

기계적 합금화의 FeSi₂계 열전재료 개발에의 응용

(목포대학교 재료공학과 이충효)

본 고에서는 기계적 합금화의 응용연구에 대한 내용(日本金屬學會會報, 1996年 9月號 및 粉體および粉末冶金, 1995年 2月號)을 요약하여 소개하고자 한다.

1. 서론

기계적 합금화법(Mechanical Alloying; MA)은 새로운 합금화법으로서 학문적 뿐만 아니라 실용적인 측면에서 최근 크게 주목받고 있다. 기계적 합금화법은 다음과 같은 장점이 있다.

- 1) 공정이 간단하여 장치 취급이 용이
 - 2) 실온 합금화 공정
 - 3) 출발원료에 제약이 거의 없는 점
 - 4) 산화물과 같은 분산강화재를 균일분산 가능
 - 5) 초미세 결정립 재료 제조에 유리
 - 6) 각종 준안정/안정상이 합성가능
 - a) 비정질상
 - b) 과포화고용체
 - c) 금속간화합물, 탄화물, 붕화물, 질화물 등
 - 7) 환원과 같은 화학반응의 유기가 가능
- 위와 같은 장점을 활용하여 다음과 같은 분야에 있어서 신소재 창출에 응용이 기대된다.

- 1) 비정질재료의 제조
- 2) 강제고용체
- 3) 나노결정립재료
- 4) 준결정
- 5) 자성재료
- 6) 고용점 금속간화합물의 합성
- 7) 산화물 분산강화합금(ODS)
- 8) 석출강화합금
- 9) 초소성재료
- 10) 열전재료
- 11) 고산화학반응
- 12) 질화물, 탄화물, 붕화물 합성
- 13) 촉매

본 고에서는 열전재료의 개발에 있어서 기계적 합금화법의 응용, 특히 결정립 미세화를 통한 열전특성을 향상시키고자 하는 연구에 대하여 고찰하였다.

최근 CO₂분제를 비롯한 지구 환경문제는 에너지의 유효이용의 관점에서 열전재료의 용도 뿐만 아니라 경제적으로 이용하기 쉬운 열전변환재료의 개발이 진행중이다. β-FeSi₂계 열전재료는 다른 열전재료에 비하여

- 1) 원료가 풍부하고 값이 저렴
- 2) 무해
- 3) 고온에서 안정하여 열에 의한 성능 변화가 없음
- 4) 내산화성이 양호
- 5) P형, N형이 같은 결정구조로 접합에 유리

의 장점을 가지고 있으나 반도체 열전변환재료에 비해 성능지수가 낮아 그 실용화를 위해서는 성능지수의 대폭적 향상이 불가결하다. 열전변환재료의 성능은 다음식의 성능지수 Z로 표현된다.

$$Z = \alpha^2 / \rho \kappa$$

여기서 α, ρ, κ는 각각 열기전력, 비저항 및 열전도율이다. 따라서 열전변환 효율을 향상시키기 위해서는 열기전력 α를 크게, 비저항, ρ 및 열전도율 κ를 작게 할 필요가 있다. 이를 위해서는

- 1) 최적 첨가원소의 종류 및 양을 설계
- 2) 조직의 제어
- 3) 소자의 복합화 등을 들 수 있다.

2. FeSi₂계 열전재료의 기계적 합금화에 의한 성능향상

열전재료로서는 β-FeSi₂, Bi₂Te₃, PbTe 및 SiGe 등

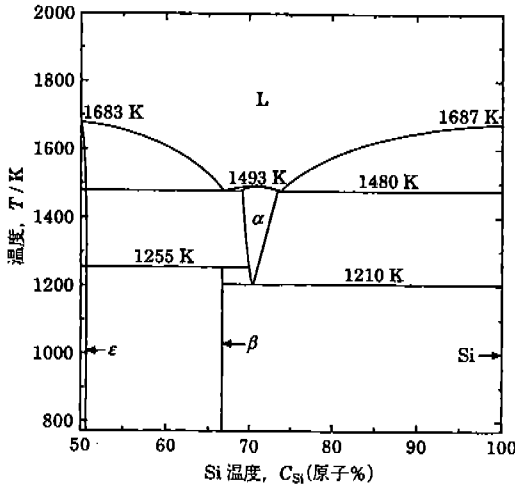


Fig. 1. Equilibrium phase diagram of Fe-Si system.

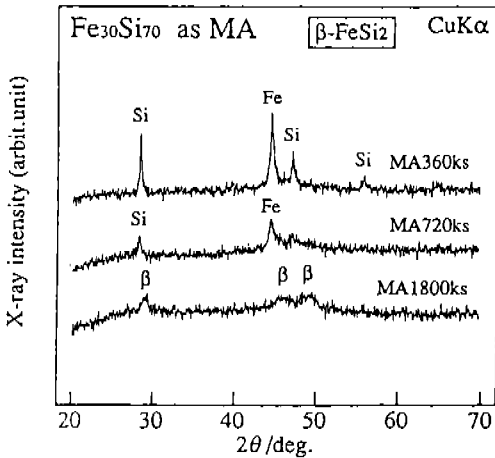


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Fe₃₀Si₇₀ powders subjected to various milling times.

많은 재료가 연구되고 있다. 이 중에도 β-FeSi₂는 그 성능지수를 높일 수만 있다면 실용화의 측면에서 가장 기대되는 재료라 할 수 있다. β-FeSi₂를 기계적 합금화법으로 제조하는데는 다음과 같이 2가지의 장점이 기대된다.

첫째로 편석이 없는 균일한 재료를 짧은 제조 공정에 의하여 얻을 수 있다. 그림 1에 나타낸 Fe-Si계 평형상태도로부터 알 수 있는 바와 같이 β-FeSi₂를 Ingot melting법으로 제조할 때에는 공정과 포정반응을 거쳐야 한다. 여기서 응고시 편석현상을 피하기 위해서는 Ingot를 미분말로 분쇄하여 장시간 균질화 처리나 β화 처리를 실시할 필요가 있다. 한편 기계적

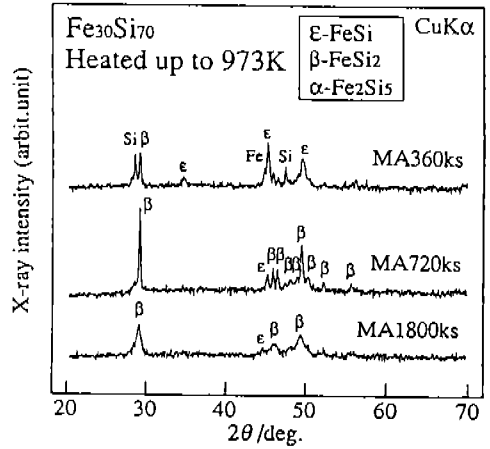


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of Fe₃₀Si₇₀ powders subjected to various milling times and heated up to 973 K.

합금화공정에서는 용해 과정이 없기 때문에 응고편석이 없으며 따라서 균질화 처리도 불필요하다.

둘째로는 기계적 합금화의 경우 얻어진 분말재료의 결정립이 미세하므로 열전특성을 향상시킬 수 있다는 점이다. 예를들어 Fe(입경 150 μm이하)와 Si(입경 μm이하) 원료분말을 기계적 합금화한 결과를 그림 2에 나타내었다. MA시간이 길어질수록 분말은 수 μm까지 미세화하여 가공 변형이 축적된다. MA 720 ks까지는 순Fe와 순Si만이 존재하나 MA 1800 ks에서는 β-FeSi₂이 MA중에 형성됨을 알 수 있다. MA분말의 열처리에 의한 상변화를 Fig. 3에 나타내었다. 각 분말을 973 K까지 가열한 후 X선에 의한 구조변화를 나타낸 것이다. 짧은 시간 MA를 실시한 분말에서는 가열중 Fe와 Si가 반응하여 ε-FeSi₂가 생성되고 그 후 β-FeSi₂도 생성된다. 장시간 MA를 실시한 경우에는 MA상태에서 거의 β-FeSi₂상이 생성되어 가열에 의한 변화가 거의 없다. 이 결과로부터 MA분말을 소결할 경우 β-FeSi₂의 높은 경도를 고려하면 소결에 적당한 MA시간은 Fe와 Si가 미세하고 균일하게 혼합되어 가열에 의해 β 단상이 되는 경우가 최적이라고 판단할 수 있다. 이와같은 방법으로 제조된 기계적 합금화 분말재료를 소결하여 용융법으로 제조된 시료와 물성을 비교할 수 있다.

표 1은 Ingot melting법과 기계적 합금화법으로 제조된 시료의 열전특성을 나타낸 것이다. 기계적 합금화 시료는 열전도율이 저하하여 성능지수 Z 및 열전 변환 효율이 Ingot melting 시료의 그것보다 약 20%

Table 1. Comparison of thermoelectric properties between ingot melting and MA materials. $\Delta T=720$

Specimen	IM	MA
	Fe ₃₀ Mn ₇₀ Si ₆₇ Al ₃	Fe ₃₀ Mn ₇₀ Si ₆₇ Al ₃
Seebeck potential E ₀ (mV)	1.5×10^4	1.9×10^4
Seebeck coefficient α (mV/K)	0.21	0.27
Average specific resistance ρ_m (mV/K)	5.7	1.1×10
Thermal conductivity K (W/mk)	6.9	≈ 5
Figure of merit Z (1/K)	1.1×10^{-4}	1.3×10^{-4}
Effective maximum power P (Wcm/cm ²)	0.97	0.86
Maximum conversion efficiency η (%)	1.9	2.3
Grain diameter (μm)	15	0.2

향상되었다. 이상과 같이 β -FeSi₂ 열전재료 제조에 기계적 합금화법을 응용함으로써 종래의 Ingot melting 법과 비교하여 보다 간단한 공정으로 균일한 β -FeSi₂상이 얻어졌고 결정립의 미세화가 가능하여 열전특성이 향상되는 것을 알 수 있다.

3. 장래전망

기계적 합금화법의 실용화라는 관점에서 보면 현 재료로서 그 분야가 특정분야에 한정되어 있다고 말할 수 있다. 구조재료로서는 ODS합금으로서 Ni기 합금의 실용화 이후 Al기 합금에 일부 적용이 되었으나 Fe계를 포함한 그 외의 합금계에 대해서는 앞으로 많은 응용이 기대된다. 특히 소결시 재결정립의 성장에

대하여 기술적 문제가 남아 있다고 할 수 있다. 그 외 구조용 재료로서는 기계적 합금화에 의해 제조된 과포화 고용체로부터 석출강화합금이나 고온용 구조재료로서 고용점 금속간화합물의 기계적 합금화에 의한 합성이 흥미있다.

기능성 재료로서 실용화에 가까운 것은 자석재료라 말할 수 있다. 기계적 합금화의 장점은 결정립을 단자구 구조가 될 때까지 미세화함으로써 보자력을 향상시키는 것으로 많은 희토류 질화물자석의 연구가 행하여지고 있다. 또한 최근에는 경질과 연질자성상을 나노크기로 혼합한 교환 스프링자석이 주목받고 있다. 이것은 나노크기의 연질자성상이 주위의 경질자성상의 자기모멘트와 상호작용하여 전체적으로는 경질자성상으로서 거동하는 경우에 해당한다.

열전재료에 대한 기계적 합금화의 장점은 본 고에서 소개한 Fe-Si계와 같이 균일한 화합물의 합성과 결정립의 미세화에 의한 열전도율의 저하에 있다. 이러한 목적으로 기계적 합금화에 의한 BiTe계 등에 대해서도 연구가 활발히 행하여지고 있다.

촉매에 대해서는 물의 전기분해에 쓰이는 수소발생 전극재료로서 기계적 합금화 분말이 주목받고 있다. 기계적 합금화에 의한 나노결정화와 유효표면적의 증대, 고밀도 격자결함이 수소과전압을 저하시키는 원인이 된다고 생각된다. 이와 같은 재료들이 기계적 합금화에 의한 기능재료로서의 실용화가 유망한 분야라 할 수 있다.

현재 기계적 합금화의 기초과정에 대해서도 아직 불명확한 점이 많이 있다. 예를 들면 기계적합금화시 불밀에너지에 따라 생성상이 달라질 가능성이 있다. 금후 기계적 합금화에 관하여 기초적인 연구나 응용 연구가 더욱 활발하게 행하여지리라 기대한다.