

기계적 합금화로 제조한 N형 β -FeSi₂의 상변화 및 열전 특성

어 순 철†

충주대학교 재료공학과/나노기술연구소

Phase Transformation and Thermoelectric Properties of N-type β -FeSi₂ Processed by Mechanical Alloying

Soon-Chul Ur†

Dept. of Materials Science & Engineering/Nano Technology Lab., Chungju National University,
Chungju, Chungbuk 380-702

(2002년 1월 14일 받음, 2002년 5월 7일 최종수정본 받음)

Abstract N-type β -FeSi₂ with a nominal composition of Fe_{0.98}Co_{0.02}Si₂ powders has been produced by mechanical alloying process and consolidated by vacuum hot pressing. As-milled powders were of metastable state and fully transformed to β -FeSi₂ phase by subsequent isothermal annealing. However, as-consolidated Fe_{0.98}Co_{0.02}Si₂ consisted of untransformed mixture of α -Fe₂Si₅ and ϵ -FeSi phases. Isothermal annealing has been carried out to induce the transformation to a thermoelectric semiconducting β -FeSi₂ phase. The transformation behavior of β -FeSi₂ was investigated by utilizing DTA, a modified TGA under magnetic field, SEM, and XRD analyses. Isothermal annealing at 830°C in vacuum led to the thermoelectric semiconducting β -FeSi₂ phase transformation, but some residual metallic α and ϵ phases were unavoidable even after prolonged annealing. Thermoelectric properties were remarkably improved by isothermal annealing due to the transformation from metallic α and ϵ phases to semiconducting phases.

Key words: Iron-silicide, β -FeSi₂, mechanical alloying, thermoelectric, isothermal annealing, MF-TGA

1. 서 론

Iron silicide 계의 열전재료는 단순한 온도차이에 의해 발전이 가능한 열변환 소재의 하나로서, 그 구조가 매우 간단하며, 별도의 부가장치가 필요 없어 효율적으로 열을 전기에너지로 직접 변환시킬 수 있으며, 산업폐열 등의 온도인 중온(500-900K) 이상에서 응용할 수 있는 에너지 변환 기능재료의 하나이다.^{1,2)}

Iron silicide의 고온상은 정방구조 α -Fe₂Si₅와 입방구조 ϵ -FeSi의 혼합 공정구조로 이루어져 있으며, 저온상은 사방격자 β -FeSi₂로서 열전반도체의 특성을 나타내고 있다.^{1~4)} β -FeSi₂는 열전특성이 우수할 뿐만 아니라 가격경쟁력이 우수하고 고온에서의 열적·화학적 안정성을 갖고 있어, 고온용 열전발전소자로의 그 잠재력이 매우 풍부한 재료이다.^{4~7)}

본 재료의 제조는 일반적으로 진공용해법으로 제조하거나, 분사제조 분말(atomized powder)을 소결하여 제조하고 있으나^{5,6)}, 용해법은 그 조직이 매우 불균일하며, p 또는 n 형의 소자 제조를 위해 Mn 또는 Co 등의 도펀트를 첨가할 때 균일한 분산이 매우 어려울 뿐만 아니라, 본 재료의 특성상 매우 느린 공석 변태속도에 의해 단상의 β -FeSi₂상을 유도하기가 어렵고, 분말소결법 역시 고온에서의 장시간

소결처리에 따른 열전물성의 저하 및 경제성의 저하 등의 문제가 대두되고 있어, 이를 위한 대안이 요구되고 있다.^{8,9)}

본 연구에서는 β -FeSi₂의 상변화와 상 균일화를 위한 근거리 확산 경로를 제공할 수 있는 미세 결정립 제조를 위해 Fe와 Si 원소분말을 사용한 기계적 합금화 방법을 고려하였다. 기계적 합금화 공정은 공간 접합과 파쇄의 반복적인 과정으로 극미세 조직과 상의 균일화를 얻을 수 있는 신소재 고상 상변태 가공기술의 하나로서¹⁰⁾, 과포화 고용체, 준안정 금속간 화합물, 비정질 재료 등의 비평형 상의 제조가 가능하다. 특히 기계적 합금화 방법으로 제조된 극미세 결정립 열전재료는 격자 열전도도를 감소시켜 열변환 효율을 향상시킬 수 있다는 보고도 있다.¹¹⁾ 자성 원소분말을 사용하는 기계적 합금화 공정의 경우, 밀링 후의 분말에 약간의 자성이 관찰되고 있으며, 이는 합금화가 덜 진행된 자성원소나 그들의 고용체가 잔존하는 때문으로 알려져 있다.^{12,13)} 이러한 사실은 통상적인 기계적 합금화 공정을 마친 분말에 합금화가 완료되지 않은 부분이 일부 존재한다는 것을 의미하고 있는데, 이러한 부분은 연이은 열간성형 공정을 통하여 완전한 합금화가 이루어진다고 알려져 있다.¹²⁾ 그러나 이러한 불완전 합금화 부분은 미세한 입자의 분산 또는 적은 잔류량 때문에 통상적인 X-선 회절시험으로는 검출하기가 매우 어려운 것이 사실이다. 본 연구에서는 밀링 과정

† E-mail: scur@mail.chungju.ac.kr

에서의 합금화 과정을 조사하기 위하여, 기 보고된 방법과 같은¹²⁾ 자기장 열중량분석(magnetic field thermo-gravimetric analysis; MF-TGA)을 실시하였다. 본 연구에서는 기존공정의 문제점에 대한 개선 방안으로서 기계적 합금화 방법에 의해 합금분말 제조를 시행하였으며, 치밀 조직을 얻기 위하여 진공 열간압축법을 통하여 성형하고, 반도체 조직인 β -FeSi₂ 상변태를 유도하기 위해 DTA, XRD, EDS 등을 이용하여 항온열처리 조건을 확립하여, 효율적인 성형조건을 확립하고자 하였다.

2. 실험 방법

Fe_{0.98}Co_{0.02}Si₂ 조성에 맞도록 순도 99.9%, -325 mesh의 Fe, 순도 99.9%, -200 mesh의 Si 분말을 준비하고, n형 열전소재를 위해서 순도 99.9%, -200 mesh의 Co 분말을 3 wt.% 첨가한 후 볼밀을 사용하여 균일하게 혼합하였다. 혼합 분말은 고에너지 attrition mill을 사용하여 Ar 분위기 하에서 기계적 합금화 공정을 120시간 동안 실시하였다. 일회 분말 장입량은 100 g으로 하였고, 직경 5mm의 스테인레스 강 볼을 사용하였으며 볼과 분말의 무게비는 20:1로 하였다. 기계적 합금화 공정의 전 과정 중에 원소분말간의 연성충돌에 의한 점착을 방지하고 파쇄를 촉진하기 위하여 냉각수로 순환 냉각하였다.

밀링 후의 회수분말과 열간 성형된 시편은 자기장 영향 조건하에서 열중량분석을 실시하여, 통상적인 X-선 회절 시험으로는 검출하기가 매우 어려운 iron silicide 내에 존재할 수 있는 불완전 합금화 부분을 검출 조사하였다. 자성 원소를 사용하는 기계적 합금화 공정에서 합금화가 진행되지 않았거나 불완전 합금화가 일부 존재하는 경우 자기장 열중량분석(MF-TGA)을 통하여 이를 확인할 수 있는데¹²⁾,

자기의 영향하에서 해당재료의 큐리점 이상의 온도까지 가열할 경우 이 점을 경계로 확연한 무게의 변화가 나타나며, 이 변화량은 잔존하는 강자성 재료의 양에 비례한다. 단, 이 방법은 혼합상으로 이루어진 합금 계의 상분석에는 응용하기가 어려운 단점이 있다.

기계적 합금화가 끝난 분말은 소결 특성을 향상시키고, 작은 입자에 비해 합금화가 덜 진행되었거나 진행되지 않은 것으로 알려진 굵은 입자를^{12,13)} 배제하기 위하여 325 mesh 이하로 분급하였으며, 진공로를 이용하여 300°C에서 2시간동안 탈가스 처리를 한 다음, 10 톤 진공가압소결을 이용하여 1100°C에서 60 MPa의 압력으로 열간압축을 실시하였다. 열간 압축성형은 내부직경 25.4 mm의 고강도 흑연 다이를 사용하였다.

기계적 합금화 과정, 열간성형 및 항온열처리 과정에서의 합금화 또는 상변태과정을 조사하기 위하여, as-milled 분말, 소결체 및 열처리 후의 시편에 대해 X 선 회절시험을 실시하였다. Iron silicide는 일반적으로 고온성형 또는 응고시 매우 느린 변태속도로 인해 β -FeSi₂ 로의 포석변태가 매우 어려운 것으로 알려져 있어⁶⁾, 열시차 분석계(DTA)를 이용하여 상대적으로 느린 승온 및 냉각속도로 열전반도체 β -FeSi₂ 상으로의 상변태 온도를 조사하여, 이 온도에

서의 항온열처리시간에 따른 β 상 상변태 특성을 조사하였다. 열시차 분석은 기계적 합금화 분말 및 성형 시편을 Ar 분위기 하에서 800°C까지는 60°C/min의 속도로, 이후 1100°C까지는 3°C/min의 속도로 승온한 다음 같은 속도로 냉각하였다.

미세구조를 관찰하고 상을 분석하기 위하여, 주사전자현미경(SEM/EDX)과 분석용 투과전자현미경(TEM)을 활용하여 가속전압 200 kV로 관찰 분석하였다. 상분석을 위하여 각각 0.2 μ m와 20 nm의 빔 직경을 이용하여 제한시야 회절분석과 수렴성 빔 전자 회절분석을 행하였다. 열처리된 시편의 일반적인 기계적 특성과 미세조직과의 상관관계를 조사하기 위하여 미세경도시험을 실시하였다.

열간성형 시편의 전기전도도(σ)를 4-point probe 방법으로 측정하였으며, 접점 단자는 인듐 단자와 gold wire를 사용하였다. Seebeck 계수(α)는 시편의 한쪽 끝단을 heat sink로 하여 일정한 낮은 온도를 유지시키고 다른 한쪽 끝단은 소형 열원을 부착하여 가열하는 방식의 일정 온도 기울기 방법을 이용하여 온도 기울기에 의해 발생하는 열기전력을 측정하여 계산하였다. 이때 구리-콘스탄탄 열전대를 이용하여 시편 양쪽의 냉·온 부분의 온도를 측정하고 구리 단자 쪽에서 열기전력을 기록 측정하였다. 열전 성능인자(thermoelectric power factor; $\theta = \alpha^2 \sigma$)는 Seebeck계수와 전기전도도를 토대로 계산하였다. 또한 시편의 Hall 계수(RH), 전자농도(n), 전자이동도(μ)를 Van der Pauw 방법을 이용하여 1.64T, 10mA의 조건하에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Ar 분위기 하에서 120시간 동안 기계적 합금화 공정을 거친 Fe_{0.98}Co_{0.02}Si₂ 분말은 후속 열간압축 공정에서의 소결 특성을 향상시키고, 작은 입자에 비해 상변화가 덜 진행되었거나 진행되지 않은 것으로 알려진 굵은 입자를^{12,13)} 배제하기 위하여 325 mesh 이하로 분급하였다. 분급된 분말은 평균 직경 2~6 μ m의 전형적인 구형의 형태로 관찰되었다.¹⁴⁾ 원소분석결과 기계적 합금화 분말은 규정 조성에서 다소 벗어났지만 각 장입 회차별 조성오차는 $\pm 1\%$ 내외로 안정적인 것으로 나타났으며, 전반적인 조성은 원자비로 67.12% Si, 32.23% Fe, 0.65% Co로 조사되었다. 1100°C, 60MPa에서 4시간동안 진공 압축성형하여 이론 밀도에 가까운 성형밀도(4.85g/cc)와, 크랙이나 기공이 거의 없는 완전한 소결체를 얻을 수 있었다.

밀링 시간에 따르는 X선 회절시험 결과를 Fig. 1(a), (b)에 나타내었다. 기 보고된바와 같이 72시간의 밀링 후 Si의 원소 피크가 소멸되었지만¹⁴⁾, 기계적 합금화 과정에서 전형적으로 보여지는 합금화 발전 단계, 즉 원소 피크가 사라짐과 아울러 새로운 합금상의 초격자 피크의 출현 과정은¹⁵⁾, 120시간의 밀링 후에도 나타나지 않았다. 이는 기계적 합금화에 의한 β -FeSi₂ 상 합금화를 위해서는 대략 500시간의 공정이 필요하다는 보고와 같이⁶⁾, 내재적으로 매우 느린 본 재료의 상변태 속도에 기인한 것으로 추정되었다.⁶⁾ Fig. 1

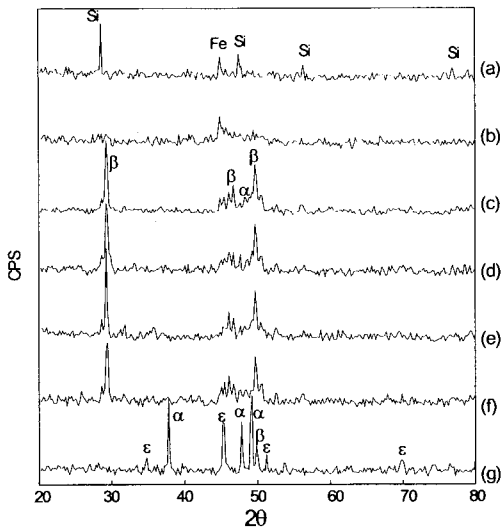


Fig. 1. XRD patterns of the annealed n-type $\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Si}_2$ powders prepared by mechanical alloying; (a) as-mixed, (b) as-milled for 120hrs, (c) 830°C/1hr, (d) 830°C/2hrs, (e) 830°C/4hrs, (f) 830°C/8hrs, (g) 1100°C/1hr.

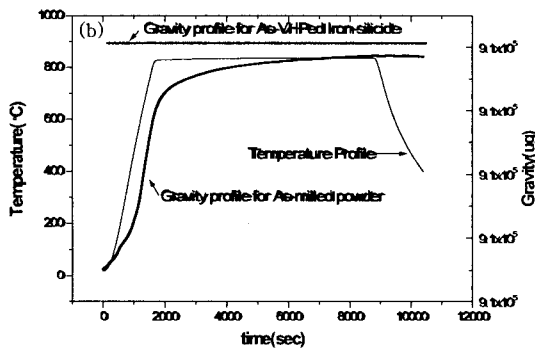


Fig. 2. MF-TGA plot; (a) gravity variation as a function of temperature in as-milled powder, (b) gravity variation as a function of time in as-milled powder and as-VHPed specimen.

에서 작은 크기의 균일한 분산과 적은 함량 때문에 Co의 존재는 확인할 수 없었다.

MF-TGA 실험결과 Fig. 2(a)에 나타난 바와 같이 821°C에서 확인한 무게변화를 보여주고 있으며, 이 온도는 철의 큐리온도 (T_c)인 770°C를 상회하는 것으로 나타났다. 철계 재료의 T_c 는 고용체내의 Si의 양의 증가에 따라 급격하게 감소하고¹⁷⁾, 고용체내의 Co의 양의 증가에 따라 급격하게 증가하는바¹⁸⁾와 같이, 본 실험에서 측정된 T_c 는 잔류 Fe가 Si와 고용체를 이루기보다는 Co와 고용체를 있다는 사실을 나타내고 있다. Fig. 2(a) ~ (b)에서 냉각과정에서는 더 이상 큐리점이 나타나지 않는데, 이는 잔류 Fe가 850°C까지의 승온과정에서 iron silicide로의 합금화가 진행되었다고 해석할 수 있다. 열간성형 시편에서도 Fig. 2(b)에 나타난 바와 같이 큐리점이 나타나지 않고 있으며, 이 또한 진공열간압축 과정 중에 잔류 불완전 합금화 분말이 완전한 상변화를 하였다고 해석할 수 있다. 즉, 본 실험에서의 기계적 합금화 분말은 120시간의 밀링을 한 후에도 완전 상변화가 일어나지 않은 준안정상으로 볼 수 있으며,

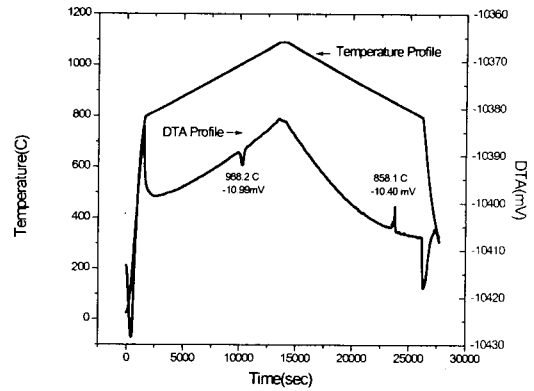


Fig. 3. DTA analysis of the vacuum hot pressed $\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Si}_2$ compacts, heated with 60°C/min up to 800°C and then heated with 3°C/min up to 1100°C.

이 분말들은 적절한 조건에서 열간성형 또는 열처리를 통한 합금화를 완료하거나 상변화를 유도할 수 있다는 것을 제시하고 있다.

이와 같이, 기계적 합금화 공정의 냉간 접합과 파쇄의 반복적인 과정에서 축적된 극 미세 층상조직 특성상¹⁰⁾ 본 재료 분말은 준안정상의 상태로서 약간의 열처리를 통하면 완전한 합금 상변태가 가능하다고 판단할 수 있다. 열시차 분석실험 결과 Fig. 3에 나타난 바와 같이 1100°C까지 승온 과정에서는 998°C에서 흡열 피크가 출현하였고, 이는 본 재료에서 고온변태로 (995°C)^{19~21)} 알려진 포석변태온도로 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{Si}_5 + \epsilon\text{-FeSi} \rightarrow \beta\text{-FeSi}_2$)¹⁹⁾ 추정되었다. 그러나 냉각 과정에서는 이 온도에서 피크가 재현되지 않았고 대신 858°C에서 발열 피크가 출현하였다. 이 온도는 본 재료의 저온 변태 온도 (865°C)^{19~21)}로 추정할 수 있으며, 이 변태온도 이하에서는 일차 상변태 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{Si}_5 + \epsilon\text{-FeSi} \rightarrow \beta\text{-FeSi}_2$)와 “Si + $\epsilon\text{-FeSi} \rightarrow \beta\text{-FeSi}_2$ ”로 변화하는 이차 상변태가 일어난다고 알려져 있다.

따라서 기계적 합금화 분말상에서 $\beta\text{-FeSi}_2$ 상변태 유도를 완료하고 연이은 소결공정에서의 상변화 과정을 미리 조사하기 위해, 기계적 합금화된 분말을 830°C에서 1시간 ~ 8시간 동안, 또한 소결예상온도 1100°C에서 1시간의 항온 열처리를 행하여, Fig. 1과 같이 X-선 회절시험을 실시하였다. 예상한 대로 830°C에서 1시간 이상의 항온 열처리 후 열전특성을 나타내는 $\beta\text{-FeSi}_2$ 상변태가 일어났으며, 4시간 이상의 항온열처리 후에는 완전하게 β 상변태가 일어난 것을 확인할 수 있었다. 그러나, 1100°C에서 1시간 동안의 항온열처리 후에는 금속상인 $\alpha\text{-Fe}_2\text{Si}_5$ 와 $\epsilon\text{-FeSi}$ 의 혼합상으로 분해되어, 느린 공석변태의 특성상 노냉의 냉각 조건에서도 $\beta\text{-FeSi}_2$ 상이 출현하지 않았음을 알 수 있었다.

진공압축성형 iron silicide 시편은 Fig. 4(a)에 나타난 바와 같이 금속고온상 $\alpha\text{-Fe}_2\text{Si}_5$ 과 $\epsilon\text{-FeSi}$ 의 혼합상으로 이루어져 있다. 또한 고온 상변태 온도근방의 930°C에서의 항온열처리를 실시한 바 Fig. 4(g)와 같이 고온상인 $\epsilon\text{-FeSi}$ 가 우세해져, $\beta\text{-FeSi}_2$ 를 유도하기 위하여는 저온 상변태 열처리가 불가피하다고 판단되었다. $\beta\text{-FeSi}_2$ 를 유도하

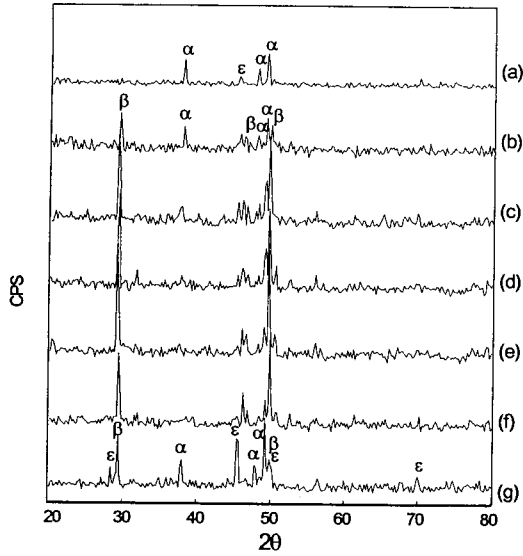


Fig. 4. XRD patterns of the annealed n-type $Fe_{0.98}Co_{0.02}Si_2$ compacts prepared by vacuum hot pressing(VHP); (a) as-VHPed, (b) 830°C/4hrs, (c) 830°C/12hrs, (d) 830°C/24hrs, (e) 830°C/48hrs, (f) 830°C/96hrs, (g) 930°C/24hrs

기 위해 830°C에서 항온 열처리를 시간별로 4~96시간동안 실시하였다. Fig. 4 (b)~6 (f)의 항온 열처리 시간별 X-선 회절분석 결과에 나타난 바와 같이, 열처리 시간에 따라 α와 ε상이 서서히 소멸되어 β-FeSi₂로 상변태가 진행됨을 알 수 있으나, 96시간의 열처리 후에도 미량의 α와 ε상이 잔류하는 것을 알 수 있었다.

항온열처리 시간별 상변화에 따르는 미세조직 변화를 SEM과 EDX 분석을 통하여 분석하였으며, 이를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 밝은 부분은 EDX 분석결과 ε상으로, 기지 부분은 α 및 β상의 혼합상으로 분석되었으며, 열처리시간의 경과에 따라 ε상의 크기가 점점 작아지고 있음을 보여주고 있다. 이는 X-선 회절시험 결과와 마찬가지로 α와 ε상이 β상으로 포석변태하면서 상대적으로 ε상이 점차 소멸되는 과정을 나타내고 있다.

β-FeSi₂ 상변태는 매우 느린 반응의 포석변태이기 때문에^{5, 6, 16)} 본 시편의 완전 상변태를 유도하기 위한 열처리 시간을 추정하여 본 바, 본 공정으로 제조된 재료의 완전한 β 상변태를 유도하기 위하여는 수백 시간의 열처리가 필요하다는 것을 추정할 수 있었다.¹⁴⁾ 여기에서 약간의 잔류 금속상의 존재는 상대적으론 열전상의 분율이 감소하는 것을 의미하지만, 금속상은 열전특성에 직접적으로 큰 영향을 주지 않기 때문에, 경제성을 감안하면 24시간 내외의 항온열처리를 통하여 열전 β상을 유도하는 것이 본 열전재료의 공정에 적절한 것으로 판단되었다.

830°C에서 24시간 동안 항온 어닐링한 시편의 TEM 명시야 상은 Fig. 6(a)와 같이 평균 입도 2 μm의 전형적인 등축 미세정도로 이루어져 있으며, 대부분 β-FeSi₂ (A로 표시)로 구성되어 있고, 미 변태된 잔류 α-FeSi₅ (B로 표시)와 ε-FeSi (C로 표시)가 포함된 것을 보여주고 있다. 또한 β-FeSi₂ 내에 발달된 적층결함도 관찰할 수 있다.

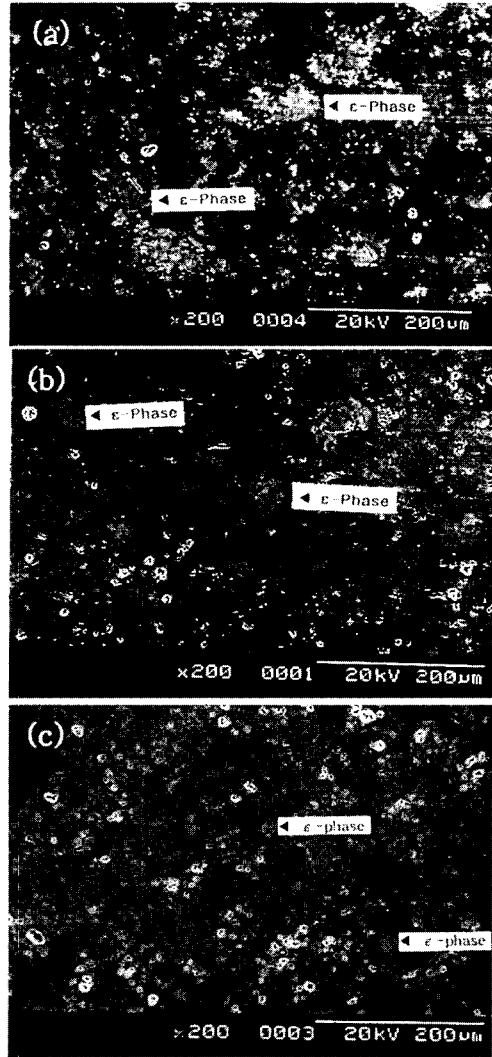


Fig. 5. SEM micrograph of n-type $Fe_{0.98}Co_{0.02}Si_2$ compacts indicating progressive phase transformation during annealing; (a) As-VHPed, (b) 830°C/12hrs, (c) 830°C/48hrs

Fig. 6 (b)~ (c)는 각 상의 제한시야 회절분석결과로서 [011] zone에서의 β-FeSi₂, [111] zone에서의 α-FeSi₅와 [110] zone에서의 ε-FeSi를 각각 나타내고 있다. 투과전자현미경에 부착된 에너지 분산 X-선 분석기(EDS)를 사용하여 구성 원소의 스펙트럼을 약 20nm 크기의 전자탐침으로 기록하였으며, Fig. 6(a)의 명시야상에서 A로 표시된 β-FeSi₂와 B로 표시된 α-FeSi₅ 및 C로 표시된 ε-FeSi 상들을 분석한바, Si:Fe의 원자비가 각각 68.9:31.1, 69.9:30.1, 50.4:59.6으로 매우 근접한 규정 조성비로 되어있음을 확인할 수 있었다.

미세경도의 변화는 성형온도와 압력에 따라 큰 차이를 보여주고 있으며, 성형조건 1000°C, 35 MPa의 시편은 평균 경도 500 Hv를 보여주고 있으나²²⁾, 1100°C, 60 MPa로 성형한 시편은 평균 경도 1100 Hv 이상의 우수한 소결특성을 나타내고 있다. 또한 열처리시간에 따르는 미세경도의 변화는 Fig. 7과 같이 시간에 따라 증가하며 12시간 이후부터는 포화되는 것을 알 수 있다. 이는 금속상이 소멸되어

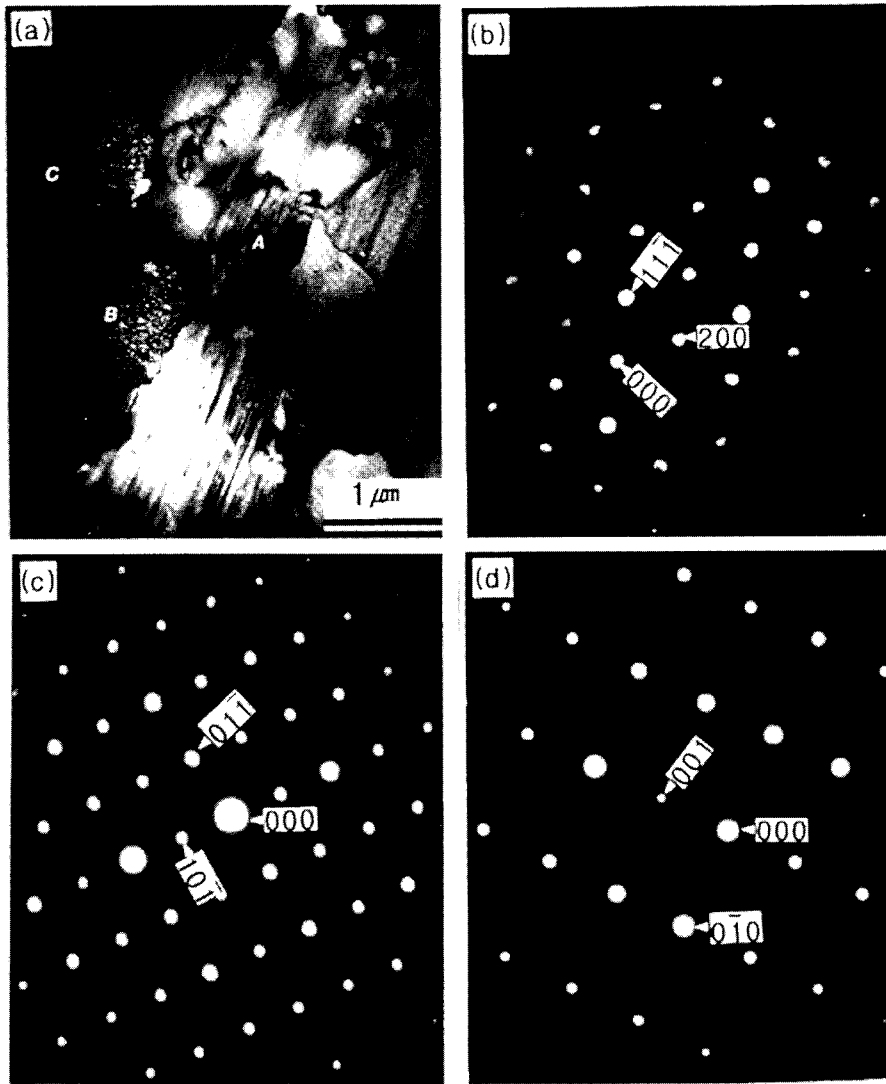


Fig. 6. TEM micrograph of the Fe_{0.98}Co_{0.02}Si₂ compacts annealed at 830°C for 24 hours: (a) bright field image, (b) [011] SAD pattern from β -FeSi₂, (c) [111] SAD pattern from α -Fe₂Si₅, and (d) [011] SAD pattern from ϵ -FeSi.

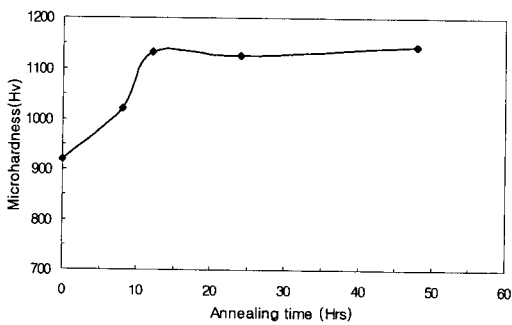


Fig. 7. Micro-hardness variation in the Fe_{0.98}Co_{0.02}Si₂ compacts during annealing

반도체 급속간 화합물상의 β 상으로 변화하는 과정으로 해석할 수 있으며 위에서 언급한 상변화 과정해석과 일치함을 알 수 있다.

열전 특성을 압축소결 조건과 열처리 공정 전후로 구분 평가하여 Table 1에 나타내었으며, 항온열처리에 의해 금

속상의 ϵ 상과 α 상이 반도체상인 β 상으로 변태됨에 따라 전기전도도 (σ)는 감소되고, Seebeck 계수 (α)는 증가함을 알 수 있었다. Fig. 8은 830°C에서 시간대 별로 진공에서 항온 어닐링한 열간성형 Fe_{0.98}Co_{0.02}Si₂ 시편의 열전물성을 나타낸 것이다. Seebeck 계수는 항온열처리에 따라 급속상인 α -Fe₂Si₅와 ϵ -FeSi 상들이 반도체상인 β -FeSi₂로 상변태됨에 따라 증가하고 있음을 보여주는 반면, 같은 이유로 전기전도도는 감소하는 것을 나타내고 있다. 열전성능인자도 Fig. 8(c)에 나타난 바와 같이 항온 어닐링 시간의 증가에 따라 향상되고 있으며, 48시간의 어닐링 이후 포화되고 있음을 알 수 있다. 이 열전성능인자는 열전성능지수와 같이 열전재료의 성능을 평가하는 척도로 널리 활용되고 있으며, Seebeck 계수와 전기전도도의 조합으로부터 쉽게 계산하여 활용할 수 있는 도구이다. 열전물성은 운반자의 농도, 이동도 등의 전하이동특성에 크게 영향을 받기 때문에 상변화에 따르는 전지물성과의 상관 관계를 조사 분석하였다. Fig. 9는 어닐링 시간에 따르는 전하이동특성의 변화를 도

Table 1. Thermoelectric properties of the vacuum hot pressed(VHPed) and the isothermally annealed $Fe_{0.98}Co_{0.02}Si_2$.

Parameters	VHPed at 1100°C, 60 MPa for 4 hrs	
	As-VHPed	annealed at 830°C for 24 hrs
Electrical conductivity, $\sigma(\Omega^{-1}cm^{-1})$	3.27×10^2	1.7×10
Seebeck coefficient, $\alpha(\mu V/K)$	-9.1	-164.6
Thermoelectric power factor θ (nW/cmK ²)	2.7×10	4.6×10^2

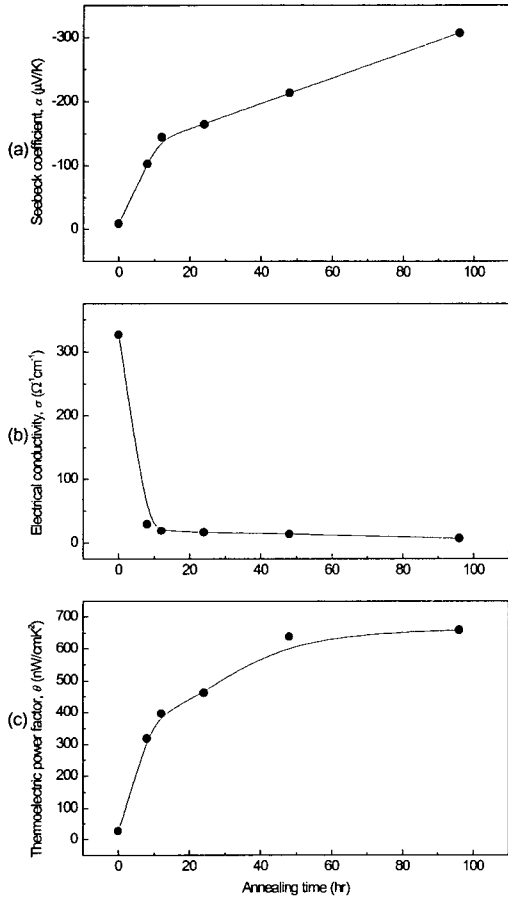


Fig. 8. Thermoelectric properties of the annealed n-type $Fe_{0.98}Co_{0.02}Si_2$ compacts prepared by vacuum hot pressing(VHP: 1100°C/4hrs) (annealing temperature=830°C). (a) Seebeck coefficient, (b) Electrical conductivity, (c) Thermoelectric power factor.

시한 것으로서, 열처리시간의 증가에 따라 Hall 계수와 전자이동도는 감소하고 전자의 농도는 증가하는 것을 보여주고 있다. 또한 열처리에 의해 생긴 전자이동도의 감소량은 전자농도의 증가량보다 훨씬 크게 나타났고, 이 결과 전기 전도도는 감소하고 Seebeck 계수는 증가한 것을 알 수 있으며, 이는 금속상들이 반도체상으로 상변화한 때문으로 해석된다.

4. 결 론

열전재료 $Fe_{0.98}Co_{0.02}Si_2$ 분말 합금을 기계적 합금화 방법으로 제조하였으며, 진공열간압축방법으로 성형하였다. MF-TGA 실험을 통하여 기계적 합금화 분말은 120시간의 밀링을 한 후에도 완전 상변화가 일어나지 않은 준안정

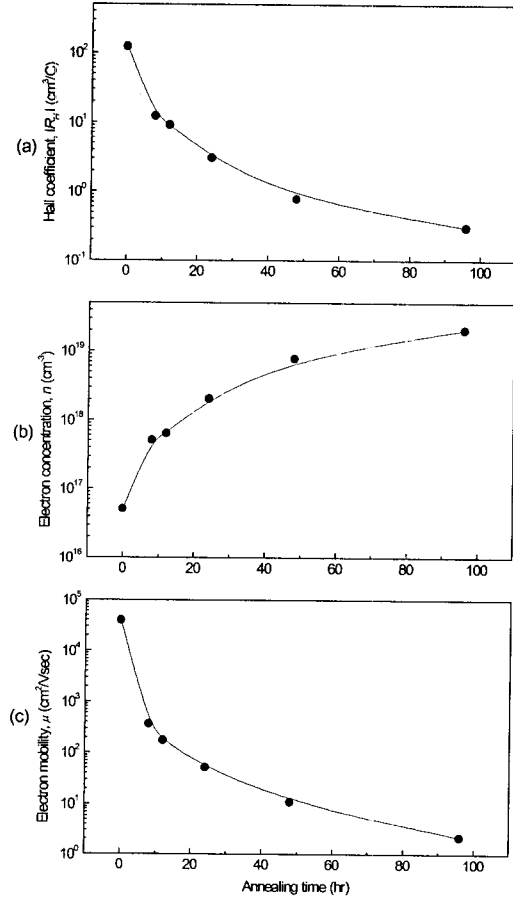


Fig. 9. Electronic transport parameters of the annealed n-type $Fe_{0.98}Co_{0.02}Si_2$ compacts prepared by vacuum hot pressing(VHP: 1100°C/4hrs) (annealing temperature=830°C); (a) Hall coefficient, (b) Electron concentration, (c) Electron mobility.

상으로 존재하는 것을 확인하였다. 측정된 T_c 를 통하여 잔류 Fe가 Si와 고용체를 이루기보다는 Co와 고용체 상태로 있다는 것을 알 수 있었으며, 이 분말들은 적절한 조건에서 열간성형 또는 열처리를 통하면 합금화를 완료하거나 상변화를 유도할 수 있다는 것을 확인할 수 있었다. 열시차분석 시험을 통하여 적정 상변태온도(830°C)를 조사하였으며, 이 온도에서 1시간 이상의 항온 열처리시 분말은 열전특성을 나타내는 β - $FeSi_2$ 상변태가 일어났으며, 4시간 이상의 열처리 후에는 β 상변태가 완료된 것을 확인할 수 있었다. 1100°C, 60MPa에서 진공 열간압축 시험은 이론밀도에 가까운 소결밀도를 보여주고 있으나, β - $FeSi_2$ 는 소멸되고 금속상인 α - $FeSi_3$ 와 ϵ - $FeSi$ 의 혼합상으로 이루어져 있음이 확인되었다. 열간성형 시험을 저온 상변태 온도에서 항온 열처리를 실시하여 β - $FeSi_2$ 상변태를 유도할 수 있었으며,

시간의 경과에 따라 α 와 ϵ 상이 서서히 소멸되어 β -FeSi₂로 상변태가 진행됨을 알 수 있었다. 그러나 96시간의 열처리 후에도 미량의 α 와 ϵ 상이 잔류하는 것을 확인할 수 있었다.

미세경도의 변화는 성형온도와 압력에 따라 큰 차이를 보여주고 있으며, 1100°C, 60 MPa로 성형한 시편은 평균 경도 1100 Hv 이상의 이론밀도에 가까운 우수한 소결특성을 나타내었다. 열처리 시간에 따라 금속상이 소멸되어 반도체 금속간 화합물상의 β 상으로 변화하는 과정에 따라 미세경도가 증가하여 12시간 이후부터는 포화되는 것을 알 수 있었으며 이는 상변화 과정과 일치함을 알 수 있었다.

항온열처리에 따라 금속상인 α -Fe₂Si₅와 ϵ -FeSi 상들이 반도체상인 β -FeSi₂로 상변태 됨에 따라 Seebeck 계수는 증가하는 반면, 전기전도도는 감소하였다. 열처리시간의 증가에 따라 Hall 계수와 전자이동도는 감소하고 전자의 농도는 증가하였다. 열전성능인자도 항온 어닐링 시간의 증가에 따라 향상되었으며, 48시간의 어닐링 이후 포화되고 있음을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(2001-1-30100-001-2) 지원으로 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. R.M. Ware and D.J. McNeil, Proc. IEE, **111** (1), 178 (1964).
2. U. Birkholz and J. Scheim, Fiz. Stat. Sol, **27**, 413 (1968).
3. P.Y. Dusausay, J. Protas, R. Wandt and B. Roques, Acta Crystal., **B27** (1), 209 (1971).
4. S. Tokita, T. Amano, M. Okabayashi and I. A. Nishida, Proc. 12th Int. Conf. on Thermoelectrics, Nov. 9-11, Yokohama, Japan, 197 (1993).
5. I. Isoda, Y. Shinohara, Y. Imai, I. A. Nishida and O. Ohashi, Proc. 17th Int. Conf. on Thermoelectrics, May 24-28, Nagoya, Japan, 390 (1998).
6. I. Yamauchi, I. Ohnaka and S. Uyema, Proc. 12th Int. Conf. on Thermoelectrics, Nov. 9-11, Yokohama, Japan, 289 (1993).
7. S. Shiga, K. Fujimoto and M. Umemoto, Proc. 12th Int. Conf. on Thermoelectrics, Nov. 9-11, Yokohama, Japan, 311 (1993).
8. I. Nishida, Phy. Rev., **B7**, 2710 (1971).
9. U. Birkholtz and J. Schelm, Phy. Stat. Sol., **27**, 413 (1968).
10. J.S. Benjamin, Met. Trans, **1**, 1943 (1970).
11. D.M. Rowe and V.S. Schuka, J. Appl. Phys., **52** (12), 7421 (1981).
12. S.C. Ur and P. Nash, Metall. Mater. Trans., **25A** (4), (1994) 871.
13. S.C. Ur, P. Nash and G. T. Higgins, Scripta Materialia **34**(1), 53 (1996).
14. S.C. Ur, I.H. Kim, S.J. Hwang, K.W. Cho and J.H. Choi, Kor. J. Mater. Research **11** (12), 1068. (2001).
15. S.J. Hwang, P. Nash, M. Dollar and S. Dymek, Mater. Sci. Forum, **88-90**, 611 (1990).
16. M. Uemoto, Mater. Trans., JIM, **36**, 373 (1995).
17. T.B. Massalski, Binary alloy phase diagrams, ASM, (1986) 1108.
18. T.B. Massalski, Binary alloy phase diagrams, ASM, (1986) 1103.
19. G.V. Raynor and V.G. Girlin, "Phase equilibria in iron ternary alloy", Institutes of Metals, 47 (1988).
20. T. Kojima, M. Okamoto, I. Nishida, Proc. 5th Int. Conf. on Thermoelectric Energy Conversion, 5 (1984).
21. T. Sakata, Y. Sakai, H. Yoshino, H. Fujii and I. Nishida, J. Less Common Metals, **61**, 301 (1978).
22. S.C. Ur and I.H. Kim, Kor. J. Mater. Research **11** (2), 132, (2001).