Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology
Vol. 23, No. 3 (2013) 135-141
http://dx.doi.org/10.6111/JKCGCT.2013.23.3.135

Characterization and consolidation of thermoelectric $CrSi_2$ compound prepared by mechanical alloying

Chung-Hyo Lee† and Young Kim

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

(Received April 29, 2013)
(Revised May 16, 2013)
(Accepted May 24, 2013)

Abstract Mechanical alloying was carried out to produce $CrSi_2$ thermoelectric compound using a mixture of elemental $Cr_{33}Si_{67}$ powders. An optimal milling and heat treatment conditions to obtain the single phase of $CrSi_2$ compound with fine microstructure were investigated by X-ray diffraction and differential scanning calorimetry measurement. $CrSi_2$ intermetallic compound with a grain size of 70 nm could be obtained by MA of $Cr_{33}Si_{67}$ powders for 70 hours and subsequently annealed at 650°C. Consolidation of the MA powders was performed in a spark plasma sintering (SPS) machine using graphite dies at 600~1000°C under 60 MPa. The shrinkage of MA samples during SPS consolidation process increased gradually with increasing temperature up to 1000°C and relatively significant at about 600°C. We tend to believe that these behaviors are deeply related to form a $CrSi_2$ compound during heating process, as can be realized from the DSC measurement. Electrical conductivity and Seebeck coefficient of sintered bodies were measured up to 900°C. Seebeck coefficient and power factor of $Cr_{33}Si_{67}$ compact prepared by MA and SPS at 1000°C showed the maximum value of 125 μV/K at 400°C and 4.3×10^{-4} W/mK^2 at 350°C, respectively.

Key words Mechanical alloying, Thermoelectric $CrSi_2$ compound, Spark plasma sintering (SPS), Nano-sized grain

MA법으로 제조된 $CrSi_2$ 열전화합물의 평가 및 치밀화

이충효†, 김영

목포대학교 신소재공학과, 무안, 534-729

(2013년 4월 29일 접수)
(2013년 5월 16일 심사완료)
(2013년 5월 24일 게재확정)

요 약 본 연구에서는 $CrSi_2$ 열전화합물을 제조하기 위하여 순금속 $Cr_{33}Si_{67}$ 혼합분말을 기계적 합금화 처리하였다. 초미세 $CrSi_2$계 열전화합물을 얻기 위하여 최적 볼밀조건 및 열처리 조건을 X선 회절분석과 시차주사 열량분석을 이용하여 조사하였다. 순금속 $Cr_{33}Si_{67}$ 혼합분말을 70시간까지 볼밀 처리 후 650°C까지 열처리함으로써 평균 결정립 크기가 70 nm 인 초미세 $CrSi_2$ 열전화합물을 얻을 수 있었다. MA 분말시료의 벌크화를 위하여 소결온도 600~1000°C, 압력 60 MPa에서 SPS 소결을 실시하였다. SPS 과정에서 MA 분말의 수축은 소결 개시 후 600°C 전후에서 크나 전반적으로 급격하게 발생하지 않으며 1000°C까지 비교적 단조롭게 수축함을 알 수 있었다. 여기서 수축이 600°C 부근에서 큰 이유는 열분석 결과에서도 보여주듯이 $CrSi_2$ 화합물의 생성과 관련이 있는 것으로 판단된다. SPS 성형체의 전기전도도 및 제벡계수는 900°C까지 측정을 실시하였으며, 그 결과로부터 제벡계수는 400°C에서 125 μV/K 및 파워팩터는 350°C에서 4.3×10^{-4} W/mK^{2}의 최대값을 각각 나타내었다.

1. 서 론

최근 화석연료 고갈로 인하여 신재생에너지에 대한 관심이 높아지면서 열에너지를 전기에너지로 변환시킬 수 있는 열전재료의 개발이 주목되고 있다. 현재 실용화 되고 있는 열전재료는 희귀금속을 포함하고 있어 가격이 비싸고 사용가능 온도도 낮다는 문제점이 지적되고 있다. 이러한 관점에서 볼 때 $FeSi_2$를 비롯한 금속 실리사이드는 지구상에 구성원소가 풍부하며 리싸이클성이 좋아 차세대 열전재료로서 기대되고 있다. 금속 실리사이드 중

†Corresponding author
Tel: +82-61-450-2491
Fax: +82-61-450-2490
E-mail: chlee@mokpo.ac.kr

www.kci.go.kr

에서 $CrSi_2$ 화합물은 낮은 전기저항 및 비교적 높은 제벡계수가 얻어지며, 특히 고온에서 화학적으로 안정하여 실용 열전재료로서 매우 유망하다고 할 수 있다[1-4].

열전성능지수는 전기전도도, Seebeck 계수, 열전도도에 의하여 결정되며, 전기전도도 및 Seebeck 계수 값이 크고 열전도도가 작을수록 큰 열전성능지수가 얻어진다. 한편 열전재료는 제조법에 따라 큰 특성 차이를 나타내며 분말야금법으로 제조함으로써 기계적 강도 향상은 물론 열전특성의 균일성 및 성능지수를 향상시킬 수 있다. 특히 결정격자의 열전도도는 결정립의 미세화와 결정격자 내 스트레인을 도입시킴으로써 저하시킬 수 있다[5-8].

기계적 합금화(Mechanical Alloying: MA)법은 고상반응법 중 하나로 금속원소를 분말상태 그대로 볼밀 처리함으로써 기계적인 충격, 마찰, 압축응력 등을 가하여 합금화하는 방법으로 구조재료는 물론 새로운 기능성 분말재료를 제조할 수 있는 합금화 공정으로 주목 받고 있다. 따라서 본 연구의 열전재료 합성과 같이 기계적 에너지의 투여에 의해 결정립의 초미세화와 결정격자 내 스트레인을 도입시킴으로써 열전성능지수를 높일 수 있는 최적 분말제조 공정이라고 할 수 있다[9-15].

본 연구에서는 고온 영역에서 사용할 수 있는 $CrSi_2$계 열전화합물을 기계적합금화법으로 제조하고, 얻어진 MA 분말시료의 방전플라즈마소결(SPS)을 통하여 벌크화하였다. 단상의 $CrSi_2$ 열전화합물 제조를 위하여 얻어진 MA 분말시료의 승온에 따른 상변화 과정을 자세히 조사하였다. 또한 분말시료의 SPS 소결과정, 구조변화, 미세조직 및 벌크체의 각종 특성을 평가하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 출발원료로는 고순도 화학제 Cr(99.9 %, 평균입경 60 μm) 및 Si(99.999 %, 평균입경 150 μm) 분말을 사용하였으며 출발조성은 각 원료분말을 $CrSi_2$ 화합물의 화학양론 조성인 $Cr_{33}Si_{67}$으로 혼합한 후 MA를 실시하였다. 기계적합금화는 유성형 볼밀장치(Fritsch P-5)를 사용하였으며 볼밀용기에 원료분말을 장입하여 2회 정도 진공배기한 후 고순도 아르곤 가스(99.999 %) 분위기에서 실시하였다. 용기는 자체 제작한 소입 다이스강(SKD11)제로 내용적은 80 cc이었으며 볼은 직경 10 mm의 SUS304제를 사용하였다. 유성형 볼밀장치의 회전속도는 200 rpm으로 실시하였으며 30분 운전 후 6분 정지를 반복하는 모드를 통하여 연속운전 시 발생할 수 있는 온도상승을 억제하였다.

얻어진 MA 분말시료는 불활성 가스로 치환된 글로브박스 내에서 처리된 후 생성상을 동정하기 위하여 X선 회절(Cu-Kα)분석을 행하였다. 열분석은 DSC(승온속도 20°C/min)에 의해 최고 650°C까지 행하였다. 또한 분말의 미세조직 및 조성분석은 각각 주사전자현미경(SEM) 및 EPMA를 사용하였다. 제조된 MA 합금분말에 대하여 나노결정 및 초미세 합금분말의 생성여부를 X선 회절피크의 broadening으로부터 Hall 법에 의하여 평가하였다[16].

기계적합금화법으로 제조된 분말시료의 벌크화를 위하여 방전플라즈마 소결장치를 이용하여 단시간 소결을 실시하였다. 소결은 진공 중에서 소결압력 60 MPa, 승온속도 100°C/min.로 600~1000°C까지 승온시킨 후 3분 유지하였다. SPS법으로 소결된 시료를 이용하여 전기전도도(electrical conductivity), 제벡계수(Seebeck coefficient)를 측정하고 그 값을 이용하여 파워팩터(power factor) 값을 평가하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 Cr-Si 계의 평형상태도를 나타내었다. 그림에서 보여주듯이 이 합금계에는 Cr_3Si, Cr_5Si_3, CrSi 및 $CrSi_2$ 금속간화합물이 존재하며 이 중에서 congruent melting 조성인 $CrSi_2$는 반도성 열전화합물로 알려져 있다[17, 18].

Fig. 2은 $Cr_{33}Si_{67}$ 혼합분말의 MA 시간 변화에 따른 X선 회절패턴을 나타낸 것이다. MA 처리는 100시간까지 실시하였으며 출발시료, MA 0시간은 회절선의 강도를 1/2배로 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 MA 처리를 20시간까지 행하면 결정립의 미세화 및 불균일 변형의 축적에 의하여 회절선 피크는 폭이 넓어지고(broadening) 회절선 강도는 보다 취성원소인 Si 회절선이 상대적으로 현저하게 감소함을 알 수 있다. MA 처리를 50시간까지 실시하면 $CrSi_2$ 화합물의 회절피크가 뚜렷하게 관찰되나

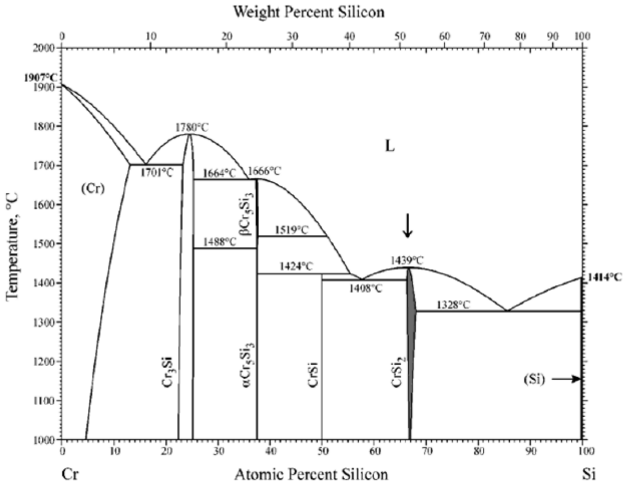


Fig. 1. Phase diagram of equilibrium Cr-Si alloy system.

www.kci.go.kr

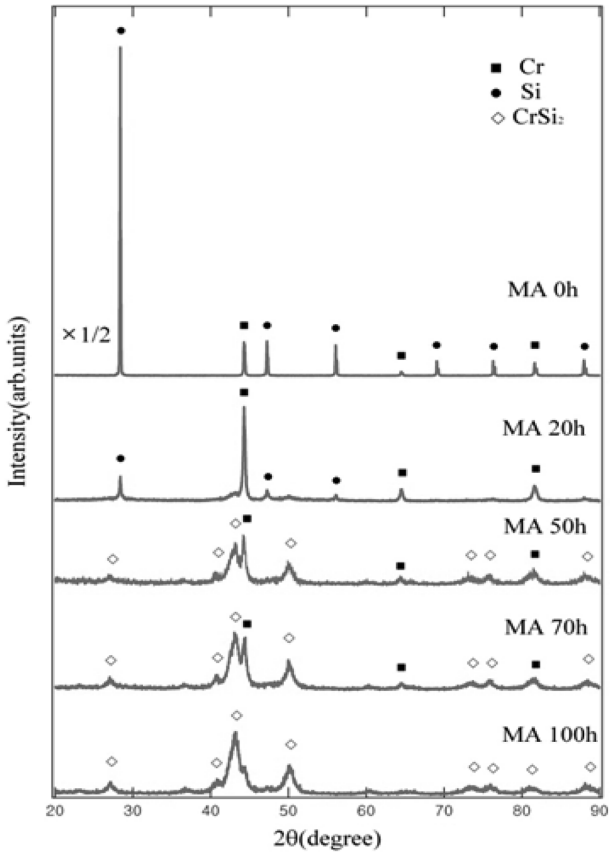


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of $Cr_{33}Si_{67}$ powders as a function of MA time.

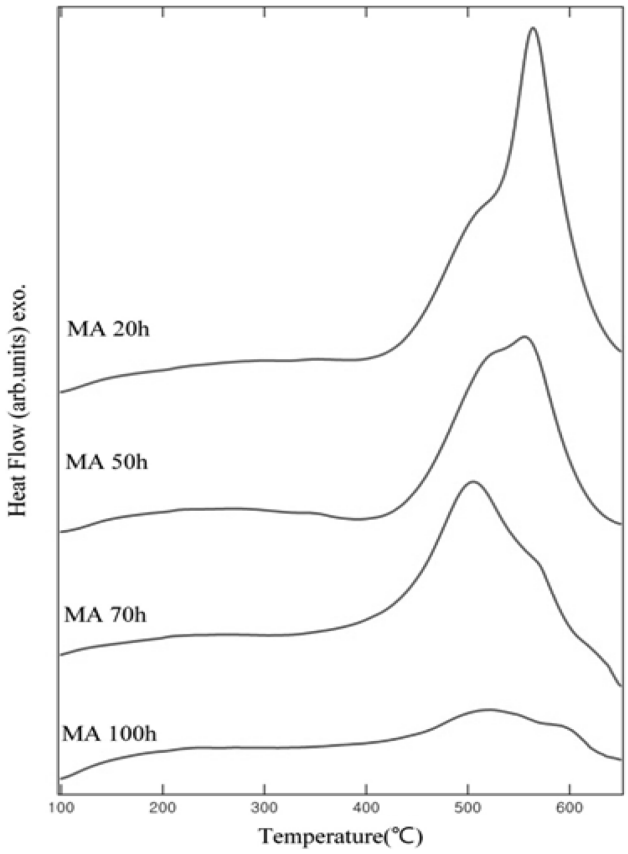


Fig. 4. DSC spectra of $Cr_{33}Si_{67}$ powders as a function of MA time.

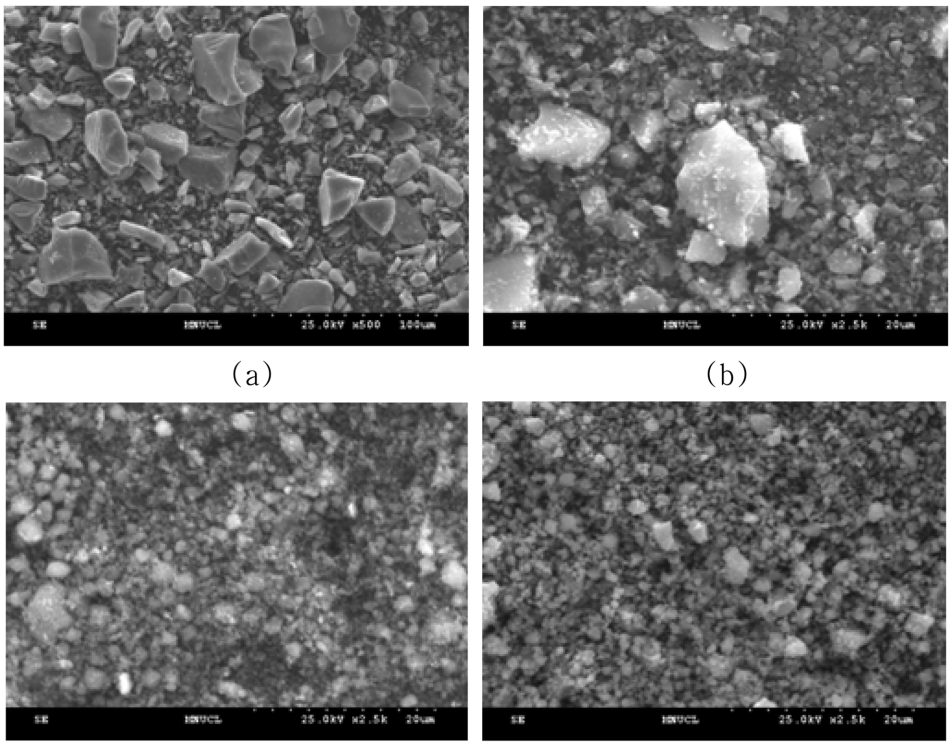


Fig. 3. Scanning electron micrographs of $Cr_{33}Si_{67}$ powders mechanically alloyed for (a) 0 h, (b) 30 min. (c) 50 h and (d) 100 h.

www.kci.go.kr

여전히 출발시료 Cr이 잔존하여 고상반응이 진행 중임을 알 수 있다. 여기서 MA 처리를 100시간까지 행하면 $CrSi_2$ 화합물의 생성에 의한 회절선만이 관찰된다. 또한 $CrSi_2$ 화합물 회절선의 폭이 넓어진 점으로부터 MA공정에 의하여 초미세 결정립의 열전분말재료가 생성된 것으로 판단된다.

Fig. 3은 $Cr_{33}Si_{67}$ 혼합분말의 MA 처리에 따른 형상변화를 알아보기 위하여 SEM 관찰 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보여주듯이 MA 0시간에는 순 Cr 및 순 Si의 물리적인 혼합상태로, 입자가 크고 입자크기에 분포가 있는 것이 순 Si 분말임을 특성 X 선 분석을 통하여 알 수 있었다(Fig. 3a). 여기서 MA 처리를 30분까지 실시하면 냉간 압접에 의해 불규칙한 형상의 분말이 얻어지며(Fig. 3b), 여기서 MA를 50, 100시간까지 계속 실시하면 그림에서 보여주듯이 입자가 점차 미세해지며 평균 입경 0.5 μm 정도의 매우 미세하고 균일한 합금분말이 얻어짐을 알 수 있다.

Fig. 4는 MA에 의하여 얻어진 $Cr_{33}Si_{67}$ 조성 합금분말의 상분석 및 열처리 조건을 알아보기 위하여 열분석을 행한 결과를 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 20, 50 및 70시간 MA 처리한 시료의 DSC 측정에서는 550°C 부근에 비교적 큰 발열반응이 관찰되었다. 한편 100시간 MA 처리한 시료에서는 broad 하고 작은 발열반응만이 관찰되어 MA 처리에 의하여 고상반응이 거의 완료된 것임을 알 수 있다.

MA 처리에 의하여 얻어진 Fig. 2의 분말시료에 대하여 열분석 후 발열반응에 의한 상변화를 X선 회절법으로 조사하였으며, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 MA 처리 50시간 후 열분석을 실시한 경우 $CrSi_2$ 화합물과 함께 출발상인 Cr 및 Si가 잔존함을 알 수 있다. 한편 MA 처리를 70시간 이상 처리하면 650°C까지의 승온에 의하여 $CrSi_2$ 화합물 단상이 생성됨을 알 수 있다. 이상의 결과로부터 $CrSi_2$ 화합물의 합성을 위해서는 $Cr_{33}Si_{67}$ 혼합분말을 실온에서 100시간 이상 MA 처리하거나 또는 70시간 MA 처리 후 650°C까지의 열처리가 필요함을 알 수 있었다.

Fig. 6에는 70시간 MA 처리한 분말시료에 대하여 200°C, 400°C, 650°C까지 각각 승온시킨 후 X선 회절법에 의한 구조변화를 나타내었다. 그림에서 보여주듯이 400°C까지의 승온에 의하여 $CrSi_2$ 화합물, Cr 이외에 새로운 상은 나타나지 않고 결정립 성장 및 결정결함의 완화에 의한 회절선 폭의 감소가 관찰되었다. 한편 650°C

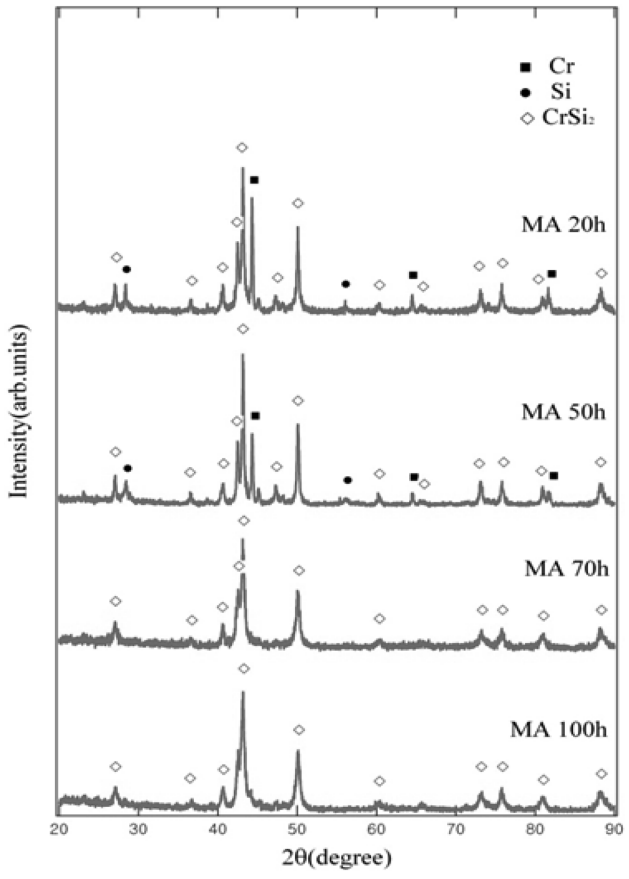


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of $Cr_{33}Si_{67}$ MA powders after DSC measurement.

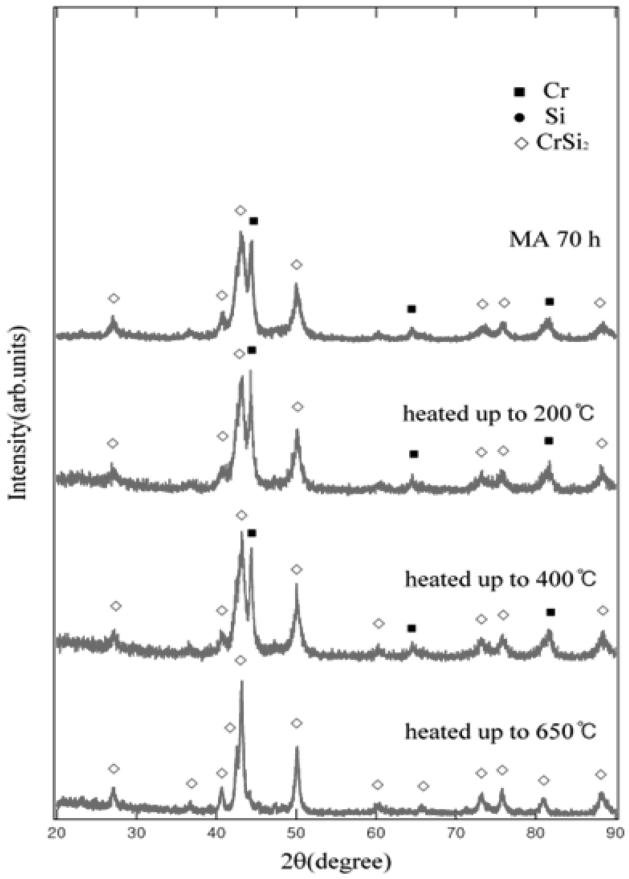


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of 70 h MA powders heated up to 200°C, 400°C and 650°C, respectively.

www.kci.go.kr

까지 승온시킨 경우 큰 발열반응이 발생하는데 이것은 X선 회절패턴으로부터 잔존하는 출발상이 모두 $CrSi_2$ 화합물로의 상변화에 의한 것임을 알 수 있다.

여기서 MA 및 열처리에 의하여 생성된 $CrSi_2$ 열전화합물의 평균결정립 크기를 구하기 위하여 X선 회절 피크의 반가폭을 이용하여 Hall 법으로 계산하였다[16]. Hall 식 $\beta\cos\theta/\lambda = (2\eta\sin\theta/\lambda) + 1/\varepsilon$($\beta$: 회절선 반가폭, η: 격자 스트레인) 에서는 plot의 절편으로부터 평균 결정립 크기(ε)를 구할 수 있다. 여기서 시료에 의한 정확한 반가폭을 측정하기 위하여, 표준시료 α-SiO_2를 사용하여 광학계 보정을 실시한 후 step scanning법으로 적분 반가폭을 구하여 적용하였다. 그 결과 MA 처리 70시간 후 650°C까지 열처리법으로 생성된 $CrSi_2$ 화합물의 평균결정립 크기는 70 nm로 매우 미세한 열전화합물이 얻어졌음을 알 수 있었다.

Fig. 7는 MA 분말시료의 소결거동을 알아보기 위하여 70시간 MA를 행한 $Cr_{33}Si_{67}$ 혼합분말에 대하여 SPS 소결 시 800°C, 900°C, 1000°C까지 각각 승온시킨 후 시료의 수축곡선을 나타내었다. 그림에서 보여주듯이 SPS 과정에서 MA 분말의 수축은 소결 개시 후 600°C 전후에서 크나 전반적으로 급격하게 발생하지 않으며 1000°C까지 비교적 단조롭게 수축함을 알 수 있다. 여기서 수축이 큰 600°C 구간은 Fig. 2의 열분석 결과에서도 보여주듯이 $CrSi_2$ 화합물의 생성에 의한 발열반응과 관련이 있는 것으로 판단된다.

Fig. 8에는 MA 70시간 시료를 600°C, 800°C, 1000°C까지 SPS 소결하였을 때 벌크시료의 X선 회절패턴을 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 모든 소

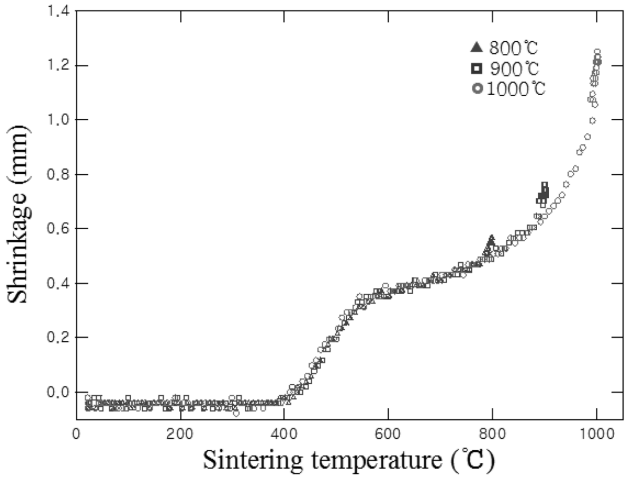


Fig. 7. The variation of shrinkage during SPS of 70 h MA sample heated up to 800°C, 900°C and 1000°C, respectively.

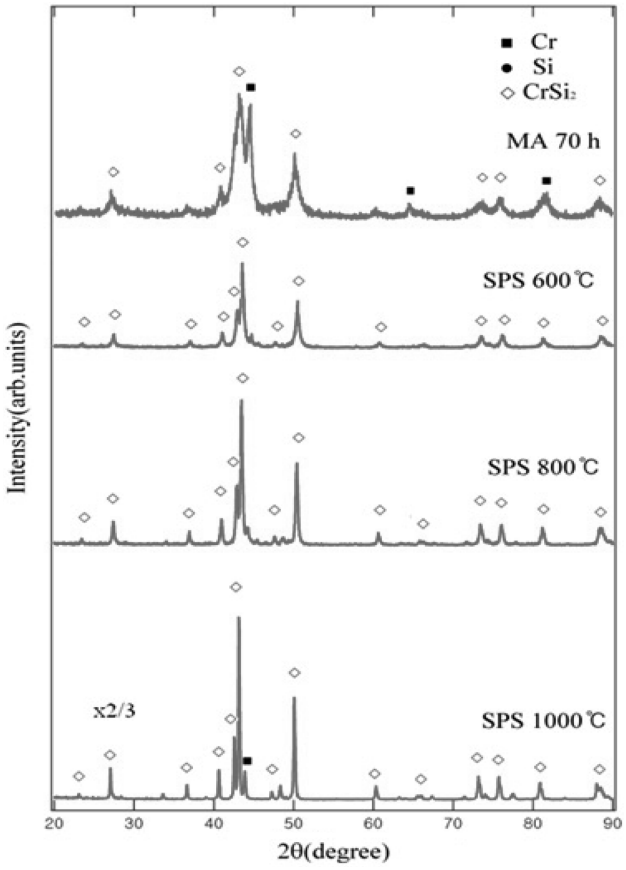
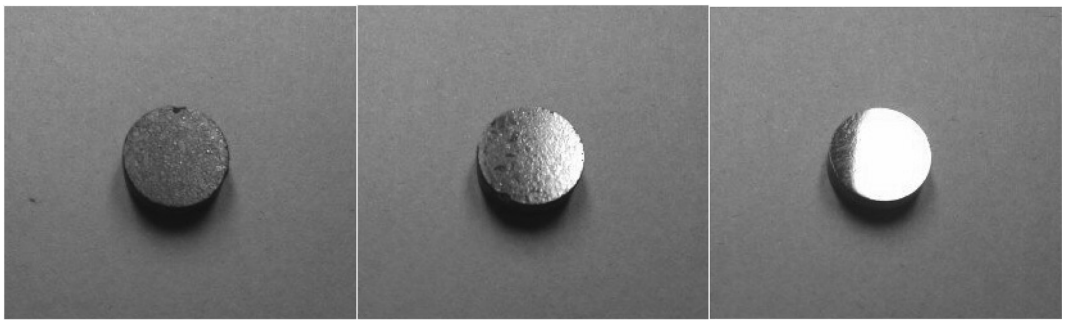


Fig. 8. X-ray diffraction patterns for SPS sintered body of $Cr_{33}Si_{67}$ powders mechanically alloyed for 70 h.



(a) (b) (c)

Fig. 9. Photographs of SPS compacts sintered at (a) 600°C, (b) 800°C and (c) 1000°C.

www.kci.go.kr

Table 1
Sintering temperature dependence of relative density for SPS compacts

Sintering temp.	Theory density	Relative density
600°C	4.98	64.7 %
800°C	4.98	72.7 %
1000°C	4.98	94.6 %

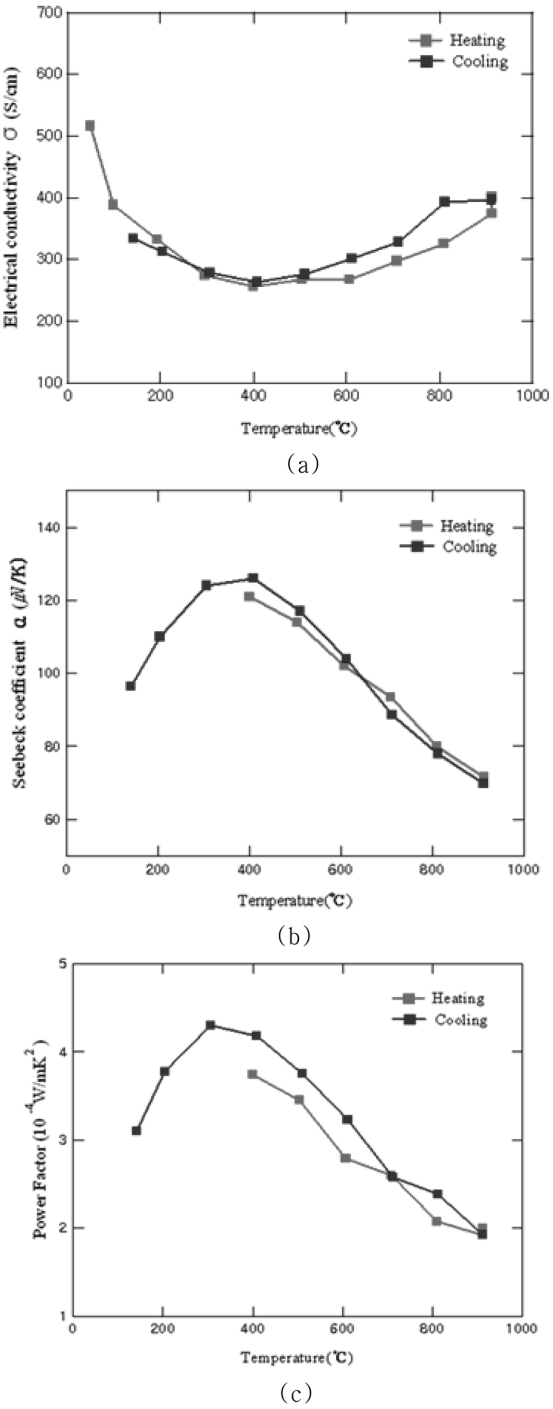


Fig. 10. Temperature dependence of (a) electrical conductivity, (b) Seebeck coefficient, and (c) power factor for SPS compacts sintered at 1000°C.

결온도에서 잔존하는 Cr상이 소결 시 반응하여 단상의 $CrSi_2$ 화합물이 얻어짐을 알 수 있다. 또한 Hall 법으로 계산된 소결온도 800°C 및 1000°C 소결체의 평균 결정립 크기는 각각 100 nm 및 300 nm이었다.

Fig. 9 및 Table 1에는 SPS법으로 소결시킨 Fig. 8 시료에 대하여 벌크체 외관 및 상대밀도를 나타내었다. 소결온도가 비교적 낮은 600°C 및 800°C 시료의 경우 표면이 매우 거칠었으며 상대밀도도 각각 64.7 % 및 72.7 %로 낮은 값을 보였다. 한편 소결온도 1000°C의 경우 금속 고유의 광택을 나타내며 상대밀도 값은 94.6 %로 매우 치밀한 성형체임을 수 있었다. 이것은 SPS 소결 시 단상의 $CrSi_2$ 화합물 벌크체를 얻기 위해서는 600°C 이상의 소결온도로 충분하나, 이 경우 낮은 상대밀도 값이 관찰되며 치밀한 소결체를 얻기 위해서는 1000°C 이상의 소결온도가 필요함을 알 수 있었다.

MA 처리를 70시간 실시한 후 1000°C에서 SPS 소결시킨 성형체의 전기전도도, 제벡계수 및 파워팩터 값을 Fig. 10에 각각 나타내었다. 그림에서 전기전도도 및 제벡계수는 승온 및 냉각 시 2회 측정을 행하여 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 $CrSi_2$ 성형체의 전기전도도는 400°C에서 최소값을 보인 후 그 이상의 온도에서는 진성반도체와 같은 거동을 보였다. 또한 전 온도영역에서 다른 실리사이드계 열전재료에 비하여 높은 전기전도도가 얻어짐을 알 수 있다[7]. 또한 그림에서 보여 주듯이 제벡계수는 400°C에서 최대값, 125 μV/K을 보인 후 그 이상의 온도에서는 온도 증가에 따라 감소함을 알 수 있었다. 여기서 $CrSi_2$ 성형체의 전기전도도 및 제벡계수로부터 얻어진 파워팩터(power factor)를 Fig. 9(c)에 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 350°C에서 최대값, 4.3×10^{-4} W/mK²를 보인 후 감소하였다. 현재 MA 법 및 SPS 소결법으로 제조된 $CrSi_2$ 열전화합물의 열전도도 평가실험을 진행 중에 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 $Cr_{33}Si_{67}$ 혼합분말의 기계적합금화 처리 및 방전플라즈마 소결을 통하여 $CrSi_2$ 열전화합물의 상생성 과정을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) $CrSi_2$ 열전화합물 제조를 위하여 $Cr_{33}Si_{67}$ 혼합분말을 100시간까지 MA 처리한 결과 50시간 이후부터 고상반응에 의한 화합물 생성이 관찰되었다.

2) $Cr_{33}Si_{67}$ 혼합분말을 70시간 동안 MA 처리 후 650°C까지 열처리함으로써 평균 결정립 크기가 70 nm인 매우 미세한 단상의 $CrSi_2$ 열전 합금분말을 제조할 수 있었다.

3) 70시간 동안 MA 처리한 분말시료를 1000°C까지 SPS 소결을 실시한 결과, 상대밀 도 94.6 %, 금속 고유

www.kci.go.kr

의 광택을 가진 치밀한 소결체를 제조할 수 있었다.

4) 1000°C에서 소결된 SPS 벌크체의 제벡계수는 400°C에서 125 μV/K 및 파워팩터는 350°C에서 4.3×10^{-4} W/mK^{2}의 최대값을 각각 보였다.

본 연구에서 얻어진 소결체의 제벡계수 및 파워팩터 특성으로부터 MA 법으로 제조된 나노결정립 $CrSi_2$ 화합물의 열전 성능지수는 높은 값이 예상되며, 이 소재는 고온용 열전재료로서 그 응용이 기대된다.

참 고 문 헌

[1] R. Yazdani-rad, S.A. Mirvakili and M. Zakeri, “Synthesis of $(Mo_{1-x}Cr_x)Si_2$ nanostructured powders via mechanical alloying and following heat treatment”, J. Alloy and Compounds 489 (2010) 379.

[2] D.M. Rowe and C.M. Bhandari, “Modern thermoelectrics’, Rinehart and Winston, London (1988).

[3] H. Lange, “Electron properties of semiconducting silicides”, Phys. Stat. Sol. 201 (1997) 3.

[4] Y. Isoda, Y. Imai and Y. Shinohara, “The effect of crystal grain size on thermoelectric properties of sintered β-$FeSi_2$”, J. Jpn. Inst. Metals 67 (2003) 410.

[5] M. Zakeri, R. Yazdani-Rad, M.H. Enayati, M.R. Rahimipour, “Synthesis of nanocrystalline $MoSi_2$ by mechanical alloying”, J. Alloy and Compounds 403 (2005) 258.

[6] L.F. Mattheiss, “Calculated structural properties of $CrSi_2$, $MoSi_2$, and WSi_2”, Phys. Rev. B: Condens. Matter 45 (1992) 3252.

[7] M. Umemoto, Z.G. Liu, R. Omatsuzawa and K. Tsuchiya, “Production and characterization of Mn-Si thermoelectric material”, J. Metastable and Nanocrystalline Materials 8 (2000) 918.

[8] I.K. Kim, “Synthesis of thermoelectric Mg_3Sb_2 by melting and mechanical alloying”, Journal of Korean Crystal Growth and Crystal Technology 22 (2012) 207.

[9] C.H. Lee, “Fabrication and characterization of Mn-Si thermoelectric materials by mechanical alloying”, Journal of Korean Crystal Growth and Crystal Technology 21 (2011) 246.

[10] 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.

[11] H.J. Fecht, E. Hellstern, Z. Fu and W.L. Johnson, “Nanocrystalline metals prepared by high-energy ball milling”, Metal. Trans. 21 (1990) 2333.

[12] J. Eckert and L. Schultz, “Glass formation and extended solubilities in mechanically alloyed cobalt-transition metal alloys”, J. Less-Common Metals 166 (1990) 293.

[13] C.H. Lee, “Fabrication and structural observation of amorphous V-Co alloy by mechanical alloying”, Journal of Korean Crystal Growth and Crystal Technology 22 (2012) 51.

[14] C.H. Lee, M. Mori and U. Mizutani, “Differential scanning calorimetry study of various intermetallic compounds subjected to mechanical grinding”, J. Non-Cryst. Solids 117-118 (1990) 733.

[15] C.H. Lee, M. Mori, T. Fukunaga and U. Mizutani, “Structural evidence for the amorphization of mechanically alloyed Cu-Ta powders studied by neutron diffraction and EXAFS”, Mat. Sci. Forum 88-90 (1992) 399.

[16] W.H. Hall, “Characterization of crystal size and strain by X-ray diffraction”, J. Inst. Met. 75 (1948) 1127.

[17] T.B. Massalski, “Binary alloy phase diagrams”, 2nd ed. (ASM, 1990).

[18] F.R. de Boer, R. Boom, W.C.M. Matten, A.R. Miedema and A.K. Niessen, “Cohesion in metals” (North-Holland, Amsterdam, 1988).

www.kci.go.kr