

펄스전류 성형소결법에 의한 β -FeSi₂의 제조
Preparation of β -FeSi₂ by Pulse Electric-Current Pressure Sintering

울산대학교 · *삼척대학교 김환태, 김현식, 김지순, 권영순, 석명진*

1. 서론

열전재료로서 β -FeSi₂는 원료가 저렴하며 내산화성이 양호하여 고온의 대기중에서도 사용이 가능한 장점을 가지고 있다. 기존의 방법에서 치밀한 β -FeSi₂를 얻기 위해서는 포석온도인 982°C 이상의 고온에서 소결하여 ϵ -FeSi + α -Fe₂Si₅으로 이루어진 고온안정상을 얻은 후, 이것을 저온안정상인 β -FeSi₂상으로 전이시키기 때문에 982°C 이하에서 장시간 열처리를 할 필요가 있다. 최근에는 원소분말의 기계적합금화(MA)와 고온가압 소결 공정을 조합함으로써, 원료분말의 합금화를 위한 용해·분쇄 과정과 소결후 장시간이 소요되는 열처리 과정을 생략하기 위한 노력이 시도되고 있다. 본 연구에서는 MA와 펄스전류의 통전에 의한 성형소결(PEPS) 공정을 통하여 장시간의 열처리 공정을 배제하고 소결공정만으로 β -FeSi₂를 제조하고자 하였다. 이에 Fe-66.7at.%Si 조성으로 혼합한 원료분말에 대해 MA공정을 적용하여 상변태 거동을 조사한 후, MA처리한 분말을 PEPS 공정으로 제조하여 MA분말의 소결성과 β -FeSi₂상의 형성에 대하여 조사하였다. 또한 FeSi₂ 조성의 합금분말을 사용하여 MA처리한 분말과의 소결성을 비교하였다.

2. 실험방법

Fe와 Si 원소분말을 목적조성인 Fe-66.7at.%Si이 되도록 칭량하고 공정제어제로 메틸알콜을 전체분말의 2wt% 첨가한 후 attrition mill(Simoloyer, CM01-21)을 이용하여 Ar 분위기에서 밀링하였다. 밀링변수로서 표 1과 같이 밀링속도와 밀링시간 그리고 볼과 분말의 장입비를 변화시켜 혼합분말에 대한 밀링을 수행하였으며, 이 때 볼과 밀링 용기의 재질은 스테인레스강을 사용하여 불순물의 오염을 최소화하고자 하였다. MA처리된 분말은 PEPS를 이용하여 50-70MPa의 압력과 800-950°C의 온도에서 10-60분 동안 소결하였다. 또한 상변태 거동과 소결성의 비교를 위해 Fe-66.7at.%Si 조성의 합금분말을 사용하여 같은 조건에서 소결하였다. 이렇게 제조된 MA분말과 소결시편의 상동정과 미세조직 관찰을 위해 XRD와 SEM/EDS 등을 사용하였다.

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

3. 실험결과

MA처리한 분말의 구성상은 밀링시간이 증가하면서 ϵ -FeSi상이 생성되어 원소분말의 상과 함께 존재하였으며, 밀링속도와 볼과 분말의 충전비가 증가할수록 합금상인 ϵ -FeSi상이 생성되기 시작하는 시간은 크게 감소하였다. 사이클 방식으로 15시간 밀링하여 ϵ -FeSi와 Si으로 구성된 MA분말과 $\epsilon + \beta + \alpha$ 상으로 된 Fe-66.7at.%Si 조성의 합금분말을 PEPS 공정에 의해 850°C에서 소결한 경우에는 두시편 모두 α -Fe₂Si₅와 ϵ -FeSi상이 형성되었으나 820°C에서 소결한 시편은 β -FeSi₂상과 함께 ϵ -FeSi상이 일부 혼재되어 있었다. 한편, MA분말과 합금분말을 70MPa, 820°C, 30분의 조건으로 PEPS한 경우 각 시편의 상대밀도는 75.3%와 89.2%로 합금분말의 소결성이 우수하였다.