

Synthesis and characterization of Mg-Si thermoelectric compound subjected to mechanical alloying

Chung-Hyo Lee[†]

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

(Received April 2, 2007)

(Accepted April 10, 2007)

Abstract We have applied mechanical alloying (MA) to get Mg_2Si thermoelectric material with nano-sized grains. An optimal milling and heat treatment conditions to obtain the single phase of Mg_2Si compound with fine microstructure were investigated by X-ray diffraction and differential scanning calorimetry (DSC) measurement. The $Mg_{66.7}Si_{33.3}$ MA samples ball-milled for 20~180 hrs exhibit two broad exothermic heat releases around 220°C and 570°C. On the other hand, MA sample ball-milled for 260 hrs exhibits only a sharp exothermic peak at 230°C. Single phase Mg_2Si powder can be obtained by MA of $Mg_{66.7}Si_{33.3}$ mixture for 60 hours and subsequently heated up to 620°C. Sintering of the MA powders was performed in a spark plasma sintering (SPS) machine using graphite dies at 800~900°C under 50 MPa. The shrinkage of sintering sample during SPS was significant at about 200°C. All compact bodies have a high relative density above 94 % with metallic glare on the surface.

Key words Mechanical alloying, Mg_2Si thermoelectric material, Differential scanning calorimetry, Nano-sized grains, Spark plasma sintering

기계적 합금화에 의한 Mg-Si계 열전화합물의 합성 및 평가

이충효^{*}

목포대학교 신소재공학과, 무안, 534-729

(2007년 4월 2일 접수)

(2007년 4월 10일 심사완료)

요 약 본 연구에서는 나노결정립의 Mg_2Si 열전화합물을 제조하기 위하여 기계적 합금화(MA)를 적용하였다. 단상의 초미세 Mg_2Si 열전화합물을 얻기 위하여 최적 볼밀조건 및 열처리 조건을 X선 회절분석과 시차주사 열량분석을 이용하여 조사하였다. $Mg_{66.7}Si_{33.3}$ 혼합분말을 20~180시간까지 볼밀 처리한 경우 모든 시료에서 220°C 및 570°C 근방에 broad한 발열 반응이 관찰되었다. 한편 $Mg_{66.7}Si_{33.3}$ 혼합분말을 260시간 동안 볼밀 처리한 경우 230°C에 예리한 발열피크를 보였다. 단상의 Mg_2Si 화합물은 $Mg_{66.7}Si_{33.3}$ 혼합분말을 60시간 동안 MA처리 후 620°C까지 열처리함으로써 얻을 수 있었다. MA 분말시료의 치밀화는 50 MPa, 800~900°C에서 흑연다이를 사용하여 SPS 소결을 실시하였다. Mg-Si계 MA 분말시료의 SPS 소결 시 수축은 200°C 근방에서 현저하게 관찰되었다. SPS법으로 고화된 성형체의 밀도측정 결과, 모든 시료에서 이론밀도의 94 % 이상 금속광택을 나타내는 치밀한 소결체임을 알 수 있었다.

1. 서 론

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[1]. 한편 재료연구의 관점에서 구성원소가 지구상에 풍부하며 환경에 부담이 적고 리사이클성이 좋은 재료개발이 요구되고 있다. 이러한 관점에서 금속 silicide는 가장 유망한 재료라 할 수 있다[2-4]. 특히 이들 화합물은 최적의 분말합성 및 bulk화 공정을 개발하여 초미세조직을 가진 열전화합물을 제조할 수 있다면 고온 및 중온영역에서 사용할 수 있는 우수한 열전재료로서 개발될 수 있다.

이중에서 Mg_2Si 는 500~800 K 부근까지의 중간온도 영역에서 가동하는 n형 반도체용 열전변환재료로서 주목을 받고 있다[5, 6]. 지금까지 금속 silicide 중 Mg_2Si 의

[†]Corresponding author

Tel: +82-61-450-2491

Fax: +82-61-450-2490

E-mail: chlee@mokpo.ac.kr

에 열전변환재료로서 β -FeSi₂, MnSi_{1.7} 및 CrSi₂ 화합물 등에 관한 연구가 행하여 지고 있으나 실제 제품화를 고려할 때 소자의 경량화는 매우 중요한 과제중의 하나라 할 수 있다. 그러한 관점에서 Mg₂Si 화합물은 다른 silicide 화합물에 비하여 비중이 50~60 %로 제품의 경량화에 매우 유리하다.

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 합금화(Mechanical Alloying: MA)법은 실온에서 행하여지며 환경부하의 발생이 적다는 장점에 비정질 합금분말을 비롯한 각종 기능성 분말재료를 대량으로 제조할 수 있는 방법으로 주목되고 있다. 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[7-9].

따라서 본 연구에서는 MA법을 적용하여 Mg-Si계 열전재료 합금분말을 제조하고자 하였다. 기계적 합금화 시 최적 볼밀링 공정변수가 적용되었고 Mg₂Si 화합물 합성을 위한 MA 분말의 상변화 과정을 자세히 조사하였다. 또한 SPS법에 의한 bulk화를 실시하여 단시간 소결을 통하여 초미세조직을 가진 치밀한 소결체를 얻도록 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 출발원료는 Mg(高純度化學製, 99.9 %, 평균입경 300 μ m) 및 Si(99.999 %, 평균입경 150 μ m) 분말을 사용하여 MA를 실시하였다. 얻어진 MA 합금분말에 대하여 각 단계별 구조변화 및 각종 특성을 평가함으로써 MA 효과를 고찰하였다. 볼밀용기는 내부의 가스치환, 가압 등이 가능하도록 용기에 밸브를 설치하여 볼밀 시 분위기조절이 용이하도록 제작하였다.

기계적 합금화는 불활성 Ar 가스 분위기에서 유성형 볼밀장치(Fritsch P-5)로 실시하였다. 볼밀용기 및 볼의 재질은 소입(燒入) 다이스강 용기와 강구(鋼球)의 조합을 선택하였으며 용기 회전속도 200 rpm, Φ 10 mm 볼 18 개를 사용하여 볼밀처리를 행하였다. 출발원료는 20 g 이었으며 볼과 분말시료의 중량비는 7:1로 하였다. MA시 생성된 분말시료는 표면적이 크기 때문에 산화에 특히 주의를 하지 않으면 안된다. 본 실험에서는 고순도 Ar 가스로 치환된 진공형 Glove box 내에서 시료처리를 행하여 산소 및 불순물의 혼입이 최소가 되도록 하였다.

MA에 의하여 제조한 Mg-Si계 분말시료에 대하여 X

선 회절, 열분석 및 물성측정을 통하여 화합물의 생성과정을 조사하였다. X선 회절장치는 Rigaku제 D/max.2200으로 graphite 만곡결정 모노크로메타를 장착하여 Mo-K α 특성 X선($\lambda = 0.7107$ Å)을 이용하여 실험하였다. 정성분석의 경우에는 continuous scan mode로 2 deg/min의 scan speed, $2\theta = 10\sim 40^\circ$ 범위에서 회절실험을 행하였으며, 결정립 크기 등 정밀한 측정을 위해서는 step scan mode로 측정을 행하였다. 결정립 크기는 X선 회절 피크의 broadening으로부터 Hall 법에 의하여 평가하였다[10].

열분석은 시차주사열량계(DSC)를 이용하여 볼밀처리 중 분말시료의 상변태 유무, 열량을 평가하여 고상반응의 진행 정도를 판단하였다. 열분석 시 승온속도는 20°C/min.을 적용하였다. MA법으로 제조된 초미세 Mg₂Si 화합물의 bulk체 제조를 위하여 방전플라즈마 소결장치(SPS-515S)를 이용하여 단시간 소결을 실시하였다. 소결은 진공 중에서 소결압력 50 MPa, 승온속도 100°C/min.로 행하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에는 Mg-Si계 평형상태도를 나타내었다[11]. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 이 합금계의 구성원소인 Mg 및 Si 용점차가 매우 크며 33.3 at% Si 조성에 Mg₂Si 화합물이 존재한다. Mg₂Si는 congruent melting 화합물로 통상의 직접 용융법에 의한 합금화는 구성원소의 큰 증기압과 비중 차이로 균일한 합금제조가 매우 곤란하다[12].

Fig. 2는 Mg_{66.7}Si_{33.3} 혼합분말의 MA 시간 변화에 따른 X선 회절패턴을 나타낸 것이다. Mg-Si계의 볼밀처리에서는 Mg의 불 및 용기 부착정도가 매우 심했다. 본

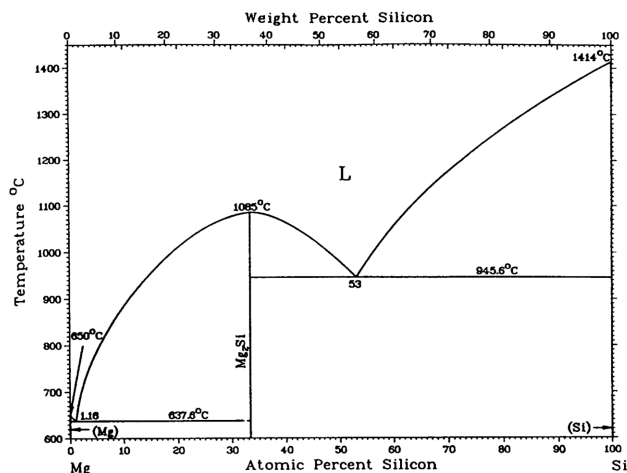


Fig. 1. Equilibrium phase diagram for Mg-Si alloy system.

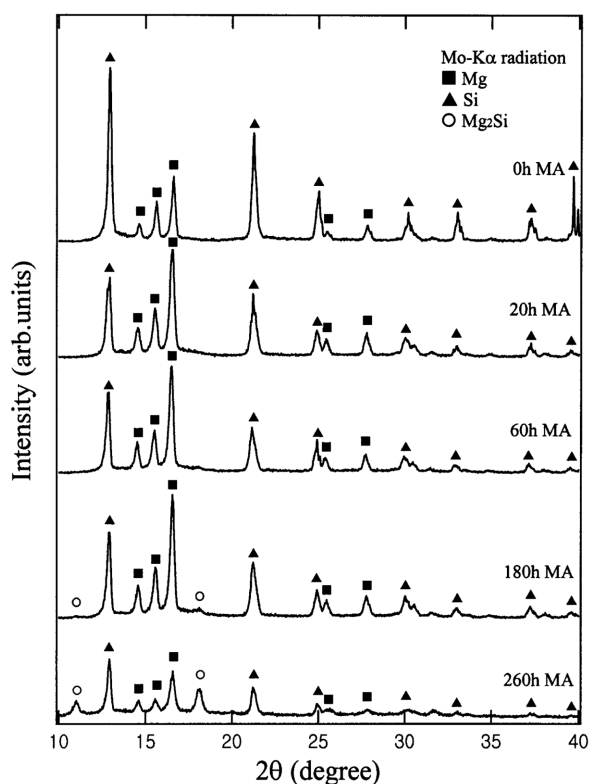


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of $\text{Mg}_{66.7}\text{Si}_{33.3}$ powders as a function of MA time.

연구에서는 볼밀링 속도를 200 rpm으로 조절하여 20~40시간 간격으로 glove box 내에서 부착된 분말을 제거 하면서 최대 260시간까지 볼밀처리를 실시하였다. 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. 여기서 MA 처리를 180시간까지 행하면 Mg_2Si 화합물의 생성에 의한 회절선이 관찰된다. 한편 MA 처리를 260시간까지 실시하면 Mg_2Si 화합물의 회절피크가 뚜렷하게 관찰되나 여전히 출발시료 Mg 및 Si가 잔존하여 고상반응이 진행 중임을 알 수 있다.

Fig. 3은 $\text{Mg}_{66.7}\text{Si}_{33.3}$ 혼합분말의 MA에 따른 형상변화를 알아보기 위하여 SEM 관찰 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 MA 0시간에는 순 Mg 및 순 Si의 물리적인 혼합상태로 입자크기가 큰 분말이 Mg이며 Si는 입자크기에 분포가 있음을 볼 수 있다(Fig. 3a). 여기서 MA 처리를 20시간까지 실시하면 냉간 압접에 의해 100 μm 정도의 불규칙한 형상의 분말이 얻어지며 (Fig. 3b), MA 60시간에는 평균입자 크기가 30 μm 의 매우 균일한 분말이 얻어진다(Fig. 3c). 한편 MA를 260시간까지 계속 실시하면 Fig. 3d에 보여주 듯이 입자가

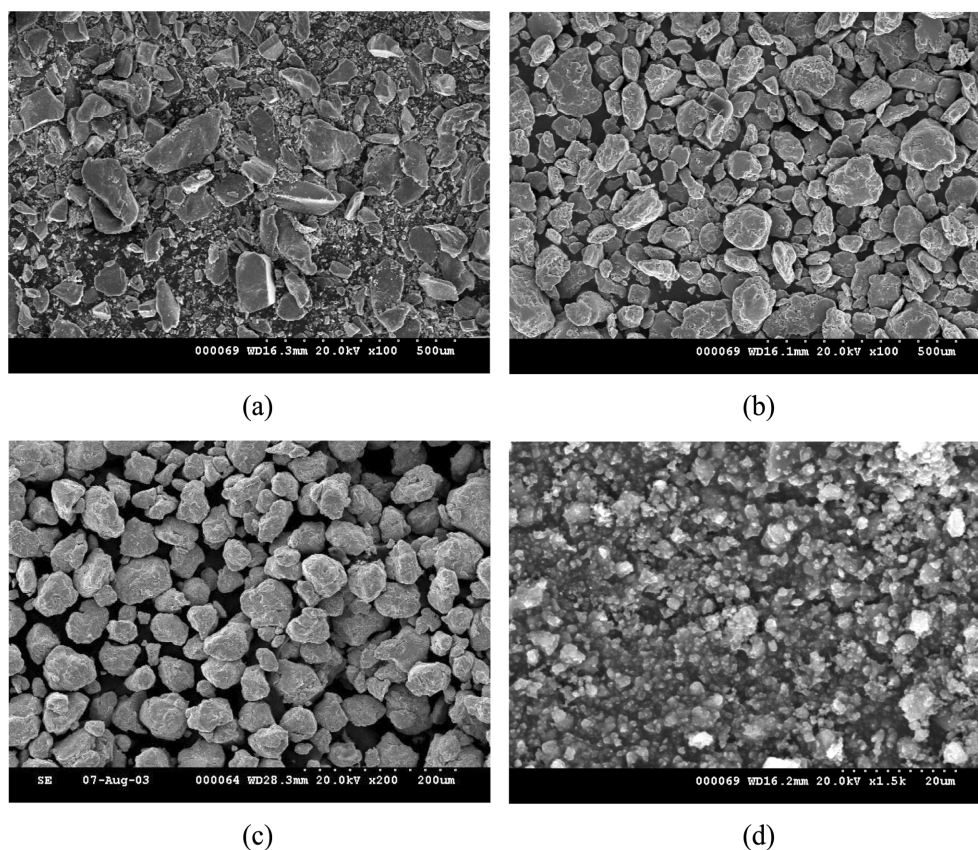


Fig. 3. Scanning electron micrographs of $\text{Mg}_{66.7}\text{Si}_{33.3}$ powders mechanically alloyed for (a) 0 h, (b) 20 h, (c) 60 h, and (d) 260 h.

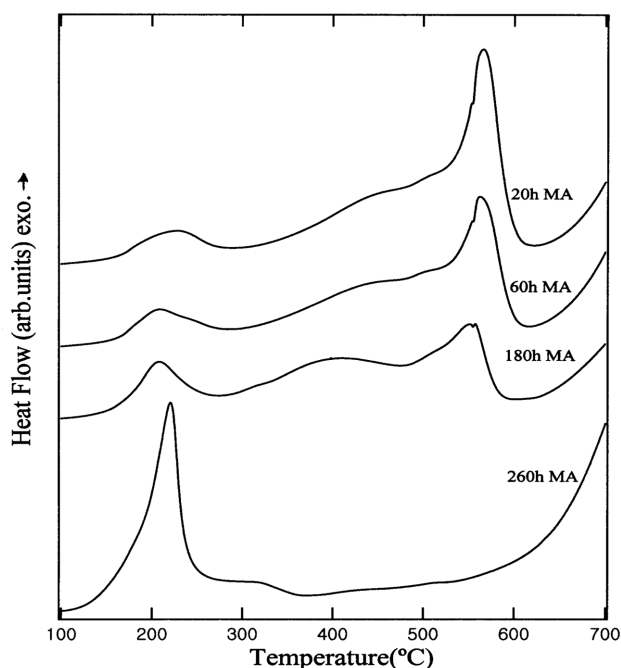


Fig. 4. DSC spectra of $Mg_{66.7}Si_{33.3}$ powders as a function of MA time.

점차 미세해지며 평균입경 2~3 μm 의 매우 미세한 합금 분말이 얻어짐을 알 수 있다.

Fig. 4는 MA에 의하여 얻어진 Mg-Si계 합금분말의

상분석 및 열처리 조건을 알아보기 위하여 열분석을 행한 결과를 나타내었다. 그림에서 보여주 듯이 20, 60 및 180시간 MA 처리한 시료의 DSC 측정에서는 모두 2개의 발열반응이 관찰되었으며 비교적 저온인 200°C 부근에 broad한 발열반응 및 580°C 부근에는 예리한 발열반응이었다. 한편 260시간 MA 처리한 시료에서는 200°C 부근에 큰 발열피크만이 관찰되었다.

Fig. 5에는 $Mg_{66.7}Si_{33.3}$ 혼합분말을 20시간 MA 처리한 경우 승온에 따른 상변화를 자세히 조사하기 위하여 각각의 온도까지 승온처리 후 X선 회절에 의한 구조변화를 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 300°C 까지 승온시켰을 경우 소량의 Mg_2Si 화합물 생성과 함께 Mg 및 Si 회절선 폭이 감소함을 알 수 있다. 즉 200°C 부근의 broad한 발열반응은 대부분 밀링과정 중 심하게 냉간 가공된 MA 분말의 승온에 따른 결정립의 성장, 결정결함 및 도입된 불균일 쥔(strain)의 완화에 의한 것으로 판단된다[8, 13]. 또한 700°C까지 승온시켰을 경우에는 Mg_2Si 화합물 단상이 생성되는 것으로부터 580°C 부근의 sharp한 발열 peak는 Mg_2Si 상 생성에 의한 발열반응임을 알 수 있다[14].

$Mg_{66.7}Si_{33.3}$ 혼합분말을 60시간 MA 처리한 시료의 경우 각각 300°C, 500°C 및 700°C 승온 후 상변화를 조사하기 위하여 X선 회절 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 4의 열분석 결과에서 보여주듯이 20시간 MA 처리

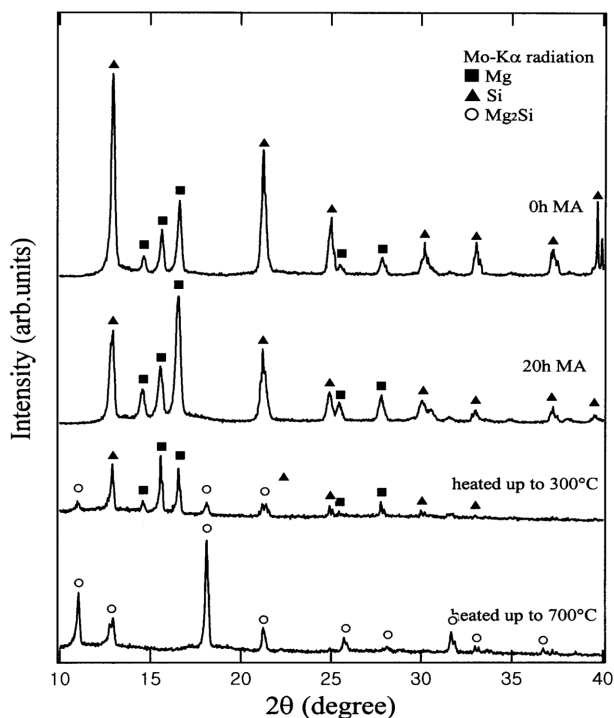


Fig. 5. XRD spectra of $Mg_{66.7}Si_{33.3}$ powders after mechanical alloying for 20 h and heated up to 300°C and 700°C, respectively.

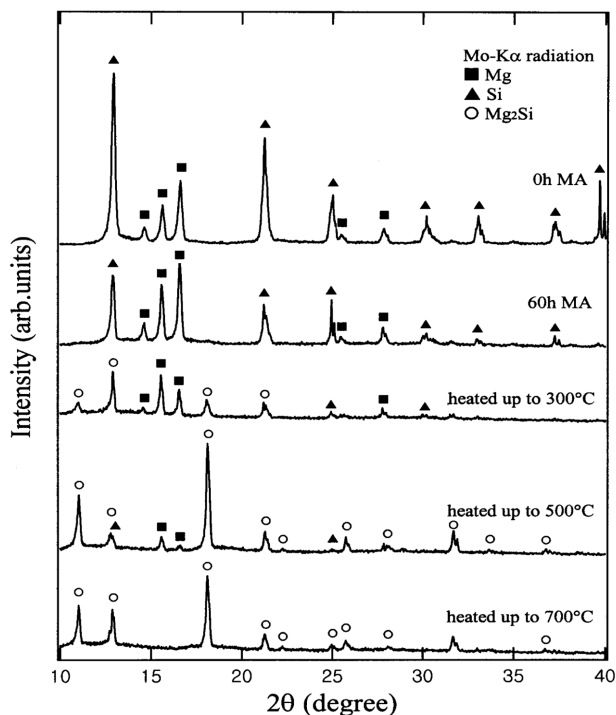


Fig. 6. XRD spectra of $Mg_{66.7}Si_{33.3}$ powders after mechanical alloying for 60 h and heated up to 300°C, 500°C and 700°C, respectively.

한 시료에 비하여 60시간 동안 MA 처리한 경우 580°C 부근의 발열피크는 MA 시간에 따라 점점 감소하며 그 대신 400°C를 중심으로 broad한 발열반응이 나타남을 알 수 있다. 이것은 Fig. 6에서 알 수 있는 바와 같이 MA 60시간 시료에서는 300°C 이후 500°C까지 승온 시 Mg_2Si 화합물이 대부분 생성되는 것으로 사료된다. 또한 580°C 부근의 발열피크가 broad하게 관찰되며 700°C 이후 생성된 Mg_2Si 화합물 회절선 폭이 감소하는 것은 잔존하는 Mg 및 Si로부터 Mg_2Si 화합물의 생성과 동시에 이미 생성된 화합물상의 결정립 성장 및 도입된 불균일 쥔(strain)의 완화가 함께 일어나고 있는 것으로 판단된다[14].

한편 $\text{Mg}_{66.7}\text{Si}_{33.3}$ 혼합분말을 260시간 MA 처리한 시료의 경우 Fig. 7에서 보여주듯이 300°C까지 열처리함으로써 Mg_2Si 화합물 단상을 제조할 수 있음을 알 수 있었다. 여기서 단상의 Mg_2Si 화합물 제조를 위하여 비교적 짧은 시간 동안 MA 처리 후 열처리를 실시하여 화합물이 생성되는 조건을 조사하였다. Fig. 8에는 60시간 불밀처리 한 MA 분말시료에 대하여 열처리 및 불밀처리 후 X선 회절을 통한 구조변화를 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 60시간 MA 처리한 분말시료의 경우 620°C까지 승온 열처리를 실시하면 단상의 Mg_2Si 화합물이 생성됨을 알 수 있었다. 또한 이렇게 얻어진 Mg_2Si 화합물 분말을 16시간 동안 불밀 처리한 결

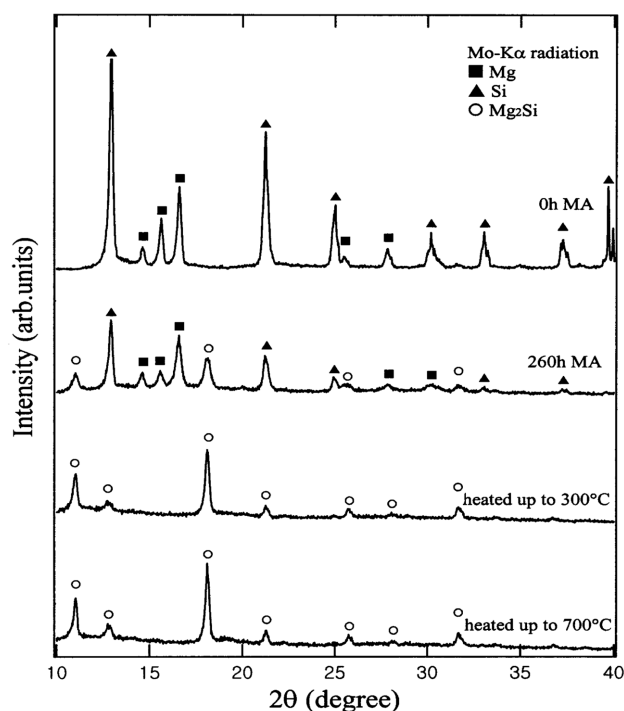


Fig. 7. XRD spectra of $\text{Mg}_{66.7}\text{Si}_{33.3}$ powders after mechanical alloying for 260 h and heated up to 300°C and 700°C, respectively.

과 평균 결정립 크기가 약 50 nm인 초미세 Mg_2Si 열전 화합물임을 알 수 있었다[9, 10].

MA 분말시료의 소결거동을 알아보기 위하여 60시간 MA를 행한 $\text{Mg}_{66.7}\text{Si}_{33.3}$ 혼합분말에 대하여 SPS 소결 시 최고 900°C까지 승온시킨 후 시료의 수축곡선을 각각 Fig. 9에 나타내었다. 그림에서 보여주듯이 MA 분말은 소결개시 후 수축은 200~300°C 및 600~700°C 구간에서 크나 전반적으로 급격하게 발생하지 않으며 900°C까

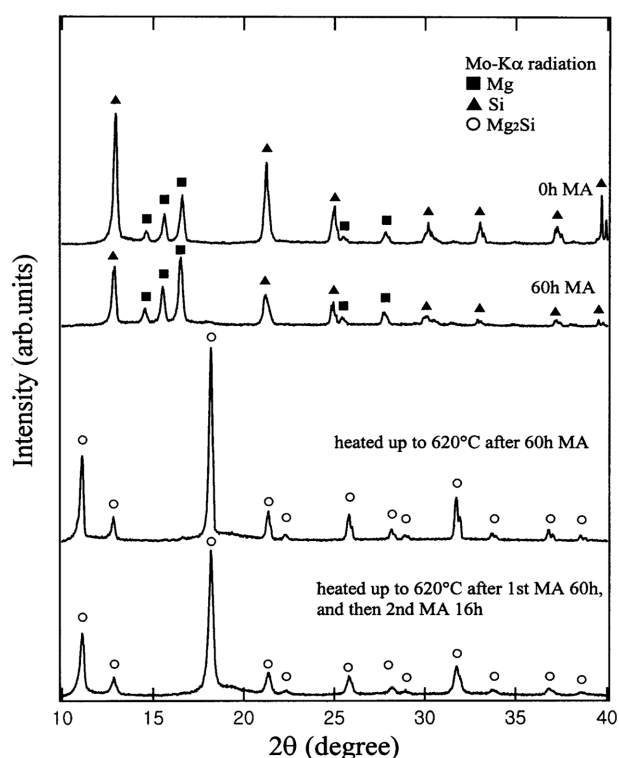


Fig. 8. XRD spectra of $\text{Mg}_{66.7}\text{Si}_{33.3}$ powders after mechanical alloying for 60 h and heated up to 620°C and subsequently ball milled for 16 h.

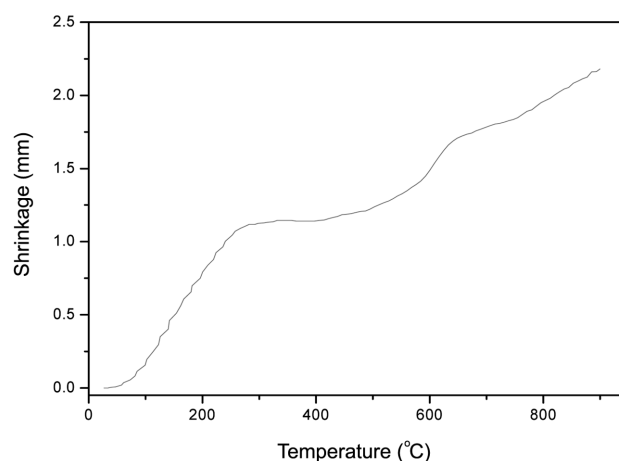


Fig. 9. The variation of shrinkage during SPS of 60 h MA sample heated up to 900°C.

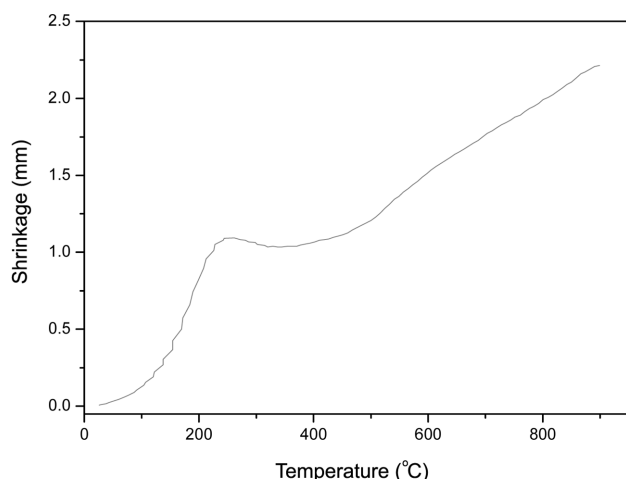


Fig. 10. The variation of shrinkage during SPS of 260 h MA sample heated up to 900°C.

지 비교적 단조롭게 수축함을 알 수 있다. 여기서 수축이 큰 200°C 및 600°C 구간은 Fig. 4의 열분석 결과에서도 보여주듯이 Mg_2Si 화합물의 생성에 의한 것으로 판단된다.

Fig. 10에는 260시간 MA를 행한 Mg-Si MA 분말에 대하여 SPS 소결 시 900°C까지 승온시킨 후 시료의 수축곡선을 각각 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 시료의 수축량이 60시간 동안 MA 처리한 시료와 대조적으로 200~300°C 부근에서 매우 크며 그 후 단조롭게 증가하였다. 즉 긴 시간 동안 불밀처리 된 MA 260시간 시료에서는 비교적 낮은 200°C에서 단상의 Mg_2Si 화합물 생성과 함께 큰 수축이 일어난 후 온도증가에 따라 서서히 치밀화가 진행됨을 알 수 있다.

Table 1에는 $Mg_{66.7}Si_{33.3}$ 혼합분말을 60시간(Sample A) 및 260시간(Sample B) 동안 각각 MA 처리 후 800~900°C에서 SPS 소결시킨 성형체의 밀도측정 결과와 이론밀도를 비교하여 나타내었다. 표에서 알 수 있듯이 MA 처리를 260시간 행한 후 900°C에서 소결시킨 시료의 경우 이론밀도의 99%로 가장 치밀한 성형체가 얻어졌다. 또한 60시간 MA 처리한 시료의 경우에서도 SPS 소결 중 수축은 서서히 진행되고 성형체의 파단현상은 관찰되지 않았으며 모두 이론밀도의 94% 이상으로 치

Table 1
Change in relative density of SPS compacts for 60 h MA (sample A) and 260 h MA (sample B) powder under various sintering temperature

	Theory density	Relative density (%)
Sample A-800	1.940	93
Sample A-900	1.940	96
Sample B-800	1.940	92
Sample B-900	1.940	99

밀한 소결체를 얻을 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 Mg_2Si 열전화합물을 제조하기 위하여 Mg-Si계 혼합분말의 MA 처리를 실시하여 합금분말을 얻었으며 SPS 소결법으로 MA 분말의 치밀화를 실시하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) $Mg_{66.7}Si_{33.3}$ 혼합분말에 대한 기계적 합금화처리를 최대 260시간 실시한 결과, Mg, Si 및 Mg_2Si 의 혼합상이 관찰되었다.

2) 단상의 Mg_2Si 화합물은 60시간 불밀처리 후 620°C까지 또는 260시간 MA 처리 후 300°C까지 열처리 함으로써 제조할 수 있었다.

3) 60시간 MA 처리 및 열처리법으로 얻어진 Mg_2Si 화합물 분말을 16시간 동안 불밀처리 함으로써 평균결정립 크기가 약 50 nm인 초미세 열전합금분말을 얻을 수 있었다.

4) Mg-Si계 MA 분말을 방전플라즈마 소결하여 소결 거동을 조사한 결과, MA 60 및 260시간의 경우 각각 900°C와 800°C의 소결온도에서 94% 이상의 상대밀도를 나타 내는 치밀한 Mg_2Si 소결체를 제조할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2003년도 한일국제공동연구지원(F01-2003-000-00078-0)에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] S. Sugihara, S. Kawashima, H. Suzuki and R. Sekine, "Basic approach to thermoelectric materials", J. Jpn. Inst. Metals 63 (1999) 1368.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] H. Lange, "Electron properties of semiconducting silicides", Phys. Stat. Sol. 201 (1997) 3.
- [5] Y. Noda, H. Kon, Y. Furukawa, A. Nishida and K. Masumoto, "Temperature dependence of thermoelectric properties of $Mg_2Si_{0.6}Ge_{0.4}$ ", Materials Transactions JIM 33 (1992) 851.
- [6] G.H. Li and Q.P. Kong, "Processing and thermal stability of nano- Mg_2Si intermetallic compound", Scripta

- Metallurgica *et* Materialia 32 (1995) 1435.
- [7] 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.
- [8] R. Schwarz and C.C. Koch, "Formation of amorphous alloys by the mechanical alloying of crystalline powders of pure metals and powders of intermetallics", Appl. Phys. Lett. 49 (1986) 146.
- [9] 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.
- [10] W.H. Hall, "Characterization of crystal size and strain by X-ray diffraction", J. Inst. Met. 75 (1948) 1127.
- [11] T.B. Massalski, "Binary alloy phase diagrams", 2nd ed. (ASM, 1990) p. 2547.
- [12] F.R. de Boer, R. Boom, W.C.M. Matten, A.R. Miedema and A.K. Niessen, "Cohesion in metals" (North-Holland, Amsterdam, 1988) p. 248.
- [13] H.J. Fecht, E. Hellstern, Z. Fu and W. L. Johnson, "Nanocrystalline metals prepared by high-energy ball milling", Metal. Trans. 21 (1990) 2333.
- [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.