

## Fabrication of $Mg_3Sb_2$ and $Mg_3Bi_2$ Compounds and their composites by mechanical alloying

In-Ki Kim<sup>†</sup>

Department of Materials Science and Engineering, Hanseo University, Seosan 356-706, Korea

(Received July 31, 2013)

(Revised August 12, 2013)

(Accepted August 14, 2013)

**Abstract** Single phase crystalline powders of  $Mg_3Sb_2$  and  $Mg_3Bi_2$  were prepared by mechanical alloying Mg, Sb and Bi metals with planetary ball milling for 24~48 h. The compositions of starting raw materials for single phase  $Mg_3Sb_2$  and  $Mg_3Bi_2$  were 3Mg : 1.8Sb and 3Mg : 1.6Bi, respectively. Two types of mechanically alloyed powders obtained were mixed at some ratios for the fabrication of  $Mg_3Sb_2$ - $Mg_3Bi_2$  composites and then hot pressed under uniaxial pressure of 70 MPa at 723 K for 1 h. The main phase of composites was a stable phase similar to  $Mg_3Bi_2$  phase with a small amount of Bi phase. The distributions of Sb and Bi elements on EDS mapping images were discontinuous and their compositional contours were clear, which means that the hot pressed specimens were composites composed of two compounds of  $Mg_3Sb_2$  and  $Mg_3Bi_2$ .

**Key words** Mechanical alloying,  $Mg_3Sb_2$ ,  $Mg_3Bi_2$ , Planetary ball mill, Composites

## 기계적 합금법에 의한 $Mg_3Bi_2$ 와 $Mg_3Sb_2$ 화합물 및 복합체의 제조

김인기<sup>†</sup>

한서대학교 신소재공학과, 서산, 356-706

(2013년 7월 31일 접수)

(2013년 8월 12일 심사완료)

(2013년 8월 14일 게재확정)

**요약** 기계적 합금법을 이용하여 Mg, Sb, Bi을 planetary 볼밀에서 24~48시간 볼 밀링하여  $Mg_3Sb_2$ 와  $Mg_3Bi_2$  단일 결정상의 합금분말을 얻었다. 출발조성은  $Mg_3Sb_2$ 상의 경우 3Mg : 1.8Sb,  $Mg_3Bi_2$ 상은 3Mg : 1.6Bi이었다. 얻어진 두 합금 분말을 여러 비율로 혼합하여 70 MPa의 압력 하, 723 K에서 1시간 가압소결하여  $Mg_3Sb_2$ - $Mg_3Bi_2$  복합체를 제조하였다. 복합체의 주 결정상은  $Mg_3Bi_2$ 상과 유사한 안정한 상이었고 미량의 Bi상이 존재하였다. EDS 맵핑결과 가압소결체들의 조성분포는 불연속적이며 독립적으로 나타나서  $Mg_3Sb_2$ - $Mg_3Bi_2$ 계 복합체가 제조되었다는 것을 확인할 수 있었다.

### 1. 서 론

최근 마그네슘계 합금은 큰 관심을 끌고 있는데 이는 가볍고 기계적 특성이 우수하여 노트북이나 휴대용 통신기기, 자동차 그리고 우주항공 산업분야 등의 용도로써 널리 활용될 수 있기 때문이다[1]. Mg과 합금을 만들 수 있는 금속에는 여러 가지가 있으며 그에 따라 기계적, 열적, 전기적 특성들이 크게 달라진다.

이들 합금 중 Mg-Sb와 Mg-Bi계는 고온용 재료로 관

심을 받고 있는데 이는 Mg, Sb, Bi 등의 각 원소 금속들보다 훨씬 높은 융점을 나타내는 특징 때문이다. 또한 이들 합금계는 전기적으로도 독특한 특성을 가지고 있다. 이들 합금들은 액상에서도 그 구조가 강한 규칙성을 지니고 있으며 전기저항이 비교적 작은 반도체 성질을 나타낸다[2]. 액상인  $Mg_3Bi_2$  조성의 전기전도는 초이온전도(superionic conduction)가 주요 원인으로 알려져 있으며 고상인  $\beta$ - $Mg_3Bi_2$ 의 상인 경우에도 마그네슘 이온의 초이온전도에 의한 전기적 거동을 나타내는 것으로 알려져 있다[3].

Mg-Sb와 Mg-Bi계 합금은 열전(thermoelectric)재료 분야에서도 관심을 받고 있는데 주로 중고온용 영역에서 열전재료로 활용하려는 연구들이 진행되고 있고 이들의

<sup>†</sup>Corresponding author

Tel: +82-41-660-1443

Fax: +82-41-660-1443

E-mail: karuso@hanseo.ac.kr

주요 조성은  $Mg_3X_2$  ( $x = Sb, Bi$ )이다[4-6]. 열전성능( $zT$ )은  $zT = S^2T/\rho\kappa$ 의 식으로 표현되는데 여기서  $S$ 는 Seebeck 계수,  $T$ 는 온도,  $\rho$ 는 전기비저항 그리고  $\kappa$ 는 열전도도를 나타낸다. 식에서처럼 높은 열전성능을 나타내기 위해서는 Seebeck 계수가 크고 열전도도와 전기비저항 값이 작아야 한다.  $Mg_3Sb_2$ 는 비교적 큰 Seebeck 계수와 낮은 열전도도를 가지고 있으나 전기비저항이 큰 문제점을 가지고 있다.  $Mg_3Bi_2$ 의 경우에는  $Mg_3Sb_2$ 와 반대로 Seebeck 계수가 작고 열전도도가 크지만 전기비저항이 작은 특징을 가지고 있다. 따라서 이 두 화합물의 조합에 의해 제조된 복합체는 각각의 화합물이 가지는 성질과는 아주 다를 것으로 예상해볼 수 있다.

그렇지만 이러한 복합체를 만들기 위해서는 먼저 각 화합물을 제조해야 하는데 여기에 어려움이 따른다. 화학양론적인  $Mg_3Sb_2$ 와  $Mg_3Bi_2$  화합물은 상평형도에서 매우 좁은 영역에서만 형성되는데다가[7, 8] 용융 제조 시 Mg의 증기압이 높아 조성이 달라지기 쉽다. 이 때문에 기계적 합금법(mechanical alloying, MA)이 시도되기도 하는데 이 방법은 고속으로 회전하는 볼밀 작용에 의해 연속적인 파괴와 냉간압점(cold welding) 현상이 발생하는 것을 이용, 금속을 용융시키지 않고도 다결정상의 합금을 제조할 수 있다[9]. MA법에서는 특정성분의 휘발을 피할 수는 있으나 기계적인 힘에 의한 고용효과와 격자에 큰 스트레인인 쌓여 제조조건에 따라서 화학양론적 출발조성으로부터  $Mg_3X_2$ 의 단일상이 얻어지기도, 얻어지지 않기도 한다[9-11].

그리고 얻어진  $Mg_3X_2$ 의 단일상으로부터  $Mg_3Sb_2$ - $Mg_3Bi_2$  복합체의 제조에 관해서는 아직 보고된 바가 없다.  $Mg_3Sb_2$ 와  $Mg_3Bi_2$ 는 상온에서 동일한  $La_2O_3$  타입의 육방정 결정구조를 가지므로 용융법이든 MA법이든 복합체보다 고용체가 만들어질 가능성이 높다.

본 연구에서는 기계적 합금법을 이용하여  $Mg_3Bi_2$ 와  $Mg_3Sb_2$  단일상을 얻을 수 있도록 합성조건을 찾고 얻어진 단일상으로부터  $Mg_3Sb_2$ - $Mg_3Bi_2$  복합체를 제조할 수 있는지 알아보기 위하여 각 단일상 화합물을 여러 비율로 혼합한 이를 고온 가압처리를 하였고 XRD, FE-SEM 그리고 EDS 분석으로부터 이의 구조와 조직을 확인하고자 하였다.

## 2. 실험방법

$Mg_3Sb_2$ - $Mg_3Bi_2$  복합체를 제조하기 위한 출발 원료는 LTS Chemical Inc.사(USA)의 순도 99.99%의 Mg(149  $\mu m$ )와 High Purity chemicals 사(Japan)의 순도 99.9%의 Sb(45  $\mu m$ ) 그리고 Alfa Aesar사의 순도 99.999%의 Bi 금속을 사용하였다. 각 금속 분말들을 조성별로 그

양을 칭량하여 총 20 g이 되도록 하였다. 칭량된 원료를 스테인레스강 재질의 직경 0.5 cm 볼 400 g과 함께 내경 10 cm 크기의 스테인레스강 재질의 용기에 넣은 후  $10^{-3}$  Torr까지 감압한 후 순도 99.999%의 Ar 가스를 채웠다. 충분한 비산화성 분위기를 유지시키기 위해 감압 및 Ar가스 충전 과정을 10회 반복하였다. 이후 planetary ball mill(Fritsch Pulverisette 5)에서 350 rpm으로 24~48시간 동안 볼 밀링하여 기계적 합금화를 실시하였다. MA를 실시하여 얻은 단일상의 합금 분말로부터  $Mg_3Sb_2$ - $Mg_3Bi_2$  복합체를 만들기 위하여 각 단일상의 합금분말을 일정 비율로 칭량한 후 볼밀에서 1시간 혼합하였고 이를 723 K에서 1시간 동안 고온가압소결(hot pressing)하였다.

제조 조건에 따라 얻어진 합금분말 시료와  $Mg_3Sb_2$ - $Mg_3Bi_2$  복합체의 결정상을 확인하기 위하여 Cu K $\alpha$  선을 이용한 X선회절분석(XRD: Rigaku RINT2000)을 실시하였고 미세조직을 관찰하기 위하여 전자현미경 FE-SEM(JEOL JSM-750F)을, 조성의 분포는 EDS(Oxford Instrument, INCA)를 이용하여 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 기계적 합금법에 의한 $Mg_3Sb_2$ 와 $Mg_3Bi_2$ 단일상 제조

$Mg_3Sb_2$  단일 결정상을 얻고자 Mg와 Sb의 몰비를 3:2 및 3:1.8로 혼합한 뒤 planetary ball에서 24시간 동안 볼 밀링하여 얻은 두 분말시료의 X선 회절 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

Mg와 Sb의 몰비를 3:2로 하였을 때 (011) 회절 면을

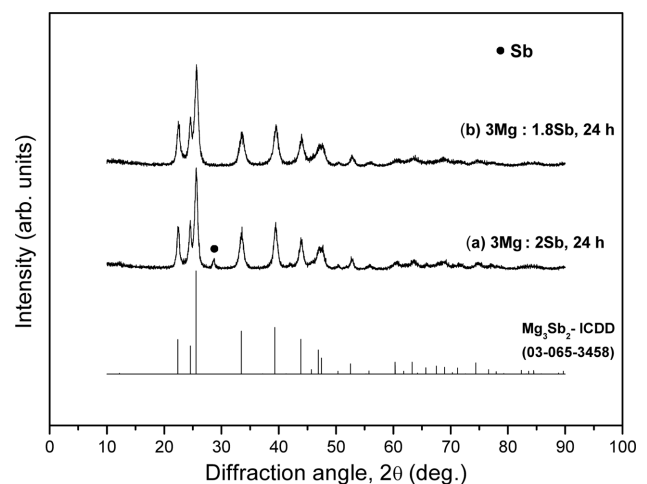


Fig. 1. XRD patterns of the mechanically alloyed Mg-Sb mixtures containing (a) 3:2 mole ratio and (b) 3:1.8 mole ratio of Mg and Sb.

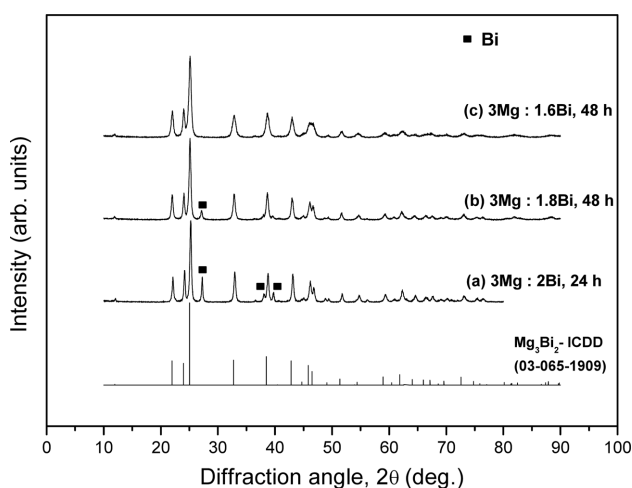


Fig. 2. XRD patterns of the mechanically alloyed Mg-Bi mixtures containing (a) 3 : 2 (MA for 24 h), (b) 3 : 1.8 (MA for 48 h) and (c) 3 : 1.6 (MA for 48 h) mole ratio of Mg and Bi.

나타내는  $2 = 25.6^\circ$  부근의 주 피크를 비롯한  $Mg_3Sb_2$  상의 전형적인 결정면 피크들을 나타냈고 일부 Sb상이 남아있었다. 이에 Sb의 몰비를 1.8로 조정하였는데 이때 Sb상이 나타나지 않았고  $Mg_3Sb_2$ 의 단일상이 얻어졌다. 본 연구에서 Sb의 몰비가 1.8에서 완전한  $Mg_3Sb_2$  결정상이 얻어진 것은 C.L. Condron 등[9]과 유사한 결과이지만 출발 Mg와 Sb의 최적의 몰비는 제조방법이나 조건에 따라서 다르게 보고되고 있다[11].

Fig. 2에서 볼밀링 시간과 조성을 변화시켜 얻은 Mg-Bi 합금분말 시료의 XRD 결과를 보여주고 있다. 초기에  $Mg_3Sb_2$ 의 제조조건과 동일하게 Mg와 Bi의 몰비를 3 : 2로 하여 24시간 볼 밀링하였을 때  $Mg_3Bi_2$  결정상이 얻어지긴 하였으나 미반응 Bi가 상당량 존재하고 있었다. 이에 Bi의 몰비를 1.8, 볼밀링 시간을 48시간으로 늘렸으나 소량의 미반응 Bi가 남아있었고 몰비를 다시 1.6로 낮추었을 때 비로소  $Mg_3Bi_2$ 의 단일상 합금을 얻을 수 있었다.

이처럼 Mg의 양이 Bi보다 과량으로 존재하는데도 불구하고 단일상의  $Mg_3Bi_2$  결정상이 나타나는 것에 대해서 H.X. Xin 등[11]은 Mg-Bi 상평형도에서 나타나듯이 Mg가 비교적 넓은 범위에서 고용하기 때문이며 특히 MA법의 경우 나노입자의 생성에 따른 계면증가와 스트레인의 증가 때문에 고용량이 더욱 많아진다고 설명하고 있다. 이러한 이유로 제조 조건에 따라 Bi상의 피크가 다르게 나타나는 결과를 몇가지 보여주었다. 여기서 제조조건에 해당하는 것은 크게 용융법이나 가압소결 (hot pressing) 혹은 MA법을 말하며, MA법의 경우에는 볼의 크기나 투입량, 밀링용기의 크기, 회전속도, 시료의 투입량, 볼밀링 시간, 온도, MA 후 고온가압소결 적용 여부, 적용 순서 등 매우 광범위한 변수가 포함된다[11-13].

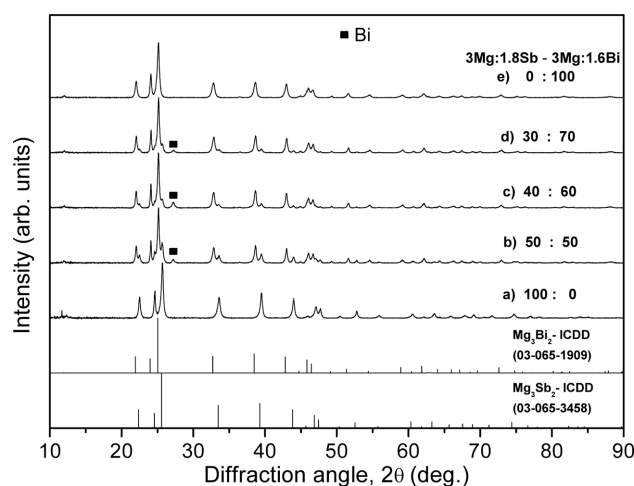


Fig. 3. XRD patterns of the specimens hot-pressed under 70 MPa for 1 h after mixing the mechanically alloyed 3Mg : 1.8Sb and 3Mg : 1.6Bi powders at the ratio of a) 100 : 0, b) 50 : 50, c) 40 : 60, d) 30 : 70 and e) 0 : 100.

### 3.2. $Mg_3Bi_2$ 와 $Mg_3Sb_2$ 의 복합체 제조

Mg와 Sb를 3 : 1.8로 하여 24시간 볼밀링하여  $Mg_3Sb_2$  단일상을 얻은 시료(이하 3Mg : 1.8Sb 시료)와 Mg와 Bi를 3 : 1.6으로 하여 48시간 볼밀링하여  $Mg_3Bi_2$  단일상을 얻은 시료(이하 3Mg : 1.6Bi 시료)를 여러 가지 비율로 혼합하여 723 K에서 70 MPa로 가압하여 얻은 소결체의 XRD 분석결과를 Fig. 3에 나타내었다.

3Mg : 1.8Sb 시료를 고온가압소결을 하였을 때 분말 시료에서와 마찬가지로  $Mg_3Sb_2$ 의 단일상이 얻어졌다. 그러나 3Mg : 1.6Bi 시료를 혼합하게 되면 특이하게도 3Mg : 1.6Bi 시료의 혼합 양에 상관없이 모든 시료에서 주 피크가  $25.1^\circ(2\theta)$  근처에서 나타났는데 이는  $Mg_3Bi_2$  상의 주 피크가 고각 쪽으로 약  $0.12^\circ$  이동한 결과에 해당된다. 또한 혼합 시료 모두에서 Bi 원소 상이 나타났는데 이 피크의 강도는 혼합된 3Mg : 1.6Bi의 양과 뚜렷한 연관성이 없이 잔류하고 있었다.

$Mg_3Sb_2$ 와  $Mg_3Bi_2$ 는 모두 같은  $La_2O_3$  구조에 속하며 격자상수가 약간 다르다(각각  $a = 4.582$ ,  $c = 7.244$ ,  $c/a = 1.581$  및  $a = 4.674$ ,  $c = 7.416$ ,  $c/a = 1.586$ )[10].  $Mg_3Sb_2$  상의 양의 변화가 있었음에도 불구하고 모두  $Mg_3Bi_2$  상에 가까운 상으로 존재하고 있다. 이점에 대해서는 다음과 같이 추론해 볼 수 있다.  $Mg_3X_2$  ( $x = Sb, Bi$ ) 화합물은 원소물질보다 용점이 훨씬 높아지는 유일한 화합물로  $Mg_3Sb_2$ 의 용점은 1500 K이고  $Mg_3Bi_2$ 는 1098 K이다[8]. MA 과정을 거치면서 심하게 격자변형이 일어났을 두 화합물은 가압소결과정에서 스트레인이 풀리면서 안정한 격자로 전이하려는 경향이 있겠지만 가압소결온도가 723 K로 비교적 낮았기 때문에  $Mg_3Sb_2$ 의 경우 해소되는 격자 스트레인이 적었고 용점이 낮은  $Mg_3Bi_2$  결정상도 제

한적이기는 하지만  $Mg_3Sb_2$ 에 비해 상대적으로 그 경향성이 컸기 때문이다. 또 이 경향성(응력해소)이 인근의  $Mg_3Sb_2$  격자에도 영향을 미쳐 주 결정상이 평균적으로  $Mg_3Bi_2$ 에 가까운 상으로 얻어진 것으로 해석된다. 그렇지만 이 과정에서 Bi 석출 현상도 함께 일어나고 있어 보다 복잡한 과정이 진행되고 있는 것으로 예상되며 이들을 확인, 해석하기 위해서는 추후 보다 깊은 연구가 진행되어야 할 것이다.

그리고 Sb나 Bi 양에 비해 Mg 양이 상당히 과잉임에도 XRD 도형에 나타나지 않은 것은 용해도와 관련이 있는 것으로 생각된다.  $Mg_3Bi_2$ 에 대한 Bi의 용해도는 작으나(2 at%)  $Mg_3Bi_2$ 에 대한 Mg의 용해도는 상당히 크다고 알려져 있다(35.5~38.5%)[10]. 따라서 주 결정상이 모두  $Mg_3Bi_2$ 에 가까운 상으로 전환되었으므로 Mg의 용해도가 커지게 되므로 과잉의 Mg는 석출되지 않아 XRD 결과에 나타나지 않은 것으로 판단된다.

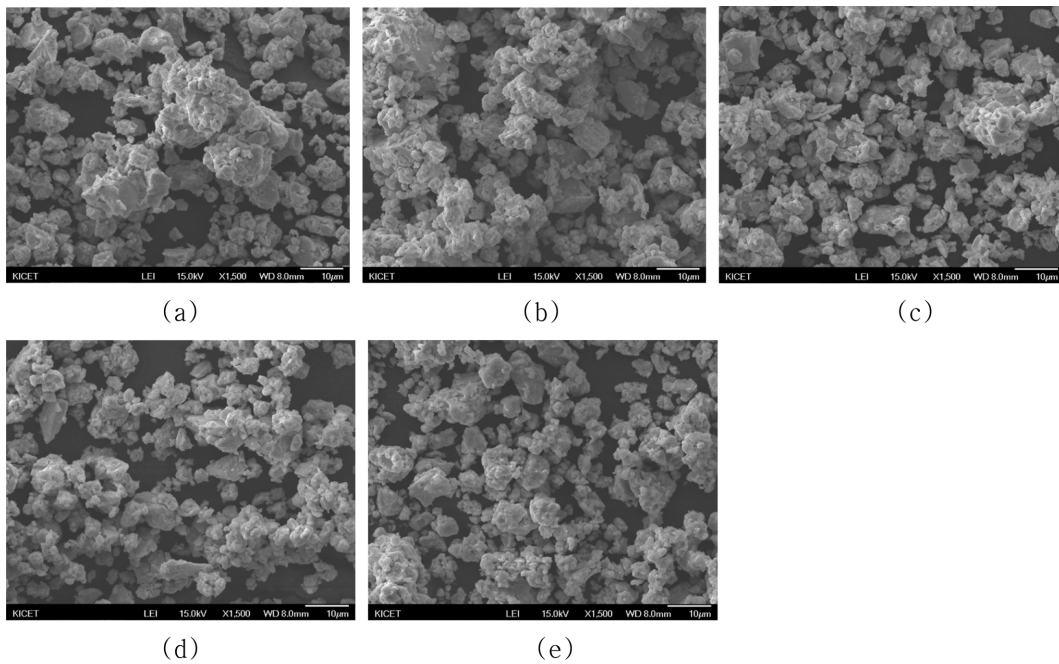


Fig. 4. FE-SEM photographs of the mixtures of 3Mg:1.8Sb and 3Mg:1.6Bi powders at the ratio of (a) 0 : 100, (b) 30 : 70, (c) 40 : 60, (d) 50 : 50 and (e) 100 : 0 ( $\times 1,500$ ).

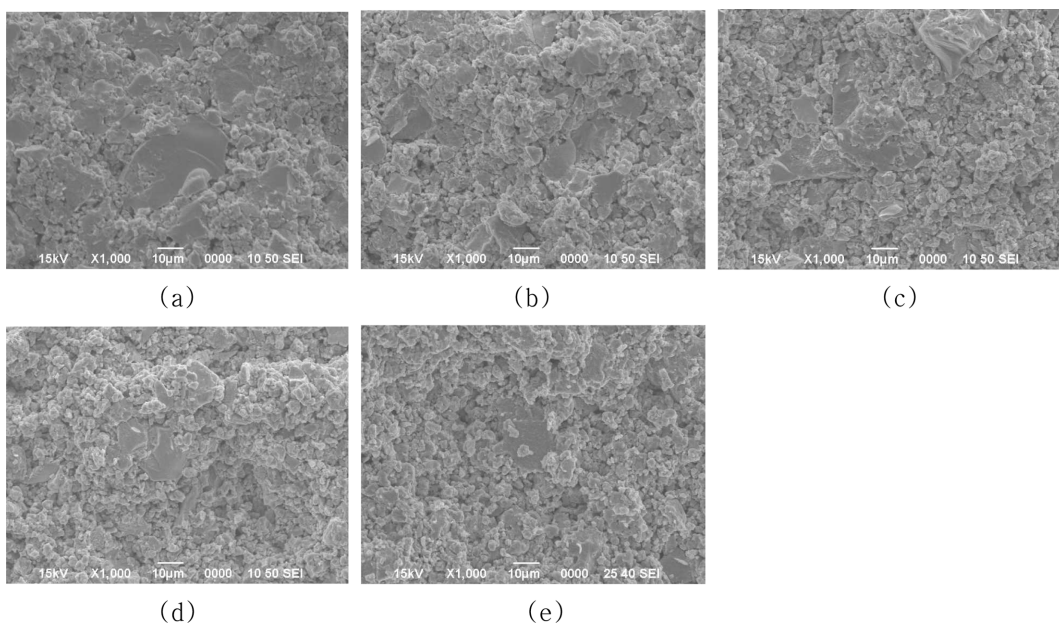


Fig. 5. FE-SEM photographs of the specimens hot-pressed under 70 MPa for 1 h after mixing the mechanically alloyed 3Mg:1.8Sb and 3Mg:1.6Bi powders at the ratio of (a) 0 : 100, (b) 30 : 70, (c) 40 : 60, (d) 50 : 50 and (e) 100 : 0 ( $\times 1,000$ ).

## 3.3. 미세구조

Fig. 4는 24시간 볼 밀링하여 얻은 3Mg : 1.8Sb 시료와 48시간 볼 밀링하여 얻은 3Mg : 1.6Bi 시료 분말과 이들을 몇 가지 비율로 혼합한 시료의 미세조직을 1500 배로 관찰하여 나타낸 사진이다. 이 배율 하에서는 관찰되는 입자들은 크기 수  $\sim 10 \mu m$  범위의 균일한 입자들로 구성되어 있었다. 일반적으로 MA법으로 얻어지는 입자는 대개 나노미터 크기를 가지게 되며 고배율로 관찰할 경우 이를 확인해 볼 수 있는 연구들이 많이 보고되고 있다[5, 11].

Fig. 5는 3Mg : 1.8Sb와 3Mg : 1.6Bi 시료 분말을 여

러 가지 비율로 혼합하여 723 K에서 70 MPa로 가압하여 얻은 소결체의 파단면을 보여주는 사진이다. 분말 시료와는 다르게 3Mg : 1.8Sb 시료의 소결체는 비교적 작은 크기의 입자들로 치밀한 조직을 형성하고 있으나 3Mg : 1.6Bi 시료의 양이 증가할수록 입자가 커지고 있다. 이는  $Mg_3Bi_2$ 상의 용점이  $Mg_3Sb_2$ 상보다 낮아 Bi가 많은 조성일수록 가압소결 온도인 723 K에 입자성장이 많이 일어났기 때문인 것으로 판단된다.

EDS를 이용하여 이 소결체 표면의 조성을 분석한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 3Mg : 1.6Bi 소결체의 경우 ((a)) Mg와 Sb의 원소들이 균일하게 분포되어 있는 것을 확인할 수 있고 3Mg : 1.8Sb 시료의 양이 감소함에

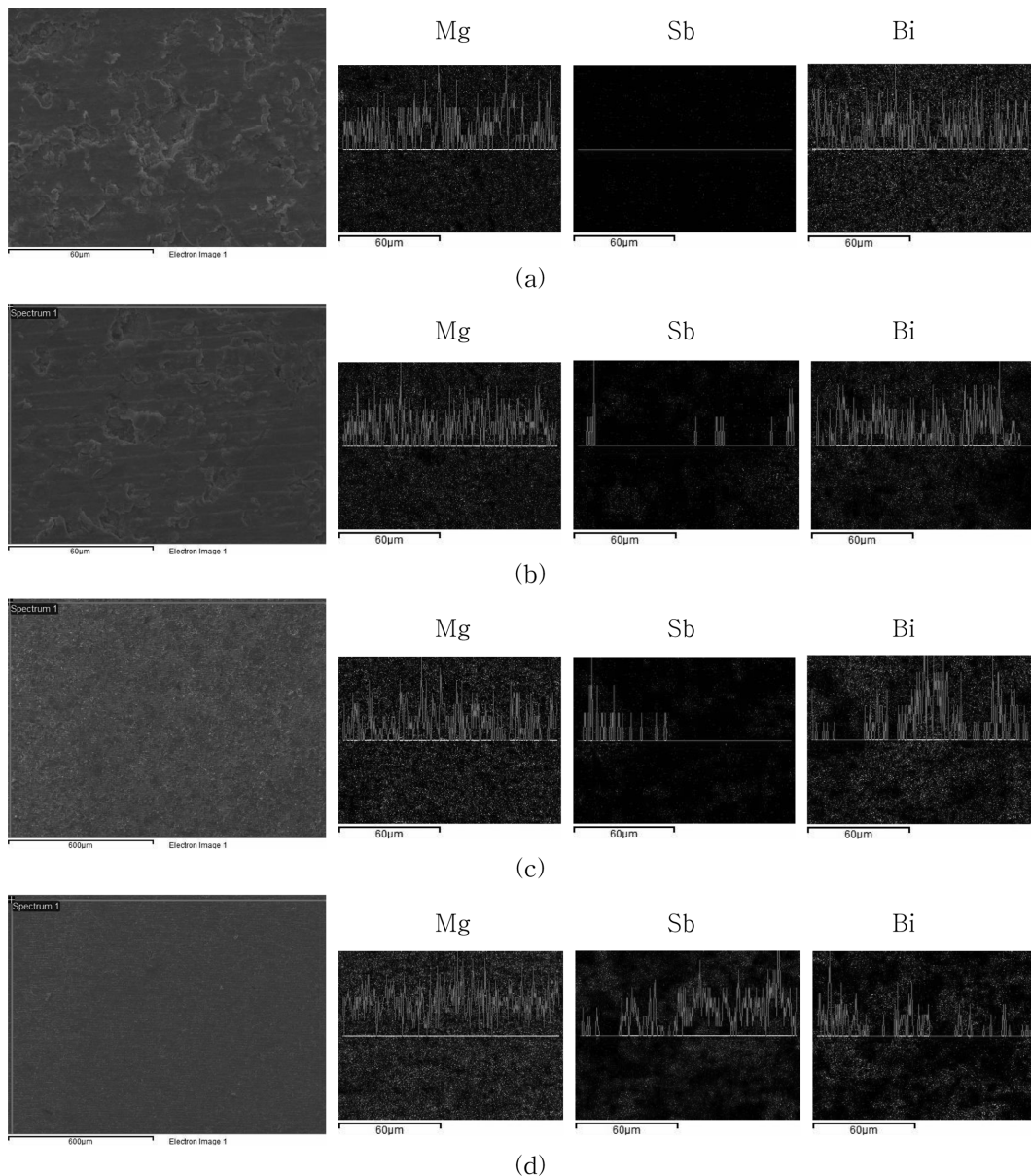


Fig. 6. EDS analysis results of the 3Mg : 1.6Bi - 3Mg : 1.8Sb composites prepared by hot-pressing under 70 MPa for 1 h after mixing the mechanically alloyed 3Mg : 1.8Sb and 3Mg : 1.6Bi powders at the ratio of (a) 0 : 100, (b) 30 : 70, (c) 40 : 60 and (d) 50 : 50.

따라 Sb 성분이 점차 많아지고 있다. 3Mg : 1.6Bi와 3Mg : 1.8Sb의 두 시료가 50 : 50으로 구성된 소결체에서 Mg는 시료 전체에 걸쳐 고루 분포하고 있으며 Bi와 Sb는 그 해당 비율과 비슷하게 분포되어 있는 것을 알 수 있다.

이들 EDS의 원소 맵핑 결과에서 나타나는 공통점은 Mg는 시료 전체에 걸쳐 골고루 분포하고 있으나 Bi와 Sb가 분포하는 영역은 불연속적이며 그 영역이 확연히 구분되고 있는 점이다. 즉 Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>상과 Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>상이 독립적으로 존재, 복합체가 제조되었다는 것을 의미한다. 그리고 소결온도나 시간을 조절하면 상경계면에서 Bi와 Sb의 확산을 적절히 제어, 두 금속의 고용정도를 바꿀 수 있게 되어 이들 복합체에서 다양한 기계적, 전기적 혹은 열전특성을 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

#### 4. 결 론

Mg와 Sb 및 Bi로부터 기계적 합금법을 사용하여 조성과 볼 밀링 시간을 변화시키면서 Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> 및 Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub> 결정상의 합금을 제조하고 이들 분말을 여러 가지 비율로 혼합하여 723 K에서 70 MPa로 가압하여 소결체를 제조한 후 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> 단일 결정상은 Mg와 Sb의 몰비를 3 : 1.8로 하고 24시간 볼 밀링하였을 때 얻어졌고 Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>의 경우에는 Mg와 Sb의 몰비를 3 : 1.6, 볼 밀링 시간이 48시간일 때였다.

2) 3Mg : 1.8Sb 시료분말과 3Mg : 1.6Bi 시료분말을 혼합하여 가압소결체를 제작하였을 때 얻어진 결정상은 3Mg : 1.6Bi 시료가 포함된 경우에는 주 결정상은 모두 Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>에 가까운 안정한 상이었고 3Mg : 1.8Sb과 3Mg : 1.6Bi 시료의 모든 혼합물 조성에서 일부의 Bi가 석출상으로 나타났다.

3) 3Mg : 1.8Sb와 3Mg : 1.6Bi의 혼합 분말들은 수 ~10 μm 크기의 입자였고 가압소결 시 Bi 성분이 많은 조성일수록 입자성장이 많이 일어났으며 가압소결체는 Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>와 Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>의 각 상이 독립적으로 존재하여 복합체가 형성되었음을 확인할 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

- [ 1 ] B.L. Mordike and T. Ebert, "Magnesium properties-applications-potential", Mater. Sci. & Eng. A302 (2001) 37.
- [ 2 ] J.E. Enderby and E.W. Collings, "The classification of liquid semiconductors", J. Non-Cryst. Solids 4 (1970) 161.
- [ 3 ] W.S. Howells, A.C. Barnes and M. Hamiton, "Quasielastic neutron scattering and the dynamics of Mg<sup>2+</sup> in the fast ion and liquid phases of Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>", Physica B 266 (1999) 97.
- [ 4 ] T. Kajikawa, N. Kimura and T. Yokoyama, "Thermoelectric properties of intermetallic compounds: Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub> and Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> for medium temperature range thermoelectric elements", Proc. the 22nd Int. Conf. on Thermoelectrics (2003) 305.
- [ 5 ] H.X. Xin, X.Y. Qin, X.G. Zhu and Y. Liu, "Temperature dependence of electrical resistivity for nanocrystalline Mg<sub>3+x</sub>Sb<sub>2</sub> prepared by mechanical alloying", J. Phys. D Appl. Phys. 39 (2006) 375.
- [ 6 ] F. Ahmadvour, T. Kolodiazny and Y. Mozharivsky, "Structural and physical properties of Mg<sub>3-x</sub>Zn<sub>x</sub>Sb<sub>2</sub> (x = 0-1.34)", J. Solid State Chem. 180 (2007) 2427.
- [ 7 ] A.A. Nayeb-Hashemi and J.B. Clark, "The Bi-Mg (Bismuth-Magnesium) system", Bulletin of Alloy Phase Diagrams 6(6) (1985) 528.
- [ 8 ] M. Paliwal and I.H. Jung, "Computer coupling of phase diagrams and thermochemistry", CALPHAD 33 (2009) 744.
- [ 9 ] C.L. Condon, S.M. Kauzlarich, F. Gascoin and G.J. Snyder, "Thermoelectric properties and microstructure of Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>", J. Solid State Chem. 179 (2006) 2253.
- [ 10 ] T. Kajikawa, N. Kimura and T. Yokoyama, "Thermoelectric properties of intermetallic compounds: Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub> and Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> for medium temperature range thermoelectric elements", Proc. the 22<sup>nd</sup> Int. Conf. on Thermoelectrics (2003) 305.
- [ 11 ] H.X. Xin, X.Y. Qin, X.G. Zhu, J. Zhang and M.G. Kong, "Fabrication of nanocrystalline Mg<sub>3</sub>X<sub>2</sub> (X = Bi, Sb) with supersaturated solid solubility by mechanical alloying", Mater. Sci. Eng. B 128 (2006) 192.
- [ 12 ] C. Suryanarayana, E. Ivanov and V.V. Boldyrev, "The science and technology of mechanical alloying", Mater. Sci. Eng. A 304-306 (2001) 151.
- [ 13 ] Y.S. Kwon, K.B. Gerasimov and S.K. Yoon, "Ball temperatures during mechanical alloying in planetary mills", J. Alloys and Compounds 346 (2002) 276.