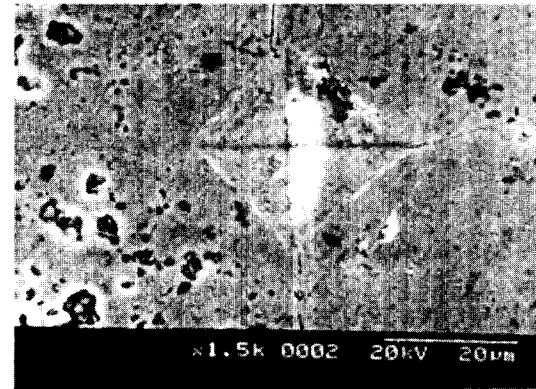
태 열처리가 불가피하다고 판단되었다. β - $FeSi_2$ 를 유도하기 위해 830 °C에서 항온 열처리를 시간별로 4~96시간동안 실시하였다. Fig. 6 (b)~6 (f)의 항온 열처리 시간별 X-선회절 분석 결과에 나타난 바와 같이, 열처리 시간에 따라 α 와 ϵ 상이 서서히 소멸되어 β - $FeSi_2$ 로 상변태가 진행됨을 알 수 있으나, 96시간의 열처리 후에도 미량의 α 와 ϵ 상이 잔류하는 것을 알 수 있었다. 또한 열간성형시 고온노출에 의한 고온금속상인 α 와 ϵ 상의 출현을 배제하고 β 상의 유도를 위해 60MPa의 압력으로 830 °C에서 2시간, 1100 °C에서 0.5시간, 다시 830 °C에서 2시간 동안 단계별 열간 압축성형을 실시하여 보았으나 β 상뿐 아니라 α 와 ϵ 상도 혼재하고 있으며, Table 1에 나타난 바와 같이 소결특성이 좋지 않은 것으로 조사되었다.

항온열처리 시간별 상변화에 따르는 미세조직 변화를 SEM과 EDX분석을 통하여 분석하였으며, 이를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7(a)에서 밝은 부분은 EDX 분석결과 ϵ 상으로, 기지 부분은 α 및 β 상의 혼합상으로 분석되었으며, 열처리 시간의 경과에 따라 ϵ 상의 크기가 점점 작아지고 있음을 보여주고 있다. 이는 X-선 시험결과와 마찬가지로 α 와 ϵ 상이 β 상으로 포석변태하면서 상대적으로 ϵ 상이 점차 소멸되는 과정을 나타내고 있다.

β - $FeSi_2$ 상변태는 매우 느린 반응의 포석변태이기 때문에^{5,6,14} 본 시편의 완전상변태를 유도하기 위한 열처리 시간을 추정하기 위해, 본 상변화가 확산기구의 하나로서 시



(a)



(b)

Fig. 10. SEM micrograph of the cracks formed around Hv incidents in the annealed $Fe_{0.96}Co_{0.02}Si_2$ compacts at 830 °C for 24 hrs; (a) VHPed at 1000 °C, 35MPa, (b) VHPed at 1100 °C, 60MPa

간의 함수로 나타낼 수 있다는 가정하에, $(I_\alpha/I_\beta)^2$ 의 peak ratio가 열처리 시간에 따라 감소하는 비율을 Fig. 8과 같이 조사하여 보았다. 이 결과 본 공정으로 제조된 재료의 완전한 β 상변태를 유도하기 위하여는 수백 시간의 열처리가 필요하다는 것을 추정할 수 있었다. 여기에서 약간의 잔류 금속상의 존재는 상대적으로 열전상의 분율이 감소하는 것을 의미하지만, 금속상은 열전특성에 직접적으로 큰 영향을 주지 않기 때문에, 경제성을 감안하고, 또한 $(I_\alpha/I_\beta)^2$ peak ratio가 24시간을 전후로 기울기가 감소하고 있음을 참조하면, 12~24시간 내외의 항온열처리를 통하여 열전 β 상을 유도하는 것이 본 열전재료의 공정에 적절한 것으로 판단되었다. 진공열간성형 및 항온열처리후의 본 시편은 평균 2 μ m 내외의 미세한 결정입도를 보여주고 있다.¹⁹

미세경도의 변화는 성형온도와 압력에 따라 큰 차이를 보여주고 있으며, 성형조건 1000 °C, 35MPa의 시편은 평균 경도 500Hv를 보여주고 있으나¹⁹, 1100 °C, 60MPa로 성형한 시편은 평균 경도 1100Hv 이상의 우수한 소결특성을 나타내고 있다. 또한 열처리 시간에 따르는 미세경도의 변화는 Fig. 9와 같이 시간에 따라 증가하며 12시간 이후부터는 포화되는 것을 알 수 있다. 이는 금속상이 소멸

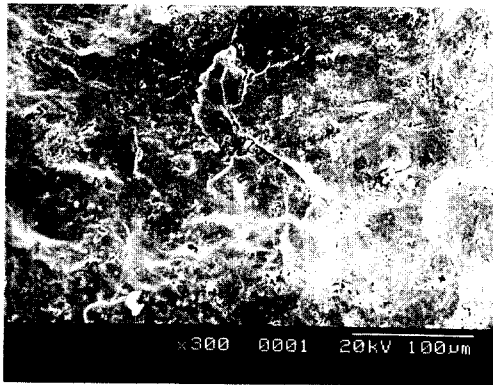


Fig. 11. SEM micrograph of the annealed $Fe_{0.98}Co_{0.02}Si_2$ compacts showing cleavage fracture mode

되어 반도체 금속간 화합물상의 β 상으로 변화하는 과정으로 해석할 수 있으며 위에서 언급한 상변화 과정해석과 일치함을 알 수 있다.

또한 성형조건 $1000^{\circ}C$, $35MPa$ 의 시편은 Fig. 10(a)와 같이 경도시험시 피라미드압자 주위를 따라 크랙이 형성되는 입계파괴를 나타내고 있는데 이는 소결이 완료되지 않은 목생성 부위를 따라 크랙이 생기는 것으로 해석된다. 반면, 소결이 완료된 $1100^{\circ}C$, $60MPa$ 로 성형한 시편은 Fig. 10(b)에 나타난 바와 같이 피라미드압자의 꼭지점에서 파생되는 크랙을 나타내고 있으며, 이와 같은 현상은 소결이 완료된 세라믹 등의 재료에서 흔히 보여지는 양상으로 본 재료의 소결 완료 특성을 잘 나타낸다고 할 수 있다. 소결이 완료된 재료의 파단면은 Fig. 11과 같은 전형적인 벽개파괴의 양상을 보여주고 있다.

4. 결 론

열전재료 $Fe_{0.98}Co_{0.02}Si_2$ 분말 합금을 기계적 합금화 방법으로 제조하였으며, 진공열간압축방법으로 성형하였다. 120시간 동안 기계적 합금화 공정으로 제조된 분말은 합금화가 완료되지 않은 준안정상으로 확인되었다. 열시차분석 시험을 통하여 적정 상변태온도 ($830^{\circ}C$)를 조사하였으며, 이 온도에서 1시간 이상의 항온 열처리시 분말은 열전특성을 나타내는 β - $FeSi_2$ 상변태가 일어났으며, 4시간 이상의 열처리 후에는 β 상변태가 완료된 것을 확인할 수 있었다. $1100^{\circ}C$, $60MPa$ 에서 진공열간압축성형한 시편은 이론밀도에 가까운 소결밀도를 보여주고 있으나, β - $FeSi_2$ 은 소멸되고 금속상인 α - Fe_3Si_5 와 ϵ - $FeSi$ 의 혼합상으로 이루어져 있음이 확인되었다. 열간성형 시편을 저온상변태온도에서 항온 열처리를 실시하여 β - $FeSi_2$ 상변태를 유도할 수 있었으며, 시간의 경과에 따라 α 와 ϵ 상이 서서히 소멸되어 β - $FeSi_2$ 로 상변태가 진행됨을 알 수 있었다. 그러나 장시간의 열처리 후에도 미량의 α 와 ϵ 상이 잔류하는 것을 확인할 수 있었다. 미세경도의 변화는 성형온도와 압력에 따라 큰 차이를 보여주고 있으며, $1100^{\circ}C$, $60MPa$ 로 성형한 시편은 평균 경도 $1100Hv$ 이상의 우수한 소결특성을 나타내었다. 열처리 시간에 따라 금속상이 소멸되어 반도체 금속간화합

물상의 β 상으로 변화하는 과정에 따라 미세경도가 증가하여 12시간 이후부터는 포화되는 것을 알 수 있었으며 이는 상변화 과정과 일치함을 알 수 있었다. 따라서 경제성과 제반 물성을 감안하면 열간성형 완료 후 12~24시간 내외의 항온열처리를 통하여 열전 β 상을 유도하는 것이 본 재료의 공정에 적절한 것으로 판단되었다. 향후 iron silicide의 상변태와 열전특성과의 상관관계를 계속 연구하고자 한다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(2001-1-30100-001-2) 지원으로 수행되었으며 이에 감사사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. R.M. Ware and D.J. McNeil, Proc. IEE, **111** (1), 178 (1964).
2. U. Birkholz and J. Scheim, Fiz. Stat. Sol., **27**, 413 (1968).
3. P.Y. Dusausay, J. Protas, R. Wandt and B. Roques, Acta Crystal., **B27** (1), 209 (1971).
4. S. Tokita, T. Amano, M. Okabayashi and I. A. Nishida, Proc. 12th Int'l Conf. on Thermoelectrics, Nov. 9-11, Yokohama, Japan, 197 (1993).
5. I. Isoda, Y. Shinohara, Y. Imai, I. A. Nishida and O. Ohashi, Proc. 17th Int'l Conf. on Thermoelectrics, May 24-28, Nagoya, Japan, 390 (1998).
6. I. Yamauchi, I. Ohnaka and S. Uyema, Proc. 12th Int'l Conf. on Thermoelectrics, Nov. 9-11, Yokohama, Japan, 289 (1993).
7. S. Shiga, K. Fujimoto and M. Umemoto, Proc. 12th Int'l Conf. on Thermoelectrics, Nov. 9-11, Yokohama, Japan, 311 (1993).
8. I. Nishida, Phy. Rev., **B7**, 2710 (1971).
9. U. Birkholtz and J. Schelm, Phy. Stat. Sol., **27**, 413 (1968).
10. J.S. Benjamin, Met. Trans, **1**, 1943 (1970).
11. D.M. Rowe and V.S. Schuka, J. Appl. Phys., **52** (12), 7421 (1981).
12. S.C. Ur, P. Nash and G.T. Higgins, Scripta Materialia **34** (1), 53 (1996).
13. S.J. Hwang, P. Nash, M. Dollar and S. Dymek, Mater. Sci. Forum, **88-90**, 611 (1990).
14. M. Uemoto, Materials Transaction, JIM, **36**, 373 (1995).
15. G.V. Raynor and V.G. Girlin, "Phase equilibria in iron ternary alloy", Institutes of Metals, 47 (1988).
16. T. Kojima, M. Okamoto, I. Nishida, Proc. 5th Int'l Conf. on Thermoelectric Energy Conversion, 5 (1984).
17. I. Nishida, Phys. Rev. **B7**, 2710 (1973).
18. T. Sakata, Y. Sakai, H. Yoshino, H. Fujii and I. Nishida, J. Less Common Metals, **61**, 301 (1978).
19. S.C Ur and I.H. Kim, J. of KMRS, **11** (2), 132, (2001).