

## 기계적 합금화법에 의한 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 분말 합성

이충효 · 조재문 · 김환태\* · 권영순\*

목포대학교 신소재공학과

\*울산대학교 지역협력연구센터

## Synthesis of $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> Powder by Mechanical Alloying Process

Chung-Hyo Lee, Jae-Moon Cho, Hwan-Tae Kim\* and Young-Soon Kwon\*

Dept. of Advanced Materials Science and Engineering, Mokpo National University, Muan 534-729, Korea

\*Research Center for Machine Parts and Materials Processing, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

(Received December 13, 2000)

**Abstract** The semiconducting  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> compound has been recognized as a thermoelectric material with excellent oxidation resistance and stable characteristics at elevated temperature. In the present work, we applied mechanical alloying(MA) technique to produce  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> compound using a mixture of elemental iron and silicon powders. The mechanical alloying was carried out using a Fritsch P-5 planetary mill under Ar gas atmosphere. The MA powders were characterized by the X-ray diffraction with Cu-K $\alpha$  radiation, thermal analysis and scanning electron microscopy. The single  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> phase has been obtained by mechanical alloying of Fe<sub>33</sub>Si<sub>67</sub> mixture powders for 120 hrs or for 70 hrs coupled with the subsequent heat treatment up to 700°C. The grain size of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> powders analyzed by Hall plot method was 44 nm.

### 1. 서 론

최근 CO<sub>2</sub> 에 의한 지구온난화와 오존문제 등 환경문제가 중요한 과제가 되고 있으며, 에너지의 효과적인 이용의 관점에서 열전재료를 특수한 용도 뿐만 아니라 민생용으로 이용하고자 하는 요구가 강하게 제기되고 있다.

한편 현재까지 개발된 열전재료의 대부분은 가격이 비싸고 성능이 불충분하여 극히 제한된 분야에만 실용화되고 있는 실정이다. 지금까지 연구되고 있는 열전재료로서  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, PbTe 및 SiGe 등의 재료가 있다.<sup>1-5)</sup> 본 연구의  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>는 Fe-Si계에서 유일하게 반도체성을 나타내는 화합물로서 그 성능지수를 높일 수만 있다면 실용화의 측면에서 가장 기대되는 재료라 할 수 있다. 특히  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>계 열전재료는 다른 열전재료에 비하여 원료가 풍부하고 값이 저렴하며 고온에서 안정하여 내산화성이 양호한 장점을 가지고 있다.

한편  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>를 통상의 분말야금공정이나 Ingot melting법으로 제조할 경우 열전변환효율을 나타내는 성능지수가 낮다는 문제점이 지적되어 왔다.<sup>6)</sup> 이러한 문제점을 극복하기 위하여 최근 급속응고법이나 기계적 합금법(Mechanical Alloying:MA) 등과 같은 새로운 공정기술이 시도되고 있다.<sup>6,7)</sup> 특히 기계적 합금화법을 적용하여  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>를 제조할 경우 편석이 없는 균일한 분말을 얻을 수 있으며, Ingot melting법의 경우와 같이 장시간 균질화 처리나  $\beta$ 화 처리를 실시할 필요가 없다.

또한 MA법의 경우 나노입자와 같은 제2상의 미세분산이나 결정립의 미세화가 용이하므로 열전특성을 향상시킬 수 있다.<sup>8-15)</sup>  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 분말이 MA공정을 통하여 직접 얻어질 수 있다면 열전재료의 응용을 위한 대량의 초미세 분말합성이 가능하여져, 그 기술적, 산업적 측면의 중요한 의미를 가진다. 따라서 본 연구에서는 실용화 측면에서 가장 기대되는  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>의 초미세 합금분말을 기계적 합금화법으로

제조하고자 한다.

### 2. 실험 방법

본 연구에서는  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 분말 제조를 위하여 Fe (99.9%, 평균입경 150  $\mu$ m, 고순도화합제) 및 Si (99.99%, 평균입경 20  $\mu$ m, 고순도화합제) 분말을 Fe<sub>33</sub>Si<sub>67</sub> 조성으로 배합한 후 불밀(유성형 불밀장치, Fritsch P-5)을 사용하여 고순도 아르곤 가스(99.999%) 분위기에서 기계적 합금화를 행하였다. 용기는 자체 제작한 진공치환형으로 내용적은 80 cc이었으며 볼의 직경은 10 mm로 하였다. 원료분말을 장입하여 2회정도 진공배기한 후 아르곤 가스를 충전하여 불밀을 행하였다.

불밀법에 의한 기계적 합금화에 있어서 공정변수인 불밀의 분위기온도, 불밀처리매체 및 불밀용기의 회전수등이 고상반응속도 및 상변태에 영향을 미쳐 최종 생성상이 달라질 수 있다.<sup>14,16</sup> 본 연구에서는 기초실험을 통하여 얻어진 최적 불밀링 속도 200 rpm을 적용하여 MA를 행하였으며, 사용한 불밀용기는 소입 다이스크(SKD11)제 그리고 볼의 재질은 steel 제로 하였다. 이와같은 불밀조건은 초미세 결정립 분말재료의 합성에 유리하며 불밀처리매체로부터의 불순물 혼입을 최소화 할 수 있었다.

불밀처리한 분말시료 및 열분석 후의 생성상을 동정하기 위하여 X선 회절(Cu-K $\alpha$ )분석을 행하였다. 측정은 step scan 및 continuous scan mode를 적용하였다. 열분석은 DSC에 의해 최고 700°C까지 행하였고, 그 이상 온도영역에서의 열분석은 DTA를 사용하였다. 또한 분말의 미세조직 및 조성분석은 각각 주사전자현미경(SEM) 및 EPMA를 사용하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1에는 Fe-Si계의 평형 상태도를 나타내었다.<sup>17)</sup> 이 합금계에는 금속간화합물 Fe<sub>2</sub>Si, Fe<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>,  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>,  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> 및  $\epsilon$ -FeSi이 존재한다. 이 중에서  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> 및  $\epsilon$ -FeSi 화합물은 각각 정방정계(IP3) 및 입방정계(cP8)로 비교적 단순한 결정구조이며 금속성을 나타낸다. 한편  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>는 Fe-Si계에서 유일하게 반도성을 나타내는 화합물로서 결정구조는 사방정계 저심격자(oC48)로 단위격자에 48개의 원자를 포함하고

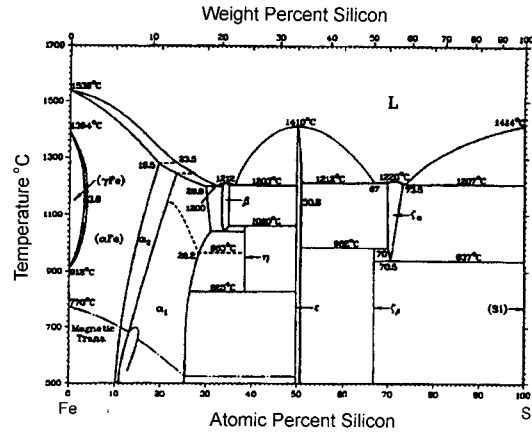


Fig. 1. Equilibrium phase diagram for Fe-Si alloy system.

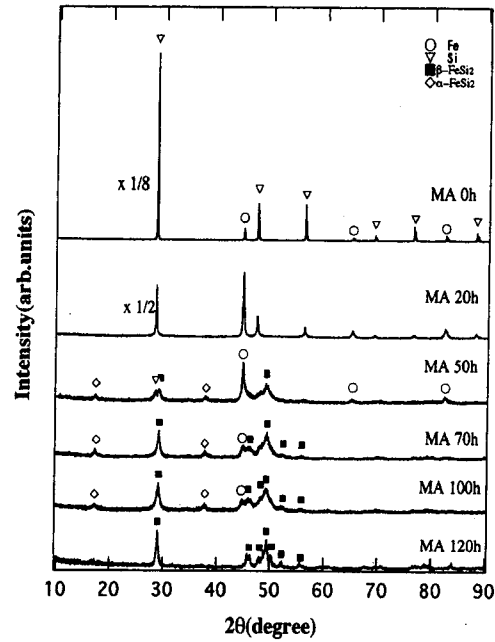


Fig. 2. XRD spectra of Fe<sub>33</sub>Si<sub>67</sub> powders as a function of total milling time.

있다. 또한 그림에서 알 수 있는 바와 같이  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>는 incongruent조성으로 ingot melting법으로 제조시 공정반응과 포석반응을 거쳐서 생성되기 때문에 편석등으로 인해 균일한 합금제조가 어렵다. 그러나 기계적 합금화의 경우에는 실은 분말합성공정으로 용이한 조성제어 및 균일한 합금제조가 기대된다.

Fig. 2에는 Fe<sub>33</sub>Si<sub>67</sub> 조성의 혼합분말을 각종 시간 동안 MA처리 하였을 때 X선 회절패턴의 변화를 나

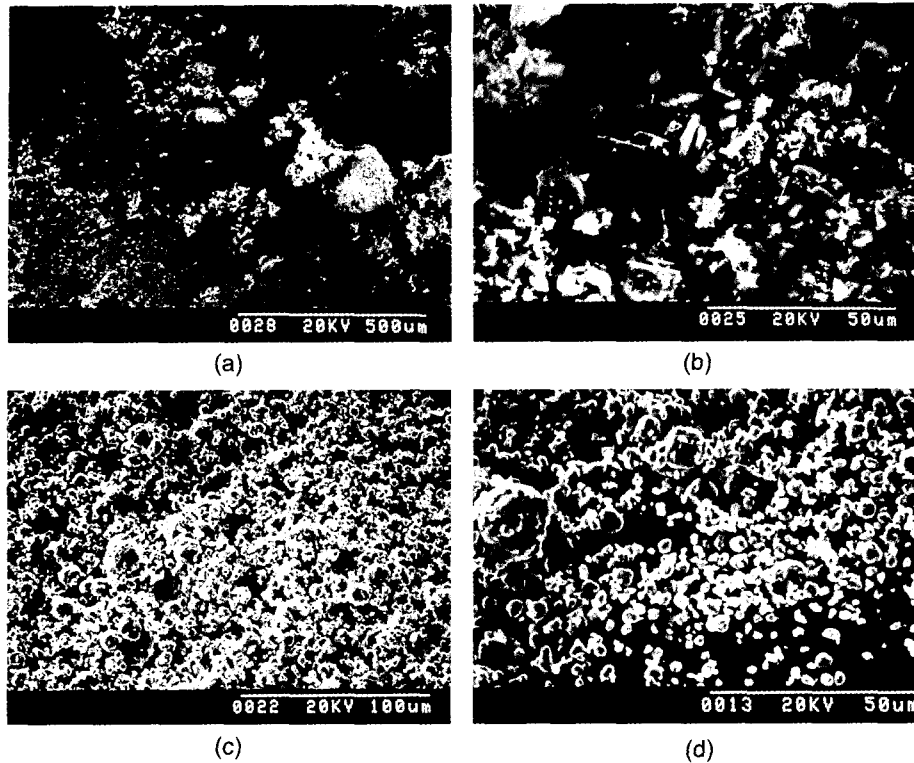


Fig. 3. Scanning electron micrographs for (a), (b) a mixture of pure Fe and Si powders and (c)(d)  $\text{Fe}_{33}\text{Si}_{67}$  powders mechanically-alloyed for 120 h.

타내었다. 여기서 MA 0시간의 출발시료의 경우 회절선의 강도를 1/8배로 나타내었다. 그림에서 보여주듯이 비교적 초기단계인 MA 20시간의 경우에는 새로운 상이 관찰되지 않으나, Si 회절 피크강도가 Fe에 비하여 선택적으로 크게 감소함을 알 수 있다. 이것은 Fig. 3의 SEM관찰 결과로부터도 알 수 있는 바와 같이 Si 분말이 Fe에 비하여 미세하며 취성인 성질을 가진 것에 기인한다. 또한 Fe 및 Si의 회절선 피크는 폭이 넓어지고 강도가 감소되어 불밀처리에 의해서 결정립의 크기가 작아짐과 동시에 불균일 변형(strain)이 증가함을 알 수 있다.<sup>18,19)</sup>

한편 50시간 동안 MA를 행하면  $\beta\text{-FeSi}_2$  및  $\alpha\text{-FeSi}_2$ 상이 관찰되기 시작하여 MA 120시간 후에는 저온상인  $\beta\text{-FeSi}_2$  합금분말이 생성됨을 알 수 있다. 이때 생성된  $\beta\text{-FeSi}_2$ 상의 회절선 폭은 매우 넓어 결정립이 매우 미세한 합금분말임이 예상된다. 얻어진  $\beta\text{-FeSi}_2$ 의 평균결정립 크기를 조사하기 위하여 회절선 피크의 반가폭(FWHM)을 이용하여 Hall plot을

실시한 결과 44 nm로 초미세 결정립의 합금분말임을 알 수 있었다.<sup>18)</sup>

MA 0시간의 출발시료와 MA 120시간의  $\beta\text{-FeSi}_2$  상에 대하여 주사전자현미경(SEM) 관찰 결과를 Fig. 3에 나타내었다. MA 0시간의 경우 순 Fe 및 순 Si의 물리적인 혼합상태로, Fe는 평균입경  $150\ \mu\text{m}$ 이하의 비교적 크고 둥근 형태의 분말임을 알 수 있다. 또한 Si는 Fe보다 미세하며 각형의 입자형태임을 볼 수 있다. 한편 120시간 불밀링을 행한 분말의 경우 평균입경이  $2\ \mu\text{m}$  정도의 매우 미세한 입자와  $10\ \mu\text{m}$  정도의 입자로 구성되어 있으며, 덩어리진 큰 입자는 매우 작은 입자의 집합체임을 알 수 있었다.

Fig. 4에는  $\text{Fe}_{33}\text{Si}_{67}$  조성의 MA 합금분말에 대하여 열분석한 결과를 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 MA 20시간의 경우  $450^\circ\text{C}$ 에 예리한 발열 피크와  $650^\circ\text{C}$ 를 중심으로 넓은 발열반응 피크가 관찰된다. 여기서 발열반응에 의한 상변화를 조사하기 위하여 발열반응이 일어나는 각각의 온도까지

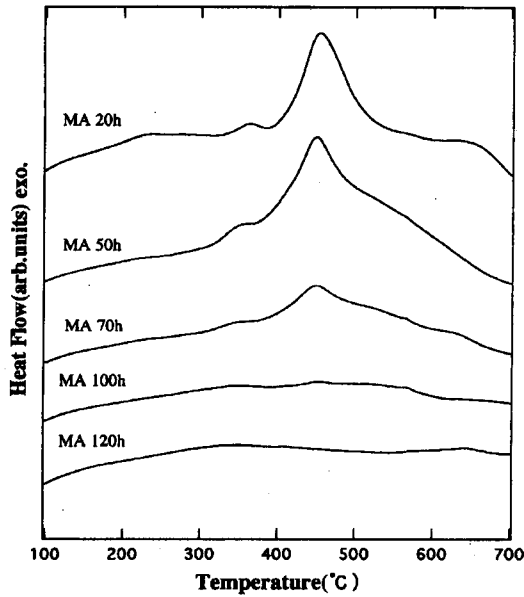


Fig. 4. DSC spectra of Fe<sub>33</sub>Si<sub>67</sub> powders as a function of total milling time.

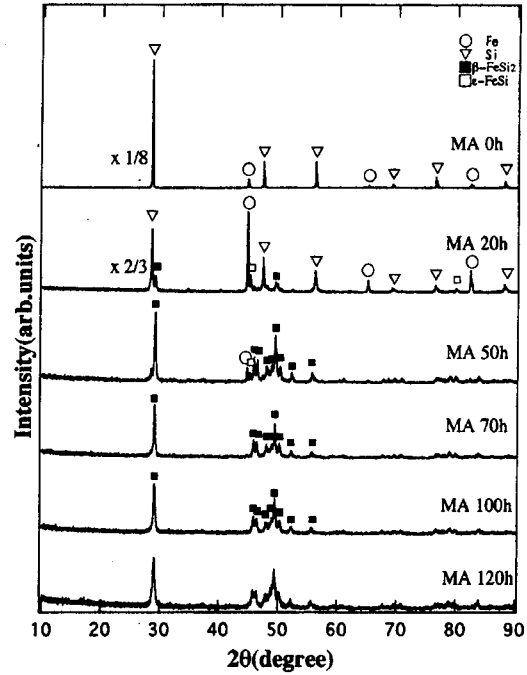


Fig. 6. XRD spectra of Fe<sub>33</sub>Si<sub>67</sub> MA powders after DSC measurement.

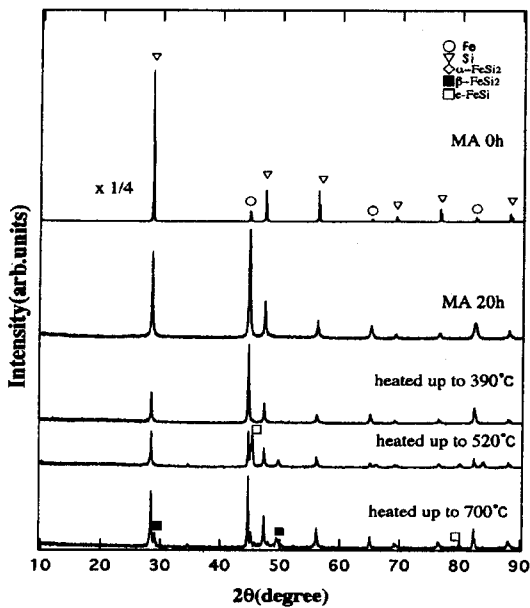


Fig. 5. XRD spectra of Fe<sub>33</sub>Si<sub>67</sub> powders after mechanical alloying for 20 h and heated up to various temperatures in the DSC measurement.

승은시킨 후 X선 회절패턴 변화를 Fig. 5에 보여주었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 발열피크는 각

각  $\epsilon$ -FeSi 및  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 화합물의 생성에 기인하는 것이다. 여기서 출발조성과 화학양론 조성에서 크게 다른  $\epsilon$ -FeSi 화합물이 생성되는 것은 볼밀처리의 초기 단계에는 아직 전체적으로 균일한 조성의 복합분말 상태가 아님을 나타내는 것이다. 한편 100시간 이상 MA를 행한 시료를 열분석한 결과에서는 발열반응이 거의 관찰되지 않았으며 이것은 MA에 의한 고상반응이 거의 완료되었음을 의미하는 것이다.

또한 각각의 MA 분말합금에 대하여 700°C까지 열분석을 행한 시편의 X선 회절패턴변화를 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 보여주는 바와같이 MA 50시간 시료의 경우 MA 20시간보다  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>상의 생성이 뚜렷하게 관찰되었다. 한편 70시간 이상 MA를 행한 시료의 경우 모두 단상의  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 화합물로 상변화를 알 수 있다. 이 결과는 비교적 짧은 시간 MA를 실시한 후 열처리를 통하여 단상의  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>를 얻을 수 있음을 의미한다. 따라서 가열에 의하여 치밀화된 열전 소재체를 제조할 경우에는 MA 분말의 성형성 및 열전특성을 고려하여 최적 MA 시간을 선택하는 것이 중요하리라고 판단된다.

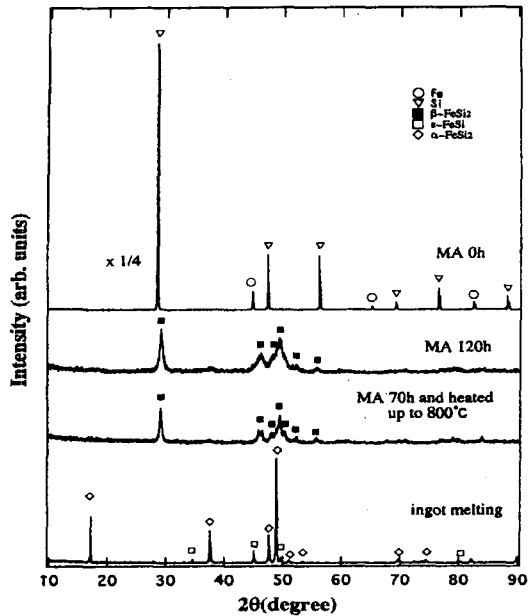


Fig. 7. XRD spectra of  $\text{Fe}_{33}\text{Si}_{67}$  powders prepared by MA and by ingot melting.

$\beta\text{-FeSi}_2$  화합물을 용해법으로 제조할 경우 포석변태는 매우 긴 시간에 걸쳐 진행되며, Fig. 7에 보여주는 바와 같이 응고시  $\alpha\text{-FeSi}_2 + \varepsilon\text{-FeSi}$ 의 2상 조직이 얻어진다. 이것은 저온  $\beta$ 상보다 공정반응에 의하여 직접  $\alpha + \varepsilon$ 상이 생성되기 쉽기 때문이다. 이것을  $\beta$ 화하기 위해서는 ingot를  $1\ \mu\text{m}$  정도의 크기로 분쇄하여 미세분말을 ( $\alpha + \varepsilon$ ) 온도영역에서 소결 후  $800^\circ\text{C}$  전후의 온도에서 100시간 이상의 열처리를 통해서 얻어질 수 있다.<sup>20)</sup> 즉 이와같은 용해법으로는 단상의  $\beta\text{-FeSi}_2$ 를 얻기에는 매우 곤란하다. 따라서 그림 7에서 보여주듯이 MA처리 또는 MA처리와 후열처리법을 이용한 열전재료용  $\beta\text{-FeSi}_2$ 를 합성하는 것은 실용적인 면에서 매우 유망하다고 할 수 있다.

Fig. 8에는 70시간 MA를 행한 합금분말의 승온에 따른 상변화를 조사하기 위하여 각각의 온도까지 DTA 분석한 시편의 X선 회절패턴 변화를 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 MA 및 후열처리를 통하여 생성된  $\beta\text{-FeSi}_2$  화합물은  $900^\circ\text{C}$ 까지 안정하며  $1000^\circ\text{C}$ 까지 승온시켰을 경우  $\alpha\text{-FeSi}_2 + \varepsilon\text{-FeSi}$ 으로 상변화하고 일부  $\beta\text{-FeSi}_2$ 가 잔존하고 있음을 보여주고 있다. 이것은 Fig. 1의 평형상태도에서 보여주는 바와 같이 편석반응에 의한 상변태로

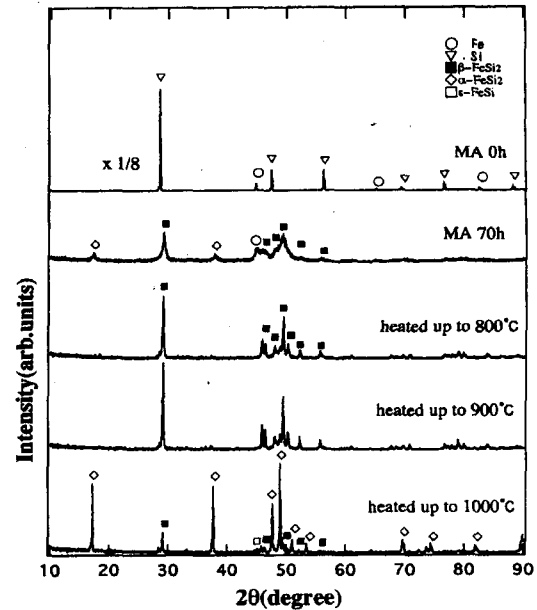


Fig. 8. XRD spectra of  $\text{Fe}_{33}\text{Si}_{67}$  powders after mechanical alloying for 70 h and heated up to various temperatures in the DTA measurement.

DTA 분석결과  $930^\circ\text{C}$  및  $990^\circ\text{C}$ 에서 각각 흡열피크로서 관찰되었다. 한편 상태도에 의하면  $982^\circ\text{C}$  이상의 온도에서는  $\beta\text{-FeSi}_2$ 상이 존재할 수 없음에도 불구하고 잔존하는 것은 아직 흡열반응이 완전히 끝나지 않아 평형상태에 도달하지 못하였고, 열분석 중  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 연속가열하기 때문에 나타나는 현상이라고 사료된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서 실시한  $\text{Fe}_{33}\text{Si}_{67}$  조성의 혼합분말의 기계적 합금화에 의한  $\beta\text{-FeSi}_2$  화합물의 제조 및 열처리에 의한 생성상을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1.  $\beta\text{-FeSi}_2$  합금분말의 합성은  $\text{Fe}_{33}\text{Si}_{67}$  조성의 혼합분말을 120시간 MA 처리 또는 비교적 짧은 70시간 MA 처리 후  $700^\circ\text{C}$ 에서의 열처리를 통하여 가능하였다.
2. 120시간 MA에 의하여 얻어진  $\beta\text{-FeSi}_2$  화합물에 대하여 Hall plot을 행한 결과 평균 결정립 크기가  $44\ \text{nm}$ 로 초미세 합금분말임을 알 수 있었다.

3. Fe<sub>33</sub>Si<sub>67</sub> 조성에 대하여 ingot melting법에 의한 합금제조의 경우에는 고온상인  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> 상과  $\epsilon$ -FeSi의 혼합상이 생성되어 MA의 경우와 큰 차이를 보였다.

### 감사의 글

본 연구는 "과학기술부-한국과학재단 지정 울산대학교 기계부품 및 소재 특성평가 연구센터"의 지원에 의한 것입니다.

### 참고 문헌

1. I. Nishida : Phys. Rev., **B7** (1973) 2710.
2. U. Birkholz and J. Schelm, Phys. Stat. sol., **27** (1968) 413.
3. J. Hesse and R. Bucksch : J. Mater. Sci., **5** (1970) 272.
4. M. Komabayashi, K. Hijikata and S. Ido : Jpn. J. Appl. Phys., **30** (1991) 563.
5. 이길근, 박홍일: 한국분말야금학회지, **7** (2000) 6.
6. M. Umemoto : J. Jpn. Soc. of Powder and Powder Metallurgy, **42** (1995) 135.
7. H. Nagai : Mater. Japan **35** (1996) 952.
8. J.S. Benjamin : Met. Trans. : **1** (1970) 2943
9. J.S. Benjamin and T. E. Vollin : Metall. Trans., **5** (1974) 1929.
10. C.C. Koch, O.B. Cavin, C.G. McKamey and J.O. Scarbrough : Appl. Phys. Lett., **43** (1983) 1017.
11. R.B. Schwarz and C. C. Koch : Appl. Phys. Lett., **49** (1986) 146
12. R.B. Schwarz, R.R. Petich and C.K. Saw : J. Non-Cryst. Solid **76** (1985) 281.
13. L. Schultz : J. Less-Common Metals **145** (1988) 233.
14. U. Mizutani and C.H. Lee : J. Mat. Sci. **25** (1990) 399.
15. 김유성, 안인섭, 문인형 : 한국분말야금학회지, **1** (1994) 35.
16. E. Gaffet, N. Malhouroux and M. Abdellaoui : J. Alloy and Compounds, **194** (1993) 339.
17. T.B. Massalski : "Binary Alloy Phase Diagrams", 2nd ed. ASM (1990)
18. W.H. Hall : J. Inst. Met. **75** (1948) 1127.
19. C.H. Lee, T. Fukunaga, Y. Yamada, H. Okamoto and U. Mizutani : J. Phase Equilibria **14** (1993) 167.
20. 小島勉, 増本剛, 西田勳夫 : 日本金屬學會誌, **48** (1984) 843.