

## Fabrication and characterization of Mn-Si thermoelectric materials by mechanical alloying

Chung-Hyo Lee<sup>†</sup>

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

(Received October 8, 2011)

(Revised October 27, 2011)

(Accepted November 11, 2011)

**Abstract** The semiconducting  $\text{MnSi}_{1.73}$  compound has been recognized as a thermoelectric material with excellent oxidation resistance and stable characteristics at elevated temperature. In the present work, we applied mechanical alloying (MA) technique to produce  $\text{MnSi}_{1.73}$  compound using a mixture of elemental manganese and silicon powders. The mechanical alloying was carried out using a Fritsch P-5 planetary mill under Ar gas atmosphere. The MA powders were characterized by the X-ray diffraction with Cu-K $\alpha$  radiation, thermal analysis and scanning electron microscopy. Due to the observed larger loss of Si relative to Mn during mechanical alloying of  $\text{MnSi}_{1.73}$ , the starting composition of a mixture Mn-Si was modified to  $\text{MnSi}_{1.83}$  and then  $\text{MnSi}_{1.88}$ . The single  $\text{MnSi}_{1.73}$  phase has been obtained by mechanical alloying of  $\text{MnSi}_{1.88}$  mixture powders for 200 hours. It is also found that the grain size of  $\text{MnSi}_{1.73}$  compound powders analyzed by Hall plot method is reduced to 40 nm after 200 hours of milling.

**Key words** Mechanical alloying, Thermoelectric material,  $\text{MnSi}_{1.73}$  compound, Grain size, Hall plot

## MA법에 의한 Mn-Si계 초미세 열전재료의 제조 및 평가

이충효<sup>†</sup>

목포대학교 신소재공학과, 무안, 534-729

(2011년 10월 8일 접수)

(2011년 10월 27일 심사완료)

(2011년 11월 11일 게재확정)

**요약** 반도체성  $\text{MnSi}_{1.73}$  화합물은 고온 특성이 우수하고 뛰어난 내산화성을 가진 열전재료로서 알려져 있다. 본 연구에서는 순 Mn 및 Si 분말재료를 출발 원료로 기계적 합금화법(MA)을 적용하여  $\text{MnSi}_{1.73}$  화합물 합성을 실시하였다. MA 처리는 P-5 유성형 볼밀장치를 이용하여 Ar 중에서 행하였다. MA 분말재료의 X선 회절, 열분석 및 전자현미경 분석을 통하여 고상반응을 관찰하였다. MA 공정 중 Si의 손실을 고려하여 화학양론 조성에서 Si 양을 증가시켜  $\text{MnSi}_{1.73}$  화합물 합성을 시도하였다. 그 결과  $\text{MnSi}_{1.73}$  화합물 단상은  $\text{MnSi}_{1.88}$  조성의 혼합 분말을 200시간 볼밀 처리함으로써 얻을 수 있었다. 또한 200시간 볼밀 처리에 의하여 제조된  $\text{MnSi}_{1.73}$  화합물의 평균결정립 크기는 40 nm 임을 X 선 회절피크의 Hall plot으로부터 알 수 있었다.

### 1. 서론

최근 CO<sub>2</sub> 문제를 비롯한 지구 환경문제는 에너지 유효이용의 관점에서 열전재료의 용도 뿐만이 아니라 경제적으로 이용하기 쉬운 열전변환재료의 개발이 요구되고 있다. 현재까지 개발된 열전재료의 대부분은 희귀금속을 포함하는 등 가격이 비싸고 성능이 불충분하여 극히 제

한된 분야에만 실용화되고 있는 실정이다. 한편 3d 천이 금속 silicide는 구성원소가 지구상에 풍부하며 환경에 부담이 적고 재활용성이 좋다. 또한 다른 열전재료에 비하여 값이 저렴하며 고온에서 안정하고 내산화성이 양호하여 가장 유망한 재료라 할 수 있다[1-3].

Mn-Si계는 복잡한 결정구조를 가진 화합물이 많이 존재하며[4], 최근 그 중에서 단결 정성장법으로 제조된  $\text{MnSi}_x$ ( $x = 1.727 \sim 1.750$ )조성의 화합물이 높은 열전특성을 나타내는 것으로 보고되고 있다. 한편 열전재료는 제조법에 따라 큰 특성 차이를 나타내며 분말야금법으로 제조함으로써 기계적 강도 향상은 물론 열전특성의 균일

<sup>†</sup>Corresponding author

Tel: +82-61-450-2491

Fax: +82-61-450-2498

E-mail: chlee@mokpo.ac.kr



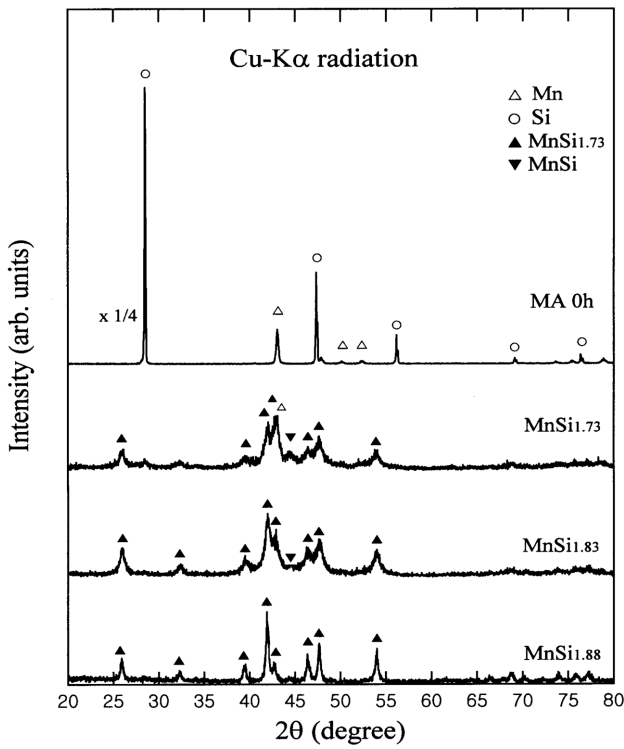


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of various Mn-Si alloy powders subjected to MA for 200 hours.

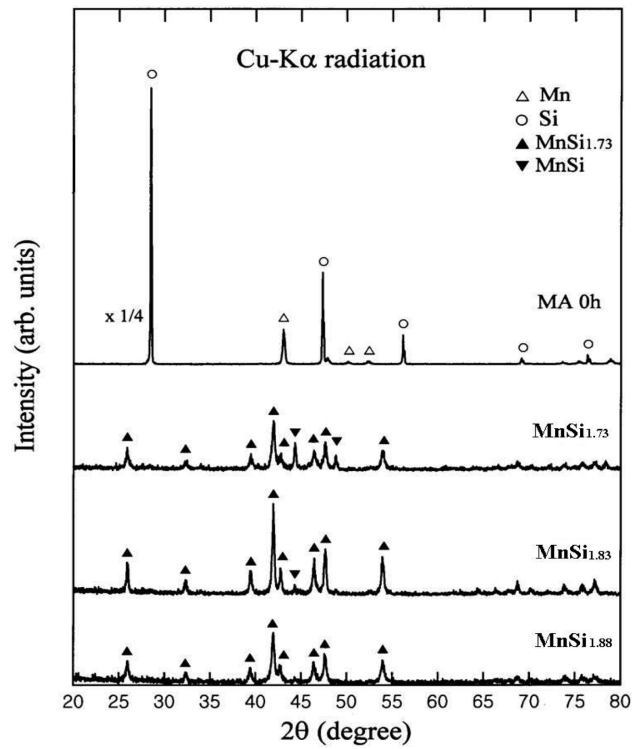


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of various Mn-Si alloy powders subjected to MA and subsequently heated up to 700°C.

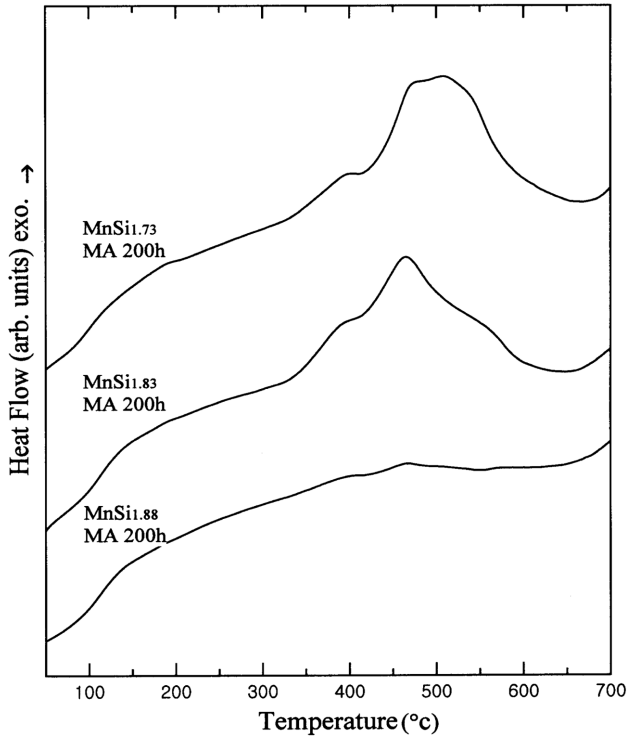


Fig. 3. DSC spectra of Mn-Si alloy powders as shown in Fig. 2.

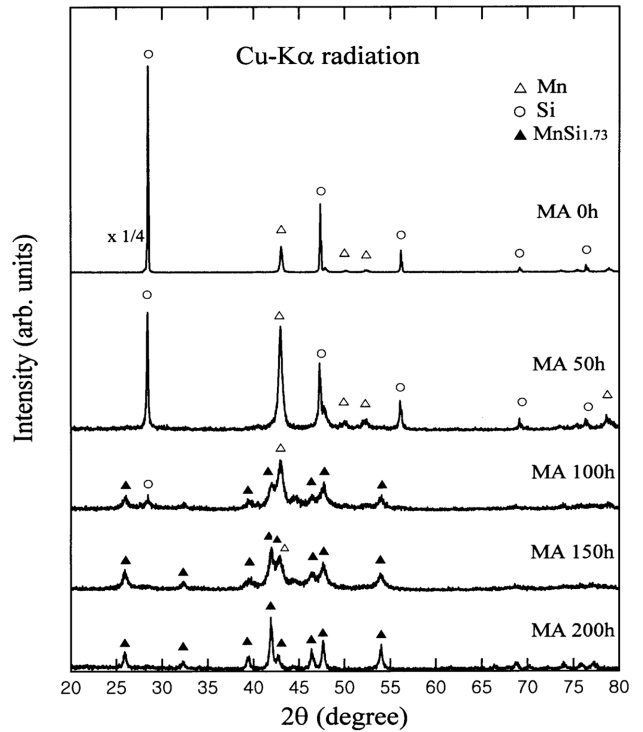


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of MnSi<sub>1.88</sub> powders subjected to MA for various time intervals.

조성은 Mn : Si = 1 : 1.88이나 Mn : Si = 1 : 1.73 임을 확인할 수 있었으며, 이것은 볼밀과정에서 Mn보다는 Si의 손실이 상대적으로 컸음을 알 수 있다.

Fig. 3에는 Fig. 2의 MA 합금분말에 대하여 열분석한 결과를 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이

$\text{MnSi}_{1.73}$  및  $\text{MnSi}_{1.88}$  조성의 경우  $500^\circ\text{C}$ 에 부근에 발열 반응이 관찰되어 MA 처리에 의한 고상반응이 진행 중임을 알 수 있다. 한편  $\text{MnSi}_{1.88}$  조성의 MA 시료를 열 분석한 결과에서는 발열반응이 관찰되지 않았으며 이것은 MA에 의한 고상반응이 완료되었음을 의미하는 것이다. 여기서 발열반응에 의한 상변화를 조사하기 위하여 각각의 MA 합금분말에 대하여  $700^\circ\text{C}$ 까지 열분석을 행한 시편의 X선 회절패턴변화를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 보여주는 바와 같이  $\text{MnSi}_{1.73}$  조성의 경우 잔존하는 Mn이 소멸하고  $\text{MnSi}_{1.73}$ 과 MnSi 화합물의 혼합상이,  $\text{MnSi}_{1.88}$  조성에서는  $\text{MnSi}_{1.73}$  화합물상에 소량의 MnSi 상이 잔존함을 알 수 있었다.

Fig. 5에는 MA 처리만으로 단상의  $\text{MnSi}_{1.73}$  화합물이 얻어진  $\text{MnSi}_{1.88}$  혼합분말에 대하여 각종 시간동안 MA 처리하였을 때 X선 회절에 의한 상변화를 자세히 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는바와 같이 비교적 초기단계인 MA 50시간의 경우 아직 새로운 상이 관찰되지 않으나, Mn 회절 피크강도에 비하여 Si 회절 피크가 선택적으로 감소하고 있음을 알 수 있다. 이는 Mn에 비하여 Si 분말이 취성인 성질에 기인한다. 또한 회절강도가 현저히 감소하고 회절선 폭이 점점 넓어지고 있는데 이것

은 불밀 처리에 의해서 결정립의 크기가 작아지고 동시에 불균일 변형이 증가하는 것에 기인하는 것이다. 여기서 100시간 동안 MA 처리를 행하면  $\text{MnSi}_{1.73}$  화합물이 생성되기 시작하며, 200시간까지 MA 처리를 계속 실시하면 잔존하는 Mn이 소실되고 단상의  $\text{MnSi}_{1.73}$  화합물이 생성됨을 알 수 있다. 이때 얻어진  $\text{MnSi}_{1.73}$  화합물은 X선 회절피크 폭이 매우 넓어 미세한 결정립의 합금분말이 생성되었음을 시사한다.

여기서 MA에 의하여 생성된  $\text{MnSi}_{1.73}$  화합물의 평균 결정립 크기를 구하기 위하여 X선 회절 peak의 반가폭을 이용하여 계산하였다[11, 12]. 시료에 의한 정확한 반가폭을 측정하기 위하여, 표준시료  $\alpha\text{-SiO}_2$ 를 사용하여 광학계 보정을 실시한 후 step scanning법으로 적분 반가폭을 구하여 적용하였다. 그 결과 MA 처리 200시간 후 생성된  $\text{MnSi}_{1.73}$ 의 평균결정립 크기는  $40\text{ nm}$ 로 나노 결정립의 열전화합물임을 알 수 있었다.

Fig. 6에는  $\text{MnSi}_{1.88}$  혼합분말에 대하여 MA 처리시간에 따른 분말의 형상변화를 나타내었다. MA를 실시하기 전에는 Fig. 6(a)에 나타난 바와 같이, Mn 및 Si이 물리적으로 혼합된 상태를 확인할 수 있었다. Fig. 6(b)는 20시간 동안 MA 처리한 것으로, 고상반응이 진행되

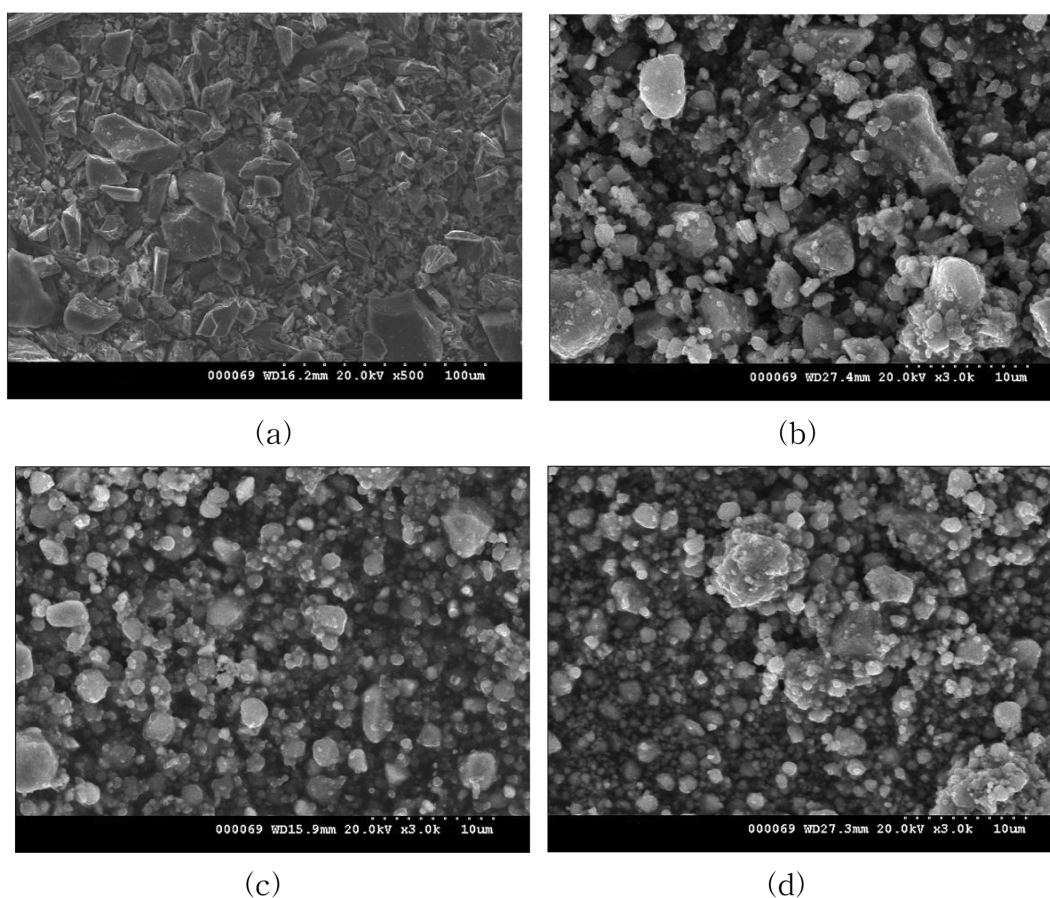


Fig. 6. Scanning electron micrographs of  $\text{MnSi}_{1.88}$  powders subjected to MA for (a) 0 h (b) 20 h (c) 100 h (d) 200 h.

는 중간단계로 불균일한 분말형상을 보이고 있다. 그러나 Fig. 6(c)에 나타난 바와 같이, MA 처리를 100시간

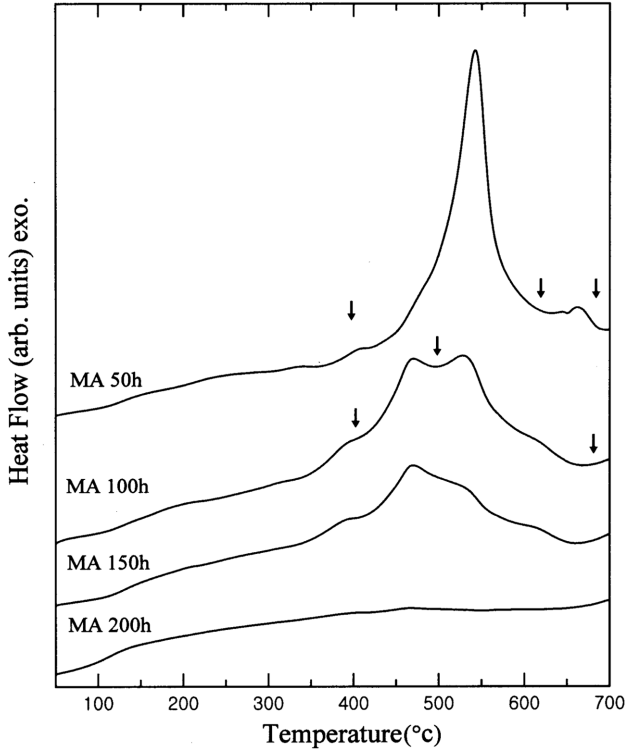


Fig. 7. DSC spectra of  $MnSi_{1.88}$  powders as shown in Fig. 5.

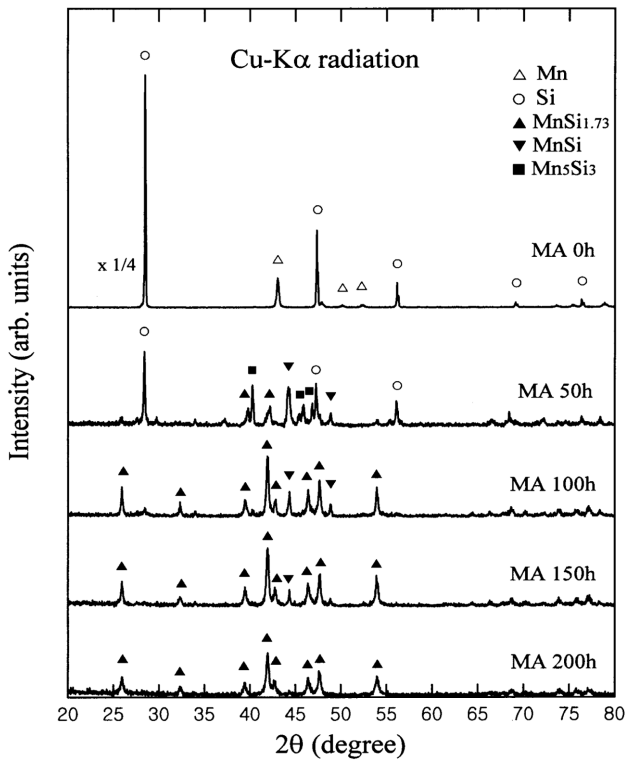


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of  $MnSi_{1.88}$  MA powders after DSC measurement.

까지 실시하면 분말의 입자가 점차 미세해지면서 매우 균일한 초미세 합금분말(평균입도 약  $1\ \mu m$ )이 얻어짐을 알 수 있었다. 또한 Fig. 6(d)에 나타난 것처럼, 200시간 동안 MA 처리한 경우에는  $10\ \mu m$  정도의 조대한 분말이 관찰되는데, 이것은 매우 균일한 작은 입자끼리의 응집에 의해 형성된 것임을 알 수 있었다.

$MnSi_{1.88}$  조성의 MA 합금분말에 대하여  $700^\circ C$ 까지 열분석을 실시하였으며, 열분석 시료에 대한 구조변화를 조사하여 Fig. 7 및 Fig. 8에 각각 나타내었다. Fig. 7에서 보여주듯이 MA 처리 50시간의 경우  $550^\circ C$ 에 예리한 발열피크가 관찰된다. MA 처리 50시간의 발열피크는 Fig. 8에서 알 수 있는 바와 같이  $Mn_5Si_3$ ,  $MnSi$  및  $MnSi_{1.73}$  화합물의 생성에 의한 것이다. MA 처리 50시간 열분석 시료의 경우 출발조성과 화학양론 조성에서 크게 다른 각종 화합물이 생성되는 것은 불밀처리의 초기단계에는 아직 전체적으로 균일한 조성의 합금분말 상태 아님을 나타내는 것이다.

또한 MA 처리 100시간과 150시간의 경우에는  $500^\circ C$  부근에 broad한 발열반응이 관찰되며,  $700^\circ C$ 까지 승온시킨 시료의 경우에도  $MnSi_{1.73}$ 상과 함께 소량의  $MnSi$  및  $Si$ 이 여전히 남아 있어 MA 처리 후 열처리에 의한 단상의  $MnSi_{1.73}$  화합물 제조가 매우 곤란함을 알 수 있다. 한편 MA 처리 200시간의 경우에는 Fig. 3에서도 지적하였듯이 고상반응의 완료와 함께 안정한 단상 화합

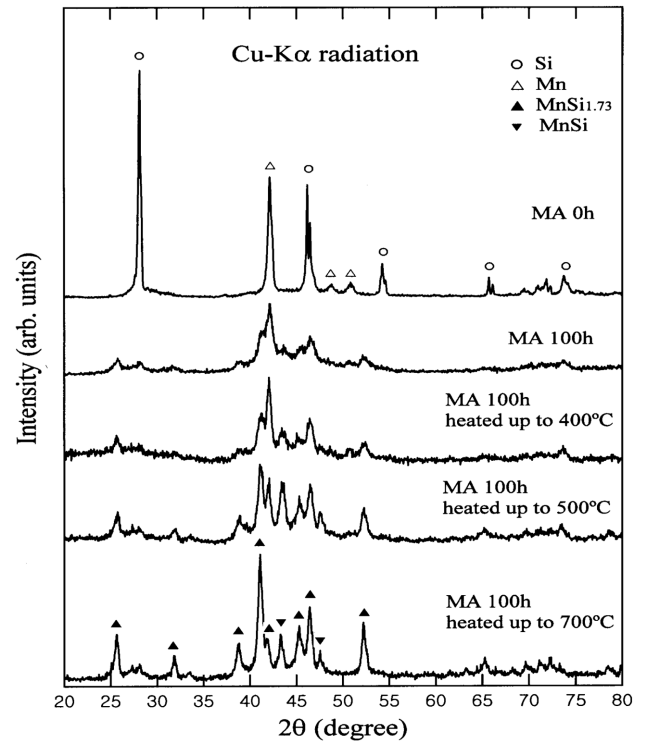


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of  $MnSi_{1.88}$  powders subjected to MA for 100 h and subsequently heated up to  $400^\circ C$ ,  $500^\circ C$  and  $700^\circ C$ , respectively.

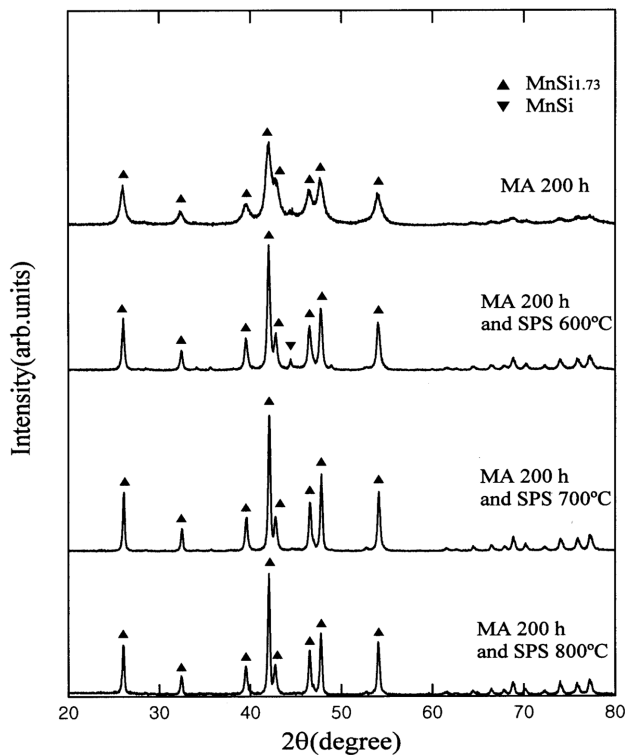


Fig. 10. X-ray diffraction patterns of various SPS sintered compacts of  $\text{MnSi}_{1.88}$  powders subjected to MA for 200 h.

물이 생성됨을 알 수 있었다.

또한 MA 처리 100시간의 열분석 결과를 자세히 보면 450°C와 550°C에서 각각 발열반응이 관찰되는데 여기서 발열반응에 의한 상변화를 조사하기 위하여 각각의 온도까지 승온시킨 후 X선 회절에 의하여 구조변화를 조사하였으며, 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 그림에서 보여주듯이 400°C까지의 승온에 의하여 새로운 상은 나타나지 않고 결정립 성장 및 결정결함의 완화에 의한 회절선 폭의 감소가 관찰된다. 한편 450°C 및 550°C의 발열반응에서는 주로  $\text{MnSi}$  및  $\text{MnSi}_{1.73}$  화합물이 각각 생성됨을 알 수 있다.

이상의 결과로부터  $\text{MnSi}_{1.73}$  화합물 단상을 얻기 위해서는  $\text{MnSi}_{1.88}$  조성의 혼합분말을 최소 200시간 동안 MA 처리가 필요하며, 그 결과 평균 결정립 크기가 40 nm인 나노결정합금분말(평균입도 약 1  $\mu\text{m}$ )이 얻어짐을 알 수 있었다.

MA 분말시료의 소결거동을 알아보기 위하여 200시간 MA를 행한  $\text{MnSi}_{1.88}$  조성의 혼합분말에 대하여 SPS 소결 시 600°C에서 800°C까지 각각 승온시킨 후 X선 회절에 의하여 구조변화를 조사하였으며, 그 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 그림에서 보여주듯이 700°C 이상에서 SPS 소결시킨 경우에는 단상의  $\text{MnSi}_{1.73}$  화합물이 얻어졌으며 상대밀도가 95% 이상의 치밀한 성형체가 얻어짐을 알 수 있었다.

## 4. 결 론

본 연구에서 실시한 Mn-Si계 혼합분말의 기계적 합금화에 의한 나노결정립  $\text{MnSi}_{1.73}$ 계 열전화합물의 생성과정을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 기계적 합금화 처리 중 Mn 보다 상대적으로 Si의 손실이 컸으며, 단상의  $\text{MnSi}_{1.73}$  화합물은 화학양론조성보다 Si-rich인  $\text{MnSi}_{1.88}$  조성의 혼합분말을 200시간 MA 처리함으로써 얻을 수 있었다.

2) 50시간 MA처리한  $\text{MnSi}_{1.88}$  조성의 혼합분말을 열분석한 결과 550°C에서  $\text{MnSi}$ ,  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  및  $\text{MnSi}_{1.73}$  상생성에 의한 큰 발열반응이 관찰되었다.

3) 200시간 동안 MA 처리에 의하여 생성된  $\text{MnSi}_{1.73}$  화합물에 대하여 Hall plot을 행한 결과 평균결정립 크기가 40 nm인 초미세 열전화합물(평균입도 약 1  $\mu\text{m}$ )임을 알 수 있었다.

## 감사의 글

본 논문은 교육과학기술부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 광역경제권 선도산업 인재양성사업의 연구결과입니다.

## 참 고 문 헌

- [1] H. Lange, "Electron properties of semiconducting silicides", *Phys. Stat. Sol.* 201 (1997) 3.
- [2] Y. Isoda, Y. Imai and Y. Shinohara, "The effect of crystal grain size on thermoelectric properties of sintered  $\beta\text{-FeSi}_2$ ", *J. Jpn. Inst. Metals* 67 (2003) 410.
- [3] S. Shiga, K. Fujimoto, M. Umemoto and I. Okane, "Thermoelectric properties of  $\beta\text{-FeSi}_2$  prepared by mechanical alloying", *J. Jpn. Soc. of Powder and Powder Metallurgy* 41 (1994) 1308.
- [4] T.B. Massalski, "Binary alloy phase diagrams", 2nd ed. ASM (1990).
- [5] C.C. Koch, O.B. Cavin, C.G. Mckamey and J.O. Scarbrough, "Preparation of amorphous  $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$  by mechanical alloying", *Appl. Phys. Lett.* 43 (1983) 1017.
- [6] U. Mizutani and C.H. Lee, "Effect of mechanical alloying beyond the completion of glass formation for Ni-Zr alloy powders", *J. Mater. Sci.* 25 (1990) 399.
- [7] C.H. Lee, "Formation of nanocrystalline  $\text{MoSi}_2$  compound subjected to mechanical alloying", *J. Ceram. Proc. Res.* 9 (2008) 321.
- [8] J. Eckert and L. Schultz, "Glass formation and extended solubilities in mechanically alloyed cobalt-transition metal alloys", *J. Less-Common Metals* 166 (1990) 293.
- [9] K. Suzuki, Y. Homma, K. Suzuki and M. Misawa, "Structural characterization of Ni-V amorphous alloys prepared by mechanical alloying", *Mater. Sci. Eng.*

- A134 (1991) 987.
- [10] R.B. Schwarz and W.L. Johnson, "Formation of an amorphous alloy by solid state reaction of the pure polycrystalline metals", *Phys. Rev. Lett.* 51 (1983) 415.
- [11] W.H. Hall, "Characterization of crystal size and strain by X-ray diffraction", *J. Inst. Met.* 75 (1948) 1127.
- [12] 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.