

Fe-Si계 재료의 열전성에 미치는 산화의 효과

송태호 · 최준영 · 이홍림 · 배철훈*

연세대학교 세라믹공학과

*인천대학교 재료공학과

(1995년 9월 12일 접수)

Effect of Oxidation on the Thermoelectricity of Fe-Si based Materials

Tae Ho Song, Joon Young Choi, Hong Lim Lee and Chul Hoon Pai*

Dept. of Ceramic Eng., Yonsei Univ.

*Dept. of Materials Eng., Incheon Univ.

(Received September 12, 1995)

요 약

Fe-Si계 열전재료의 열전특성에 미치는 산화의 영향을 밝히기 위하여 상용의 FeSi_2 분말과 FeSi_2 , $\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Si}_2$ 및 $\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{Si}_2$ 의 조성으로 금속 성분들을 용융시켜 분쇄한 분말을 사용하였다. 이들 분말들을 진조공기중에서 $600\sim 800^\circ\text{C}$ 로 가열하여 산화시킨 다음 성형하여 $\text{Ar}+7\%\text{H}_2$ 분위기중에서 1190°C 및 1200°C 에서 소결한 다음 미세구조와 상분석을 행하고 열전특성을 측정하였다. 산화량이 증가할수록 제벡 계수가 최대의 값을 나타내는 온도는 고온으로 이동하였으며 전기전도도는 조성에 상관없이 전반적으로 감소하였다. 또한 제벡 계수는 산화처리에 의해서 거의 변화되지 않았으며 이는 산화에 의해서 형성된 불순물의 영역이 기지상에 불연속적으로 존재하기 때문인 것으로 생각된다.

ABSTRACT

Fe-Si based powders prepared by melting the metals in the composition of FeSi_2 , $\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Si}_2$ and $\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{Si}_2$ were used as the starting materials together with a commercial FeSi_2 powder to study the effect of oxidation on their thermoelectric properties. The powders were heated at $650\sim 800^\circ\text{C}$ in dried air before forming and sintering at 1190 and 1200°C in $\text{Ar}+7\%\text{H}_2$. The microstructure and phases of the annealed specimens were observed using the optical microscopy, SEM, EDS and XRD. The thermoelectric properties of the specimens were also measured. The temperature at which Seebeck coefficient showed the maximum value increased with the degree of oxidation. Electrical conductivity showed a tendency to decrease in the oxidized samples regardless of their compositions. Seebeck coefficient of the specimen showed almost the same value even after oxidation, which may be explained by the formation of the discontinuous second phases from impurities in the oxidized specimens.

Key words: FeSi_2 , Thermoelectricity, Oxidation, Seebeck coefficient

1. 서 론

1821년 제벡(Seebeck)에 의해 최초로 발견된 이후로 열전현상은 시대의 요구와 상황의 변화에 따라 관심이 집중되기도 하고 또 뒷전으로 밀려나 있기도 하였다. 무엇보다도 지속적인 연구대상으로 계속 발전되지 못한 원인은 열에너지와 전기에너지간의 변환효율이 매우 낮다는 점을 들 수 있다¹⁾. 열전소자는 기존의 발전 장치

와는 달리 동력부가 없으며 무소음으로 간편하게 열과 전기를 상호변환시킬 수 있다는 이점에도 불구하고 그 변환효율이 지극히 낮음으로 인해 보이저호와 같은 무인우주선용 전원, 벽지 전원 등 극히 제한적으로만 응용되어 왔다. 그러나 최근 에너지 및 공해 문제에 대한 사회 전체적인 관심도가 증가되고 그 동안 축적된 재료개발기술이 맞물리면서 열전현상은 다시금 많이 연구자들에 매력을 지니게 되었다^{2,3)}.

열전재료의 고온부와 저온부의 온도를 각각 T_h 와 T_c 라고 하면 최대변환효율 E_{max} 는 다음 식으로 표현된다³⁾.

$$E_{max} = \frac{T_h - T_c}{T_c} \frac{M - 1}{M + T_c/T_h} \quad (1)$$

여기서 변수 $M = [1 + Z(T_h + T_c)/2]^{1/2}$ 이므로 결국 성능지수 Z 가 높을수록 최대변환효율은 열역학적으로 카르노 순환(Carnot cycle)으로써 규정된 가장 높은 값에 접근하게 된다. 또한 Z 는 다음 식으로 표현된다.

$$Z = \frac{\alpha^2}{\kappa} \quad (2)$$

여기서 α 는 제벡계수($\mu V \cdot K^{-1}$), σ 는 전기전도도($\Omega^{-1} cm^{-1}$) 그리고 κ 는 열전도도($W \cdot cm^{-1} \cdot K^{-1}$)를 나타낸다. 금속의 경우 열전도도와 전기전도도의 비는 일정하므로(Wiedemann-Franz-Lorenz 법칙), 높은 Z 값을 얻는 것은 불가능하다⁴⁾. 반면 반도체의 경우 κ 가 σ 에 비해 상대적으로 높아지게 되므로 격자의 고용효과 또는 비정질화 등의 무질서(disorder)를 부여하여 줄 필요성이 있다. 이론적으로 보면 이 세가지 변수는 전하운반자(charge carrier)의 농도에 따른 함수이므로 Z 값에서의 최대치는 반도체 또는 반금속 물질에서 형성되게 된다. 따라서 재료공학적인 측면에서는 제벡계수와 전기전도도가 높으면서도 열전도도가 낮은 재료를 얻는 것이 주된 관심사가 된다.

성능지수 Z 가 근본적으로 재료에 따라서 다르지만, 열전도도와 전기전도도가 온도에 대한 함수인 만큼 온도에 따라서도 Z 값이 변화하여 각 재료의 Z 가 최고가 되는 온도들은 매우 다양하다. 최근에 연구대상이 되었던 반도체 세라믹스인 SiC의 경우 1000°C 이상의 고온에서 효율이 우수한 반면에⁵⁾ 열전냉각재료로서 실용화되어 있는 Se 및 Te계 재료의 경우에는 상온에서 우수한 특성을 나타낸다.

FeSi₂계 반도체는 중고온용 열전발전재료로서 그 성능지수는 우주용으로 개발 응용된 바 있는 Si-Ge계보다 낮지만 원료가 풍부하여 저가이고, 비교적 단순한 세라믹 공정으로 제조될 수 있으며, 800°C까지의 고온에서의 산화저항성 및 내구성이 우수하다는 등의 특성으로 인하여 최근 일본, 유럽 등지에서 많은 연구의 대상이 되고 있다⁶⁾. FeSi₂는 에너지 간격이 0.85~1.0 eV 정도의 진성(intrinsic)반도체이지만 열전성의 향상을 위해서는 p형의 경우 Al, Mn, Cr 그리고 n형의 경우 Co, B 등의 첨가물(dopant)이 반드시 첨가되어야 하고 p형과 n형의 연속적인 접합을 형성하여 발생전압의 절대값을 높여야 할

필요성이 있다.

일본 Matsubara 등⁵⁾은 1986년부터 이온빔과 플라즈마 처리에 의하여 Fe-Si계 박막을 제조하거나 FeSi₂ 분말 입자들을 표면 처리하여 산소나 규소 등의 격자내 침입으로 인한 제벡계수 α 와 전기전도도 σ 등이 큰 폭으로 상승되는 예를 보고해 오고 있다. 특히 온도에 따른 이들 변수값들은 다양한 양상을 나타내며 최대를 나타내는 온도도 각기 다르지만 근본적인 기구 규명이 미흡한 상태이다. 또한 상업용으로 대량 생산하기 위해서는 벌크(bulk)체의 소자 형상으로 제조가 필수적이다.

Fe-Si계 재료는 1212°C의 용융점 이하에서 고온에서는 금속성의 ϵ -FeSi 상과 α -Fe₂Si₃ 상이 존재하고, 포석(peritectoid) 반응에 의해 970°C 이하에서는 반도체성의 β -FeSi₂가 안정하게 된다. 본 조사에서는 통상의 소결법에 의해 FeSi₂계 열전반도체를 제조하는 경우 산소침가 효과를 조사하기 위하여, 공정 과정에서 성형전의 분말에 대하여 조절된 조건에서 산화처리를 하여 시편을 제조하였다. 이때 p형과 n형에 대한 첨가물로서 각각 Mn과 Co를 사용하였다. 제조된 시편들의 상(phase)과 미세구조분석을 X-선 회절 분석, 광학현미경 및 주사전자현미경(SEM/EDS)으로 행하였다. 열전물성들은 제벡(Seebeck)계수, 전기전도도를 측정하여 고찰해 보았다.

2. 실험방법

2.1. 산화조건 설정

상용 FeSi₂ 분말(CERAC, 99.9% pure)을 270~325 mesh로 체가름하여 200, 400, 600 및 800°C에서 각각 건조한 공기중에서 10~300분씩 열처리하여 무게 증가량을 측정하였다. 비교대상으로 Fe 분말(SHINYO PURE CHEMICALS CO., LTD, >99%)과 Si 분말(WAKO PURE CHEMICAL INDUSTRIES, LTD, 98%)을 마찬가지로 체가름한 후 산화처리하여 무게 변화량을 살펴 보았다. 이 결과를 기초로 상기의 상용 FeSi₂ 분말을 불밀링으로 분쇄한 분말과, 용융법에 의해 얻은 잉곳(ingot)으로부터 얻은 분말에 대한 산화를 위한 열처리 조건을 결정하였다.

2.2. Fe-Si계 시편의 제조

Fe-Si계 열전반도체를 제조하기 위한 출발물질로서 사용한 상기의 상용 FeSi₂ 분말을 20 mesh 통과분으로서 굵은 입자들로 구성되어 있었으므로 소결용으로 사용하기 위해서 6일 동안 자기질용기와 불을 사용하여 에틸 알코올(99.5%)를 매체로 습식분쇄하였다. 용융하여 잉곳

을 제조하는데는 판상형의 전철과 덩어리 모양의 Si를 사용하였다. 이때 p형의 경우는 Mn을 n형인 경우는 Co를 $Fe_{0.95}Mn_{0.05}Si_2$ 와 $Fe_{0.95}Co_{0.05}Si_2$ 의 조성이 되도록 청량하여 용융하였다. 용융로는 최고 2000°C까지 녹일 수 있는 플라즈마 아크로(Plasma Arc Melting Furnace)를 사용하였고 용융시의 분위기는 Ar으로 하였다. 얻어진 잉곳은 철제 절구로 1차 조분쇄한 후, 10일간 불밀처리하여 입도를 미세하게 하였다. 상용 분말을 분쇄하여 얻은 분말은 650, 720, 750 및 800°C에서 각각 5시간씩 건조 공기중에서 열처리하여 산화함량을 조절하였다. 용융하여 얻은 분말들은 모두 750°C에서 5시간동안 건조공기중에서 열처리하여 산화시켜 산화처리하지 않은 경우와 비교하였다.

제백계수와 전기전도도를 측정하기 위해서는 45×6×3~6 mm의 막대형으로, 50 MPa의 압력하에 일축가압 성형하였다. 소결조건은 1190 또는 1200°C에서 5시간으로 정하였다. 소결된 시편은 금속성이므로 반도성의 β - $FeSi_2$ 상을 형성시키기 위하여 840°C에서 15시간 또는 20시간 열처리하였다. 소결 및 열처리의 분위기는 Ar+7% H_2 의 불활성 분위기였다.

2.3. 상 및 미세구조의 분석

분쇄하여 얻은 분말들과 소결 및 열처리 단계에서 형성되는 상들을 분석하기 위해서 X선회절분석을 이용하였다. 소결 또는 열처리한 시편을 SiC paper로 일차 연마한 후 전이 알루미늄 분말의 현탁액으로 사용하여 2차로 연마하여 현미경 관찰용 시편을 만들었다. 현미경사진 상에 관찰되는 경계영역들 내의 조성을 정성적으로 분석하기 위해서 주사전자현미경 관찰(Scanning Electron Microscopy)과 함께 EDS(Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) 분석을 행하였다.

2.4. 열전특성의 평가

100~700°C 범위에 걸쳐 4 probe 법으로 전기전도도를 측정하였다. 직류전원으로는 YOKOGAYA사의 2554 DC VOLTAGE CURRENT STANDARD를, 전압을 측정하기 위해서는 FLUKE 45 DUAL DISPLAY MULTIMETER를 사용하였다. 제백(Seebeck)계수는 막대형 시편 양단에 구멍을 뚫고 열전대를 Pt 페이스트를 이용하여 고정시킨 후, 고온에서는 시편의 한쪽 부분을 소형 공기펌프로 점진적으로 냉각시키는 방법으로, 저온에서는 소형발열체로 점진적으로 가열함으로써 온도차를 부여하여 측정되는 $\Delta V/\Delta T$, 즉 주어진 온도차 ΔT 에 대한 발생전압 ΔV 의 기울기로부터 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 산화조건의 설정 및 분말의 산화처리

일반적으로 금속은 산화량이 시간에 대하여 포물선 또는 대수함수적으로 포화되며 그 포화량은 온도에 따라 증가하는 것으로 알려져 있다⁶⁾. 따라서 산화온도를 조절하여 금속입자들의 표면에 형성되는 산화량을 효과적으로 조절할 수 있다. Fe-Si계 합금의 산화에 대한 보고를 발견할 수 없었으므로, 대략적인 산화경향을 파악하기 위하여 $FeSi_2$, Fe 및 Si 분말을 270~325 mesh로 체가름하여 대기중에서 200~800°C의 범위에서 각 온도에서 300분까지 산화에 따른 증가량을 조사한 결과 $FeSi_2$ 는 800°C에서 약 40분 이후 무게증가량이 포화되어 2.26 wt%의 무게 증가율을 나타내었다. 이를 참고로 하여 상용 $FeSi_2$ 를 6일간 불밀링한 분말은 650, 720, 750 및 800°C에서 각각 건조공기중에서 열처리하여 산화량을 조절하였다. 이 분말들과 용융법을 통해 얻은 이 곳을 1차 분쇄한 후 2차로 10일간 불밀하고 750°C의 건조공기중에서 산화처리한 분말들의 무게증가량을 Table 1에 조성과 함께 나타내었다.

예비실험에서 $FeSi_2$ 의 경우 800°C 이상에서 비로소 산화현상을 관찰할 수 있었으나 실제로 분쇄하여 사용한 분말의 경우 Table 1에서 알 수 있듯이 650°C에서도 산화에 의한 무게 증가현상을 나타내었다. 이것은 분말내

Table 1. Composition and Weight Gain by Oxidation of Used Powders.

Composition	Oxidation Condition	Weight Gain (+ Δ wt%)
Commercial $FeSi_2$ (CERAC, 51.33 wt%Si)	650°C, 5 h in dried air	2.65
	720°C, 5 h in dried air	5.82
	750°C, 5 h in dried air	6.49
	800°C, 5 h in dried air	9.43
Prepared $FeSi_2$	750°C, 5 h in dried air	5.25
Prepared $Fe_{0.95}Mn_{0.05}Si_2$	750°C, 5 h in dried air	4.62
Prepared $Fe_{0.95}Co_{0.05}Si_2$	750°C, 5 h in dried air	5.23

입자크기가 그만큼 감소되어 표면이 증가되는 것과 함께 활성화되었음을 의미한다. 270~325 mesh의 경우 평균 입자크기는 45~53 μm 수준이지만 6일동안 볼밀처리한 분말은 중간입자크기가 3.23 μm 였으므로 비표면적(m^2/g)은 약 15~16배 증가하였다. 10일간 볼밀 처리한 경우에도 산화에 따른 무게 증가량이 6일간 볼밀한 경우와 큰 차이가 없는 것은 양자간에 입자 크기에 별 차이가 없음을 암시한다. 또한 이 차이는 X-선 회절분석에 의

하면, 분쇄한 상용분말은 α , β 및 ϵ 상이 혼재하지만 용융법으로부터 출발하여 분쇄한 분말은 준안정상으로서 α 와 ϵ 상만으로 구성되어 있다는 사실로부터도 설명이 가능하다. Fig. 1은 6일간 볼밀 처리한 상용 FeSi_2 분말을 각 온도에서 5시간씩 산화처리한 경우에 해당하는 X-선 회절분석 결과이다. 산화처리전에 공존하던 세가지 상들 가운데 α 상이 우선적으로 산화되어 산화온도가 720 $^{\circ}\text{C}$ 이상에서는 거의 피크로 발견되지 않음을 알 수 있다. 이 경향은 Si 성분의 포함량이 세가지 상들 중에서 α 상에서 가장 많으므로 Si이 Fe보다 높은 산소친화력을 나타낸다는 MiKi 등의 보고와 일치한다. 또한 이 산화 처리온도에서는 열역학적으로 α 상은 불안정하여 β 상과 ϵ 상으로 분해되었다고도 생각할 수 있다.

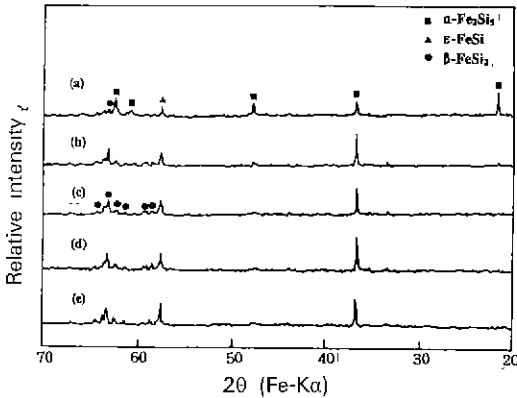


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of oxidized powders from commercial FeSi_2 ; (a) as ball-milled (b) as oxidized at 650 $^{\circ}\text{C}$ (c) as oxidized at 720 $^{\circ}\text{C}$ (d) as oxidized at 750 $^{\circ}\text{C}$ (e) as oxidized at 800 $^{\circ}\text{C}$

3.2. 소결 및 열처리에 의해 제조된 시편의 특성

상기의 산화처리한 분말과 산화처리하지 않은 분말을 1190 $^{\circ}\text{C}$ 또는 1200 $^{\circ}\text{C}$, $\text{Ar}+7\%\text{H}_2$ 분위기에서 각각 5시간 동안 소결하고 840 $^{\circ}\text{C}$ 에서 15 또는 20시간 열처리한 시편의 밀도를 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 산화량이 많은 시편일수록 밀도가 점진적으로 감소됨을 알 수 있다. 그러나 $\beta\text{-FeSi}_2$ 의 밀도가 4.926 g/cm^3 이며 주로 생성되는 산화물 SiO_2 의 밀도가 2.27~2.65 g/cm^3 수준인 점을 고려하고 현미경사진들을 관찰하면 상대밀도는 크게 감소하지 않은 것으로 생각된다. 밀도가 진박적으로

Table 2. Name, Condition of Preparation and Density of Specimens.

Name	Composition before Oxidation	Temperature ($^{\circ}\text{C}$), Time (h) of Treatment			Density (g/cm^3)
		Oxidation	Sintering	Annealing	
C0-1200*	51.23 wt%Si	Unoxidized	1200, 5	840, 15	3.88 [†]
C650-1200*		650, 5	1200, 5	840, 15	3.81 [†]
C720-1200*		720, 5	1200, 5	840, 15	3.59 [†]
C750-1200*		750, 5	1200, 5	840, 15	3.49 [†]
C800-1200*		800, 5	1200, 5	840, 15	3.16 [†]
C800-1190*		800, 5	1190, 5	840, 15	3.11 [†]
un [‡]	FeSi_2	Unoxidized	1190, 5	840, 20	3.84 [‡]
Mn [‡]	$\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Si}_2$	Unoxidized	1190, 5	840, 20	3.58 [‡]
Co [‡]	$\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{Si}_2$	Unoxidized	1190, 5	840, 20	3.68 [‡]
un-ox [‡]	FeSi_2	750, 5	1190, 5	840, 20	3.30 [‡]
Mn-ox [‡]	$\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Si}_2$	750, 5	1190, 5	840, 20	3.53 [‡]
Co-ox [‡]	$\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{Si}_2$	750, 5	1190, 5	840, 20	3.40 [‡]

*from commercial FeSi_2 powder (CERAC), [‡] from pulverized ingot by melting method, [†] as sintered specimens, [‡] as annealed specimens

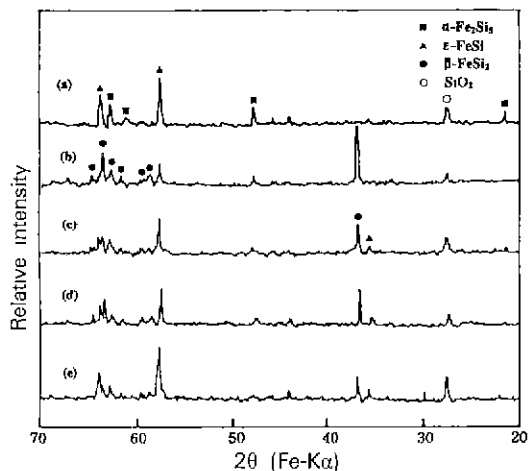


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of as-annealed specimens; (a) C800-1190 (b) C650-1200 (c) C720-1200 (d) C750-1200 (e) C800-1200

낮은 것은 주사전자현미경사진에서 관찰해 보면 소결에 사용한 입자의 모양이 구형에서 크게 벗어난 형상들을 하고 있었다는 점 그리고 근본적으로 평균입자크기가 비교적 크다는 점을 원인으로 들 수 있다. 1200°C에서는 시편이 변형되거나 균열이 생기는 경우도 있었으므로 용융법으로부터 제조한 시편들은 1190°C에서 소결하였다. Fig. 2는 C650-1200~C800-1200 시편들을 소결한 후 840°C에서 열처리한 것에 대한 XRD 분석결과이다. 산화량이 많을수록 반도체 β 상의 형성정도가 저하됨을 알 수 있다. 가장 산화량이 많고 소결온도가 낮은 C800-1190 시편에서는 ε 상과 함께 α 상까지 잔존하고 있다. 이처럼 산화물이 개재하는 경우 부피팽창을 동반하는 β 상의 형성이 방해 받음을 알 수 있다. Fig 3은 용융법을 통해 제조한 분말들을 마찬가지로 소결하고 열처리한 경우를 나타낸다. 열처리 후에 ε 상의 피크가 크게 나타나고 Co를 도핑(doping)한 경우 α 상의 피크까지 잔존하는 것은 산화에 의해 전이가 억제되고 도핑에 의해 최적 열처리온도가 변화되었음을 나타낸다. Kojima 등⁸⁾의 보고에 의하면 첨가물이 들어가는 경우 소결온도에서 존재하는 금속상들이 반도체상으로 전이하는 속도가 저하되기 때문에 도핑한 시편들의 경우 840°C에서의 열처리시간을 20시간으로 연장시켰다.

3.3. 열전(Thermoelectric) 특성의 분석

Fig. 4는 C800-1190, C650-1200~C800-1200 시편들의 제벡(Seebeck)계수를 나타낸다. XRD 패턴에서 다량의 금속상들이 잔존하였던 C800-1190과 C800-1200은 비정

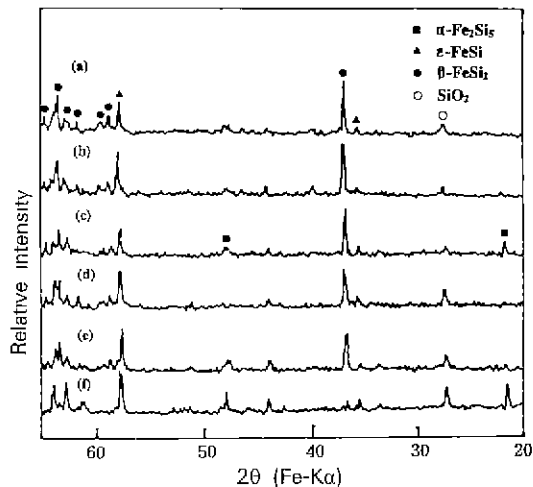


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of as-annealed specimens; (a) un (b) Mn (c) Co (d) un-ox (e) Mn-ox (f) Co-ox

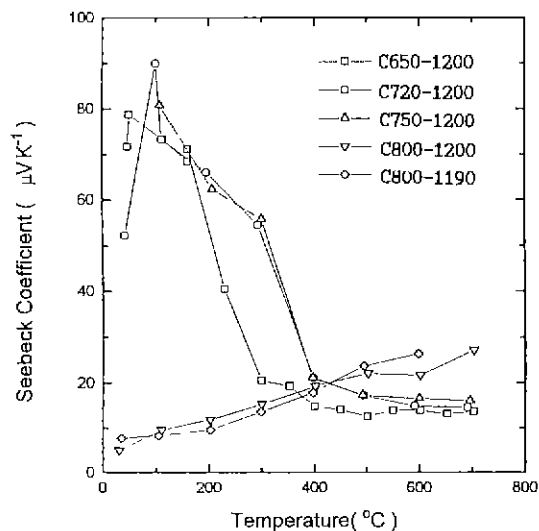


Fig. 4. Seebeck coefficient of Fe-Si based materials as a function of temperature.

상적인 거동을 나타내며 나머지 세가지 시편들의 경우는 100°C를 전후하여 최대점을 형성한 후 정공과 전자가 동시에 전하운반자의 역할을 하는 bipolar 효과⁹⁾ 등으로 인해 고온으로 갈수록 점진적으로 감소하는 경향을 나타낸다. 여기서 흥미로운 것은 C650-1200에서 C720-1200 또는 C750-1200으로 되면 최대점을 나타내는 온도가 수십도 고온측으로 이동한다는 점과 약 100°C 이상의 고온에서는 산화량이 많은 시편들의 높은 제벡계수값을

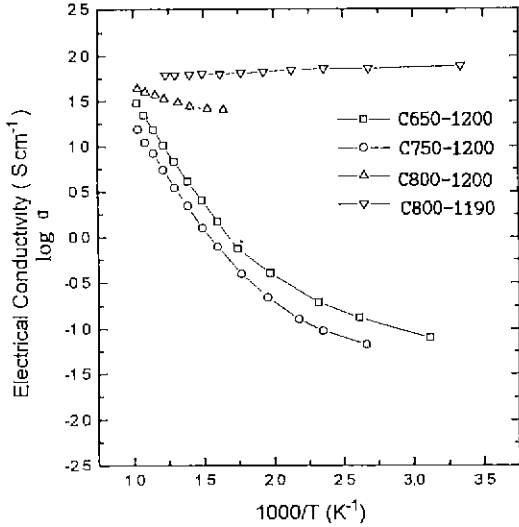


Fig. 5. Electrical conductivity of Fe-Si based materials as a function of temperature.

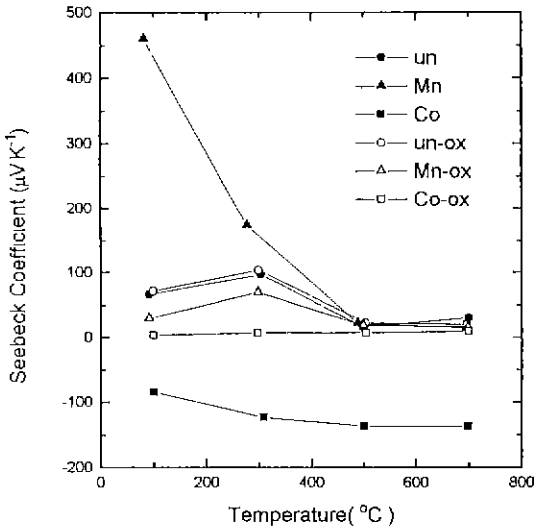


Fig. 6. Seebeck coefficient of Fe-Si based materials as a function of temperature.

나타낸다는 점이다. 열전발전소자의 효율을 높이기 위한 방법으로서 소자의 고온부에서 저온부에 이르는 각 온도 영역을 그 영역에서 최대효율을 발휘하는 재료들로서 조합시킬 필요가 있을 때³⁾, 산소의 첨가로써 Fe-Si계로서 효율이 최대로 되는 온도를 변화시킬 수 있는 가능성이 있다면 매우 유익할 것이다. 왜냐하면 산소의 함량만 다를 뿐 유사한 제질의 Fe-Si-O계 재료들을 접합시키는 것은 비교적 용이할 것이기 때문이다. Fig. 5는 Fig. 4의

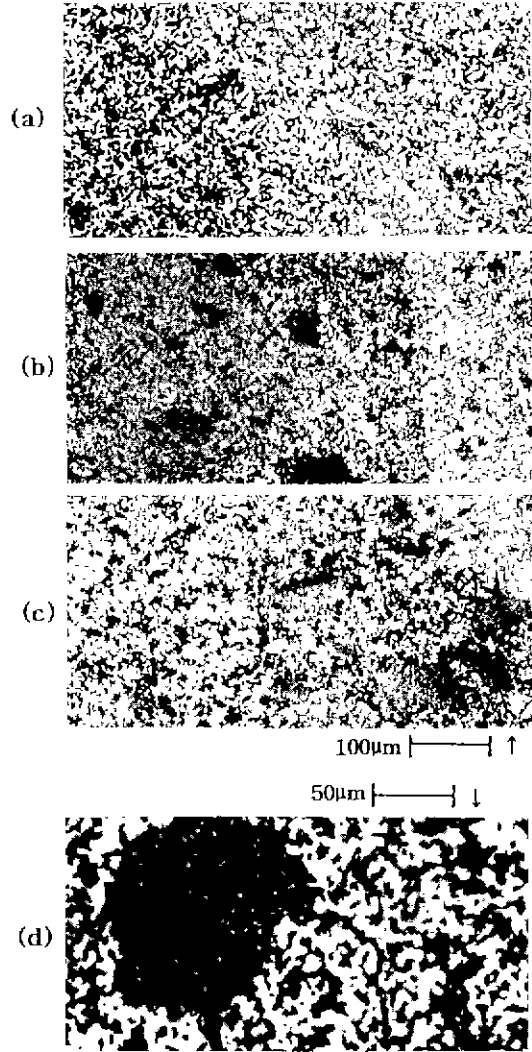


Fig. 7. Optical microscopic photographs of as-annelaed (a) C650-1200, (b) C720-1200, (c) C800-1200 and (d) un-ox.

시편들에 대한 전기전도도를 나타낸다. C800-1190과 C800-1200은 금속성의 경향을 나타내었다. C650-1200에서 C750-1200으로 산화량이 증가하면 전기전도도는 전 온도 범위에서 감소하였고 두가지 시편 모두 약 300°C 이상에서는 불순물(extrinsic) 영역으로부터 진성(intrinsic) 영역에 들어감으로써 같은 기울기를 나타내었다.

용융법으로부터 얻은 분말들로부터 제조한 시편들의 제벡계수값을 Fig. 6에 나타내었다. 도평하지 않은 un과 un-ox 시편들(Table 2)은 거의 유사한 값을 나타내었고 상용분말을 사용한 경우와는 달리 100°C 부근보다 300°C

에서의 값이 더 높았다. 열처리 후에 β 상이 거의 형성되지 않은 Co-ox는 영에 가까운 값을 나타내었다. Mn과 Mn-ox의 경우 XRD 패턴에서는 큰 차이가 없었지만

재백계수값이 크게 저하된 원인은 분명하지 않다. n형의 Co 시편은 고온에까지 거의 일정한 재백계수값을 유지하는 특성을 나타내었다. 전반적으로 도핑된 시편들은 열처리조건을 좀 더 조절할 필요가 있음을 알 수 있다.

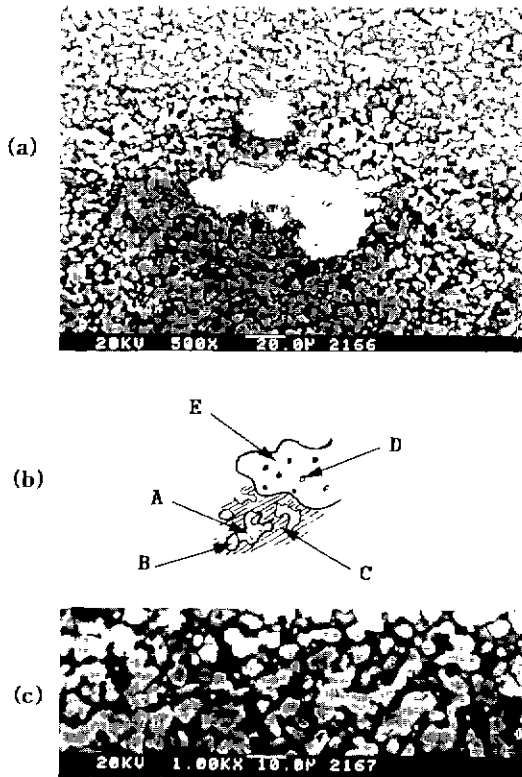


Fig. 8. Scanning electron microscopic photographs of as-annealed un-ox; (a) impurity clusters (b) schematic diagram with analyzed points (c) magnified (a) representing A+B+C in (b)

3.4. 미세구조 분석

산화처리에 의한 시편의 미세구조변화 양상을 파악하기 위하여 먼저 광학현미경 관찰을 하였다. Fig. 7(a), (b) 및 (c)는 150배 확대한 광학현미경사진이다. 산화정도가 증가하면 시편내에 검은 영역들이 점진적으로 증가하면서 결정립(grain)의 크기가 감소하는 것을 관찰할 수 있다. (d)는 이 검은 영역부분을 300배로 확대한 사진이다. 거시적으로 볼 때 이 검은 부분들이 시편의 나머지 부분들로부터 고립되어 있고 이 검은 영역내에서는 밝은 색의 반점들이 고립된 형상을 띠고 있음을 알 수 있다. 이 미세구조적인 특성을 좀 더 밀밀히 관찰하기 위하여, 주사전자현미경과 동시에 EDS 분석을 행한 결과를 Fig. 8과 Table 3에 나타내었다. Fig. 8(a)에서 중앙의 밝은 부분은 광학현미경에서 검은 영역으로 나타났던 부분을 나타낸다. 회색과 검정색의 결정립들이 얽혀있는 여타 부분들(Fig. 8(c))에서도, 회색부분만을 자세히 관찰하면 약간 어두운 부분과 밝은 부분으로 나누어진다. Fig. 8(b)는 EDS 결과를 설명하기 위하여 Fig. 8(a)를 도식도로 나타낸 것이다. Table 3에서 Si/Fe의 몰비로부터 판단하면 A 부분은 잔존한 c-FeSi 상을 나타내고 B 부분은 열처리시 생성된 β -FeSi₂ 상을 나타낸다. 하지만 C 부분은 화학양론적 조성에서 크게 벗어나 있다.

조성분석에서 Al 성분이 검출되는 것은 연마시 사용된 전이 알루미늄이 입자가 초음파 세척시 완전히 제거되지 않은 까닭이다. 이 입자들이 주로 C 부분에 존재하는

Table 3. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy Results for un and un-ox

	Location*	Composition (%)								Molar ratio
		Fe	Si	Na	K	Ca	Ti	Al	Total	Si/Fe
un	A	62.54	36.40					0.15	99.09	1.16
	B	49.43	54.21					0.18	103.81	2.18
	C	23.32	50.89		1.52	0.52		10.47	86.71	4.34
un-ox	B	49.65	56.40					0.31	106.36	2.26
	C	19.48	50.23		1.30	0.66		6.43	78.10	5.13
	D	61.41	41.13			0.45		2.50	105.50	1.33
	E	30.38	51.12		1.20	0.41		4.00	87.11	3.35
	A+B+C [‡]	40.50	51.87		0.58	0.24		3.71	96.91	2.55
	D+E [‡]	30.74	52.87	0.95	0.88	0.42	0.14	5.48	91.48	3.42

*locations in Fig. 8(b), [‡]area analysis

것은 이 부분이 치밀하지 못하고 기공들이 존재하는 부분임을 의미한다. 또한 A와 B 부분에서 관찰되지 않는 불순물 K와 Ca 성분이 C 부분에서만 관찰되는 점, 그리고 C 부분에서는 전체 조성이 100%에 못미친다는 점 등으로부터 추론해 보면 C 부분은 소결시 형성되는 기공으로서 주로 Si 성분들이 일칼리 및 일칼리토류의 불순물들과 결합되어 존재하는 영역으로 생각할 수 있다. 산화된 분말을 사용한 un-ox의 경우 이러한 경향이 un보다 좀 더 심화된다는 사실은 이 가정을 뒷받침해 준다. 이와 같이 불순물에서 비롯된 화합물들이 보다 순수한 Fe-Si계 결정립들의 사이에 개재하여 확산 영역을 제한시키고 계면장력으로 부피변화를 어렵게 하여 상전이를 방해할 것으로 생각된다. 또한 Si의 일정량이 산화물 속으로 편입되면 화학양론적 조성의 β -FeSi₂보다 Si의 함량이 부족하게 되어 그만큼 ϵ 상이 인접하게 되고 β 상의 형성량은 줄어들게 된다. 그 중의 대표적인 예가 D 부분이다. Si/Fe 몰비에 의하면 이 고립입자들은 ϵ -FeSi이고 또한 그 크기로 미루어 볼 때 소결초기부터 존재하던 입자들로서 소결되지 않고 잔존한 것으로 생각된다. 이러한 고립입자들의 경우 화학양론적으로 ϵ -FeSi₂ 상으로 전이한다는 것은 불가능하다. 다른 한편으로 β -FeSi₂의 열전특성이 불순물의 함량에 의해 별 영향을 받지 않는다는 Kojima 등의 보고¹⁰⁾에서도 이와 같이 비교적 순수한 반도체 β 상이 연속상으로서 불순물과는 불혼화성을 갖는 미세구조로 설명할 수 있다. 결론적으로 산소는 불순물들과 함께 주로 Si 성분과 화합물을 형성함으로써 열처리시 반도체 β 상의 형성을 억제하고 반도체 결정립들간의 연결성(connectivity)을 약화시킴으로써 전기전도도를 저하시킨다고 생각된다. EDS 결과로 미루어 Fig. 8(a)에서의 중앙의 밝은 부분(D+E)이 형성되는 과정은 다음과 같이 설명할 수 있다. Table 3에서의 면분석 결과에 의하면 이 부분에 불순물이 집결되어 있다. XRD 분석에서 산화처리한 분말로부터 제조된 시편들에서 관찰되는 SiO₂는 K, Na, Co 등과 저온에서 쉽게 공용액상을 형성한다. 즉 이처럼 수십 μ m 단위의 큰 집합체를 형성하기 위해서는 소결온도에 이르기 전에 기공이 완전히 연결되어 있는 소결 초기 또는 중간단계에서 이미 존재하고 있던 SiO₂와 불순물들이 액상을 형성하고 기지(matrix)와의 비젓음성(nonwetting) 때문에 점차보다 기공이 크게 형성되어 있던 부분으로 붕괴되었다고 생각된다. 현미경 관찰 대상이었던 un과 un-ox의 경우 제벡계수에서 큰 차이가 없었던 것은 이처럼 산화물이 고립된 이차상으로 존재하였던 것도 한가지 이유가 된다. 본 연구에서 예상치 않았던 불순물들이

다량 존재하게 된 주원인은 장기간의 불밀링 처리시 자기질 불 또는 용기의 마모에 의한 혼입이었다고 생각되므로 이 공정단계에서 입자의 크기를 효과적으로 줄이면서도 고순도를 유지하도록 개선할 필요가 있다.

4. 결 론

소결법으로 제조되는 Fe-Si계 열전재료에 미치는 산소의 영향을 조사하기 위하여 분말을 공기중에서 650~800°C로 가열 산화 처리함으로써 산소함량을 조절하여 물성 및 시편의 특성을 살펴 본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 산화된 분말을 사용한 경우 최종 열처리시편에서 SiO₂가 존재하였으며, 산화함량이 증가함에 따라 반도체 β 상의 생성이 억제되었다.
2. 상용 FeSi₂ 분말을 사용한 경우 산화량이 증가함에 따라 제벡계수가 최대치를 나타내는 온도가 보다 고온으로 이동하였고 고온에서의 제벡계수가 향상되었다. 반면 전기전도도는 조성에 관계없이 산화량에 따라 감소하였다.
3. EDS 분석결과에 의하면 분말의 분쇄시 혼입되었을 것으로 생각되는 불순물들이 Si 성분과 반응하여 저용융점의 산화물을 생성시키고 금속/반도체 기지에 수~수십 μ m 크기의 고립된 불순물영역(impurity region)을 형성하는 것이 관찰되었다. 그러나 이 불순물 영역은 기지상인 β 상속에 불연속상으로 존재하게 되어 열전 물성에 영향을 미치지 않는 것으로 생각된다.

REFERENCES

1. D.M. Rowe and C.M. Bhandari, "Modern Thermoelectrics." Holt, Rinehart and Winston Ltd., 1983.
2. Institute of Electrical Engineers of Japan, "Proceedings of the 12th International Conference on Thermoelectrics," ed by K. Matsuura, November 9-11, Yokohama, Japan, 1993.
3. 上村欣, 西白勳夫 著, "熱電半導體とその應用," 日刊工業新聞社, 1988.
4. C.H. Pai, "A Study on Microstructure Control and High-temperature Thermoelectric Properties of SiC Ceramics," Ph. D. Thesis, Univ. of Tokyo, 1990.
5. K. Matsubara and T. Koyanagi, "Amorphous FeSi₂ Films as a New Thermoelectric Material Prepared by Ionized-Cluster Beam (ICB) Technique," pp. 1-6 in Proceedings of the 6th International Conference on Thermoelectrics, March 12-14, Arlington, Texas, 1986.

6. K. Hauffe, "Oxidation of Metals," Plenum Press, 1965.
7. T. Miki, Y. Matsui, K. Matsubara, K. Kishimoto, K. Nagao and I. Fujii, "Point Defects in Plasma-Processed β -iron Disilicide Ceramics," pp. 29-33 in Proceedings of the 12th International Conference on Thermoelectrics, November 9-11, Yokohama, Japan, 1993.
8. I. Nishida, K. Masumoto, M. Okamoto and T. Kojima, "Formation of FeSi_2 from Sintered $\text{FeSi-Fe}_2\text{Si}_5$ Eutectic Alloy," *Trans of Japan Inst of Metals*. **26**(5), 369-374 (1985).
9. H.J. Goldsmid, B. Sc., Ph. D., F. Inst. P., "Thermoelectric Refrigeration," Plenum Press, 1964.
10. T. Kojima, M. Okamoto and I. Nishida, "Semiconducting and Thermoelectric Properties of Sintered Iron Disilicide," pp. 56-61 in Proceedings of the 5th International Conference on Thermoelectric Energy Conversion, March 14-16, Arlington, Texas, 1984.