

기계적 합금화로 제조된 $\text{Fe}_{0.92}\text{Mn}_{0.08}\text{Si}_2$ 의 상변화 및 열전 특성

김영섭 · 조경원 · 김일호[†] · 어순철 · 이영근

충주대학교 신소재공학과/나노기술연구소

Phase Transformation and Thermoelectric Properties of $\text{Fe}_{0.92}\text{Mn}_{0.08}\text{Si}_2$ Prepared by Mechanical Alloying

Young-Seob Kim, Kyung-Won Cho, Il-Ho Kim,[†] Soon-Chul Ur and Young-Geun Lee

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

(2003년 3월 7일 받음, 2003년 4월 25일 최종수정본 받음)

Abstract In an attempt to enhance phase transformation and homogenization of Mn-doped FeSi_2 , mechanical alloying of elemental powders was applied. Cold pressing and sintering in vacuum were carried out to produce a dense microstructure, and then isothermal annealing was employed to induce a phase transformation to the $\beta\text{-FeSi}_2$ semiconductor. Phase transitions in this alloy system during the process were investigated by using XRD, EDS and SEM. As-milled powders after 100 h of milling were shown to be metastable state. As-sintered iron silicides consisted of untransformed mixture of $\alpha\text{-Fe}_2\text{Si}_5$ and $\varepsilon\text{-FeSi}$ phases. $\beta\text{-FeSi}_2$ phase transformation was induced by subsequent isothermal annealing at 830°C , and near single phase of $\beta\text{-FeSi}_2$ was obtained after 24 h of annealing. Thermoelectric properties in terms of Seebeck coefficient, and electrical conductivity were evaluated and correlated with phase transformations. Seebeck coefficient electrical resistivity and hardness increased with increasing annealing time due to β phase transformation.

Key words $\beta\text{-FeSi}_2$, thermoelectric, mechanical alloying, phase transformation

1. 서 론

열과 전기의 가역 변환 효과를 이용한 열전 소자를 구성하는 재료로서 silicide계 고온용 열전재료의 개발에 대한 연구가 진행되고 있다. 현재 연구되고 있는 silicide계 열전재료로는 FeSi_2 , MoSi_2 , CoSi_2 , MnSi_2 등이 있으며, 이중 에너지 변환효율, 열전 특성, 소재원료 및 제조공정의 경제성·편리성 등의 이유로 iron silicide(FeSi_2)가 각광받고 있다.^{1,2)} Iron silicide의 고온상은 정방정(tetragonal) $\alpha\text{-Fe}_2\text{Si}_5$ 와 입방정(cubic) $\varepsilon\text{-FeSi}$ 의 혼합 공정 조직으로 금속 성질을 가지고 있지만, 저온상은 사방정(orthorhombic) $\beta\text{-FeSi}_2$ 로서 반도체 특성을 나타내어 열전재료로서의 가치가 높다.^{3,4)} $\beta\text{-FeSi}_2$ 는 다른 고온용 열전재료에 비해 가격 경쟁력이 있고 비교적 우수한 열전 특성을 보이고 있으며, 특히 고온에서의 열적·화학적 안정성을 갖고 있어 고온용 열발전 소자로의 잠재력이 매우 풍부한 재료이다.^{5,6)}

현재 FeSi_2 는 주로 진공 용해법, 분말 소결법으로 제조되고 있고,^{5,7)} 진공 용해법으로는 재료의 미세조직이 불균일하고 매우 느린 포석 변태속도에 의해 단상의 $\beta\text{-FeSi}_2$ 상을 얻기가 어려우며, p형 또는 n형 도핑(doping)

을 위해 Mn 또는 Co 등의 도펀트(dopant)의 균일한 분산이 어렵다는 단점이 있다. 한편 분말 소결법은 고온에서의 장시간 소결처리에 따른 열전 특성의 저하와 비경제성 등이 문제가 되고 있다.⁸⁾

본 연구에서는 $\beta\text{-FeSi}_2$ 의 상변화 및 상균질화를 위해 미세 결정립을 유도하여 근거리 확산 경로를 제공할 수 있는 기계적 합금화(mechanical alloying) 방법을 고려하였다. 기계적 합금화 공정은 냉간 접합과 파쇄의 반복적인 과정으로 극미세 조직과 상의 균질화를 얻을 수 있는 고상 상변태 신소재 가공기술의 하나로서,⁹⁾ 과포화 고용체, 준안정 금속간 화합물, 비정질 재료 등의 비평형상의 제조가 가능하다. 또한 극미세 결정립의 열전재료는 격자 열전도도를 감소시켜 열변환 효율을 향상시킬 수 있기 때문에 FeSi_2 의 제조방법으로 기계적 합금화가 효율적이며 적용 가능한 방법이다.¹⁰⁾ 본 연구에서는 기계적 합금화로 제조된 FeSi_2 분말을 냉간 압축성형 후 소결하고, 반도체 성질을 갖는 $\beta\text{-FeSi}_2$ 로의 상변태를 유도하기 위해 항온 열처리를 하여 상변화와 열전 특성을 측정·분석하였다.

2. 실험 방법

$\text{Fe}_{0.92}\text{Mn}_{0.08}\text{Si}_2$ 의 조성이 되도록 Fe 분말(순도 99.9%,

[†]E-Mail : ihkim@chungju.ac.kr

325 mesh 이하), Si 분말(순도 99.9%, 200 mesh 이하) 및 Mn 분말(순도 99.9%, 200 mesh 이하)을 ball mill에 넣어 25 rpm의 회전속도로 2시간 동안 혼합하였다. 혼합 분말은 Szegvari type의 고에너지 어트리터를 사용하여 Ar 분위기에서 회전속도 500 rpm 내외로 기계적 합금화 공정을 100시간 동안 실시하였다. 기계적 합금화 공정의 전 과정은 원소 분말간의 연성충돌에 의한 점착을 방지하고 파쇄를 촉진하기 위하여 냉각수로 순환 냉각하였다. 1회 분말 장입량은 100 g으로 하였고, 직경 5 mm의 스테인리스강 볼을 사용하였으며, 볼과 분말의 무게비는 20:1로 하였다. 기계적 합금화의 진행과정을 확인하기 위해 12, 24, 36, 48, 72, 100 시간별로 시료를 채취해 시료의 형상과 상변화를 분석하였다.

기계적 합금화가 완료된 분말을 325 mesh 이하로 분급한 후, 냉간 압축성형을 위해 PVA(polyvinyl alcohol, 3 g), 글리세린(10 g), 에틸알코올(30 ml) 및 증류수(100 ml)와 혼합하여 분말간의 결합을 촉진시켰다. 이후, 수분을 제거하고 일정량의 분말을 지름 25.4 mm의 금형에 넣어 냉간 프레스로 성형하였다. 이때 금형과 분말사이의 결합(점착)을 방지하기 위해 금형 내부에 h-BN(hexagonal boron nitride) 이형제를 도포하였다. 성형된 시편은 탈가스(degassing) 및 탈결합(debinding) 처리를 하기 위해 관상로에서 4°C/min의 속도로 400°C까지 승온하였으며, Ar 가스 분위기에서 4시간 동안 유지하여 성형체의 내부에 잔류하고 있는 PVA를 제거하였다. 탈가스 및 탈결합 처리한 성형체의 기본적인 강도와 분말간의 결합 및 밀도의 향상을 위해 진공 소결로에서 1100°C와 1150°C에서 4시간씩 진공 소결한 후, $\beta\text{-FeSi}_2$ 저온 상변태 온도인 830°C¹¹⁾에서 4, 8, 12, 24시간 동안 항온 열처리를

통해 $\beta\text{-FeSi}_2$ 의 상변태를 유도하였다.

$\beta\text{-FeSi}_2$ 로의 상변화에 의한 기계적 성질의 변화를 살펴보고 Rockwell 경도시험을 실시하였고, Seebeck 계수(열전능), 전기 전도도를 측정하여 열전 특성을 평가하였다. 시편의 양단에 온도차를 부여하여 그때 발생하는 기전력을 측정함으로써 Seebeck 계수를 평가하였다. 이때 온도 및 Seebeck 전압을 측정하기 위해 직경 0.3 mm의 T-type 열전쌍을 사용하여 온도 측정시 열전쌍을 통한 열전달을 최소화하였다. 전기 전도도는 시편의 양단으로 전류를 흘려줄 때 비저항의 존재로 인해 발생하는 전위차를 측정하는 소위, 4-탐침법을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 기계적 합금화 시간에 따른 분말의 형상을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 것이다. 기계적 합금화는 분말의 파쇄(fracturing)와 냉간접합(cold welding)이 동시에 일어나는 공정으로, 본 재료의 경우 10시간까지는 파쇄가 우세하여 작은 크기로 부서지는 분말의 미세화 단계를 보여주며, 48시간까지는 냉간접합이 우세하여 분말이 서로 응집하는 것을 알 수 있다. 그러나 48시간 이상부터 파쇄와 냉간접합이 절충되어 분말이 다시 미세화되면서 구형화되는 전형적인 분말의 기계적 합금화 과정이 확인되었으며, 평균 직경이 수 μm 의 균일한 합금분말을 형성하였다.

기계적 합금화 진행 동안의 상변화를 관찰하기 위해 X-선 회절분석(XRD)을 실시한 결과(Fig. 2), 72시간 이상 합금화를 진행하면 구성 원소의 회절 피크가 소멸되었지만, 기계적 합금화에 의한 초격자의 회절 피크는 관찰되

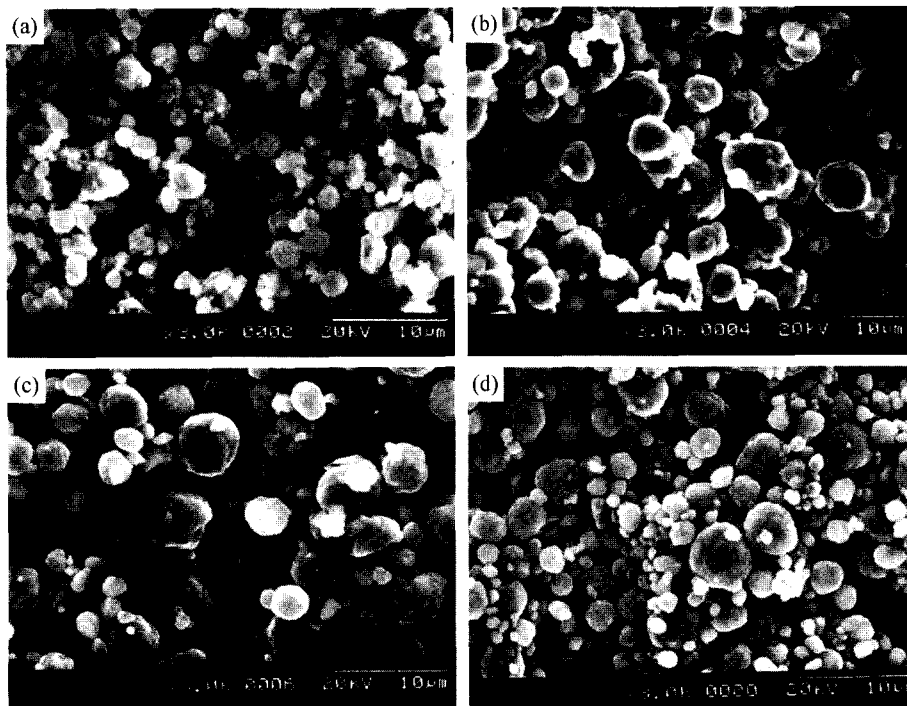


Fig. 1. SEM micrographs of the mechanically alloyed $\text{Fe}_{0.92}\text{Mn}_{0.08}\text{Si}_2$ powders: (a) 10 h, (b) 36 h, (c) 48 h, (d) 100 h.

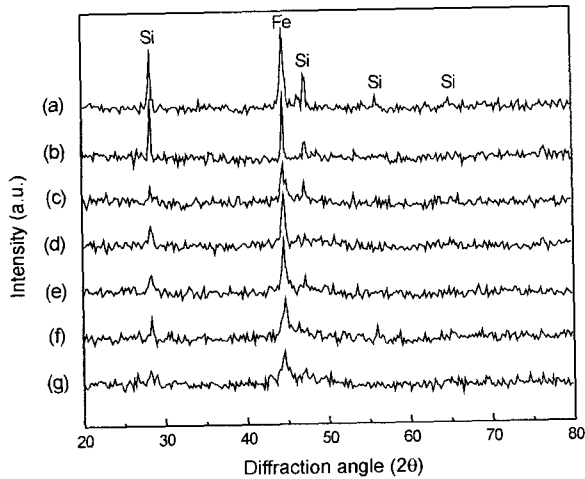


Fig. 2. XRD patterns of the $\text{Fe}_{0.92}\text{Mn}_{0.08}\text{Si}_2$ powders fabricated by mechanical alloying process: (a) 0 hr, (b) 12 h, (c) 24 h, (d) 36 h, (e) 48 h, (f) 72 h, (g) 100 h.

지 않았다. 또한 XRD 분석의 특성상 Mn의 함량이 작기 때문에 Mn 원소의 회절 피크는 확인할 수 없었다. 이는 기계적 합금화에 의한 $\beta\text{-FeSi}_2$ 상의 합금화를 위해서는 대략 500시간의 공정이 필요하다는 보고¹²⁾와 같이, 내재적으로 매우 느린 본 재료의 상변태(포석반응) 속도에 기인한 것으로 추정된다.⁷⁾ 따라서 공정의 효율성을 위해서 더 이상의 기계적 합금화를 실시하지 않고, 100 시간 동안 기계적 합금화한 분말을 이용하여 냉간 압축 성형을 진행하였다.

Fig. 3은 100시간 동안 기계적 합금화한 분말을 냉간 압축성형한 뒤, 1100°C 및 1150°C에서 4시간 동안 소결한 시편의 파단면을 관찰한 것이다. 냉간 압축의 특성상 일정 분량의 기공의 존재가 관찰되었으며, 소결 후 상대 밀도를 측정한 결과 각각 72% 및 79%로 나타났다. 상대 밀도를 더욱 높이기 위해서는 열간 압축성형 등의 다른 방법의 시도가 고려되어야 한다고 판단된다.

Fig. 4는 소결 후 상변화를 유도하기 위하여 진공 중에서 항온 열처리 조건에 따른 상변화를 관찰한 결과를 나타낸 것이다. 기계적 합금화 공정의 냉간 접합과 파쇄의 반복적인 과정에서 축적된 극미세 층상조직 특성상⁹⁾ 본 재료 분말은 준안정상의 상태로서 830°C에서 $\beta\text{-FeSi}_2$ 상변태 유도가 가능하다고 알려져 있지만,¹¹⁾ 소결공정에서 1100°C 이상의 고온에 노출됨으로 인해 금속상인 α 상과 ϵ 상으로 분해되어, Fig. 4(a)와 같이 소결 상태의 시편에서는 β 상이 관찰되지 않았다. 따라서, 고온상의 α 상과 ϵ 상을 β 상으로 상변태를 유도하기 위해 830°C에서 항온 열처리를 실시하였으며, 830°C에서 12시간 이상의 항온 열처리 후에는 거의 완전한 β 상변태가 확인되었다.

Fig. 5는 항온 열처리 시간에 따른 미세조직 및 상변화 과정을 SEM과 에너지 분산 X선 분광기(EDS)를 이용하여 분석한 결과로서, 밝은 부분은 Fe와 Si 원자비가 1:1 정도로 ϵ 상으로 확인되었으며, 어두운 부분은 Fe와 Si 원자비가 1:2~2.5 정도로 β 상과 α 상의 혼합상임

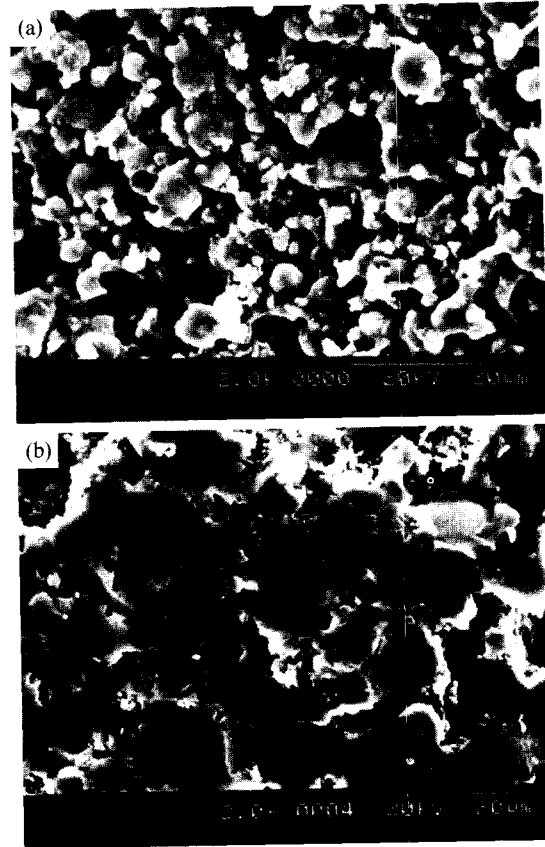


Fig. 3. SEM micrographs of the annealed $\text{Fe}_{0.92}\text{Mn}_{0.08}\text{Si}_2$ compacts: (a) 1100°C/4 h, (b) 1150°C/4 h.

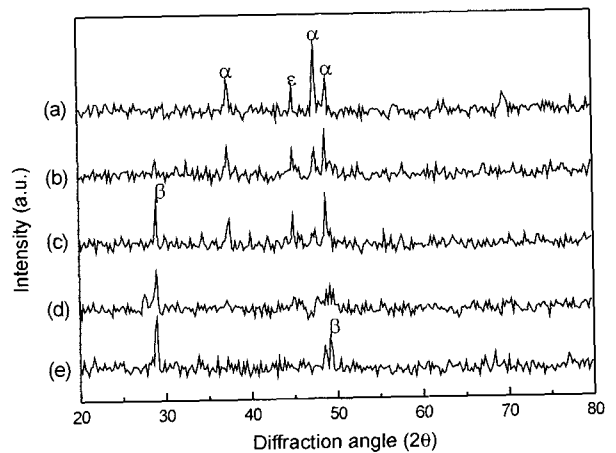


Fig. 4. XRD patterns of the $\text{Fe}_{0.92}\text{Mn}_{0.08}\text{Si}_2$ compacts: (a) as-sintered at 1150°C/4 h, (b) annealed at 830°C/4 h, (c) 830°C/8 h, (d) 830°C/12 h, (e) 830°C/24 h.

을 확인할 수 있었다. 또한, 열처리 시간의 경과에 따라 ϵ 상의 크기와 양이 점점 감소함에 따라 “ $\alpha + \epsilon \rightarrow \beta$ ”로의 상변태가 진행되었음을 반증하고 있다. 이는 XRD 분석결과와 마찬가지로 α 와 ϵ 상이 β 상으로 포석변태하면서 상대적으로 ϵ 상이 점차 소멸되는 과정과 일치한다. α 상과 ϵ 상은 금속상이고, β 상은 금속간 화합물과 유사한 반도체 세라믹상이기 때문에, β 상으로의 상변태에

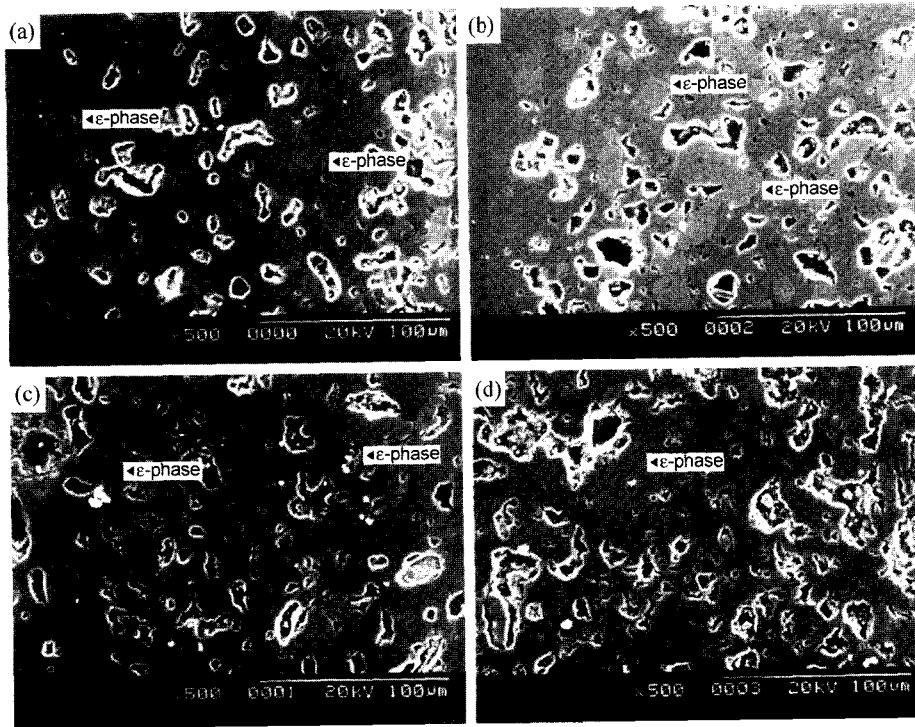


Fig. 5. SEM micrographs of the $\text{Fe}_{0.92}\text{Mn}_{0.08}\text{Si}_2$ compacts indicating progressive phase transformation during annealing: (a) $830^\circ\text{C}/4\text{ h}$, (b) $830^\circ\text{C}/8\text{ h}$, (c) $830^\circ\text{C}/12\text{ h}$, (d) $830^\circ\text{C}/24\text{ h}$.

의한 경도 변화가 예측되어 Rockwell B scale로 경도시험을 하여 Fig. 6에 나타내었다. 열처리 시간에 비례하여 경도가 증가하였으며, 12시간 이후부터는 포화되는 것을 알 수 있다. 이는 금속상이 소멸되어 반도체 세라믹상의 β 상으로 변화하는 과정으로 해석할 수 있다. Fig. 7은 경도시험 후 압흔(압입자의 모양)을 관찰한 것으로, Fig. 7(a)는 830°C 에서 4시간 동안 열처리한 시편으로 압흔에서 균열이 발생하지 않아 대부분 금속상(α 상+ ϵ 상)으로 구성되어 있다는 것을 반증한다. 반면, Fig. 7(b)는 830°C 에서 24시간 동안 열처리한 시편으로 압흔의 가장자리에서 균열이 진행된 것을 보여주고 있으며, 이는 대부분 세라믹상(β 상)으로 구성되어 있다는 것을 나타낸다.

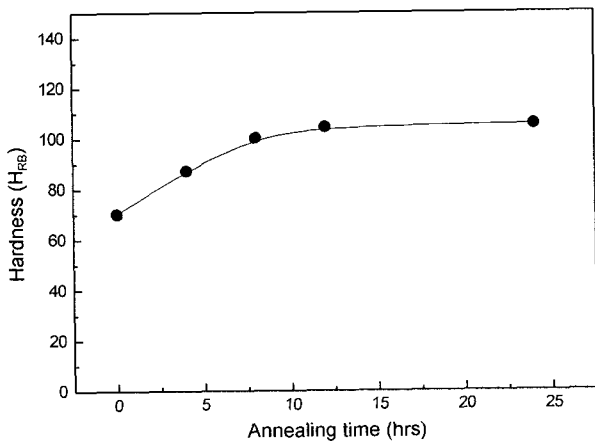


Fig. 6. Rockwell hardness variation of the $\text{Fe}_{0.92}\text{Mn}_{0.08}\text{Si}_2$ compacts with annealing time.

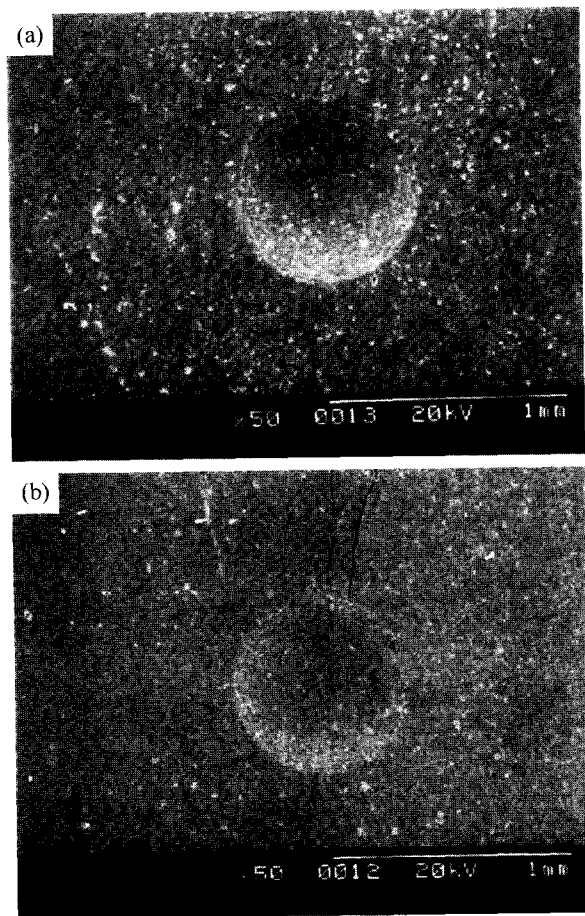


Fig. 7. Shapes around H_{RB} indents in the annealed $\text{Fe}_{0.92}\text{Mn}_{0.08}\text{Si}_2$ compacts: (a) $830^\circ\text{C}/4\text{ h}$, (b) $830^\circ\text{C}/24\text{ h}$.

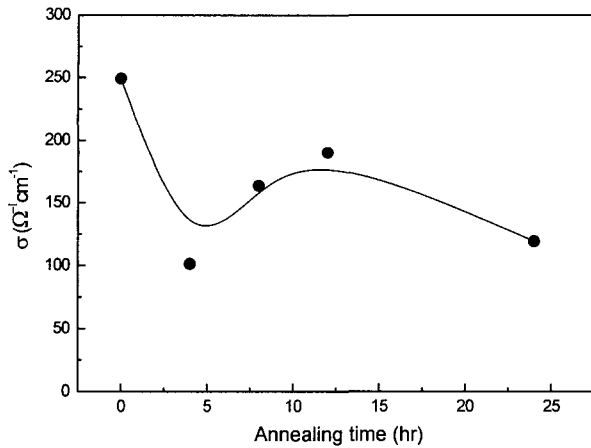


Fig. 8. Electrical conductivity of the p-type $\text{Fe}_{0.92}\text{Mn}_{0.08}\text{Si}_2$ compacts sintered at $1150^\circ\text{C}/4\text{ h}$ and annealed at 830°C .

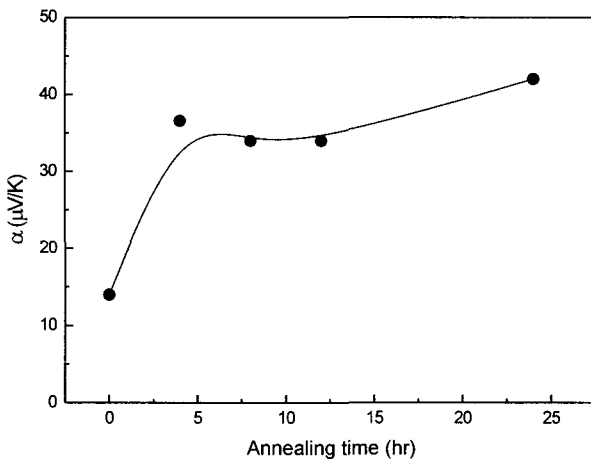


Fig. 9. Seebeck coefficient of the p-type $\text{Fe}_{0.92}\text{Mn}_{0.08}\text{Si}_2$ compacts sintered at $1150^\circ\text{C}/4\text{ h}$ and annealed at 830°C .

Fig. 8과 9는 1150°C 에서 4시간 동안 소결한 $\text{Fe}_{0.92}\text{Mn}_{0.08}\text{Si}_2$ 시편을 830°C 에서 항온 열처리한 후, 열처리 시간에 따른 전기 전도도와 Seebeck 계수를 측정 한 결과이다. 열처리 시간이 증가함에 따라 전기 전도도가 감소하고 Seebeck 계수가 증가하는 경향을 보이고 있으며, 이는 열처리에 의해 금속상에서 반도체 세라믹상으로 변태됨에 따른 당연한 결과이다. 10시간 전후의 열처리에 의해 전기 전도도가 상승하여 다시 감소하는 이유는 상변태, 결정립 성장, 결함의 감소, 운반자의 농도 및 이동도 변화 등의 복합적인 효과가 관여한 것으로 쉽게 분석될 수 없다. 한편 Seebeck 계수는 모든 시편에서 (+)의 값을 나타내었고, 이는 주 운반자가 정공(hole)이며 도펀트로 첨가한 Mn이 Fe의 자리와 적절히 치환한 것을 의미한다.

4. 결 론

기계적 합금화에 의해 Mn이 도핑된 p형 열전재료

FeSi_2 합금분말을 제조한 후, 냉간 압축성형과 진공소결 및 항온 열처리를 통해 반도체상인 $\beta\text{-FeSi}_2$ 를 제조하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 100시간 동안의 기계적 합금화에 의해 제조된 분말은 합금화가 완료되지 않았지만, XRD 분석에서 단일 원소의 회절 피크가 대부분 소멸되는 것으로 보아 준안정 상태로 존재함을 알 수 있었다.

(2) 냉간 압축성형 후 1150°C 에서 소결한 시편의 경우 소결밀도가 다소 낮았고, 또한 열전특성을 나타내는 β 상은 생성되지 않았으며, 금속상인 α 상과 ε 상의 혼합상으로 이루어져 있었다.

(3) 저온 상변태를 유도하기 위해 830°C 에서 항온 열처리를 실시한 결과, 4시간 이후부터 α 와 ε 상이 서서히 소멸되면서 β 상이 출현하여 상변태가 진행됨을 알 수 있었다. 24시간의 열처리 후에도 미량의 α 와 ε 상이 잔류하였으나 경제성과 제반 물성을 감안하면 24시간 내외의 항온 열처리를 통하여 β 상을 유도하는 것이 바람직하다고 판단되었다.

(4) 항온 열처리에 의해 β 상으로 상변화하여 경도가 증가하였고, 12시간 이후부터는 포화되는 것을 알 수 있었으며, 이는 상분석 결과와 일치하였다. 또한 항온 열처리에 의해 ε 과 α 상이 β 상으로 변태됨에 따라 전기 전도도는 감소하고, Seebeck 계수는 증가하여, 재료 특성이 금속에서 반도체 특성으로 변화하였다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초(2001-1-30100-001-2) 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. R. M. Ware and D. J. McNeill, Proc. IEEE, **111**, 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 Intl. Conf. on Thermoelectrics, 197 (1993).
5. I. Isoda, Y. Shinohara, Y. Imai, I. A. Nishida and O. Ohashi, Proc. 17th Intl. Conf. on Thermoelectrics, 390 (1998).
6. S. Shiga, K. Fujimoto and M. Umemoto, Proc. 12th Intl. Conf. on Thermoelectrics, 311 (1993).
7. I. Yamauchi, I. Ohnaka and S. Uyema, Proc. 12th Intl. Conf. on Thermoelectrics, 289 (1993).
8. I. Nishida, Phys. Rev., **B7**, 2710 (1973).
9. J. S. Benjamin, Met. Trans., **1**, 1943 (1970).
10. D. M. Rowe and V. S. Schuka, J. Appl. Phys., **52**, 7421 (1981).
11. Soon-Chul Ur and Il-Ho Kim, Materials Letters, **57**, 543 (2002).
12. M. Uemoto : Materials Trans., JIM, **36**, 373 (1995).