

MPC 공정에 의한 열전반도체 분말의 성형 및 미세조직

한태봉¹, 홍순직[#]

Consolidation of Thermoelectric Semiconductor Powder by MPC and Their Microstructure

Kongju National University, Division of Advanced Materials Engineering:

Tae-Bong Han, Soon-Jik Hong

Abstract

N-Type SbI_3 -doped $95\%Bi_2Te_3$ - $5\%Bi_2Se_3$ compounds were prepared by a gas atomization and Magnetic Pulsed Compaction process. The dynamic recrystallization and thermoelectric properties of the MPCed bulks with consolidation temperatures and times were investigated by a combination of microscopy, XRD and thermoelectric property testing. The microstructure of MPCed bulk shows homogeneous and fine distribution through consolidated bulks due to dynamic recrystallization during hot MPC. This research presented the challenges toward the successful consolidation of thermoelectric powder using magnetic pulsed compaction (MPC).

Key Words: Thermoelectric Material, BiTe-BiSe, Magnetic Pulsed Compaction.

1. 서론

열전반도체 재료는 열을 전기로, 전기를 열로 바꾸는 에너지 변환 재료로써 사용온도 영역에 따라 성분이 다른 재료를 사용해야 하는데 고온영역에서는 Fe-Si계, 중온영역은 Pb-Te, Ge-Te계, 저온영역에서는 Bi-Te, Sb-Te계 합금이 사용되고 있다. 이들 합금 중에서 Bi-Te계 합금은 저온용으로 냉각 열전소자로 각광을 받고 있어서 이들 재료에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히, 냉각용 열전반도체 재료는 소형화가 가능하고 회로에 잡음을 주지 않으며, 작동에 있어서 진동이 없다는 장점이 있다. 열전반도체 재료의 일반적인 제조 방법은 일방향응고 공정에 의한 단결정을 제조 하는 것인데 결정을 성장시키는데 오랜 시간을 필요로 하기 때문에 제조단가가 비싼 단점이 있다. 또한 이들 재료는 Rhombohedral의 결정구조를 가지는 층상 화합물로서 C축을 따라 Van der Waals 결합을 하고 있는 Te(1)-Te(1)면은 C축에 수직인 기저면에 비하여 취약한 벽계면이 존재한다. 이러한 벽계면은 재료 가공 과정에서 쉽게 깨지는 현상 때문에 회수율이 낮은 단점이 있다. 이에 본 연구에서는 열전재료의 이와 같은 문제점을 극복하기 위하여 가스분무법에 의한 분말공정을 이용하였으며 특히, 급속응고법에 의한 분말야금 공정은 편석감소, 결정립 미세화 및 미세조직의 제어가 가능하여 위와 같은 문제점을 해결할 수 있을 것으로 기대된다. 특히 이들 재료는 성형온도, 성형시간 및 성형압력 변화에 따라 조직이 쉽게 변하고(동적재결정, 결정립 성장), 변화된 조직은 재료의 열전특성에 직접적인 영향을 끼치기 때문에 이들 조직을 제어하는 기술은 매우 중요하다. 이에 본 연구에서는 가스분무법으로 제조된 합금분말을 $300\sim 500^\circ C$ 에서 1hr~5hr 동안 열처리를 하여 최적의 성형온도 및 가열 시간을 확립하고 각 조건에 미세조직 변화와 열전특성을 평가 하고자 한다.

1. 공주대학교

교신저자: 공주대학교 홍순직, E-mail:hongsj@kongju.ac.kr

2. 실험 방법

본 연구에서는 가스분무법으로 제조된 n-type 조성인 95%Bi₂Te₃-5%Bi₂Se₃ 합금분말 사용 하였으며 도펀트 함량은 0.4wt%의 SbI₃를 첨가 하였다. 이 합금 분말은 최적의 성형온도 및 가열 시간을 확립하기 위하여 300~500℃에서 1hr~5hr 동안 Ar 분위기에서 열처리하여 공냉 시켰다. 이들 분말의 성형은 MPC(Magnetic Pulsed Compaction)를 이용하여 350, 400, 450℃에서 1시간 동안 유지한 후 2GPa의 압력을 가하여 수행되었다. (Fig.1 성형체 사진) 열처리 온도 및 시간에 따른 분말의 미세조직 변화는 300, 350, 400, 450, 500℃ 온도 1, 2, 3, 4, 5 시간 변화에 따라 관찰하였으며 각각의 시료는 정밀 연마하여 부식을 시킨 후 광학현미경 및 전자현미경을 사용하여 관찰하였다. 부식은 HNO₃:H₂O를 1:1로 조합한 부식액을 사용하여 40초 동안 실시하였다. 각 실험조건에서 성형된 성형체의 경도를 측정하여 조직 변화에 따른 경도 변화를 관찰하였으며 XRD 분석기를 이용하여 기저면 배열을 확인 하였다. 또한 제조된 성형체의 열전 특성은 상온에서 측정되었다.

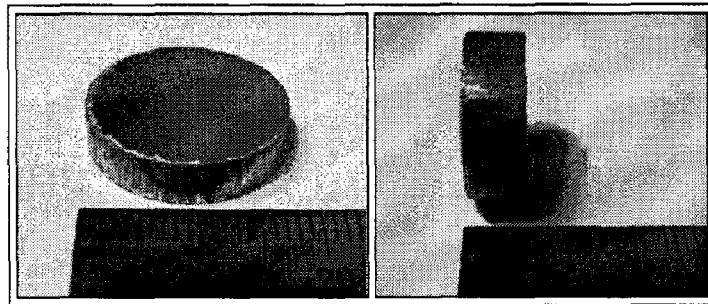


Fig. 1 Shapes of MPCed Bulks at 450℃

3. 결과 및 결론

본 연구에서는 그림 2에서 볼 수 있는 것과 같이 열처리 온도 및 시간 변화에 따른 분말의 미세조직을 분석한 결과 열처리 온도 및 시간이 증가함에 따라 결정립 크기가 증가하였으며 이와 같은 결과는 분말의 경도 변화와 잘 일치함을 알 수 있었다.

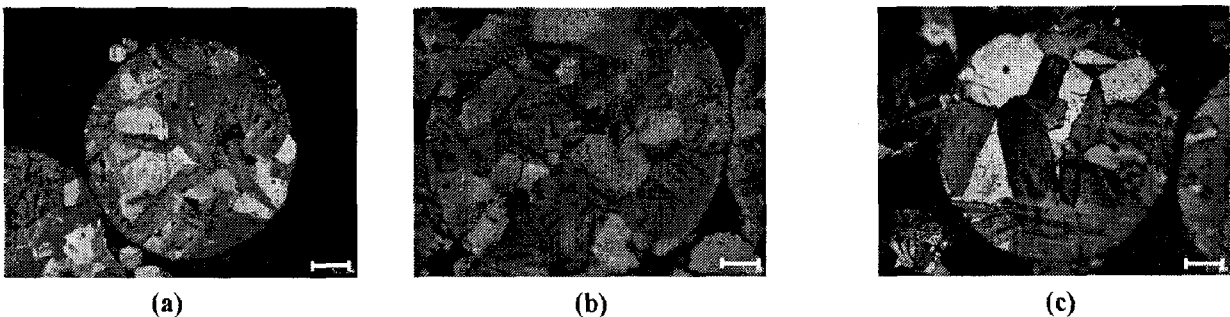


Fig. 2 Optical Micrographs of heat treated Powder at a) 1hr-500℃ b) 3hr-500℃ c) 5hr-500℃



Fig. 3 Optical Micrograph of MPCed Bulk at 450°C

MPC 장치로 성형된 성형체의 미세조직은 그림 3에서 볼 수 있는 것과 같이 초미세조직을 나타냈으며 이와 같은 미세한 조직은 분말 조직에서는 관찰 할 수 없는 조직으로서 분말의 열간성형 과정에서 동적재결정에 의하여 형성된 재결정 조직이다. 이와 같은 미세한 결정립은 열간성형체가 같은 온도 및 시간에서 열처리된 분말의 경도 값 보다 높은 원인과 밀접한 관계가 있으며 열전특성의 변화에도 직접적인 영향을 끼쳤다. 결론적으로 본 연구에서는 새로운 성형공정인 자기필스 가압성형 장치를 이용하여 열전반도체분말을 고밀도의 성형체로 제조하는 것이 가능하였다.

후 기

“ 본 연구는 산업자원부의 21세기 프론티어 연구개발사업의 일환인 차세대소재성형기술개발 사업단의 연구비 지원으로 수행되었습니다.” 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

- [1] T.S. Kim, I.S. Kim, T.K. Kim, S.J. Hong, B.S. Chun, Mater. Sci., Eng., B80 (2002) 42.
- [2] J.Y. Tang, T. Aizawa, A. Yamamoto, T. That, J. Alloys Comp., 312 (2000)326.
- [3] S. Miura, T. Sato, K. Fukuda, K. Nishimura, K. Ikeda, Mater. Sci. Eng., A277 (2000)244
- [4] J. Seo, K. Park, D. Lee, Mater. Sci. Eng., B49 (1997) 247