분말야금법으로 제조된 FeSi₂ 열전특성 화합물의 열처리 시간에 따른 미세조직과 상변화

박경태 · 신진교^a · 홍순직^b · 천병선^{c*}

충남대학교 녹색에너지기술전문대학원, ^a국방과학연구소,
^b공주대학교 신소재공학부 및 희소금속연구소, ^c충남대학교 나노소재공학원

Phase Transformation and Microstructure of FeSi₂ Thermoelectric Compounds Manufactured by Powder Metallurgy

Kyoung-Tae Park, Jin-Gyo Shin^a, Soon-Jik Hong^b, and Byong-Sun Chun^{c*}

Graduate School of Green Energy Technology, Chungnam National University, 79 Daehak-ro,
Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Republic of Korea

^aAgency for Defense development, 305-152, Republic of Korea

^bDivision of Advanced Materials Engineering & Institute for Rare Metals Kongju
National University, Cheonan 330-717, Republic of Korea

^cDepartment of metallurgical engineering, Chungnam National University,
79 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Republic of Korea

(Received November 8, 2010; Revised November 30, 2010; Accepted December 10, 2010)

Abstract In this study, FeSi₂ as high temperature performance capable thermoelectric materials was manufactured by powder metallurgy. The as-casted Fe-Si alloy was annealed for homogenization below 1200°C for 3 h. Due to its high brittleness, the cast alloy transformed to fine powders by ball-milling, followed by subsequent compaction (hydraulic pressure; 2 GPa) and sintering (1200°C, 12 h). In order to precipitate β-FeSi₂, heat treatment was performed at 850°C with varying dwell time (7, 15 and 55 h). As a result of this experiment thermoelectric phase β-FeSi₂ was quickly transformed by powder metallurgical process. There was not much change in powder factor between 7h and 55h specimens.

Keywords : Powder Metallurgy (PM), Thermoelectric Material, β-FeSi₂, Power factor

1. 서 론

오늘날 화석 연료의 고갈과 친환경 Eco-Energy 기술의 수요가 급증에 따라 열전 재료의 관심이 집중되고 있다. 선진국에서는 열전재료에 대한 연구가 수십년전 부터 진행 중에 있으며, 우주항공, 해저기술, 폐열발전기등 다양한 분야에서 현재 적용되고 있고, 그 수요도 확장되고 있는 추세이다[1]. 열전발전은 재료의 열을 이용하여 전기로 변환 시킬 수 있는 유일한 기술이며 태양열, 해수의 온도차, 지열등의 자연

상태의 열이나 열에너지의 가치가 있음에도 불구하고 현재 상용화 되지 못하고 있는 실정이다. 또한 열전재료를 이용하여 사용이 어려운 온, 배수나 전기로, 쓰레기 소각로, 자동차 등에서 배출 되는 산업 폐열을 사용할 수 있는 전기 에너지로 변환 할 수 있다는 점에서 에너지의 효율적인 사용과 관리가 가능하다[2]. 열전 발전은 다른 발전 방식에 비해 출력규모가 작아 소용량 발전장치를 제작 할 수 있고, 구조가 간단하고 가동부가 불필요함으로 우주와 같은 극한적 상황 환경에 사용이 가능 하고, 소음이 적으며 이

*Corresponding Author : [Tel : +82-42-821-6587; E-mail : pfcbs@cnu.ac.kr]

동이 가능 하므로 군사용 발전기 등과 같이 안정성과 높은 신뢰성이 요구되는 상황에 적합하다.

열전 현상은 재료의 양단에 온도차가 발생되면 이에 따른 기전력이 발생하게 되는 현상(Seebeck 효과)을 이용하여 열을 전기 에너지로 직접 변환하는 가장 단순한 형태인 열전 발전에 응용 할 수 있으며, 이중 금속을 연결한 회로에 직류를 흘리면, 전류 방향에 따라서 흡열 또는 발열이 일어나는 현상(Peltier 효과)을 이용하여 열전냉각/가열 장치에 적용 시킬 수 있다. 열전 발전 효율은 시스템의 고온부와 저온부의 온도차가 클수록 좋아지며, 열전재료 성능 지수인 $Z(Z=\sigma a^2/k)$ 가 증가 할수록 높아진다. 여기서 σ 는 전기 전도도, a 는 Seebeck 계수, k 는 열전도율을 나타낸다. 또한 열전 재료는 온도 의존성이 크기 때문에 성능지수의 최대 값이 지시하는 온도에 따라 저온용(실온~100°C), 중온용(200~600°C), 고온용(700°C이상) 3가지로 분류 할 수 있다.

현재 Bi₂Te₃나 PbTe등의 반도체 화합물들이 냉각 장치나 발전 재료로 상업적으로 이용되고 있다. 이 재료들은 ZT(무차원 성능 지수) 1 정도로 크지만 1000°C 이상의 고온에서 쉽게 산화되고 분해되며, 용해되는 등 고온에 적용하기에는 많은 어려움이 따른다. 하지만 FeSi₂ 화합물은 우선 원재료가 저가 이며, 지구상에 자원이 풍부 하고, 단순한 세라믹 공정으로 제조가 가능하다. 또한 800°C 까지의 고온에서도 내산화성과 내식성이 우수하여, 고온용 열전 재료로 많은 각광을 받고 있다[3].

그림 1의 Fe-Si 계의 평형 상태도에 따르면 고온상인 α -Fe₂Si₅, ϵ -FeSi 상과 저온상인 β -FeSi₂ 상이 존재 한다. 특히 β -FeSi₂ 상은 반도체 화합물로서 열

전 특성을 나타내며 포석반응(982°C)이하의 온도에서는 단상으로 존재 하고, 화학양론적으로 매우 안정한 상을 가진다. 열전 특성을 향상시키기 위해서는 β -FeSi₂ 상으로의 상전이가 필요하며 상태도에 따르면 공식반응($\alpha \rightarrow \beta + Si$)과 포석반응($\alpha + \epsilon \rightarrow \beta$)에 의하여 변화한다. 일반적으로 $\alpha + \epsilon \rightarrow \beta$ 로의 상전이는 주조재에 경우에는 100시간 이상의 열처리 시간이 필요하다고 알려져 있다[4]. 본 연구에는 분말 야금법으로 화합물의 벌크화를 진행하였으며, 분말야금법이 가지는 높은 상변형 에너지밀도로 주조재에 비해 열처리를 통하여 빠른 상변화를 이룰 것으로 예측되며, 규화물이 가지는 취성을 완화시킬 것으로 판단된다[5]. 열처리 온도는 포석점이하의 온도인 850°C에서 실시하였으며, 상변화가 미세조직과 열전 특성에 미치는 영향에 대해서 조사 하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 분말야금법으로 제조된 FeSi₂ 진성 반도체 재료의 미세 조직과 열전특성을 알아보기 위해 Fe(순도 99.99%), Si(99.99%)를 이용하여 Fe와 Si의 원자비가 2:1의 비율로 정확하게 측정된 후 플라즈마 용융(Vacuum Plasma Melting, VPM)장치를 이용하여 주조재를 제조 하였다. 제조된 주조재는 편석을 제거하기 위해서 진공 분위기에서 1,200°C 온도로 확산열처리를 수행하였고, 이렇게 제조된 확산열처리재를 적당한 크기로 분쇄 후, 볼 밀링을 통해서 24시간 동안 기계적으로 파쇄 하여 분말을 제조 하였다. 볼 밀링 공정에서 볼의 크기는 직경 10 mm의 지르코니아 볼을 사용 하였고, 볼과 분말의 부피 비는 10:1로 하여 밀링을 수행 하였다. 제조된 분말은 4 μ m이하의 범위의 입도분포를 나타내고 있으며, 평균입도는 2 μ m였다. 성형체를 제조하기 위해서 직경 18 mm의 초경합금으로 된 원통형 금형에 분말을 장입한 후, 별도의 바인더를 섞지 않은 분말을 압력을 선형적으로 증가시켜 20초 동안 2GPa로 승압하였으며, 이 상태에서 20초 동안 압력을 유지하였다. 본 성형은 금형의 축방향으로 가압하였으며 성형체를 금형에서 분리 하지 않고 가압편치 및 더미의 방향을 바꾸어 성형을 실시했다. 성형은 시편당 4회 반복성형을 실시하였으며 이에 따라 이론밀도 대비 98.5%의 고밀도 성형체를 제조 할 수 있었

Fig. 1. A phase diagram of Fe-Si binary system.

Fig. 2. Line diagram of the experimental procedure of FeSi_2 thermoelectric compounds processed by powder metallurgy.

다. 소결은 고진공(10^{-4} torr)에서 1200°C 의 온도로 12시간 동안 수행하였으며, 이렇게 제조된 소결체는 850°C 의 온도에서 각기 다른 시간(7, 15, 55시간)으

로 $\beta\text{-FeSi}_2$ 변환을 위한 열처리를 수행한 뒤, 성형성과 미세조직을 관찰하고 성분조사를 위해 SEM을 이용하여 관찰하였으며, 열전변환 특성을 평가하였다. 본 실험에 대한 전반적인 진행공정을 그림 2에 나타냈다.

3. 결과 및 고찰

그림 3(a)는 Fe와 Si 원자비 2:1의 비율로 플라즈마 아크 멜팅법으로 용해한 FeSi_2 주조재이고, 그림 3(b)는 이 주조재를 1200°C 에서 균질화 열처리를 수행한 시료의 단면조직 사진을 각각 나타내고 있다. 그림 1의 Fe-Si 계의 2원계 상태도에 따르면 고온상인 $\alpha\text{-Fe}_2\text{Si}_3$, $\epsilon\text{-FeSi}$ 상과 저온상인 $\beta\text{-FeSi}_2$ 상이 존재 하며, 주조재의 조직은 고온 정출상에 해당된다. 전체적으로 밝은 부분의 기지상과 회색 부분 정출상으로 나누어져 관찰이 되는데 밝은 색인 기지상은 α -상이고, 회색부분의 정출상은 ϵ -상이다. 주조재의 경우는 미고용 불순원으로 보이는 입자들이 주조재 전반에 균일하게 분포 하에 있고 ϵ 상도 조대하게 존재하지만 1200°C 에서 3시간 동안 균질화 열처리한 결과 미고용 불순상은 대부분 사라졌으며, ϵ 상의 크

Fig. 3. Optical microstructures of (a) as-casted FeSi_2 and (b) homogeneous heat treated FeSi_2 produced by Vacuum Plasma Melting.

기도 감소하였다. 이는 응고점 이하의 높은 온도에서 수행한 열처리를 통해 미세 불순물들이 기지상으로 확산되어 대부분 고용되었다고 보여진다. 열전특성이 우수한 것으로 알려진 β -FeSi₂ 상은 열처리를 통해서 석출이 되며, 일반적으로 주조재의 경우 100시간 이상의 열처리를 통해서 변태한다고 알려져 있다. 그림 1의 상태도에서 나타나는 것과 같이 공석반응($\alpha \rightarrow \beta + \text{Si}$)과 포석 반응($\alpha + \varepsilon \rightarrow \beta$)에 의하여 변화한다.

본 조직검사 결과는 고밀도 에너지 열원을 이용하는 플라즈마 용융으로 Si의 높은 비율에도 불구하고 Fe와의 합금화가 비교적 양호하게 이루어진 것을 확인할 수 있었으며 이는 기계적 파쇄를 통해 분말화하는 본 공정에서 조성의 이질화가 크지 않을 것으로 판단된다. 또한 균질 열처리를 통하여 수에서 수십 μm 크기의 불순개재물의 기지상으로의 고용은 추후에 상변화 시 화학양론적으로 β -FeSi₂의 기지화를 촉진 시킬 것으로 판단된다[6].

본 연구에서는 균질화 열처리된 주조재를 조분쇄 후, 볼 밀링법을 이용하여 기계적으로 파쇄하였다. 볼 밀링의 조건은 10 mm볼 크기와 200 rpm의 회전 속도로 100시간 동안 분쇄하였으며, 제조된 분말의 주사전자현미경을 그림 4에 나타냈다. 일반적으로 연성이 강한 재료는 장시간 볼 밀링 과정에서 파쇄 및 용접과정이 반복적으로 일어나서 구형의 형상을 나타내는 것이 일반적 이지만 제조된 FeSi₂ 주조재는

Fig. 4. SEM micrographs of FeSi₂ Powders (Milling condition: 200 rpm, 10 hr).

경도가 850 Hv정도로 강도가 높은 재료이고, 취성이 매우 심하기 때문에 분말의 전체적인 형상은 조각이 난 각진 형상을 보이고 있다. 장시간 볼 밀링 공정을 진행하였지만 구상화가 이루어지지 않은 것은 조성적으로 용질원자인 Si의 높은 비율[7]과 화합물의 높은 취성이 원인인 것으로 판단된다. 제조된 분말의 정확한 크기 분포를 알아보기 위하여 입도분석을 수행하였으며, 그 결과를 그림 5에 나타냈다. 제조된 분말의 크기는 1~4 μm 의 미세한 크기를 나타내고 있었으며, 평균입도는 약 2 μm 이다. 비교적 저 에너지 밀링공정으로 제조된 분말이지만, 원재료의 취성이 강하여 미세한 분말을 제조할 수 있었고, 좁은 범위의 분말 입도분포는 성형밀도 증가와 균일한 미세

Fig. 5. Powder distributions of ball milled FeSi₂ powders (2 μm) using zirconia ball for 100 hrs.

Fig. 6. A photograph showing compaction condition after repeated (4times) pressing.

Fig. 7. A Comparison of density between (a) pre-compacted and (b) sintered FeSi_2 Compounds.

조직제어에 장점으로 작용 될 것으로 사료된다[8].

이와 같이 제조된 분말은 12 mm 직경의 원형 몰드에 장입 하고 상온에서 2 GPa의 압력으로 4회 반복 성형을 하였다. 그 후 1200°C에서 10시간 동안 소결하였으며, 제조된 소결체의 형상 사진을 그림 6에 나타냈다. 본 연구에서는 축 방향으로 4회 반복 성형 결과 고밀도의 소결체를 얻을 수 있었으며, 소결시 이론밀도에 거의 근접 하는 밀도치(98.5%)를 나타내었다(그림 7). 이와 같은 높은 소결밀도는 일부 논문에서 보고된 70~80% 밀도 보다 높은 값을 나타냈다[9]. 이와 같은 높은 소결체 밀도는 상변화를 위한 열처리시 빠른 상변화의 구동력으로 작용할 것으로 예상된다. 또한 분말야금법으로 제조한 기존의 FeSi_2 화합물의 단점으로 작용 하는 다공성을 상당한 부분 낮출 수 있을 것으로 사료된다.

이와 같이 제조된 소결체는 열처리온도 850°C와 10^{-4} torr의 진공분위기에서 각각 3, 7, 55시간 동안 열처리를 수행하였고, 열처리된 시료는 열처리 시간

Fig. 8. XRD patterns of as-sintered and heat-treated FeSi_2 ; (a) as-sintered FeSi_2 , heat-treated for (b) 7 hrs, (c) 15 hrs and (d) 55 hrs.

에 따른 상변화 해석을 위하여 X-선 회절 분석 시험을 실시하였으며, 그 결과를 그림 8에 나타냈다.

소결체에서는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{Si}_5$, $\beta\text{-FeSi}_2$ 및 $\epsilon\text{-FeSi}$ 상이 혼재 하였으며, 소결공정을 통해서 주조재에서 보여 지던 잔존 Si는 완전히 사라진 것을 알 수 있었다. 열처리된 시편에서는 열처리 시간이 증가함에 따라 $\alpha\text{-Fe}_2\text{Si}_5$ 상과 $\epsilon\text{-FeSi}$ 상이 사라지고 $\beta\text{-FeSi}_2$ 상분율이 증가 하였으며, Si상이 일부 석출되는 것을 알 수 있었다. 이는 그림 1의 상태도에서 알 수 있듯이 850°C에서 열처리 수행하는 경우 공식반응에 의한 $\alpha\text{-Fe}_2\text{Si}_5$ 상이 $\beta\text{-FeSi}_2$ 상과 Si로의 석출이 일어났으며, 또한 $\alpha\text{-Fe}_2\text{Si}_5$ 와 $\epsilon\text{-FeSi}$ 가 $\beta\text{-FeSi}_2$ 상으로 천이 되는 포석반응도 수반 되었다. 열처리 시간이 증가 하면서 소결체에서 소량 존재 하던 ϵ -상은 3시간 열처리를 통해 완전히 사라지는 것을 알 수 있었으며, α -상은 55시간 열처리를 통하여 대부분 사라짐 것을 알 수 있었다.

주조재의 경우 100시간 정도 열처리를 해야 β 상의로의 완전한 변태가 일어나는데 반해, 본 연구결과에서 볼 수 있는 것과 같이 짧은 시간 안에 상 변화가 이루어진 것은 장시간 밀링 공정을 통해 미세 분말이 가지는 높은 변형에너지에 의한 것으로 사료된다. $\beta\text{-FeSi}_2$ 상은 orthorhombic구조를 지니며 0.85의 band energy gap을 가진 열전반도체 성질을 갖는다

Fig. 9. Cross-sectional Microstructures of FeSi₂ observed by SEM; (a) sintered FeSi₂, (b) heat treated for 55 hrs, (c and d) EDS point profiles.

Fig. 10. Change in power factors with varying heat treatment time at 300°C.

고 알려져 있으며 빠른 β -상으로 변태는 열전 효율 측면에서 장점으로 작용될 것으로 사료된다[10].

그림 9는 FeSi₂ 소결체와 열처리된 시편의 단면 미세조직을 주사전자현미경으로 분석한 결과를 나타내고 있다. 그림 9(a)는 소결체의 조직사진이고 그림 9(b)는 55시간 열처리를 수행한 사진이며, (c)와 (d)는 각 상의 EDS 분석결과이다. 밀도 측정 결과와 일치하게 기공은 거의 나타나지 않았음을 확인 할 수 있었으며, 회색부분의 기지상은 EDS분석 결과 Fe와 Si의 원자비가 1:2인 β 상으로 밝혀졌으며, 검은색으로 나타나는 상은 원자비가 2:4.5정도를 띠는 α 상으로 판단된다. SEM으로 관찰한 소결체의 미세조직에서는 XRD분석 결과 소량 존재하는 ϵ -상은 거의 관찰되지 않았으며, 55시간 열처리를 수행한 결과 거의 모든 상이 β 상으로 천이 하였다.

그림 10은 열처리시간에 따른 열기전력(power

factor)를 측정 한 결과이다. 지백계수(Seebeck coefficient) 측정 온도는 300°C에서 수행하였으며, 전기비저항 값은 4 point probe 측정법을 이용하여 면저항을 측정하였다. 열기전력 수치는 열처리 시간에 따라서 증가함을 알 수 있었는데 이는 열처리 시간 동안 포정반응과 공정반응에 의해서 β 상의 상분율이 증가에 기인한 것으로 사료된다[10]. 또한 7시간과 55시간 열처리한 시편 사이의 열기전력 증가 폭이 크지 않은 이유는 미세 분말이 가지는 큰 변형 에너지에 기인하여 빠른 시간에 상(phase) 전이가 이루어졌기 때문으로 판단된다[11].

4. 결 론

분말야금법으로 제조된 β -FeSi₂ 열전반도체 화합물의 열처리 시간에 따른 상변화 및 미세구조에 대한 연구를 진행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 주조재의 경우 1200°C에서 3시간 동안 균질화 열처리를 통해서 주조재가 가지는 Si 미립자들이 기지내로 확산되어 사라지고, ϵ -FeSi₃상의 크기가 감소하였다.
- 2) 제조된 주조재를 24시간 동안 볼 밀링을 수행한 결과 약 2 μ m크기의 평균입도를 얻을 수 있었으며, 반복 가압성형 및 소결 공정을 통하여 98.5%의 고밀도 성형체를 제조할 수 있었다.
- 3) 제조된 소결체를 7, 15, 55 시간 동안 열처리한 결과 열처리 온도가 증가함에 따라 포정반응과 공정반응에 의해 금속상인 α -Fe₂Si₅와 ϵ -FeSi₃상이 사라지고 β -FeSi₂상이 증가하였다.
- 4) Power factor 측정결과 열처리 시간이 7시간에서 55시간으로 증가함에 따라 2.6×10^{-3} W/mk에서 3.2×10^{-3} W/mk으로 크지 않은 증가 폭을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 충남대학교 산학협력단의 학술연구지원 사업으로 시행된 'Fe(Mn)-Si계 열전 냉각소재의 성형 가공에 의한 미세조직 제어와 열전성능' 과제의 연구비지원으로 수행되어 이에 감사 드립니다.

참고문헌

- [1] D. M. Rowe and C. M. Bhandari: Modern Thermo-

- electrics, Holt, Rinehart & Winston Ltd, London, (1983) 113.
- [2] C. Vining and J. P. Fleurial: Babrow press, Proc. 10th ICTEC, Cardiff, UK (1991).
- [3] H. Y. Chen: Journal of Applied Physics, **94** (2003) 6621.
- [4] I. Nishida: Phys. Rev, **B7** (1973) 2710.
- [5] H. Nagai, I. Maeda, S. Katsuyama, K. Majima: Powder and Powder Metallurgy J. Jpn. Soc, **41** (1994) 560.
- [6] S. Shimada: Materials Characterization, **36** (1996) 43.
- [7] D. M. Rowe: CRC Handbook of Thermoelectrics, CRC press (1994).
- [8] A. P. Beg: Powder Metall., **36** (1993), 107.
- [9] J. S. Shim: J. Korean Powder Metall. Inst., **15** (2008) 5.
- [10] T. Kojima: J. Jpn. Inst. Met., **48** (1984) 843.
- [11] A. Al-Rashed: International Conference on Materials by Powder Technology, (1993) 513.