

Fabrication and densification of Heusler Fe₂VAl alloy powders by mechanical alloying

Kwang-Duk Kim and Chung-Hyo Lee[†]

Dept. of Advanced Materials Science and Engineering, Mokpo National University, Muan 534-729, Korea

(Received October 24, 2012)

(Revised November 8, 2012)

(Accepted November 23, 2012)

Abstract We have applied mechanical alloying (MA) to produce Heusler Fe₂VAl thermoelectric alloy using a mixture of elemental Fe₅₀V₂₅Al₂₅ powders. An optimal milling and heat treatment conditions to obtain the single phase of Fe₂VAl compound with fine microstructure were investigated by X-ray diffraction and differential scanning calorimetry (DSC) measurement. The Fe₅₀V₂₅Al₂₅ MA sample ball-milled for 60 hours exhibits a bcc α -(Fe,V,Al) solid solution. Single phase of Heusler Fe₂VAl compound can be obtained by MA of Fe₅₀V₂₅Al₂₅ mixture for 60 hours and subsequently heated up to 700°C. Sintering of the MA powders was performed in a spark plasma sintering (SPS) machine using graphite dies at 900~1000°C under 60 MPa. The Vickers hardness of bulk sample sintered at 1000°C was high value of Hv 870. All compact bodies have a high relative density above 90 % with metallic glare on the surface.

Key words Mechanical alloying, Thermoelectric material, Heusler Fe₂VAl, SPS grain size, Hall plot

MA법에 의한 Heusler Fe₂VAl 합금분말의 제조 및 치밀화

김광덕, 이충효[†]

목포대학교 신소재공학과, 무안, 534-729

(2012년 10월 24일 접수)

(2012년 11월 8일 심사완료)

(2012년 11월 23일 게재확정)

요약 본 연구에서는 Heusler Fe₂VAl 열전화합물을 제조하기 위하여 순금속 Fe₅₀V₂₅Al₂₅ 혼합분말을 기계적 합금화 처리하였다. Fe₂VAl 열전화합물을 얻기 위하여 최적 불밀조건 및 열처리 조건을 X선 회절분석과 시차주사 열량분석을 이용하여 조사하였다. Fe₅₀V₂₅Al₂₅ 혼합분말을 60시간까지 불밀 처리한 경우 bcc 구조의 α -(Fe,V,Al) 고용체가 얻어졌다. 단상의 Heusler Fe₂VAl 화합물은 Fe₅₀V₂₅Al₂₅ 혼합분말을 60시간 동안 MA 처리 후 700°C까지 열처리함으로써 얻을 수 있었다. MA 분말시료의 치밀화를 위하여 인가압력 60 MPa 및 소결온도 900~1000°C에서 흑연다이를 사용하여 SPS 소결을 실시하였다. 1000°C에서 SPS 소결 후 얻어진 벌크체의 Vickers 경도는 870으로 매우 높은 값을 보였다. 또한 SPS 법으로 얻어진 벌크체의 밀도측정 결과, 모든 시료에서 상대밀도 90 % 이상의 금속광택을 나타내는 치밀한 소결체임을 알 수 있었다.

1. 서론

최근 에너지나 환경오염 문제해결의 측면에서 열에너지를 전기에너지로 변환시킬 수 있는 열전재료의 개발이 주목되고 있다. 현재 실용화되고 있는 열전재료 중에는 Bi나 Te와 같은 희귀금속을 포함하거나 가공성이 나빠 가격이 비싸며 사용가능 온도도 너무 낮다는 문제점이

지적되고 있다. 또한 열전 모듈로 제작 시 기계적 강도가 매우 중요하며 이에 관한 대책이 필요하다고 할 수 있다.

Heusler형 결정구조의 Fe₂VAl계 열전재료는 구성원소가 비교적 지구상에 풍부한 원소들로 이루어져 있으며 고온에서 내산화성 및 열적 안정성이 우수한 특성을 보인다. 또한 기계적 강도가 BiTe계에 비하여 10배 이상 높아 열전모듈로 제작 시 내구성이 우수하다는 장점이 있어 차세대 열전재료로서 주목을 받고 있다 [1-6].

Heusler 화합물은 1903년 Heusler에 의해 처음 보고되었다. 그 화학식은 T_{3-x}M_xX로 나타내며 T와 M에는 천

[†]Corresponding author

Tel: +82-61-450-2491

Fax: +82-61-450-2490

E-mail: chlee@mokpo.ac.kr

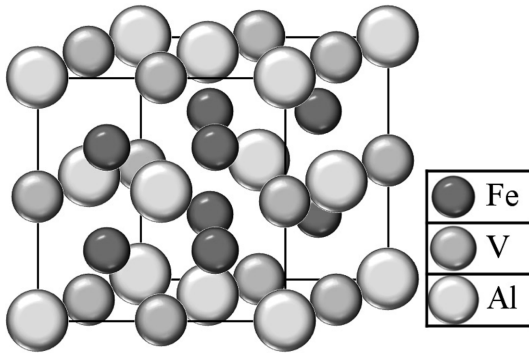


Fig. 1. Schematic illustration of the unit cell of Heusler Fe_2VAl alloy.

이금속 원소가 또한 X에는 Al, Si 등의 III_B나 IV_B 원소가 포함된다. Fig. 1은 대표적인 Heusler 화합물인 Fe_2VAl 의 결정구조를 나타내었다. 결정은 입방결정계에 속하며 공간군은 $Fm\bar{3}m$ 이다. 그림에서 Fe site는 Fe II site, V site는 Fe I site라고 하며, Fe_3Al 로부터 Fe_2VAl 까지 Fe를 V으로 치환하여 가는데, 이때 Fe I site만이 선택적으로 치환되는 것이 알려져 있다. 또한 여기서 결정구조는 D0_3 에서 L2_1 으로 변화한다[6].

Heusler 화합물은 pseudo gap 물질로서도 유명하며 Fe_2VAl 전자 상태밀도 분포로부터도 알 수 있는 바와 같이 가전자대와 전도대에 큰 상태밀도를 가지며 Fermi level 부근에 상태밀도의 급격한 감소가 관찰되는 것이 특징이다. 극소수의 전도전자 존재와 gap 형 밴드구조로부터 큰 Seebeck 계수가 기대되고 있다[6].

한편 열전재료는 제조법에 따라 큰 특성 차이를 나타내며 분말야금법으로 제조함으로써 기계적 강도 향상은 물론 열전특성의 균일성 및 성능지수를 향상시킬 수 있다. 이상적인 열전재료는 성능지수의 향상을 위해 Seebeck 계수 및 전기전도도가 크고 열전도도가 작은 것이 요구된다. 이 중에서 결정격자의 열전도도는 결정립의 미세화와 결정격자내 strain을 도입시킴으로써 저하시킬 수 있다.

기계적 합금화법(Mechanical Alloying: MA)은 실온에서 행하여지며 불밀처리를 통하여 입자를 균일하게 나노미터 크기로 미세 분산시키거나 성분원소를 합금화시킬 수 있으므로 초미세 분말재료를 대량으로 제조할 수 있는 방법으로서 주목되고 있다[7-13]. 특히 MA법은 본 연구의 고성능 열전재료 합성과 같이 기계적 에너지의 투여에 의하여 결정립의 초미세화와 결정격자 내 strain을 도입시킬 수 있는 최적 분말제조 공정이라 할 수 있다.

본 연구에서는 고온 영역에서 사용할 수 있는 초미세 Fe_2VAl 계 열전화합물을 MA법으로 제조하고 얻어진 분말재료의 벌크화를 실시하였다. 이를 위해 최적 불밀링 공정변수가 적용되고 Fe_2VAl 계 화합물 합성을 위하여

승온에 따른 상변화, 불밀 중 MA 분말의 상변화 및 소결과정을 자세히 조사하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 출발원료는 Fe(99.9%, 평균입경 $150\ \mu\text{m}$), V(99.5%, 평균입경 $45\ \mu\text{m}$) 및 Al(99.9%, 평균입경 $215\ \mu\text{m}$) 분말을 각각 사용하였으며, 각 원료분말을 Fe_2VAl 화합물의 화학양론 조성인 $\text{Fe}_{50}\text{V}_{25}\text{Al}_{25}$ 로 혼합한 후 MA를 실시하였다.

기계적 합금화는 유성형 불밀장치(Fritsch P-5)를 사용하였으며 불밀용기에 원료분말을 장입하여 2회 정도 진공배기한 후 고순도 아르곤 가스(99.999%) 분위기에서 실시하였다. 용기는 자체 제작한 소입 다이스크(SKD11)제로 내용적은 80 cc이었으며 불은 직경 10 mm의 SUS304 제를 사용하였다. 또한 유성형 불밀을 고속회전 및 연속 운전하면 용기의 온도가 상승하기 때문에 30분 운전 후 6분 정지를 반복하는 mode로 불밀처리하여 온도상승을 최대한 억제하였다.

얻어진 분말시료에 대하여 불활성 가스로 치환된 glove box 내에서 처리된 후 생성상을 동정하기 위하여 X선 회절(Cu-K α) 분석을 행하였다. 측정은 step scan 및 continuous scan mode를 적용하였다. 열분석은 DSC(승온속도 $20^\circ\text{C}/\text{min}$)에 의해 최고 700°C 까지 행하였다. 또한 분말의 미세조직 및 조성분석은 각각 주사전자현미경(SEM) 및 EPMA를 사용하였다. 제조된 MA 합금분말에 대하여 Nanocrystalline 및 초미세 합금분말의 생성 여부를 X선 회절피크의 broadening으로부터 Hall 법에 의하여 평가하였다[14, 15].

또한 제조된 분말시료의 벌크화를 위하여 방전플라즈마 소결장치(Spark plasma sintering)를 이용하여 단시간 소결을 실시하였다. 소결은 진공 중에서 소결압력 60 MPa, 승온속도 $100^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 행하였다. 벌크체의 경도는 Vickers 미소경도계 사용하여 각각 5회씩 측정 후 그 평균값을 구하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 2는 $\text{Fe}_{50}\text{V}_{25}\text{Al}_{25}$ 혼합분말을 60시간까지 MA 처리한 경우 X선 회절패턴을 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 MA 처리를 20시간까지 행하면 새로운 생성상은 관찰되지 않고, 불밀링에 따른 결정립의 미세화 및 불균일 변형의 축적에 의하여 출발원소의 회절선 피크는 폭이 넓어지고(broadening) 회절선 강도는 현저하게 감소함을 알 수 있다. 여기서 MA 처리를 40시간까지 행하

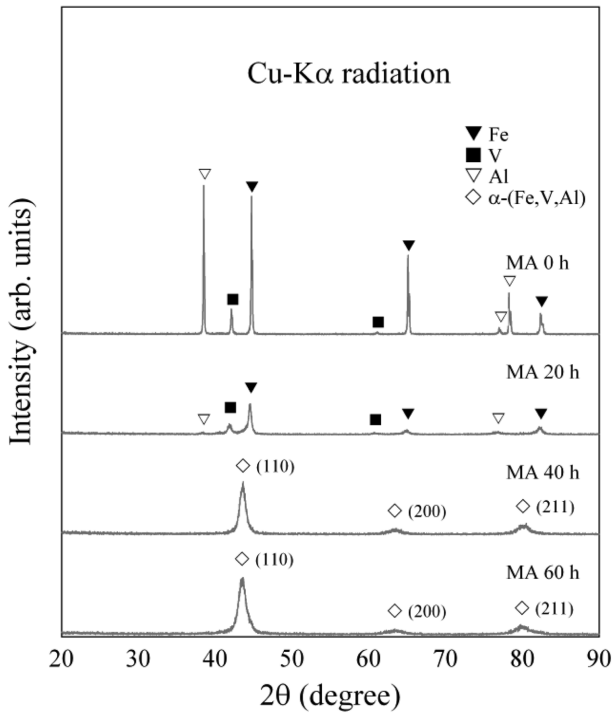


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Fe₅₀V₂₅Al₂₅ powders subjected to MA for various time intervals.

면 출발원소의 회절선이 모두 소멸하고 bcc 구조의 α-(Fe,V,Al) 회절피크가 관찰됨을 알 수 있다. 또한 MA

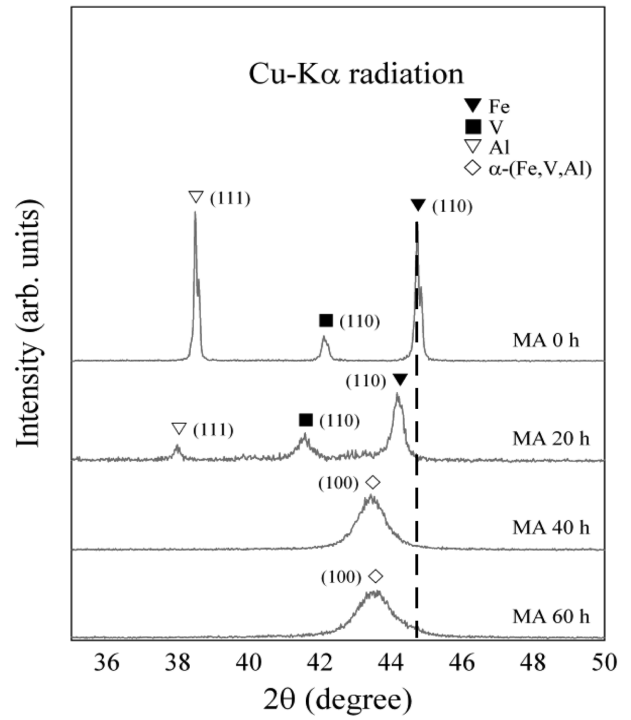


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of Fe₅₀V₂₅Al₂₅ MA powders subjected to MA for various time intervals in the range of 2θ = 35-50°.

처리를 60시간까지 실시하면 생성된 bcc 상의 회절선폭이 넓어져 미세한 결정립을 가진 bcc 구조의 α-(Fe,V,Al)

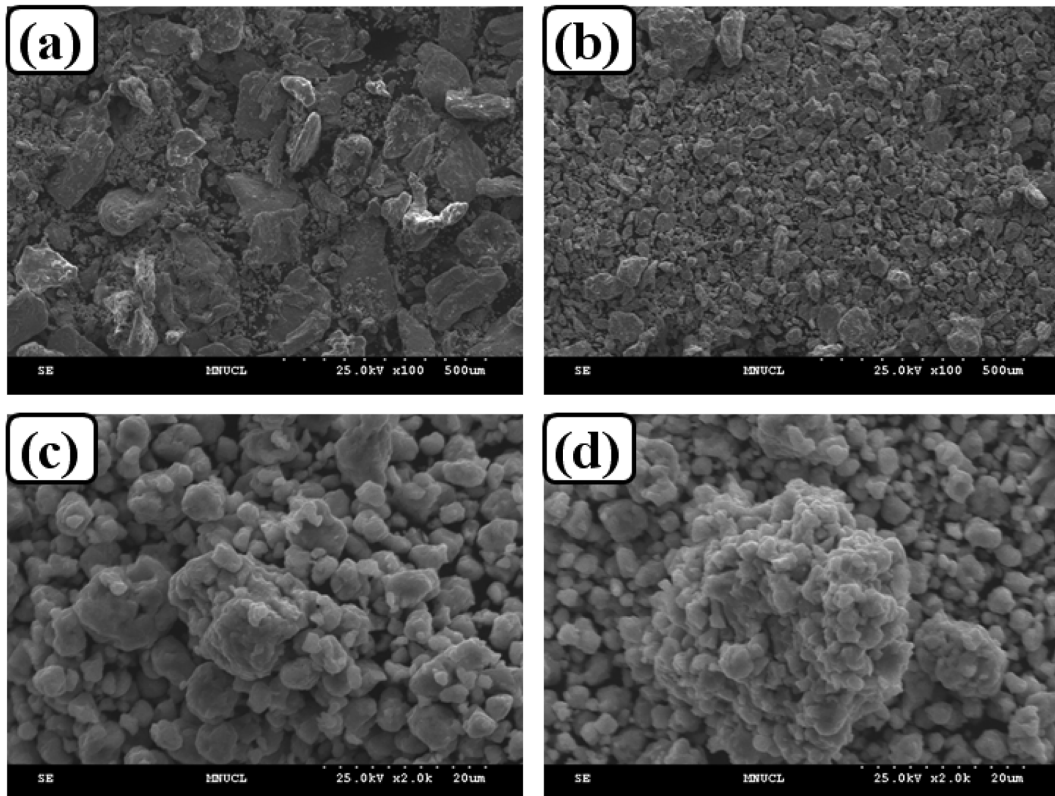


Fig. 4. Scanning electron micrographs of Fe₅₀V₂₅Al₂₅ powders mechanically alloyed for (a) 0 h, (b) 20 h (c) 40 h and (d) 60 h.

고용체가 얻어진 것으로 판단된다. 따라서 실온 MA 처리에 의해서는 Heusler 상이 생성되지 않고 bcc 구조의 α -(Fe,V,Al) 고용체만이 얻어짐을 알 수 있다.

Fig. 3은 X선 회절패턴의 변화를 자세히 관찰하기 위하여 $2\theta = 35\text{-}50^\circ$ 범위를 확대하여 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 MA 처리 20시간에 이미 고상반응에 의한 고용체가 생성되기 시작됨을 알 수 있다. 또한 MA 처리 20시간, 40시간 시료 모두에서 고용체 생성에 따라 회절선이 저각으로 shift 되어 격자상수 값이 증가함을 알 수 있다. 한편 MA 처리 60시간의 경우는 회절선의 shift는 관찰되지 않고 회절선폭만 넓어져 이미 생성된 고용체의 결정립 미세화가 진행되고 있음을 알 수 있다.

Fig. 4는 $\text{Fe}_{50}\text{V}_{25}\text{Al}_{25}$ 혼합분말의 MA에 따른 형상변화를 알아보기 위하여 SEM 관찰 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 MA 0시간에는 출발원료 순 Fe, V, Al의 물리적인 혼합상태를 나타내며 비교적 입자크기가 큰 분말이 Al이다. 여기서 MA 처리를 20시간까지 실시하면 볼밀링 효과에 의하여 입자의 미세화가 진행되며 입자크기에 분포가 있음을 볼 수 있다(Fig. 4b). 한편 MA 처리를 60시간까지 계속 실시하면 Fig. 4d에 보여 주듯이 입자가 점차 미세해지며 평균입경 $2\ \mu\text{m}$ 의 매우 균일한 합금분말이 얻어짐을 알 수 있다. 여기서 조대한 분말도 관찰되는데, 이것은 매우 균일한 작은 입자끼리의 응집에 의해 형성된 것임을 알 수 있다. 또한 MA 공정에서 용기 및 볼로부터의 불순물 혼입 여부를 조사하

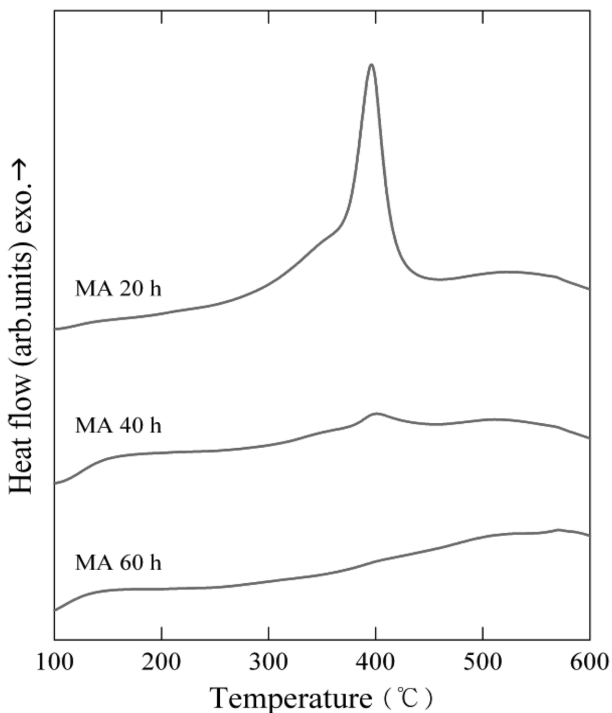


Fig. 5. DSC spectra of MA powders as shown in Fig. 2.

기 위하여 MA 처리 60시간 시료에 대하여 EPMA에 의한 조성 분석을 실시하였으며, 그 결과 얻어진 MA 분말 시료는 출발조성과 동일조성의 합금임을 알 수 있었다.

Fig. 5에는 Fig. 2의 MA 합금분말에 대하여 700°C 까지 열분석한 결과를 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 MA 처리 20시간의 경우 400°C 에 부근에 큰 발열반응이 관찰되어 MA 처리에 의한 고상반응이 진행 중임을 알 수 있다. 한편 MA처리를 60시간까지 실시하면 발열반응이 관찰되지 않았으며 이것은 MA에 의한 고상반응이 완료되었음을 의미하는 것이다. MA처리 20시간 시료의 발열반응에 의한 상변화를 관찰하기 위하여 X선 회절분석을 실시하여 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 보여 주듯이 발열반응 결과 Heusler상의 생성과 함께 출발상인 V 및 Al 과의 혼합상이 관찰되며, 이것은 볼밀처리의 초기단계에는 아직 전체적으로 균일한 조성의 합금분말 상태가 아님을 나타내는 것이다.

단상의 Heusler Fe_2VAl 화합물 제조를 위하여 MA 처리 60시간 시료에 대하여 DSC를 이용하여 열처리시킨 후 X선 회절에 의한 구조 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 Heusler상의 특징선인 (200) 및 (220) 회절피크가 관찰되고 모든 회절선이 Heusler 규칙구조에 의한 회절선으로 동정되는 것으로부터 단상의 Fe_2VAl 화합물이 MA 처리 후 열처리법에 의하여 얻어지는 것으로 판단된다.

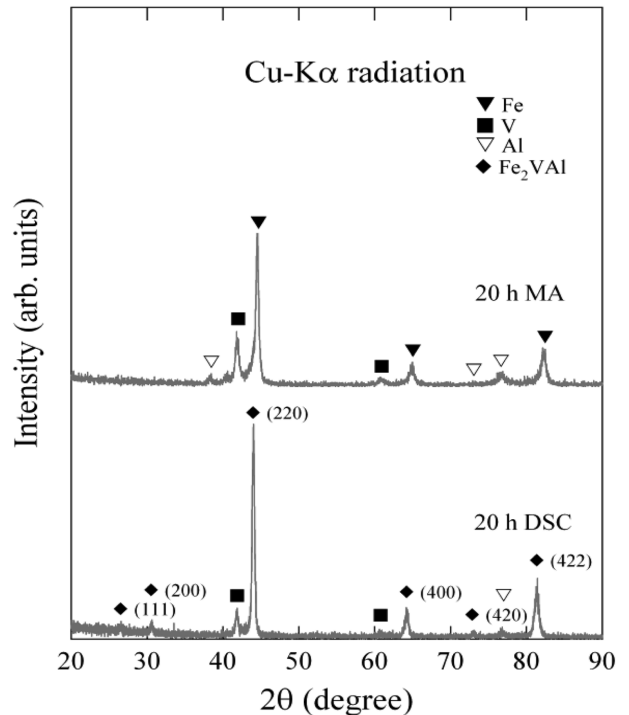


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of $\text{Fe}_{50}\text{V}_{25}\text{Al}_{25}$ powders ball-milled for 20 h and subsequently heat treated at 700°C in DSC measurement.

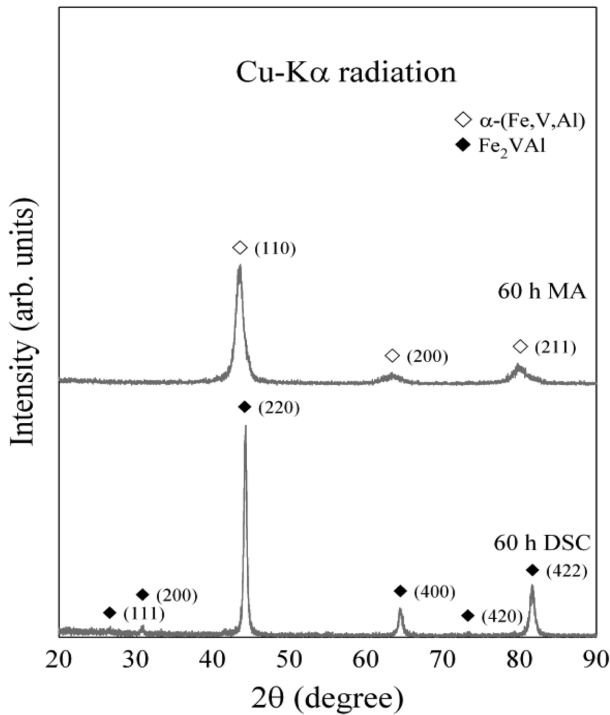


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of Fe₅₀V₂₅Al₂₅ powders ball-milled for 60 h and subsequently heat treated at 700°C in DSC measurement.

이상의 결과로부터 Fe₅₀V₂₅Al₂₅ 혼합분말의 실온 MA 처리만으로는 Heusler상이 생성되지 않고 MA 분말의 700°C 열처리에 의하여 비로소 Heusler상이 생성됨을 알 수 있다. 이것은 복잡한 결정구조의 규칙구조인 Heusler 상 생성을 위해서는 승온 열처리가 필요한 것으로 판단된다. 또한 열분석 결과로부터 MA 초기 단계인 20시간 시료의 경우 큰 발열반응이 관찰되는데 450°C까지 승온시킨 후 X선 회절분석으로부터 α상 생성에 의한 발열반응임을 알 수 있었다. 한편 60시간 시료의 경우 α상에서 Heusler상으로의 상변태 시 발열반응이 거의 관찰되지 않았다.

여기서 MA에 의하여 생성된 Fe₂VAI 화합물의 평균결정립 크기를 구하기 위하여 X선 회절 peak의 반가폭을 이용하여 Hall 법으로 계산하였다[14, 15]. 시료에 의한 정확한 반가폭을 측정하기 위하여, 표준시료 α-SiO₂를 사용하여 광학계 보정을 실시한 후 step scanning법으로 적분 반가폭을 구하여 적용하였다. 그 결과 MA 처리 60시간 후 열처리법으로 생성된 Fe₂VAI의 평균결정립 크기는 90 nm로 나노 결정립의 열전화합물임을 알 수 있었다.

MA 분말시료의 소결거동을 알아보기 위하여 60시간 MA를 행한 분말시료에 대하여 SPS 소결 시 900°C 및 1000°C까지 승온시킨 후 시료의 수축곡선을 Fig. 8에 나타내었다. 그림에서 보여주듯이 MA 분말은 소결개시

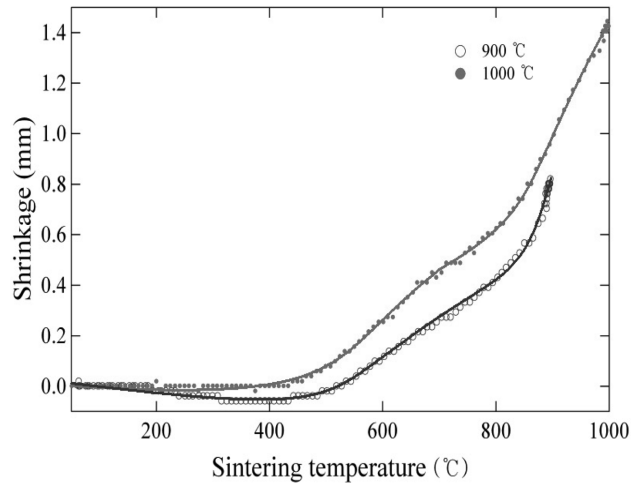


Fig. 8. The variation of shrinkage during SPS of 60 h MA sample heated up to 900°C and 1000°C.

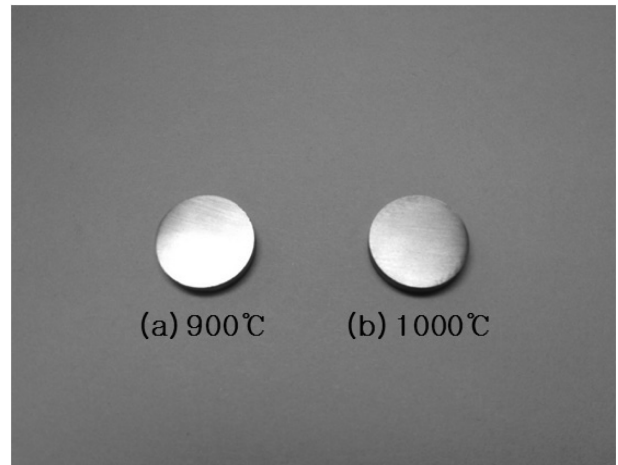


Fig. 9. Photograph of Fe₂VAI compact sintered at (a) 900°C and (b) 1000°C.

후 수축은 400°C 구간에서부터 크게 일어나나 전반적으로 급격하게 발생하지 않으며 900~1000°C까지 비교적 단조롭게 수축함을 알 수 있다. 여기서 수축이 시작되는 400°C 구간은 Fig. 5의 열분석 결과에서도 보여주듯이 큰 발열반응과 관련이 있는 것으로 판단된다. Fig. 9는 60시간 MA 처리한 분말시료를 각각의 소결온도까지 SPS 소결시켜 얻어진 Fe₂VAI 합금의 벌크체를 나타낸 사진으로서, 매우 치밀한 소결체가 얻어졌으며 소결체 표면은 금속 고유의 표면광택을 보였다.

Fig. 10은 SPS 소결을 통해 얻어진 벌크시료의 X선 회절패턴을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 각각 900°C 및 1000°C로 소결한 두 시료 모두 단상의 Fe₂VAI 화합물임을 알 수 있었다. 또한 Hall 법으로 계산된 소결온도 900°C 및 1000°C 소결체의 평균결정립 크기는 각각 200 nm 및 300 nm이었다.

Fig. 11은 MA처리 60시간 분말시료를 SPS 소결시켜

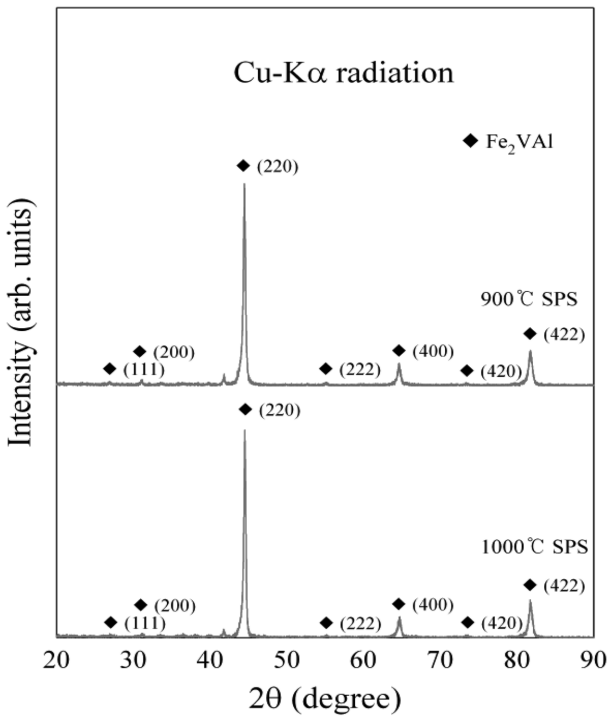


Fig. 10. X-ray diffraction patterns of Fe₂VAI compact sintered at 900°C and 1000°C.

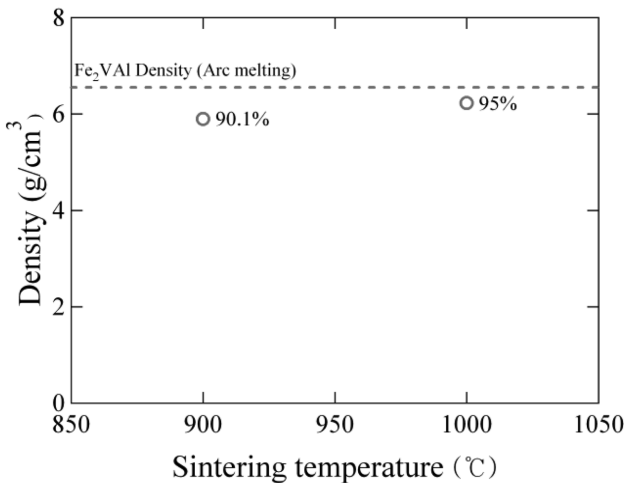


Fig. 11. The variation of density after SPS of 60 h MA sample.

얻은 벌크체의 상대밀도와 용융법으로 제조된 Fe₂VAI 합금 밀도를 함께 나타내었다. 그림에서 보여 주듯이 900°C 및 1000°C에서 소결한 두 시료의 상대 밀도는 각각 90.1% 및 95%로 매우 치밀한 소결체임을 알 수 있었다.

또한 MA 처리 60시간 시료를 SPS 소결시킨 벌크체의 Vickers 경도를 소결체 표면을 연마한 후 1 kg 하중을 가하여 측정하였으며 그 결과를 Fig. 12에 나타내었다. 소결온도 900°C의 벌크체는 평균 경도값이 Hv 600이었으며, 특히 소결온도 1000°C의 시료의 경우 Hv

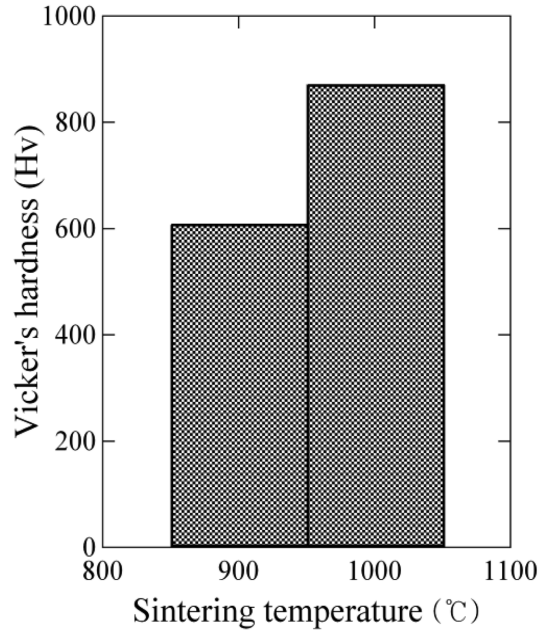


Fig. 12. Vickers hardness of bulk Fe₂VAI sintered at 900°C and 1000°C.

870으로 기계적 특성이 매우 우수한 소결체가 얻어졌다. 이상의 결과로부터 Fe₅₀V₂₅Al₂₅ 혼합분말을 60시간 동안 MA 처리한 후 열처리 또는 SPS 소결을 통하여 초미세 조직을 가진 단상의 Heusler Fe₂VAI계 열전화합물을 합성할 수 있었으며, 이러한 미세조직 제어는 Fe₂VAI계 열전재료의 열전도도를 낮춰 열전성능지수를 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다. 현재 MA 법 및 SPS 소결법으로 제조된 Heusler Fe₂VAI계 열전화합물의 열전물성 평가 실험을 진행 중에 있다.

4. 결 론

본 연구에서 실시한 Fe₅₀V₂₅Al₂₅ 혼합분말의 기계적 합금화 및 SPS에 의한 Fe₂VAI계 열전화합물의 생성과정을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) Fe₅₀V₂₅Al₂₅ 조성의 혼합분말을 60시간 MA 처리한 결과 bcc 구조의 α-(Fe,V,Al) 고 용체가 생성되었다.
- 2) 60시간 MA 처리한 분말시료를 700°C에서 열처리한 결과 단상의 Heusler Fe₂VAI 열 전화합물이 얻어졌으며, 분말재료의 평균결정립 크기는 90 nm 임을 알 수 있었다.
- 3) 얻어진 MA 분말시료에 대하여 900°C 및 1000°C에서 SPS 소결한 결과, 평균 결정립 크기가 각각 200 nm 및 300 nm 인 Fe₂VAI 벌크체를 얻을 수 있었다.
- 4) 소결온도 1000°C의 시료의 경우 Hv 870, 상대밀도 95%로 매우 치밀하고 기계적 특성이 우수한 소결체임

을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] M. Mikami and K. Kobayashi, "Effect of Bi addition on microstructure and thermoelectric properties of Heusler Fe₂VAl-sintered alloy", *J. Alloy and Compounds* 466 (2008) 530.
- [2] Y. Uemura and I. Nishida, "Thermoelectric semiconductor and its application", *Nikkan Kogyo Shimbun*, Tokyo CH2 (1988) 13.
- [3] D.M. Rowe and C.M. Bhandari, "Modern thermoelectrics", Rinehart and Winston, London (1988).
- [4] H. Lange, "Electron properties of semiconducting silicides", *Phys. Stat. Sol.* 201 (1997) 3.
- [5] Y. Isoda, Y. Imai and Y. Shinohara, "The effect of crystal grain size on thermoelectric properties of sintered β -FeSi₂", *J. Jpn. Inst. Metals* 67 (2003) 410.
- [6] Y. Terazawa, M. Mikami, T. Itoh and T. Takeuchi, "Effect of heavy element substitution on electronic structure and lattice thermal conductivity of Fe₂VAl thermoelectric material", *J. Jpn. Inst. of Metals* 76 (2012) 216.
- [7] K. Aoki, A. Memezawa and T. Masumoto, "Nitrogen-induced amorphization of Ti-Zr powders during mechanical alloying", *Appl. Phys. Lett.* 61 (1992) 1037.
- [8] P. Millet and A. Calka, "Amorphization of silicon and germanium by mechanical grinding", *Mat. Sci. Eng.* A181/A182 (1994) 1222.
- [9] K. Sakurai, C.H. Lee, N. Kuroda, T. Fukunaga and U. Mizutani, "Nitrogen effect in mechanical alloying of immiscible Cu-V: extended X-ray absorption fine structure study", *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 7752.
- [10] C.H. Lee, "Fabrication and characterization of Mn-Si thermoelectric materials by mechanical alloying", *Journal of Korean Association of Crystal Growth* 21 (2011) 246.
- [11] C.H. Lee, "Fabrication and structural observation of amorphous V-Co alloy by mechanical alloying", *Journal of Korean Association of Crystal Growth* 22 (2012) 51.
- [12] Y. Ogino, S. Murayama and T. Yamasaki, "Influence of milling atmosphere on amorphization of chromium and Cr-Cu powders by ball milling", *J. Less-Common Metals* 168 (1991) 221.
- [13] U. Mizutani and C.H. Lee, "Effect of mechanical alloying beyond the completion of glass formation for Ni-Zr alloy powders", *J. Mat. Sci.* 25 (1990) 399.
- [14] W.H. Hall, "Characterization of crystal size and strain by X-ray diffraction", *J. Inst. Met.* 75 (1948) 1127.
- [15] C.H. Lee, T. Fukunaga, Y. Yamada, H. Okamoto and U. Mizutani, "Amorphization process induced by mechanical alloying in immiscible Cu-Ta system", *J. Phase Equilibria* 14 (1993) 167.