

기계적 합금화에 의한 n형 $\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Si}_2$ 의 제조 및 특성에 관한 연구
 A Study on the Processing and Properties of Co Doped n-type $\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Si}_2$
 Processed by Mechanically Alloying

조경원, 최재하, 어순철*, 김일호*, 김영섭*

충북대학교 재료공학과, *충주대학교 재료공학과/나노기술연구소

1. 서 론

Iron silicide의 고온상은 α - Fe_2Si_5 와 같은 정방구조와 ϵ - FeSi 의 입방구조가 혼합 공정조직으로 이루어져 있으며, 저온상은 사방격자 β - FeSi_2 로서 열전반도체의 특성을 나타내고 있다. β - FeSi_2 는 고온(500~900K)에서의 열전특성이 우수할 뿐만 아니라 가격경쟁력이 우수하고 고온에서의 열적·화학적 안정성을 갖고 있어 고온용 열전재료의 성능지수의 향상을 통한 작동 효율의 향상과 저가의 실용화 기기의 제조라는 두가지 측면에서 새로운 기술의 개발이 요구되고 있다. 본 연구에서는 β - FeSi_2 상 상변화와 상 균일화를 위한 근거리 확산 경로를 제공할 수 있는 미세 결정립 제조를 위해 기계적 합금화(mechanical alloying)방법으로 합금분말 제조하였으며, 치밀한 조직을 얻기 위하여 진공열간압축법으로 성형하고, 반도체 조직인 β - FeSi_2 상변태를 유도하기 위해 항온열처리 조건을 확립하였으며, 열전재료의 열전특성 및 기계적 특성을 평가하였다.

2. 실험방법

화학양론적 $\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Si}_2$ 의 분율이 되도록 순도 99.9%, -325 mesh의 Fe, -200 mesh의 Si 분말을 준비하고, n-type 열전소자를 위해서 -200 mesh Co 분말을 3 wt.% 첨가 후, 균일한 혼합을 위해 ball mill을 사용해서 회전속도 50rpm 정도로 1시간 혼합하였다. 혼합 분말은 union type의 고에너지 attrition mill을 사용하여 Ar 분위기 하에서 회전속도 500rpm 내외로 기계적 합금화 공정을 120시간 동안 실시하였다. 일회 분말 장입량은 100g으로 하였고, 직경 5mm의 stainless steel 볼을 사용하였으며 볼과 분말의 무게비는 20:1로 하였다. 기계적 합금화 공정의 전 과정은 원소분말간의 연성충돌에 의한 점착을 방지하고 파쇄를 촉진하기 위하여 냉각수로 순환 냉각하였다. 분말의 합금화 정도를 알아보기 위해 일정시간대별로 분말을 채취해 분말의 형상을 SEM으로 관찰하였으며, 상변화를 관찰하기 위해 X 선회절 분석을 병행했다. 상변태를 확인하기 위해 830°C에서 항온열처리를 시행해서 열전특성을 나타내는 β - FeSi_2 를 유도하였으며, 상변화에 따르는 Seebeck 계수(α), 열전도도(σ), 열전 power factor(θ)를 측정하여 비교결과의 상관관계를 조사하였다.

3. 결 론

열전재료 $\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Si}_2$ (n-type iron silicide)분말 합금을 기계적 합금화(Mechanical Alloying) 방법으로 제조하였으며, 진공열간압축(Vacuum Hot Pressing)방법으로 성형하였다. 120시간 동안 기계적 합금화 공정으로 제조된 분말은 합금화가 완료되지 않았으나, 830°C에서 1시간 이상의 항온 열처리 후 열전특성을 나타내는 β - FeSi_2 상변태가 일어났으며, 4시간의 항온열처리 후 β - FeSi_2 상변태가 완료되었다. 진공열간압축 성형 후 미세조직은 고온금속상인 α 와 ϵ 상으로 이루어져 있으며, DTA/SEM을 통해 측정된 결과 β 상변태 온도인 830°C에서 열처리 시간에 따라 α 와 ϵ 상이 서서히 소멸되어 β - FeSi_2 로 상변태가 진행됨을 알 수 있었다. 그러나 96시간의 항온열처리 후에도 미량의 α 와 ϵ 상이 잔류하는 것을 알 수 있었으며, 경제성과 제반 물성을 감안하면 24시간내외의 항온열처리를 통하여 열전 β 상을 유도하는 것이 본 재료의 공정에 적절한 것으로 판단되었다. 항온열처리 시간에 따라 금속상이 소멸되어 반도체 세라믹상의 β 상으로 변화하는 과정에서 미세경도가 증가하여 12시간 이후부터는 포화되는 것을 알 수 있었으며, 전기 전도도(σ)는 감소되고, Seebeck 계수(α)는 증가하였으며, 열전 power factor(θ)도 항온열처리에 따라 향상됨을 알 수 있었다.