

고온열전재료 FeSi₂의 변태거동

은 영 효 · 민 병 규 · 이 동 회

Transformation Behaviour of High Temperature Thermoelectric FeSi₂

Young-Hyo Eun, Byoung-Gue Min and Dong-Hi Lee
(Received September 15, 1995)

ABSTRACT

In the Fe-Si system, a mixture of α (Fe₂Si₅)- and ϵ (FeSi)-composition powders was sintered and heat-treated subsequently at various temperatures and time to get thermoelectric β -phase(FeSi₂) compacts. The different transformational sequences depending on the heat treating temperature were found through the investigation into phase transformation and microstructural development. That is, a rapid eutectoid decomposition of $\alpha \rightarrow \beta + \text{Si}$ occurred together with a accompanying slow reaction between the dispersed Si formed by above decomposition and the preexisted ϵ phase at temperatures below 830°C. The unreacted Si and the micropores formed due to the density change upon the transformation coarsened as heat treating time elapsed. At temperatures above 880°C, however, transformation was proceeded by a peritectoid reaction of $\alpha + \epsilon \rightarrow \beta$. It took at least 200min. to achieve 90% volume fracion of transformed β phase, and the growth of micropores was also observed in this transformational sequence with prolonged heat treating time.

Key words: Thermoelectric FeSi₂, β phase, Transformational sequence, Eutectoid decomposition, Peritectoid reaction

서 론

FeSi₂ 열전재료는 고온용 SiGe 및 GeTe에 비하여 열전성능지수가 약간 떨어지나 약 950°C까지의 고온에서 안정하고 기계적 강도가 우수하다. 또한 원료의 풍부함과

정제의 용이성으로 양산화에 유리할 것이 예상되는 고온 재료이다. 그리하여 자동차 배기가스, 발전소의 폐열, 소각로의 폐열 등, 쓸모없이 버려지는 저급열에너지를 이용하여 전력을 생산할 수 있는, 즉 고온열발전에 응용가능한 재료로 지목되고 있다.

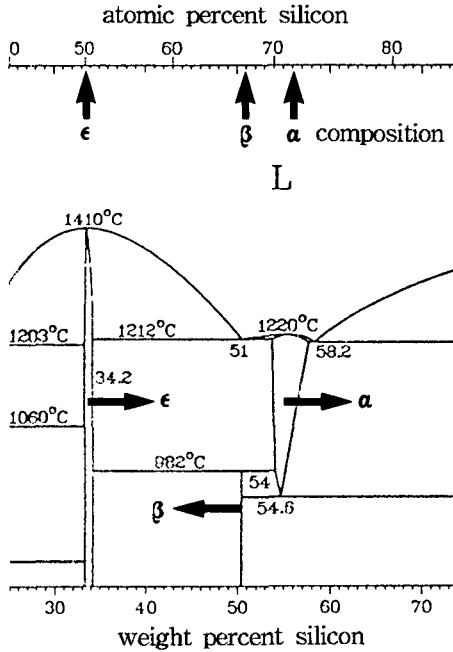


Fig. 1. Equilibrium phase diagram of Fe-Si system.

Fe-Si 2원계의 평형상태도는 연구자에 따라 약간씩 달라서 현재 몇 가지의 상태도가 존재한다. 즉, 공석반응($\alpha \rightarrow \beta + \text{Si}$)온도가 915°C, 960°C 및 937°C로 차이를 보이고 있으며, 포석반응($\alpha + \epsilon \rightarrow \beta$)온도에 있어서도 970°C, 995°C 및 982°C로서 각기 다르다. 가장 최근에 발표되어 신빙성이 클 것으로 믿어지는 상태도에 따르면 (그림 1참조), FeSi₂의 조성에 해당되는, 즉 Fe:Si 원자비가 1:2인 경우, 공정반응(L → α + ε) 온도 1212°C와 포석반응온도 982°C의 사이에서 α (Fe₂Si₅)와 ε(FeSi)상이 공정조직으로 존재하며, 포석온도 이하에서는 단상인 β(FeSi₂)로 존재한다. α와 ε상은 금속특성을 갖는 고온안정상으로서 α상은 단위격자당 평균 2.87개의 원자(Fe:0.82, Si:2.05)가 존재하는 정방정계(a=2.69 c=5.08)이고, ε상은 단위격자당 8개의 원자(Fe:4, Si:4)가 존재하는 입방정계(a=4.46)로 왜곡된 NaCl구조를 갖고 있다. 특히 본 연구의 대상인 β상(FeSi₂)은 열전특성을 갖는 반도체상으로서, 포석온도 이하에서 매우 안정한 화학양론적 조성의 사방정계(a=9.88 b=7.78 c=7.84)화합물이며 단위격자당 48개의 원자(Fe:16, Si:32)가 분포되어 들어있다.

FeSi₂ 열전재료의 제조는 주로 주조법이나 소결법이

이용되고 있으나, 주조법의 경우 화합물의 특성상 취성이 매우 커서 module 소자로 가공시에 적절한 형태와 크기로 제조하기가 매우 힘들다. 반면 소결법은 성형후 열처리함으로써 정해진 크기 및 형태로 만들기 용이하다. 그러나 장시간 고온 가열에 따른 비경제성과 함께 미세조직의 제어가 힘든 결점이 있다. 따라서 소결시간의 단축과 치밀화를 위해 주로 Hot-Pressing법을 사용하고 있다. 본 연구에서는 이를 개선하여 소결시간이 더 짧고 (최장 150초) 치밀한(≥98%이론밀도) 소결체의 제조가 가능한 통방전가압소결법을 이용하였다. 소결이 α와 ε상의 안정온도영역에서 이루어지므로 소결체에는 α와 ε상이 존재하게 된다. 이로부터 열전특성을 갖는 β상을 얻기 위해서는 포석온도보다 낮은 온도에서 열처리하여 상변태를 유도하는 것이 불가피하다.

지금까지 여러 연구자들에 의한 FeSi₂ 열전재료에 관한 연구는 n-type 또는 p-type 화한 반도체재료의 제조에 역점을 두어 급속응고, 플라즈마 처리, 박막화, 등 여러 제조방법에 따른 Seebeck 계수 또는 전기전도도의 향상가능성을 주로 다루었다. 다시 말하면, 열전상인 β상의 존재분률과 분포 등에 따른 근본적인 효과보다는 dopant의 첨가로 만들어진 n-또는 p-type 재료의 열전특성의 변화에 주로 연구를 집중하였다. 따라서 소결 후에 반드시 거쳐야 하는 상변태거동을 정량적으로 분석하는 연구와 열처리재에 존재하는 α, ε 및 β상의 상대적 분률 및 미세조직상의 각 상(α, ε 및 β)의 분포양상과 열전특성을 관련시켜 분석하는 연구가 필요하다.

Fe-Si계 합금의 변태에 대한 연구결과에 의하면, 두 가지의 상변태 기구가 존재한다고 알려져 있다. Nishida 등은 소결한 공정 합금을 포석온도 이하의 여러 온도에서 2시간 동안 열처리한 후, X선 회절시험과 비저항 및 Seebeck 계수를 측정하여 비교한 결과, 855°C를 경계로 고온도에서는 α + ε → β에 의해 β상으로의 변태가 일어나고, 저온도에서는 α → β + Si과 이에 수반하는 부반응인 Si + ε → β에 의해 β상으로의 변태가 일어난다고 보고하였다. 그러나 이들의 연구에서는 상변태기구는 깊이 다루었으나 α, ε 및 β상의 상대적 분률과 각 상의 분포가 열전특성에 미치는 효과에 대한 고찰이 없었다.

본 연구에서는 β로의 변태에 있어서, 열처리 조건에 따른 α, ε 및 β상의 분포양상과 β상의 분율변화를 조사

Table 1. Chemical composition of powders used.
(wt %)

powder element	Fe	Mn	Al	Si
α comp.	44.70	0.01	0.16	bal.
ϵ comp.	63.61	0.01	0.20	bal.
β comp.	49.86	0.01	0.17	bal.

하였다. 즉, 여러 조건(온도 및 시간)으로 열처리된 시편에 대해 변태에 따른 미세조직의 특징을 조사하였다. 이는 미세조직이 열전특성에 미치는 영향에 대한 기초자료를 얻기 위해서이다. 또한 정량조직분석법을 이용 β 상으로의 변태거동을 정량적으로 조사하여 상변태의 속도론적 고찰도 병행하였다.

실 험 방 법

1. 시편의 제조

전해철과 Si지금을 사용하여 상압 Ar분위기에서 플라즈마 용해법으로 α 조성(Fe:Si의 원자비 = 2:5)과 ϵ 조성(Fe:Si의 원자비 = 1:1)의 모합금 잉곳을 제조하였다. 이들 잉곳을 파분쇄하여 평균입도 $\leq 37\mu\text{m}$ 의 분말을 만들었다. 분말의 화학조성을 분석한 결과를 표 1에 나타내었다. α 상의 조성을 갖도록 제조한 분말은 α 상의 Fe조성(42~46wt%)범위에 있는 반면, ϵ 상의 조성으로 제조된 분말은 ϵ 상의 Fe조성인 65.8~66.8wt%에 비해 Fe의 함량이 약간 미달하였다. β 상의 조성을 위해서는 α 조성의 분말과 ϵ 조성의 분말을 정량하여 혼합하였으며 이 때 후자의 Fe함량 부족을 감안하여 혼합비율을 조절하였다. β 조성의 분말을 전술한 통전가압소결장치로 소결하였다. 이때 1차압력(5~10MPa, 60~90sec)과 2차압력(35~45MPa, 20~40sec)을 가하면서 250~330A의 직류와 50A, 5kHz의 교류를 총 90~150초동안 통전하므로써 원주형의 치밀한 소결시편(ϕ : 10mm, h: 7mm)을 얻었다. 소결진행 중 시료의 온도측정은 흑연 die의 표면온도를 광고온계로 측정된 후, 이를 예비실험을 통하여 얻은 die 내 시료의 온도로 환산하였다. 실험온도 범위에서 die 내부 시료의 온도는 die 표면보다 대략 40°C 정도 높았다.

2. 시편의 평가 및 조직관찰

소결시편의 치밀화 정도는 액체침착법으로 상대밀도와

기공도를 측정하여 평가하였다. 열처리는 상대밀도가 95%이상인 소결시편을 석영관에 넣고 10^{-5} torr 진공에서 봉입한 후 관상로서 정해진 온도와 시간동안 실시하였다. 이 때 Fe-Si 2원계 합금의 평형상태도와 변태에 대한 연구결과를 참조하여 온도(810, 830, 850, 865, 880, 900 및 920°C) 및 시간(60, 200, 360 및 720min.)을 여러가지로 변화시켜 열처리하였다. 소결시편과 열처리된 시편의 상분석은 XRD와 EDS로 행하였고 미세조직은 광학현미경과 주사전자현미경으로 관찰하여 변태거동과 각 상의 분포양상에 미치는 열처리 조건의 영향을 고찰하였다. 특히 β 상의 분율에 미치는 열처리 조건의 영향을 정량적으로 조사하기 위해, 여러 조건으로 열처리된 시편에 대하여 정량조직분석법을 행하였다. 이 때 β 상분율의 오차를 적게 하기 위해 측정은 최소 3회 이상 행하여 평균값으로 취하였다.

결 과 및 고찰

1. 열처리재의 미세조직 관찰과 상분석

소결시편을 830°C와 900°C에서 60분동안 열처리하여 광학현미경으로 관찰한 결과를 사진 1에 보였다. 모두 섬 모양의 상과 미소기공이 기지내에 분산존재하였다. 그러나 830°C에서 열처리한 경우 900°C에서와는 달리 미세한 상이 기지내에 분산되었다. 미세조직에 존재하는 상을 규명하기 위해 주사전자현미경을 이용하여 각 조직상의 특이점(사진 2(a)의 A, B, C 및 D)에 대해 EPMA분석을 행하였다. A부분은 ϵ 상, B는 β 상, C는 분산된 Si, 그리고 D는 미소기공인 것으로 확인되었다. 그리고 소결시편과 함께 830°C(저온)와 900°C(고온)에

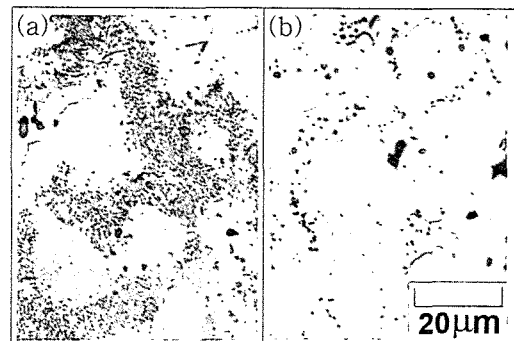


Photo. 1. Microstructures of specimens heat-treated for 60min at (a) 830°C and (b) 900°C

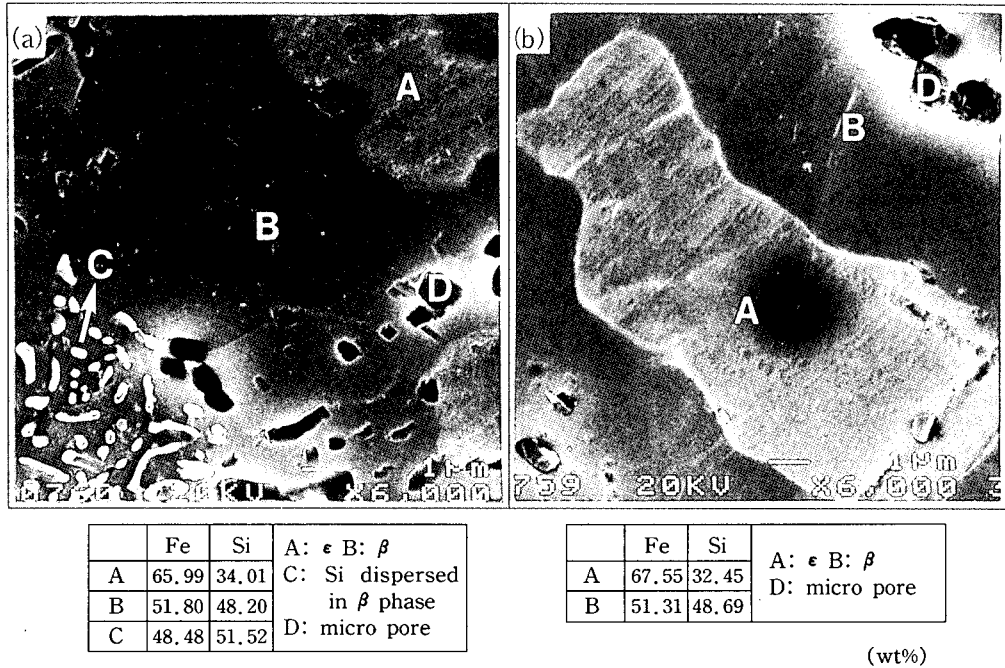


Photo. 2. Microstructural features of specimens heat-treated for 60min at (a) 830°C and (b) 900°C.

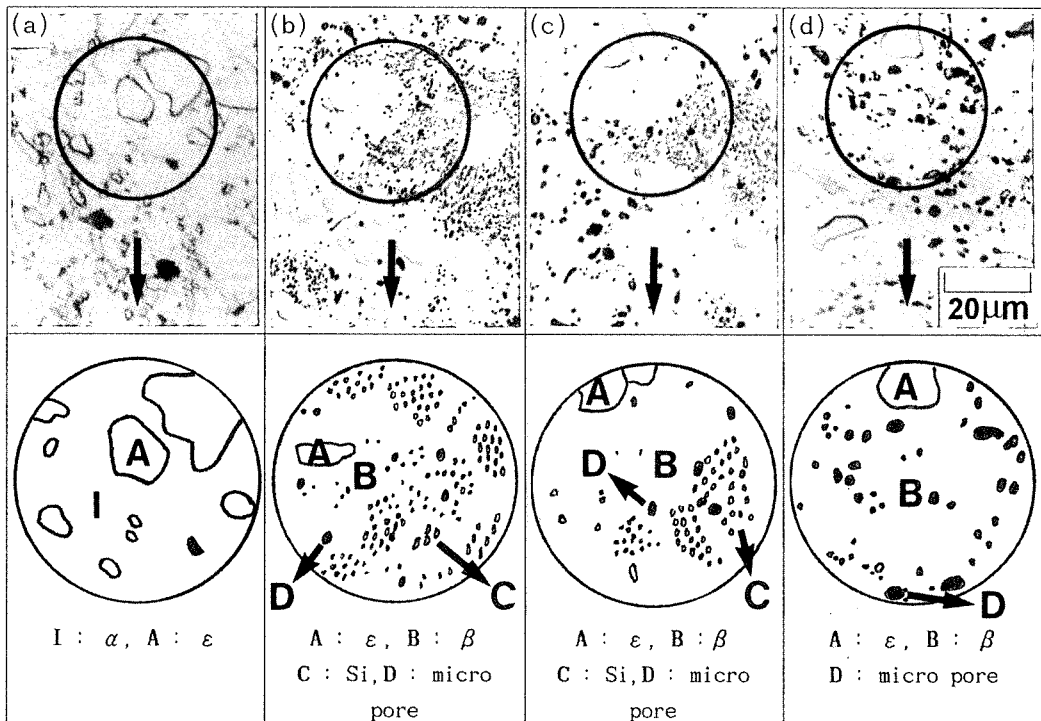


Photo. 3. Microstructures of β -composition specimens; (a) as-sintered and heat-treated at (b) 830°C and (c) 850°C and (d) 900°C for 360min.

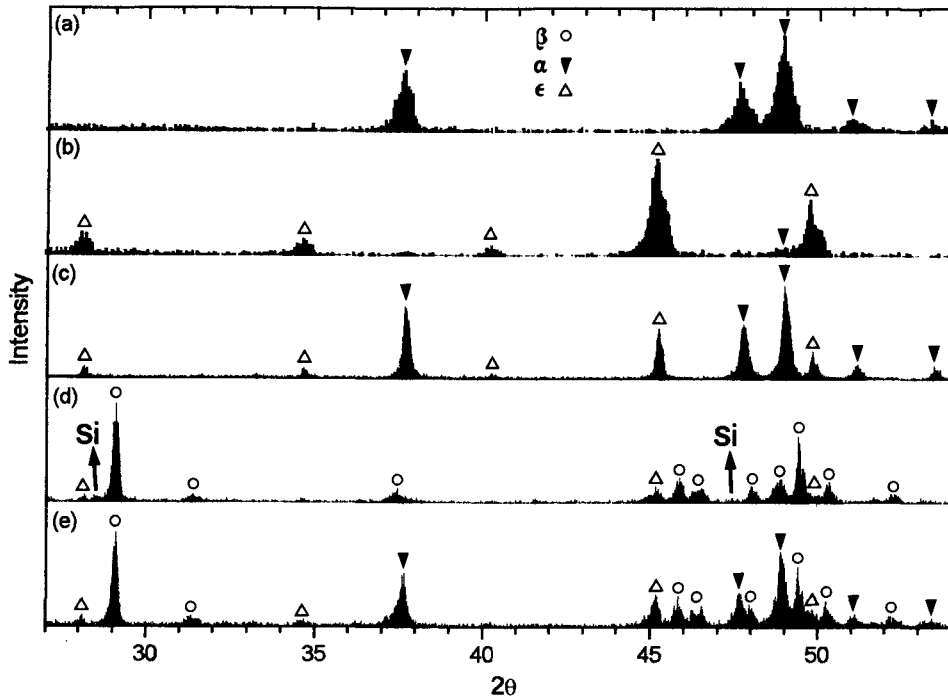


Fig. 2. X-ray diffraction patterns. (a) α -composition powder (b) ϵ -composition powder (c) β -composition sintered specimen (d) heat-treated specimens of (c) for 60min. at 830°C (e) heat-treated specimens of (c) for 60min at 900°C (Cu- $k\alpha$)

서 열처리한 조직을 정량적으로 비교해본 결과(사진 3 참조) 저온에서는 $\alpha \rightarrow \beta + \text{Si}$ 및 $\text{Si} + \epsilon \rightarrow \beta$ 로, 그리고 고온에서는 $\alpha + \epsilon \rightarrow \beta$ 로 상변화함에 따라 조직이 변화했다. 830°C의 경우에 대해 XRD분석을 행한 결과(그림 2 (d)), α 상이 없이 β , ϵ 및 Si상만이 존재하는 것으로 나타났다.

특히 C부분에서 짧은 침상형의 조직을 갖는 미세상이 기지내에 분산된 것을 볼 수 있는데 미세상이 없는 B부분보다 Si의 조성이 높았다(B: 48.20wt%, C: 51.52 wt%). 점분석의 EDS 분해능이 약 2배지 3 μm 인 것을 감안할 때 μm 이하 크기의 이와 같은 미세상은 α 상이 β 상과 Si으로 공석분해하여 생성된 Si이 조대화된 것으로 믿어진다. B부분은 다음 두가지 가능성 중의 하나로 생각할 수 있다. 즉, $\alpha + \epsilon \rightarrow \beta$ 의 포석반응에 의해 생성된 β 상이거나, 아니면 공석반응 후 분산된 Si이 주위의 ϵ 상과 반응하여 생긴 β 상이다. 그러나 830°C에서 60분동안 열처리할 때에 공석변태가 시편의 전영역에서 일어나(사진 1(a)) α 상이 모두 소멸하는 것으로 미루어(그림 2(d)) 공석변태시 생성된 Si과 ϵ 상의 반응에 의해 β

로 변태한 것으로 추측함이 보다 합리적인 것으로 생각된다. 또한 대략 1v/o의 미소기공(D부분)이 조직내에 분산존재하는 것은 변태시 밀도 증가($\alpha + \epsilon$: 4.89 \rightarrow β : 4.93)로 말미암아 생성된 것으로 분석된다. 900°C에서 열처리한 시편의 XRD 분석결과(그림 2(e)) 존재하는 상은 β , α 와 ϵ 상이었다. 이 때 830°C에서 열처리한 시편과는 달리 α 상이 잔존하였다. 미세조직내의 특이점을 포함하여 EDS 분석을 행한 결과(사진 2(b)), 섬모양의 A부분은 ϵ 상, B부분은 β 상에 해당되는 것으로 나타났다. 이 때에도 830°C에서와 마찬가지로 미소기공이 존재함이 관찰되었다(D부분).

위와같이 830°C와 900°C에서 60분동안 열처리한 시편의 미세조직을 비교해볼 때, 분산된 Si이 공존하는 조직은 저온변태시 관찰할 수 있는 전형적인 미세조직으로서 분산된 Si이 없는 조직과는 다른 열전성질을 나타내리라 기대된다. 또한 같은 분율의 β 상이 존재할지라도 β 상의 분포양상과 비열전성상(α , ϵ 및 분산된 Si)의 분율 및 분포양상에 따라 열전도도 및 전기전도도에 미치는 효과가 다를 것이므로 열전특성에도 상당한 차이가 예상된

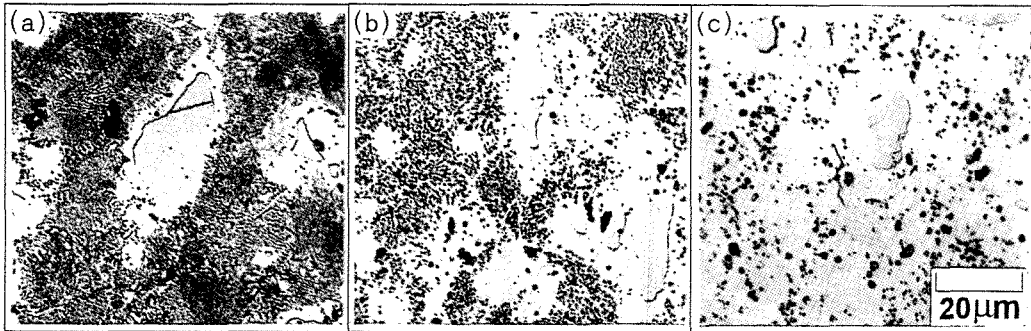


Photo. 4. Microstructural development of β -composition specimens heat-treated at 830°C with heat treating time (a) 60min. (b) 360min. and (c) 720min.

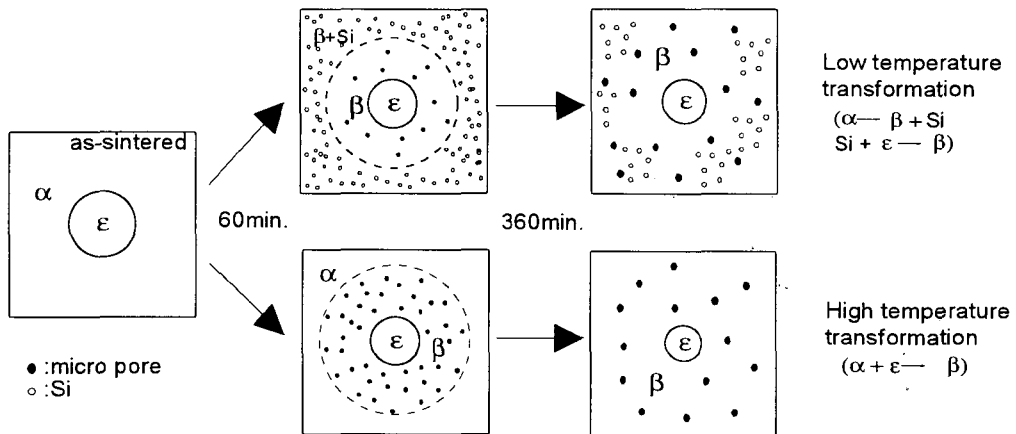


Fig. 3. Schematic diagram of transformation sequences and microstructural development.

다. 장시간(360분) 여러 온도에서 열처리를 하였을 때 관찰할 수 있는 미세조직을 사진과 함께 모식도로 사진 3에 나타내었다. 열처리온도에 따라 미세조직에 차이점을 보이고 있다. 즉, 저온(830°C)에서는 변태가 완료되지 못한 섬모양의 ϵ 상과 함께 미세한 Si상이 β 상의 기지(사진의 흰부분)에 분산존재하였다. 중간 정도에 해당하는 850°C에서는 저온(830°C)보다 분산된 Si양이 적었다. 한편 고온(900°C)에서는 β 상 내에 미세한 Si상의 존재를 확인할 수 없었으며, ϵ 상의 섬들과 함께 저온의 경우보다 약간 더 큰 기공이 분산되어 있음을 보였다.

저온인 830°C에서 열처리하였을 때 열처리시간(60, 360 및 720min.)에 따른 미세조직의 전개과정을 사진 4에 보였다. 열처리시간이 증가할수록 섬모양 ϵ 상(사진의 어두운 회색부분)의 평균크기가 감소하며(60min. = $\approx 8\mu\text{m}$, 360min. $\approx 6\mu\text{m}$, 및 720min. $\approx 4\mu\text{m}$), ϵ 상

을 둘러싸는 영역(사진의 밝은 회색부분)의 두께가 증가하였다(60min $\approx 2\mu\text{m}$, 360min $\approx 4\mu\text{m}$). 또한 분해된 Si이 점차 조대화되어 720분후에는 $\approx 0.5\mu\text{m}$ 크기를 갖는 구형상으로 성장하였다. ϵ 상을 둘러싸는 영역내에 생성된 미소기공은 열처리시간과 더불어 성장하여 720분에는 $\approx 1\mu\text{m}$ 크기를 가졌고 조대화된 Si상보다는 컸다.

위와 같은 변태시의 미세조직 변화과정을 개략적으로 묘사한 모식도를 그림 3에 보였다. 저온인 810°C와 830°C에서 60분동안 열처리를 행하였을 때, 소결체에 기지로 존재하던 α 상에서 공석반응이 일어나 β 와 Si이 생성된다. 이 때 생성된 Si이 인접한 ϵ 상과 반응하여 β 로 변태하며, 이와 함께 미소기공이 이 반응으로 생긴 β 상내에 형성된다. 이때 ϵ 상과의 거리가 멀어 반응하지 못한 Si은 β 상내에 미세하게 분산존재하므로 전체적으로 큰 계면적을 가진다. 따라서 열처리가 계속되는 동안 계

면에너지의 감소를 위해 조대화가 일어난다. 동일한 온도에서 계속하여 360분동안 열처리한 경우 60분동안 열처리할 때보다 반응하지 못한 Si과 미소기공의 조대화가 현저하였다. 그리고 $Si + \epsilon \rightarrow \beta$ 로의 변태속도가 점차적으로 늦어져 360분에서의 β 분율(810°C: 93.4%, 830°C: 95.1%)은 60분에서의 값(810°C: 89.8%, 830°C: 88.8%)에 비해 약간만 증가한 것으로 나타났다.

한편 고온인 880°C, 900°C 및 920°C에서 60분동안 열처리를 행하였을 때 β 상의 분율은 각 온도에 대해 61.5%, 52.9% 및 46.6%이었고 β , α 및 ϵ 상이 혼재하는 미세조직을 이루었다. 포석반응시에 밀도의 증가로 β 상내에 미소기공이 형성되므로 α 와 ϵ 상과는 달리 β 상은 미소기공이 분산된 미세조직을 보였다. 열처리시간 360분에는 이미 변태가 90%이상 도달해 β 상내에 ϵ 상이 섬모양으로 군데군데 존재하는 미세조직을 형성하였으며 β 상의 조직내에 미소기공의 조대화가 일어났다.

2. 열처리 온도 및 시간에 따른 변태거동

여러 온도(810, 830, 850, 865, 880, 900 및 920°C)와 시간(60, 200, 360 및 720min)을 달리하여 열처리한 β 조성의 소결시편에 대해 변태된 β 상의 부피분율을 정량조직분석법으로 구한 결과를 그림 4에 나타내었다. 60분 열처리한 경우에는 온도가 낮은 경우일수록 β 상의 변태분율이 많았다. 즉, 900°C에서 52.9%, 865°C에서 62.8%, 830°C에서 88.8%이었다. 200분 열처리하였을 때는 중간온도인 865°C의 경우가 96.3%로써 다른 온도에서보다 β 상의 분율이 많았다. 한편 최장 시간인 720분동안 열처리하였을 때에는 온도에 상관없이 β 상의 분율은 모두 95%이상이었으며 이 경우에는 열처리온도가 높을수록 β 상의 분율이 많게 나타났다.

저온(810°C와 830°C)에서 열처리한 경우 소결시편의 기지를 이루는 α 상 내에서 공석반응이 60분 이내에 완료되었다. 공석반응이 이처럼 급속히 일어나는 이유는 공석조직($\beta+Si$)의 핵이 α 와 ϵ 결정립 경계에서 용이하게 생성되기 때문으로 생각된다. 공석반응 후에는, ϵ 상과 인접한 Si이 반응하여 β 상만의 영역이 ϵ 상의 주위에 환형으로 형성되었다. 즉, 810°C와 830°C에서는 공석반응의 완료와 더불어, ϵ 상과 공석반응으로 분해·생성된 Si의 반응에 의해 β 상의 분율이 60분 이내에 이미 90%에 이르렀다. 여기서 $Si + \epsilon \rightarrow \beta$ 로의 변태가 윤택이 되

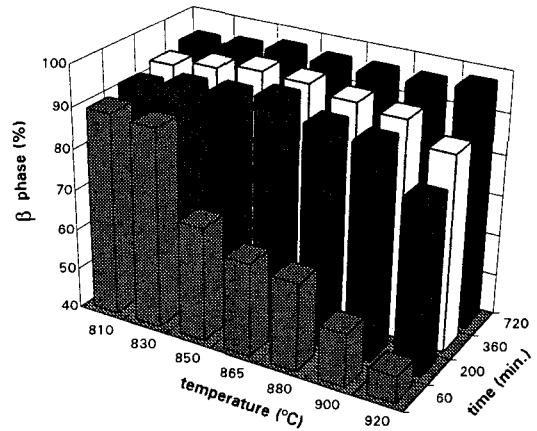


Fig. 4. Variation of fractional volume % of β phase as function of heat treating time and temperature

는바 이는 ϵ 상에 인접한 Si가 반응할수록 Si가 존재치 않는 β 상이 ϵ 상을 점차 더 크게 둘러싸서 확산거리가 증가하기 때문이다(그림 3).

200분 이상 충분한 변태시간이 주어질 경우, $Si + \epsilon \rightarrow \beta$ 로의 반응은 온도가 높은 830°C에서 β 상의 분율이 810°C의 값보다 근소하나마(약 2%) 약간 많았다. 그러나 열처리시간이 길지 않은 60분에서는 오히려 810°C에서의 변태율(89.8%)이 830°C의 값(88.8%)보다 약간 큰 것으로 나타났다. 이는 830°C보다 810°C에서 공석반응이 빨리 완료됨을 뜻한다. 따라서 이 경우(810°C와 830°C), 공석반응에 요구되는 과냉도가 β 상의 생성에 중요한 인자로 작용함을 알 수 있다.

고온(880°C, 900°C 및 920°C)에서 60분동안 열처리한 경우, β 상이 ϵ 상을 둘러싸는 것으로 보아(그림 3 참조) α 와 ϵ 상의 경계에서 β 상의 핵이 생성되어 변태가 진행되는 것으로 분석된다. 이는 같은 조성의 일방향응고재를 900°C에서 240분 동안 열처리하여 α 와 ϵ 상의 경계에서 β 상을 얻은 Sakata 등의 실험에서도 보고된바 있다. 이 경우(60분) β 상의 분율이 880°C에서 가장 큰(약 60%) 것으로 미루어(그림 4 참조) 핵생성에 최적한 온도에 880°C가 근접함을 알 수 있다. 또한 열처리시간 60분에서 200분 사이에서 β 상 분율의 급격한 증가(880°C에서 $\Delta\beta$: 31.0%, 900°C에서 $\Delta\beta$: 38.4%, 및 920°C에서 $\Delta\beta$: 34.7%)를 보였으며 200분 이상에서는 완만한 증가를 나타내었다. 최장시간인 720분에서는 고

온(880°C: 96.51%, 900°C: 96.39% 및 920°C: 97.8%)에서 β 상의 분율이 저온(810°C: 94.91%와 830°C: 95.81%)의 값보다 컸다. 이는 저온의 경우와는 변태기구가 다르지만 β 상으로의 변태는 이미 생성된 β 상을 통한 확산에 의존하므로 고온의 경우가 저온보다 빠르기 때문이다.

중온(850°C와 865°C)의 경우에는, 형성된 미세조직에서 두 가지의 변태기구, 즉 공석 및 포석반응에 의한 변태가 거의 비슷하게 일어났음을 알 수 있다(사진 3). 이는 850°C 전후로 각기 다른 변태기구가 존재함을 간접적으로 확인하는 것이다.

결 론

온도와 시간을 달리하여 열처리한 Fe-Si계 열전재료의 변태거동을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 830°C 이하(저온)에서 열처리시 α 상으로부터 β 상과 미세한 Si상이 생성되는 공석분해반응 즉 $\alpha \rightarrow \beta + \text{Si}$ 이 60분 이내에 완료되었다. 그 후 계속 열처리하면 생성된 Si이 기존재하던 ϵ 상과 반응하여 β 상으로 변태되었다. 이 과정에서 미반응 Si의 조대화와 함께 변태시 체적감소에 의해 형성된 미소기공(약 1 vol%)이 점차 성장하였다.

2) 880°C 이상(고온)에서는 직접 α 상과 ϵ 상의 계면에서 β 상의 핵이 생성되어 ϵ 상을 두르는 모양으로 성장하는 포석반응 즉 $\alpha + \epsilon \rightarrow \beta$ 이 진행되었다. 60분 후에 약 50% 변태가 일어났으며 저온의 경우와 마찬가지로 미소기공의 생성과 성장이 열처리시간 경과와 함께 진행되었다.

3) 저온변태시 830°C(88.8%)보다 810°C의 경우(89.8%)가 초기 변태속도가 빨랐다. 이는 공석분해반응시 핵생성이 낮은 온도(810°C)에서 더 큰 인자로 작용하기 때문으로 생각된다. 그러나, 공석분해반응과 동시에 일어나는 반응; $\text{Si} + \epsilon \rightarrow \beta$ 은 시간을 요하는 반응으로 높은 온도(830°C)에서 유리하였다.

4) 고온변태의 경우에는 열처리시간이 경과함에 따라 점차 확산주도형 변태(변태된 β 상을 통한 확산)에 의하므로 720분 후에는 고온(880°C: 96.51%, 900°C: 96.39% 및 920°C: 97.8%)에서 β 상의 분율이 저온(810°C: 94.91%와 830°C: 95.81%)의 값보다 많았다.

감사의 글

본 연구는 1994년도 교육부 신소재 분야 연구지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 은영효, 민병규, 이동희, 1995. 춘계 한국재료학회 발표초록집, pp.56
- 최국선, 1992. "플라즈마 회전전극법에 의한 Ti-Al 금속간 화합물 분말의 제조 및 소결에 관한 기초연구", 연세대학교 박사학위 논문
- Amano, T., Tokita, S., Okabayashi, M., Nishida, I.A., 1993. Proc. 12th Int. Conf. On Thermoelectrics pp.346~349
- "Binary Alloy Phase Diagrams" pp.1108. ed. by T.B. Massalsky ASM, (1986)
- Bucksch, R., Naturforsch, Z., 1967. Acta Crystallogr. 22: pp.2124
- Heikes, R.R. and Ure, R.W. Jr., 1961. Thermoelectricity: Science and Engineering, Interscience Publisher, New York-London.
- Isoda, Y., Okamoto, M.A., Ohkoshi, T. and Nishida, I.A. "Semiconducting Properties and Thermal Shock Resistance of Boron Doped Iron Disilicide," National Research Institute for Metals. Tokyo, Japan
- Kishimoto, K., Nagamoto, Y., Nagao, K., Miki, T., Koyanagi, T. and Matsubara, K. "Microstructure Control of β -FeSi₂ Ceramics by RF-Plasma Processing in SiH₄ and GeH₄ Gases," Faculty of Engineering, Yamaguchi University, Ube, Japan
- Metals Handbook, Vol.8, pp.37~47, ASM, (1973)
- Metals Handbook, Vol.8, pp.306, ASM, (1973)
- Nishida I. "Study of Semiconductor to Metal Transition in Mn-doped FeSi₂" National Research Institute for Metals, Tokyo, Japan.
- Pauling, L. and Soldate, A.M., 1948. Acta Crystallogr. 1: pp.212
- Raynor, G.V. and Girlin, V.G., 1988. "Phase equilibria in iron ternary alloys", pp.47~48, Institute of Metals.

- Shiota, I. Isoda, Y. Shinohara, Y., Imai, Y. and Nishida, I.A., National Research Institute for Metals, Tokyo, Japan.
- Sidrenko, F.S., Geld, P.V. and Dubrovskaya, L.B., 1959. *Fiz. Metal. Metalloved.*, 8: pp.735
- Sakata, T., Sakai, Y., Yoshino, H., Fujii, H. and Nishida, I., 1978. *Less-Comm. J. Met.*, 61, pp.301.
- Tokita, S., Amano, T., Okabayashi, M. and Nishida, I.A., 1993. *Proc. 12th Int. Conf. on Thermoelectrics* pp.197~200.
- Tsutomu Kojima, Masa-aki Okamoto and Isao Nishida, 1984. *Proc. 5th Int. Conf. on Thermoelectrics*, pp.56~61.
- Yamauchi, I., Ohnaka, I. and Ueyama, S., 1993. *Proc. 12th Int. Conf. on Thermoelectrics* pp. 289~297.