

PbTe 열전재료의 기계적 합금화 거동

오태성 · 최재식 · 현도빈*

홍익대학교 공과대학 금속·재료공학과

*한국과학기술연구원 금속연구부

Mechanical Alloying Behavior of PbTe Thermoelectric Materials

Tae Sung Oh, Jae Shik Choi, and Dow-Bin Hyun*

Dept. of Metallurgy and Materials Science, Hong Ik University

*Metals Division, Korea Institute of Science and Technology

초 록 열전발전용 재료인 PbTe의 밀링 시간, 볼과 분말의 무게비에 따른 기계적 합금화 거동을 연구하였다. Pb와 Te 분말을 볼과 분말의 무게비 2 : 1에서 2분간 기계적 합금화 하므로써 PbTe 금속간 화합물의 형성이 완료되었다. 밀링 공정중 vial 표면 온도의 *in situ* 측정에서 기계적 합금화에 의한 PbTe 금속간 화합물의 형성이 분말 계면에서의 확산 공정보다는 합금화 반응이 자발적으로 전파하는 자전 반응에 의하여 이루어지는 것을 알 수 있었다. 기계적 합금화로 제조한 PbTe 합금분말의 격자상수는 0.6462nm로 용해 및 분쇄법으로 제조한 PbTe 분말에서 보고된 값인 0.6459nm와 잘 일치하였으며, 밀링 시간의 증가 및 볼과 분말의 무게비의 변화에 의하여 변하지 않았다.

Abstract Mechanical alloying behavior of the PbTe intermetallic compound, which is used for thermoelectric generation, has been investigated with milling time and ball-to-powder weight ratio. Formation of PbTe alloy was completed by mechanical alloying of the as-mixed Pb and Te powders for 2 minutes at ball-to-powder weight ratio of 2 : 1. *In situ* measurement of the abrupt temperature rise during the ball milling process indicated that the PbTe intermetallic compound was formed by a self-sustained reaction rather than diffusional reactions. Lattice constant of PbTe alloy fabricated by mechanical alloying, 0.6462nm, was not varied with milling time and ball-to-powder weight ratio. This value of the lattice parameter is in excellent agreement with 0.6459nm, which was reported for PbTe powders processed by melting and grinding.

1. 서 론

재료 양단간에 온도차를 가하면 전압이 발생하는 Seebeck 효과와 전류를 통하므로써 냉각이 가능한 Peltier 효과를 나타내는 열전 재료는 에너지 직접변환 방식으로서 열전발전이나 전자냉각 분야에 응용하기 위하여 많은 연구가 진행되어 왔다. 특히 최근 폐에너지 유효이용에 대한 관심이 고조되고 또한 전자 부품의 소형화, 고출력화에 따른 국부냉각의 필요성이 절실하여짐에 따라 고성능 열전재료와 이를 이용한 응용제품의 개발이 크게 주목을 받고 있다^{1~4)}.

열전재료는 성능지수가 최대값을 나타내는 온도 범위에 따라 고온용, 중온용 및 상온용

열전재료로 나눌 수 있으며, 열전발전에 사용되는 중온용 열전재료로는 200°C~500°C의 온도 범위에서 성능지수가 가장 우수한 PbTe 계 합금이 주로 사용되고 있다. 열전발전 소자는 열입력을 크게 하기 위하여 일반적으로 얇은 판상으로 사용하기 때문에 가공시 열전 재료의 강도가 요구된다. 그러나 기존의 단결정 열전재료는 기계적으로 취약하기 때문에, 이를 얇은 판상의 소자로 제조시 수율 저하가 가장 큰 문제점이 되고 있다^{2,5)}. 따라서 열전발전용 재료로는 가압소결법으로 제조하여 기계적 강도가 우수한 고밀도 소결체가 가장 적합한 것으로 알려져 있으며, 최근 소결법에 의한 다결정 열전재료의 성능지수를 향상시키기 위하여 기계적 합금화 방법을 이용한 열전

재료의 제조공정 및 열전특성에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다^{5~7)}.

원료분말이 고에너지 볼-밀 내에서의 연속적인 파괴와 압점에 의해 급속한 화학물 또는 합금 분말로 변화되는 기계적 합금화 방법은 상온공정이기 때문에, 이를 사용하여 다결정 열전재료를 제조시 기존의 다결정 열전재료의 제조공정인 “vacuum melting/chill cooling/grinding” 방법과 비교하여 제조 단가를 낮출 수 있는 장점이 있다. 또한 기계적 합금화에 의해 미세한 합금 분말의 합성이 가능하기 때문에, 기계적 합금화로 제조한 열전재료에서는 결정입계에서의 phonon scattering 증가에 기인하여 열전도도가 감소하며 이에 따라 성능지수의 향상을 기대할 수 있다^{8,9)}.

본 연구에서는 열전발전용 PbTe계 다결정 열전재료를 기계적 합금화로 제조하기 위한 기본연구로서 밀링 시간, 볼과 분말의 무게비에 따른 PbTe의 기계적 합금화 거동을 규명하였다.

2. 실험 방법

Pb와 Te 원료분말로부터 효과적인 합금화를 이루기 위해 3축 운동을 하는 vibro mill을 사용하여 PbTe 합금분말을 합성하였다. 이를 위해 우선 순도 99.5% 이상의 Pb와 Te 분말을 알루미늄이나 유발에서 44 μ m 이하 크기로 분쇄하고 PbTe 합금 조성에 맞게 5g 칭량 후, 볼과 원료분말의 무게비를 2 : 1 또는 10 : 1로 직경 10mm의 공구강 볼과 함께 내경 36mm, 높이 58mm의 공구강 vial 내에 장입하였다. 기계적 합금화시 원료분말의 산화를 방지하기 위하여 glove box를 사용하여 vial 내를 Ar 분위기로 유지하였다.

원료분말을 Spex 8000 mixer/mill을 사용하여 기계적 합금화 후, X-선 회절분석으로 분말의 결정상을 분석하여 밀링 시간에 따른 합금화 거동을 관찰하였으며, PbTe의 격자상수를 측정하였다. PbTe의 기계적 합금화 시동을 분석하기 위하여 밀링 시간에 따른 Pb와 Te 분말 및 PbTe 합금분말의 상대적인 양을 각 분말의 X-선 회절 피크의 최대강도를 비교하므로써 구하였다. 이를 위해 밀링 공정 후 각 시료분말에 내부표준으로 순도 99.99%의 Si 분말을 20wt% 첨가하였다. Te의 주

피크인 (101)과 PbTe의 주 피크인 (200)의 회절 각도가 서로 겹치기 때문에, 본 연구에서는 Pb (111), Te (102), PbTe (220) 피크의 세기를 Si(111) 피크 세기와 비교하였다.

주사전자현미경으로 밀링 시간에 따른 분말의 표면 미세구조를 관찰하였고 EDS를 이용하여 분말의 조성을 분석하였다. DTA를 사용하여 Ar 분위기에서 5°C/min의 승온속도로 기계적 합금화에 따른 열적 변화거동을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 기계적 합금화 거동

Fig. 1에 볼과 분말의 무게비를 2 : 1로 고

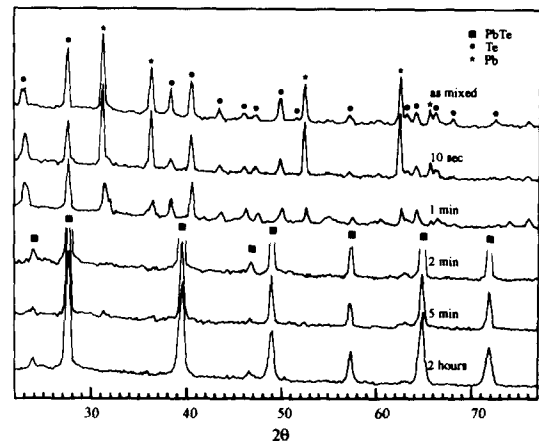


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of Pb and Te powders, as mixed and mechanically alloyed at ball-to-powder weight ratio of 2 : 1.

정시 밀링 시간에 따른 X-선 회절분석 결과를 나타내었다. 기계적 합금화 전의 Pb와 Te 혼합분말에서는 Pb와 Te의 X-선 회절 피크만이 관찰되었으나, 2분간의 밀링 공정에 의해 원료분말의 회절 피크가 전부 없어지고 PbTe의 피크만이 관찰되어 기계적 합금화가 완료된 것을 확인할 수 있었다. 이와 같이 빠른 PbTe 합금의 기계적 합금화 속도는 Fig. 2의 상태도¹⁰⁾와 같이 Pb-Te 이원계 합금계에서 PbTe 급속간 화합물 이외의 다른 중간상이 존재하지 않는 것에 기인하는 것으로 판단된다.

밀링 시간에 따른 Pb, Te 및 PbTe의 X-선 회절 피크의 상대적 세기 변화를 이용하여 분석한 PbTe 급속간 화합물의 기계적 합금화 거동을 Fig. 3에 나타내었다. Pb와 Te 원료분

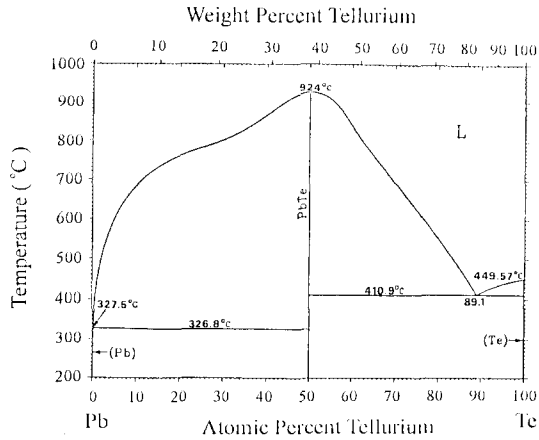


Fig. 2. Phase diagram of the Pb-Te binary alloy¹⁰⁾.

말의 X-선 회절 피크의 세기는 밀링 초기에 급격히 감소하나 그 감소 정도는 밀링 시간의 증가에 따라 둔화되었다. PbTe 합금의 회절

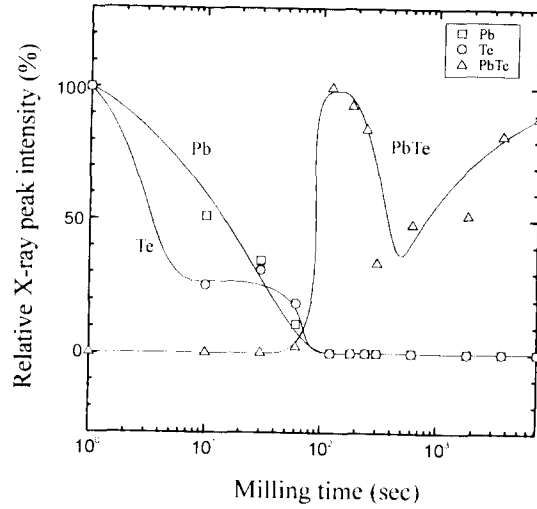


Fig. 3. Variation of the relative intensities of Pb (111), Te (102), and PbTe (220) diffraction peaks with milling time at ball-to-powder weight ratio of 2 : 1.

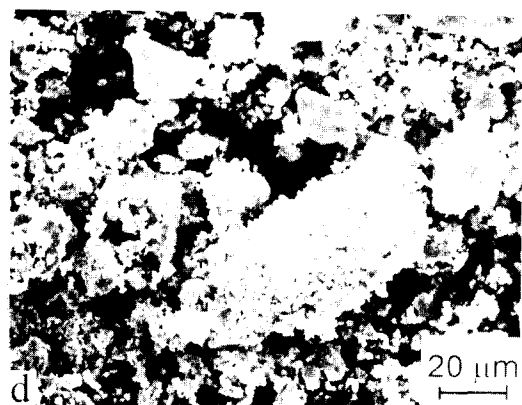
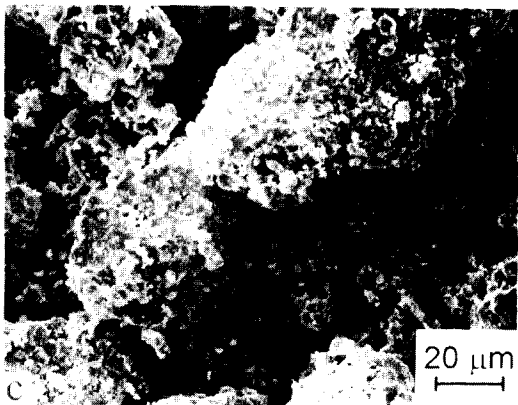
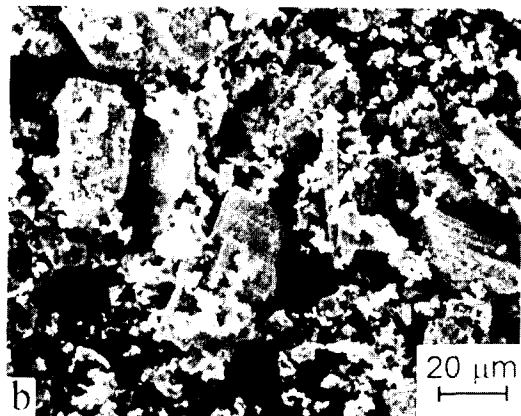
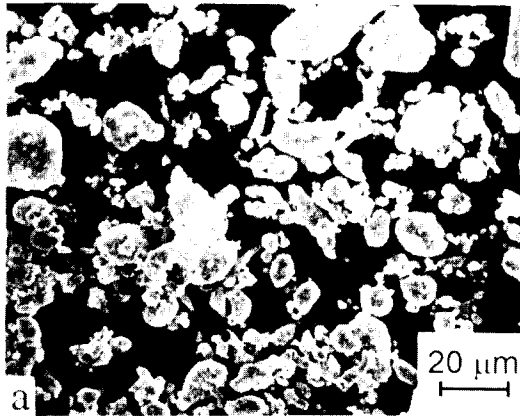


Fig. 4. Scanning electron micrographs of a) Pb powder, b) Te powder, and c) PbTe powder formed by mechanical alloying for 2 minutes at ball-to powder weight ratio of 2 : 1.

피크는 1분까지의 밀링에 의해서는 관찰되지 않았으나 1분에서 2분 사이의 짧은 공정시간 범위에서 급격히 증가하여, 2분 이상 밀링시에는 PbTe 회절 피크만이 관찰될 뿐 Pb 및 Te 원료분말의 회절 피크는 나타나지 않았다.

Pb와 Te 원료분말 및 불과 분말의 무게비 2 : 1에서 2분간 기계적 합금화한 분말의 주사전자현미경 사진을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4(a) 및 (b)와 같이 Pb와 Te 원료분말은 모두 44 μm 이하 크기이었으며, Pb 분말의 비교적 둥근 모양에 비하여 Te 분말은 각진 형상을 지니고 있었다. 2분간 밀링하여 PbTe로의 기계적 합금화가 완료된 분말의 형상은 Fig. 4(c)와 같이 밀링 공정중 분말의 파괴와 압접에 의해 Pb 또는 Te 원료분말의 형상과는 다른 미세분말이 응집된 형태로 변화되었으며, 이와 같은 PbTe 합금분말의 형상은 Fig. 4(d)와 같이 밀링 시간이 1시간으로 증가하여도 변하지 않았다. Fig. 4(c) 및 (d)의 기계적 합금화가 완료된 분말에 대한 EDS 분석 결과 각 분말간의 조성 차이는 관찰되지 않았다.

Pb와 Te 혼합분말을 불과 분말의 무게비 10 : 1에서 기계적 합금화한 분말의 X-선 회절분석 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 불과 분말의 무게비 10 : 1에서 40시간까지의 밀링에 의해서도 기계적 합금화에 의해 형성된 PbTe 금속간 화합물의 X-선 회절 피크의 심한 line broadening은 관찰되지 않았다. 불과 원료분말의 무게비 10 : 1에서 40시간까지 기계적 합금화한 합금 분말에 대한 EDS 분석 결과에

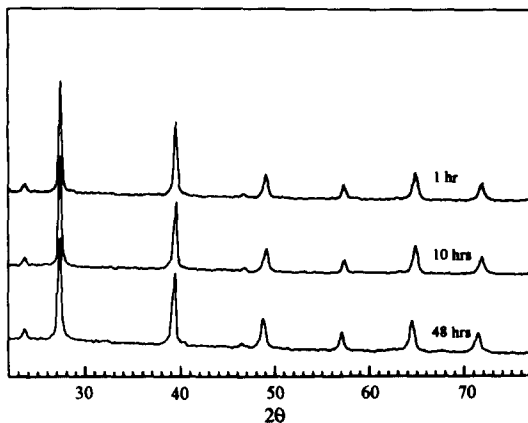


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of Pb and Te mixed powders, mechanically alloyed at ball-to powder weight ratio of 10 : 1.

서도 공구강 vial과 밀링 media로 장입한 공구강 볼의 주성분인 Fe 피크가 전혀 관찰되지 않아 밀링 공정중 오염의 가능성이 매우 작음을 알 수 있었다.

Fig. 6에 각기 불과 분말의 무게비 2 : 1 또는 10 : 1에서 기계적 합금화로 제조한 PbTe 금속간 화합물의 밀링 시간에 따른 격자상수의 변화를 나타내었다. 기계적 합금화로 제조한 PbTe 합금분말은 면심입방격자의 결정구조를 지니고 있었으며, 격자상수는 0.6462nm로 용해 및 분쇄법으로 제조한 PbTe 분말에서 보고된 값¹¹⁾인 0.6459nm와 잘 일치하였다. Fig. 6의 결과에서와 같이 기계적 합금화로 제조한 PbTe의 격자상수는 밀링 시간의 증가 및 불과 원료분말의 무게비의 변화에 의하여 변하지 않았다.

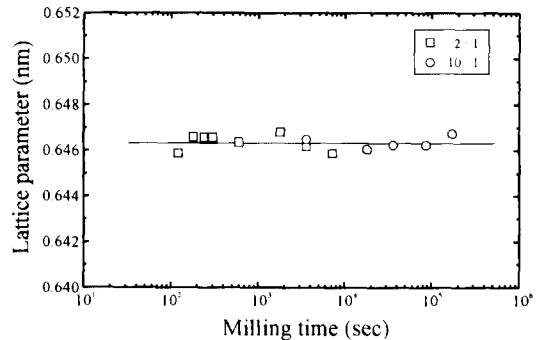


Fig. 6. Variation of the lattice constant of PbTe intermetallic compound with milling time at ball-to-powder weight ratio of 2 : 1 and 10 : 1.

3.2 시차 열분석

기계적 합금화 전의 Pb와 Te 혼합분말 및 불과 원료분말의 무게비 2 : 1에서 2분간 밀링한 분말의 시차열분석 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 밀링전 Pb와 Te 혼합분말에서는 Fig. 7(a)와 같이 325°C 부근에서 Pb의 용융에 의한 약한 흡열 피크가 관찰되며, 341°C에서 PbTe 금속간 화합물의 형성에 기인한 강한 발열 피크가 나타났다.

용융 금속과 고상 금속이 반응하여 화합물이 형성되는 방법으로는 용융 금속과 고상 분말 계면에서 화합물이 형성되어 확산에 의해 성장하는 계면반응 이론¹²⁾과 용융 금속으로의 고상 금속의 용해에 의해 부분적인 조성의 과포화로 액상금속내에서 화합물이 정출하는 용

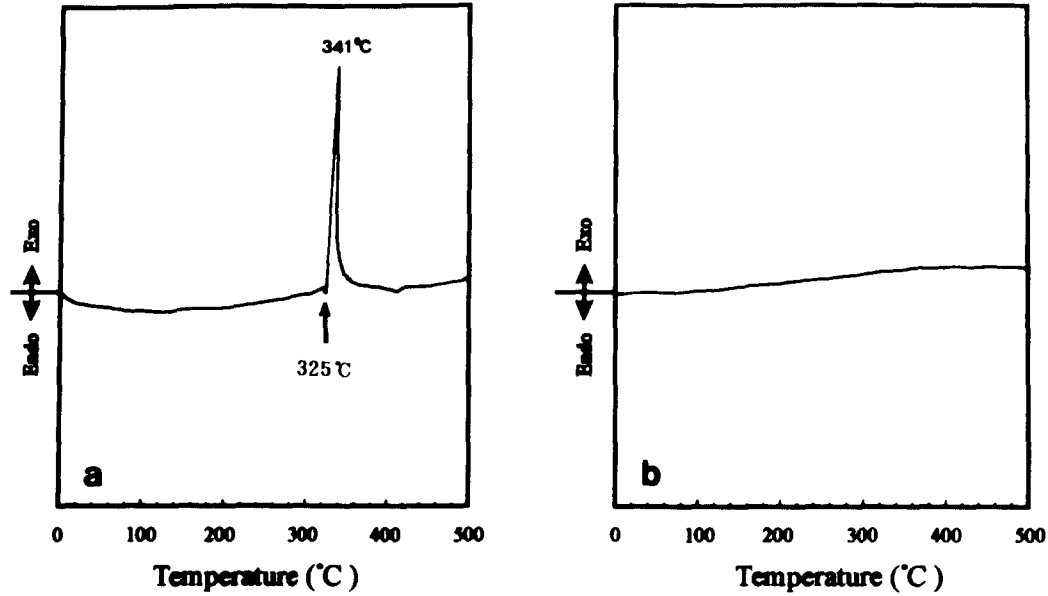


Fig. 7. DTA curves for Pb and Te powders, a) as-mixed and b) mechanically alloyed for 2 minutes at ball-to-powder weight ratio of 2 : 1.

해-정출기구¹³⁾가 알려져 있다. 본 연구에서 Pb와 Te 원료분말을 혼합하여 열분석을 위한 승온시 Fig. 7(a)와 같이 325°C에서 Pb가 용해되었으며, 이 액상 Pb와 고상 Te의 반응에 의해 341°C에서 급격한 발열 반응이 발생하였다. 이와 같은 급격한 반응에 의해 형성된 결정상은 X-선 회절분석 결과 PbTe 단일상으로 확인되었다. 액상 Pb와 고상 Te의 반응에 의해 형성된 PbTe 분말은 Fig. 8과 같이 전체적으로 20 μm 크기의 Te 분말보다 훨씬 미세한 분말들이 응집된 형태로, 각이 진 Te 원료분말 (Fig. 4)과 전혀 다른 형상을 나타내었다. Te 원료분말보다 작은 PbTe 합금분말의 크기가 가능하기 위해서는 PbTe의 형성이 Te분말의 용해 또는 분해 후 이루어져야 하기 때문에, 액상 Pb와 고상 Te의 반응에 의한 PbTe 금속간 화합물의 형성은 계면반응보다는 용해-정출에 의해 이루어진 것으로 판단된다.

Fig. 7(b)와 같이 2분간 밀링하여 PbTe로의 기계적 합금화가 완료된 분말에서는 Pb 용해에 의한 흡열 피크 및 PbTe 형성시 발생하는 강한 발열 피크가 관찰되지 않았다. 이와 같은 시차열분석 결과는 Fig. 3에 나타낸 X-선 회절분석으로 실험한 PbTe의 기계적 합금화

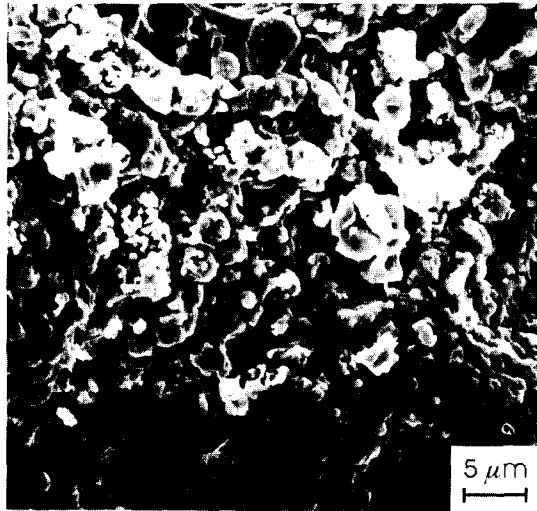


Fig. 8. Scanning electron micrograph of the PbTe powder formed by the reaction between liquid Pb and solid Te during heating of the Pb and Te powder mixture.

거동과 매우 잘 일치하는 것으로 불과 원료분말의 무게비 2 : 1에서 2분간의 밀링에 의해 PbTe로의 기계적 합금화가 완료되었음을 확인할 수 있었다.

3.3 기계적 합금화 기구

기계적 합금화에 의한 PbTe 금속간 화합물의 형성 기구를 규명하기 위하여 vial 표면에 Chromel-Alumel 열전대를 부착하여 *in situ*로 밀링 공정중 vial 표면의 온도 변화를 측정하였다. Fig. 9에 불과 원료분말의 무게비 2 : 1

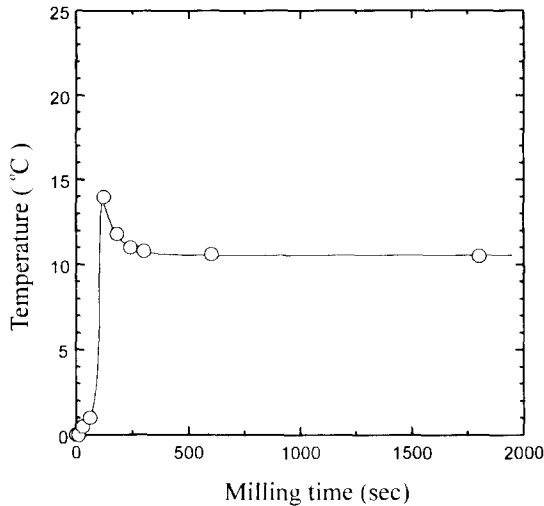


Fig. 9. *In situ* observation of the temperature change of the vial surface with milling time (ball-to-powder weight ratio 2 : 1).

로 기계적 합금화시 vial 표면의 온도 변화를 나타내었다. 2분 이내의 밀링 공정 초기에는 vial 표면 온도의 변화가 미미하였으나, PbTe로의 기계적 합금화가 완료된 밀링 시간 (Fig. 3)인 2분 부근에서 14°C 정도 급격히 상승하였다. 그 이후 vial 표면의 온도는 밀링 시간의 증가에 따라 서서히 감소하나 일정한 값을 유지하였다.

많은 합금계에서 원료분말들의 계면에서의 상호확산에 의해 기계적 합금화가 이루어진다고 보고되었다^{14, 15}. 계면에서 원료 원소들의 상호확산에 의한 합금화는 점진적으로 발생하나, Fig. 9에서 관찰한 밀링 공정중 vial 표면 온도의 급격한 상승은 기계적 합금화에 의한 PbTe 금속간 화합물의 형성이 짧은 밀링 시간 범위에서 급격히 진행되었음을 잘 보여주고 있다. 고온 자전 합성법(SHS)으로 알려진 바와 같이, 합금화시 큰 반응열을 방출하는 MoSi₂, TiAl 등의 합금계에서는 외부 열원에 의해 원료분말 성형체에 국부적으로 합금화 반응이 점화되면 더 이상의 외부 열원의 도움

없이 합금화 반응이 전 성형체로 전파될 수 있다^{16, 17}. 즉, 외부 열원에 의해 국부적으로 합금화된 부위에서 발생된 반응열이 인접 부분에서의 반응에 대한 열원으로 작용하게 되며, 반응열의 반복적인 발생에 의해 합금화 반응이 자체적으로 전 성형체로 전파하게 된다. Pb와 Te이 PbTe로 합금화시 혼합 에너지 ΔH_{mix} 는 큰 음의 값을 가지며, 기계적 합금화가 진행되는 상온 부근에서의 혼합 엔탈피 ΔH_{mix} 는 -68.618 kJ/mol로 보고되었다¹⁸. 따라서 밀링 공정중 밀링 media로 장입한 공구강 볼간의 충돌 또는 공구강 볼과 vial 벽의 충돌에 의해 국부적으로 PbTe 형성 반응이 점화되면 큰 반응열이 방출하게 되며, 이와 같은 반응열의 반복적인 방출에 의해 PbTe 합금 형성 반응이 주위의 원료 혼합분말로 급격히 전파하게 된다. 즉, 기계적 합금화에 의한 PbTe 금속간 화합물의 형성은 Pb와 Te 분말 계면에서의 상호확산에 의한 것이 아니라, AlNi 및 MoSi₂ 금속간 화합물의 기계적 합금화 공정에서 보고된 것^{19, 20}과 같이 자전 반응 (self-sustained reaction)에 의하여 발생하는 것으로 판단된다.

밀링 시간에 따른 Pb, Te 및 PbTe 결정상의 X-선 회절분석 결과인 Fig. 3와 밀링 공정중 vial 표면 온도 변화를 나타낸 Fig. 9에서와 같이 기계적 합금화에 의한 PbTe 형성 반응이 자발적인 전파에는 2분 이내의 초기 밀링 공정이 요구되었다. PbTe 형성 반응이 자체적으로 전체 원료 혼합분말로 전파하기 위해서는 반응열의 높은 방출 속도가 요구되며, Pb와 Te 원료분말이 미세히 혼합되어 있을수록 접촉 면적의 증가로 반응이 활발히 진행되어 반응열의 방출속도가 높아지게 된다. 2분 이내의 초기 밀링 공정에서도 Pb와 Te이 다른 부위에서 보다 미세히 혼합된 부위에서는 국부적으로 PbTe 형성이 점화될 수는 있으나, 미세혼합이 이루어지지 않은 주변의 원료 분말에서는 반응 속도의 저하로 방출되는 반응열이 충분하지 않아 합금화 반응이 전파되지 않고 곧 중단되기 때문에 PbTe 합금화에 2분 정도의 초기 밀링 공정이 요구되는 것으로 판단된다.

3.4 비정질화 여부

최근 Ti-Cu, Ni-Ti, Fe-Zr 등의 많은 합금계에서 원료분말 또는 합금분말의 기계적 합금화에 의한 비정질 형성이 보고되었다^{14, 21, 22}. 기계적 합금화에 의한 비정질 형성의 열역학적 조건으로는 Midema의 반경험적 모델에서와 같이 이종원자 사이에 큰 음의 혼합 엔탈피 ΔH_{mix} 가 제시되었다^{22, 23}. Pb와 Te이 PbTe로 합금화시 큰 발열 피크가 나타나는 Fig. 7의 시차열분석 결과에서 Pb와 Te 두 이종원자가 큰 음의 혼합 엔탈피 ΔH_{mix} 를 갖는 것이 확인되었으며, 상온 부근에서의 혼합 엔탈피 ΔH_{mix} 는 -68.618 kJ/mol로 보고되었다¹⁴. 기계적 합금화에 의한 급속간 화합물의 비정질 형성기구로는 밀링 공정중 심한 소성변형에 의하여 형성된 용탕의 급냉²⁴ 또는 격자결함 농도의 증가에 따른 자유에너지 증가^{22, 25}가 제시되었다. 충돌하는 두 볼 사이에 있는 분말의 변형이 국부적인 전단변형에 의하여 발생한다고 가정시, 밀링 공정에 의해 합금분말의 온도가 증가할 수 있는 최대값 ΔT 는 식 (1)로 나타낼 수 있다²⁵.

$$\Delta T = E(\Delta t / \pi \kappa \rho C_p)^{1/2} \quad (1)$$

여기서 E는 합금분말의 전단변형에 의해 소모되는 에너지, Δt 는 두 볼의 충돌에 의해 발생한 응력의 유지시간, κ 는 합금의 열전도도이며, ρ 와 C_p 는 각기 합금의 밀도와 비열이다. 단위면적당 전단변형 에너지 E는 식 (2)와 같이 표시된다.

$$E = \sigma_n \nu_r = \rho_n \nu_r \nu_r \quad (2)$$

σ_n 은 밀링 공정중 충돌하는 두 볼에 의해 발생하는 수직응력이며 이 응력에 의해 시간 Δt 동안 합금분말의 위와 아래 절반이 상대속도 ν_r 로 전단변형 된다. 식 (2)에서 ρ_n 는 밀링에 사용한 공구강 볼의 밀도로 7.8g/cm^3 , ν_r 는 공구강에서 종파(longitudinal wave)의 속도로 5800m/s , ν_r 은 충돌전 볼의 상대속도로 Spex 8000 mixer/mill의 경우 2m/s 이다. 또한 $\Delta t = 2d/\nu_r$ 로 나타낼 수 있으며, d는 볼의 직경으로 본 연구에서는 10mm 크기의 공구강 볼을 사용하였다. PbTe 합금의 밀도 $\rho = 8.246\text{g/cm}^3$, 비열 $C_p = 0.039\text{cal/g}$ 이며, PbTe의 열전도도 κ 는 n형에서 $1.5 \times 10^{-2}\text{W/mK}$, p형에서

는 $7.4 \times 10^{-2}\text{W/mK}$ 이 보고²⁶되었다. 이와 같은 공식변수와 재료특성을 식 (1)에 대입하여 구한 밀링 공정중 PbTe 합금분말의 온도는 최대 $\Delta T = 150\text{K}$ 까지 증가할 수 있다. Co, Y₂O₃ 합금에서는 기계적 합금화에 의한 비정질 형성이 밀링 공정중 국부적인 합금 용탕의 형성과 이의 급냉에 기인한다고 제시되었으나²⁴, PbTe합금에서는 $\Delta T = 150\text{K}$ 의 값을 PbTe의 용해온도 1187K 와 비교시 밀링 공정중 국부적인 합금 용탕의 형성 및 이에 의한 비정질의 형성 가능성을 배제할 수 있다.

이온 빔 조사에 의한 격자결함의 증가로 결정질 재료가 비정질로 변태하는 것과 같이, 기계적 합금화에 의한 급속간 화합물의 비정질화는 밀링 공정중 발생하는 심한 소성변형으로 결함농도가 증가하여 결정질의 자유에너지가 비정질 상태 이상으로 증가하므로써 이루어질 수 있다고 제안되었다^{22, 25}. 또한 이와 같은 개념을 바탕으로 조성 범위가 넓은 급속간 화합물에 비해 조성 범위가 좁은 급속간 화합물에서 기계적 합금화에 의한 비정질화가 용이할 것으로 예측되었다²⁴. 기계적 합금화에 의한 결정질 합금의 비정질화에는 X-선 회절 피크의 심한 line broadening이 필수적으로 선행된다^{14, 27, 28}, Fig. 5의 결과에서와 같이 PbTe 합금에서는 분과 분말의 무게비 10 : 1로 40시간까지 밀링하여도 PbTe의 주 X-선 회절 피크인 (200) 피크의 반가폭으로 분석한 line broadening은 0.5° 이하로 밀링시간에 따른 변화 정도가 미미하였다. Fig. 3의 결과에서 Pb와 Te은 분과 분말의 무게비 2 : 1로 2분간 밀링에 의해 PbTe 급속간 화합물의 형성이 완료되었다. 기계적 합금화에서의 공정 속도는 분과 원료분말의 무게비에 비례한다고 보고¹⁴되었으므로, 분과 분말의 무게비 10 : 1에서 40시간 밀링한 결과는 분과 분말의 무게비 2 : 1로 200시간 정도 밀링한 효과와 대등할 것으로 판단할 수 있다. 따라서 PbTe 급속간 화합물은 큰 음의 혼합엔탈피 ΔH_{mix} 를 지니며 또한 Fig. 2에 나타난 Pb-Te 이원계 합금의 상태도에서와 같이 매우 좁은 화학양론적인 조성 범위를 지니고 있음에도 불구하고 더 이상의 장시간 밀링 공정에 의해서도 비정질로 변태하지 않을 것으로 결론지을 수 있다.

4. 결 론

(1) Pb와 Te 원료분말을 불과 분말의 무게비 2 : 1에서 2분간 기계적 합금화 하므로써 PbTe 금속간 화합물의 형성이 완료되었다. 시차열분석시 Pb와 Te 혼합분말에서는 325°C에서 Pb 용해에 기인한 약한 흡열 피크와 341°C에서 PbTe 금속간 화합물의 형성에 기인한 강한 발열 피크가 나타났으나, PbTe로의 기계적 합금화가 완료된 분말에서는 이와 같은 흡열 피크 및 발열 피크가 관찰되지 않았다. 이와 같은 시차열분석 결과에서 Pb와 Te 분말을 불과 분말의 무게비 2 : 1로 2분간 기계적 합금화 하므로써 PbTe 합금을 형성할 수 있음을 확인할 수 있었다.

(2) 기계적 합금화로 제조한 PbTe 합금분말의 격자상수는 0.6462nm로 용해 및 분쇄법으로 제조한 PbTe 분말에서 보고된 값인 0.6459nm와 잘 일치하였으며, 밀링 시간의 증가 및 불과 분말의 무게비의 변화에 의하여 변하지 않았다.

(3) *In situ*로 관찰한 밀링 공정중 vial 표면 온도의 급격한 상승에서 기계적 합금화에 의한 PbTe 금속간 화합물의 형성이 짧은 밀링 시간 범위에서 급격히 진행되었음을 알 수 있었다. 이와 같은 짧은 밀링 시간 범위에서 PbTe로의 급격한 합금화는 합금화시 방출되는 반응열에 의해 합금화가 유지되고 전파하는 자전 반응에 의하여 가능하였다.

(4) 기계적 합금화에 의해 형성된 PbTe 금속간 화합물은 불과 분말의 무게비 10 : 1로 40시간까지 밀링하여도 비정질화 되지 않았다. 밀링 공정중 PbTe 합금분말의 온도 증가는 최대 150K 정도에 불과하며 또한 밀링 시간의 증가에 따른 X-선 회절피크의 line broadening의 변화 정도가 미미하며 격자상수도 변화하지 않는 결과에서, PbTe 금속간 화합물은 장시간의 밀링 공정에 의해서도 비정질로 변태하지 않을 것으로 사료되었다.

감사의 글

본 연구는 홍익대학교 교내연구비 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. H. T. Kaibe, M. Sakata, Y. Isoda, and I. A. Nishida, J. Jpn. Inst. Metals 53, 958 (1989)
2. T. Ohta, T. Uesugi, T. Yokiai, N. Nosaka, and T. Kajikawa, Proc. 2th European Conf. on Thermoelectrics, 7 (1987)
3. T. Tokiai, T. Ohta, M. Nosaka, K. Sugimoto, and T. Kajikawa, Proc. 9th Int'l. Conf. on Thermoelectrics, 48 (1990)
4. O. Sh. Gogishvili, I. P. Lavrinrko, S. P. Lalykin, T. M. Melashvili, and L. D. Rogovoy, Proc. 9th Int'l. Conf. on Thermoelectrics, 271(1990)
5. I. J. Ohsugi, T. Kojima, and I. A. Nishida, J. Appl. Phys., 68, 5692(1990)
6. B. A. Cook, B. J. Beaudry, J. L. Haringa, and W. J. Barnett, Proc. 9th Int'l. Conf. on Thermoelectrics, 234(1990)
7. B. A. Cook, B. J. Beaudry, J. L. Haringa, and W. J. Barnett, Proc. 24th Intersoc. Energy Conversion Eng. Conf., 693(1989)
8. C. M. Bhandari and D. M. Rowe, J. Phys., C11, 1787(1978)
9. D. M. Rowe, V. S. Shukla, and N. Savvides, Nature, 290, 765(1981)
10. T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, pp. 1050, American Society for Metals, Metals Park (1986)
11. C. Peck and R. Ruokolainen, Powder Diffraction J., 2, 230(1987)
12. D. P. Birnie, J. Am. Ceram. Soc., 27, 3050 (1992)
13. A. S. Rogachev, A. S. Mukasyan, and A. G. Merzhanov, J. Phys. Chem., 279, 1240 (1987)
14. R. B. Schwarz, R. R. Petrich, and C. K. Saw, J. Non Cryst. Solids, 76, 281(1985)
15. C. C. Koch, Am. Rev. Mater. Sci., 19, 121 (1989)
16. S. Zhang and Z. A. Munir, J. Mater. Sci., 26, 3685(1991)
17. O. Odawara, J. Jpn. Inst. Met., 45, 316 (1981)

18. I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances*, Part II, pp. 1163, VCH, New York (1989)
19. M. Atzmon, *Phys. Rev. Lett.*, 64, 487 (1990)
20. E. Ma, J. Pagan, G. Cranford, and M. Atzmon, *J. Mater. Res.*, 8, 1836(1993)
21. C. Polotis and W. L. Johnson, *J. Appl. Phys.*, 60, 1147(1986)
22. M. S. Kim and C. C. Koch, *J. Appl. Phys.*, 62, 3450(1987)
23. A. R. Miedema, *J. Less Comm. Met.*, 46, 67(1976)
24. A. Ye. Yermakov, Ye. Ye. Ymrchikov, and V. A. Barinov, *Phys. Met. Metall.*, 52, 50(1981)
25. R. B. Schwarz and C. C. Koch, *Appl. Phys. Lett.*, 49, 146(1986)
26. D. R. Lide(ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press Inc., Boston, 71th ed. (1990-1991)
27. T. H. Courtney and D. R. Maurice, *Solid State Powder Processing*, A. H. Clauer and J. J. deBarbadillo (eds.), pp.3, TMS, Warrendale (1990)