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

Chung-Hyo Lee[†]

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 α 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[†]

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 plot으로 부터 알 수 있었다.

1. 서론

최근 CO₂ 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 전이 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 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

[†]Corresponding author

Tel: +82-61-450-2491

Fax: +82-61-450-2498

E-mail: chlee@mokpo.ac.kr

성 및 성능지수를 향상시킬 수 있다. 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 합금화법(Mechanical Alloying: MA)은 실온에서 행하여지며 제조공정 자체가 지극히 간단하고 불밀처리를 통하여 입자를 균일하게 나노메타 크기로 미세 분산시키거나 성분원소를 합금화시킬 수 있으므로 초미세 기능성 분말재료를 대량으로 제조할 수 있는 방법으로서 주목되고 있다[5, 6]. 따라서 MA법은 고성능 열전재료의 합성과 같이 기계적 에너지의 투입에 의하여 결정립의 초미세화와 결정격자 내 strain을 도입시킬 수 있는 최적 분말제조 공정이라고 할 수 있다[7-10].

본 연구에서는 고온 영역에서 사용할 수 있는 초미세 $\text{MnSi}_{1.73}$ 계 열전화합물 분말재료를 제조하기 위하여 기계적 합금화법을 적용하였으며 얻어진 MA 분말에 대하여 구조 및 열적 특성평가를 실시하였다. 이를 위해 최적 불밀링 공정변수가 적용되고 $\text{MnSi}_{1.73}$ 계 화합물 합성을 위하여 출발조성 의존성, 승온에 따른 상변화 및 불밀 중 MA분말의 상변화 과정을 자세히 조사하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 출발원료는 Mn(99.9 %, 평균입경 300 μm) 및 Si(99.999 %, 평균입경 150 μm) 분말을 사용하며 MA시 단상의 $\text{MnSi}_{1.73}$ 화합물 합성을 위한 출발조성 의존성을 조사하기 위하여 Mn : Si의 원자량비를 1 : 1.73, 1 : 1.83 및 1 : 1.88의 조성이 되도록 하여 각각 MA를 실시하였다. 기계적 합금화는 유성형 불밀장치(Fritsch P-5)를 사용하였으며 불밀용기에 원료분말을 장입하여 2 회 정도 진공배기한 후 고순도 아르곤 가스(99.999 %) 분위기에서 실시하였다. 용기는 자체 제작한 소입 다이 스강(SKD11)제로 내용적은 80 cc이었으며 불은 직경 10 mm의 SUS304제를 사용하였다. 또한 유성형 불밀을 고속회전 및 연속 운전하면 용기의 온도가 상승하기 때문에 30분 운전 후 6분 정지를 반복하는 mode로 불밀 처리하여 온도상승을 최대한 억제하였다.

얻어진 분말시료에 대하여 불활성 가스로 치환된 glove box 내에서 처리된 후 생성상을 동정하기 위하여 X선 회절($\text{Cu-K}\alpha$)분석을 행하였다. 측정은 step scan 및 continuous scan mode를 적용하였다. 열분석은 DSC(승온속도 20°C/min)에 의해 최고 700°C까지 행하였다. 또한 분말의 미세조직 및 조성분석은 각각 주사전자현미경(SEM) 및 EPMA를 사용하였다. 제조된 MA합금분말에 대하여 Nanocrystalline 및 초미세 합금분말의 생성여부

를 X선 회절피크의 broadening으로부터 Hall법에 의하여 평가하였다[11].

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 Mn-Si의 평형상태도를 나타내었다[4]. 이 합금계에는 Mn_3Si , Mn_5Si_3 , MnSi , 그리고 $\text{MnSi}_{1.73}$ 의 금속간화합물이 존재한다. 이 중에서 Mn_5Si_3 및 MnSi 는 각각 육방정계(hP16) 및 입방정계(cP8)로 비교적 단순한 결정구조이며 금속성을 나타낸다. 한편 $\text{MnSi}_{1.73}$ 는 반도체성을 나타내는 열전재료 화합물로서 알려져 있다. 여기서 $\text{MnSi}_{1.73}$ 화합물은 incongruent 조성으로 용융법으로 제조 시 공정반응과 포석반응을 거쳐서 생성되기 때문에 편석 등으로 인한 균일한 합금제조나 미세한 결정립 재료를 얻기 어렵다. 그러나 기계적 합금화를 이용한 $\text{MnSi}_{1.73}$ 화합물 제조의 경우 실온 분말합성공정이므로 합금의 조성제어가 용이하고 균일한 초미세 결정립 재료 제조가 기대된다.

Fig. 2에는 출발조성 의존성을 알아보기 위하여 Mn : Si의 원자량비를 1 : 1.73, 1 : 1.83 및 1 : 1.88 조성으로 각각 변화시켜 200시간까지 MA 처리한 경우 X선 회절패턴을 나타내었다. MA처리 0시간의 출발시료의 경우 회절선 강도를 1/4배로 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 200시간 MA 처리한 Mn : Si = 1 : 1.73 혼합 분말에서 $\text{MnSi}_{1.73}$ 화합물과 함께 Mn 및 MnSi 상이 잔존하고 있음을 알 수 있다. 또한 Mn : Si = 1 : 1.83 조성의 혼합분말에서도 $\text{MnSi}_{1.73}$ 및 MnSi 화합물 혼합상이 얻어졌다. 한편 $\text{MnSi}_{1.73}$ 화합물 단상은 화학양론조성보다 Si-rich인 Mn : Si = 1 : 1.88 조성에서 얻어짐을 알 수 있었다. EDX에 의한 특성 X선 분석으로부터 비록 출발

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

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.

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

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of $\text{MnSi}_{1.88}$ powders subjected to MA for various time intervals.

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

$\text{MnSi}_{1.73}$ 및 $\text{MnSi}_{1.83}$ 조성의 경우 500°C 에 부근에 발열 반응이 관찰되어 MA 처리에 의한 고상반응이 진행 중임을 알 수 있다. 한편 $\text{MnSi}_{1.88}$ 조성의 MA 시료를 열분석한 결과에서는 발열반응이 관찰되지 않았으며 이것은 MA에 의한 고상반응이 완료되었음을 의미하는 것이다. 여기서 발열반응에 의한 상변화를 조사하기 위하여 각각의 MA 합금분말에 대하여 700°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, $\text{MnSi}_{1.83}$ 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 볼밀 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 nm로 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 $\text{MnSi}_{1.88}$ powders as shown in Fig. 5.

Fig. 8. X-ray diffraction patterns of $\text{MnSi}_{1.88}$ MA powders after DSC measurement.

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

$\text{MnSi}_{1.88}$ 조성의 MA 합금분말에 대하여 700°C 까지 열분석을 실시하였으며, 열분석 시료에 대한 구조변화를 조사하여 Fig. 7 및 Fig. 8에 각각 나타내었다. Fig. 7에서 보여주듯이 MA 처리 50시간의 경우 550°C 에 예리한 발열피크가 관찰된다. MA 처리 50시간의 발열피크는 Fig. 8에서 알 수 있는 바와 같이 Mn_5Si_3 , MnSi 및 $\text{MnSi}_{1.73}$ 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 상태가 아님을 나타내는 것이다.

또한 MA 처리 100시간과 150시간의 경우에는 500°C 부근에 broad한 발열반응이 관찰되며, 700°C 까지 승온시킨 시료의 경우에도 $\text{MnSi}_{1.73}$ 상과 함께 소량의 MnSi 및 Si 이 여전히 남아 있어 MA 처리 후 열처리에 의한 단상의 $\text{MnSi}_{1.73}$ 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 $\text{MnSi}_{1.88}$ powders subjected to MA for 100 h and subsequently heated up to 400°C , 500°C and 700°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°C 와 550°C 에서 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°C 까지의 승온에 의하여 새로운 상은 나타나지 않고 결정립 성장 및 결정결함의 완화에 의한 회절선 폭의 감소가 관찰된다. 한편 450°C 및 550°C 의 발열반응에서는 주로 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°C 에서 800°C 까지 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°C 에서 MnSi , Mn_5Si_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 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.