

# MPC 공정에 의한 열전반도체 분말의 성형 및 열전특성

윤종수<sup>1</sup>, 구자명<sup>1</sup>, 김택수<sup>2</sup>, 홍순직<sup>1</sup>

## Consolidation of Thermal Electric Material Powder by MPC Process and Thermal Electric Properties

J. S Yun<sup>1</sup>, J. M Koo<sup>1</sup>, T.S Kim<sup>2</sup>, S. J Hong<sup>1</sup>

### Abstract

N-Type  $\text{SbI}_3$  doped  $95\%\text{Bi}_2\text{Te}_3+5\%\text{Bi}_2\text{Se}_3$  compounds were newly fabricated by the combination of gas atomization process and Magnetic Pulsed Compaction process. The thermoelectric properties of the MPCed bulks according to consolidation temperatures 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 the high solidification of compound powders. The research presented the challenges toward the successful consolidation of thermoelectric powder using magnetic pulsed compaction (MPC) and analysis of thermoelectric properties of the consolidated bulks

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

### 1. 서 론

열전반도체 재료는 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-Te 계 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. 연구에서는 상온 부근에서 성능지수가 높아 각종 냉각소재로서의 활용이 확대되어 가는  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 계 재료인 n형 조성  $95\%\text{Bi}_2\text{Te}_3+5\%\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 의 성형조건에 따른 열전특성에 관한 연구를 수행하였다. 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 벽개면이 존재한다. 이러한 벽개면은 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,

1. 공주대학교 윤종수, 구자명

2. 한국생산기술연구소 김택수

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

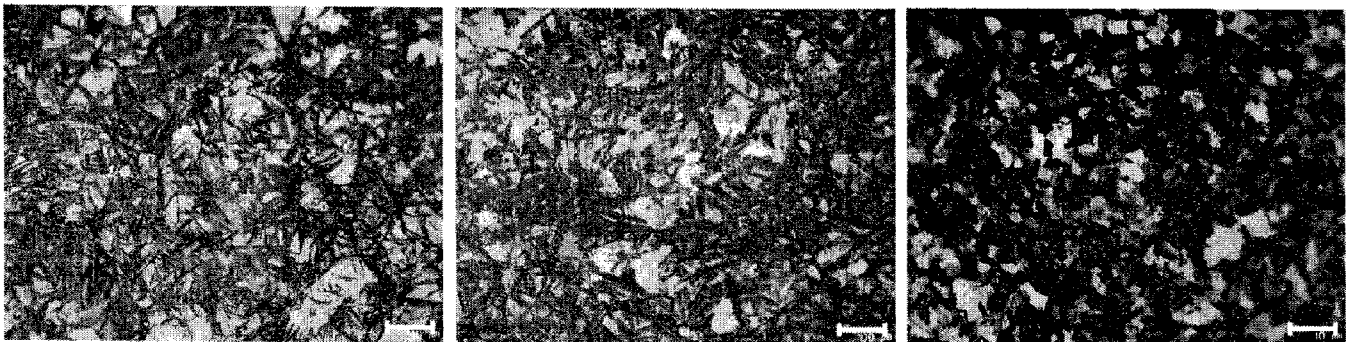
결정립 성장), 변화된 조직은 재료의 열전특성에 직접적인 영향을 끼치기 때문에 이들 조직을 제어하는 기술은 매우 중요하다. 이에 본 연구에서는 가스분무법으로 제조된 합금분말을 300~500 °C에서 MPC 장치를 이용하여 성형한 후 성형체의 열전특성을 평가하여 새로운 공정에 의한 열전반도체 재료 개발 가능성에 관한 연구를 수행하고자 한다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서는 가스분무법으로 제조된 n-type 조성인 95%Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-5%Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 합금분말 사용 하였으며 도펀트 함량은 0.4wt%의 SbI<sub>3</sub>를 첨가 하였다. 이 합금 분말은 최적의 성형온도 및 가열 시간을 확립하기 위하여 300~500 °C에서 1hr~5hr 동안 Ar 분위기에서 열처리하여 공냉 시켰다. 이들 분말의 성형은 MPC(Magnetic Pulsed Compaction)를 이용하여 300, 350, 400 °C에서 1시간 동안 유지한 후 2GPa의 압력을 가하여 수행되었다. 부식은 HNO<sub>3</sub>: H<sub>2</sub>O를 1 : 1로 제조한 부식액을 사용하여 10초 동안 부식하였다. 각 실험 조건에서 성형된 성형체의 경도를 측정하여 조직 변화에 따른 경도 변화를 관찰하였으며 XRD 분석기를 이용하여 기저면 배열을 확인 하였다. 또한 제조된 성형체의 Seebeck Coefficient, Resistivity, Thermal Conductivity를 상온에서 측정하였으며, 이들 값을 이용하여 Figure of merit 값을 얻었다.

## 3. 결과 및 결론

본 연구에서는 열처리 온도 및 시간 변화에 따른 분말의 미세조직을 분석한 결과 열처리 온도 및 시간이 증가함에 따라 결정립 크기가 증가하였으며 경도 변화도 일부 관찰 되었다. 이와 같은 조직 변화는 본 연구의 분말경도 분석과 일치하였으며, 성형체의 미세조직에도 영향을 미쳤다. 성형체의 밀도는 온도 변화에 따라 99% 이상을 나타냈으며, 온도 변화에 따른 큰 차이는 관찰되지 않았다.



(a) (b) (c)

Fig. 1 Optical Micrograph of MPCed Bulk(a:350 °C, b:400 °C, C:450 °C)

MPC 장치로 성형된 성형체의 미세조직은 그림 1에서 볼 수 있는 것과 같이 분말 초기의 조직과 유사한 미세조직을 나타냈다. 그러나 450 °C 에서 성형된 성형체의 경우는 다른 온도에서 보다 미세한 결정립이 관찰되었으며, 이와 같은 원인은 분말의 열간성형 과정에서 동적재결정에 의한 것으로 판단되며 이에 대한 좀 더 자세한 연구는 차후에 수행될 예정이다. 또한 이와 같은 미세한 조직은 동일한 온도 및 시간에서 열처리된 분말의 경도 보다 높은 원인과 밀접한 관계가 있으며 열전특성의 변화에도 직접적인 영향을 끼쳤다.

성형체의 Seebeck Coefficient는 450 °C에서 성형된 성형체가 가장 우수한 값을 나타냈으며, 열전도도는 온도 변화에 따라 큰 변화가 없었다. 성형체의 전기 비저항 값은 450 °C에서 가장 낮게 나타났다.

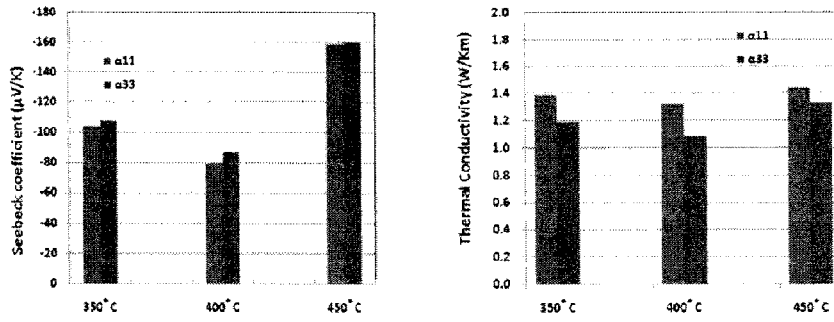


Fig. 2 Thermal Property of MPCed Bulk

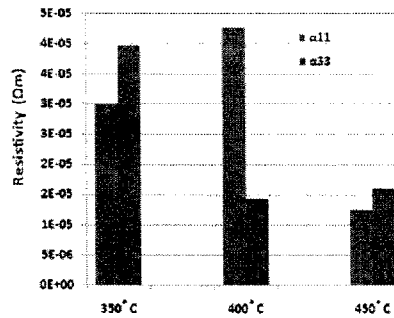


Fig. 3 Thermal electric properties of MPCed Bulks

본 연구에서는 자기펄스 성형장치를 이용하여 99% 이상의 밀도를 갖는 열전반도체 성형체를 성공적으로 제조할 수 있었으며, 이들 성형체의 미세조직과 열전특성이 밀접한 관계가 있음을 확인하였다. 또한 차후 연구에서는 초기 높은 밀도를 매우 높게 높일 수 있는 MPC 성형장치와 SPS 장치를 활용하여 우수한 열전특성을 갖는 성형체를 제조하는 연구를 수행하고자 한다.

### 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