

기계적 분쇄 공정에 의한 Bi_2Te_3 열전재료 제조 (Synthesis of Bi_2Te_3 Thermoelectric Materials by Mechanical Grinding Process)

이길근*, 하국현, 김병기, 이동원

한국기계연구원 재료공정연구부

1. 서론

열전재료의 에너지 변환특성은 성능지수 $Z = \alpha^2 / \rho \kappa$ (α : Seebeck 계수, ρ : 전기비저항, κ : 열전도도)로 나타내며, 높은 성능지수를 가지는 재료를 얻기 위하여, 종래에는 열전재료의 전기적 특성의 향상에 주안점을 두어 전하농도의 조절을 위한 합금설계와 설계된 합금을 단결정 성장법으로 제조하는 방법이 이용되어 왔다. 그러나 이 방법으로 제조된 단결정 열전재료는 기계적 강도가 낮아 가공의 난점이 문제점으로 지적되어 왔다. 이러한 단점을 극복하기 위하여 분말야금법(용해+응고+분쇄+소결)에 의해 열전재료가 제조되고 있으나, 단순 분말야금공정에 의해 제조된 열전재료는 기계적 강도는 우수하나 높은 전기비저항을 가져 열전특성이 저하하는 단점을 가지고 있다. 분말야금공정에 의해 열전특성이 우수한 다결정 열전재료를 제조하기 위해서는 새로운 합금설계에 의한 전기적 특성의 향상뿐만 아니라, 미세조직 제어에 의한 전기적/열적 특성의 효과적 제어가 매우 중요하리라 생각된다. 본 연구에서는 열전재료의 조직제어를 위한 재료공정기술로서 분말야금법 중 비교적 재료의 조직제어가 용이한 것으로 알려진 기계적 분쇄(Mechanical Grinding)법을 이용하여 Bi_2Te_3 의 열전특성 향상을 꾀하였다.

2. 실험방법

용해+분쇄법에 의해 제조된 Bi_2Te_3 원료분말(일본 고순도화학연구소, 3N, 평균입경: $200\mu\text{m}$)을 회전식 볼밀에서 Ar 분위기 중에서 최대 100시간 밀링하였다. 또한 나노크기의 제2상 입자의 분산이 열전특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 분산입자로서 10nm 크기의 ZrO_2 분말을 1~4vol.% 첨가하여 100시간 밀링하였다. 소정의 시간 밀링한 후 밀링한 분말을 금형 다이스로 성형하여, 얻어진 성형체를 hot press를 이용하여 98MPa의 압력으로 500°C 에서 Ar 분위기 중에서 가압소결하였다. 밀링시간에 따른 소결체의 조직과 에너지변환 특성의 변화를 알아보기 위하여 소결체의 미세조직을 관찰하였으며 상온에서 소결체의 전기비저항, 열전도도, Seebeck 계수를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Bi_2Te_3 밀링분말의 소결체는 밀링시간의 증가와 함께 성능지수가 감소하였으며, 성능지수의 감소는 주로 밀링시간의 증가에 따른 전기비저항의 증가에 기인하는 것으로, 밀링에 의한 결정립 미세화만으로는 Bi_2Te_3 열전재료의 열전특성의 향상을 꾀할 수 없을 것으로 판단되었다. 또한 10nm 크기의 ZrO_2 분말을 1~4vol.% 첨가한 나노복합 Bi_2Te_3 소결체는 ZrO_2 분말을 첨가하지 않은 Bi_2Te_3 소결체 보다 높은 성능지수를 나타내었다. 특히 1vol.% ZrO_2 를 첨가한 경우에는 첨가하지 않은 경우에 비하여 약 1.6배의 성능지수 향상을 보였다.