

**기계적 합금화법으로 제조된 FeSi<sub>2</sub> 열전 재료의 방전플라즈마 소결  
(Spark Plasma Sintering of FeSi<sub>2</sub> thermoelectric materials made by  
Mechanical Alloying Methods)**

울산대학교 첨단소재공학부 배준오\*, 권영순, 김환태, 김현식, 박종재

### 1. 서론

열전재료는 Seebeck효과에 의해 열에너지를 전기에너지로 Peltier효과에 의해 전기에너지를 열에너지로 변환시킬 수 있는 에너지 변환재료이다. 고온에서 우수한 열전특성을 나타내는 재료는 열전발전재료로 이용되고 실온 부근의 비교적 저온 영역에서 우수한 특성을 나타내는 재료는 열전냉각재료로 이용되고 있다. 고온용 열전재료로서  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>는 원료가 풍부하고 저가이며, 고온에서 내산화성 및 내구성이 우수하여 최근 많은 관심의 대상이 되고 있다.

합금분말의 제조에 있어서 기계적 합금화법은 다른 제조방법에 비해 제조공정이 단순하고 상온공정이며 미세결정립 형성이 가능하다는 장점이 있다.

그리고 방전플라즈마 소결법은 난소결성 재료의 소결에 있어서 수 십분 정도의 짧은 공정시간 내에 치밀한 소결체의 제조가 가능하여 최근 주목을 받고 있으며,  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>의 소결에도 그 효과가 크게 기대되고 있는 소결법이다.

본 연구에서는 FeSi<sub>2</sub> 조성의 혼합분말에 대해 기계적 합금화법으로 원료분말에 합금화를 시도하였으며, 제조된 합금 분말을 방전플라즈마소결법으로 소결하여 단시간에  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>상을 가진 소결체를 제조하고자 하였다.

### 2. 실험방법

합금분말의 제조에는 Fe분말(평균입도 10 $\mu$ m)과 Si분말(평균입도10 $\mu$ m)을 원료분말로 사용하였다. Fe와 Si분말을 칭량하여 FeSi<sub>2</sub>조성의 혼합분말을 준비한 후, 고에너지 볼밀인 attrition mill(simoloyer CM01-21, zoz사)을 사용하여 기계적 합금화를 행하였다. 기계적합금화는 볼과 분말의 중량비를 10:1, 50:1로 rotor회전속도를 400rpm, 700rpm, 1000rpm, 1000rpm/4min-700rpm/1min(cycle)등으로 행하여 합금화에 가장 적합한 조건을 찾고자 하였다. 그리고 기계적 합금화시 지나친 압접과 파괴를 제어하기위해서 공정제어제로 Methanol을 전체 분말 무게비의 2%를 첨가 하였다. 제조된 분말의 입도는 레이저 입도분석기를 사용하여 분석하였으며 분말입자의 형상은 주사전자현미경으로 관찰하였다. 그리고 합금상의 형성을 알아보기 위해서 X-선 회절분석을 했다. 소결은 진공분위기에서 방전 플라즈마 소결장치를 이용하여 SPS온도 800~900 $^{\circ}$ C, 가압력 50~70MPa의 조건에서 행하였다. 소결체에 대해서는 소결조건에 따른 밀도, 미세구조,  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>상의 형성 등을 조사하여 평가하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

FeSi<sub>2</sub>조성으로 혼합한 분말을 각종 기계적 합금화조건에서 밀링한 결과, 볼과 분말의 비가 10:1인 경우 400rpm으로 기계적 합금화를 행하였을 경우는 100시간이후에 700rpm으로 밀링하였을 때는 50시간이후, 그리고 1000rpm의 경우는 15시간 MA한 이후에 크게 감소된 Fe와 Si의 X-선 회절피크와 함께  $\epsilon$ -FeSi상이 합금상으로 형성되어 있음을 알 수 있었다. 한편, 회전속도 1000rpm의 조건에서 볼과 분말의 비를 50:1로 했을 경우는 15시간 MA한 이후에 합금상인  $\epsilon$ -FeSi상 형성을 관찰할 수 있었다. 한편 1000rpm/4min-700rpm/1min의 cycle방식으로 MA한 경우에는 10시간 MA하였을 때  $\epsilon$ -FeSi상이 Fe, Si와 함께 관찰되어 합금상의 형성시간이 단축되었음을 알 수 있었다. 위 합금분말 중 1000rpm/4min-700rpm/1min의 cycle방식의 회전으로 MA한 분말에 대해 가압력 70Mpa, 소결온도 820 $^{\circ}$ C, 유지시간 30분의 SPS조건에서 소결한 결과 소결시편의 밀도는 75%였으며 X-선 회절시험에 따른 상동정으로 주상으로서  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>상 이외에  $\epsilon$ -FeSi상이 존재함을 확인하였다.