

Solid state reactive sintering of cold pressed thermoelectric Mg_3Sb_2

In-Ki Kim[†], Kyung-Wook Jang and Han-Jun Oh

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

(Received July 25, 2014)

(Revised August 7, 2014)

(Accepted August 11, 2014)

Abstract We intended to prepare Mg_3Sb_2 compound bodies through solid state reactive sintering after cold-pressing mixtures of elementary Mg and Sb powders and investigated the crystal phases of the sintered bodies according to Mg/Sb mole ratios and reaction temperatures. The Mg_3Sb_2 bodies sintered at the temperatures of 773~843 K showed typical crystalline phases of Mg_3Sb_2 compounds, but their diffraction angles in XRD patterns were slightly different along with the vertical axis of the bodies obtained. All the bottom parts of the sintered Mg_3Sb_2 bodies were composed of the typical crystalline phases of Mg_3Sb_2 compounds and their diffraction angles were completely in accord with those of the α - Mg_3Sb_2 phase, when Mg : Sb = 3.15 : 1.85 at 823 K, or when the Mg moles were greater than or equal to 3.10 at 843 K. It was considered that the slightly remaining Mg phases were formed by precipitation from α - Mg_3Sb_2 phases during the solidification process of liquid phase.

Key words Thermoelectric, Mg_3Sb_2 , Cold pressing, Solid state reactive sintering

냉간 압축 성형한 Mg_3Sb_2 열전재료의 고상 반응 소결

김인기[†], 장경욱, 오한준

한서대학교 신소재공학과, 서산, 356-706

(2014년 7월 25일 접수)

(2014년 8월 7일 심사완료)

(2014년 8월 11일 게재확정)

요약 상온 압축 성형 후 고상 반응 소결 공정을 통하여 Mg_3Sb_2 소결체를 제조하고자 하였다. Mg과 Sb의 성분의 몰비와 반응온도에 따른 결정상의 변화를 조사하였다. 773~843 K에서 얻어진 고상반응 소결체들은 전형적인 Mg_3Sb_2 결정상을 형성하였으나 소결체의 위치에 따라 약간 다른 상적 구성을 보였다. 소결체 하단 부위에서 전형적으로 얻어지는 결정상이 얻어졌으며 823 K 온도에서는 Mg : Sb = 3.15 : 1.85 조성일 때, 843 K 온도에서는 Mg의 몰 수가 3.10 이상인 모든 조성에서 α - Mg_3Sb_2 상과 정확히 일치하는 결정상이 얻어졌다. 미량 남아있는 Mg 성분은 용고 후 냉각 시 α - Mg_3Sb_2 상으로부터 석출된 것으로 보인다.

1. 서론

전 지구적으로 지속가능하면서도 깨끗한 에너지 자원을 확보하려는 노력이 활발히 진행되고 있고, 열전재료를 이용한 발전 시스템에 관한 관심이 증가하고 있다. 열전발전을 태양열이나 산업시설이나 생활주변에서 발생하는 폐열로부터 전기를 생산할 수 있는 능력을 가지고 있는 집도 주목을 받고 있다. 열전재료는 소형 시계로부터 의료기구, 무선센서, 우주선 동력, 컴퓨터나 식품의

냉각, 나아가 수송용 차량 등에도 활용할 수 있을 것으로 전망되고 있다[1-3].

여러 가지 열전재료 중 Mg_3Sb_2 화합물은 중고온용 열전재료로 기대가 되어 최근 연구들이 진행되고 있다[4, 5, 11, 12] 일반적으로 열전재료는 전기전도도가 크고 열전도도가 작아야 좋은 성능이 발휘되는데 Mg_3Sb_2 화합물은 전기전도도가 큰 편이지만 열전도도가 비교적 낮은 특징을 가지고 있다. 그렇지만 Mg_3Sb_2 화합물은 높은 융점(1518 K) 때문에 용해 용고 시 Mg의 기화로 인해 화학양론적인 화합물을 제조하기가 어렵고 치밀한 시편을 얻기 힘들다. 따라서 Mg_3Sb_2 화합물의 합성을 위해 직접반응법(direct reaction), 기계적 합금법(mechanical alloying) 등[6-9]이 시도되었으나 직접반응의 경우 균일

[†]Corresponding author

Tel: +82-41-660-1443

Fax: +82-41-660-1443

E-mail: karuso@hanseo.ac.kr

한 상을 얻기 힘들고 기계적합금은 용기와 불 등으로부터 불순물이 유입되거나 합금 후 용기로부터 생성물을 분리하기가 매우 까다롭다는 문제점이 있다. 또한 이들 방법 이외에 고온 가압 소결법도 많이 사용되고 있는데 장치 설비가 많이 든다는 문제가 따른다.

본 연구에서는 Mg₃Sb₂ 화합물을 보다 쉽게 제조하기 위하여 상온에서 압축 성형(냉각 압축 성형)한 후 높지 않은 온도에서 소결하는 공정만으로 Mg₃Sb₂ 화합물을 얻고자 하는 고상반응 소결법(solid state reactive sintering)을 시도하였고 출발 원료인 Mg와 Sb 분말의 조성비와 반응온도에 따라 결정상을 분석함으로써 이들이 미치는 영향을 조사하고 이로부터 화학양론 조성의 Mg₃Sb₂ 화합물을 얻을 수 있는 조건을 도출하고자 하였다.

2. 실험방법

Mg₃Sb₂의 고상 반응 소결체를 제조하기 위해 사용한 Mg 금속은 LTS Chemical Inc.사(USA)의 순도 99.99%의 분말(평균 149 μm)이었고 Sb는 High Purity chemicals 사(Japan)의 순도 99.9%의 분말(평균 45 μm)이었다. 각 성분 분말을 Mg:Sb = 3.0~3.15:2~1.85의 비율로 준비한 후 불밀을 이용하여 2시간 동안 혼합하고 직경 10 mm의 금형에서 2 ton의 하중으로 압축 성형하여 외경 10 mm, 길이가 약 10 mm인 원통형 시편을 만들었다.

고상반응소결 시 산화를 방지하고자 가압 성형체를 BN(boron nitride)이 코팅된 흑연 용기에 넣고 석영관에 장입한 후 10⁻³ torr 정도의 진공 상태에서 봉입하여 고상반응소결을 하였다. 고상반응소결은 Mg-Sb 상태도에서 Sb측 공정 온도 852 K 이하인 773 K와 823 K 그리고 843 K에서 4시간 유지하였고 이때 승온은 설정 온도까지 4시간, 냉각은 상온까지 20시간으로 하였다.

Mg와 Sb의 조성과 반응온도에 따라 얻어진 고상반응 소결체들의 결정상을 확인하기 위하여 다이아몬드 커터를 이용하여 원통형 고상반응 소결체를 상중하 3등분으로 나누어 각각의 시편을 Cu Kα 선을 이용하여 X선 회절 분석(XRD: Rigaku RINT2000)을 실시하였고 화합물내의 Mg와 Sb의 조성 분포를 알아보기 위하여 EDS 분석을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 반응소결체의 결정상

Mg₃Sb₂ 화합물을 형성시키기 위해 본 연구에서 실시한 열처리 온도 773 K와 823 K는 순수 Mg 금속이나

순수 Sb 금속의 용점(각각 922 K와 903 K)보다 낮을 뿐만 아니라 Mg-Sb 상태도에 나타난 두 개의 공정 반응 온도 902 K와 852 K보다 낮은 온도이다. 그럼에도 불구하고 상온에서 원통형으로 압축성형한 후 고상 반응시켜 얻은 소결체는 액상이 형성된 흔적이 뚜렷했으며 특히 상층부에 용해 및 응고된 형상이 보였다. Mg와 Sb의 반응 시 발열반응을 수반한다는 보고가 있어[10] 원소 분말로부터 Mg₃Sb₂ 화합물이 형성될 때 반응열에 의해 일시적으로 온도가 상승했다는 것을 알 수 있었다. 상층부와 하층부간 형성된 액상 흔적이 다르게 나타났기 때문에 이에 따른 조성과 결정상 역시 다를 것으로 판단되어 고상반응 소결체를 3등분하여 상단, 중간, 하단 부위를 취하고 이를 X선 회절분석을 한 이의 결과를 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 1은 Mg와 Sb의 조성비를 3:2로 한 후 773 K에서 얻은 고상반응 소결체의 상, 중, 하단 부위를 XRD 분석한 것으로 상, 중, 하단 부위 모두 주 결정상은 Mg₃Sb₂이었으나 상단 부위에서는 많은 양의 Sb가 나타나고 있어 액체상 형성의 주된 원인이 Sb 때문이라는

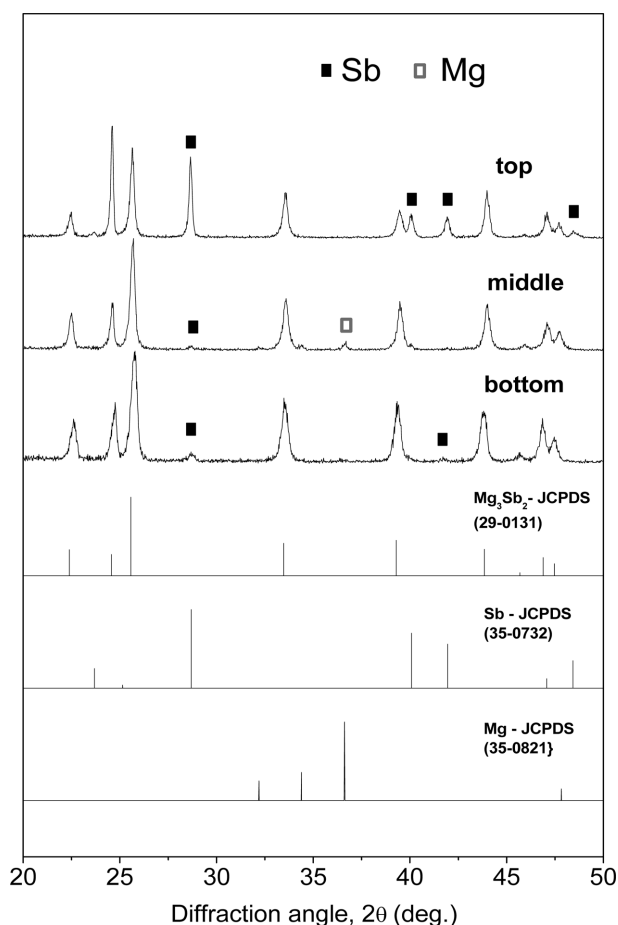


Fig. 1. XRD patterns of the top, middle and bottom part of the Mg₃Sb₂ body prepared at 773 K with the composition Mg:Sb = 3:2.

것을 알 수 있었다. 중간 부위에서는 Sb와 Mg 순수 금속상이 소량 검출되었는데 Mg 회절피크의 강도가 Sb보다 상대적으로 커서 중간부위에서는 Mg 성분이 과량으로 존재하고 있는 것을 알 수 있었다.

한편 하단부에서는 소량의 Sb 상만 나타났고 Mg 성분은 보이지 않았다. 이처럼 Mg : Sb = 3 : 2의 화학 양론적 조성에서 과량의 Sb가 나타나는 것은 여러 연구자들에 의해 보고되고 있는 사항으로 가압소결이나 기계적 합금법 등의 제조방법이나 조건에 따라 Sb의 강도가 다르게 나타난다[11, 12].

반응소결체에서 상하 위치에 따라 결정상의 구성이 달라지는 현상은 Mg와 Sb의 조성비와 열처리 온도를 변화시켰을 때에도 관찰되었다. Fig. 2는 Mg와 Sb의 조성을 3.10 : 1.90으로 하고 온도를 높여 823 K에서 열처리한 고상반응 소결체의 상, 중, 하 위치의 X선 회절 분석 결과이다. Fig. 1과 유사하게 상층부에는 과잉의 Sb가 존재하였으나 중간부위에서는 Sb가 거의 검출되지 않았고 소량의 Mg 성분이 남아있는 것을 확인할 수 있었다. 하층부는 Fig. 1과 마찬가지로 전형적인 Mg_3Sb_2 결정상과 함께 미량의 Sb만이 검출되었다. Fig. 1과 Fig. 2의

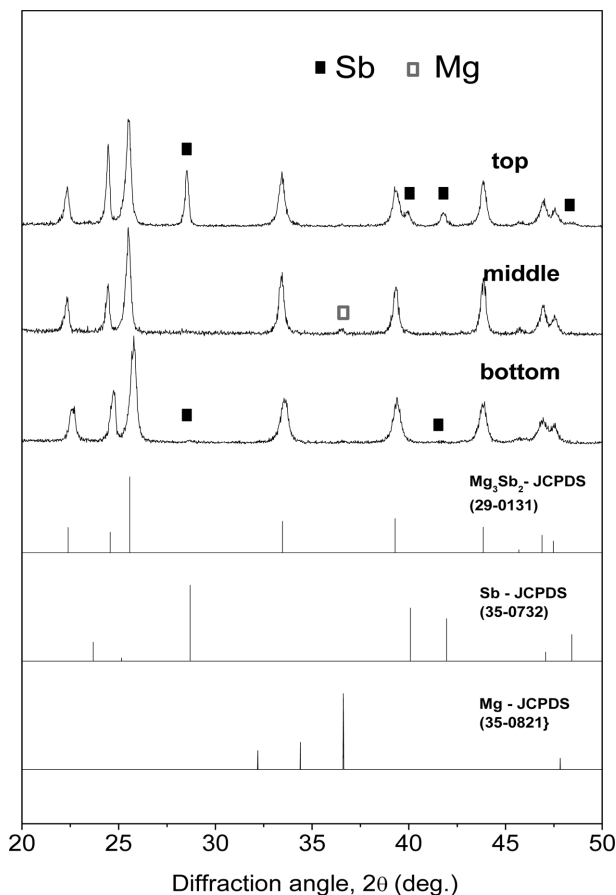


Fig. 2. XRD patterns of the top, middle and bottom part of the Mg_3Sb_2 body prepared at 823 K with the Mg and Sb mole ratio of Mg : Sb = 3.10 : 1.90.

결과를 비교해보면 773 K와 823 K 온도 모두에서 전형적인 Mg_3Sb_2 주 결정상이 나타나는 것은 동일하지만 온도가 높거나 Mg/Sb의 조성비가 커지면 과잉으로 존재하는 Sb의 양이 상당부분 줄어드는 반면 순수 Mg 상의 양은 크게 줄어들지 않고 남아있었던 점이다. 이에 아래에서 Mg와 Sb의 조성비 그리고 온도가 결정상 구성에 어떠한 영향을 미치는지 좀 더 세부적으로 검토하였다.

한편 길이가 10 mm인 작은 시편 내에서 이처럼 결정상의 구성이 달라지는 이유는 열처리 시 발생한 상하 온도 구배 때문인 것으로 판단해 볼 수 있으나 사용된 전기로의 hot zone 영역이 100 mm나 되고 열처리 시간이 4시간에 이르고 있어 단순히 온도구배가 그 원인이라고는 생각할 수 없다. Cathie L. Condon 등은 Mg_3Sb_2 화합물 합성 시 얻어진 분말에 대해 흥미로운 결과를 보고하고 있는데 Mg와 Sb 분말을 혼합하여 1073 K에서 7시간동안 분말 상태로 열처리하여 얻어진 Mg_3Sb_2 분말은 구체적으로 밝히지 않은 분말, 결정질 물질 그리고 단결정질 물질의 혼합물이었으며 이 중 결정질 물질만 선택하여 이를 가압소결, Mg_3Sb_2 소결체를 얻었다고 하였다[11]. 이로 미루어 볼 때 Mg와 Sb의 화학반응에 따라 얻어지는 상적 구성은 단순하지 않으며 이와 관련된 어떤 복잡한 반응 기구에 의해 본 연구에서 얻은 모든 시편에서도 단순하지 않은 상적 구성을 비롯한 일련의 결정상 피크의 변화가 일어난 것으로 추정되었다.

3.2. 조성에 따른 영향

Mg와 Sb의 조성비가 Mg_3Sb_2 고상반응 소결체의 결정상에 어떠한 영향을 미치는지 알아보기 위하여 Mg의 몰 수를 3.00, 3.05, 3.10 그리고 3.15로 변화시켜 823 K에서 고상 반응 소결체를 얻었다. 전형적인 Mg_3Sb_2 상적 구성을 보였던 고상반응 소결체의 하단 부위를 선택하여 X선회절분석한 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3에 나타났듯이 Mg가 3.00~3.15인 전 조성에 걸쳐 Mg_3Sb_2 주 결정상이 얻어진 것을 확인할 수 있었다. Mg와 Sb의 몰 비가 3 : 2에서는 Sb가 상당량 존재하고 있었는데 이것이 미반응으로 인한 것인지 혹은 냉각과정 중 Mg_3Sb_2 결정상에서 석출된 것인지는 Fig. 3만으로는 확실하지 않다. Mg와 Sb를 고온 가압 소결하여 Mg_3Sb_2 를 얻은 Xin. X. 등의 결과에서처럼[12] 소결초기에는 Sb가 미량 존재하였으나 가압소결시간이 길어짐에 따라 Sb가 석출량이 증가하여 Sb의 피크가 커질 수 있기 때문이다.

한편 조성비를 3.05 : 3.10로 하여 Mg의 양을 늘렸을 때 Sb의 회절강도가 대폭 감소하였고 미반응 Mg가 소량 존재하고 있었다. Mg의 양을 늘리면 Mg의 몰 수가 3.00일 때 과잉으로 남게 될 상당량의 Sb가 Mg와 반응

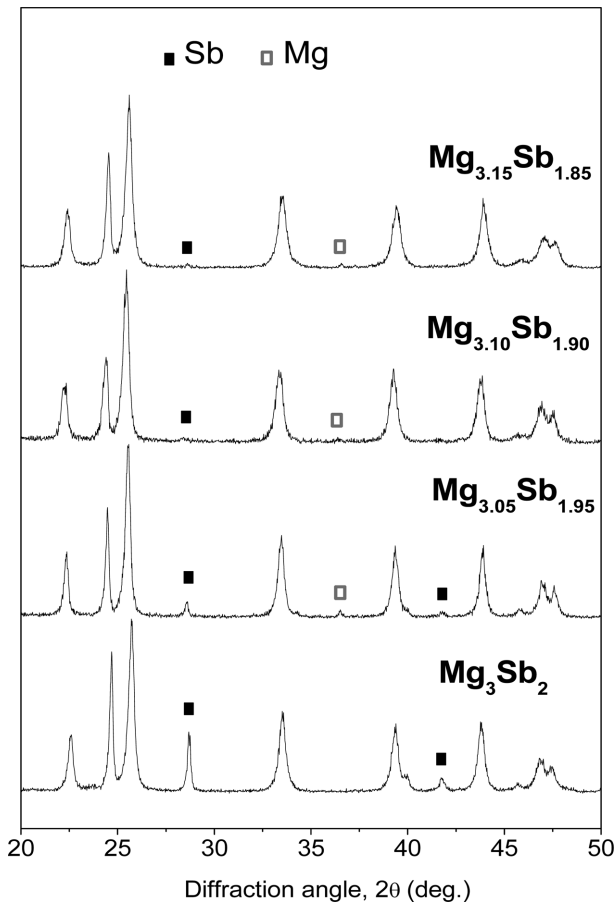


Fig. 3. XRD patterns of the bottom parts of the solid state reactive sintered Mg_3Sb_2 compounds prepared at 823 K with the Mg/Sb mole ratios of 3 : 2~3.15 : 1.85.

하여 Mg_3Sb_2 를 형성함으로써 잉여의 Sb의 양이 크게 감소한 것으로 보인다. 이러한 과정은 Mg와 Sb의 조성비가 3.10 : 1.90일 때에도 보여지는데 다만 Sb와 Mg 금속상 모두 그 양이 다소 줄어들었던 점이 다르다. 추가로 공급되는 Mg가 잔존하고 있는 Sb와 반응한다는 가정 하에 Mg의 양을 3.15 몰로 늘렸는데 이 때 Sb의 피크는 좀더 감소하여 거의 흔적만 남아있는 것을 볼 수 있다.

그렇지만 Mg는 여전히 남아 있었는데 3.10 : 1.90일 때보다 3.15 : 1.85 조성에서 피크가 약간 커져 그 양이 오히려 늘어난 듯이 보였으나 Mg의 조성 3.05~3.15의 범위에서는 조성에 따른 경향성이 뚜렷하다고 단정할 수 없을 만큼 변화폭이 작았다. Mg와 Sb가 3 : 2일 때를 제외한 모든 조성에서 Mg의 양이 크게 달라지지 않은 것에 대해서는 다음과 같이 생각해 볼 수 있다. 잔존하고 있는 Mg가 미반응 Mg라고 가정하면 조성 3.10 : 1.90 부근에서 Sb와 반응했어야 할 Mg가 반응 온도 등의 조건이 불충분하여 미반응 상태로 남게 되었고 3.15 : 1.85 조성에서는 추가로 공급된 Mg의 양이 필요한 몰 수보다 많아져 그 차이만큼 남게 되었다고 추정해 볼 수도

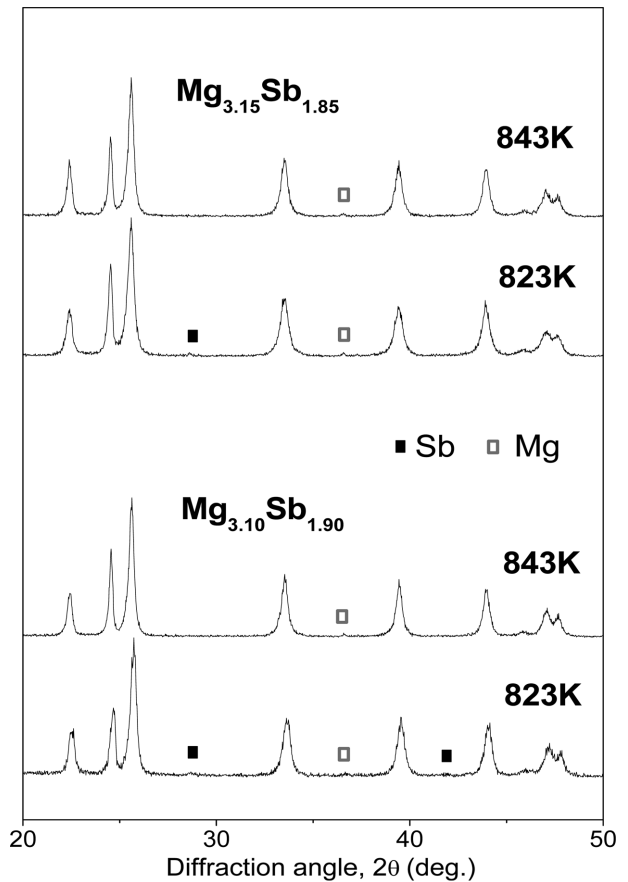


Fig. 4. Effect of the compositions and the reactive sintering temperatures on the phases of solid state reactive sintered Mg_3Sb_2 bodies.

있다. 하지만 상태도에 따르면 반응 중 액상이 형성되었을 때 Mg 성분이 석출될 가능성도 공존하고 있다. 따라서 반응 온도가 미흡했기 때문에 Mg가 존재하는 것인지를 확인하기 위해서는 상기 조성물의 반응 온도를 높여 그 결과를 해석해 볼 필요가 있다.

3.3. 온도변화에 따른 영향

Fig. 4는 열처리 온도가 Mg_3Sb_2 의 결정 생성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 Mg와 Sb의 조성비를 3.10 : 1.90과 3.15 : 1.85로 하여 823 K 및 843 K에서 4시간 반응시켜 얻은 고상반응 소결체의 하단부위를 X선 회절 분석한 결과이다.

두 조성 모두 823 K에 Sb와 Mg 성분이 미량 남아있었으나 온도가 843 K로 높아지자 Sb가 모두 사라지고 소량의 Mg만 남아 있었다. 앞서 조성변화 시 Sb의 존재를 미반응 또는 석출에 의한 가능성을 제시하였는데 Sb가 모두 사라졌으므로 Sb의 존재는 미반응에 기인했었던 것임을 알 수 있었다. 그렇지만 Mg의 경우는 Sb와 달리 석출 또는 기타 이유로 인한 안정상인 것으로

생각된다. Mg가 3.10인 조성에서 Sb와 Mg 성분이 각각 존재하고 있었고 이들의 피크 크기가 비슷하여 온도를 높여 충분한 반응을 시켰을 때에는 두 성분이 모두 사라질 것으로 예상했는데 843 K 온도의 경우 피크 크기가 줄어들지 않았고 오히려 823 K의 피크보다 다소 날카롭게 나타났고 이 Mg의 피크는 Mg의 조성이 3.15인 경우 온도의 변화와 무관하게 비슷한 크기와 모양을 하고 있었다. 따라서 이 Mg는 미반응 Mg라고 간주하기 보다는 안정된 상으로 존재하는 Mg라고 생각되며 Mg-Sb 상태를 고려해 볼 때 Mg_3Sb_2 로부터 석출된 Mg일 가능성이 높은 것으로 판단된다.

3.4. 주 결정상 피크의 이동과 석출

Mg_3Sb_2 화합물은 상온에서 α - Mg_3Sb_2 상으로 존재하게 되는데 피크 강도가 가장 큰 것은 25.6° 부근에서 나타나는 (101)면 회절 피크이다. 조성 및 온도를 달리하면서 Mg_3Sb_2 화합물을 제조해 보면 주 피크의 위치가 조금씩 달라지는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 H.X. Xin 등이 고온 가압소결하여 얻은 Mg_3Sb_2 시편의 X선 분석 결과에서도[12] 나타나는 것을 확인할 수 있는

데 이에 대한 어떠한 해석을 하지 않았고 Mg_3Sb_2 피크 이동을 언급한 다른 연구자들의 보고는 아직 발표된 바가 없다.

Fig. 5와 Fig. 6은 823 K에서 제조한 조성별 시료와 823 K 및 843 K로 온도를 달리한 XRD 분석도형을 $23\sim 29^\circ$ 범위에서 확대하여 주 결정상의 피크 이동을 보여주는 그림이다. 이들 결과로부터 Mg와 Sb의 조성비를 조절하거나 반응온도를 조절하는 것이 안정한 Mg_3Sb_2 결정상을 얻는데 큰 영향을 미친다는 사실을 알 수 있었다. Fig. 5로부터 3 : 2~3.10 : 1.90 조성 범위에서는 주 피크가 Mg_3Sb_2 와 정확하게 일치하지 않았지만 Mg의 함량이 증가함에 따라 주 피크가 왼쪽으로 이동하다가 Mg가 3.15가 되면 오른쪽으로 이동하여 Mg_3Sb_2 과 정확히 일치하게 된 것을 볼 수 있다. Fig. 6을 보면 823 K에서는 3.10 : 1.90 조성의 경우 Mg_3Sb_2 상과 정확하게 일치하지 않았으나 온도를 843 K로 상승시키자 Mg_3Sb_2 상과 정확하게 일치하는 것이 확인되고 있다. 823 K에서 Mg_3Sb_2 상과 정확히 일치하였던 3.15 : 1.85 조성의 경우에는 온도 변화와 무관하게 같은 상을 유지하고 있었다. Fig. 5와 Fig. 6을 종합해 볼 때 안정한 Mg_3Sb_2 결정상을 얻기 위한 조건은 823 K 온도에서는 Mg의 몰 수가 3.10

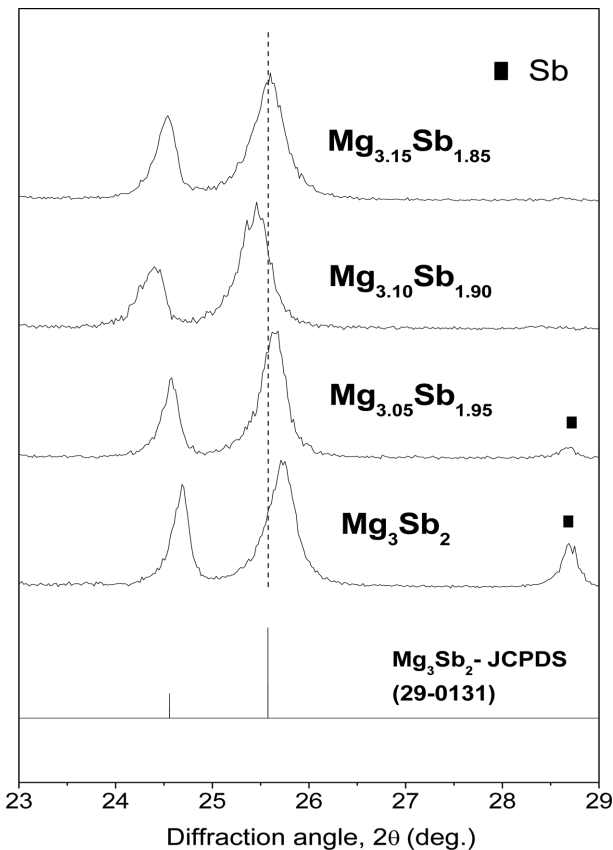


Fig. 5. Effect of the mole ratios of Mg and Sb on (101) peak shifts of the bottom parts of the solid state reactive sintered Mg_3Sb_2 compounds prepared at 823 K.

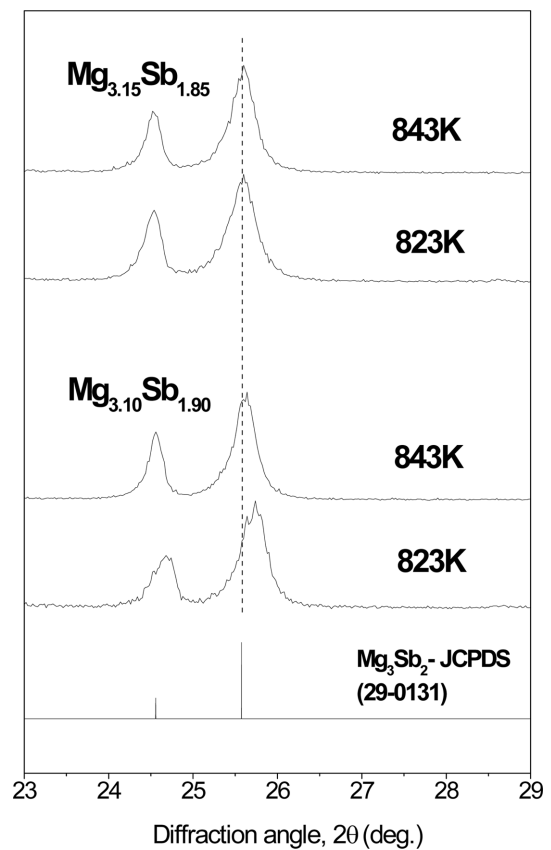


Fig. 6. Effect of reaction temperatures on (101) peak shifts of the bottom parts of the solid state reactive sintered Mg_3Sb_2 compounds having the mole ratio of 3.10 : 1.90 and 3.15 : 1.85.

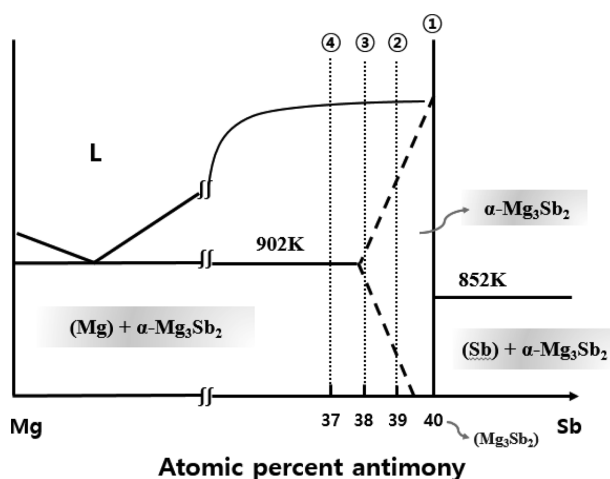


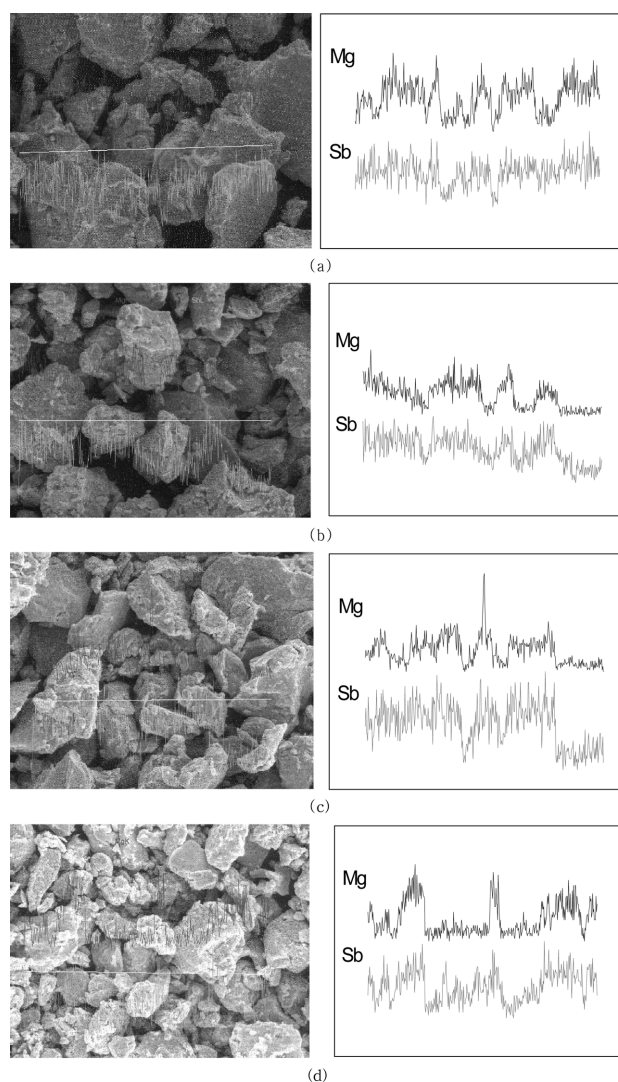
Fig. 7. Enlarged Mg-Sb phase diagram.

보다 커야 하며 그렇지 않은 경우에는 보다 높은 온도에서 반응시키는 것이 필요한 것으로 판단된다.

한편 본 연구에서 취했던 Mg의 몰 수 3.00, 3.05, 3.10, 3.15는 Fig. 7의 상태도[10] 상에서 각각 ①, ②, ③, ④에 해당하는 지점이다. 앞서 언급했듯이 고상반응 소결 중에 액상이 생성되었으므로 평형상태도에 의하면 Mg : Sb = 3 : 2에서는(Fig. 7의 ①) 액상으로부터 얻어진 화학양론적 조성의 초정 $\alpha-Mg_3Sb_2$ 상이 응고되고 나머지 공정 조성의 액상은 공정반응에 의해 화학양론적 조성의 공정 $\alpha-Mg_3Sb_2$ 상이 응고 된 후 상온까지 냉각되어도 Mg_3Sb_2 화합물의 조성 변화는 없어야 하며, 실험 결과와 잘 일치 한다. 또한 실제 여러 실험에서 얻어지는 조성은 본 연구 결과와 마찬가지로 과잉의 Sb가 과잉으로 존재하며[11, 12] 이는 고온에서 Mg 성분의 증발에 기인한 것으로 추정되고 있다[11].

Fig. 7의 상태도에 따르면 Mg이 과잉인 조성비(Mg : Sb = 3.05~3.15)에서는 조성이 공정 반응 영역에 속하는 경우(Fig. 7의 ④)와 $\alpha-Mg_3Sb_2$ 상 영역에 속하는 경우(Fig. 7의 ②, ③)는 생성된 $\alpha-Mg_3Sb_2$ 상의 조성이 다르게 된다. 즉 ②, ③의 조성에서는 액상으로부터 형성된 $\alpha-Mg_3Sb_2$ 상에 Mg이 고용되어 XRD 피크가 화학양론적 위치로부터 벗어나게 될 것이고, 따라서 Fig. 5의 X선 회절분석 결과와 같이 Mg 첨가량이 증가할수록 낮은 회절각도로 이동했던 원인은 $\alpha-Mg_3Sb_2$ 상으로 Mg의 고용 효과 때문인 것으로 판단된다.

또한 공정 영역에 속한 조성 Mg : Sb = 3.15 : 1.85 (Fig. 7의 ④)는 응고에 의해 생성된 초정과 공정 $\alpha-Mg_3Sb_2$ 상 모두의 조성이 상태도의 최대 고용 한도까지 Mg을 고용할 것이나 냉각 시 $\alpha-Mg_3Sb_2$ 상에서 (Mg)(순수 Mg 또는 극미량의 Sb를 고용한 상태)의 석출이 일어나 $\alpha-Mg_3Sb_2$ 상 내에 일정량의 Mg가 잔류할 것으로 예상해 볼 수 있다. 따라서 Fig. 4의 온도 변화에 따른

Fig. 8. EDS analysis results of the bottom parts of the solid state reactive sintered Mg_3Sb_2 compounds prepared at 823 K with the Mg/Sb mole ratios; (a) 3.05 : 1.95, (b) 3.10 : 1.90, (c) 3.10 : 1.90 (843 K), (d) 3.15 : 1.85.

XRD 결과에서 Mg이 사라지지 않고 남아있었던 것은 Mg이 $\alpha-Mg_3Sb_2$ 상 내에 석출되어 남아있었기 때문이며 $\alpha-Mg_3Sb_2$ 상은 고용된 Mg가 빠져나가면서 본래의 격자를 유지할 수 있게 되어 $\alpha-Mg_3Sb_2$ 상과 정확히 일치하는 결정 피크가 출현하게 된 것으로 해석된다.

조성 ④에서 출현해야 할 회절각도에서 Mg_3Sb_2 상의 주 피크가 나타났던 것은 상온에서는 $\alpha-Mg_3Sb_2$ 상의 Mg 고용도가 매우 작았고 $\alpha-Mg_3Sb_2$ 상이 화학양론적인 조성에 가까웠을 것이라고 추정할 수 있다.

3.5. EDS 분석

Fig. 8은 출발조성이 Mg : Sb = 3.05 : 1.95~3.15 : 1.85 범위의 조성물을 823 K에서 4시간 열처리한 고상반응

소결체의 하단부로부터 얻어진 시편의 분말상의 조성을 알아보기 위하여 3,000배로 확대한 상태에서 EDS 분석을 실시한 결과이다. 사진에 나타난 성상을 보면 Mg의 함량이 많을수록 입자크기가 작아지는 것으로 보이지만 분말 시료 준비과정에서 발생한 우연한 경향성이며 Mg 함량에 따른 입자크기 경향성과는 관계가 없다. 실선을 따라 이루어진 Mg와 Sb 조성을 분석 결과를 보면 분말에서 Mg와 Sb가 특정지역이 심하게 집중되어 있거나 편석되어 있지 않고 두 성분의 피크의 증감 경향이 대체로 유사하게 나타나고 있었다. XRD 분석결과에서 처럼 결정상 구성의 미세 변동을 확인하기는 곤란하지만 Mg₃Sb₂ 화합물이 잘 형성되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

Mg₃Sb₂ 화합물 제조 시 흔히 사용되는 고온 가압 성형법을 사용하지 않고 상온에서 냉각압축성형한 뒤 이를 고상반응소결을 일으켜 Mg₃Sb₂ 화합물을 제조하고자 Mg와 Sb의 조성비를 3 : 2~3.15 : 1.85의 범위에서, 온도를 773~843 K 범위에서 반응시켜 얻어진 고상반응 소결체를 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 773 K~843 K의 모든 온도에서 얻어진 고상반응 소결체에서 액상이 형성되어 응고된 흔적이 관찰되었으며 이는 Mg와 Sb간의 반응열에 의해 온도가 상승하여 액상이 형성된 것으로 보이며 고상반응 소결체의 상단 부위일수록 액상이 많이 관찰되었다.

2) XRD 분석 결과 고상반응 소결체는 전체적으로 주 결정상이 α -Mg₃Sb₂ 상이었으나 액상이 많았던 상단 부위는 Sb가 많이 검출되어 Sb가 액상 형성의 주요 원인이라는 것을 알 수 있었다. 하단 부위는 일반 고온 가압 소결법에서 전형적으로 나타나는 α -Mg₃Sb₂ 상과 Sb가 공존하고 있어서 Mg₃Sb₂ 상을 얻을 수 있는 적절한 부위였다.

3) Mg의 양을 과량으로 하여 Mg/Sb의 조성비를 높여 가게 되면 Sb 상은 줄어들기 시작했고 Mg의 몰 수가 3.10과 3.15에 이르면 대부분의 Sb는 사라지게 되고 미량의 Mg가 남아있는 α -Mg₃Sb₂의 단일 상에 가까운 결정상이 얻어졌다. 이러한 경향은 반응온도를 843 K로 높였을 때 더욱 뚜렷하게 나타났다.

4) 25.6° 부근에서 나타나는 α -Mg₃Sb₂ 상의 (101) 회절면의 피크 위치는 조성과 온도에 따라 미세하게 이동하는 현상이 관찰되었는데 Mg의 몰 수가 3.00~3.10 범위에서는 Mg의 양에 따라 낮은 각도 쪽으로 이동하다가 3.15인 몰 수에 이르면 높은 각도 쪽으로 이동하여 α -Mg₃Sb₂의 결정상과 정확하게 일치하였다. 반응온도가

높아져도 이러한 효과가 관찰되었으며 Mg의 몰 수가 3.10이었던 조성에서도 반응온도를 843 K으로 높아지자 α -Mg₃Sb₂ 결정상과 거의 정확하게 일치하였다.

5) 조성에 따라 얻어지는 결정상을 Mg-Sb 상태도에서 비교 검토한 결과, 823 K 온도에서 Mg의 몰 수가 3.15인 경우와 843 K 온도에서 없어지지 않고 남아있었던 Mg는 공정반응 중 α -Mg₃Sb₂ 상에서 석출되어 안정한 상태로 존재하고 있는 상임을 알 수 있었다.

References

- [1] M.H. Elsheikh, D.A. Shnawah, M.F.M. Sabri, S.B.M. Said, M.H. Hassan, M.B.A. Bashir and M. Mohamad, "A review on thermoelectric renewable energy: Principle parameters that affect their performance", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 30 (2014) 337.
- [2] D. Enescu and E.O. Virjoghe, "A review on thermoelectric cooling parameters and performance", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 38 (2014) 903.
- [3] A. Date, A. Date, C. Dixon and A. Akbarzadeh, "Progress of thermoelectric power generation systems: Prospect for small to medium scale power generation", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 33 (2014) 371.
- [4] T. Kajikawa, N. Kimura and T. Yokoyama, "Thermoelectric properties of intermetallic compounds: Mg₃Bi₂ and Mg₃Sb₂ for medium temperature range thermoelectric elements", *Proc. the 22nd Int. Conf. on Thermoelectrics* (2003) 305.
- [5] F. Ahmadpour, T. Kolodiaznyy and Y. Mozharivsky, "Structural and physical properties of Mg_{3-x}Zn_xSb₂ (x = 0-1.34)", *J. Solid State Chem.* 180 (2007) 2427.
- [6] H.X. Xin, X.Y. Qin, X.G. Zhu, J. Zhang and M.G. Kong, "Fabrication of nanocrystalline Mg₃X₂ (X = Bi, Sb) with supersaturated solid solubility by mechanical alloying", *Mater. Sci. Eng. B* 128 (2006) 192.
- [7] C. Suryanarayana, E. Ivanov and V.V. Boldyrev, "The science and technology of mechanical alloying", *Mater. Sci. Eng. A* 304-306 (2001) 151.
- [8] I.K. Kim, "Fabrication of Mg₃Sb₂ and Mg₃Bi₂ compounds and their composites by mechanical alloying", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 23(4) (2013) 189.
- [9] I.K. Kim, K.W. Jang and I.H. Kim, "Thermoelectric properties of Mg_{3-x}Zn_xSb₂ fabricated by mechanical alloying", *Kor. J. Mater. Res.* 23(2) (2013) 98.
- [10] A.A. Nayeb-Hashemi and J.B. Clark, "The Mg-Sb (Magnesium-Antimony) system", *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 5 (1984) 579.
- [11] C.L. Condon, S.M. Kauzlarich, F. Gascoin and G.J. Snyder, "Thermoelectric properties and microstructure of Mg₃Sb₂", *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 2253.
- [12] H.X. Xin, X.Y. Qin, X.G. Zhu and Y. Liu, "Temperature dependence of electrical resistivity for nanocrystalline Mg_{3+x}Sb₂ prepared by mechanical alloying", *J. Phys. D Appl. Phys.* 39 (2006) 375.