

## 비기체연소합성법으로 제조한 Fe-Si계 재료의 열전특성

송태호 · 이형민 · 이홍림 · 배철훈\*

연세대학교 세라믹공학과

\*인천대학교 재료공학과

### Thermoelectric Property of Fe-Si Based Materials Prepared By Self-Propagating High Temperature Synthesis

Tae Ho Song, Hyoung Min Lee, Hong Lim Lee and Chul Hoon Pai\*

Dept. of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749

\*Dept. of Materials Engineering, University of Incheon, Incheon 402-749

(1996년 9월 25일 받음, 1997년 2월 27일 최종수정본 받음)

**초 록** 금속분말 Fe와 Si에  $\text{KNO}_3/(\text{Fe}+\text{Si})$  무게비 = 0.2로 점화촉매  $\text{KNO}_3$ 를 혼합하고 50MPa로 성형한 후 점화시키는 비기체연소합성(SHS; Self propagating High temperature Synthesis)법으로 출발 분말을 얻었다. 점화분위기를 공기 및 Ar으로 한 경우 XRD결과에서 특별한 차이가 없었고 두 경우 모두  $\text{SiO}_2$  피크가 검출되었다. 합성된 분말을 성형한 후 1190°C 환원분위기에서 소결하고 포석온도이하에서 열처리하여 반도체성  $\text{FeSi}_2$ 가 주상인 Fe-Si계 열전재료를 제조하였다. Fe/Si 무게비 = 46/54, 44/56 및 42/58 시편의 제벡계수는 Si함량이 증가할수록 증가하였다. 점화후의 세척처리를 2단계로 하는 경우 제벡계수의 부호가 변화하여 p-type에서 n-type으로 변화하며 소결밀도가 크게 상승하였다. 조성에 관계없이 공통적으로 발견되는  $\text{SiO}_2$ 는 점화시의 분위기보다는 점화촉매에 포함된 K성분이 소결 및 열처리시 산화제로 작용하여 형성되는 것이 확인되었다.

**Abstract** SHS(Self-propagating High temperature Synthesis) of Fe-Si based materials was done by mixing of metallic powders Fe and Si with ignition catalysis  $\text{KNO}_3$  in weight ratio  $\text{KNO}_3/(\text{Fe}+\text{Si}) = 0.2$ , pressing under 50MPa and ignition. There was little difference in XRD results of obtained powders between ignition atmospheres of air and Ar, both of which contained  $\text{SiO}_2$ . Fe-Si based thermoelectric material with a main phase of semiconducting  $\beta\text{-FeSi}_2$  was prepared by forming of synthesized powders, sintering at 1190°C and annealing below peritectoid temperature. In the specimens with Fe/Si weight ratio = 46/54, 44/56 and 42/58, Seebeck coefficient increased with Si content and 2 step washing treatments made the sign of Seebeck coefficient from plus to minus and higher density obtained.  $\text{SiO}_2$  formation could be explained by the role of K as an oxidizer during the processes related to heat treatment regardless of composition.

### 1. 서 론

에너지의 직접변환방식 가운데 하나로써 열전 에너지 변환(thermoelectric energy conversion)을 이용하면 단순한 단일 소자를 이용하여 열과 전기를 상호 변환시킬 수 있다. 열전재료의 변환효율은 고온부와 저온부의 온도차가 결정되어지면 다음 식에 의해 표현되는 성능지수  $Z$ 가 증가하면 상승하게 된다<sup>1)</sup>.

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{k} \quad (1)$$

이 식에서  $\alpha$ 는 단위온도차에 대해 발생하는 전압차에 해당하는 제벡계수( $\mu\text{V}/\text{K}$ ),  $\sigma$ 는 전기전도도( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ),  $k$ 는 열전도도( $\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ )를 나타낸다.

한편, 목적화합물을 얻는데 있어서 반응물들간의 반응 생성에너지를 그대로 이용하는 비기체연소합성(Self-Propagating High Temperature Synthesis)법은 종래의 세라믹스 또는 분말야금 공정기술의 대응으로 최근 많은 관심을

받고 있다. 이처럼 합성반응시 강한 열에너지의 자체 생성으로 외부적인 가열과정의 필요성을 최소화하거나 완전히 제거할 수 있으므로 실험실적 규모의 비교적 단순한 장치로 손쉽게 생성물을 합성할 수 있는 이점이 있다<sup>2,3)</sup>.

수 많은 비산화물과 금속간 화합물들을 합성할 수 있는 것으로 알려져 있는데 그 중에는 본 연구의 주제가 되는 규화물도 포함되어 있다. 반응생성에너지가 낮은 까닭에 Fe-Si계의 규화물은 반응촉진제가 첨가되는 경우에만 상온에서 합성이 가능한 것으로 알려져 있다<sup>4)</sup>. Matsubara 등은 이온빔과 플라즈마 처리에 의하여 Fe-Si계 비정질 박막을 제조하거나  $\text{FeSi}_2$ 분말 입자들을 표면 처리하여 소결하면 산소나 규소 등의 격자내 침입으로 인해  $\alpha$ 와  $\sigma$  등이 큰 폭으로 상승됨을 보고하였다<sup>5-8)</sup>. 따라서 SHS공정은 에너지와 짧은 시간의 면에서 유리한 것은 물론이려니와 높은 반응온도때문에 휘발성 불순물들이 대부분 기화하여 고순도의 생성물을 얻을 수 있다는 점과, 합성 반응후 냉각속도가 매우 빠르기 때문에 좀더 활성이 높고 준안정화(metasta-

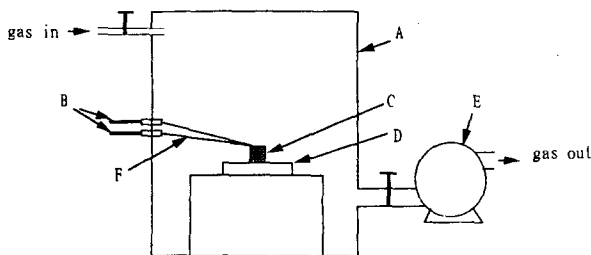
Table 1. Starting Materials and Composition of Samples in the Experiment for the Investigation of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> Formation by SHS Process.

Sample Name	Starting Material	Composition(wt ratio Fe/Si)
s50.5	Fe(關東化學, 日本, extra pure) Si(藥理化學, 日本, 98% pure) KNO <sub>3</sub> (藥理化學, 日本, >99.9%)	49.5/50.5
s53		47/53
s56.5		43.5/56.5
s60		40/60

Table 2. Characteristics of Samples Prepared for the Investigation of Thermoelectric Property

S/N	Used Materials	Weight Ratio of Fe/Si	Ignition Atmosphere	Density (g/cm <sup>3</sup> )
S1	Fe(CERAC, 99.9%, -325mesh, 9.95 $\mu$ m) Si(CERAC, 99.5%, -325mesh) Mn(CERAC, 99.6%, -325mesh, 7.85 $\mu$ m) Co(CERAC, 99.8%, -325mesh, 4.82 $\mu$ m) KNO <sub>3</sub> (Yakuri Pure Chemicals Co., >99.9%)	46/54	air	2.626
S2		44/56	air	2.979
S3		42/58	air	2.617
S3W*		42/58	air	3.607
S4		46/54	Ar	2.730
S5		44/56	Ar	2.985
S6		42/58	Ar	2.852
S6W*		42/58	Ar	4.303

\*2 step washing



- A : Reaction Chamber  
B : Power Supplying Lines  
C : Sample  
D : Graphite Supporter  
E : Vacuum Pump  
F : Ignition Line

Fig. 1. Schematic diagram of the apparatus for ignition.

ble), 과다한 결합이 있는 비평형상태의 물질을 얻을 가능성이 높다는 점 등의 특징이 있으므로 Fe-Si계에 적용하면 새로운 열전특성의 재료를 얻을 수 있을 것으로 생각된다<sup>9)</sup>. 또한 공기와 같이 산소가 포함된 분위기에서 점화/합성반응이 발생하는 경우 분말산화의 경우보다 더 산소의 격자침입이 유리하리라고 기대할 수 있다. 본 연구에서는 Fe/Si 비율이 다른 시료들을 사용하여 비기체연소합성법으로 Fe-Si계 열전재료를 제조하는 경우 열전도도를 포함한 열전 특성들을 체크하여 그 응용가능성을 고찰해 보았다.

## 2. 실험 방법

우선 Fe-Si계 물질의 제조 가능성을 알아보기 위하여 Kido 등의 보고<sup>9)</sup>에 근거하여 실험을 행하였다. 합성하는

모든 경우에 있어서 KNO<sub>3</sub>는 무게비 KNO<sub>3</sub>/(Fe+Si) = 0.2가 되도록 하였다. 금속 분말 Fe, Si 및 점화촉매 KNO<sub>3</sub>를 자기질 유발과 유봉으로 혼합하고 원형 몰드로 50MPa의 압력하에 직경 14mm, 높이 약 15mm의 펠렛형으로 성형한 후 상온, 공기중에서 점화(ignition)하여 연소반응이 일어나게 하였다. 얻어진 반응물은 증류수로 수차례 세척한 후 840°C에서 3시간 열처리(annealing)하여 목적상인  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>의 생성 여부를 XRD로 확인하였다. Table 1에 사용한 출발물질의 특성과 점화시료의 혼합 조성을 나타내었다. 점화는 아크방전을 사용하였으며 Fig. 1은 점화장치 도식도이다. 반응용기는 스테인레스제로서 공기중뿐 아니라 진공상태 및 Ar분위기에서도 점화가 가능하도록 설계되었다. 그림중 점화선 F의 끝부분, 즉 시료 C에 닿아 있는 F의 끝부분에서 점화가 개시되도록 하였는데 점화선을 두가닥의 텅스텐 용접봉을 사용하는 경우 점화가 불발되는 경우가 많았으므로 대신 접촉부분에 홈을 낸 철선을 사용하여 점화가 확실히 이루어지도록 하였다. 점화/연소반응 후 점화선과 시료지지대와 맞닿은 부분은 연마하여 제거하였다.

점화/열처리 실험에 근거하여, 열전특성을 측정하기 위한 시편을 제조하였다. 합성 후 얻어진 잉곳(ingot)은 철제 절구로 1차 조분쇄한 후, 24시간 불밀처리하여 입도를 미세하게 하였다. 제백계수와 전기전도도를 측정하기 위해서는 45×6×3~6mm의 막대형으로, 50MPa의 압력하에 일축가압성형한 후, 1190°C에서 3시간 동안 소결하였다. 소결된 시편은 금속성이므로 반도체의  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>상을 형성시키기 위하여 Kojima 등<sup>10)</sup>이 제시한 단일  $\beta$ 상을 얻는 열처리 조건을 적용하여 865°C에서 50h 열처리 후 계속하여

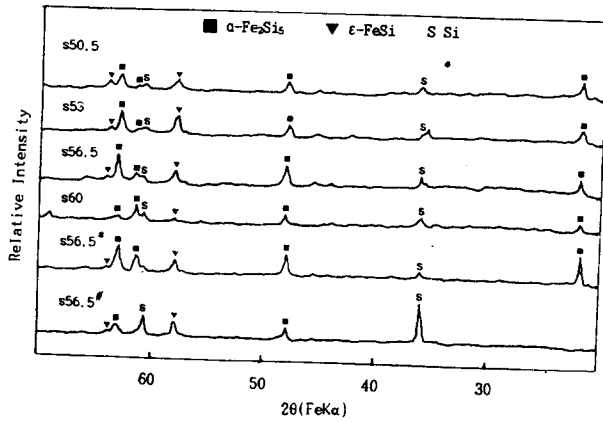


Fig. 2. XRD patterns of the materials obtained by SHS(before annealing). \*ignited in Ar, #ignited in vacuum

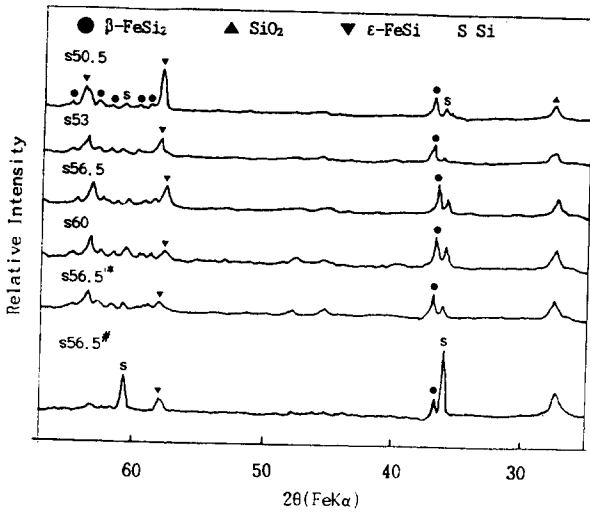


Fig. 3. XRD patterns of the materials obtained by SHS(after annealing). \*ignited in Ar, #ignited in vacuum

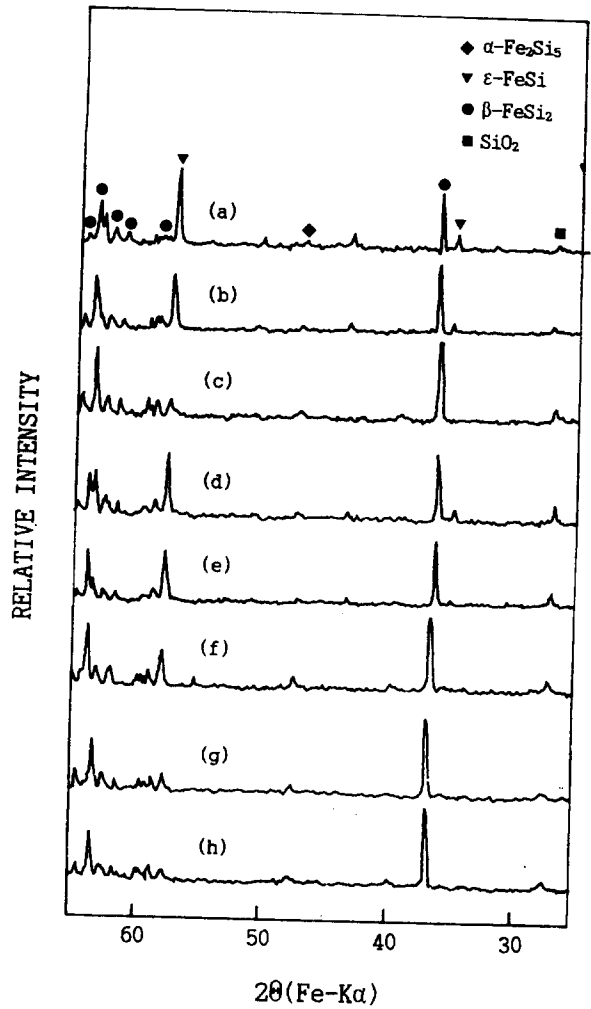


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of as-annealed specimens (a) S1, (b)S2, (c)S3, (d)S4, (e)S5, (f)S6, (g)S3W and (h)S6W

800°C에서 100h 열처리하는 방법을 택하였다. 소결 및 열처리의 분위기는 Ar + 7%H<sub>2</sub>의 불활성 분위기였다. 세척 공정은 점화시 촉매로 사용된 KNO<sub>3</sub> 중의 K성분을 제거하기 위해 행하여졌다. K가 공기중의 수분과 결합하여 KOH의 형태로 존재하는 것으로 가정하고, KOH는 수용성이므로 상온에서의 용해도에 해당하는 증류수로 3회 세척하여 각 회마다 원심분리기로 물을 제거해 낸 후 다시 99.9%의 에틸알코올을 사용하여 1회 세척하였다. 이 세척에 추가로 aspirator/filter paper를 사용하여 증류수/시료 무게비 = 200의 비율로 세척한 것이 S3W와 S6W 시편이다. 각 시편의 자세한 제조조건은 Table 2에 나타내었다.

분쇄하여 얻은 분말들과 소결 및 열처리 단계에서 형성되는 상(phase)들을 분석하기 위해서 X선 회절분석을 이용하였다. 소결 또는 열처리한 시편을 SiC paper로 1차연마한 후 전이 알루미늄 분말의 현탁액 또는 다이아몬드 페이스트를 사용하여 2차로 연마하여 미세구조 관찰용 시편을 만들었다. 현미경으로 관찰되는 경계영역내의 조성을 정성적으로 분석하기 위해서 주사전자현미경 관찰(Scanning Electron Microscopy)과 함께 EDS(Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) 및 EPMA(Electron Probe Micro

-Analysis) 분석을 행하였다.

100~700°C 범위에 걸쳐 직류 4 단자법으로 전기전도도를 측정하였다. 직류전원으로는 YOKOGAYA사의 2554 DC VOLTAGE CURRENT STANDARD를, 전압을 측정하기 위해서는 FLUKE 45 DUAL DISPLAY MULTIMETER를 사용하였다. 계백(Seebeck) 계수는 시편 양단에 구멍을 뚫어 열전대를 Ag 페이스트를 이용하여 고정시킨 후, 한쪽부분을 고온에서는 소형 공기펌프로 점진적으로 냉각시키고 저온에서는 소형발열체로 점진적으로 가열함으로써 온도차를 부여하여  $\Delta V/\Delta T$ , 즉 주어지는 온도차  $\Delta T$ 에 대한 발생전압  $\Delta V$ 의 기울기로부터 계산하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 점화생성물의 열처리시험

Fe-Si계의 비기체연소합성은 3단계로 발생한다고 할 수 있다. 우선 점화시에 발생하는 고열을 시발점으로 하여 Fe-Si간의 화학반응이 발생하고, 이때의 발열온도는 Fe-Si계 화합물들의 용점을 훨씬 상회하므로(>1800°C) 합성된 화합물은 합성과 동시에 용융되며, 이 용융물은 주위의 가스가 상온이므로 급냉되어 응고되는 3단계를 거친다.

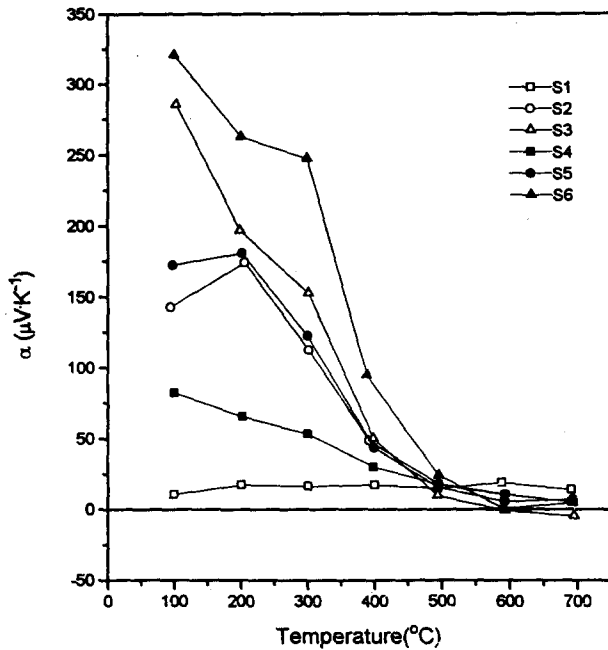


Fig. 5. Seebeck coefficient vs. measurement temperature for the specimens S1, S2, S3, S4, S5 and S6.

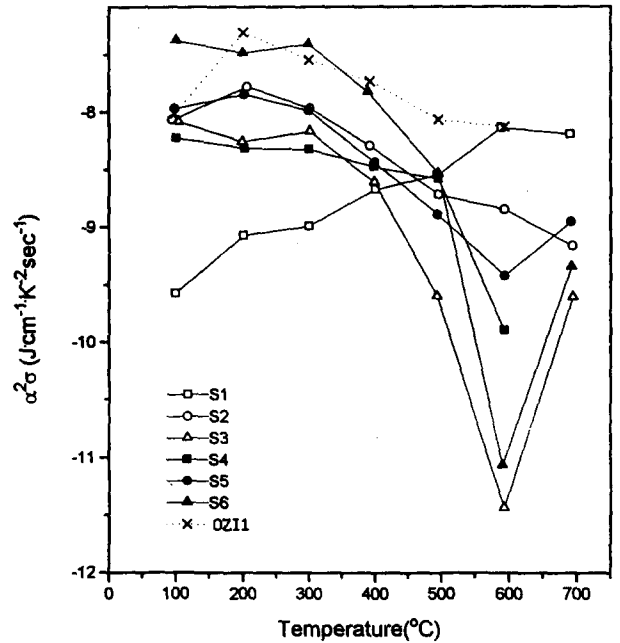


Fig. 7. Power factor  $\alpha^2\sigma$  vs. measurement temperature for the specimens S1, S2, S3, S4, S5, S6 and OZII

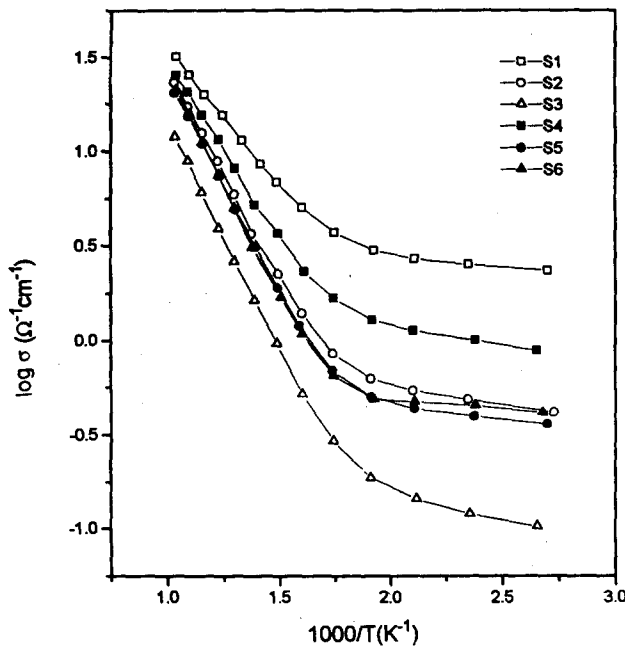


Fig. 6. Electrical conductivity of the specimens S1, S2, S3, S4, S5 and S6 as a function of temperature.

우선 상온점화시 형성되는 물질로부터 목적하는  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub>가 형성되는지 확인하기 위하여 점화후 생성된 시료의 XRD 분석한 것을 Fig. 2에 나타내었다. KNO<sub>3</sub>를 첨가하지 않은 경우는 점화반응이 발생하지 않았다. 공기중에서 점화한 경우는 Fe/Si비와 상관없이 모든 시편에서 포석반응이상의 온도에서 안정한 금속성  $\alpha$ 와  $\epsilon$ 상, 그리고 미반응물로 가정되는 Si상이 검출되었다. s56.5조성시편을 Ar분위기중에서 점화/연소합성시킨 경우(s56.5\*)에도 XRD패턴은 큰 차이가 없으며 이것은 주변의 분위기가 자체연소반응에 크게 관여하지 않았다고 생각할 수 있다. 이 조성을 진공상

태에서 반응시킨 경우 미반응 Si피크가 크게 성장하였고  $\alpha$ 상은 발견되지 않았다. 이것은 압력에 따른 상의 안정영역이 변화되었음을 나타낸다. Fig. 3은 Fig. 2의 시편들을 840°C에서 3시간 열처리한 것이다. 모든 시편에서  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>가 형성됨을 알 수 있고, Fe/Si비가 감소하면  $\epsilon$ 피크의 크기가 감소하였다. 또한 점화생성물에서는 발견되지 않았던 SiO<sub>2</sub>피크가 발견되었는데 이것은 세가지 가능성을 생각할 수 있다. 첫째, 점화시 산화되었던 산화물이 비정질이었기 때문에 점화생성물의 XRD에서는 관찰되지 않았으나, 열처리과정에서 결정화되어 피크로 발견되었을 가능성이 있다. 둘째, 840°C의 열처리에 시편이 산화되었을 가능성이 있다. 셋째, 시편내의 존재하는 K성분이 산화제 역할을 하였을 가능성이 있다.

Fe/Si조성비 및 점화분위기의 영향

$\beta$ -FeSi<sub>2</sub>의 생성 가능영역인 Fe/Si 무게비 = 46/54, 44/56 및 42/58에 대하여 공기중 점화, Ar분위기중의 점화를 행하여 제조한, 열전특성 측정에 사용된 최종 열처리 시편의 XRD를 Fig. 4(a)~(f)에 나타내었다. Fe/Si비가 감소하면  $\epsilon$ 상이 감소하면서  $\beta$ 상의 분율이 증가하는 점은 점화분위기에 무관하며 SiO<sub>2</sub>의 피크강도 또한 시편에 따라 큰 차이를 나타내지 않았다. Fig. 4(g)와 (h)는 불순물 K의 영향을 살펴보기 위하여 세척을 2단계로 한 경우로서 SiO<sub>2</sub>의 피크강도가 감소하는 것을 나타내었다.

무첨가 시편들의 제베허계수의 온도의존성을 Fig. 5에 나타내었다. 공기와 Ar인 경우 모두 S3과 S6, 즉 Fe/Si비가 가장 낮은 시편에서 최고의 제베허계수값을 나타냄을 알 수 있다. 이것은 XRD결과로 볼 때, SiO<sub>2</sub>함량이 유사한 시편들로서 Fe/Si비가 감소할수록  $\beta$ 상의 분율이 증가함에 따른 결과를 나타낸다. 같은 조성시편들의 경우, 분위기가 공기에서 Ar으로 변함에 따른 증가는 점화시의 주위 산소

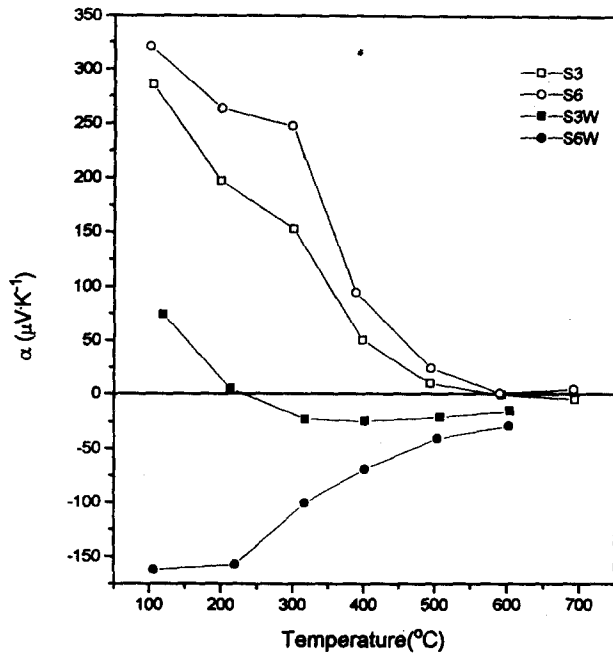


Fig. 8. Beebeck coefficient vs. measurement temperature for the specimens S3, S6, S3W and S6W.

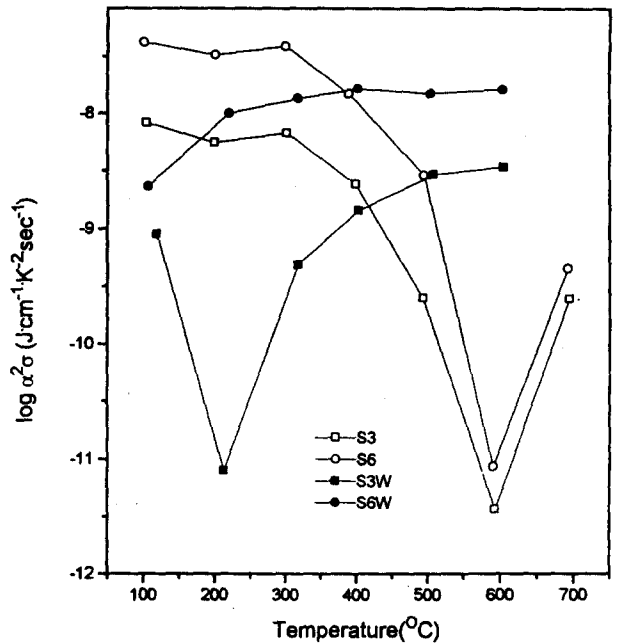


Fig. 10. Power factor  $a^2\sigma$  vs. measurement temperature for the specimens S3, S6, S3W and S6W.

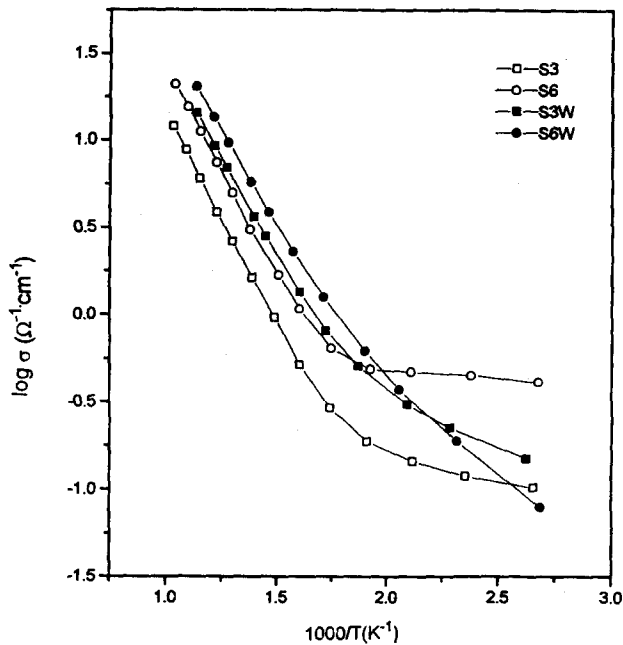
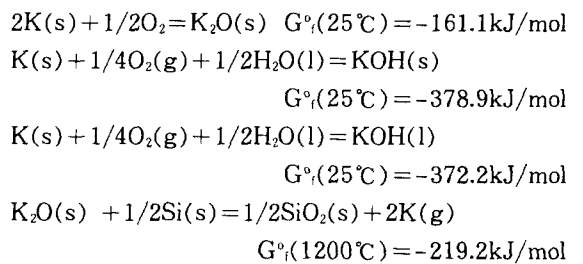


Fig. 9. Electrical conductivity of the specimens S3, S6, S3W and S6W as a function of temperature.

혼입의 가능성을 나타내 준다. Fig. 6은 이 시편들의 전기 전도도를 나타낸다. 공기중 점화시 어느 정도의 산화가 발생했다고 가정한다면 Fe/Si비가 감소할수록 생성자유에너지가 더 큰 음의 값을 갖는 Si산화물의 형성이 촉진될 것이므로 공기중에서 점화한 시편들 S1, S2 및 S3의 경우 조성에 따른 전기전도도 저하가 점화분위기가 Ar인 경우보다 컸다고 할 수 있다. 하지만 산화물이 형성되면 최종 열처리시  $\beta$ 상의 형성을 방해하고 따라서 금속  $\epsilon$ 상의 분율 또한 변할 것이므로 정확한 설명을 하기는 어렵다. Fig. 7은 성능지수대신 열전재료의 전기적 성질을 종합하는 power factor ( $a^2\sigma$ )를

S1~S6시편들에 대해 나타난 것이다. 공기중 점화의 경우 Fe/Si = 44/56, Ar분위기중 점화의 경우 Fe/Si = 42/58의 시편이 가장 높은 값을 나타내었다. 모든 시편들 가운데 최고치를 지닌 S6 시편은 용융법에 의해 얻은 분말로로부터 유사한 소결 공정으로 제조된 시편 OZI1과 유사한 값을 나타냄으로써 비기체연소합성법으로도 종래의 용융법으로 제조하는 경우와 같은 수준의 재료를 제조할 수 있음을 알 수 있다.

산화에 대한 K성분의 역할을 파악하기 위하여 2단계의 세척을 행한 S3W와 S6W시편의 제벡계수를 S3 및 S6의 값과 함께 Fig. 8에 나타내었다. 2단계 세척의 효과는 XRD에서는 다만  $\text{SiO}_2$ 와  $\epsilon$ 피크의 감소로 나타났지만 제벡계수에서는 두드러진다. 2단계 세척전에 모두 p-type이었던 것이 2단계 세척후에는 n-type쪽으로 이동해가는 것을 알 수 있다. K가 완전히 세척되지 않고 시편에 남아 있는 경우 K는 상온에서 산소성분과 결합하고 있다가 고온에서 Si에 대한 산화제의 역할을 할 수 있다. 이 현상은 다음 반응식들로부터 설명될 수 있다<sup>11)</sup>.



즉 합성중에 시편내에 잔존하는 K는 상온에서 공기 또는 산소와 격렬히 반응하여  $\text{K}_2\text{O}$  또는  $\text{KOH}$ 의 형태로 있다가 고온에서는 분해되면서 Si를 선택적으로 산화시킨다고 해석할 수 있다<sup>12)</sup>. 따라서 점화분위기보다는 K로 인해 Fig. 4

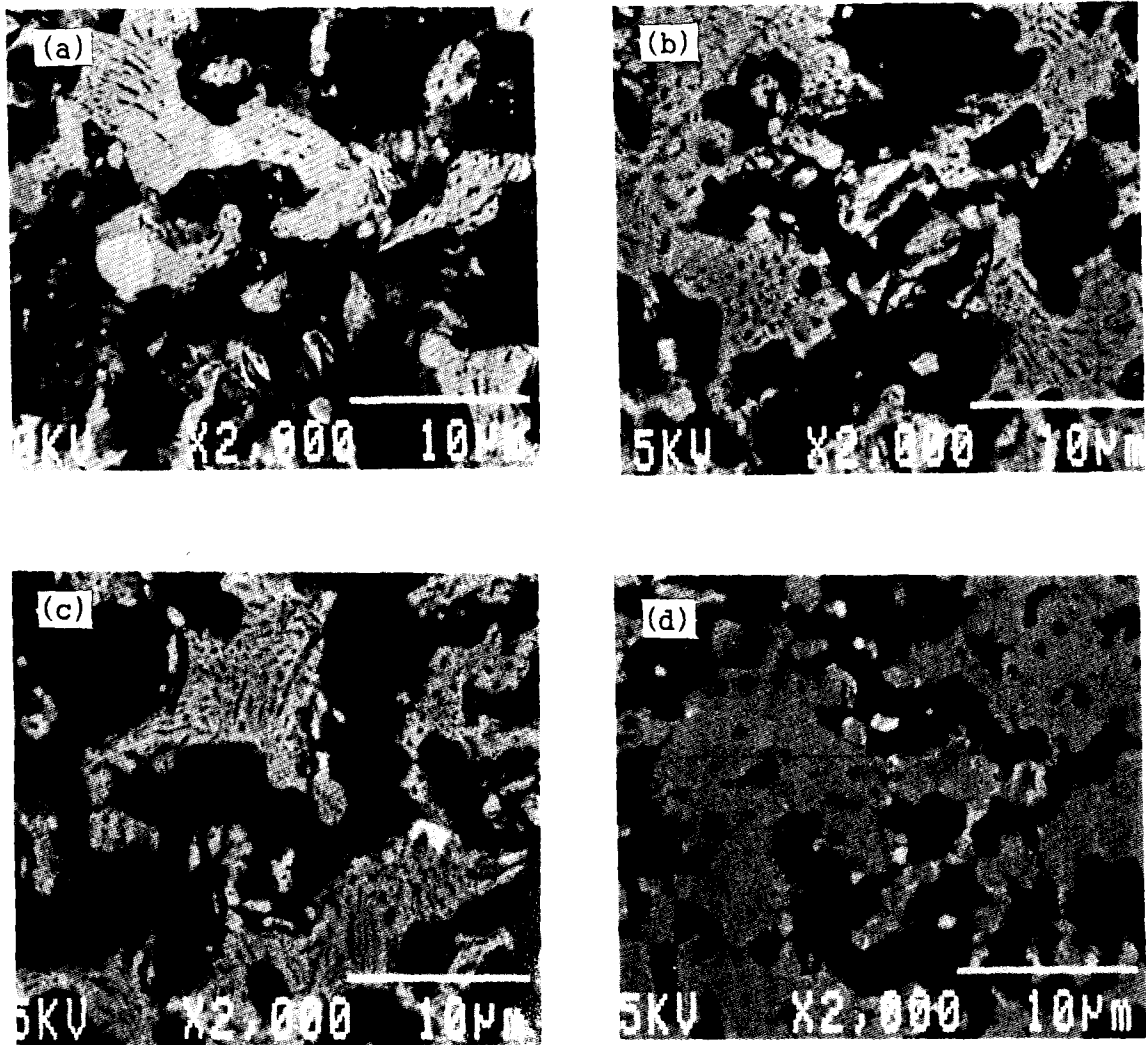


Fig. 11. Scanning electron micrographs of polished specimens (a)S1, (b)S2, (c)S3, and (d)S3W.

의 XRD에서 각시편의  $\text{SiO}_2$  피크가 유사한 강도들을 나타내었다고 볼 수 있다. 1단계 세척과 2단계 세척시의 최종시편내 K의 양을 원자흡수분광법(AAS; Atomic Absorption Spectroscopy)으로 분석한 결과 S3, S6, S3W 및 S6W의 K함량은 각각 1.22, 1.28, 0.67 및 0.95wt%로 밝혀졌다. 분위기에 상관없이 K의 양은 유사하며 2단계 세척후 그 양이 줄어들었음을 알 수 있다. 따라서 Miki 등의 보고로 미루어 볼 때 1단계 세척만 한 시편들의 경우에는 다량의 Si가 산화되어 절연체인  $\text{SiO}_2$ 가 됨으로써 실제 열기전력은 Fe/Si비가 큰 영역에 치우침으로써 p-type의 특성을 나타내었다고 생각할 수 있다<sup>10)</sup>. 그러나 세척이 더 진행되면  $\text{SiO}_2$ 의 양이 감소하고, 따라서 그만큼 Si가 열전성에 관여하는 기지상에 포함되어 Fe/Si비는 감소하게 되고, 제백계수가 n-type인 영역으로 이동됨을 알 수 있다. 이처럼 전도에 관여하는 전하운반자(charge carrier)의 부호가 변화됨으로써 저온에서의 전기전도도는 Fig. 9에 나타난 바와 같이 세척으로 n-type으로 변해가는 경우 extrinsic 영역에서 전도를 위한 활성화에너지(activation energy)가 변화하는 현상을 나타내었으며 산화물의 감소로 고온의

intrinsic 영역에서 전기전도도의 향상을 가능케 하였다. 측정된 저온의 intrinsic 영역에서 S6W는 활성화에너지  $E_a$ 가 0.1044eV로서 Birkholz 등<sup>14,15)</sup>의 순수한  $\text{FeSi}_2$ 에 대한 값 0.108eV와 유사하였다. Fig. 10은 1단계 세척 시편과 2단계 세척 시편의 power factor  $\alpha^2\sigma$ 를 나타낸다. 저온에서는 제백계수의 절대값이 큰 1단계 세척 시편들의 경우에 더 큰 값을 나타내었고, 고온에서는 전기전도도가 더 높은 2단계 세척 시편들이 높은 값을 나타내었다.

#### 미세구조 관찰

S1, S2 및 S3, 즉 공기중 점화에 의해 제조된 시편들의 SEM사진을 Fig. 11에 나타내었다. 하얗게 보이는 부분, 즉  $\epsilon$ 상은 S1시편에서 주로 관찰되었고 전반적으로 검은 부분의 많은 기공이 포함되어 있음을 알 수 있다. 밀도가 낮은 원인은 첫째 불밀링시간이 24h로 짧았던 점, 둘째 소결과정에서 산화제로 작용했을 K의 휘발 및 이에 동반한 산화로 인한 소결의 방해작용으로 생각된다. Ar분위기에서 점화로 제조된 시편들도 거의 유사한 형상과 경향을 나타냈다. Fig. 11(d)는 2단계 세척처리를 한 후 제조한 S3W시편의 SEM 사진이다. Table 2의 밀도의 전반적인 상승과

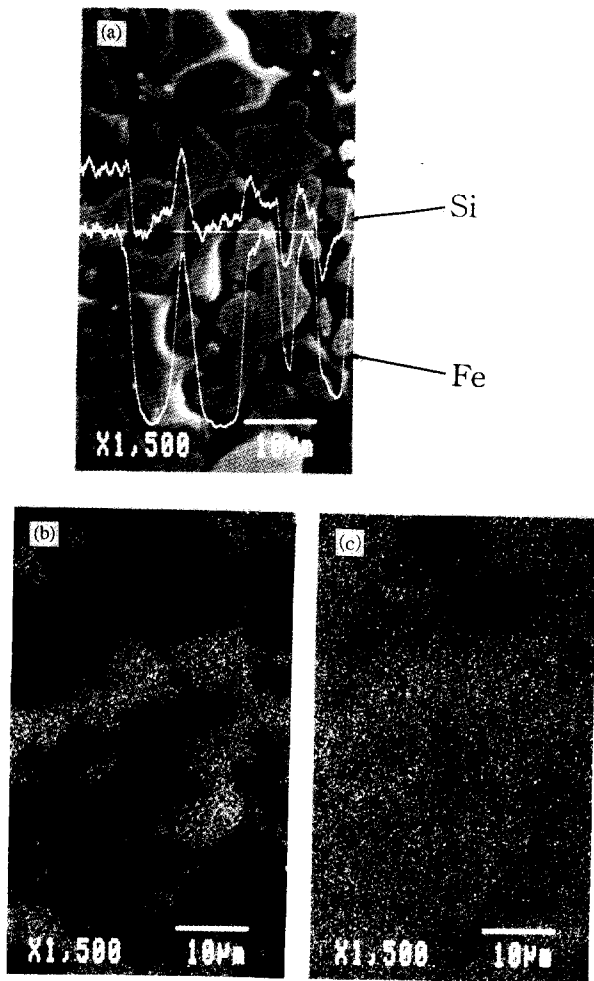


Fig. 12. Electron probe micro-analysis of the specimen S3: (a) SEM photograph and line scanning of Fe and Si (b) dot map of Fe (c) dot map of Si

일치하게 (a)의 1단계 세척 시편 S3 보다 기공율이 많이 감소하였음을 관찰할 수 있다.

열전특성이 비교적 우수하였던 S3 시편의 미세구조를 나타낸 SEM 사진이 Fig. 12(a)이다. EPMA 선분석(line scanning) 결과에서 Si에 비해 Fe성분의 미세조직의 변화에 따른 농도의 편차가 크게 나타났다. Fe 및 Si성분에 대한 dot map을 각각 Fig. 12(b)와 (c)에 나타내었다. Si성분은 시편 전면에 고르게 분포되어 있는 반면에 Fe성분은 시편에서 반도체상과 금속상만이 존재한다고 가정되어지는 밝은 부분에만 존재함을 나타내었다. 분말산화에 의해 제조된 시편에서와 마찬가지로 Fe가 검출되지 않는 부분, 즉 기공이 존재하는 부분에는 Si가 산화물의 형태로 존재한다고 생각된다. 즉 합성된 분말의 상태에서는 산소 등의 불순물이 Fe-Si계 합금에 고용되어 있거나 준안정상으로 존재한다고 할지라도 소결 등의 장기간 열처리에 의해 산소는 분말 산화의 경우와 마찬가지로 제2상 속으로 분리되어 열전특성에 큰 영향을 미치지 못한 것으로 생각된다<sup>12)</sup>.

비기체연소합성법은 공기중에서의 상온점화로 금속분말로부터 손쉽게 재료를 얻을 수 있다는 이점은 있으나, 점화시 산소의 균질한 혼입에 의한 열전 물성의 상승 효과는 기

대하기 어려우며, 점화 촉매 물질에서 비롯되는 K성분의 제거가 공정상의 난점으로 밝혀졌다. 비기체연소합성(SHS)법으로도 전통적인 용융법의 경우와 유사한 수준의 물성을 갖는 Fe-Si계 재료를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

비기체연소합성(SHS ; Self propagating High temperature Synthesis)법에 의해 Fe/Si비가 다른 Fe-Si계의 물질을 합성하여 제백계수, 전기전도도 등의 열전물성과 미세구조를 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) SHS 법에 의한 Fe-Si계 열전재료의 제조과정에서 점화분위기(공기, Ar)에 따른 특별한 차이는 발견할 수 없었고, 공통적으로 SiO<sub>2</sub>의 생성이 관찰되었으며, 이는 점화시의 분위기보다는 점화촉매로 첨가된 K성분이 소결 및 열처리시 산화제로 작용하여 형성되는 것이 확인되었다.

2) SHS법으로 Fe/Si(무게비) = 46/54, 44/56 및 42/58 시편의 제백계수는 Si함량이 증가할수록 증가하였고, 세척처리를 강화하는 경우 p-type에서 n-type으로 변화하며 소결밀도가 크게 상승하였다.

3) Fe/Si = 42/58, Ar분위기에서 점화시킨 경우에 전통적인 용융법으로 제조한 경우와 유사한 열전특성(power factor  $\alpha^2\sigma = 4.25 \times 10^{-4} (\text{Jcm}^{-1}\text{K}^{-2}\text{sec}^{-1})$ )을 나타내는 Fe-Si계 재료가 합성되었다.

#### 참 고 문 헌

1. 上村欣一, 西田勲夫, “熱電半導體とその應用,” p.33-37, 日刊工業新聞社, (1988).
2. 여철현, “비기체연소합성(SHS),” p.1-63, 민음사, (1991)
3. Z.A. Munir, Ceram. Bull., **67**(2), 432 (1988).
4. H. Kido, H. Otaki and T. Fujii, Proc. Fall Meet. Ceram. Soc. Jpn., Yokohama, Japan, 315 (1991).
5. K. Matsubara and T. Koyanagi, Proc. 6th ICTEC (Int'l Conf. Thermoelectric Energy Conversion), 1 (1986).
6. 松原覺衛, エネルギー資源, **8**(6), 50 (1987).
7. K. Matsubara, T. Miki, K. Nagao, K. Kishimoto, O. Nakanshi, O. Ueda, and K. Fujii, Proc. 11th ICTEC, 24 (1992).
8. Y. Nakagiri, H. Gyoten, F. Nishiwaki and Y. Yamamoto, J. Ceram. Soc. Jpn, **100**(7), 941 (1992).
9. H.C. Yi and J.J. Moore, J. Materials Science, **25**, 1159 (1990).
10. T. Kojima, K. Masumoto and I. Nishida, J. Japan Inst. Metals. **48**(8) 843 (1984).
11. M.W. Chase, Jr., C.A. Davies, J.R. Downey, Jr., D. J. Frurip, R.A. McDonald, and A.N. Syverud, “JANAF Thermochemical Tables,” 3rd ed., p.1219, American Chem. Soc. and American Institute of

- Physics, (1985).
12. S. Budavari, "The Merck Index," 11th ed., p.1211, Merck & Co., Inc., Rahway, N.J., U.S.A., (1989).
  13. T. Miki, Y. Matsui, K. Matsubara, K. Kishimoto, K. Nagao and I. Fujii, Proc., 12th ICTEC, 29 (1993).
  14. U. Birkholz and J. Schelm, Phys. Stat. Sol., **27**, 413 (1968).
  15. U. Birkholz, Proc., 8th ICTEC, 98 (1989).
  16. 송태호, 최준영, 이홍림, 배철훈, 요업학회지, **33**(1), 74 (1996).