

## 기계적 합금법에 의한 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 분말 합성 및 열전특성

박권일 · 조성일

서울시립대학교 화학공학과

### Mechanical alloy and Thermoelectric Properties of $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> by Planetary Ball Milling

Keunil Park and Sung Il Cho

Department of Chemical Eng., Univ. of Seoul., Seoul 130-743, Korea

#### 요 약

유성형 볼밀을 이용하여 기계적으로  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 분말 합금을 합성하였다. 850 rpm-40분 기계적 합금합성 결과 비정질, 균일한 합금분말을 얻을 수 있었으며 1123 K-3 hr 분말 소결한 결과 10분, 20분, 40분 기계적 합금분말 모두  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>를 전이됨을 알 수 있었다. Co를 n형 도펀트로 1423K에서 2 시간 소결 후 1123 K에서 25시간 열처리한 시편의 전기 전도도와 기전력을 측정된 결과 과잉 도핑된 10 at.% Co 시편도 반도체 현상을 나타내었으며 약 440 K에서 최대 기전력을 나타내었다.

#### Abstract

The mechanical synthesis of thermoelectric material FeSi<sub>2</sub> by planetary ball mill has been investigated. The homogeneous and amorphous mixture of Fe-Si has been obtained by mechanical alloying for 850 rpm-40 min. The  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> powder could be synthesized by 1123 K-3 hr annealing heat treatment after mechanical alloying for 850 rpm-10, 20, and 40 min. The ceramic samples doped with the maximum content up to 10 at.% Co have exhibited semiconduction phenomena and maximum thermoelectric powder at 440 K.

#### 1. 서 론

열전에너지 변환은 열 에너지를 전기에너지로 직접 변환시키는 방법으로 단순한 소자를 이용하여 무공해 무소음으로 열과 전기를 상호 변화시킬 수 있다. 열전재료는 크게 Seebeck에 의한 열전 발전과 Peltier 효과에 의한 열전 냉각 두가지 면에서 응용되고 있다. 열전 냉각은 각종 계측기 및 정밀 기계의 항온 및 냉각 제어에, 열전 발전은 각종 폐열을 이용하여 우주 및 벽지의 전원으로 이용되고 있다.

열전 변환 효율은 시스템의 고온부와 저온부의 온도 차가 클수록, 열전재료의 성능지수  $Z(Z = \sigma\alpha^2/\kappa)$ 가 증가할수록 높아진다. 여기에서  $\sigma$ 는 도

전율,  $\alpha$ 는 Seebeck 계수,  $\kappa$ 는 열전도도를 나타낸다. Wiedemann-Franze-Lorenz 법칙에 의하면 금속의 경우 열전도율과 도전율의 비가 일정하므로 높은 성능지수를 얻기가 어렵다.<sup>1)</sup> 반면 반도체의 경우 도전율에 비해 열전도율이 상대적으로 높아 지게 되므로, 중원소화합물, 격자의 고용효과 및 비정질화에 의한 무질서도를 부여할 필요가 있다. 이론적으로 보면 이 세가지 변수는 캐리어 농도에 따른 함수이므로 성능지수의 최대 값은 반도체 물질에서 나타나게 된다. 따라서 재료공학측면에서 Seebeck 계수와 도전율이 큰 재료를 선택하여 미세구조 및 결정구조 제어에 의해 열전도율을 낮추고자하는 방법이 이용되고 있다. 성능지수는 근본적으로 재료에 따라 다르지만, 열전도율과

도전율이 온도의 함수인 만큼 온도에 따라 그 값이 변하여 각 재료의 성능지수가 최고가 되는 온도는 매우 다양하다. BiTe계<sup>2)</sup> 재료는 상온에서 최대 성능지수를 갖고, SiC는<sup>2)</sup> 1273 K 이상에서 효율이 우수하다.

본 연구의  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>는 중 고온 열전 반도체로 원료가 풍부하고, 일반적 세라믹 공정으로 제조 가능하며, 1073 K까지 내산화성을 나타내고, 불순물의 영향이 비교적 적은 특징을 가진다. 그러나  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>를 얻기 위해 비교적 장시간 열처리를 필요로 한다.

FeSi<sub>2</sub>는 용점 1485 K 이하의 온도에서  $\epsilon$ -FeSi와  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>인 금속상으로 존재하고 1243 K 이하에서  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 반도체상으로 존재한다. 일반적인  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>를 얻기 위한 방법은 Fe와 Si 금속을 용융하여 Ingot을 제조하고 냉각한 이후 분쇄한다. 분쇄 분말을 가압 성형, 소결하고, 약 1103 K에서 장시간 열처리하여 금속상인  $\epsilon$ -FeSi와  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>를 반도체상인 하여  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>로 전이 시킨다.<sup>4,5)</sup> 일반적으로 Ingot 제조시 Fe와 Si의 비중 차에 의한 조성의 불균일성을 최소화하기 위하여 용융과정에서 혼합하고 급냉하게 되는데, Fe와 Si분말을 기계적 합금법(Mechanical Alloy, M/A) 이용하면 Ingot 제조 공정을 생략할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 본 연구에서 제작한 유성형 볼밀을 이용하고 공전 회전수를 최대 850 rpm으로 하여 FeSi<sub>2</sub> 분말을 기계적 합금하고 열처리에 의한  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 분말 제조 가능성을 연구하고 분말 소결과 열처리에 의하여 열전특성을 연구하고자 한다.

## 2. 실험방법

Fe-Si 분말을 제조하기 위하여 Fe(>99%, -300 mesh), Si(>99%, -300 mesh), Co(>99%, -300 mesh) 분말을 Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Si<sub>2.01</sub>(x = 0.04, 0.06, 0.08, 0.10)로 칭량한 후 유성형 볼밀에서 10분, 20분, 40분 각각 분말 합금하였다. 이때 공전속도는 850 rpm로 하였다. Co 분말은 n형 도펀트로 사용하였으며 Si를 Si<sub>2.01</sub>로 하여 기계적 합금 동안 볼과 용기로부터 유입되는 Fe를 보상하였다.

사용된 유성형 볼밀의 볼과 용기는 SKD11 재질을 사용하였고 이때 볼의 직경은 8 mm였다. 750 ml 용기에 1 kg 볼을 넣고 100 g 시료를 장입하였으며 산화 방지 및 기계적 합금을 보다 원활하게 하기 위하여 n-hexane 5 ml를 첨가하였다. 시료와 n-hexane 첨가는 Ar 분위기에서 행하였다. 기계 구조상 용기의 자전속도는 공전속도의 3.0배로 설계되었다. 용기의 공전속도가 상대적으로 고속이므로 용기 내 볼의 충돌에너지와 마찰 에너지에 의하여 많은 양의 에너지가 발생하므로 이를 제거하기 위하여 충분한 양의 물로 용기를 냉각시켰다.

기계적 합금한 분말 시료를 Ar 분위기로 1123 K에서 3시간 소결하여 상전이의 결과를 관찰하였다.

Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Si<sub>2.01</sub>(x = 0.04, 0.06, 0.08, 0.10) 조성으로 850 rpm에서 40분 분말 합금한 이후 1123 K-3 hr 분말소결하고 분말을 파라핀 결합제와 혼합한 이후 건조하여 가압 성형하여 pellet으로 제작하였다. 제작한 pellet을 1423 K에서 2시간 소결 후 1123 K에서 25시간 Ar 분위기에서 열처리 하였다. 열처리한 시편을 온도에 따른 전기 전도도와 기전력을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

기계적 합금을 행한 SEM 분석 사진을 Photo 1 나타내었다. Fe<sub>0.96</sub>Co<sub>0.04</sub>Si<sub>2.01</sub> 조성에 대하여 850 rpm에서 기계적 합금을 행하였으며 10  $\mu$ m, 1~2  $\mu$ m 크기로 관찰 하였다. 합금분말의 분포는 Photo 1에서와 같이 비교적 큰 입자와 작은 입자가 공존하며 각각 큰 입자와 작은 입자를 선택하여 보다 자세히 관찰하였다.

Photo 1 SEM 사진을 보면 850 rpm 공전 속도에서 10분 20분 40분 경과에 따른 결과 10분 경과한 시료에 대한 결과 1  $\mu$ m 이하의 미세 입자와 2  $\mu$ m 정도의 큰 입자가 동시에 존재하며 큰 입자를 상세히 관찰하면 굽은 입자 주변에 미세입자가 붙어 있는 형상을 보여준다. 특히 미세 입자는 0.2~0.5  $\mu$ m 입자로 매우 적은 입자 분포를 보이며 이는 Si 분말의 강한 취성에 의하여 빠른 시간 내에

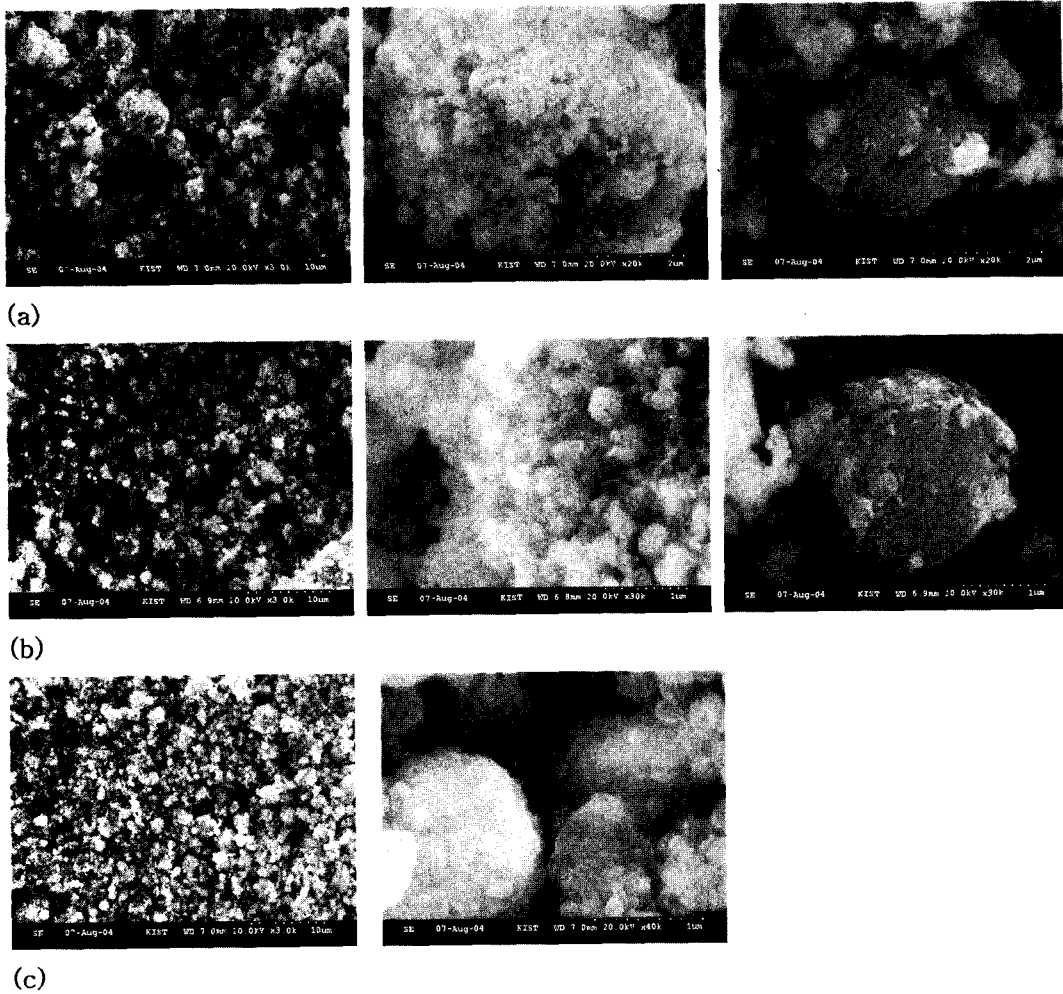


Photo 1. SEM micrographs of  $\text{Fe}_{0.96}\text{Co}_{0.04}\text{Si}_{2.01}$  powders mechanically alloyed for (a) 10 min, (b) 20 min, and (c) 40 min at 850 rpm.

분쇄되어 미립화가 진행되고 용기 내 분쇄 과정에서 볼과 볼 사이의 충격 에너지와 마찰 에너지에 의하여 상대적으로 연성이 강한 Fe 분말 표면에 부착된 것으로 추정된다. 10분 분쇄한 시료와 20분 분쇄한 시료를 보다 상세히 관찰하면 부분적으로 약  $2\mu\text{m}$  정도의 표면이 매끄러운 입자가 관찰된다. 현미경 사진에서 보면  $1\mu\text{m}$  이하의 입자보다 어두운 색을 나타내며 표면이 보다 매끄러운 현상으로 보아 Fe가 과잉인 분말로 추정된다. 그러나  $4\mu\text{m}$  정도의 입자도 함께 관찰되는데 보다 자세히 관찰하면 표면에 매우 미세한  $0.5\mu\text{m}$  이하의 입자가 서로 뭉쳐 있어 보다 큰 입자

를 이루고 있다. 이는 일반적인 기계적 합금과정에서 나타난 바와 같이 비교적 취성이 약한 Fe 입자 주변에 취성이 강한 Si 입자가 압점에 의하여 부착되어 있는 것을 보여 주고 있다. 기계적 합금 시간이 20분으로 증가하면 상대적인 입자 크기가 감소하고 보다 매끄러운 표면 입자 주위에 미세 입자가 보다 많이 발견되고 있다. 기계적 합금 시간이 40분으로 증가하면 전 시료를 통하여 입자 크기가 보다 균일하게 분포하며 모든 입자 표면에 작은 입자들이 부착되어 있는 것을 볼 수 있다. 특히 10분, 20분에 관찰되었던 보다 매끄러운 표면의 입자는 발견되지 않으며 Fe 분말과 Si 분말

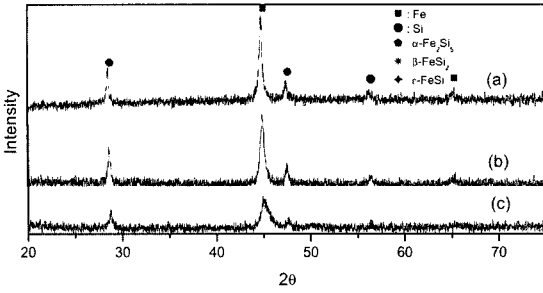


Fig. 1. XRD pattern of Fe<sub>0.96</sub>Co<sub>0.04</sub>Si<sub>2.01</sub> powders mechanically alloyed for (a) 10 min, (b) 20 min, and (c) 40 min at 850 rpm.

의 분말 합금이 거의 진행된 것으로 볼 수 있다. 기계적 합금 과정에서 상 변화를 관찰하기 위하여 XRD 분석을 실행하였다.

Fig. 1은 기계적 합금 시간에 따른 결과다. 10분 기계적 합금을 수행한 시료는 Fe와 Si Peak가 동시에 나타나며 Si peak는 상대적으로 낮고 Fe peak가 상대적으로 높은 것을 알 수 있다. 20분간 기계적 합금을 수행한 시료는 10분 기계적 합금을 시행한 시료보다 상대적으로 Fe, Si peak가 적어지면서 보다 넓은 peak로 진행되며 40분 기계적 합금을 수행한 시료는 Si peak가 거의 사라지고 Fe peak는 그 강도가 매우 낮아짐을 알 수 있다.

Fig. 2는 1123 K, Ar 분위기에서 3-hrs 동안 분말 소결한 시료에 대한 XRD Pattern이다. 10분, 20분, 40분 기계적 합금을 수행한 시료의 경우 공통적

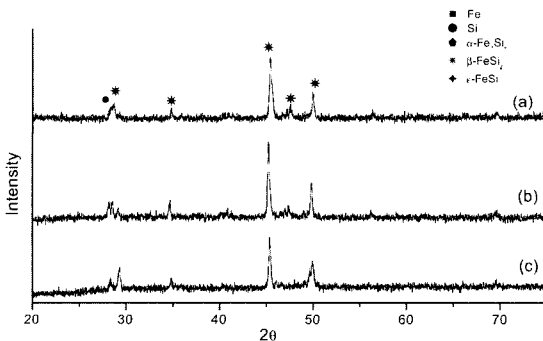


Fig. 2. XRD pattern of Fe<sub>0.96</sub>Co<sub>0.04</sub>Si<sub>2.01</sub> powders mechanically alloyed for (a) 10 min, (b) 20 min, and (c) 40 min at 850 rpm and sintering for 3 hr at 1123 K.

으로 Si peak이 나타나고 있다. 이는 Si를 Si<sub>2.01</sub>로 과량 투입한 결과로 보이며 기계적 합금동안에 850 rpm 고속공전속도에도 불구하고 Fe가 용기나 볼로부터 상대적으로 많이 혼입되지 않은 것으로 보인다.

이는 여러 논문에서 입증한 바와 같이<sup>5-8)</sup> 전식상태 기계적 합금동안에 불과 용기를 Fe, Si 분말이 감싸서 층을 만든 결과 상대적으로 많은 양의 Fe가 혼입되지 않은 것으로 보인다.

Fig. 2는 분말 소결한 결과 10분, 20분, 40분에서도 Fe peak이 나타나지 않고 동시에 모든 분말이 β-FeSi<sub>2</sub>로 전이되었음을 알 수 있다. 즉 10분 동안 기계적 합금 수행이후 분말 소결결과 β-FeSi<sub>2</sub>로 전이됨은 기계적 합금동안 Fe 분말과 Si 분말의 합금이 진행되고 있음을 알 수 있으며 Fe와 Si가 고르게 분포되었음을 알 수 있다. 즉 기계적 합금을 10분간 수행하더라도 1123 K에서 3시간 열처리하면 β-FeSi<sub>2</sub> 상이 형성됨을 알 수 있다.

Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Si<sub>2.01</sub>(x = 0.04, 0.06, 0.08, 0.10) 조성으로 850 rpm에서 40분 분말 합금한 이후 1123 K-3분 분말소결하고 분말을 파라인 결착제와 혼합한 이후 건조하여 가압 성형하여 pellet으로 제작하였다. 제작한 pellet을 1423 K에서 2시간 소결 후 1123 K에서 25시간 Ar 분위기에서 열처리 하였다. 열처리한 시편을 온도에 따른 전기 전도도와 기전력을 측정하였다.

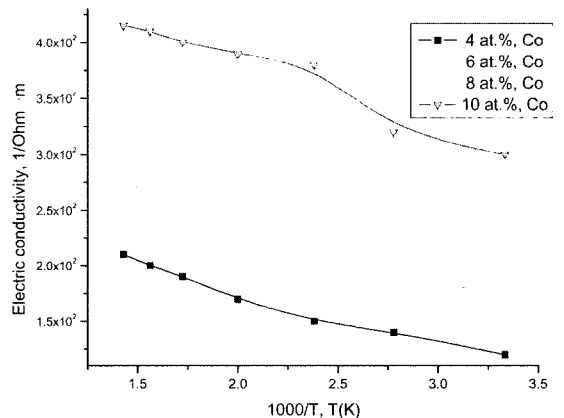


Fig. 3. Temperature dependence of electrical conductivity of β-FeSi<sub>2</sub> samples doped with 4 at.% Co, 6 at.% Co, 8 at.% Co, and 10 at.% Co.

Fig. 3은 온도에 따른 전기전도도 값이다. 전기 전도도는 온도 상승에 따라 증가하였고 Co 함량이 증가함에 따라 증가함을 알 수 있다. 이로써 실험 조건에 따라 제작된 시편은 반도체임을 알 수 있고 Co 증가는 전기전도도를 향상시킨다. 이와 같은 결과는 일반적인현상으로  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>가 반도체 현상을 나타냄을 입증한다. Co 함량이 8 at.%, 10 at.%에서도 반도체 현상을 보여주고 있으며 이는 기계적 합금방식에 의하여 과량의 Co 고용체를 제조할 수 있음을 보여준다.

일반적으로  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>의 온도에 따른 기전력은 저온부에서 상승하고, 상승한 이후 일정한 값을 유지하며 온도가 증가함에 따라 감소하는 현상을 보여준다. Fig. 4에서도 유사한 현상을 보여주며 400 K 천천히 상승하고 440 K 까지 급격히 증가하여 이후 온도에서 급격히 감소하는 현상을 보여주고 있다. 4 at.%, 6 at.%와 8 at.% 시료에서는 유사한 경향성을 보여주나 Co 10 at.%에서는 기전력 값의 급격한 증가현상이 없으며 전체적으로 완만한 값을 보여주고 있다. 이는 Co 양이 과량으로 고용되었을 때 기전력이 증가하지 않음을 보여준다.

E. Belyaev 등의 논문에 의하면 기계적 합금에 의한  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 특성을 관찰하면 Co 고용량이 증가함에 따라 약 400 K에서 급격한 기전력 증가 현상

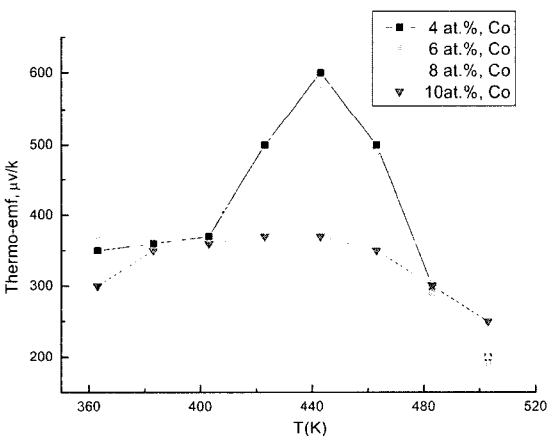


Fig. 4. Temperature dependence of Thermo-emf of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> doped with 4 at.% Co, 6 at.% Co, 8 at.% Co, and 10 at.% Co. Annealing temperature was 1123 K-24 hr.

을 보여주고 있으며 10 at.% Co 고용량에도 동일한 현상이 나타나고 있다. 그러나 본 연구에서는 10 at.%에서 급격한 기전력 증가현상은 나타나지 않았다. 그러나 최대 Co 고용량이 일반적으로 4~6 at.%가 최대임으로 알려진 값 이상으로 8 at.%까지 증가시킬 수 있음을 보여주었고 상세한 실험과 조건에 의하여 10 at.%까지도 가능할 것으로 예측된다.<sup>5-8)</sup>

#### 4. 결 론

중온 열전재료인  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 합성을 위하여 유성형 불밀을 이용하여 공전속도 850 rpm로 기계적 분말합성을 하였다. 850 rpm-40분 조건에서 기계적 합금 결과 비정질의 균일한 합금분말을 얻었다.

850 rpm에서 10분, 20분, 40분 분말 합금한 시료를 1123 K 3시간 분말 소결한 결과 거의  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>로 전이하였으며 10분 시간 기계적 합금과 소결 공정을 거치면  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 합금분말을 얻을 수 있음을 확인하였다.

n-도펀트인 Co를 증가시켜 850 rpm에서 40분 기계적 합금 이후 1123 K-3 hr 분말 소결하고 1423 K에서 소결한 시편을 1123에서 25시간 열처리한 시편의 전기 전도도와 기전력을 온도에 따라 측정 한 결과 모두 반도체 형상을 나타내었으며 약 440 K에서 최대 기전력을 나타내었다. 이는 Co의 고용량을 8~10 at.%까지 증가시킬 수 있음을 확인하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 2003년도 서울시립대학교 학술연구 지원 사업의 의해 수행하였으며 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

- 1) Rowe, D. M., *et al.*, "Modern Thermoelectrics, Holt Rinehart and Winston Ltd." (1983).
- 2) Pai, C. H., "A study on microstructure control and high temperature thermoelectric properties of SiC ceramics", Ph.D Thesis, Univ. of Tokyo

- (1990).
- 3) Rowe, D. M., *et al.*, "CRC handbook of thermoelectric", CRC Press (1999).
  - 4) Sakata, T., Sakai, Y., Yoshino, H. and Fusji, H., "Studies on the formation of FeSi<sub>2</sub> from sintered FeSi-Fe<sub>2</sub>Si<sub>5</sub> Eutetic", *J. Jpn. Inst Met.*, **48**(8), 843 (1984).
  - 5) Belyaev, E., Mamylov, S. and Lomovsky, O., "Mechanical synthesis and properties of thermoelectric material  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>", *J. of Mat. Sci.*, **35**, 2029 (2000).
  - 6) Choi, J. Y., Song, T. H., Lee, H. L. and Pai, C. H., "Effects of microelectric properties of FeSi<sub>2</sub>", *The Korean Journal of Ceramics*, **2**(1), 11 (1996).
  - 7) Ur, S.-C. and Kim, I.-H., "Phase transformation and thermoelectric properties of n-type Fe<sub>0.98</sub>Co<sub>0.02</sub>Si<sub>2</sub> processed by mechanical alloying", *Material Letters*, **57**, 543 (2000).
  - 8) Min, B. G., Kim, I. H. and Lee, D. H., "Preparation and characterization of p-type thermoelectric  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> containing dispersed Si phase", *Korean Journal of Materials Research*, **8**(7), 585 (1998).