

C-2

기계적 합금화 방법으로 제조된 Iron Silicide계 분말의 소결 및 열전특성의 조사

Investigations of Sintering Behavior and Thermoelectric Properties of Iron Silicides-Based Powder Prepared by Mechanical Alloying

민병규, 이동희
연세대학교 금속공학과

1. 서론

고온(200~800℃) 열전재료의 하나인 β -FeSi₂의 제조는 용해, 주조, 분말화, 소결, 열처리 등 일련의 공정을 거쳐야 한다. 특히 용융-응고시 생성된 고온 α 상 (Fe₂Si₅, orthorhombic)으로부터 안정한 열전반도체인 β 상 (tetragonal, 조성 Fe : Si = 1 : 2)을 얻기 위해 937℃ 이하에서 행하는 열처리는 매우 정밀한 제어를 요구한다.

최근 동일 조성의 원소 분말을 혼합하여 기계적 에너지를 가함으로써 합금화 (mechanical alloying, M/A)할 수 있음이 알려졌다. 그러나 고온 열전재료로서의 다양한 응용을 위해서는 bulk화가 필요하므로 소결시의 상의 변화 또는 원하는 상의 분포 및 분율 유지를 위한 적절한 소결 조건을 조사하는 것은 매우 중요하다.

따라서 본 연구에서는 M/A 분말을 여러 온도에서 소결을 행하고 이때의 상의 변화를 관찰하여 β 상의 소결체를 얻기 위한 적정 소결 조건을 조사하였다. 이를위해 본 연구에서는 일반적인 소결온도 보다 낮은 온도에서도 소결이 가능한 통전가압소결을 이용하였다. 또한 열전성질의 향상에 기여하는 조직의 미세화 및 결정격자의 왜곡 등이 일반소결법으로 제조한 소결체와의 상이함을 분석하고 열전특성 측정치와 비교하였다.

2. 실험방법

Fe(순도 >99.9%, 입도 75~150 μ m)와 Si(>99.99%, <150 μ m)의 원소분말을 Fe_xSi₂의 조성을 갖도록 x를 변화(x = 0.8~1.2)시켜 혼합한 후 alumina 재질의 attrition mill (용적 400ml, impeller 회전속도 1000rpm, 5 ϕ alumina ball(100g))을 이용, 50 시간 기계적으로 합금화하였다. 산화방지 매체로서 n-hexane(120ml)을 사용하였다. 이때 장입 혼합한 분말의 양은 조성에 따라 17~20g였다. 합금화에 따른 분말내의 상의 생성 및 변화는 XRD로, 그리고 최종 조성과 불순물 혼입 여부는 정밀 습식분석으로 조사하였다.

소결온도는 분말을 장입한 흑연(Ringsdorff, V1364) die에 전류를 흘려 시편의 최고온도가 850~990℃가 되도록 변화시켰다. 압력은 2단계로 변화시켰는데, 먼저 열적활성화를 이루기위한 승온단계에서는 1차적으로 저압(20MPa)을 가한후 목적하는 소결온도에 도달하였을 때 50MPa의 압력을 가함으로써 단시간 내에 소결이 이루어 지도록 하였다. 1차 가압이 가해지는 시간 약 2분간을 포함하여 전체 소결시간은 3분이었다.

액체침투법을 이용한 소결밀도, XRD 분석에 의한 상의 변화와 SEM에 의한 조직 관찰로 소결특성을 평가하였고 열전특성으로서 Hall 계수 측정에 의해 carrier 농도 및 mobility, van der Paw 방법으로 전기전도도, 그리고 일정온도구배법을 이용하여

열전능(Seebeck 계수)을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

장입한 원소 분말의 조성에 따라 약간 차이가 있었으나, M/A 분말의 상은 주로 Fe, Si 및 ϵ 상(FeSi)으로 이루어져 있었다. 결정성의 저하 및 분말의 미세화로 X선 회절선은 broad한 peak을 나타내었다. 입도분석기로 분석한 분말의 평균 크기는 약 $1.5\mu\text{m}$ 로써 장입한 분말($\approx 100\mu\text{m}$)에 비해 매우 미세하였다.

기계적 합금화에 의해 생성된 상은 소결 온도에 따라 다소 차이가 있으나 짧은 시간내에 열역학적으로 안정한 상으로 변하여, 열전성 β 상과 더불어 금속성의 ϵ 상 및 α 상이 분산 공존하였다.

혼합조성 Fe : Si = 1 : 2의 M/A 분말에 대해 소결온도 $900\sim 990^\circ\text{C}$ 에서 통전가압소결한 경우 이론밀도의 95%이상의 치밀한 소결체를 얻을 수 있었다. 이와 같이 일반소결법의 경우보다 낮은 온도에서 치밀한 소결체를 얻을 수 있는 것은, 통전가압소결의 효과성 이외에 분말 제조시의 내부변형(internal strain)에 의한 구조결함 등이 소결성 향상과 상의 변화에 기여하였기 때문으로 생각된다.

열전특성(power factor $P = S^2\sigma$: S-열전능, σ -전기전도도)은 내부 조직의 미세화로 일반소결법에 의한 β 상의 소결체에 비해 개선되었다. 즉 전기전도도가 약간 감소하였으나 열전능이 $\approx 20\mu\text{V/K}$ (10%)로 증가하여 P는 약 10% 증가하는 효과를 나타내었다. 그러나 금속성의 ϵ 상 및 α 상이 존재하는 non-stoichiometric 조성의 시편인 경우, 전기전도도의 감소효과가 둔화되어 Fe : Si = 1 : 2의 조성에 비해 power factor가 향상되었다.

4. 참고문헌

- 1) 은영효, 민병규, 이동희, 한국전자현미경학회지, 25(3), 1995, p.90~98
- 2) M. Umemoto, Material Transaction, JIM, 36(2), 1995, p373~383
- 3) 최국선, 김진영, 이동희, 대한금속학회지, 30(7), 1992, p840~847
- 4) B-G Min, K-W Jang, D-H Lee, Proc. of 15th ICT, 1996, p67~70
- 5) B-G Min, Y-H Eun, D-H Lee, Fabrication and Characterization of Advanced Materials(Proc. of IUMRS-ICA-'95), 1995, p185~191