

방전플라즈마 소결법으로 제작한 β -FeSi₂ 소결체의 고온 내산화성

장세훈 · 홍지민 · 오익현[†]

한국생산기술연구원 광주연구센터

Oxidation Resistance of SPS (Spark Plasma Sintering) Sintered β -FeSi₂ Bodies at High Temperature

Se-Hun Chang, Ji-Min Hong, Ik-Hyun Oh[†]

Korea Institute of Industrial Technology (KITECH), Gwangju Research Center, Gwangju 506-824, Korea

(2007년 2월 15일 받음, 2007년 3월 2일 최종수정본 받음)

Abstract Oxidation resistance of sintered β -FeSi₂ was investigated at intermediate temperature range in air atmosphere. Fully dense and porous bodies of β -FeSi₂ samples were fabricated by using the Spark Plasma Sintering (SPS). They were annealed at 900°C for 5days to obtain β -FeSi₂ phase. The bulk samples were oxidized at 800, 900 and 950°C in air atmosphere. The high temperature oxidation tests reveal that amorphous SiO₂ layer, similar to Si was formed and grew parabolically on β -FeSi₂. Accelerated oxidation is not observed as well as cracks and grain boundary oxidation. Granular ϵ -FeSi was developed below the oxide layer as a result of oxidation of β -FeSi₂. Oxidation resistance of sintered β -FeSi₂ was excellent for high-temperature thermoelectric application.

Key words Spark Plasma Sintering, β -FeSi₂, ϵ -FeSi, Oxidation resistant.

1. 서 론

열전재료를 이용한 발전은 열에너지를 직접 전기에너지로 바꿔주기 때문에 유독가스의 방출, 기계적 진동이나 소음이 없다.¹⁾ 열전소자는 P형과 N형의 두 종류의 반도체를 연결하여 한쪽에는 고온, 다른 한쪽에 저온을 가하여 주면 전자와 정공이 이동하여 발전을 한다. 그 중 β -FeSi₂는 원료가 풍부하고 낮은 가격, 그리고 무독성 등의 이점이 있고, 고온(982°C)에 안정하다.²⁾ 더욱이, β -FeSi₂는 고온산화성도 우수하다고 알려져 있다. 그 이유는 열역학적으로 β -FeSi₂가 산화 시 Si의 산소표준 Gibb's energy의 변화가 Fe의 산소표준 Gibb's energy 보다 낮기 때문에 보호성 산화막 SiO₂의 형성이 기대되기 때문이다. Fig. 1에 Fe와 Si의 산소표준 Gibb's energy를 나타내었다. 그러나 실제로 β -FeSi₂의 고온 산화특성평가에 관해서는 박막에 대한 반도체 프로세스에서의 산화특성평가 이외에, 열전재료로서 필요로 하는 장시간의 산화특성은 보고되어 있지 않다. 또한, 같은 실리사이드재료인 MoSi₂는 고온에서의 내산화성은 우수하지만, 400에서 600°C의 중·고온에서 특히 다공질에서는 가속산화의 발생이 보고되어 있다.^{3,4)} 실리사이드 재료에서도 필히 고온 산화성이

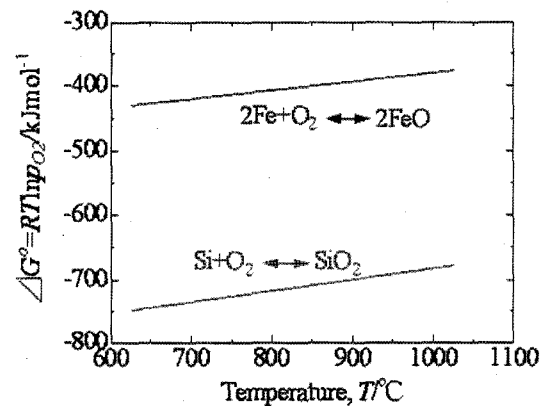


Fig. 1. The change of standard Gibb's energy for oxygen of Fe and Si.

좋다고는 단정 지을 수 없다. 본 연구에서는 치밀하고 다공질 한 β -FeSi₂ 소결체를 제작 후, 고온 산화특성을 평가하였다.

2. 실험 방법

β -FeSi₂ 소결체를 제작하기 위해 원료는 Fe분말(순도: 99.9%)와 Si분말(순도: 99.999%)을 사용하였다. Fe분말과 Si분말을 1:2몰 비율로 아크 용해로에서 용해시킨 후 분말로 분쇄 하였다. 분쇄 후 3.48 g의 분말을 직경 15 mm

[†]Corresponding author
E-Mail : ihoh@kitech.re.kr (I. H. Oh)

의 그래파이트 몰드에 장입하여 진공 중에 800°C과 900°C, 40 MPa의 압력하에서 10분간 SPS(Spark Plasma Sintering)공법을 이용하여 소결하였다. 소결 후 소결체를 진공 중에 Ti스폰지를 산소 게터(Getter)로 넣어 900°C에서 5일간 어닐링을 하였다. 어닐링 후의 시편을 다이아몬드 커터로 1/4로 절단하고, #2000까지 연마 하였다. 밀도는 토루엔을 사용한 아르키메데스법에 의해 측정하였다. 산화 실험은 800°C에서 950°C, 대기 중에서 시편을 세라믹스 도가니에 장입하여 7~21일간 고온산화를 수행한 후 산화 전후의 무게 및 산화층의 두께 증가량을 측정하였다. 산화온도는 K형 열전대를 시편까지 넣어 모니터링 하였다. 온도의 오차는 $\pm 5^\circ\text{C}$ 였다. 산화 전후의 시편을 X선회절(XRD)에 의한 상 측정, 질량측정을 하였다. 시편의 표면과 단면은 주사전사현미경(SEM), 에너지분산형 X선 분광기(EDAX)에 의해 관찰하였다. 단면 관찰을 한 시편은 산화 막을 보호하기 위해 Ni코팅을 한 후, 에폭시로 마운팅 하였다. 코팅은 니켈 전해코팅액을 50°C로 가열하여, 갈바노스타트를 사용하여 0.12 A의 일정 전류에 의해 10분간 코팅 하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 SPS소결을 수행한 시편에 있어서 산화 전의 치밀한 시편의 표면(a)과 다공질 시편 표면(b)을 주사전사현미경으로 촬영한 사진이다. 치밀한 시편에도 다소간

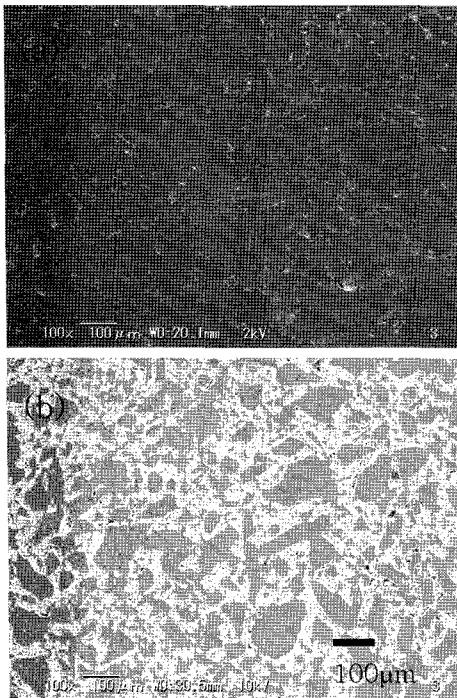


Fig. 2. SEM photographs of SPSed samples before oxidation. (a) dense body (b) porous body.

의 작은 기공이 관찰됨을 알 수 있다. 시편의 상대밀도를 계산하기 위해 β -FeSi₂의 이론밀도는 4.93 g/cm³로 했다.⁵⁾ 900°C에서 소결한 시편은 평균 97%의 상대 밀도를 나타내었으며, 800°C에서 소결한 시편은 평균 86%의 상대밀도를 나타내었다. 여기에서 상대밀도가 97%인 시편을 치밀화된 시편, 상대밀도가 86%인 것을 다공질 시편으로 칭하기로 한다.

Fig. 3은 치밀한 시편과 다공질 시편의 산화 전(a)과 산화 후(b)의 XRD pattern을 나타낸다. 치밀한 시편과 다공질 시편 모두 ϵ 상이 산화 전보다 산화 후 강하게 검출 되었지만, 크리스토팔라이트(cristobalite)와 같은 산화물의 피크는 발견할 수 없었다.

Fig. 4는 산화 후 치밀한 시편과 다공질 시편의 질량변화를 각각 나타낸다. 다공질 시편과 치밀한 시편 모두 질량은 증가하였으며, 다공질시편의 경우가 질량 증가량이 더 큰 것을 알 수 있다. 치밀한 시편의 경우 질량변화는 발생하였지만 증가량은 매우 미미함을 알 수 있다.

Fig. 5는 900°C에서 14일간 산화시킨 치밀한 시편과 다공질 시편의 표면을 주사전사현미경으로 촬영한 사진이다. Fig. 2의 산화 전 표면과 비교해 보면 산화 후 두

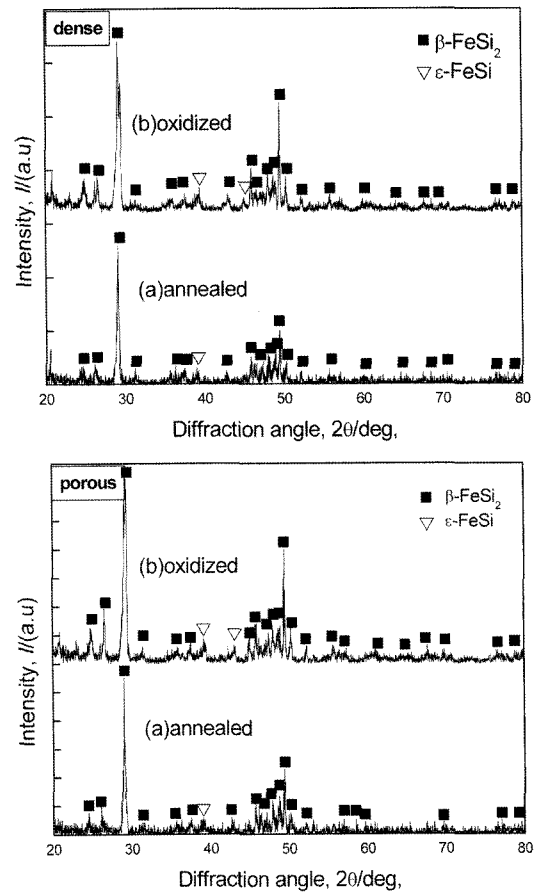


Fig. 3. XRD patterns of SPSed dense and porous samples. (a) annealed body (b) oxidized body.

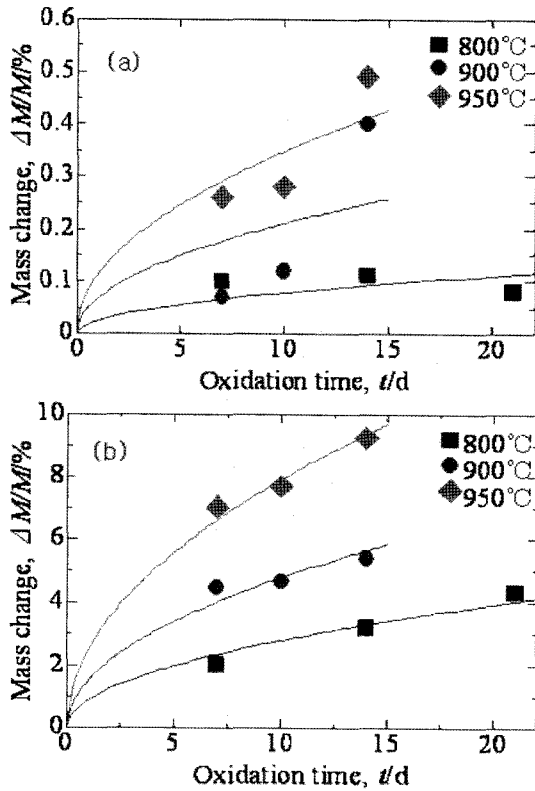


Fig. 4. Mass change of SPSed samples oxidized at 800-950°C for 7-21 days in air. (a) dense body (b) porous body.

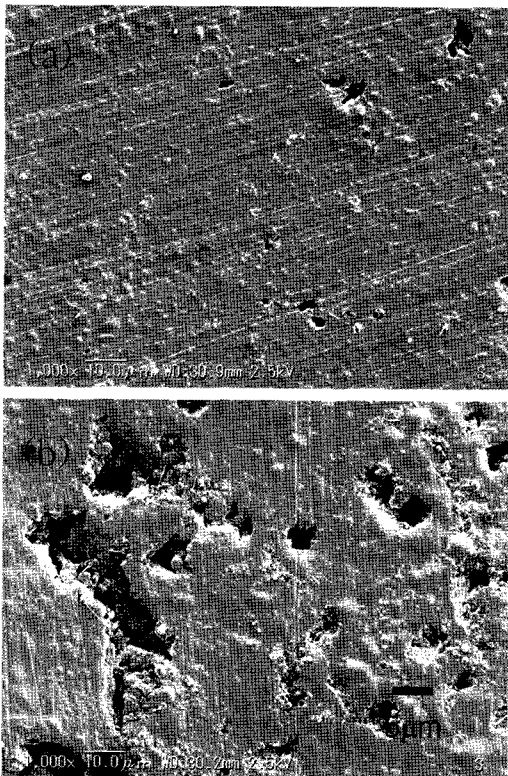
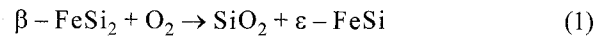


Fig. 5. SEM photographs of SPSed samples oxidized at 900°C for 14 days in air. (a) dense body (b) porous body.

시편 모두 매끄럽지 못하고 울퉁불퉁한 표면을 지니고 있음을 알 수 있다. 하지만 두 시편 모두에서 크랙이나 박리현상은 관찰되지 않았다.

Fig. 6는 900°C에서 14일간 산화한 치밀한 시편(a)과 다공질 시편(b)의 단면 사진을 각각 나타낸다. 치밀한 시편의 산화층 두께는 평균 0.95 μm가 형성되었으며 다공질 시편의 경우 1.16 μm의 산화층이 형성됨이 관찰되었다. 이 산화층은 Fig. 3의 XRD 패턴에서 산화물이 검출되지 않은 것으로 보아 비정질 SiO₂라고 생각되며, 비정질 특유의 피크형상이 발견되지 않은 것은 산화층이 매우 얇기 때문으로 사료 된다. 다공질 시편의 경우는 재료 내부의 기공에서도 산화층이 형성되어 있음이 관찰되었다. 이는 산소가 기공을 통해 시편 내부에 도달하여 기공 표면에 산화층을 형성한 것이며, 이는 Fig. 4(b)에서 얻어진 결과에 나타난 것처럼 치밀한 시편과 비교했을 때 상대적으로 높은 질량 증가를 가져온 결과이다. 하지만, 두 시편 모두 입계산화나 박리현상에 의한 이상 가속산화는 발견되지 않았다. 또한 치밀한 시편과 다공질 한 시편 모두 산화층의 바로 밑에 콘트라스트가 하얗게 보이는 부분이 균대균대 관찰되었는데 EDAX분석 결과 하얗게 보이는 부분에서 β-FeSi₂와 비교해서 Fe성분이 많고 Si성분이 적게 검출된 것과 산화 전의 XRD pattern 보다 산화후의 XRD pattern에서 ε상이 강하게 검출된 것으로 미루어보아 β-FeSi₂의 Si이 산화되어 SiO₂층이 형성된 것으로, ε-FeSi가 생성되는 반응,



이 발생한 것으로 생각된다. ε-FeSi의 위에 생성한 산화층은 β-FeSi₂의 위에 생성한 반응층과 비교할 때 두께 및 외견상 틀린 점을 발견할 수 없었다. 그러므로, β-FeSi₂의 고온산화시 생성한 ε-FeSi상이 내산화성에 큰 영향을 끼치지 않는 것으로 사료된다.

Fig. 7은 치밀한 시편과 다공질시편을 산화시킨 시편의 단면사진에서 얻어낸 산화막 두께의 시간 의존성을 나타낸다. 산화두께는 치밀한 시편과 다공질시편에서 특이한 차이는 없었다. 산화막의 성장은 Fig. 7에서 알 수 있듯이 포물선 거동인

$$X^2 = k_p t \quad (2)$$

에 따른다. X는 산화층의 두께, t는 산화시간, k_p는 포물선 가속도정수를 가리키며 얻어진 결과에 근거하여 포물선 가속도 정수를 계산하였다.

Fig. 8은 계산되어진 포물선 가속도 정수의 온도의존성을 나타내며, 참고로 Si,⁶⁾ NiSi₂,⁷⁾ TiSi₂,⁸⁾ PtSi,⁸⁾ CoSi₂,⁸⁾ FeSi₂⁹⁾의 k_p보고치를 그래프 안에 같이 나타내었다. 여기에서, 보고치는 반도체 프로세스에서의 산화시험 결과로서 약 60 nm 정도의 매우 얇은 박막의 보고치

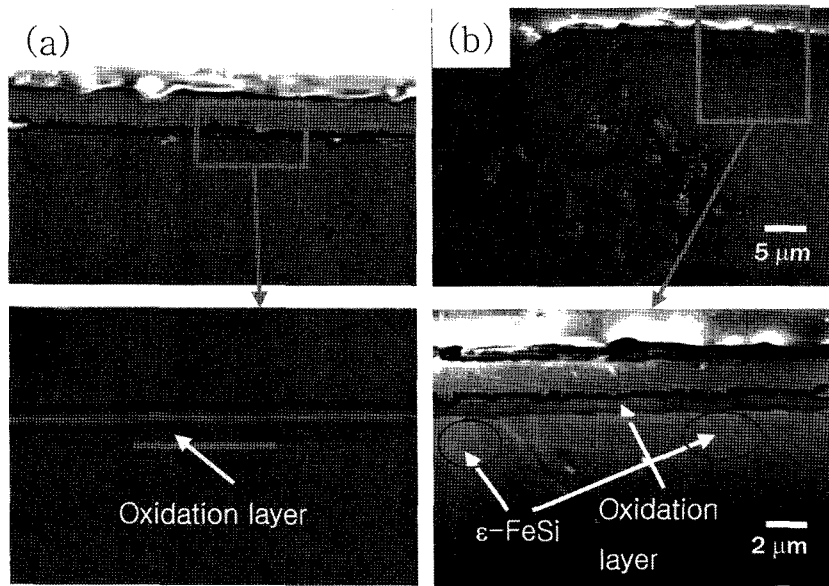


Fig. 6. Cross-sectional SEM photographs of SPSed samples oxidized at 900°C for 14 days in air. (a) dense body (b) porous body.

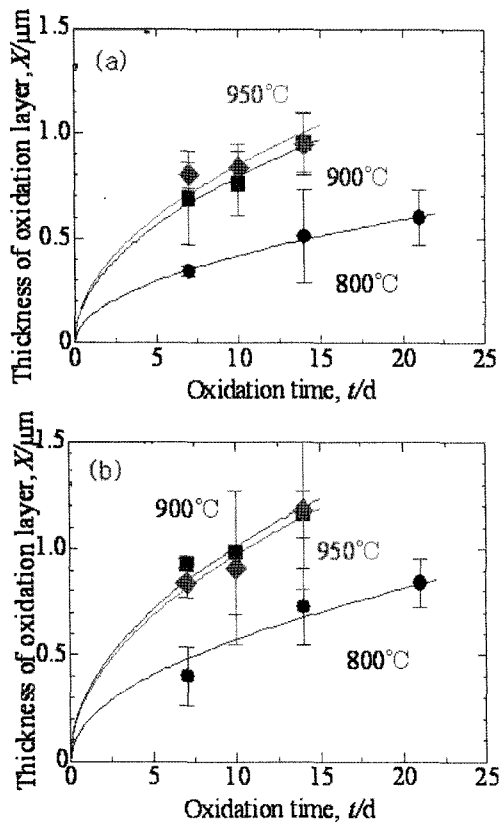


Fig. 7. Thickness of oxidation layer as a function of oxidation temperature and time for SPSed samples. (a) dense body (b) porous body.

이다. 치밀한 시편과 다공질 시편 모두 $\text{Si}^{(6)}$ 의 k_p 와 거의 일치하고 있으며, 이 실험결과는 Deal과 Grove가 제안한,¹⁰⁾

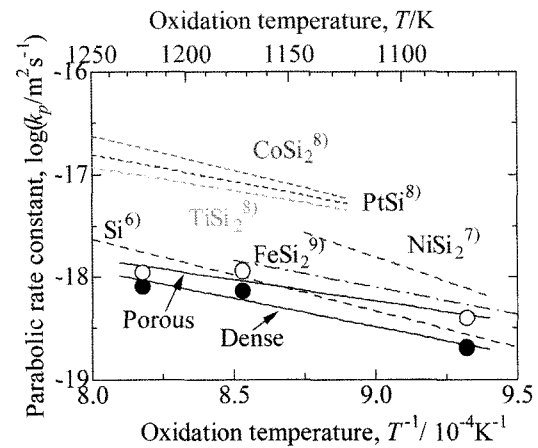


Fig. 8. Temperature dependence of parabolic rate constant (k_p) on the growth of oxidation layer.

$$X^2 = -2DKV_{\text{SiO}_2}(\text{Po}_2^{\text{II}} - \text{Po}_2^{\text{I}})t = k_p t \quad (3)$$

을 따르는 것을 알 수 있다. 여기에서, D 는 SiO_2 에 고용된 산소분자의 확산계수, K 는 산소분압 0.1 MPa에 의한 SiO_2 안에서의 산소분자의 고용도, V_{SiO_2} 는 SiO_2 물체적, Po_2^{II} 는 산화층과 소결체의 계면 산소분압, Po_2^{I} 는 산화층표면의 산소분압을 가리킨다.

본 연구에서 얻어진 k_p 를 이용할 경우, 어떤 주어진 산화온도에서 산화층의 두께를 예측 할 수 있음을 알 수 있다. 향후 βFeSi_2 가 열전소자로서 사용 될 경우 실 사용온도는 약 800°C 정도로 예상 되며, SPS공법으로 제작된 βFeSi_2 의 열전소자를 대기중에서 약 1년간 사용하여도 산화층의 두께는 약 3 μm 정도로 크게 증가하지

않아 매우 우수한 고온 내산화 특성을 나타낼 것으로 기대된다.

4. 결 론

본 연구에서는 방전플라즈마 소결법으로 900°C와 800°C의 소결 온도에서 치밀한 시편(상대밀도: 97%)과 다공질 시편(상대밀도: 86%)을 각각 제작하였으며, 900°C에서 5일간 어닐링 후 얻어진 β -FeSi₂를 800~950°C의 온도범위에서 7~21일간 산화 실험을 수행하여 얻어진 결과는 다음과 같다.

1. β -FeSi₂소결체의 표면에 Si과 동일한 비정질 SiO₂ 산화층이 형성 되었으며, 산화층의 형성은 직선치를 나타내지 않고 완만한 포물선거동을 나타내었다.
2. 산화실험 후 치밀한 시편뿐만 아니라 다공질 시편에서도 산화층의 형성속도는 빠르지 않다는 것을 알 수 있었으며 두 시편 모두 크랙이나 박리현상, 그리고 입계산화에 의한 가속산화는 발견 되지 않았다.
3. Si의 선택산화에 의해 α -FeSi상의 생성이 확인되었으나, 산화 특성에는 큰 영향을 미치지 않은것으로 관찰되었다.

4. 향후, β -FeSi₂소결체가 열전소자로서 응용될 경우 매우 우수한 고온 내산화 특성을 나타낼 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

1. M. Ito, H. Nagai, T. Tanaka, S. Katsuyama and K. Majima, J. Alloy. Com (Ohm-sha, Inc., 2003) P. 319, 303 (2001).
2. M. Terry, Tritt, Recent Treds in Thermoelectric Materials Research I., (Academic press) P. 1.
3. K. Kurokawa, H. Houzumi, I. Saeki and H. Takahashi, Mater. Sci. Eng., A261, 292 (1999).
4. K. Yanagihara, K. Przybylski and T. Maruyama, Oxid. Met., 47, 227 (1997).
5. S. Fukuda, T. Asaoka and T. Masui, J. JPN Soc. Powder and Powder Metal., 50, 458 (2003).
6. A. S. Grove Physics and Technology of semi-conductor Devices., P. 31 (Ohm-sha, Inc., 2003)
7. G. J. Huang and L. J. Chen, J. Appl. Phys., 78, 929 (1995).
8. W. J. Strydom and J. C. Lombard, Thin Solid Films., 131, 215 (1985).
9. N. Lundberg, U. Erlesand and M. Östling, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 260, 417 (1992) .
10. B. E. Deal and A. S. Grove, J. Appl. Phys., Vol. 36, 3770 (1965).