

FeSi₂ 변태의 속도론적 연구 (Transformational Kinetic Study of FeSi₂)

은영효, 민병규, 이동희
연세대학교 금속공학과

1. 서론

FeSi₂ 열전재료는 고온 안정성과 기계적 강도 외에, 원료의 풍부함으로 인해 열전발전 고온재료로 주목받고 있다. 이 재료의 열전 모듈의 near net shaping에는 분말야금법의 이용이 바람직하나 소결시에 평형상태도의 α (Fe₂Si₅)상과 ϵ 상(FeSi)이 공정 조직으로 존재하며 이들 α 와 ϵ 상은 금속특성을 갖는 상으로서 열전성질을 가지는 반도체상인 β 로의 변태를 위한 후속 열처리를 필요로 한다. 열처리온도에 따라 상대적으로 높은 860°C 이상에서는 $\alpha + \epsilon \rightarrow \beta$ 의 포석반응에 의한 변태기구와 이보다 낮은 860°C 이하에서는 $\alpha \rightarrow \beta + \text{Si}$ 의 공석반응 후 $\text{Si} + \epsilon \rightarrow \beta$ 의 반응에 의한 변태기구가 알려져 있다. 현재까지의 연구는 주로 장시간($\geq 100\text{hr}$) 열처리를 행한 후 dopant의 종류나 첨가량에 따른 열전성질의 변화에 초점을 맞춘 것이었다. 그러나 열처리 시간에 따른 β 상으로의 변태분율 변화를 조사하여 열전특성 향상에 대한 기초 자료를 얻는 것이 중요하다. 이는 FeSi₂의 열전특성이 β 상의 분율에 의존하기 때문이다. 본 연구에서는 α 와 ϵ 상으로부터 β 상의 생성을 속도론적으로 조사하여 Fe-Si계의 열전특성 향상에 대한 효과를 연구한 것이다.

2. 실험방법

99% 순도의 Fe와 Si으로 원자비 2:5와 1:1의 조성이 되도록 용해한 후, 과분쇄하여 37 μm 이하의 분말을 각각 제조하였다. 이를 FeSi₂의 조성이 되도록 혼합하여 원통형 흑연 die에 장입한 후, 통·방전 가압소결법으로 전류 300A, 1차압력 5MPa, 2차압력 45MPa 및 최고 온도 1050°C의 소결조건에서 2분간 소결하여 원주형 소결 시편(h 8mm \times ϕ 10mm)을 제조하였다. 이를 여러 온도(790~920°C) 및 시간(~720분)에서 열처리한 후, 시간에 따른 미세조직의 변화 과정을 관찰하고 각 단계의 시편에 존재하는 상들에 대한 정량분석을 image analyzer로 행하였다.

3. 실험결과

미세조직 관찰을 통하여 830°C 이하에서는 공석 domain의 핵이 생성되어 열처리 시간에 따라 일정한 속도로 성장하였다. 핵은 구형으로 성장하였으며 인접의 다른 domain과 접촉됨으로써 변태가 완료되었다. 880°C 이상의 온도에서는 α 와 ϵ 상의 상 경계에서 β 상의 핵이 생성되어 성장하였고 720분 이내에 변태가 완료하였다. 열처리 온도 및 시간에 따른 상분율 측정을 통하여 830°C 이하의 경우 시간에 따른 β 상의 분율은 열처리 온도에 상관없이 지수(n) 4를 갖는 Johnson-Mehl 방정식을 따름을 확인하였다. 이때 810°C에서 핵생성이 가장 빠르게 일어나 공석반응이 40분 이내에 완료되었다. 한편 880°C 이상의 경우 변태 양상은 sigmoidal 형태를 보였으며 830°C 이하의 경우보다 잠복기($\approx 30\text{분}$)가 길었다. 이때 핵생성속도는 온도가 낮을수록 컸고 β 상의 성장이 진행됨에 따라 성장은 확산에 의하므로 온도가 높을수록 β 상의 최종분율이 컸다.

4. 참고문헌

1. T. Sakata, Y. Sakai, H. Yoshino, H. Fujii and I. Nishida, J. Less-Comm. Met., 61, pp. 301(1978)
2. I. Nishida, K. Masumoto, M. Okamoto and T. Kojima: Trans. of the Japan Inst. of Metals, 26(5), pp.369~374 (1985)
3. J. W. Cahn, Acta Met. 4, 449 (1956)
4. 은영효, 민병규, 이동희, 한국전자현미경학회지, 25 (1995) (인쇄중)