

P형 Fe(Mn)Si₂ 열전재료 분말의 성형 및 미세조직

심재식 · 홍순직^a · 천병선*

충남대학교 나노 소재 공학과, ^a공주대학교 신소재 공학부

Consolidation of p-type Fe(Mn)Si₂ Thermoelectric Powder and Microstructure

J. S. Shim, S. J. Hong^a and B. S. Chun*

Department of Nano Material Science and Engineering, Chungnam National University
220 Gungdong, Daejeon 305-764, South Korea

^aDivision of Advanced Materials Engineering, Kongju National University
275 Buedae-dong, Cheonan, Chungnam, 330-717

(Received July 29, 2008; Accepted September 3, 2008)

Abstract The effects of the dopant (Mn) ratio on the microstructure and thermoelectric properties of FeSi₂ alloy were studied in this research. The alloy was fabricated by a combination process of ball milling and high pressure pressing. Structural behavior of the sintered bulks were systematically investigated by XRD, SEM, and optical microscopy. With increasing dopant (Mn) ratio, the density and ϵ -FeSi phase of the sintered bulks increased and maximum density of 94% was obtained in the 0.07% Mn-doped alloy. The sintered bulks showed fine microstructure of α -Fe₂Si₃, ϵ -FeSi and β -FeSi₂ phase. The semiconducting phase of β -FeSi₂ was transformed from α -Fe₂Si₃+ ϵ -FeSi phase by annealing.

Keywords : Thermoelectric materials, Fe(Mn)Si₂ powder, Sintering, β -FeSi₂ phase

1. 서 론

최근 에너지 관련 연구 분야 중 친환경 열에너지를 이용한 열전 반도체 화합물의 연구 개발에 관한 관심이 증가하고 있다. 열전반도체 재료는 재료 양단에 온도 차가 존재하는 경우 전자나 정공이 저온 쪽으로 확산하여 기전력이 발생(Seebeck 효과)하고, 이 중 재료를 연결한 회로에 직류를 흘렸을 때 양 접합부에 각각 발열 및 흡열현상이 발생하고 전류의 방향을 반대로 하면 바뀌는 현상(Peltier 효과)과 일정한 길이를 가진 균일한 조성의 재료 양단의 온도가 다르고 길이 방향으로 전류가 흐르면 온도분포를 일정하게 유지하고자 물질내부에 흡열 또는 발열현상이 발생하다는 톰슨(Thomson) 효과를 이용하여 열에너지를 전기 에너지 또는 전기 에너지를 열에너지

로 직접 변환시키는 기능을 갖는 재료로써[1-3] 모듈의 냉각이 발생하는 부분을 이용하여 국부냉각용으로 사용되고 있는 재료이다. 열전반도체 재료는 기존의 구동력을 사용하는 것과는 달리 소음이나 진동이 없이 고온의 발전 및 냉각을 할 수 있다. 열전 성능지수에 따라 발전 효율의 크기가 나타나는데, 성능지수는 고온부와 저온부의 온도차가 클수록 크게 나타난다. 성능지수 $Z(Z=a^2\sigma/k)$ 를 통해서 Seebeck 계수(a)가 클수록, 전기전도도(σ)가 클수록, 열전도율(k)이 작을수록 성능지수가 높게 나타나기 때문에 발전 효율이 좋아진다[4]. 일반적으로 열전반도체 재료들은 성능지수의 최대값이 지시하는 온도에 따라 저온, 중온 그리고 고온계로 분리되며 Bi₂Te₃, PbTe 등과 같은 고용체 화합물 반도체들이 냉각장치와 발전재료로 상용화되고 있지만, 이들 재료는 1000°C 이상

*Corresponding Author : [Tel : +82-42-821-6587; E-mail : pfcbns@cnu.ac.kr]

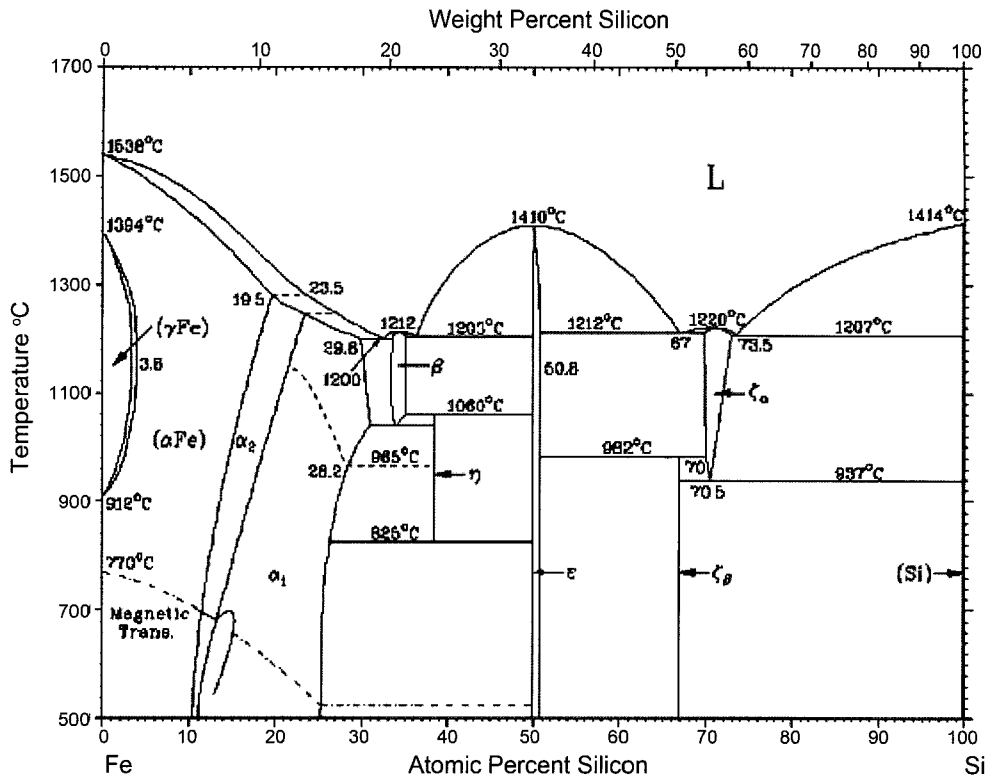


Fig. 1. Phase diagram of Fe-Si binary system.

의 고온에서 쉽게 산화되고 분해되거나 또는 용해되는 등 고온에서 적용시키기 어려운 단점이 있다. 이에 반해 고온계로 알려진 Fe-Si계 열전반도체는 원료가 풍부하여 저가이고, 비교적 단순한 세라믹공정으로 제조할 수 있으며, 800°C 까지의 고온에서도 내산화성 및 내구성이 우수하다[5].

Fe-Si계의 평형 상태도에 따르면 그림 1에서 볼 수 있듯이 FeSi₂는 고온상인 α-Fe₂Si₅와 ε-FeSi 그리고 반도체이며 저온상인 β-FeSi₂가 존재한다[6]. 1,212°C에서 공석 반응(L→α-Fe₂Si₅+ε-FeSi)이 일어나며 982°C 사이에서 α-Fe₂Si₅와 ε-FeSi 상이 공존하는 포석 반응이 일어난다. 포석 반응 온도 이하에서는 단상인 β-FeSi₂ 상으로 존재 한다. 특히 β-FeSi₂ 상은 열전 특성을 갖는 반도체상으로서 포석 온도 이하에서 매우 안정한 화학 양론적 조성을 가진다. 열전재료의 열전성능을 향상시키려면 982°C 이하에서 열처리를 통해 β상으로 상전이가 필요하다. 상태를 보면, 공석반응(α→β+Si)과 포석 반응(ε+Si→β)을 통해 β로 변화한다. Dopant Mn을 첨가하면 p형 반도체가

되고, 포석 및 공석 온도가 저하되어 α상의 안정 영역이 확대될 것으로 예상된다. 이에 본 연구에서는 FeSi₂ 조성에 Mn 함량을 0.03, 0.05 그리고 0.07 wt%를 각각 첨가하여 Mn 첨가에 따른 미세조직 및 성형에 관한 연구를 수행하였으며, 이번 논문에서는 일부 수행된 내용을 보고하고자 한다.

2. 실험방법

본 연구에서는 도펀트(dopant) Mn의 첨가량에 의한 열전 특성을 알아보려고 고순도 Fe(고순도 99.99%), Si(고순도 99.99%) 및 Mn(고순도 99.99%)을 이용하여 Mn의 함량에 따라 P형 Fe_{0.97}Mn_{0.03}Si₂, Fe_{0.95}Mn_{0.05}Si₂ 그리고 Fe_{0.93}Mn_{0.07}Si₂의 합금조성 합금화한 후 반복 플라즈마 용융을 통해 주조재 분말을 제조하였다. 제조된 주조재는 편석을 제거하기 위해 1,200°C의 고온 진공로에서 확산 열처리를 하였으며, 열처리된 시료는 조직 미세화를 위하여 불 밀링 공정을 이용하여 100시간 동안 밀링을 하였다. 불 밀

링 공정에서 볼의 크기는 10 mm, 볼과 분말의 비는 10:1로 하여 아르곤 분위기에서 밀링을 수행하였다. 제조된 분말은 표면의 산화막을 제거하고자 H₂ 분위기에 1,150°C에서 6시간 동안 환원 처리를 하였다. 환원처리된 분말은 성형체를 제조하기 위하여 직경 12 mm, 높이 10 mm 원통형 몰드에 장입한 후 상온에서 870 MPa로 20초 동안 반복 가압성형을 하였다. 소결은 1,150°C에서 6시간 동안 수소 분위기에서 수행되었으며, 제조된 소결체는 재결정 온도 이상인 830°C에서 24시간 열처리를 실시하여 β-FeSi₂ 상의 분율을 높였다[7-8]. 제조된 분말의 입도분석은 Laser Particle Size Analyzer(Beckman Coulter LS 13 320)를 사용하여 측정하였다. 제조된 분말 및 성형체의 미세조직 분석을 위하여 주사전자현미경 및 광학현미경을 사용하였으며, 상변화는 Cu 타겟이 장착된 X선회절 분석기를 이용하여 10~80°의 범위에서 분석되었다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 주조, 볼 밀링 그리고 소결 공정을 거치면서 시편의 미세조직 변화를 관찰하기 위하여 먼저 Fe_{0.97}Mn_{0.03}Si₂, Fe_{0.95}Mn_{0.05}Si₂, Fe_{0.93}Mn_{0.07}Si₂ 합금 주조재의 단면 조직을 그림 2에 나타냈다. 사진에서 볼 수 있는 것과 같이 Mn 함량이 0.03에서 0.07%로 증가함에 따라 ε-FeSi상(회색의 화합물)이 조대화 되었으며, 불규칙한 형상으로 이루어졌음을 알 수 있다. 모든 합금 조성에서 ε-FeSi 상의 크기는 100 μm 이하를 나타냈다. Mn 함량 변화에 따른 분말입자의 크기와 형상을 관찰하기 위하여 100 시간 동안 밀링된 분말을 주사전자현미경으로 관찰하였으며 그 결과를 그림 3에 나타냈다. 그림에서 볼 수 있는 것과 같이 모든 시료에서 2 μm 이하의 미세한 분말입자 크기를 나타냈으며, 분말입자 크기 분포도 균일함을 알 수 있었다. 그러나 일반적으로 연성금속을 장시간 밀링하면 파쇄 및 용접과정을 반복하면서 최종적으로는 균일한 크기의 구형 분말이 제조되는 것이 일반적이지만 본 연구에서는 FeSi₂ 합금이 매우 취성이 강한 관계로 분말의 형상은 완전 구형이 아닌 대부분 각진 형상을 하고 있었다. 자세한 입도 분포를 알아보기 위하여 100시간 동안 밀링된 분말을 입도분석을 수행하였으며 그 결과를 그림 4

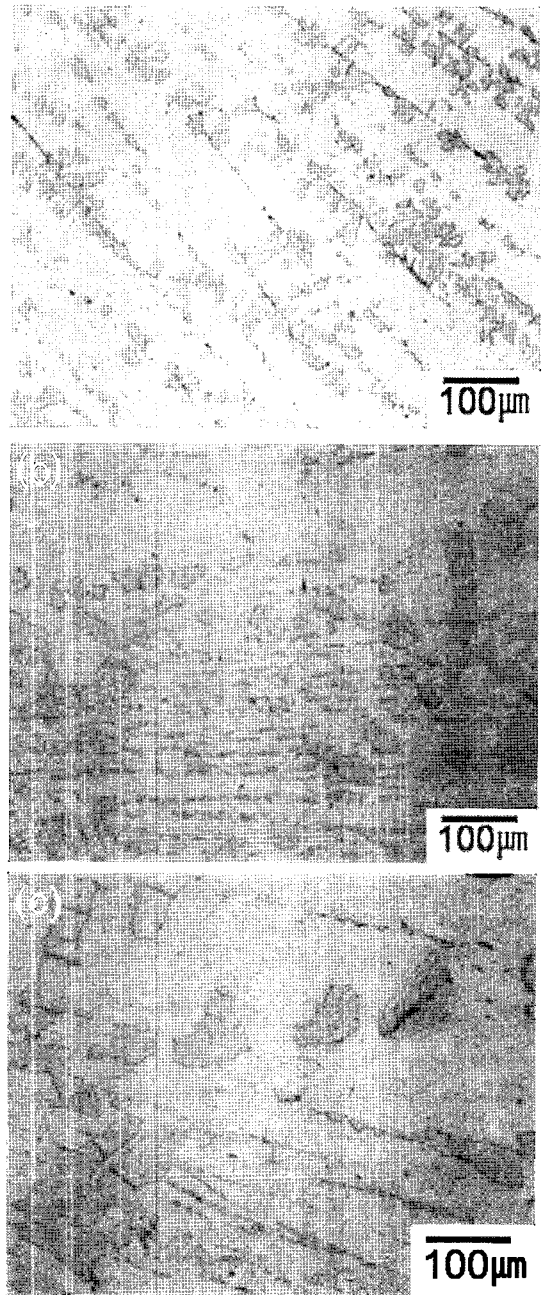


Fig. 2. Optical micrographs of as cast Fe(Mn)Si₂ alloys; (a) Fe_{0.97}Mn_{0.03}Si₂ (b) Fe_{0.95}Mn_{0.05}Si₂ and (c) Fe_{0.93}Mn_{0.07}Si₂

에 나타냈다. 그래프에서 볼 수 있는 것과 같이 Mn 함량이 0.03, 0.05 및 0.07%로 증가함에 따라 전체 분말의 입도분포는 0.4~6 μm 범위를 나타냈으나 분말의 평균 크기는 1.0에서 1.24 그리고 1.23 μm로

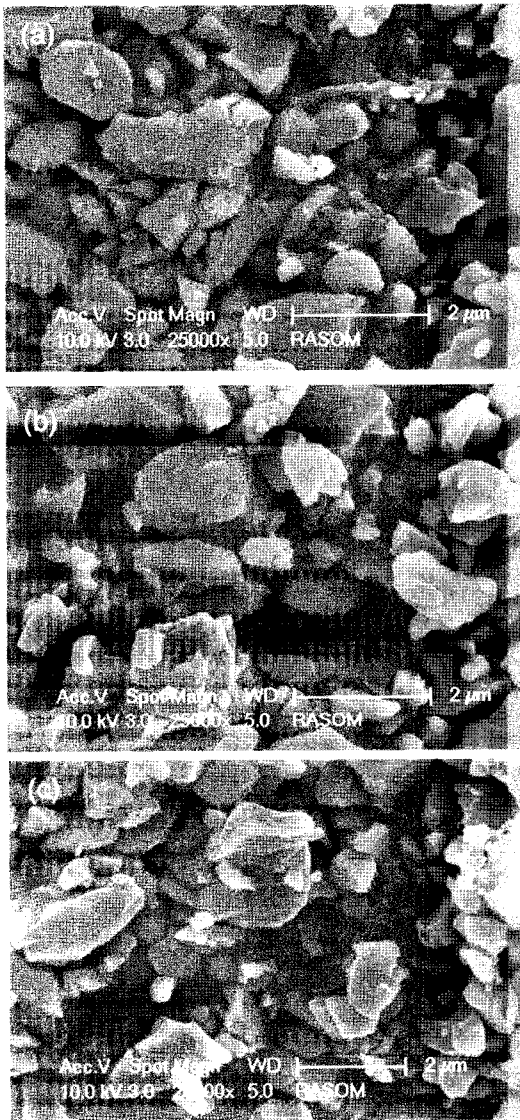


Fig. 3. SEM images of ball milled powders for 100 h; (a) $Fe_{0.97}Mn_{0.03}Si_2$ (b) $Fe_{0.95}Mn_{0.05}Si_2$ and (c) $Fe_{0.93}Mn_{0.07}Si_2$

나타났다. 이 결과는 볼 밀링 공정 중에 Mn 함량 변화가 분말입자의 미세화에는 영향을 끼치지 않음을 알 수 있다. 또한, 저에너지 볼 밀링 공정이지만 원재료가 취성이 강한 관계로 약 1 μm의 미세한 분말을 제조할 수 있었으며 이와 같은 미세한 분말입자와 좁은 입도분포는 성형체의 밀도 증가와 성형체의 균일한 조직을 얻는 데 도움이 될 것으로 기대된다. 이와 같은 입도분포를 갖는 각각의 분말을 1,150°C에서 6시간 동안 소결을 하였으며, 제조된 소

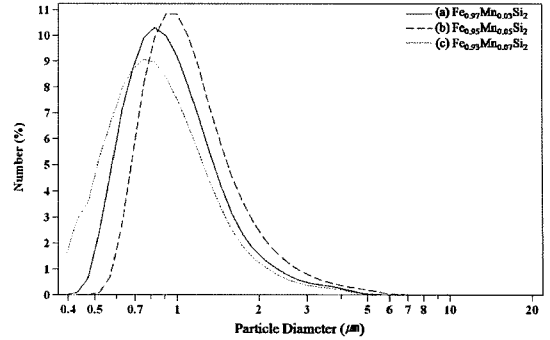


Fig. 4. Particle size distribution of ball milled powder with different composition.

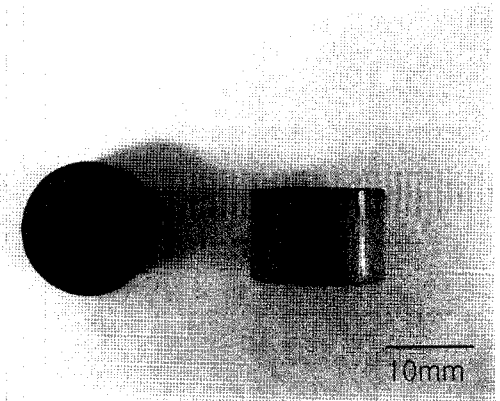


Fig. 5. Photograph of sintered bulk ($Fe(Mn)Si_2$).

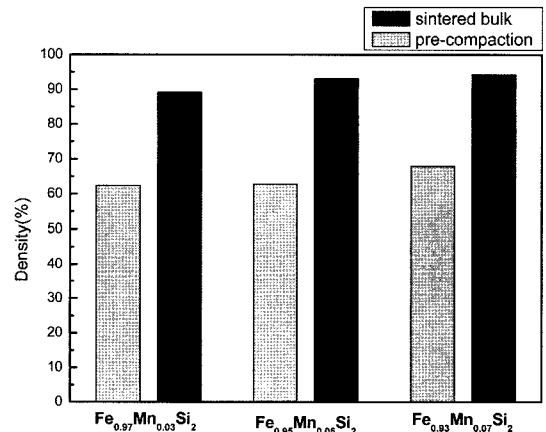


Fig. 6. Variation in density of pre-compacted bulk and sintered bulk with different composition.

결체의 형상을 그림 5에 나타냈다. 그림 5에서 볼 수 있는 것과 같이 소결체의 높이는 10 mm 그리고 직경은 12 mm를 각각 나타냈으며, 표면에서는 어떤

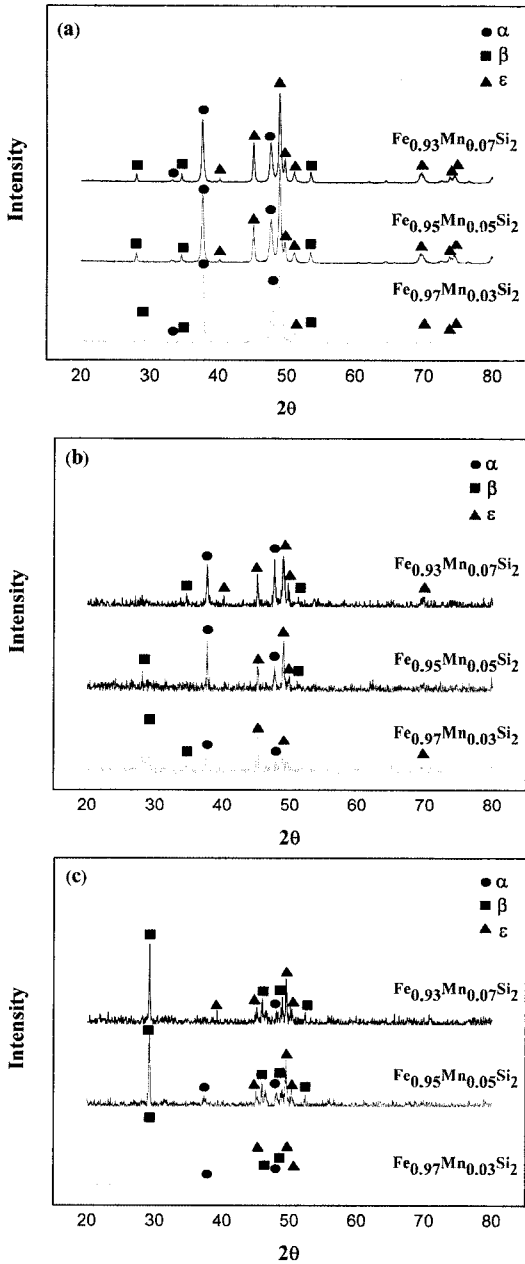


Fig. 7. XRD traces of (a) ball milled powder and (b) sintered bulk (c) annealed bulk

크랙이나 결함이 관찰되지 않았다. 그림 6은 제조된 각각의 시료를 밀도 측정된 결과로서 초기 성형체의 밀도는 Mn의 함량이 0.03, 0.05, 0.07%에서 각각 62, 63, 68%이며, 소결체는 89, 93, 그리고 94%를 각각 나타냈다. 본 연구에서는 Mn 첨가에 의하여 소

결밀도가 증가하는 것을 확인할 수 있었으며, 이와 같은 결과는 다른 논문에서도 보고[10]되었으나 이에 대한 자세한 원인은 보고되고 있지 않다.

그림 7은 볼 밀링된 분말, 소결체 그리고 열처리된 소결체의 X선 회절분석결과를 나타내고 있다. 그림 7(a)는 100시간 밀링된 분말의 X선회절 분석결과로서 그림에서 볼 수 있는 것과 같이 볼 밀링된 분말은 α-Fe₂Si₅ 상과 ε-FeSi 상 그리고 β-FeSi₂ 상이 같이 존재하고 있음을 알 수 있다. 또한 Mn 함량 변화에 따른 미세조직 변화는 Mn 함량이 증가할수록 ε-FeSi 상이 많아짐을 알 수 있었다.

그림 7(b)는 소결체의 X선회절 분석 결과로서 상대적으로 ε상의 피크강도가 크게 줄어들었으며, 분말에서와 같이 α, ε 및 β상이 혼재하고 있음을 알 수 있다. 그러나 열처리된 그림 7(c)에서는 상대적으로 α, ε 상이 크게 줄어들었으며, 대신에 β상의 피크강도가 증가하였다. 본 연구에서 이와 같은 원인은 α+ε→β상으로의 상변화는 포석반응에 의해 β-FeSi₂ 상으로의 변태가 일어나기 때문이다. 이때 β-FeSi₂ 상은 사방정계의 구조(a=0.9863, b=0.7791, c=0.7833 nm)를 갖고 있으며, 에너지갭은 0.85 eV이다[9]. 또한, 적정량의 Mn을 첨가함에 따라 ε-FeSi 상의 분율은 증가함을 알 수 있는데 이와 같은 결과는 다른 논문에서도 발표[10] 되었으나 정확한 원인은 규명되지 않았다. 본 연구진은 주조재를 열처리 할 때 완전한 β-FeSi₂ 상으로 상변화를 하는데 100시간의 열처리 시간이 필요하다는 것을 예비실험을 통하여 확인하였으며, 이 결과를 검토해 볼 때 본 연구에서 주조재의 100시간 보다 짧은 24시간에 β-FeSi₂ 상으로 상변화를 한 것은 장시간 밀링 공정에 의한 과포화 고용된 화합물 들이 열처리에 의하여 짧은 시간에 상변화가 이루어졌기 때문으로 생각된다.

그림 8은 열처리된 시편을 주사전자현미경으로 관찰한 사진으로서 짙은 회색부분은 β-FeSi₂ 상을 나타내고 있고, 흰색 부분은 ε-FeSi 상을 나타내며, 검게 나타나는 것은 소결이 완전히 이루어지지 않은 기공을 나타내는 것으로 생각된다. 기공은 Mn 함량이 증가함에 따라 감소하였으며, 이와 같은 결과는 그림 6에서 볼 수 있는 것과 같이 0.07%를 첨가한 소결체에서 가장 높은 밀도를 나타내는 것과 잘 일치하고 있다. 일반적으로 소결 온도가 증가함에 따라 기공크기는 감소하고, 구형으로 바뀌며 밀도는 증가하는데,

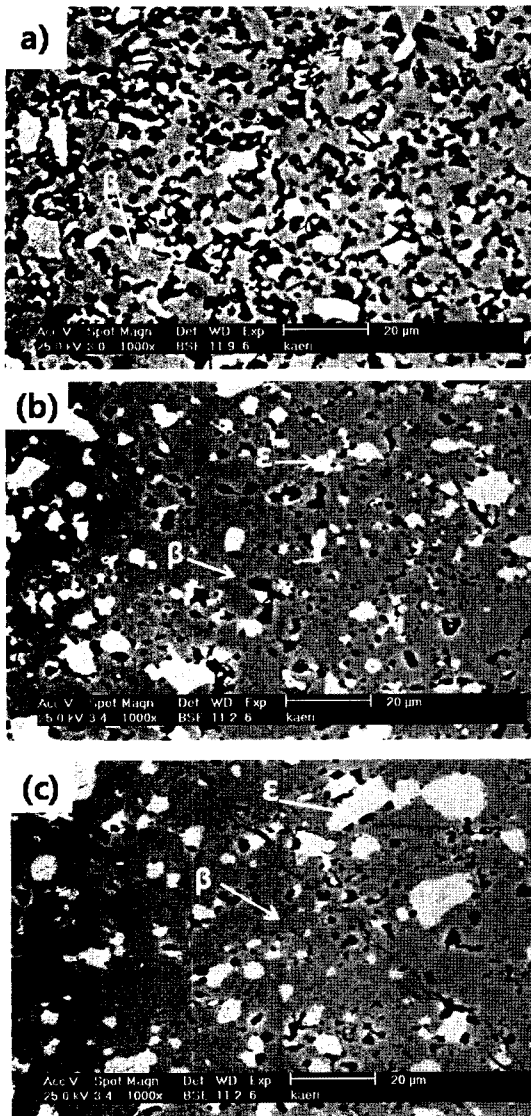


Fig. 8. SEM micrographs of annealed bulks with different composition. (a) $\text{Fe}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{Si}_2$ (b) $\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Si}_2$ and (c) $\text{Fe}_{0.93}\text{Mn}_{0.07}\text{Si}_2$

본 연구에서는 Mn 함량이 증가함에 따라 이와 같은 현상들이 관찰되었다. 또한, Mn 함량이 증가함에 따라 XRD 분석에서 관찰된 것과 같이 ϵ 상의 양이 증가함을 알 수 있었다.

그림 9는 열처리된 시편의 EDS 분석결과를 나타내는 것으로서 그림 9(a)에서 볼 수 있는 것과 같이 시료의 기지와 하얀 부분을 정량적으로 분석하여 상 분석을 하였다. 각각의 상에 대하여 Fe:Si 비율을 살

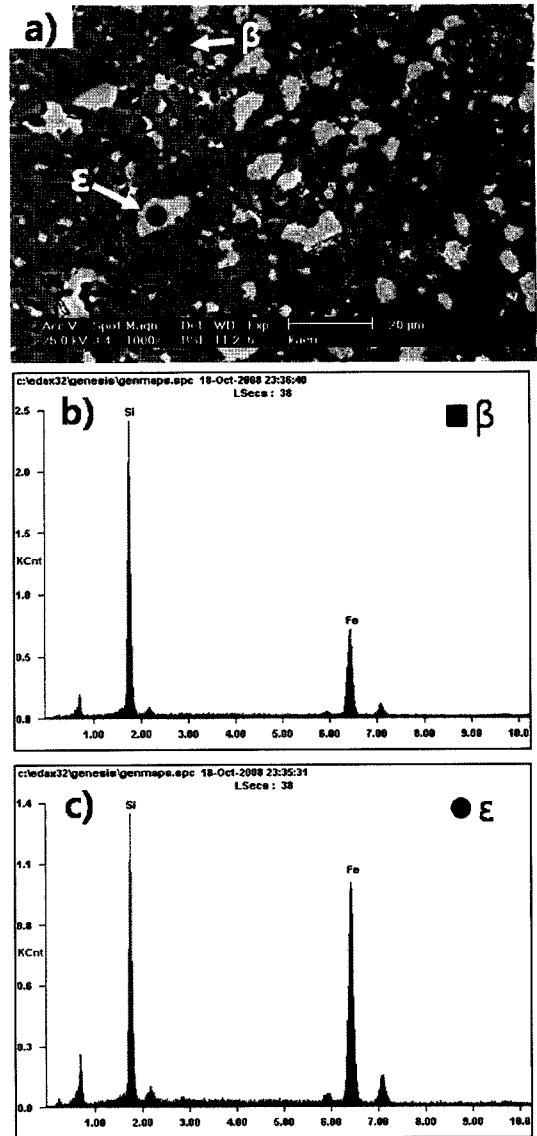


Fig. 9. EDX analysis of $\text{Fe}(\text{Mn})\text{Si}_2$ alloys after annealing. (a) SEM image (b) β -phase and (c) ϵ -phase

펴보면, 그림 9(b)의 기지부분이 1:2로 $\beta\text{-FeSi}_2$ 상임을 확인할 수 있었으며, 하얀 부분(그림 9(c))은 비가 1:1로서 $\epsilon\text{-FeSi}$ 임을 확인할 수 있었다. 이상의 결과로부터 Mn 함량이 증가하면 밀도가 증가하고, 잔존 $\epsilon\text{-FeSi}$ 상이 증가하며, 캐리어 농도가 증가하여 도전율이 증가하지만 상대적으로 $\beta\text{-FeSi}_2$ 상이 감소되어 Seebeck 계수(α)에 영향을 준다. 이와 같은 인자들은 열전재료의 열전특성과 직접적인 관계가 있으므로 Mn 함량 변화에 따른 최적의 열전특성 조건을 확립

할 수 있을 것으로 기대되며 열전특성 평가 결과는 다음 논문에서 보고될 예정이다.

4. 결 론

본 연구에서는 Mn dopant 함량 변화에 따른 FeSi₂ 계 열전반도체 분말의 성형 및 성형체의 미세조직 변화에 대한 연구를 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 플라즈마 용융과 볼 밀링 공정을 통하여 제조된 분말의 형상은 불규칙한 형상을 나타냈으며 입도분포는 0.4~6 μm 범위를 나타냈다. 또한, Mn 함량 변화에 따른 분말입자 및 형상변화는 관찰되지 않았다. Mn 함량이 증가함에 따라 분말 소결체의 기공 감소로 인하여 Mn의 함량이 0.07%인 합금의 밀도는 94%를 나타냈으며, 830°C에서 24시간 동안 열처리를 통하여 β-FeSi₂ 상으로의 상변화가 일어났다. 이와 같은 열처리시간은 볼 밀링 효과로 인하여 구조재의 100시간 보다 매우 짧은 시간에 상변화를 시킬 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 기초 과학 연구 사업(2006년도) 기초 연구 지원(특정기초)에 의해 수행되었음.

참고문헌

- [1] T. J. Seebeck: Abhandlungen der Deutschen Alcaademic der Wissenschaften zu berlin, (1822) 265.
- [2] J. C. A. Peltier: Ann. Chem, Phys., **56** (1834) 371.
- [3] W. Thomson: Proc. Roy. Soc, Edinburgh, (1851) 91.
- [4] D. M. Rowe and C. M. Bhandari: Modern Thermoelectrics, Holt, Rinehart & Winston Ltd, London, (1983) 113.
- [5] R. M. Ware and D. J. McNeil, proc. IEE, **111** (1964) 178.
- [6] Binary Alloy Phase Diagrams, Volume 2, American society for metals, Metals Park, Ohio, (1986) 1108.
- [7] T. Kojima, K. Matsumoto and I. Nishida, J. Jpn. Inst. Met., **48** (1984) 843.
- [8] U. Birkholz and J. Schelm: Phys. Stat. Sol., **27** (1968) 413.
- [9] H. Udono and I. Kikuma: Jpn. J. Appl. Phys., **39** (2000) 225.
- [10] C. H. Pai and H. J. Park: J. Kor. Inst. Met. & Mater., **46** (2008) 316.