

기계적 합금화 p-type FeSi₂의 플라즈마 용사 성형 및 열전 특성

최문관 · 어순철[†] · 김일호

충주대학교 신소재공학과/나노기술연구소

Thermoelectric Properties of p-type FeSi₂ Processed by Mechanical Alloying and Plasma Thermal Spraying

Mun-Gwan Choi, Soon-Chul Ur[†] and IL-Ho Kim

Dept. of Materials Science & Engineering/Nano Technology Lab., Chungju National University, Chungju, Chungbuk 380-702, Korea

(2004년 2월 5일 받음, 2004년 3월 11일 최종수정본 받음)

Abstract P-type β -FeSi₂ with a nominal composition of Fe_{0.92}Mn_{0.08}Si₂ powders has been produced by mechanical alloying process. As-milled powders were spray dried and consolidated by atmospheric plasma thermal spraying as a rapid sintering process. As-milled powders were of metastable state and fully transformed to β -FeSi₂ phase by subsequent isothermal annealing. However, as-thermal sprayed Fe_{0.92}Mn_{0.08}Si₂ consisted of untransformed mixture of α -Fe₂Si₅ and ϵ -FeSi phases. Isothermal annealing has been carried out to induce transformation to the thermoelectric semiconducting β -FeSi₂ phase. Isothermal annealing at 845°C in vacuum gradually led to the thermoelectric semiconducting β -FeSi₂ phase transformation, but some residual metallic α and ϵ phases were unavoidable even after prolonged annealing. Thermoelectric properties of β -FeSi₂ materials before and after isothermal annealing were evaluated. Seebeck coefficient increased and electric conductivity decreased with increasing annealing time due to the phase transition from metallic phases to semiconducting phases. Thermoelectric properties showed gradual increment, but overall properties appeared to be inferior to those of vacuum hot pressed specimens.

Key words β -FeSi₂, mechanical alloying, plasma thermal spray, spray drying, vacuum hot pressing, thermoelectric

1. 서 론

Iron silicide계의 열전재료는 단순한 온도차이에 의해 발전이 가능한 열 변환 소재의 하나로서, 그 구조가 매우 간단하며, 별도의 부가장치가 필요 없어 효율적으로 열을 전기에너지로 직접 변환시킬 수 있으며, 산업폐열 등의 온도인 중온(500-900 K) 이상에서 응용할 수 있는 에너지 변환 기능재료의 하나이다.^{1,2)}

Iron silicide의 고온상은 정방구조 α -Fe₂Si₅와 입방구조 ϵ -FeSi의 혼합 공정조직으로 이루어져 있으며, 저온상은 사방격자 β -FeSi₂로서 열전반도체의 특성을 나타내고 있다.¹⁻⁴⁾ β -FeSi₂는 열전특성이 우수할 뿐만 아니라 가격경쟁력이 우수하고 고온에서의 열적·화학적 안정성을 갖고 있어, 고온용 열전발전소자료의 그 잠재력이 매우 풍부한 재료이다.^{4,7)}

본 재료는 일반적으로 진공용해법이나, 분사제조 분말(atomized powder)을 소결하여 제조하고 있으나, 용해법은 그 조직이 매우 불균일하며, p 또는 n형의 소자 제조를 위해 Mn 또는 Co 등의 dopant를 첨가할 때 균일

한 분산이 매우 어렵다.^{5,6)} 또한 본 재료의 특성상 매우 느린 공석 변태속도에 의해 단상의 β -FeSi₂상을 유도하기가 어렵고, 고온에서의 장시간 소결처리에 따른 열전물성의 저하 및 경제성의 저하 등의 문제가 대두되고 있어, 이를 위한 대안이 요구되고 있다.^{8,9)} 본 연구에서는 β -FeSi₂상 상변화와 상 균일화를 위한 근거리 확산 경로를 제공할 수 있는 미세 결정립 제조를 위해 Fe와 Si 원소분말을 사용한 기계적 합금화(Mechanical Alloying; MA) 방법을 고려하였다. 기계적 합금화 공정은 냉간 압접과 파쇄의 반복적인 과정으로 극미세 조직과 적용상의 균일화를 얻을 수 있는 신소재 고상 상변태 가공기술의 하나로서,¹⁰⁾ 과포화 고용체, 준안정 금속간 화합물, 비정질 재료 등의 비평형 상의 제조가 가능하다. 특히 기계적 합금화 방법으로 제조된 극미세 결정립 열전재료는 격자 열전도도(lattice thermal conductivity)를 감소시켜 열 변환 효율을 향상시킬 수 있다는 보고도 있다.¹¹⁾ 기계적 합금화 분말은 진공 열간압축법을 통한 소결과 항온열처리를 통하여 치밀 조직의 Co 도핑 n-type β -FeSi₂상을 성공적으로 제조한 바 있다.¹²⁾ 같은 공정조건으로 본 p-type의 기계적 합금화 분말을 진공 열간압축법으로 소결하여 상변화와 열전물성을 비교 분석하였다. 그러나 열

[†]E-Mail : scur@chungju.ac.kr

간압축법에 의한 성형은 미세조직과 열전물성이 우수하나, 산업화에 응용시 생산비가 매우 높을 것으로 예상되므로, 대량 생산을 위한 기초연구로서 급속 소결공정을 고려하고자 하며, 최근 새롭게 응용되고 있는 재료공정 신기술의 하나인 용사법(thermal spray process)에 의한 소결을 시행하였다. 용사 후막 성형(thermal spray coating)은 일반적으로 기계적·물리적 성질이 우수하지만 용융점이 높고 기계가공성이 좋지 않은 금속탄화물, 산화물 등의 재료를 고온의 화염 또는 플라즈마로 순간 용융하여, 이들 입자를 매우 빠른 속도로 모재 위에 충돌시켜, 다양한 특성을 갖는 세라믹 또는 금속간 화합물 재료의 후막층을 형성시키는 기술로서, 내부식성, 내마모성, 내산화성, 절연성, 단열성 등의 표면 성질을 크게 개선시키는 표면처리기술의 하나이다.¹³⁻¹⁶⁾ 세라믹 용사코팅은 최근 각종 로울러, 화공 및 제철 설비, 수송용 기계산업¹⁶⁾ 뿐 아니라 대용량 전자 부품의 급속소결에 이르기까지 널리 확산 응용되고 있다.¹⁷⁾ β-FeSi₂ 상변태를 유도하기 위하여 기 보고된 DTA, XRD 등의 실험을 바탕으로 확립한 공정조건을 활용하여 항온열처리를 시행하였다. 연구의 중점 사항은 기계적 합금화에 의한 p-type FeSi₂계의 열전재료의 제조, 진공 열간 압축성형, 분무건조, 상변화 거동분석, 열전 물성 평가이다.

2. 실험 방법

규정 조성의 Fe_{0.92}Mn_{0.08}Si₂의 분율이 되도록 순도 99.9%, -325 mesh의 Fe, 순도 99.9%, -200 mesh의 Si분말을 준비하고, p-type 열전소재를 위해서 순도 99.9%, -200 mesh의 Mn 분말을 3.96 wt.% 첨가한 후 ball mill을 사용하여 균일하게 혼합하였다. 혼합 분말은 Szegvari type의 고에너지 attrition mill을 사용하여 Ar 분위기 하에서 기계적 합금화 공정을 120시간 동안 실시하였다. 일회 분말 장입량은 100 g으로 하였고, 직경 5 mm의 zirconia 볼을 사용하였으며 볼과 분말의 무게 비는 20:1로 하였다. 기계적 합금화 공정의 전 과정은 원소분말간의 연성충돌에 의한 점착을 방지하고 파쇄를 촉진하기 위하여 냉각수로 순환 냉각하였다.

기계적 합금화가 끝난 분말은 소결 특성을 향상시키기 위해 325 mesh 이하로 분급하였다. 진공열간압축은 진공로를 이용하여 300°C에서 2시간동안 탈가스 처리를 한 다음, 내부직경 25.4 mm의 고강도 흑연 다이를 사용하여 10 ton vacuum hot press로 1100°C에서 60 MPa의 압력으로 실시하였다. 용사 후막성형시 효율적인 분말 이송속도를 부여하기 위한 방안으로 기계적 합금화 분말을 분무건조(spray drying)법으로 조립화하였다. 이에 사용되는 결합제의 혼합은 합금 분말 무게 3%의 PVA를 증류수에 용해하여, 결합제 용액과 분말의 부피비가 1.5:1이 되도록 혼합·교반하여 슬러리를 준비하였다. 슬러리의 분무 건조는 입구온도는 190°C, 출구온도 100°C에서 0.1 l/min의 유속으로 10,000 rpm의 디스크 회전속도로 조립

Table 1. Process control parameters for plasma thermal spraying.

Control parameters	Setting values
Arc gas pressure (Ar)	6.2 kg/cm ²
Aux gas pressure (H ₂)	4.5 kg/cm ²
Carrier gas pressure (Ar)	4.3 kg/cm ²
Voltage and ampere	500 A, 55 V
Powder feed rate	1.5 kg/hr
Spray distance	65 mm
Arc gas(Ar) flow rate	50~130 scfh
Aux gas(H ₂) flow rate	6~100 scfh
Carrier gas(Ar) flow rate	21~40 scfh
Spray angle(degree)	90 ± 5

화하였으며, 분무건조 조립화된 분말은 170 mesh 이하로 분급한 다음, 대기 플라즈마 용사법으로 후막 성형하였다. 실험을 위한 모재는 가로 5 cm×세로 5 cm×두께 2 mm의 SUS304강을 사용하였으며, 용사 효율을 극대화시키기 위하여, 화염의 온도, 용융입자의 비산속도, 용사 분위기, power, 가스배합율, 시편회전속도 등의 용사조건 변수를 사전 조사하여 Table 1과 같은 최적공정조건을 사용하였다.

기계적 합금화 과정, 열간성형 및 항온열처리 과정에서의 합금화 또는 상변태 과정을 조사하기 위하여, as-milled 분말, as-spray dried, 소결체 및 항온 열처리 후의 시편에 대해 X선 회절 시험(XRD)을 실시하였다. Iron silicide는 일반적으로 고온성형 또는 응고시 매우 느린 변태속도로 인해 β-FeSi₂로의 포석변태가 매우 어려운 것으로 알려져 있으며,^{6,12)} 열시차 분석계(DTA)를 이용하여 조사한 상변태 온도(850°C 이하)¹²⁾에서의 진공 항온열처리시간에 따른 β상 상변태 특성을 조사하였다.

미세구조를 관찰하고 상을 분석하기 위하여, 주사전자 현미경(SEM/EDX)을 활용하여 가속전압 20 kV로 관찰 분석하였다. 열간성형 시편의 전기전도도(σ)를 4-point probe 방법으로 측정하였으며, 점점 단자는 인듐 단자와 gold wire를 사용하였다. Seebeck 계수(α)는 시편의 한쪽 끝단을 heat sink로 하여 일정한 낮은 온도를 유지시키고 다른 한쪽 끝단은 소형 열원을 부착하여 가열하는 방식의 일정 온도 구배 방법을 이용하여 온도구배에 의해 발생하는 열기전력(emf)을 측정하여 계산하였다. 이때 구리-콘스탄탄 열전대를 이용하여 시편 양쪽의 냉·온 부분의 온도를 측정하고 구리 단자 쪽에서 열기전력을 기록 측정하였다. 열전 성능인자(thermoelectric power factor; $\theta = \alpha^2 \sigma$)는 구하여진 Seebeck 계수와 전기전도도를 토대로 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 기계적 합금화 공정

규정 조성 Fe_{0.92}Mn_{0.08}Si₂를 이루는 p-type iron silicide

분말을 고에너지 attrition mill을 사용하여 Ar 분위기 하에서 120시간 동안 기계적 합금화 공정을 실시하였다. 기계적 합금화 공정을 거친 분말은 소결특성을 향상시키기 위하여 325 mesh 이하로 분급하였으며, 분급된 분말은 평균 직경 2~6 μm 의 전형적인 구형의 형태로 관찰되었다.¹⁸⁾ 원소분석결과 기계적 합금화 분말은 규정 조성에서 다소 벗어났지만 각 장입 회차별 조성오차는 $\pm 1\%$ 내외로 안정적인 것으로 나타났으며, 전반적인 조성은 원자비로 67.43% Si, 24.97% Fe, 7.6% Mn로 조사되었다. 밀링 시간에 따르는 X선 회절 시험결과를 Fig. 1(a),(b)에 나타내었다. 기 보고된 바와 같이 72시간의 밀링 후 Si의 원소 peak이 소멸되었지만,¹⁸⁾ 기계적 합금화 과정에서 전형적으로 보여지는 합금화 발전 단계, 즉 원소 peak이 사라짐과 아울러 새로운 합금상의 초격자 peak의 출현 과정은,¹⁹⁾ 120시간의 milling 후에도 나타나지 않았으며, 별도의 자기장하에서의 열시차분석 결과 준안정상태로 확인되었다.^{12,18)} 이는 기 발표한 바와 같이 기계적 합금화 공정의 냉간 접합과 파쇄의 반복적인 과정에서 축적된 극미세 층상조직 준안정상의 상태로 사료되며, 기계적 합금화에 의한 $\beta\text{-FeSi}_2$ 상 합금화를 위해서는 대략 500시간의 공정이 필요하다는 보고와 같이,^{12,20)} 포석반응의 전형적인 특성인 매우 느린 상변태 속도에 기인한 것으로 추정되었다.⁶⁾ 이 준안정상의 합금분말은 n-type $\beta\text{-FeSi}_2$ 분말의 유사 실험 결과와 같이 850°C 이하의 온도에서 열간성형 또는 열처리를 통하면 합금화를 완료하거나 상변화를 유도할 수 있었다.¹²⁾ Fig. 1에서 작은 크기의 균일한 분산과 적은 함량 때문에 Mn의 존재는 확인할 수 없었다.

준안정상의 기계적 합금화 분말은 성형 전 완전합금화를 위한 예비열처리를 하지 않아도 열간성형중 합금화와 소결이 동시에 일어날 수 있으므로,¹²⁾ 100시간의 as-milled 분말은 대용량 시편의 제조를 위한 급속소결방안으로 대기 플라즈마 용사법을 이용하여 성공적으로 소결 성형을 하였으며, 성능 비교를 위한 시편제작을 위해 진공 열간압축 방법을 이용하여 소결 성형하여 하였다. 진공열간압축성형은 1100°C, 60 MPa에서 4시간 동안 열간압축하여 이론 밀도에 가까운 성형밀도(4.83 g/cc)와, 크랙이나 기공이 거의 없는 완전한 소결체를 얻을 수 있었다. 진공압축성형 iron silicide 시편은 Fig. 2(a)에 나타난 바와 같이 금속고온상 $\alpha\text{-Fe}_2\text{Si}_5$ 와 $\epsilon\text{-FeSi}$ 의 혼합상으로 이루어져 있으며, $\beta\text{-FeSi}_2$ 를 유도하기 위해 845°C에서 항온 열처리를 시간별로 48시간 동안 실시하였다. Fig. 2(c)는 48시간 항온 열처리한 진공열간압축시편에 대한 X선 회절 결과로서, 대부분 $\beta\text{-FeSi}_2$ 상변태가 유도되었으며, 미량의 α 와 ϵ 상이 잔류하고 있음을 알 수 있다. $\beta\text{-FeSi}_2$ 상변태는 매우 느린 반응의 포석변태이기 때문에^{5,6,20)} 본 시편의 완전 상변태를 유도하기 위한 열처리 시간은 수백 시간의 열처리가 필요하나,^{12,20)} 경제성을 감안하여 48시간 내외의 항온열처리를 통하여 열전 β 상을 유도하였다.

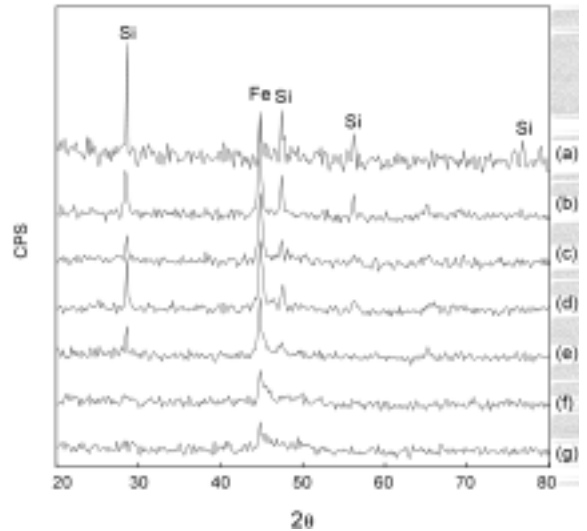


Fig. 1. XRD patterns of the p-type $\text{Fe}_{0.92}\text{Mn}_{0.08}\text{Si}_2$ powders during mechanical alloying process; (a) 0 h, (b) 10 h, (c) 24 h, (d) 36 h, (e) 48 h, (f) 72 h, (g) 120 h.

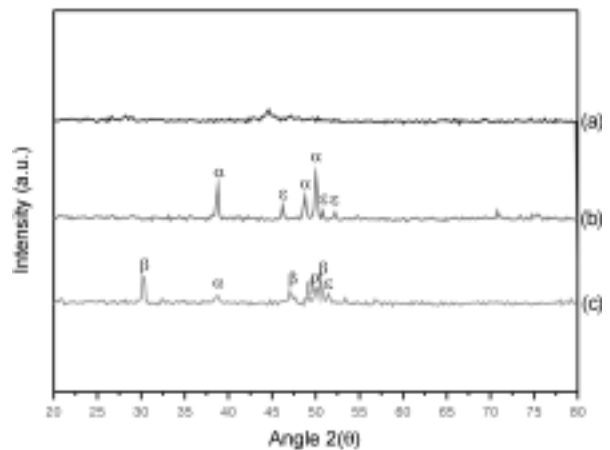


Fig. 2. XRD patterns of the p-type $\text{Fe}_{0.92}\text{Mn}_{0.08}\text{Si}_2$ compacts prepared by vacuum hot pressing (VHP); (a) As MA for 100 h, (b) As-hot presses at 1100°C/4 h, (c) annealed at 845°C/48 h.

3.2. 플라즈마 용사성형 및 항온열처리

As-milled powder의 직접 플라즈마 용사 성형을 시도 하였으나 분말의 영김현상과 낮은 유속(flow rate)으로 인해 건전한 용사를 할 수 없었다. 이에 대한 개선책의 일환으로 용사 효율을 높이기 위해 기계적 합금화 분말을 분무건조(spray drying)법으로 조립화시켰으며 Fig. 3과 같이 평균 입도 60~70 μm 의 구형의 분말을 제조할 수 있었다. 조립화된 분말은 Table 1에 제시한 최적 공정 제어 조건으로 플라즈마 용사소결 성형을 실시하였으며 Fig. 4와 같이 두께 300~500 μm 정도의 건전한 조직의 후막층을 얻을 수 있었다.

β 상 저온 상변태 온도 직하인 845°C에서 항온 열처리를 통해 반도체상의 $\beta\text{-FeSi}_2$ 상변화를 유도하였다. 두

시간 이상의 항온열처리 후 후막 시편은 스테인리스 모재로부터 쉽게 분리가 되었다. Fig. 5와 같이 항온 열처

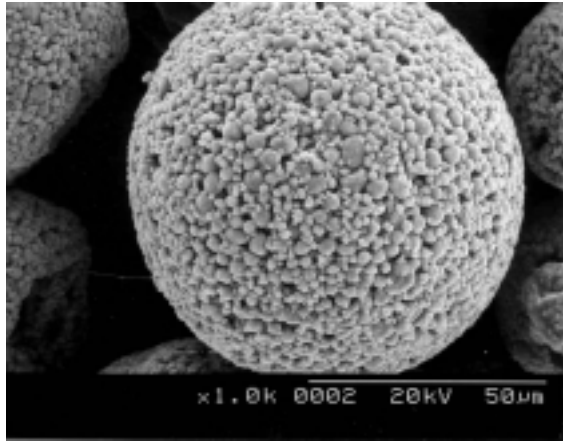


Fig. 3. SEM micrograph of sprayed dried p-type Fe_{0.92}Mn_{0.08}Si₂ powders prepared by mechanical alloying.

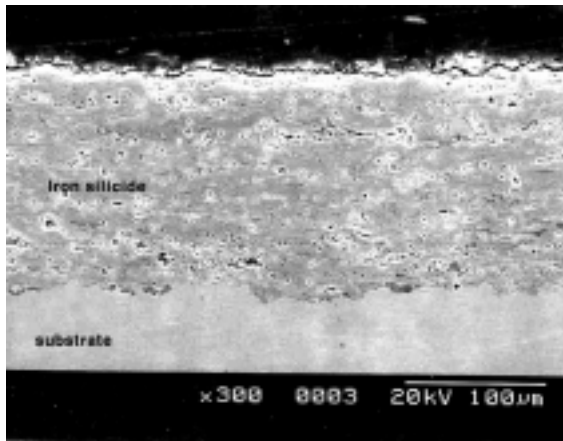


Fig. 4. SEM micrograph of plasma thermal sprayed p-type Fe_{0.92}Mn_{0.08}Si₂ after mechanical alloying and spray drying.

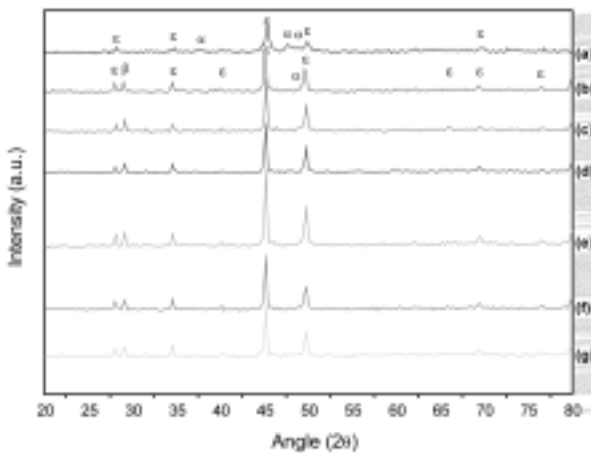


Fig. 5. XRD patterns of the annealed n-type Fe_{0.98}Mn_{0.02}Si₂ thick films prepared by plasma thermal spraying; (a) as-thermal sprayed, (b) 845°C/24 h, (c) 845°C/48 h, (d) 845°C/72 h, (e) 845°C/96 h, (f) 845°C/150 h, (g) 845°C/200 h.

리 시간의 증가에 따라 점진적인 β-FeSi₂ 상변태가 진행되었으나, 진공 열간압축 시편의 항온 열처리에 따르는 상변화¹²⁾와는 달리, 48시간 이후는 그 증가폭이 매우 작았다. 이는 용사조직의 내재적인 특성인 조대 미세 조직에 의해 상변태가 매우 느려졌고, XRD 분석 결과에는 검출이 되지 않았으나, 용사공정 특성상 일부분의 산화에 의해 상변태가 지연되는 것으로 사료되었다. 또한 항온열처리 시간에 따르는 시편내의 원소변화는 EDS에 의한 분석 결과 Fe의 함량이 점진적으로 감소하는 것으로 조사되었는데, Fe 보다 Si의 증기압²¹⁾이 더 큰 것을 감안하면 예측에 벗어나는 현상으로 원인을 조사중에 있으며, 향후 이에 대한 추가적인 해석이 필요하리라 사료된다. 적정 β 상변태를 위하여는 500시간 이상의 항온 열처리가 필요하리라 사료되나, 경제성을 고려하여 48시간 및 200시간의 항온열처리 시편에 대한 열전 특성을 분석하여 상변화 거동에 따르는 열전물성 변화를 조사하였다.

3.3. 열전특성

Fig. 6은 840°C에서 48시간, 200시간 항온열처리한 용사성형 시편과 48시간 항온열처리한 진공 열간성형 Fe_{0.92}Mn_{0.08}Si₂ 시편의 온도에 따르는 열전물성을 나타낸 것이다. Seebeck 계수(α)는 일반적인 반도체의 경우와 마찬가지로 온도증가에 따라 증가하고 있으며 전기전도도(σ)는 감소하는 경향을 나타내고 있다. 48시간 항온열처리한 진공열간압축 시편의 Seebeck 계수(α)는 항온열처리한 용사시편에 비해 매우 큰 값을 보이고 있는 반면, 전기전도도는 낮은 값을 보이고 있는데, 이는 반도체상 β-FeSi₂ 상의 분율에 의한 것으로 사료된다. 기 발표된 바와 같이 n-type 진공 열간압축 시편의 경우 830°C에서 48시간 항온열처리후 대부분 β-FeSi₂ 상변태를 유도하였다.¹²⁾ 또한 용사소결 시편의 전기전도도가 열간 압축시편의 경우보다 대략 10배 이상 큰 것으로 보여지는데, 이는 미변태 금속상 α 및 ε의 함량에 의거한 것으로 추정된다. 따라서 용사소결시편의 전기전도도는 증가하고 Seebeck 계수는 감소한 것을 알 수 있다. 열전성능인자(θ)는 Fig. 6(c)에 나타난 바와 같이 온도 증가에 따라 전반적으로 증가하고 있으며, 48시간 열처리한 용사 시편은 127°C(400 K) 근방에서 포화되어 더 이상 증가가 없는 반면, 200시간 열처리한 용사 시편은 이 온도 이상에서 급격한 증가와 함께 250°C(523 K)에서 피크를 이루는 특성을 보여주고 있다. 48시간 열처리한 진공열간압축 시편은 전 시험온도 구간에서 지속적인 증가를 보이며 600 K 이상에서 피크점이 나타날 것으로 예상되어 기 보고된 바와 같이 우수한 특성을 가지고 있음을 알 수 있다. 이 열전성능인자는 열전성능지수(figure of merit)와 같이 열전재료의 성능을 평가하는 척도로 널리 활용되고 있으며, Seebeck 계수와 전기전도도의 조합으로부터 쉽게 계산하여 활용할 수 있는 도구이다. 시험 구간에서 열전성능인자(θ)의 급격한 증가는 Seebeck 계

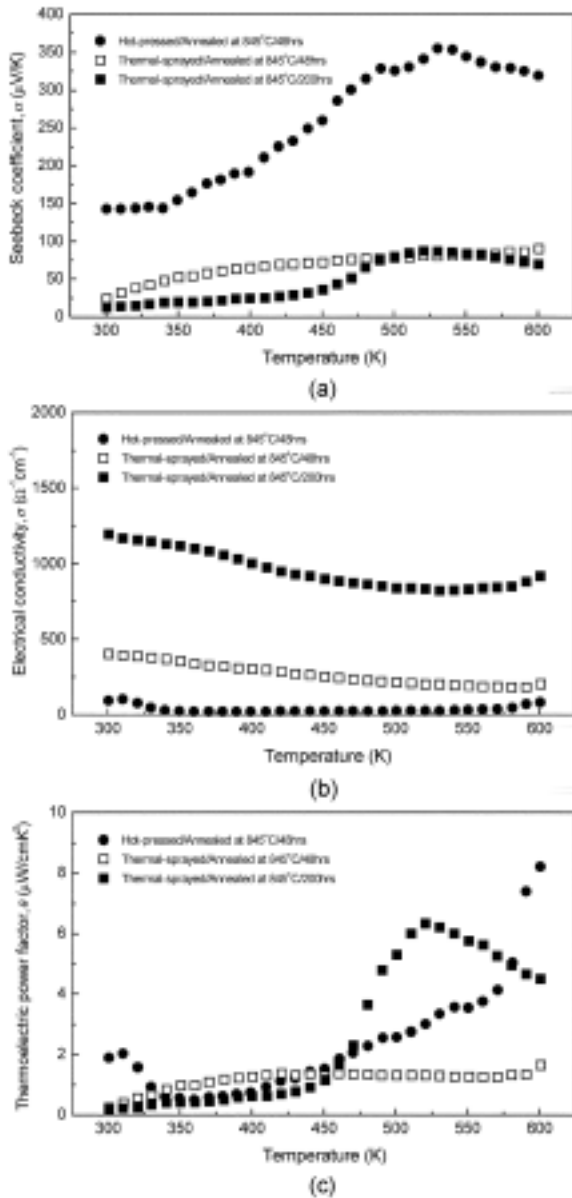


Fig. 6. Thermoelectric properties as a function of temperature in the annealed n-type $\text{Fe}_{0.92}\text{Mn}_{0.08}\text{Si}_2$ prepared by thermal spraying or vacuum hot pressing ; (a) Seebeck coefficient, (b) electrical conductivity, (c) thermoelectric power factor.

수의 급증에 의한 것으로서 통상 전하 운반자 농도 (carrier concentration)의 감소에 기인하는데, 운반자의 농도 및 이동도에 대한 연구가 더 이루어진다면 보다 바람직한 해석이 가능하리라 된다. 또한 용사시편의 경우 열전성능인자는 다소 떨어지나 용사조직의 특성상 열전도도가 낮아지게 되므로,¹⁷⁾ 전반적인 열전특성은 다소 향상될 수 있으며, 추후 금속상을 좀 더 줄일 수 있는 방안이 마련된다면, 용사법에 의한 금속성형 효과를 크게 기대할 수 있으리라 사료된다.

4. 결 론

열전재료 $\text{Fe}_{0.92}\text{Mn}_{0.08}\text{Si}_2$ 분말 합금을 기계적 합금화 방

법으로 제조하였으며, 플라즈마 용사법과 진공열간압축방법으로 성형하였다. 기계적 합금화 분말은 준안정상상태로서 열간성형중 합금화와 소결이 동시에 일어날 수 있도록 대용량 시편의 제조를 위한 급속소결방안으로 대기 플라즈마 용사법을 이용하여 성공적으로 소결성형을 하였다. 용사 효율을 높이기 위해 기계적 합금화 분말을 분무건조(spray drying)법으로 조립화시킨 후 플라즈마 용사소결 성형을 실시하였으며 두께 300~500 μm 정도의 견전한 조직의 후막층을 얻을 수 있었다. 또한 비교시편으로 as-milled 분말은 진공 열간압축 방법에 의해 크랙이나 기공이 거의 없고 이론 밀도에 근접하는 밀도를 갖는 완전한 소결체를 얻을 수 있었다.

β 상 저온 상변태 온도직하인 845°C에서 항온 열처리를 통해 반도체상의 $\beta\text{-FeSi}_2$ 상변화를 유도하였다. 용사소결 시편은 항온 열처리 시간의 증가에 따라 점진적인 $\beta\text{-FeSi}_2$ 상변태가 진행되었으나, 용사조직의 내재적인 특성인 조대 조직과 용사공정 특성상 일부분의 산화에 의해 48시간 이후는 그 증가폭이 매우 작았다. 반면, 진공 열간압축 시편의 경우 845°C에서 48시간 항온열처리 후 대부분 $\beta\text{-FeSi}_2$ 상변태를 유도할 수 있었다.

항온열처리한 용사성형 시편과 열간성형 $\text{Fe}_{0.92}\text{Mn}_{0.08}\text{Si}_2$ 시편의 온도에 따르는 열전물성을 조사하였다. Seebeck 계수(α)는 온도증가에 따라 증가하고 있으며 전기전도도(σ)는 감소하는 경향을 나타내고 있다. 48시간 항온열처리한 진공 열간압축 시편의 Seebeck 계수(α)는 항온열처리한 용사시편들에 비해 매우 큰 값을 보이고 있는 반면, 전기전도도는 낮은 값을 보이고 있는데, 이는 반도체상 $\beta\text{-FeSi}_2$ 상의 분율에 의한 것으로 사료되었다. 열전성능인자(θ)는 온도 증가에 따라 전반적으로 증가하고 있으며, β 상 함량에 따라 증가함을 보여주고 있다. 그러나 용사소결 시편의 경우 금속상인 $\alpha\text{-Fe}_2\text{Si}_5$ 와 $\epsilon\text{-FeSi}$ 상들의 과다 함유로 인해 전반적인 열전성능인자는 열간압축 등의 기존 성형 방법으로 성형한 시편의 성능에는 미치지 못하였다.

용사시편의 경우 열전성능인자는 다소 떨어지나 용사조직의 특성상 열전도도가 낮아져 열전특성은 다소 향상될 수 있으며, 금속상을 좀 더 줄일 수 있는 방안이 마련된다면, 용사법에 의한 급속성형 효과를 크게 기대할 수 있으리라 사료된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초(R05-2001-000-00783-0)지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. R. M. Ware and D. J. McNeil, Proc. IEE, **111**(1), 178 (1964).
2. U. Birkholz and J. Scheim, Fiz. Stat. Sol., **27**, 413 (1968).
3. P. Y. Dusausay, J. Protas, R. Wandt and B. Roques, Acta

- Crystal., **B27**(1), 209 (1971).
4. S. Tokita, T. Amano, M. Okabayashi and I. A. Nishida, Proc. 12th Int'l Conf. on Thermoelectrics, Nov. 9-11, Yokohama, Japan, 197 (1993).
 5. I. Isoda, Y. Shinohara, Y. Imai, I. A. Nishida and O. Ohashi, Proc. 17th Int'l Conf. on Thermoelectrics, May 24-28, Nagoya, Japan, 390 (1998).
 6. I. Yamauchi, I. Ohnaka and S. Uyema, Proc. 12th Int'l Conf. on Thermoelectrics, Nov. 9-11, Yokohama, Japan, 289 (1993).
 7. S. Shiga, K. Fujimoto and M. Umemoto, Proc. 12th Int'l Conf. on Thermoelectrics, Nov. 9-11, Yokohama, Japan, 311 (1993).
 8. I. Nishida, Phy. Rev., **B7**, 2710 (1971).
 9. U. Birkholtz and J. Schelm, Phy. Stat. Sol., **27**, 413 (1968).
 10. J. S. Benjamin, Met. Trans, **1**, 1943 (1970).
 11. D. M. Rowe and V. S. Schuka, J. Appl. Phys., **52**(12), 7421 (1981).
 12. S.-C. Ur and I.-H. Kim, Materials Letters, **57**(3), 543 (2002).
 13. S. M. Meier, D. K. Gupta and K. D. Sheffler: JOM, Mar. 50 (1981).
 14. S.-Y. Hwang, B.-G. Seong and M.-C. Kim, J. of KPMI, **3**(2), 79 (1996).
 15. D.-S. Seo, Monthly Ceramics, **5**, 72 (1992).
 16. D.-B. Hyun, KIST Research Report, UCE1424-5888, 159 (1996).
 17. K.Ueno, S. Sodeoka, M Susuki, A. Tsutsumi, K. Karamoto, J. Sawazaki, K. Yoshida, H. Huang, K. Nagai, H. Kondo, and S. Nakahama, Proc. 17th Int'l Conf. on Thermoelectrics, May 24-28, Nagoya, Japan, 418 (1998).
 18. S.-C Ur and I.-H. Kim, J. of KMRS, **11**(2), 132, (2001).
 19. S.-C. Ur, P. Nash and G. T. Higgins, Scripta Materialia **34**(1), 53 (1996).
 20. M. Uemoto, Materials Transaction, JIM, **36**, 373 (1995).
 21. Smithells Metals Reference Book, eds. by E. A. Brandes and G. B. Brook, 7th ed., ASM international, 8-55 (1997).