

기계적 합금화법에 의해 제조된 $\text{Fe}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{Si}_2$ 의 상변태와 산화특성

심웅식^a, 이동복^{a*}, 어순철^b

^a성균관대학교 플라즈마 응용 표면기술 연구센터

^b충주대학교 재료공학과

Phase Transformations and Oxidation Properties of $\text{Fe}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{Si}_2$ Processed by Mechanical Alloying

Woung - Shik Shim^a, Dong - Bok Lee^{a*} and Soon - Chul Ur^b

^aCenter for Advanced Plasma Surface Technology, Sungkyunkwan University, 300, chunchun - Dong, Suwon, kyungi, 440 - 746, Korea.

^bDept. of Materials Science & Engineering, Chungju National University, 123, Geomdan - Ri, chungju, chungbuk, 380 - 702, Korea.

(Received 27 December 2002 ; accepted 24 February 2003)

Abstract

Thermoelectric p - type $\text{Fe}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{Si}_2$ bulk specimens have been produced by mechanical alloying and consolidation by vacuum hot pressing. The subsequent isothermal annealing was not able to fully transform the metastable as - milled powders into the β - FeSi_2 phase, so that the obtained matrix consisted of not only thermoelectric semiconducting β - FeSi_2 but also some residual, untransformed metallic α - Fe_2Si_5 and ϵ - FeSi mixtures. Interestingly, β - FeSi_2 was more easily obtained in the low density specimen when compared to the high density specimen. The oxidation at 700 and 800°C in air led to the phase transformation of the above described iron - silicides and the formation of a thin silica surface layer.

Keywords : Iron silicide, β - FeSi_2 , Mechanical alloying, Thermoelectric, Phase transformation, Oxidation

1. 서 론

Iron silicide계 열전재료는 단순한 온도차이에 의해 발전이 가능한 열변환 소재의 하나로서, 그 구조가 매우 간단하며, 별도의 부가장치가 필요 없어 효율적으로 열을 전기에너지로 직접 변환시킬 수 있는 에너지 변환 기능재료의 하나이다^{1,2)}. Iron silicide의 고온상은 정방구조 α - Fe_2Si_5 와 입방구조 ϵ - FeSi 의 혼합 공정조직으로 이루어져 있으며, 저온상은 사방격자 β - FeSi_2 인데¹⁻⁴⁾, 이들 중 진성 반도체인 β - FeSi_2 는 열전특성이 우수할 뿐만 아니라 가격경쟁력이 우수하고 고온에서의 내산화성을 포함한 열적·화학적 안정성을 갖고 있

어, 고온용 열전발전소자로서의 그 잠재력이 매우 풍부한 재료이다¹⁻⁷⁾.

열전재료인 β - FeSi_2 의 제조는 일반적으로 진공 용해법으로 제조하거나, 분사제조 분말(atomized powder)을 소결하여 제조하고 있으나^{5,6)}, 용해법은 그 조직이 매우 불균일하며, p 또는 n형의 소자제조를 위해 Mn 또는 Co 등의 도펀트를 첨가할 때 균일한 분산이 매우 어렵고, 재료의 특성상 매우 느린 포석변태속도에 의해 단상의 β - FeSi_2 상을 유도하기가 어려우며, 분말소결법 역시 고온에서의 장시간 소결처리에 따른 열전물성의 저하, 경제성 하락 등의 문제가 있어, 이를 위한 대안이 요구되고 있다⁸⁾. 따라서, 본 연구에서는 Fe, Si 및

* Corresponding author. E-mail : dlee@yurim.skku.ac.kr

Mn원료분말을 사용하여 $Fe_{0.98}Mn_{0.02}Si_2$ 조성을 가진 p형 반도체를 상 균일화를 위한 근거리 확산경로를 제공할 수 있어 미세 결정립 제조가 가능한 기계적 합금화법(MA)을 이용하여 제조하였다. 그런데, $FeSi_2$ 계 열전재료의 제조, 전기적 성질, 기계적 성질⁹⁻¹¹⁾ 등에 관해서는 많은 연구가 보고되고 있으나, 아직까지 이들 열전재료의 산화에 대한 연구는 드문 편이다. 현재까지 $FeSi_2$ 분말의 산화¹²⁾, $FeSi_2$ 박막의 산화¹³⁾에 관한 연구는 있으나, 본 연구에서와 같이 $FeSi_2$ 소결체의 산화에 대한 연구는 없으며, 이 소결체를 고온에서 장시간 사용함에 따른 상변태 과정을 설명한 연구도 없는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 기계적 합금화법에 의해 제조된 $Fe_{0.98}Mn_{0.02}Si_2$ 합금의 고온상변태 과정과 고온산화거동을 처음으로 조사하였다.

2. 실험방법

순도 99.9%의 철분말(-325 mesh), Si분말(-200 mesh) 및 Mn분말(-200 mesh)을 $Fe_{0.98}Mn_{0.02}Si_2$ 조성이 되도록 혼합한 후, 이 혼합분말(100g)과 직경 5mm의 스테인레스볼(2kg)을 장입하여, Ar 분위기하의 고에너지 attrition mill에서 120시간동안 milling하였다. Milling 후의 분말은, 비교적 합금화가 잘 진행된 분말을 포집하고, 소결성을 촉진하기 위해 -325 mesh의 체로 선별하는 과정을 거친 후, 내부직경 25.4mm인 고강도 흑연 die를 이용하여 1000°C/35MPa/2시간 또는 1100°C/60MPa/4시간 진공 열간압축성형(vacuum hot pressing)을 하였다. 열간압축성형 후 존재하는 상은 고온상인 α - Fe_2Si_5 와 ϵ - $FeSi$ 혼합공정조직으로 이루어져 있기 때문에 열전특성을 나타내는 β - $FeSi_2$ 상 형성을 위해 830°C/24시간 동안 진공 열처리하였다.

제조된 성형체에 대한 산화조건은 대기중에서 β - $FeSi_2$ 상이 안정한 온도영역인 700°C와 800°C로 선정하였으며, 최고 5384시간까지 장기간 산화시켜 성형체 표면에 형성된 얇은 산화막을 분석하였다. 이와 같이 장시간 노출시킨 이유는 β - $FeSi_2$ 상은 산화시 SiO_2 보호피막을 만들어 산화속도가 무척 느릴 것으로 예상되었기 때문이었다. 성형체의 산화전후의 조직사진과 성분분석은 주사전자현미

경(SEM)과 미소탐침분석기(EPMA)를 이용하였으며, 상변태 과정에 따른 결정구조의 변화는 X선 회절분석기(XRD)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 제조된 성형체를 성형한 조건에 따라, 1100°C/60MPa/4시간동안 진공 열간 압축 성형한 것을 '고밀도 시편', 1000°C/35MPa/2시간 진공 열간 압축성형한 것을 '저밀도 시편'으로 편의상 분류하였다.

그림 1은 attrition mill에서의 MA과정을 거친 후, -325 mesh의 체로 걸러내 선별된 합금화 분말들에 대한 SEM사진으로서 2~6 μm 크기의 둥근 입자들이 관찰된다. SEM 조직관찰에 의하면 '고밀도 시편'의 경우는 성형온도·압력·시간이 커서 비밀도가 96.7%이고 기공이 상대적으로 적었으나, '저밀도 시편'의 경우는 성형온도·압력·시간이 작아서 비밀도가 77%이고 잔류기공이 다량 존재하고 있다.

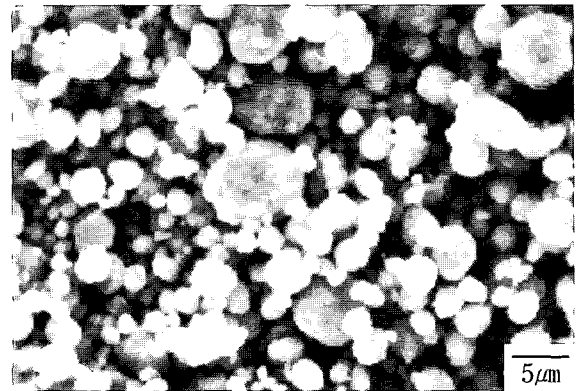


Fig. 1. SEM image of $Fe_{0.98}Mn_{0.02}Si_2$ powders after mechanical alloying and sieving to 325 mesh.

Iron silicide의 산화시 시편표면에는 무척 얇은 비정질 SiO_2 가 형성되므로¹³⁾ SiO_2 산화물은 X선 회절시험에서 관찰될 수 없으며, 산화막 아래에 존재하는 모재의 경우 존재 가능한 상은 저온안정상인 β - $FeSi_2$ 뿐만 아니라, 비록 830°C/24시간동안 진공 열처리를 통해 안정화시켰지만, 고온안정상인 α - Fe_2Si_5 , ϵ - $FeSi$, MA과정에 의해 과포화된 고용체, 준안정한 금속간화합물 및 비정질상도 생길 수 있다. 그런데, 그림 2에 나타난 시험체에 대한 산화전후의 X선 회절패턴으로부터 이들 비평

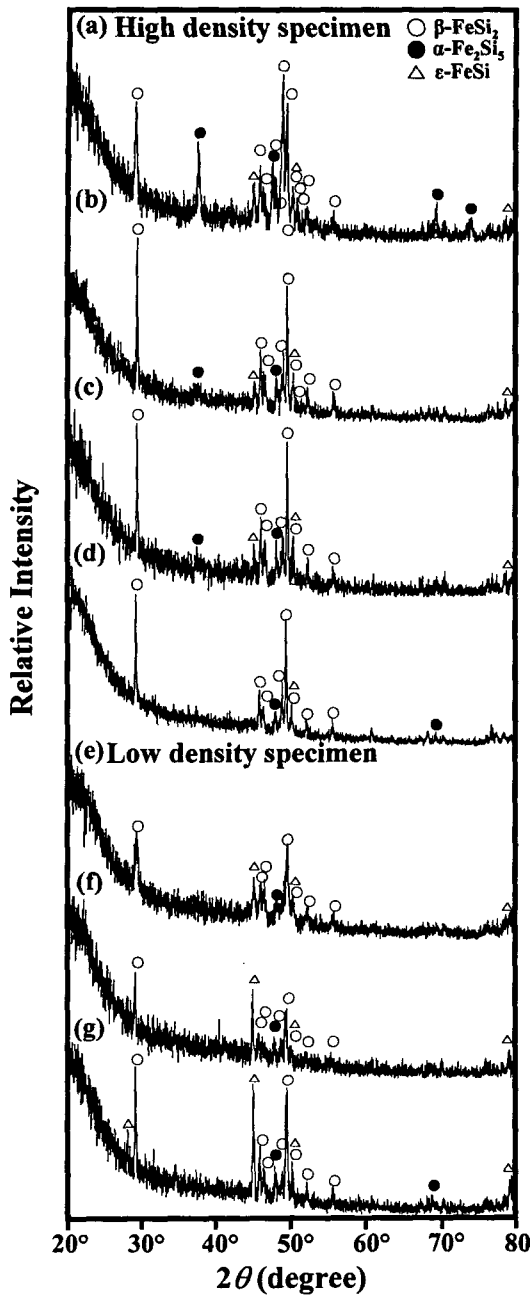
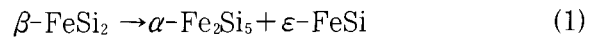


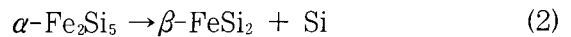
Fig. 2. XRD patterns of $Fe_{0.98}Mn_{0.02}Si_2$. 'High density specimen', (a) before oxidation, (b) after oxidation at $700^\circ C$ for 73 hr, (c) after oxidation at $700^\circ C$ for 1896 hr, (d) after oxidation at $700^\circ C$ for 2712 hr, 'low density specimen': (e) before oxidation, (f) after oxidation at $800^\circ C$ for 114 hr, (g) after oxidation at $800^\circ C$ for 240 hr.

형상(과포화 고용체, 준안정한 금속간화합물, 비정질상)은 존재하지 않음을 알 수 있다. '고밀도 시편'의 경우는 그림 2(a)에 나타난 바와 같이 산화시험 전 모재상에는 다량의 $\beta-FeSi_2$ 뿐만 아니라 $830^\circ C/24$ 시간의 진공 열처리에도 불구하고 변

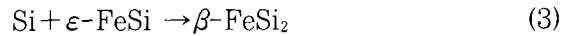
태되지 않은 상당량의 $\alpha-Fe_2Si_5$ 와 소량의 $\epsilon-FeSi$ 도 존재함을 알 수 있으며, $700^\circ C$ 에서 산화가 진행됨에 따라 그림 2(b) ~ (d)에 나타난 바와 같이 고온상 $\alpha-Fe_2Si_5$, $\epsilon-FeSi$ 는 점차 소멸되고 저온상 $\beta-FeSi_2$ 로 대부분 변태됨을 알 수 있다. '저밀도 시편'의 경우는 그림 2(e)에 나타난 바와 같이 산화시험 전 모재상은 다량의 $\beta-FeSi_2$ 와 변태되지 않은 소량의 $\epsilon-FeSi$ 로 구성되어 있는데, $800^\circ C$ 에서 산화가 진행됨에 따라 그림 2(f) ~ (g)에 나타난 바와 같이 -예상과 달리 저온상 $\beta-FeSi_2$ 안정구역 임에도 불구하고 -저온상 $\beta-FeSi_2$ 의 강도는 약간 감소되고 고온상 $\epsilon-FeSi$ 상의 강도는 점차 커져, $\beta-FeSi_2$ 의 일부가 $\epsilon-FeSi$ 로 일부 변태함을 알 수 있다. 한편, iron silicide는 $995^\circ C$ 이상에서 다음의 포석변태반응이 일어나서



$\alpha-Fe_2Si_5$ 와 $\epsilon-FeSi$ 상이 생성되며, $865^\circ C$ 이하에서는 다음의 주 변태반응과



다음의 2차 변태반응에 의해



진성 반도체인 $\beta-FeSi_2$ 로 변태되지만 위 (1), (2)공정의 반응속도는 포석변태반응으로 매우 느린 것으로 알려져 있다⁸⁾. 따라서, 본 실험의 경우 다음 사실을 알 수 있다.

첫째, '고밀도 시편'제조방법은 시편의 밀도는 높지만 목적상인 $\beta-FeSi_2$ 이외에 $\epsilon-FeSi$, $\alpha-Fe_2Si_5$ 도 상당량 생겨 바람직하지 않으며, '저밀도 시편'제조방법은 목적상인 $\beta-FeSi_2$ 는 훨씬 많이 생겼지만 밀도는 낮아 바람직하지 않음을 알 수 있다. 여기에서, 포석공정의 특성상 얻기가 매우 어려운 $\beta-FeSi_2$ 상이 '저밀도 시편'에서 다소 쉽게 얻어짐은 흥미로운 사실로서 본 논문에서 처음으로 보고되는 것이다. 이는 저밀도 상태에서는 기상증발 및 응축 등의 표면확산을 통한 기구에 의해 상변태가 쉽게 발생하고, 고밀도 상태에서는 격자확산, 상호확산을 통한 기구에 의해 상변태가 느리게 발생하는 것으로 추측은 되지만, 차후 깊은 연구가 요구된다. 참고로, '고밀도 시편'에서 $\beta-FeSi_2$

상변태/안정화가 매우 느리게 일어나므로, 100% β -FeSi₂를 얻기 위해서는 수백시간의 MA공정 또는 진공열처리가 필요할 것으로 보고된 바 있다⁷⁾.

둘째, 본 논문을 통해 산화과정이 진행됨에 따라 위에서 설명한 시편구성상들도 자연적으로 변태됨도 처음으로 밝혀졌는데, 그림 2(b) ~ (d)에서는 700°C에서 산화가 진행됨에 따라 고온상인 ϵ -FeSi, α -Fe₂Si₅가 점차 저온상 β -FeSi₂로 논리에 맞게 변태되었지만, 그림 2(f), (g)에서는 β -FeSi₂안정화 온도인 865°C이하에서 산화가 진행됨에도 불구하고 β -FeSi₂의 ϵ -FeSi상으로의 변태가 논리에 어긋나게 관찰됨은 흥미로운 사실이다. 산화시편 표면에 생성된 산화물에 대한 XRD 회절시험 결과 회절각도 23° 부근에서 통상 관찰되는 넓은 폭의 볼록한 형상의 비정질 SiO₂ 회절패턴이 나타나지 않았으며, 횡단면 관찰결과 1 μ m 이하의 매우 얇은 산화막이 형성된 것으로 보아, 산화반응이 매우 국부적인 것으로 판단되었으며, 시편내부의 횡단면에도 내부 확산 산소에 의한 내부산화물의 형성이 관찰되지 않은 것으로 보아, 그림 2(b) ~ (d), (f), (g)에서 관찰된 모재상의 변태는 외부산화막형성에 따른 국부적 조성변화, 모재내로의 산소의 고용 등에 의한 것이 아니고, 산화 실험중에 수반된 열처리 효과에 의한 것으로 추정할 수 있었다. 그림 2(b) ~ (d)에서의 현상은 비교적 낮은 온도(700°C)로 인해 확산속도는 느리지만 장시간 가열함에 따라 β -FeSi₂형성경향이 강해진 것으로 해석되며, 그림 2(f), (g)에서의 현상은 가열온도는 800°C로서 β -FeSi₂의 안정화 온도 이하이지만, 저밀도, 고기공율의 시편 특성상 높은 표면적으로 인해 국부적인 산화에 의해 β -FeSi₂가 ϵ -FeSi상으로 분해되는 것으로 추측되었다.

요약하면, 본 실험의 결과는 고밀도의 거의 완전한 β -FeSi₂ 성형체를 만들기 위해서는 현재의 '고밀도 시편'제조조건에서 MA공정 또는 진공열처리시간을 늘여야 하고, 제조된 열전재료는 β -FeSi₂상이 지속적으로 안정화되는 700°C이하에서 사용하여야 할 필요가 있음을 보여주고 있다.

그림 3(a), (b)는 각각 '고밀도 시편', '저밀도 시편' 모재를 보여주고 있다. 흰색 기지상은 β -FeSi₂이고, 검은색 상은 α -Fe₂Si₅, ϵ -FeSi 및 기

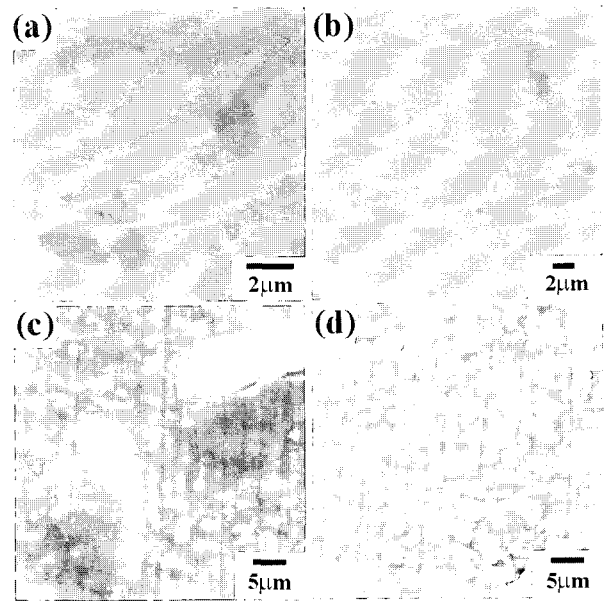


Fig. 3. SEM image of Fe_{0.98}Mn_{0.02}Si₂, (a) 'high density specimen' before oxidation, (b) 'low density specimen' before oxidation, (c) 'high density specimen' after oxidation at 700°C for 5384 hr, (d) 'low density specimen' after oxidation at 800°C for 354 hr.

공들로서 모재내에 산재되어 있다. 모재를 700°C 또는 800°C에서 짧은 시간동안 산화시켰을 때는 무척 미세한 산화물 입자들이 시편표면전체를 아주 얇게 덮고 있었으며, 장시간 산화시킴에 따라 시편표면은 약간 성장한 산화물 입자들이 그림 3(c), (d)와 같이 모재 전면을 얇게 덮고 있었으며, 일부 지역에서는 SiO₂ 형성에 따른 부피팽창 또는 저융점 금속인 Mn산화물의 지속적인 휘발에 의해 표면산화물의 용기가 발생하였다.

그림 4는 장시간 산화시킨 시편의 EPMA횡단면 분석결과이다. '고밀도 시편'과 '저밀도 시편' 모두에서 1 μ m내외의 얇은 SiO₂ 산화막이 Si의 선택산화에 의해 생성되었으나, 이 산화막은 Fe와 Mn을 고용하고 있다. 이는 SiO₂의 성장은 산소의 내부 확산에 의해 지배되기 때문으로¹⁴⁾ 사료된다. 즉, Fe_{0.98}Mn_{0.02}Si₂ 모재가 산화활성화 원소이고 다량 존재하는 Si에 의해 SiO₂로 산화될 때 상대적으로 귀한 원소인 Fe와 Mn의 일부는 산화막-모재 계면 아래로 밀려나지만, 나머지는 산화막내에 잔존하여 산화되는 것으로 추측된다.

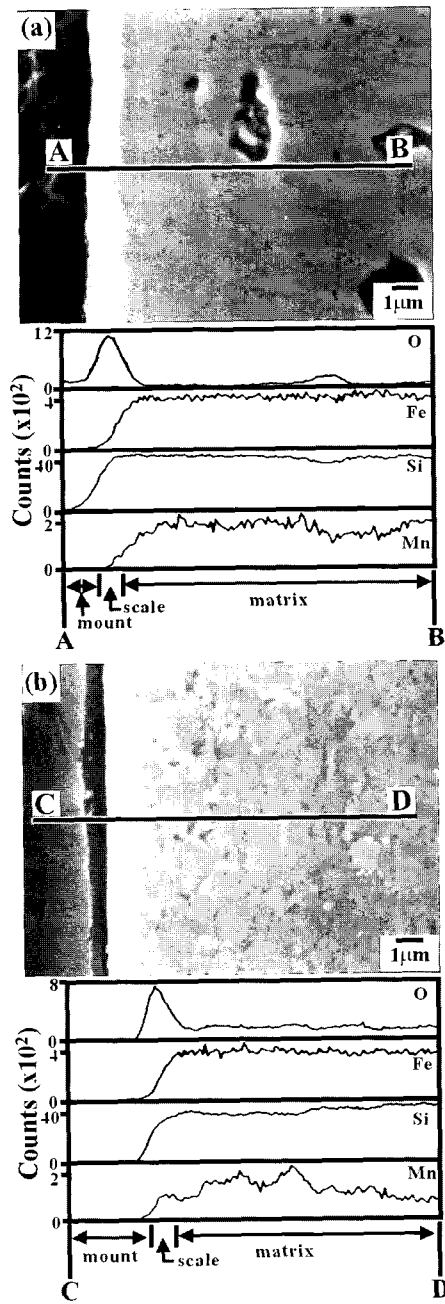


Fig. 4. EPMA analyses of cross-section of $Fe_{0.98}Mn_{0.02}Si_2$ after oxidation, (a) $700^{\circ}C$ for 5118 hr ('high density specimen') (b) $800^{\circ}C$ for 882 hr ('low density specimen').

4. 결 론

Mn이 도핑된 $Fe_{0.98}Mn_{0.02}Si_2$ 열전재료를 만들기 위해, 기계적 합금화와 진공 열간 압축성형 후, 열전특성을 나타내는 β -FeSi₂상의 형성을 위해 $830^{\circ}C$ 에서 24시간 동안 진공 열처리를 실시하였다. 본 공정조건 하에서 단상의 β -FeSi₂ 형성은 불가

능하였으나, ϵ -FeSi₂상의 기지내에 약간의 α -Fe₂Si₅와 ϵ -FeSi가 잔류하는 시편을 제조할 수 있었다. 포석공정의 특성상 열기가 매우 어려운 β -FeSi₂상이 '저밀도 시편'에서 다소 쉽게 얻어졌으며, '고밀도 시편'에서는 MA공정 또는 진공 열처리 시간을 길게 할 경우 단상의 β -FeSi₂상 제조가 가능한 것으로 확인되었다. 장시간의 산화 실험 결과 산화반응은 표면으로부터 $1\mu m$ 내외의 산화물을 형성하는 것으로 관찰되어 우수한 내화성을 갖는 것으로 판단되었다. 산화 실험 중에 수반된 열처리 효과에 의해, '고밀도 시편'에서는 고온상인 ϵ -FeSi, α -Fe₂Si₅가 점차 저온상 β -FeSi₂로, '저밀도 시편'에서는 β -FeSi₂가 ϵ -FeSi상으로 분해되는 것으로 관찰되었으며 이는 높은 표면적으로 인해 국부적인 산화에 의한 것으로 추정되었다. 기계적 합금화 공정으로 제조된 β -FeSi₂ 열전재료의 사용온도는 β -FeSi₂상이 지속적으로 안정화되는 $700^{\circ}C$ 이하로 제시되었다. 고온에서 장시간 노출될 경우 본 시편 표면에는 Fe와 Mn이 일부 고용된 얇은 SiO₂보호피막이 형성되었다.

감사의 글

본 연구는 성균관대학교 플라즈마 응용 표면기술연구센터의 지원에 의해 이루어 졌습니다.

참고문헌

1. R. M. Ware, D. J. McNeil, Proc. IEE 111 (1964) 178.
2. U. Birkholz, J. Scheim, Fiz. Stat. Sol 27 (1968) 413.
3. P. Y. Dusausay, J. Protas, R. Wandt, B. Roques, Acta Crystal., B27(1) (1971) 209.
4. S. Tokita, T. Amano, M. Okabayashi, I. A. Nishida, Proc. 12th Int'l Conf. on Thermoelectrics, Nov. 9-11, Yokohama, Japan, (1993) 197.
5. I. Isoda, Y. Shinohara, Y. Imai, I. A. Nishida, O. Ohashi, Proc. 17th Int'l Conf. on Thermoelectrics, May 24-28, Nagoya, Japan (1998) 390.

6. I. Yamauchi, I. Ohnaka, S. Uyema, Proc. 12th Int'l Conf. on Thermoelectrics, Nov. 9-11, Yokohama, Japan (1993) 289
7. S. Shiga, K. Fujimoto, M. Umemoto, Proc. 12th Int'l Conf. on Thermoelectrics, Nov. 9-11, Yokohama, Japan, (1993) 311.
8. 어순철, 김일호, 한국재료학회지, 11 (2001) 132.
9. 민병규, 김일호, 이동희, 한국재료학회지, 8 (1998) 584.
10. 김환태, 권영순, 이충효, 한국재료학회지, 12 (2002) 176.
11. K. Takakura, T. Suemasu, F. Hasegawa, Thin Solid Films, 369 (2000) 253.
12. 송태호, 최준영, 이홍림, 배철훈, 요업학회지, 33 (1996) 74.
13. T. Saito, H. Yamamoto, M. Sasase, T. Nakano, K. Yamaguchi, M. Haraguchi, K. Hojou, Thin Solid Films, 415 (2002) 138.
14. P. Kofstad, Oxid. Met., 44 (1995) 3.