

21세기 프론티어 연구개발사업  
-나노소재기술개발사업-

Program for Nanostructured Materials Technology Development

친환경/고효율 자기냉각용 나노분말 합성

Synthesis of Magnetocaloric nano-powders by Mechanochemical Processing

주관연구기관  
한국과학기술연구원

과 학 기 술 부

## 제 출 문

과학기술부 장관 귀하

본 보고서를 “친환경/고효율 자기냉각용 나노분말합성”과제의 보고서로 제출합니다.

2005. 06. 23

주관연구기관명 : 한국과학기술연구원

주관연구책임자 : 조영환

연 구 원 : 심재혁

” : 김영관

” : 최정윤

여 백

## 보고서 초록

과제관리번호	M102KO010001-03 K1501-02310	해당단계 연구기간	2002.10 - 2005.3	단계 구분	(1) / (1)
연구사업명	중 사업명	21세기 프론티어 연구개발사업			
	세부사업명	나노소재기술개발사업			
연구과제명	중 과제명				
	세부(단위)과제명	친환경/고효율 자기냉각용 나노분말합성			
연구책임자	조영환	해당단계 참여연구원수	총 : 4 명 내부 : 2 명 외부 : 2 명	해당단계 연구비	정부: 243,000 천원 기업: - 천원 계: 243,000 천원
연구기관명 및 소속부서명	한국과학기술연구원/ 나노재료연구센터		참여기업명		
국제공동연구	상대국명 :		상대국연구기관명 :		
위탁연구	연구기관명 :		연구책임자 :		
요약(연구결과를 중심으로 개조식 500자 이내)				보고서 면수	56
<ul style="list-style-type: none"> <li>- 상온에서 기계화학반응을 이용해 250 - 350 K 범위에서 자기냉각능력이 우수한 전이금속 화합물 나노분말을 합성하는 기술을 확보함.</li> <li>- 48시간 이상의 매우 긴 반응시간이 필요한 기존 고온고상반응법과 달리, 약 2시간의 열처리로 자기냉각특성이 우수한 나노분말을 얻을 수 있는 후열처리 기술을 확보함.</li> <li>- 전이금속과 pnictides (P+As) 및 P와 As의 혼합비를 조절해 1차자기변태온도를 제어함으로써 최적 작동온도범위를 조절하는 기술을 확보함.</li> <li>- 인체에 유해한 As을 전혀 사용하지 않고 성분조절기법을 통해 250 - 350K 작동온도 범위를 갖는 transition metal phosphides를 합성하는 기술을 확보함.</li> </ul>					
색인어 (각 5개 이상)	한글	자기냉각, 자기열효과, 거대자기열재료, 나노분말, 기계화학반응			
	영어	magnetic cooling, magnetocaloric effect, giant magnetocaloric material, nano-powder, mechanochemical reaction			

여 백

# 요 약 문

## I. 제 목

친환경/고효율 자기냉각용 나노분말 합성

## II. 연구개발의 목적 및 필요성

본 연구의 목적은 상온 근처에서 자기냉각효과 특성이 우수한 전이금속화합물계 자기냉각재료를 기계화학반응법을 이용해 합성하고 조성과 미세구조 제어를 통해 자기변태온도( $T_c$ )와 자기엔트로피변화값( $\Delta S_m$ )을 조절함으로써 자기열효과(magnetocaloric effect)를 크게 만들 수 있는 자기열재료 나노분말 제조기술을 개발하는 것이다.

자기냉각방식은 압축기가 필요 없어 구조가 간단하고, 환경문제를 일으키는 냉매를 사용하지 않으므로 친환경적이며, 특히 열변환 효율이 60% 이상으로 높은 고효율 기기라는 장점이 있다. 따라서 자기냉각성능이 우수할 뿐만 아니라 저가의 원료를 사용하며 경제적으로 대량생산이 가능한 자기냉각재료의 제조방법 개발은 친환경, 고효율 자기냉각기의 실용화를 앞당기는데 필수적이다.

## III. 연구개발의 내용 및 범위

최근에 알려진  $MnFeP_{1-x}As_x$ 는 자기열 효과도 우수할 뿐만 아니라 원료가 풍부하고 가격이 저렴하기 때문에 매우 유망한 자기냉각재료라고 할 수 있다. 그러나  $MnFeP_{1-x}As_x$ 는 P와 As가 600°C 이상에서 승화하는 특성 때문에 원료로  $Fe_2P$ 나  $FeAs_2$ 와 같은 중간화합물을 사용하고 진공 봉합한 상태로 고온에서 수일에서 수 주 동안 서서히 반응시켜야 하는 단점이 있어 대량 생산에 적용하기에는 적합하지 않다. 따라서 본 연구에서는 상업적으로 대량 생산되는 원료 분말을 사용하고 상온 근처에서 화합물을 합성할 수 있는 고에너지볼밀링(high-energy ball milling) 방법을 적용한 소위 기계화학적 반응을(MechanoChemical Process, 이하 MCP로 표현함) 적용한  $MnFeP_{1-x}As_x$  분말 합성에 관한 실험 연구를 하였다. 본 연구에서는 주로 MCP 조건에 따른 반응생성물의 상조성과 분말의 형상 및 미세구조 분석 결과를 주로 다루었으며, P/As의 비율이 밀링 도중 기계적 활성화에 의해 촉발되는 자발적인 반응에 미치는 영향에 대한 실험 결과도 함께 제시하였다.

#### IV. 연구개발결과

전이금속화합물 가운데 상온 근처에서 자기열 효과가 우수한 MnFePAs 화합물을 기계화학반응법을 이용해 합성하는 방법을 확립하였으며 화학조성 및 후열처리 조건 등을 적절히 조절해서 자기변태온도와 자기엔트로피값을 조절할 수 있는 기술을 개발하였다. 자기변태온도의 조절범위는 250 - 320 K 이며 자기엔트로피값은  $\Delta H = 1$  Tesla에서 약 6 J/kgK 였다. 인체에 해로운 As을 사용하지 않는 새로운 삼원계 전이금속화합물을 합성하였으며 화학조성을 조절하여 변태온도와 자기엔트로피값을 조절할 수 있음을 확인하였다.

#### V. 연구개발결과의 활용계획

본 연구과제에서 얻은 기본적인 연구결과는 자기열효과가 더욱 향상된 새로운 자기냉각재료를 개발하고 실용적인 자기냉각기를 설계 제조하는데 중요한 기초자료로 활용할 수 있을 것이다.

# S U M M A R Y

## I . Title

Synthesis of nano-powders for room temperature magnetic refrigerator

## II. Object of the study

The object of the present study is to develop a method to synthesize magnetocaloric nano-powders by mechanochemical reaction followed by post annealing. The magnetic transition temperature and magnetic entropy change of the transition metal pnictides MnFePAs have been controlled by changing the chemical composition and post annealing conditions.

Magnetic refrigerators do not need compressors and thus have simple designs. They are sustainable as they do not use any harmful coolant. The energy conversion efficiency of a typical magnetic refrigerator exceeds 60%. It is, therefore, desirable to find a new high efficiency, low cost magnetocaloric materials as it will make the commercialization of the magnetic refrigerator feasible in the near future.

## III. Content of the study

Transition metal pnictides have comparatively good magnetocaloric properties and the raw materials are quite economical and commercially available in large quantity. However, P and As are volatile materials and it makes the control of the exact chemical composition quite difficult. It is, therefore, not suitable for mass production process.

We successfully applied the mechanochemical reaction process to synthesize binary, ternary and quaternary transition metal pnictides powders near room temperature. This mechanochemical reaction method provide relatively easy control of the chemical composition and the reaction time is not more than few hours instead of few days for the conventional high



temperature solid state reaction. We also studied the effect of chemical composition and post annealing conditions on the magnetic transition temperature and magnetic entropy change.

## IV. Results

In the present study, we developed a mechanochemical route to synthesize transition metal pnictide nano-powders near room temperatures by adopting a high energy ball milling process. We have found that the chemical composition, particularly the P/As ratio, significantly controls the magnetic transition temperature. The Mn/Fe and (Mn+Fe)/(P+As) ratios also change the magnetic transition temperature. We also found that Fe<sub>2</sub>P based ternary compounds which do not contain harmful As could have rather promising magnetocaloric properties if the composition is appropriately controlled.

## V. Future applications

Based on the results of the present study, it is expected that a new magnetocaloric material with higher efficiency could be designed and the development of the prototype magnetic refrigerator with permanent magnets will be realized in the near future.

# C O N T E N T S

Chapter 1. Summary of study .....	13
Section 1. Object of study .....	13
Section 2. Needs of study .....	13
Section 3. Scope of study .....	14
1. content of study .....	14
2. Scope of study .....	14
Chapter 2. State of the art .....	15
Section 1 Oversea status .....	15
1. $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ .....	15
2. $La(Fe_{1-x}Si_x)_{13}$ .....	16
3. $MnAs_{1-x}Sb_x$ .....	17
4. $MnFeP_{1-x}As_x$ .....	19
Section 2. Domestic status .....	22
Chapter 3. Results of study .....	25
Section 1. Experimentals .....	25
1. Synthesis of nano-powders and post annealing .....	25
2. Analysis of crystal structure, size, and phase compositions .....	26
3. Analysis of magnetocaloric properties .....	26
Section 2. Results .....	28
1. Binary transition metal pnictides .....	28
2. Quarternary transition metal pnictides .....	37
3. Ternary transition metal pnictides .....	47
Chapter 4. Achievement .....	49
Chapter 5 Future application .....	51
Chapter 6 Collections of information on oversea technologies .....	53
Chapter 7 References .....	59

여 백

# 목 차

제 1 장 연구개발과제의 개요 .....	13
제1절 연구 목적 .....	13
제2절 연구의 필요성 .....	13
제3절 연구 내용 및 범위 .....	14
1. 연구 내용 .....	14
2. 연구 범위 .....	14
제 2 장 국내외 기술개발 현황 .....	15
제1절 해외기술개발 현황 .....	15
1. $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ 계 화합물 .....	15
2. $La(Fe_{1-x}Si_x)_{13}$ 계 화합물 .....	16
3. $MnAs_{1-x}Sb_x$ 계 화합물 .....	17
4. $MnFeP_{1-x}As_x$ 계 화합물 .....	19
제2절 국내기술개발현황 .....	22
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과 .....	25
제1절 실험 방법 .....	25
1. 나노분말 합성 및 후열처리 .....	25
2. 결정구조, 상조성 및 결정크기 측정 분석 .....	26
3. 자기열 특성 측정 분석 .....	26
제2절 연구 결과 .....	28
1. 2원계 전이금속화합물 .....	28
2. 4원계 전이금속화합물 .....	37
3. 3원계 전이금속화합물 .....	47
제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도 .....	49
제 5 장 연구개발결과의 활용계획 .....	51
제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보 .....	53
제 7 장 참고문헌 .....	59

여 백

# 제 1 장 연구개발과제의 개요

## 제 1 절 연구 목적

본 연구의 목적은 상온 근처에서 자기냉각효과 특성이 우수한 자기냉각재료를 기계화학반응법을 이용해 합성하고 후열처리법을 적용해 자기변태온도( $T_c$ )와 자기엔트로피변화값( $\Delta S_m$ )을 조절함으로써 상온 근처에서 자기열효과(magnetocaloric effect)를 크게 만들 수 있는 전이금속화합물계 자기냉각재료의 제조기술을 개발하는 것이다.

## 제 2 절 연구의 필요성

### 1. 기술적 측면

기존의 가스압축 냉각방식은 압축기(compressor)를 사용하기 때문에 열효율이 40% 이하로 낮고 기계장치가 복잡하며 오존층을 파괴하고 온실효과를 일으키는 냉매를 사용한다는 문제점이 있다. 이와 같은 가스압축 냉각방식을 대체할 수 있는 차세대 냉각방식 가운데 하나로 자기열 효과(magnetocaloric effect)가 큰 재료를 이용하는 자기냉각(magnetic refrigeration) 방식이 있다.

자기냉각방식은 압축기가 필요 없어 구조가 간단하고, 환경문제를 일으키는 냉매를 사용하지 않으므로 친환경적이며, 특히 열변환 효율이 60% 이상으로 높은 고효율 기기라는 장점이 있다. 자기냉각기의 핵심은 냉각능력이 큰 자기냉각재료의 개발인데, 현재까지 알려진 자기냉각재료 가운데 상용화에 적합한 재료는 Gd-Si-Ge계, La-Fe-Si계, Mn-As 계 및 Fe-Mn-P-As 계 등 크게 4종류의 금속화합물이 있다. Gd-Si-Ge계와 La-Fe-Si계 재료는 원료가 고가이며 원료물질이 쉽게 산화되는 문제가 있어 합성 과정이 까다롭기 때문에 아직 대량생산에 적합한 제조방법이 개발되어 있지 않으며, Mn-As계 와 Fe-Mn-P-As계 재료는 저가의 원료를 사용하는 장점이 있으나, As, P와 같이 반응도 중 승화해 성분조절이 쉽지 않고 역시 대량생산에 적합한 제조방법이 아직 개발되지 않았다. 따라서 자기냉각성능이 우수할 뿐만 아니라 저가의 원료를 사용하며 경제적으로 대량생산이 가능한 자기냉각재료의 제조방법 개발은 친환경, 고효율 자기냉각기기의 실용화를 앞당기는데 필수적이다.

한편, 기계화학반응법은 상온에서 반응물질 입자 크기를 나노스케일로 만들어 반응계면을 증가 시킴으로써 물질 확산을 촉진시켜 반응속도를 급격히 향상시키고 매우 균일한 반응생성물을 얻을 수 있는 장점이 있기 때문에 본 연구에서 채택한 전이금속화합물(transition metal pnictide)과 같이 증기압이 높은 원료물질을 반응시키는 경우에 매우 효과적인 방법이다.

### 2. 경제·산업적 측면

자기냉각방식은 냉장고 및 에어컨과 같은 가전제품 등 중·소형 냉각기에 적용할 수 있는 차세대 냉각기술로서 연구개발이 성공할 경우, 기존 가스압축방식의 냉각기기 시장을 대체할 수 있는

가능성이 있으며, 아울러 열변환 효율이 기존 가스압축방식에 비해 월등히 높기 때문에 소비전력이 낮아 에너지 절약에 큰 기여를 할 수 있을 것이다.

### 3. 사회·문화적 측면

기존 가스압축 냉각방식 냉각기는 오존층을 파괴하거나 온실효과를 일으키는 냉매를 사용하기 때문에 지구환경변화에 심각한 문제를 일으키고 있으며, 사용 후 발생하는 폐기물 처리도 큰 문제이다. 이와 달리 자기냉각방식은 환경문제를 일으키는 냉매를 전혀 사용하지 않으므로 친환경적인 기술이다.

## 제 3 절 연구 내용 및 범위

### 1. 연구 내용

본 연구에서는 상온 근처에서 자기냉각효과가 우수하고 저가의 원료를 사용하는  $MnFePAs$ 계 화합물을 상온 근처에서 기계화학반응법을 이용해 합성하고 후열처리 공정을 적용해 자기변태온도와 자기엔트로피값을 조절해 자기냉각성능을 향상시키고자 하였으며 특히 화합물의 조성과 밀링조건 및 후열처리 조건이 자기변태온도 및 자기엔트로피값에 미치는 영향을 조사하였다.

### 2. 연구 범위

최근에 알려진  $MnFeP_{1-x}As_x$ 는 자기열 효과도 우수할 뿐만 아니라 원료가 풍부하고 가격이 저렴하기 때문에 매우 유망한 자기냉각재료라고 할 수 있다. 그러나  $MnFeP_{1-x}As_x$ 는 P와 As가  $600^\circ\text{C}$  이상에서 승화하는 특성 때문에 원료로  $Fe_2P$ 나  $FeAs_2$ 와 같은 중간화합물을 사용하고 진공 봉합한 상태로 고온에서 수일에서 수 주 동안 서서히 반응시켜야 하는 단점이 있어 대량 생산에 적용하기에는 적합하지 않다. 따라서 본 연구에서는 상업적으로 대량 생산되는 원료분말을 사용하고 상온 근처에서 화합물을 합성할 수 있는 고에너지볼밀링 (high-energy ball milling) 방법을 적용한 소위 기계화학적 반응을 (MechanoChemical Process, 이하 MCP로 표현함) 적용한  $MnFeP_{1-x}As_x$  분말 합성에 관한 실험 연구를 하였다. 본 연구에서는 주로 MCP 조건에 따른 반응생성물의 상조성과 분말의 형상 및 미세구조 분석 결과를 주로 다루었으며, P/As의 비율이 밀링 도중 기계적 활성화에 의해 촉발되는 자발적인 반응에 미치는 영향에 대한 실험 결과도 함께 제시하였다.

## 제 2 장 국내외 기술개발 현황

### 제 1 절 해외 기술개발현황

현재 상온 근처에서 자기열 효과가 큰 것으로 알려진 재료에는  $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ ,  $La(Fe_{1-x}Si_x)_{13}$ ,  $MnAs_{1-x}Sb_x$ ,  $MnFeP_{1-x}As_x$  등이 있는데 위 4가지 거대자기열재료(giant magnetocaloric materials)에 대한 최근 연구동향을[1-6] 간단히 소개하면 다음과 같다.

#### 1. $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ 계 화합물

1997년 Pecharsky and Gschneidner[7]가 Gd-Si-Fe 삼원계 화합물의 자기냉각특성을 조사해 상온 근처에서 자기열효과가 Gd 보다 우수하다는 연구 결과를 발표하였다.  $Gd_5(Si_{1-x}Ge_x)_4$ 는 상온 근처에서 자기적 성질이 ferromagnetic에서 paramagnetic으로 변할 뿐만아니라 (first order magnetic transition) 결정구조도 orthorhombic과 monoclinic 사이에서 변화하기 때문에 (그림 2.1) 매우 큰 자기열효과를 나타내는 것으로 알려졌다. 특히 고온에서 장시간 열처리하면 그림 2.2에 나타난 바와 같이 자기열효과값이 현저히 증가한다는 연구 결과가 최근 보고된 바 있다[8]. Gd-Si-Ge계 자기열재료는 거의 대부분 미국 Ames Lab의 Pecharsky와 Gschneidner 에 의해 이루어 졌다[7-12].

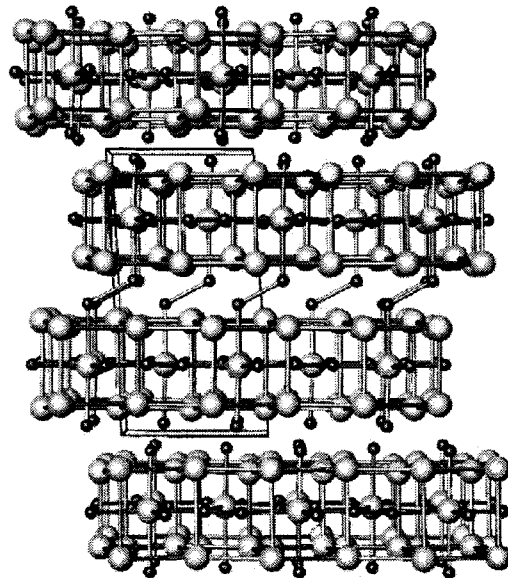


Figure 2.1. Crystal structure of  $Gd_5(Si_{1-x}Ge_x)_4$ [2].



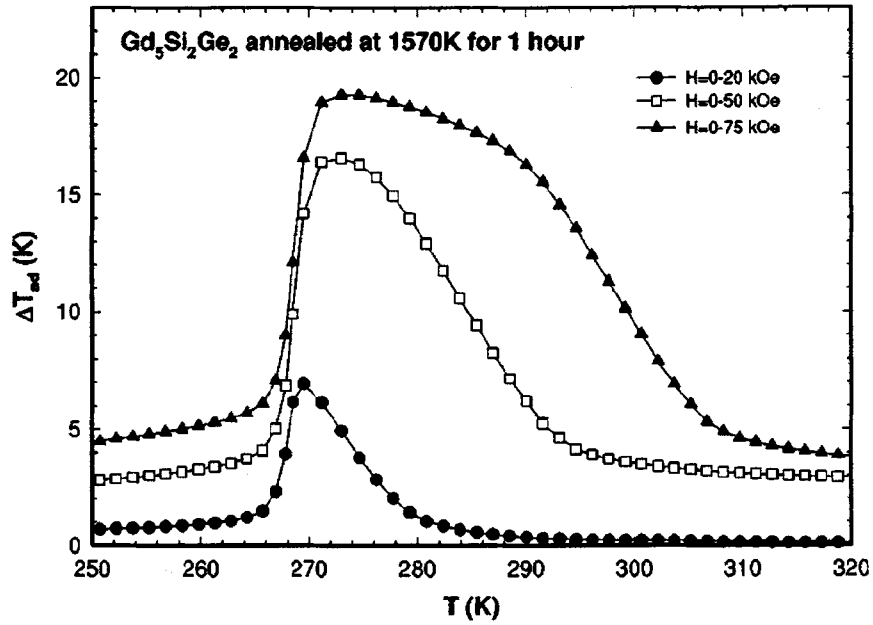


Figure 2.2. Magnetocaloric effect after annealing of  $Gd_5Si_2Ge_2$ [2].

## 2. $La(Fe_{1-x}Si_x)_{13}$ 계 화합물

원래  $NaZn_{13}$ -type의 (그림 2.3) 입방정 결정구조를 가지는  $RM_{13}$  ( $R$ =rare earth element,  $M$ =3d transition metal such as Fe, Co, Ni) 화합물 가운데 안정한 화합물은  $LaCo_{13}$  뿐이다. 순수한 이원계  $LaFe_{13}$  화합물은 존재하지 않지만 소량의 Al 또는 Si을 Fe 대신 첨가하면 안정한 화합물이 형성된다.

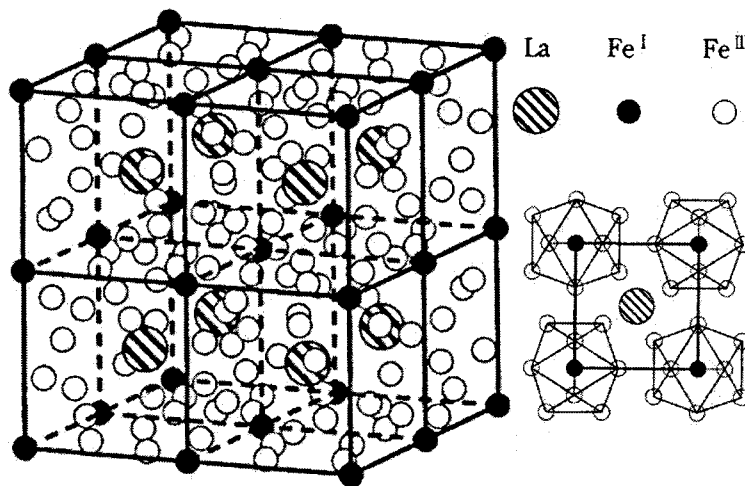


Figure 2.3. Crystal structure of  $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ .

Fujita와 Fukamichi는 [13-17] 일련의 연구를 통해  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ 에서  $x=0.86 \sim 0.88$  인 경우 약 200K 부근에서 paramagnetic이 ferromagnetic으로 1차자기변태가 일어난다는 것을 알아내었으며 이때 약 1.2% 정도의 격자부피가 감소한다는 것도 알아내었다. 이처럼  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ 는 자기성질과 결정구조가 동시에 변하기 때문에 그림 2.4에 나타낸 바와 같이 매우 큰 자기열 효과를 보이고 있다.

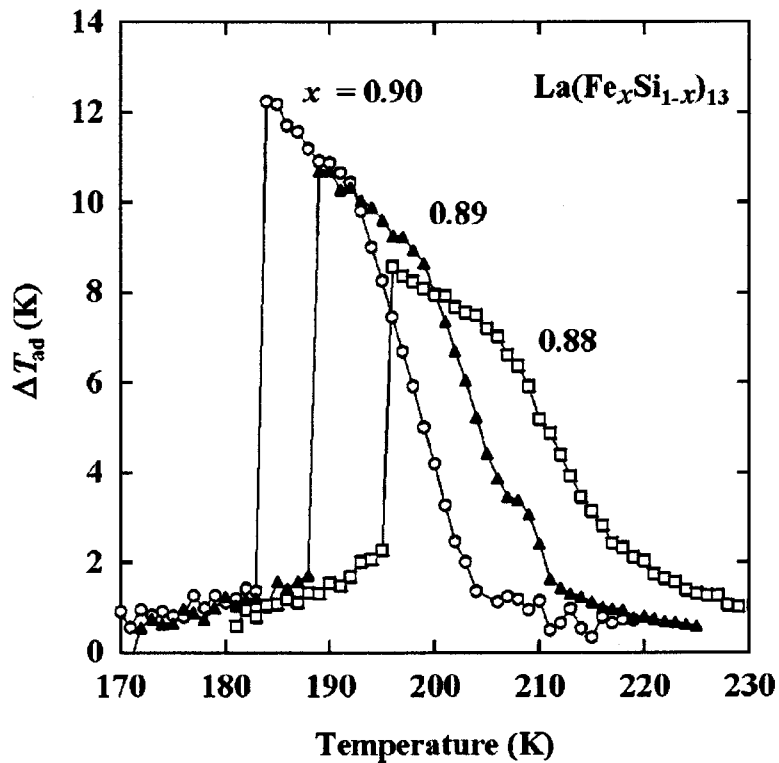


Figure 2.4. Magnetocaloric effect of  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ .

### 3. $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ 계 화합물

$\text{MnAs}$ 는 312K에서 paramagnetic에서 ferromagnetic으로의 1차자기변태가 일어남과 동시에 orthorhombic (MnP type)에서 hexagonal (NiAs type)으로의 상변태가 일어난다. 이것은 원자간 거리가 변함에 따라 exchange interaction이 크게 변하고 결정격자변형 때문에 생기는 exchange parameter의 부호가 변하는 현상 때문인 것으로 알려져 있다. 최근, Wada 등은[18-21]  $\text{MnAs}$ 에서 As의 일부를 Sb로 치환해 자기변태온도를 조절할 수 있다는 연구결과를 보고하였으며 특히 자기엔트로피값이 매우 크게 변한다는 것을 알아내었다. 그러나 매우 큰 자기엔트로피값에도 불구하고 상대적으로 큰 비열값 때문에 앞서 언급한 두 가지 자기열재료와 비슷한 자기열효과를 보이고 있다 [그림 2.6]. 한편, 최근 연구결과에 의하면 압력을 가한 상태에서  $\text{MnAs}$ 의 자기엔트로피값이 5-6배까지 증가한다는 주장도 제기되었다[22-23].

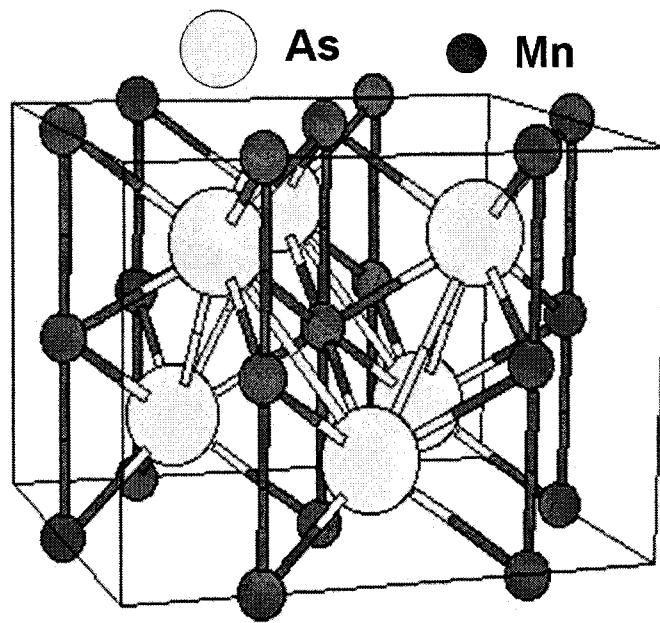


Figure 2.5. Crystal structure of MnAs. (Naval Research Lab)

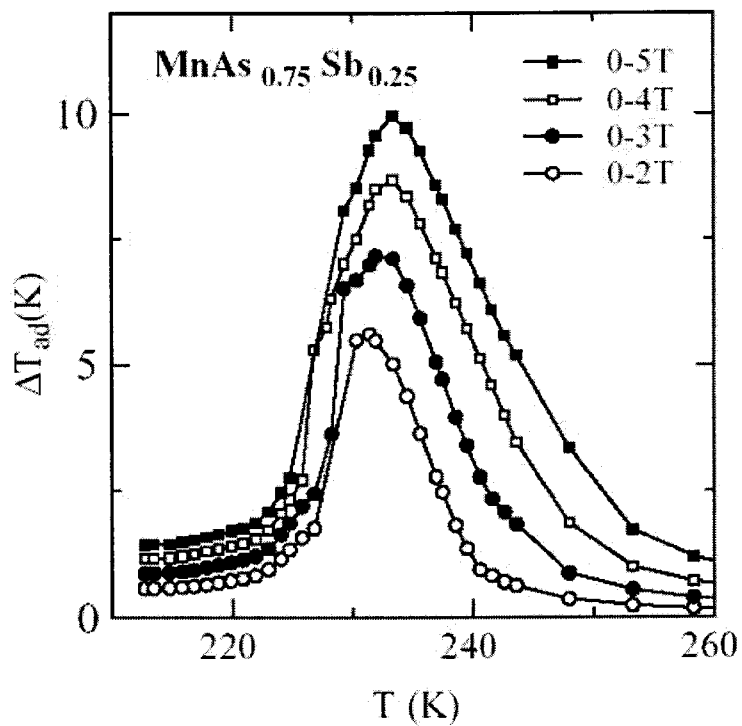


Figure 2.6. Magnetocaloric effect of MnAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>. (Wada, Physica B, 2003)

#### 4. MnFeP<sub>1-x</sub>As<sub>x</sub>계 화합물

Fe-Mn-P-As계 화합물의 자기특성은 이미 오래전부터 연구되어왔는데, Tegus 등이 [24-27] 최근 이 물질의 자기열효과를 체계적으로 연구하였다. 이 재료가 상온 근처에서 1차자기변태를 갖는다는 점에서는 앞서 설명한 자기열재료들과 유사하나 결정구조의 변화는 없고 다만 자기변태와 동시에 격자상수가 급격히 변하기 때문에 자기엔트로피값이 크게 변하는 것으로 알려져 있다. 이 재료는 원료 가격이 저렴하고 자원이 풍부하다는 점과 희토류화합물과 산화물계가 크지 않고 고온용융법과 장시간 열처리를 하지 않아도 비교적 우수한 자기열효과를 얻을 수 있다는 특징이 있다. MnFeP<sub>1-x</sub>As<sub>x</sub>의 결정구조는 그림 2.7에 표시한 바와 같이 기본적으로 Fe<sub>2</sub>P 육방정 구조인데 Fe층과 Mn층이 번갈아 있고 P와 As는 같은 site를 차지하고 있는 형태이다.

그림 2.8은 온도에 따른 MnFeP<sub>0.45</sub>As<sub>0.55</sub>의 자기엔트로피변화를 Gd 및 Gd<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>와 비교한 것이다. Gd보다는 월등히 큰 자기엔트로피값을 가지며 Gd<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>와 유사한 성능을 가짐을 알 수 있다. 더구나 MnFeP<sub>0.45</sub>As<sub>0.55</sub>는 Gd<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>에 비해 작동온도범위를 넓게 조절할 수 있다는 장점이 있어 상온자기냉각재료로 적용하는데 유리할 것으로 기대된다. 그림 2.9는 지금까지 언급한 4가지 자기열재료의 자기엔트로피값과 온도를 비교한 결과인데, MnFeP<sub>0.45</sub>As<sub>0.55</sub>와 Gd<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>는 서로 비슷하며 La(Fe<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>)<sub>13</sub>과 MnAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>는 자기엔트로피값이 상대적으로 큰 것을 알 수 있다.

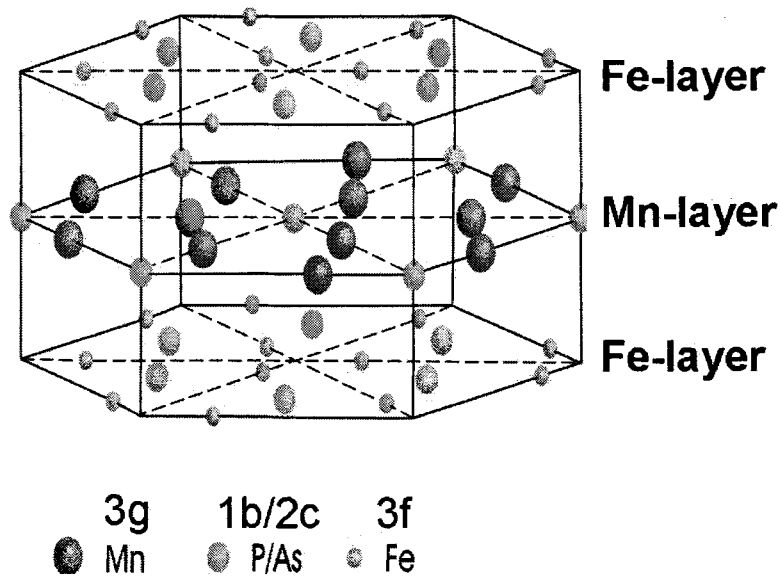


Figure 2.7. Crystal structure of MnFeP<sub>0.5</sub>As<sub>0.5</sub>.

그러나 냉각성능은 자기엔트로피값 뿐만아니라 비열에 의해 결정되므로 자기냉각기에 적용하기 위해서는 가능한 큰 자기엔트로피값과 작은 비열값을 가지는 것이 바람직하다.

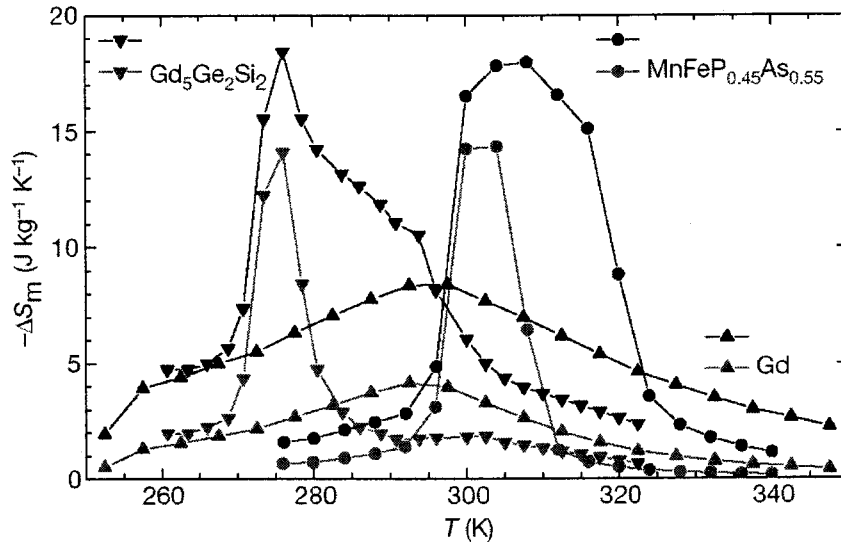


Figure 2.8. Magnetic entropy change of MnFeP<sub>0.45</sub>As<sub>0.55</sub>[24].

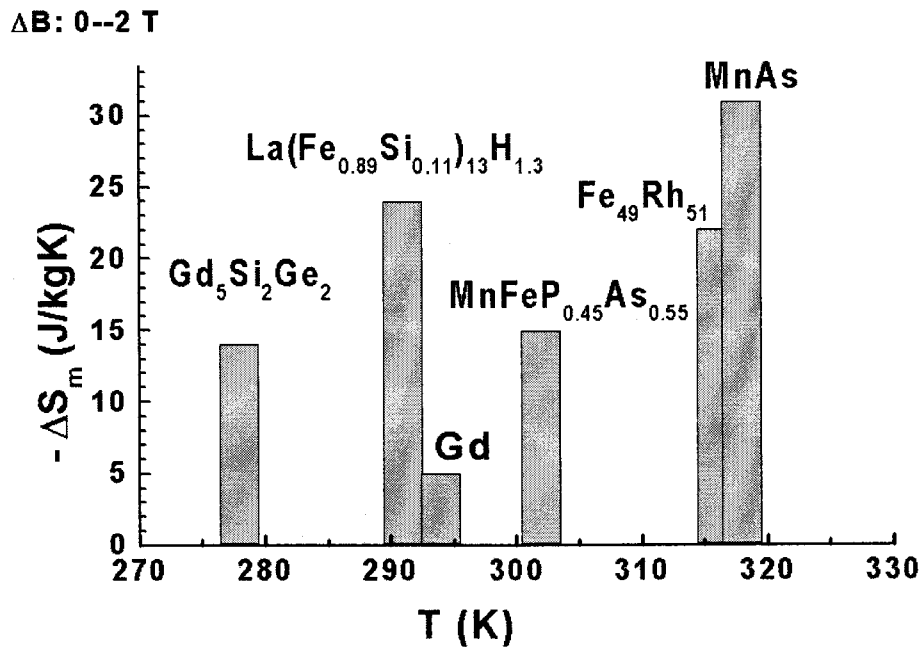


Figure 2.9. Magnetic entropy changes of some magnetocaloric materials.

그림 2.10에 온도에 따른 자기냉각능을 표시하였다. 그림 2.11에 모식적으로 나타낸 것과 같은 상온자기냉각기에 적용하기 위해서는 냉각능력이 크면서도 작동 온도범위에서 성능이 저하되지 않는 재료의 개발이 필요함을 알 수 있다.

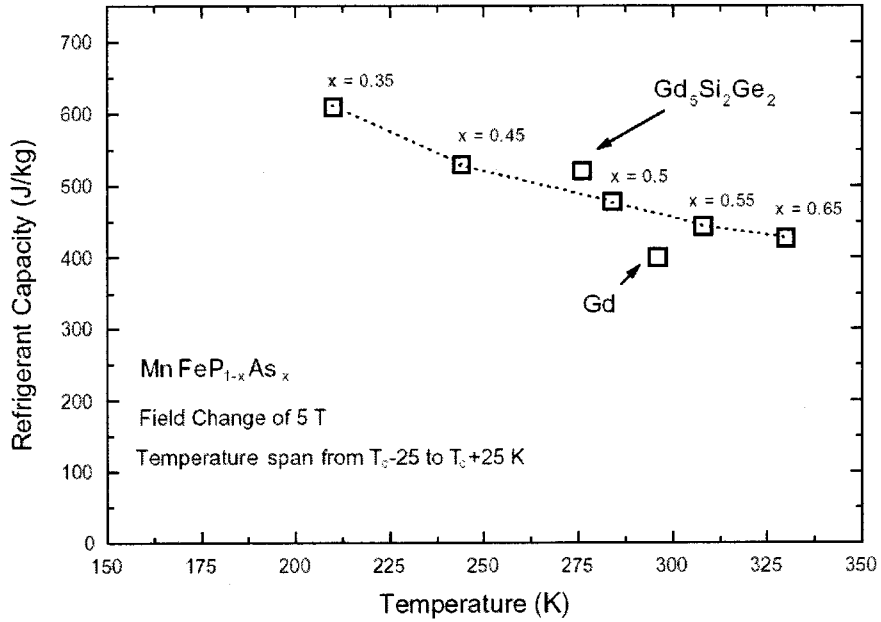


Figure 2.10. Refrigerant capacity of some magnetocaloric materials[25].

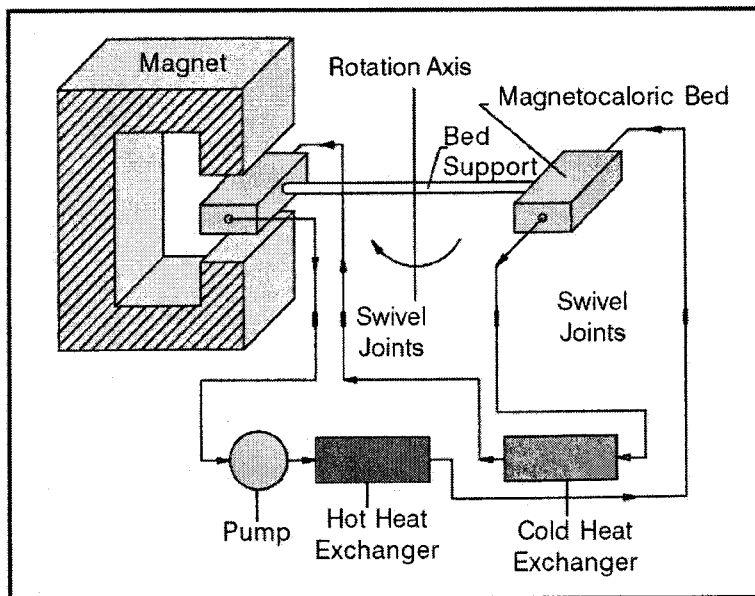


Figure 2.11. Design Concept of magnetic refrigerator.

## 제2절 국내 기술개발 현황

현재까지 국내의 자기냉각재료 관련 연구는 거의 이루어지지 않았다. 더구나 상온 근처에서 자기열효과가 큰 거대자기열재료에 대한 연구는 보고된바가 없었다. 이것은 상온 거대자기열재료에 대한 연구가 외국에서도 최근에 시작되어 국내에 잘 알려지지 않았으며 아직 가능성을 탐색하는 기초연구 단계에 있기 때문일 것이다. 한편, 상온에서 기계화학반응을 이용해 나노분말을 합성하는 연구가 최근 KIST에서 수행되었는데 본 연구과제에서 대상으로 선정한 Mn-Fe-P-As 화합물과 같이 증기압이 높은 물질(P, As)을 반응시키는데 매우 유용한 합성법이다. 기계화학반응법은 종래의 기계적합금화법(그림 2.12)과 원리는 같으나 분쇄 및 혼합과 동시에 화학반응을 일으켜(그림 2.13) 수십나노에서 수나노미터 크기의 화학적으로 균일한 반응생성물을 얻을 수 있다는(그림 2.14) 특징이 있다. 또한 입자 내부에 수많은 결함(전위, 결정입계 등)을 포함하고 있어(그림 2.15) 물질의 확산 및 반응속도의 향상 등에 유리한 물질을 얻을 수 있는 장점도 있다.

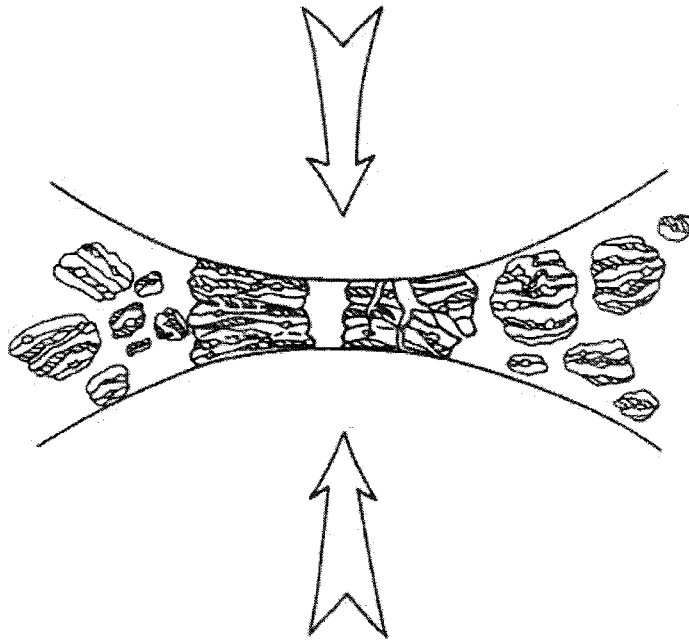


Figure 2.12. Principle of mechanochemical reaction[28]

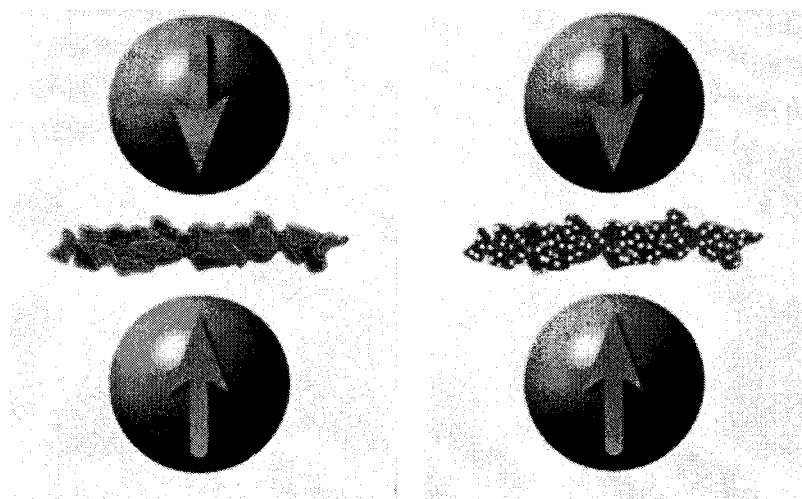
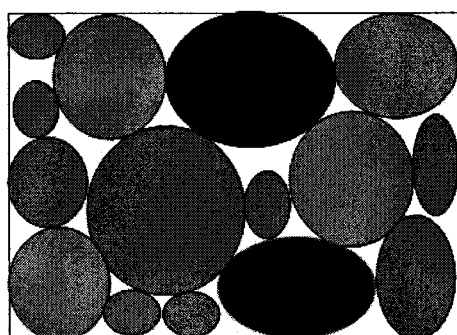
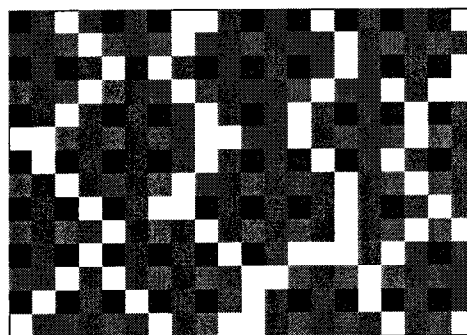


Figure 2.13. Schematic drawing of mechanochemical reaction process.



(a) Micro-scale physical mixing



(b) Nano-scale physical mixing/chemical reaction

Figure 2.14. Characteristics of mechanochemical reaction.



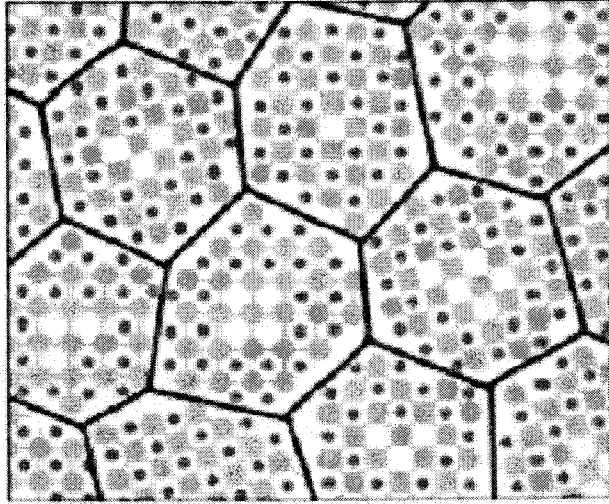


Figure 2.15. Nano-structure of mechanically activated powder

## 제 3 장 연구개발 수행내용 및 결과

### 제 1 절 실험 방법

#### 1. 나노분말 합성 및 후열처리

본 실험에 사용한 원료분말의 순도와 입자 크기는 표 3.1과 같다. 원료분말을 미리 정한 몰비가 되게 칭량한 다음 직경 5 mm의 강구 30개와 함께 30 ml 용량의 폴리에틸렌 병에 넣고 진동혼합기로 (Retsch MM-201) 20분간 혼합하였다. 균일하게 혼합된 원료분말은 내경 41 mm, 내용적 80 ml의 공구강으로 (SKD-11) 자체 제작한 밀링용기에 직경 7.9 mm의 Cr-steel 볼 10개와 함께 장입한 다음 고에너지진동밀로 (SPEX-8000) 0.5-24시간 밀링하였다. 밀링 매체로 사용한 강구와 혼합원료분말의 질량비는 (BPR) 10:1로 고정하였으며 원료분말의 칭량에서부터 밀링용기에 장입하는 과정은 고순도 알콘가스 분위기를 유지하고 있는 장갑상자 안에서 이루어 졌다.

Raw materials	Purity (wt.%)	Particle size ( $\mu\text{m}$ )
Co (coarse)	>99.9	<150
Co (fine)	>99.9	1.5 (avg.)
Cr	>99	<45
Fe	>99.9	4 (avg.)
Mn	>99.9	<75
Ni	>99.7	6 (avg.)
P (red)	>99	<150
As	>99.99	<75

Table 3.1. Specification of raw materials.

본 실험에 사용한 밀링용기는 밀링 과정 중에 원료분말과 대기와의 접촉을 차단하기 위해 viton 재질의 오링이 있는 뚜껑을 사용하였으며 밀링 전과 후의 볼과 용기의 무게 변화를 측정하여 마모에 의한 불순물 혼입량을 평가하였다. 한편, 밀링 도중에 원료분말 사이에서 반응이 갑작스럽게 일어나는가를 알아보기 위해 밀링용기 표면의 온도 변화를 비

접촉식 적외선온도계와 chart recorder를 이용하여 측정하였다.

기계화학반응법을 이용해 합성한 분말은 고에너지밀링 과정 중에 많은 내부결함이 생성되고 결정크기도 10-20 nm로 매우 작기 때문에 마치 spin-glass와 같은 자성성질을 갖는 것으로 나타났다. 따라서 적절한 후열처리를 통해 1차 자기변태를 유도하고자 밀링으로 합성한 분말을 다음과 같은 조건에서 열처리하였다. 우선 합성한 분말을 직경 6 mm의 동전모양으로 가압성형한 다음 내경 6.5 mm 석영관에 넣고  $2 \times 10^{-2}$  torr 까지 진공배기한 다음 봉입하였다. 진공봉입한 시료를 box furnace에 넣고 가열하였는데 승온속도는  $1-10$  °C/min, 유지온도는  $650 - 900$  °C, 유지시간은 2-48시간, 냉각속도는  $1$  °C/min에서 water quenching 까지 다양하게 변화시켰다. 그림 3.1에 분말합성과정을 도식적으로 나타내었으며 이 때 사용된 장갑상자, 밀링장치 및 진공봉입장치 사진도 함께 나타내었다.

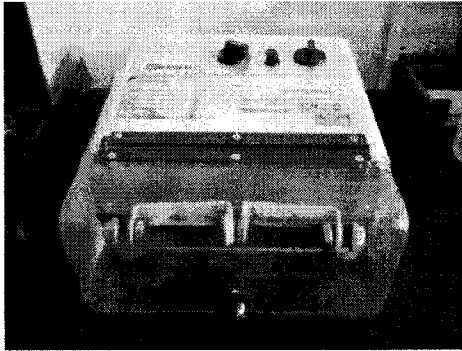
## 2. 결정구조, 상조성 및 결정크기 측정 분석

고에너지볼밀링으로 합성한 나노분말과 열처리한 시료는 XRD 분석을 통해 상조성, 결정크기를 분석하였다. 결정립 크기는 instrumental broadening을 고려한 Scherrer식을 이용하여 계산하였다. 결정립 크기와 격자상수를 계산하는데 사용한 분말회절패턴은 분당 0.5 degree 로 스캐닝하여 얻었으며 상조성의 평가를 위한 회절패턴은 분당 4 degree의 속도로 스캐닝하여 얻었다.

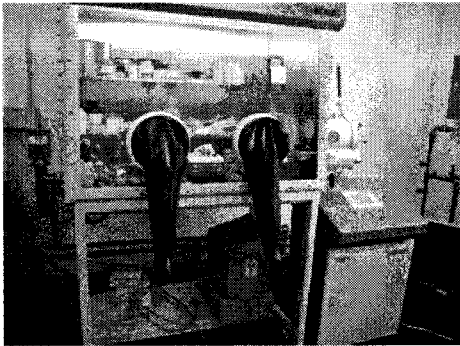
FEG-SEM을 이용하여 원료의 형상과 밀링 시간에 따른 분말 입자 크기 및 형상 변화를 관찰하였으며, 입도분석기를 이용하여 입자 입도분포 및 평균입자크기를 측정하였다.

## 3. 자기열 특성 측정 분석

합성 직후 및 열처리 후 시료의 온도에 따른 자기적 성질의 변화를 SQUID를 이용하여 측정하였다. 측정 시료의 무게는 5-10 mg 이었으며 M-T curve는 0.05 -0.2 Tesla에서 측정하였고 자기엔트로피값은 1 Tesla에서 측정하였다. 측정온도간격은 10 K였으며 100 - 350K 사이에서 측정하였는데, 측정을 시작하기 전에 자기장하에서 시료를 100K까지 냉각한 다음 온도를 올리면서 측정하였다.



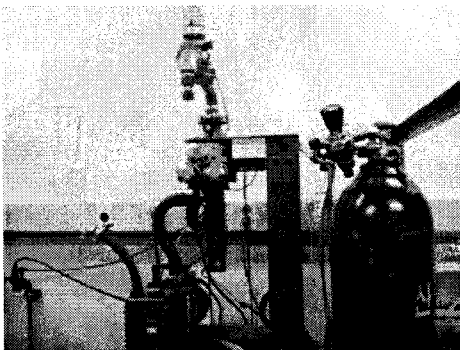
Pre-mixing process



Inert-gas charging



HEBM process



vacuum sealing  
& post-annealing

Figure 3.1. Raw materials handling and sample preparation procedure.

## 제 2 절 연구 결과

### 1. 2원계 전이금속화합물 (binary transition metal phosphides)

Mn과 P를 2:1(본 보고서에서 원료의 혼합비는 별도로 표기하지 않는 한 모두 몰비를 나타낸다)로 혼합한 시료를 밀링한 후 XRD로 상조성을 측정된 결과는 그림 3.2와 같다. 밀링시간이 45분인 시료에서는 반응생성물이 관찰되지 않았으나 65분 후에는  $Mn_2P$ 가 형성되었으며 이 때 소량의  $Mn_3P$ 와 MnP 상도 함께 형성되었음이 관찰되었다. 4시간 밀링 후에는 중간생성물인  $Mn_3P$ 가 사라졌으며 아주 작은 양의 MnP상과 함께  $Fe_2P$  육방정 결정구조를 가지는  $Mn_2P$ 가 주요상임을 확인하였다. 실제로 밀링 시작한 후 약 55분 경에 밀링용기 표면의 온도가 급격히 상승한 것이 관찰되었으며 이것은 소위 기계화학적 활성화에 의한 자발적 반응(mechanically activated self-sustaining reaction, MSR)이 일어났다는 것을 나타내며 이 관찰결과는 45분 밀링한 시료에서는  $Mn_2P$ 가 전혀 관찰되지 않았으나 65분 밀링한 시료에서는  $Mn_2P$ 가 대부분이었다는 상조성 측정 결과와도 일치한다. 이와 같은 MSR 현상은 반응엔탈피를 비열로 나눈 값  $-\Delta H/C_p$  (반응이 단일조건에서 일어났다고 가정할 때의 반응온도에 비례함)이 매우 커서 한번 반응이 국부적으로 일어나면 전체 반응이 자발적으로 일어나 수 초의 매우 짧은 시간에 끝나버리는 다른 반응계에서도 [30-35] 빈번히 관찰되는 현상이다.

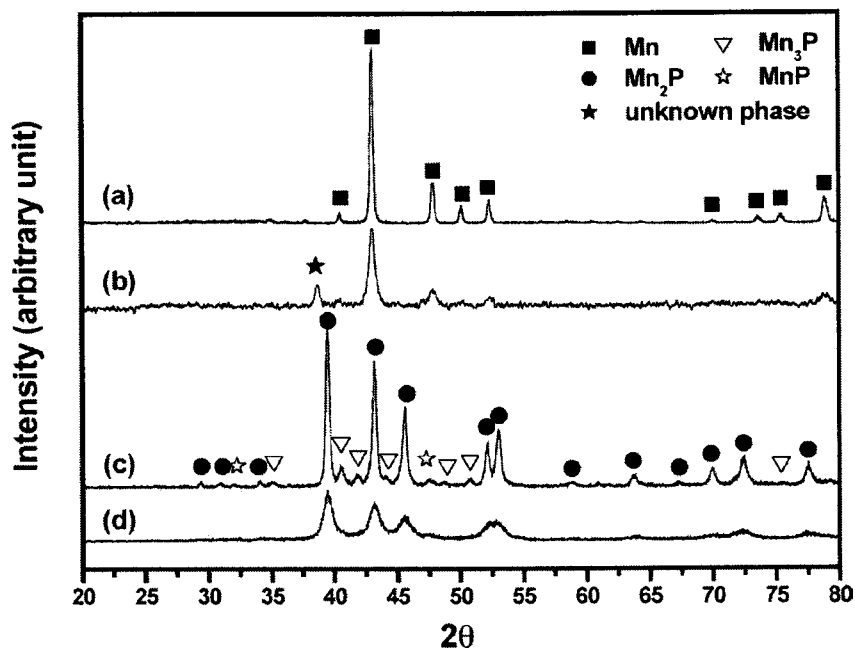


Figure 3.2. XRD patterns of Mn+P with milling time: (a) raw mixture; (b) 45 min; (c) 65 min; and (d) 4 h.

표 3.2에 의하면 MnP와 Mn<sub>2</sub>P의  $-\Delta H/C_p$  값은 서로 비슷하며 MCR 반응을 일으킬 수 있는 정도의 값이나 Mn<sub>3</sub>P는 훨씬 작은 값을 가짐을 알 수 있다. MSR 에 의해 생성된 물질은 대부분 Mn<sub>2</sub>P이며 함께 생성된 소량의 MnP와 Mn<sub>3</sub>P는 계속되는 밀링과정에서 반응하여 궁극적으로 Mn<sub>2</sub>P가 되는 것을 그림 3.2에서 알 수 있다.

Table. 3.2. Thermodynamic properties of some transition metal phosphides.

Materials	$-\Delta H_{298}$ (kJ/mol)	$-\Delta H/C_p$ (K)
Cr <sub>2</sub> P	n/a <sup>a</sup>	n/a <sup>a</sup>
Cr <sub>3</sub> P	-246	1980
MnP	-113	2000
Mn <sub>2</sub> P	-188	1960
Mn <sub>3</sub> P	-184	1410
FeP	-125	1700
Fe <sub>2</sub> P	-160	1740
Fe <sub>3</sub> P	-242	1910
CoP	-146	2410
Co <sub>2</sub> P	-188	2170
Ni <sub>2</sub> P	-164	1970
Ni <sub>12</sub> P <sub>5</sub>	n/a <sup>a</sup>	n/a <sup>a</sup>
Ni <sub>3</sub> P	-200	1780
MnAs	-57	780

$\Delta H_{298}$  and  $C_p$  data were taken from HSC Chemistry<sup>®</sup> databases developed by Outokumpu.

<sup>a</sup> Not available.

Ni와 P사이의 반응은 상대적으로 매우 빠르게 나타났는데 15분 밀링한 시료에서 이미 상당량의 Ni<sub>2</sub>P와 Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub>상이 관찰되었다. 그러나 반응하지 않은 상당량의 Ni도 함께 관찰되었는데 이것은 Ni와 P 사이에는 MSR 이 일어나지 않고 반응이 점진적으로 진행되었다는 것을 나타낸다. 실제로 그림 3.3으로부터 밀링시간이 증가하면서 Ni<sub>2</sub>P 상은 계속 증가하고 Ni 상은 사라지나 소량의 Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub>상은 4시간 밀링해도 계속 남아있는 것을 알 수 있다. 한편, Ni<sub>2</sub>P의 결정 크기는 30분 밀링 후에 이미 약 12 nm 정도로 매우 미세하게 되었으며 계속되는 밀링에 의해서는 그 크기가 크게 감소하지 않는 것을 확인하였다. 그러나  $-\Delta H/C_p$  값이 Mn<sub>2</sub>P와 비슷함에도 불구하고 MSR이 관찰되지 않은 이유는 아직 불명확하다.

입자가 조대한 Co분말을 P와 반응시킨 경우는 Ni-P 와 마찬가지로 반응이 점진적으로 진행되는 것이 관찰되었다. 실험에 사용한 조대한 Co 분말은 육방정과 입방정 결정구조를 함께 포함하고 있었으며 (그림 3.4) 2시간 밀링 후에도 원료 Co가 관찰되었다. 3시간 밀링한 시료에서는 Co, Co<sub>2</sub>P 및 CoP가 모두 관찰되었으며 4시간 밀링한 시료는 정방정 Co<sub>2</sub>P상이 대부분이었고 소량의 CoP상과 미반응한 Co도 관찰되었다. 16시간 밀링한 시료에서는 Co<sub>2</sub>P 상만 관찰되었다. 이상의 결과로부터 Co와 P 사이의 반응은 먼저 CoP가 점진적으로 형성되고 Co와 CoP가 반응해 궁극적으로 Co<sub>2</sub>P가

형성되는 경로를 거치는 것으로 판단된다.

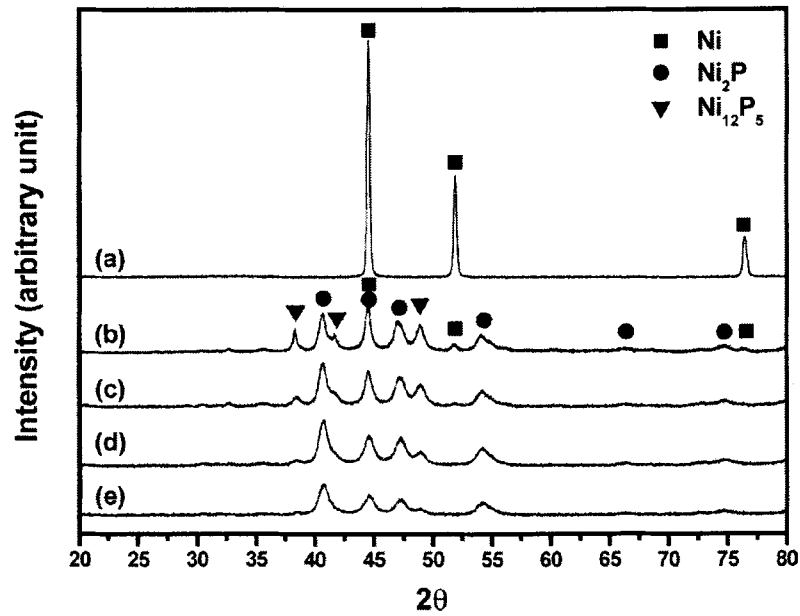


Figure 3.3. XRD patterns of Ni + P with milling time: (a) raw mixture; (b) 15 min; (c) 30 min; (d) 2 h; and (e) 4 h.

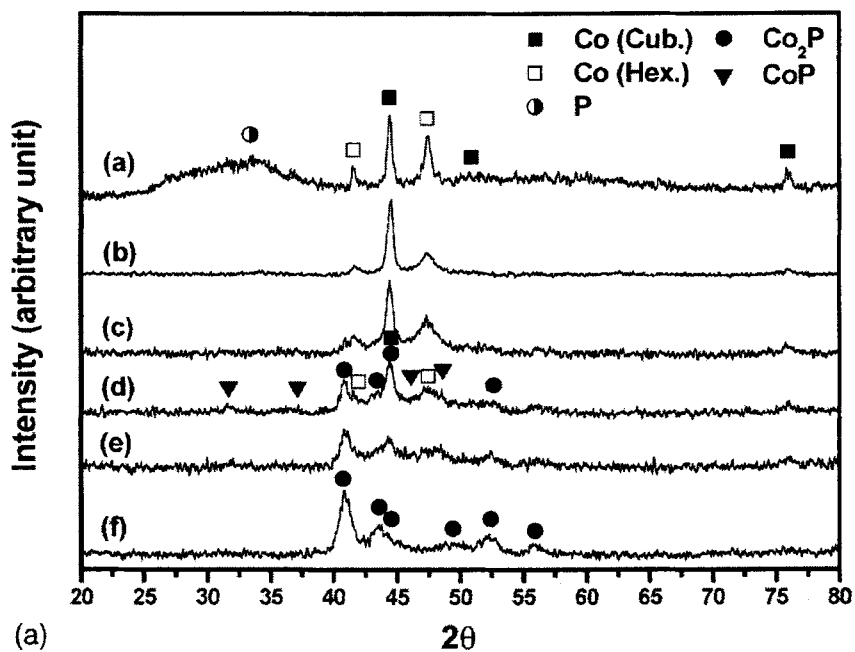


Figure 3.4. XRD patterns of coarse Co + P with milling time: (a) raw mixture; (b) 3 h; (c) 4 h; and (d) 16 h.

한편, 미세한 Co와 P를 원료로 사용해 밀링한 시료에서는 밀링 시작 후 15분 만에 MSR 현상이 관찰되었으며 비교적 조대한 결정크기를 갖는 Co<sub>2</sub>P 상만 관찰되었다. 2시간 밀링한 시료에서도 Co<sub>2</sub>P 상만 관찰되었으며 결정크기가 감소하는 것도 관찰할 수 있었다. 이 결과는 표 3.2에 제시한 열역학 계산결과와도 일치하는 것이며 원료의 입자크기가 MSR현상에 큰 영향을 미칠 수 있다는 중요한 사실을 말해주고 있다.

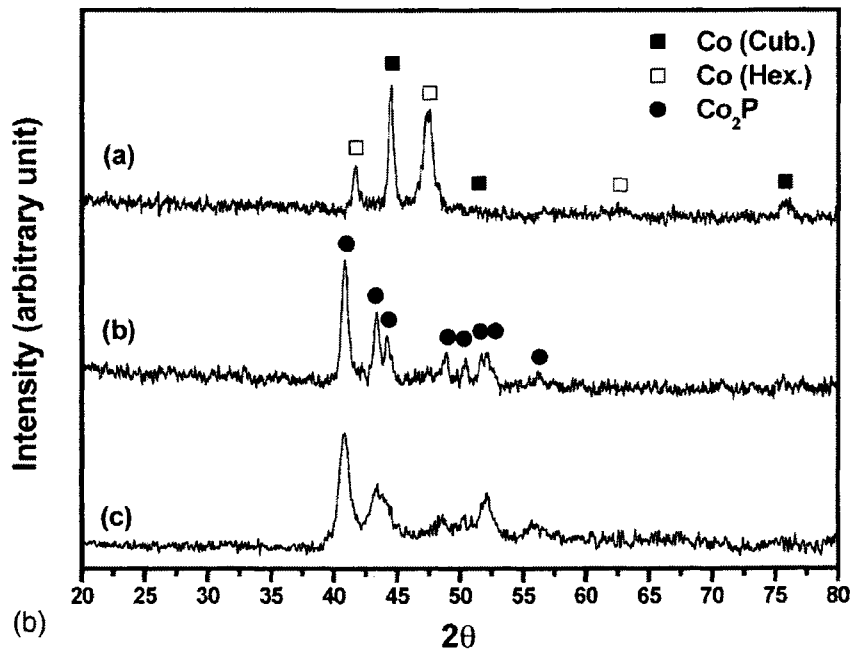


Figure 3.5. (b) XRD patterns of fine Co + P with milling time: (a) 11 min; (b) 24 min; and (c) 2 h.

Fe와 P 사이의 반응은 다른 시스템에 비해 매우 느린 것으로 나타났다. 4시간 밀링 후에도 약간의 Fe<sub>2</sub>P가 형성되었으며 12시간 후에도 상당량의 미반응 Fe가 관찰되었다(그림 3.6). 그러나 24시간 밀링한 시료에도 XRD에서 관찰되지 못한 매우 미세한 미반응 Fe가 남아 있는지는 불명확하다.

Cr와 P 사이의 반응은 Fe와 P 사이의 반응보다 더욱 느리게 진행되는 것으로 나타났는데, 24시간 밀링 후에도 대부분은 미반응 Cr상이었으며 (그림 3.7) Cr-P 사이의 화합물로 여겨지는 소량의 반응생성물이 관찰되었다. 그림 3.8에는 4시간 밀링 후 각 시료의 결정 크기를 측정한 결과를 나타내었다. 다른 화합물과 달리 Cr-P에서는 Cr의 결정립 크기가 상대적으로 조대하게 나타났는데 이것은 Cr의 물리적 성질에 기인한 것으로 생각한다.



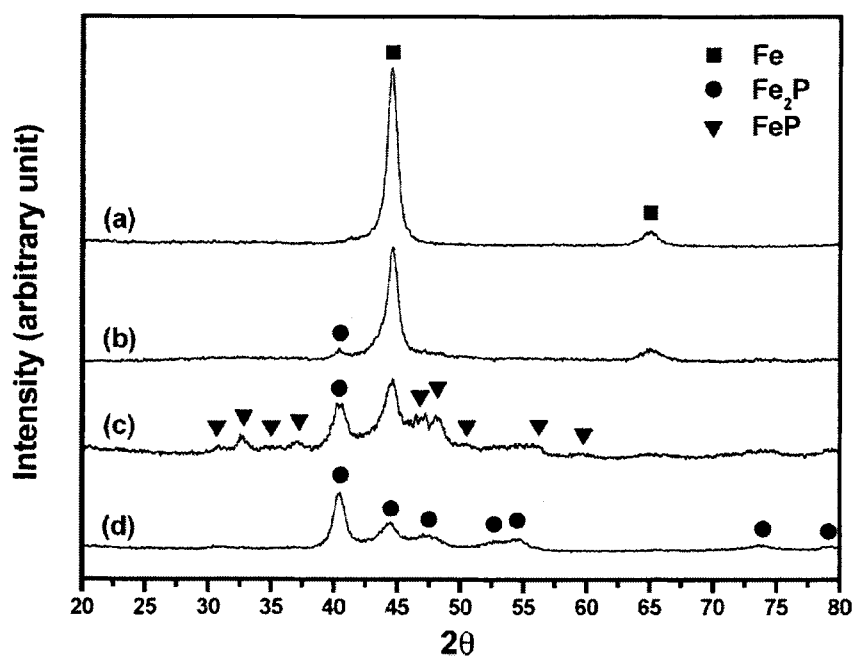


Figure 3.6. XRD patterns of Fe + P with milling time: (a) raw mixture; (b) 4 h (c) 12 h; and (d) 24 h.

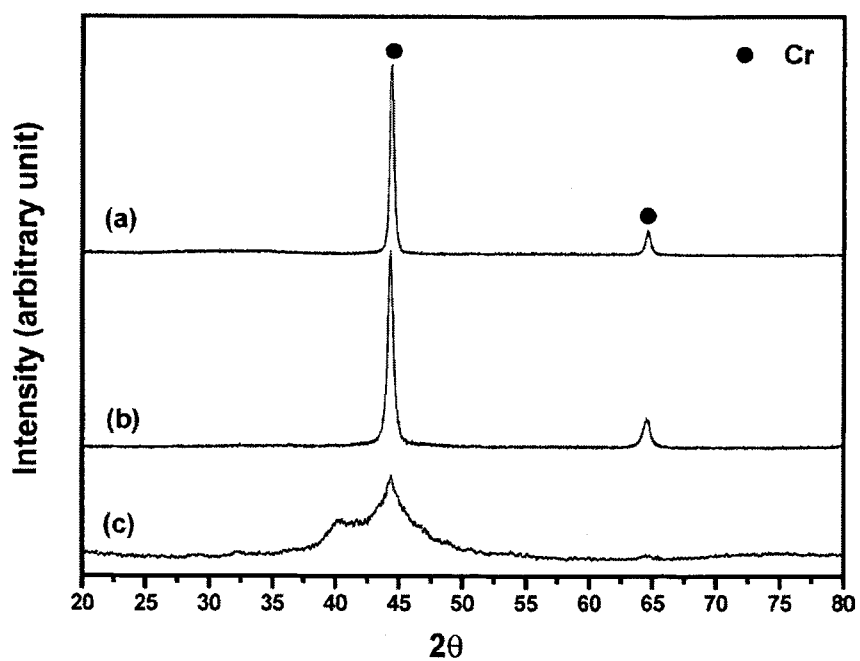


Figure 3.7. XRD patterns of Cr + P with milling time: (a) raw mixture; (b) 4 h and (c) 24 h.

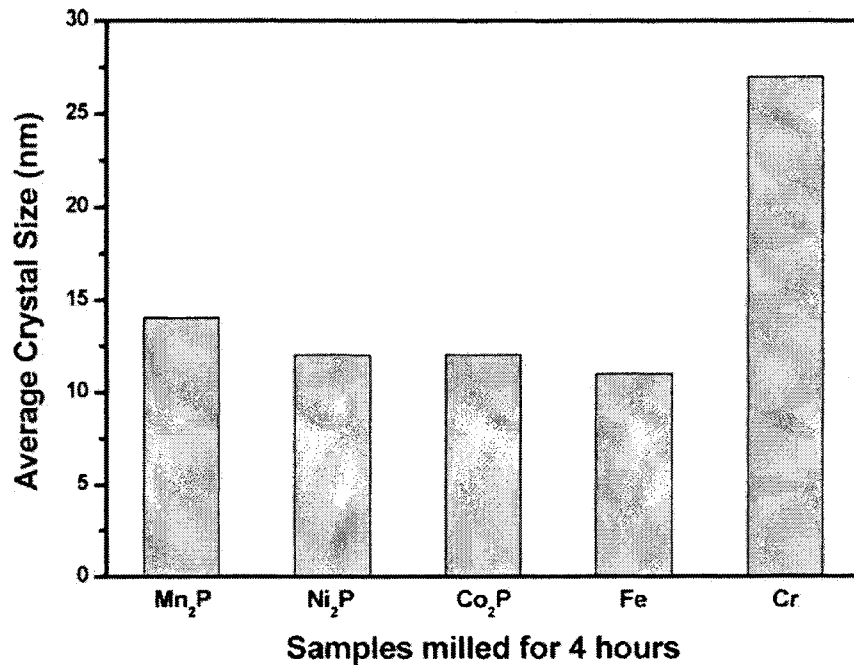


Figure 3.8. Crystallite size after 4 h of milling.

그림 3.9와 3.10에 원료혼합분말과 밀링반응생성물 분말의 SEM 이미지를 나타내었다. P 입자는 각이 지고 상대적으로 조대한 것을 알 수 있으며 조대한 구형의 Co 분말은 미세한 작은 입자의 응집체임을 알 수 있다. Fe 입자도 구형을 띠고 있으나 조대한 Co 분말과는 달리 하나의 입자로 구성되어 있었다. Ni과 Cr 분말은 비교적 둥근 모양을 하고 있으나 Mn 분말은 각진 모습을 하고 있다. 그림 3.10에 나타난 밀링반응 생성물의 형상이 시스템에 따라 다른 것을 알 수 있는데, Mn-P의 경우 조대한 분말과 미세한 분말이 함께 섞여 있다. 미세한 입자는 MSR 현상과 관련이 있을 것으로 추정되나 확실한 직접적인 증거는 없다. Fe-P와 Cr-P를 비교해보면 Cr-P의 경우 조대한 응집체를 Fe-P보다 상대적으로 많이 함유하고 있다. 이것은 Cr-P의 경우 대부분의 입자가 미반응 Cr인 반면, Fe-P의 경우는 반응생성물인 Fe<sub>2</sub>P이기 때문일 것으로 추정된다. 이것은 Cr-P에서 조대한 미반응 P입자가 빈번히 발견된 것과도 일치하는 결과이다.

그림 3.11에는 밀링반응으로 합성한 분말을 923K와 1173K에서 각각 2시간 열처리한 시료의 XRD 측정결과를 나타내었다. Co-P를 제외하고는 소량의 이차상(second phase)이 관찰되었는데, Mn-P에서는 Mn<sub>3</sub>P가, Fe-P에서는 Fe<sub>3</sub>P, Ni-P에서는 Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub>상이 각각 관찰되었다. 이 결과는 Co-P 이원계에서는 CoP와 Co<sub>2</sub>P이외에 다른 Co-rich 화합물이 존재하지 않는다는 평형상태도 data와[36] 잘 일치하고 있다. 본 실험에 사용한 P의 순도가 다른 금속원료분말의 순도에 비해 상대적으로 낮을 뿐만아니라 비록 온도는 상대적으로 낮지만 후열처리 과정에서 선택적으로 P가 증발했기 때문에 소량의 metal-rich 상이 존재하는 것으로 추정된다. 밀링반응 직후 시료는 수 십 나노미터 이하의 매우 미세한 결정입자 상태로 존재하기 때문에 소량의 metal-rich 상이 존재한다해도 peak가 매우

broad하고 작기 때문에 XRD pattern 으로부터 쉽게 관찰하지 못했을 것이다. 이상의 결과로부터 원료의 혼합비와 순도를 정밀하게 제어하는 것이 원하지 않는 이차상이 없는 단일상을 얻는데 매우 중요하다는 것을 알 수 있다.

한편, Cr-P 밀링반응 시료를 진공봉입한 석영관은 열처리 과정에서 터졌는데 이것은 미반응한 상당량의 P가 고온에서 승화되면서 석영관 내부에 압력이 증가했기 때문이라 사료되며 실제로 Cr-P 의 경우  $Cr_2P$  합성반응이 별로 일어나지 않았다는 것을 뒷받침하고 있다. 반면, Fe-P의 경우는 소량의 P가 남아 있었음에도 불구하고 석영관이 터지지 않았는데 이것은 열처리 초기 비교적 저온에서 Fe와 P가 빠르게 반응하여 안정한  $Fe_2P$ 를 형성했기 때문으로 추정된다.

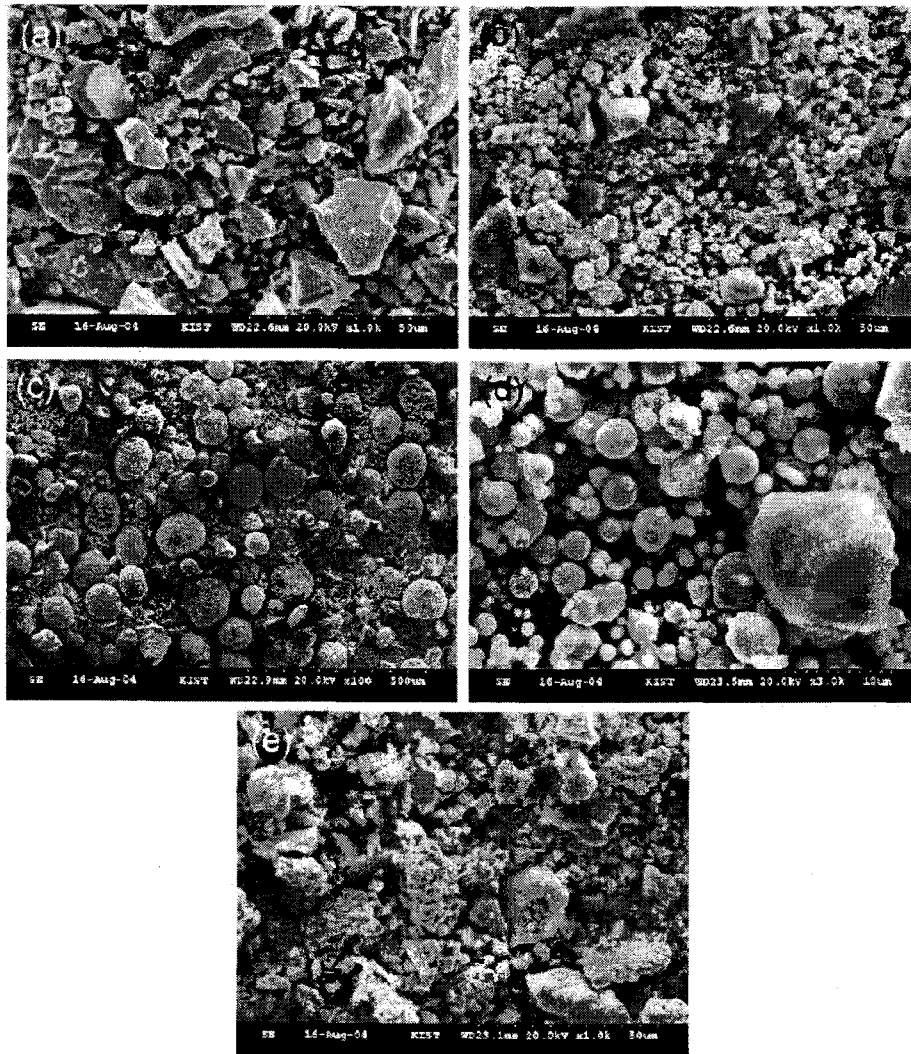


Figure 3.9. SEM images of starting mixtures: (a) Mn-P; (b) Ni-P; (c) Co-P; (d) Fe-P; and (e) Cr-P.

이상의 결과로부터 상온 근처에서의 기계화학반응법과 상대적으로 빠르고 간단한 후열처리과정을 적용해 phosphides와 arsenides를 포함한 전이금속화합물을 합성하는 것이 효과적인 수단이라는 것을 확인하였다.

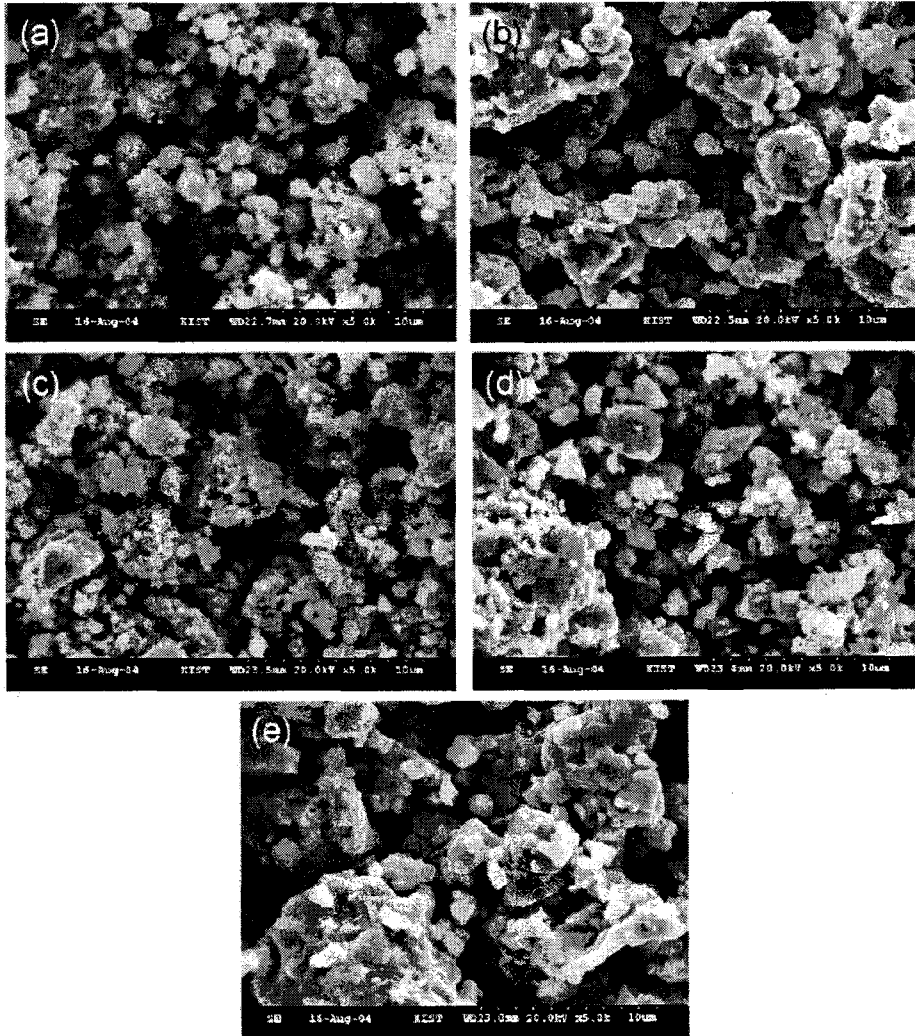


Figure 3.10. SEM images of samples: (a)  $Mn_2P$ ; (b)  $Ni_2P$ ; (c)  $Co_2P$  milled for 4 h; (d) Fe-P; and (e) Cr-P milled for 24 h.

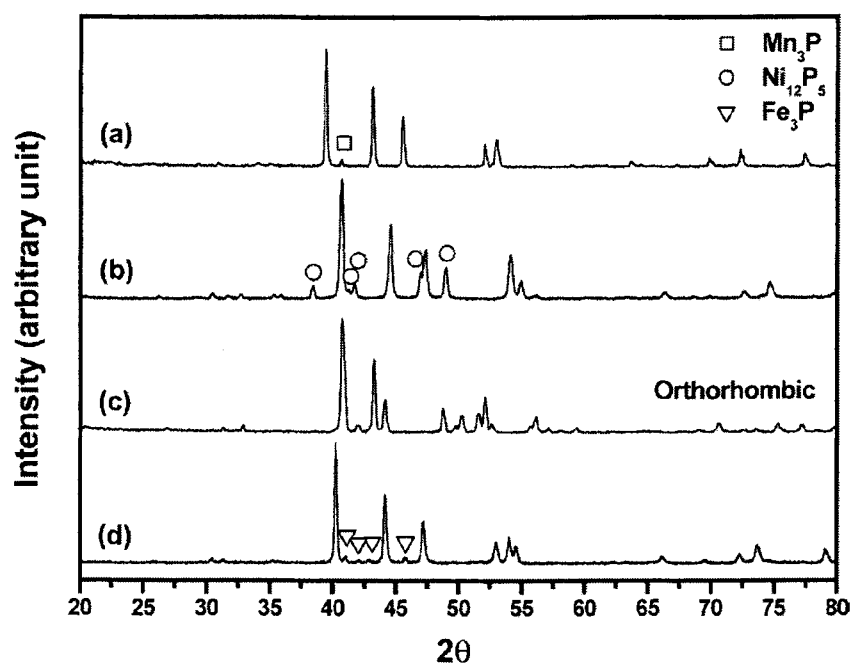


Figure 3.11. XRD patterns of annealed powders: (a)  $\text{Mn}_2\text{P}$ ; (b)  $\text{Ni}_2\text{P}$ ; (c)  $\text{Co}_2\text{P}$ ; and (d)  $\text{Fe}_2\text{P}$

## 2. 4원계 전이금속화합물 ( Mn-Fe-P-As system)

자기열효과가 우수한 4원계 전이금속화합물을 기계화학반응법으로 합성하고 후열처리한 다음 자기열특성을 측정된 연구결과를 요약하면 다음과 같다.

### 가. 나노분말 합성 및 후열처리

Mn, Fe, P 및 As를 혼합해 고에너지볼밀링한 시료의 XRD 측정 결과를 그림 3.12에 나타내었다. 2시간 밀링한 시료에서 Fe<sub>2</sub>P상이 관찰되었으며 24시간까지 밀링시간을 늘려도 상조성에는 변화가 없었다. 앞서 기술한 Mn-P의 경우와 마찬가지로 약 110분 밀링했을 때 MSR이 일어나는 것을 관찰하였는데(그림 3.13) Mn-P의 경우보다는 약 2배 긴 시간이다. 이것은 Mn이나 P보다 상대적으로 반응성이 낮은 Fe와 As를 첨가했기 때문일 것으로 추정된다. 실제로 Mn과 As를 1:1로 혼합해 16시간까지 밀링한 결과, 반응이 매우 느리며 미반응 원료가 상당량 남아있는 것이 확인되었다. 또한 MSR이 일어나지 않는 것이 확인되었는데 이것은 표 3.2에 제시한 열역학 계산결과와도 일치한다.

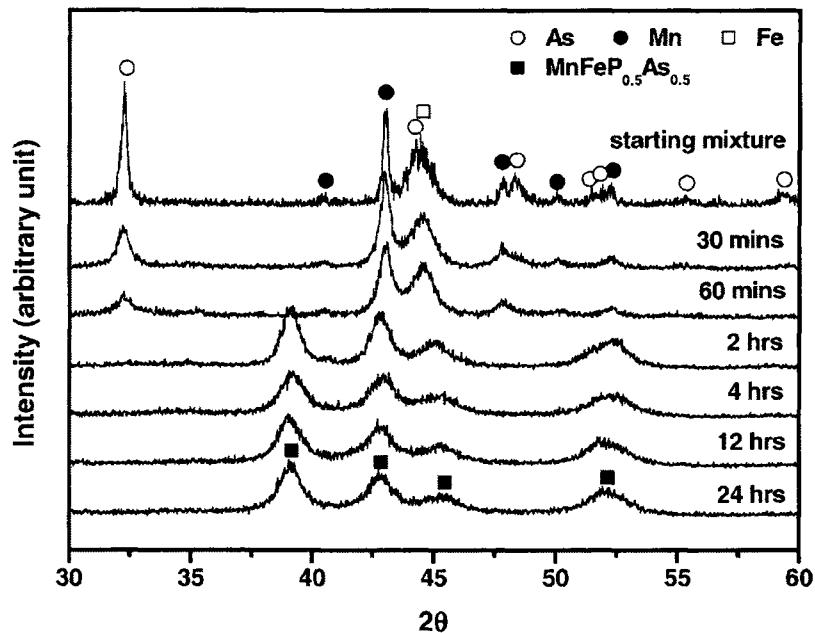


Figure 3.12. XRD patterns of MnFeP<sub>0.5</sub>As<sub>0.5</sub> powders.

밀링시간에 따른 원료와 반응생성물의 결정 크기의 변화를 그림 3.14에 나타내었다. 밀링 초기에 원료분말의 결정크기가 급격히 감소해 1시간 후 약 20 nm까지 도달했으며 이후 지속되는 밀링으로 10 nm까지 감소하였으나 추가 밀링에 의한 결정 크기의 미세화 효과는 크지 않았다.

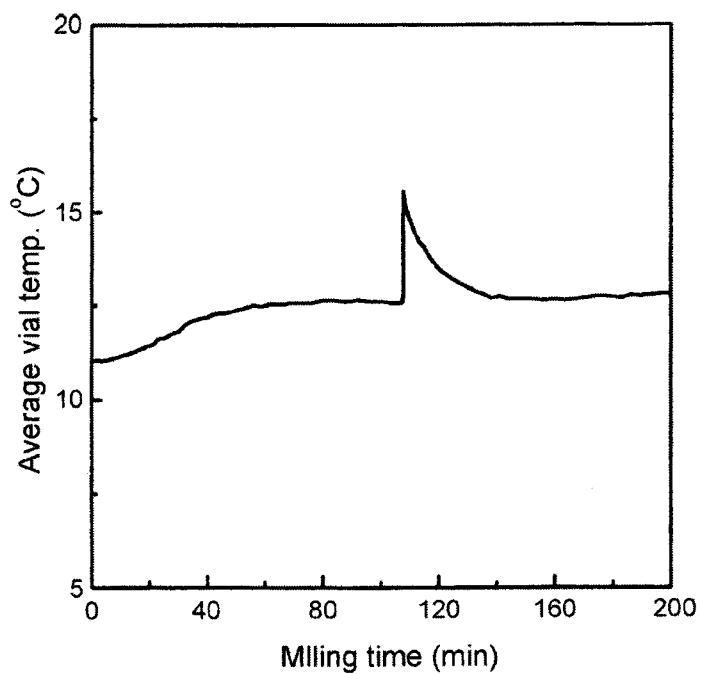


Figure 13. Change of average vial surface temperature during high energy ball milling

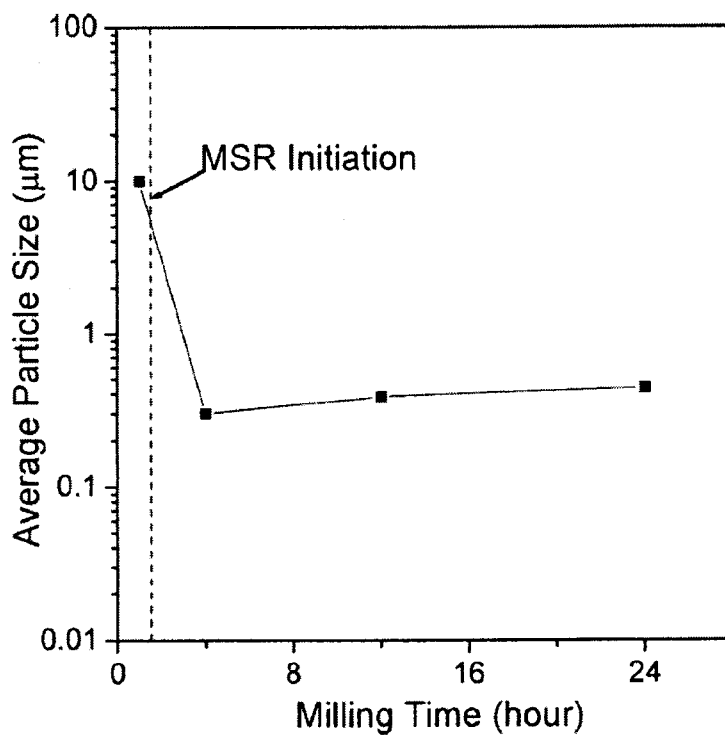


Figure 14. Average particle size of product powders with milling time.

그림 3.15는 밀링시간에 따른 분말형상의 변화를 알아보기 위해 얻은 SEM 이미지들이다. 30분 밀링한 시료에서는 미세한 Fe와 Mn 입자가 관찰되었으며 상대적으로 조대한 P 및 As 입자도 관찰되었다. MSR 직후 대부분의 입자는 매우 미세하게 되었으나 이후 12시간까지 밀링해도 입자 크기는 크게 감소하지 않는 것으로 보인다. 다만 미세한 입자끼리 서로 응집하는 경향이 증가하는 것을 관찰할 수 있었다.

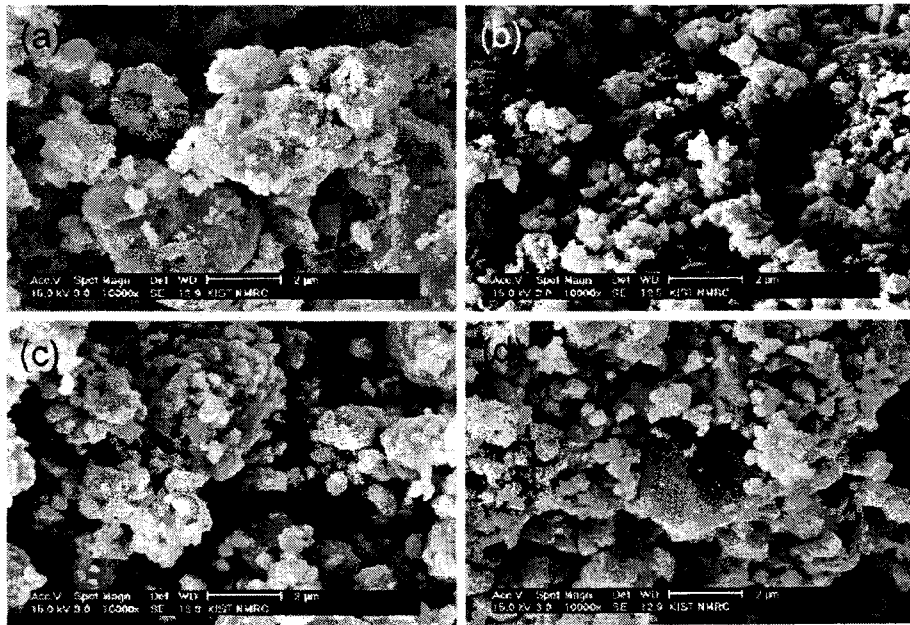


Figure 3.15. SEM images of MnFeP<sub>0.5</sub>As<sub>0.5</sub> with milling time: (a) 30min; (b) 2h; (c) 4h; and (d) 12h.

MnFeP<sub>1-x</sub>As<sub>x</sub>에서 As 함량이 증가함에 따른 잠복기간의 (incubation time) 변화는 그림 3.16과 같다. x 값이 증가함에 따라 잠복기간도 90분에서 120분으로 증가함을 알 수 있다. 이것은 Mn 또는 Fe와의 반응성이 P에 비해 상대적으로 낮은 As의 분율이 증가하면서 Mn 및 Fe와 P 사이의 직접 접촉 면적이 감소하였거나 MSR이 일어나는 임계 결정크기에 도달하는 시간이 길어졌기 때문인 것으로 설명할 수 있을 것이다.

한편, 밀링 전후의 불과 용기의 무게 변화를 측정한 결과, 그림 3.17에 나타난 바와 같이 밀링 시간에 관계없이 혼합원료중량의 약 1.2 wt% 정도로 일정하게 나타났다. 대부분의 고에너지볼링법이 갖고 있는 문제점 가운데 하나가 불과 용기 내벽의 마모에 의한 과도한 불순물의 혼입인데 본 실험에서는 불과 용기내벽의 마모량이 상대적으로 매우 작을 뿐만 아니라 혼입된 불순물의 90% 이상이 Fe이기 때문에 원료혼합과정에서 이점을 고려한다면 불순물 혼입으로 인한 반응생성물의 오염 문제는 거의 없을 것으로 추정된다.



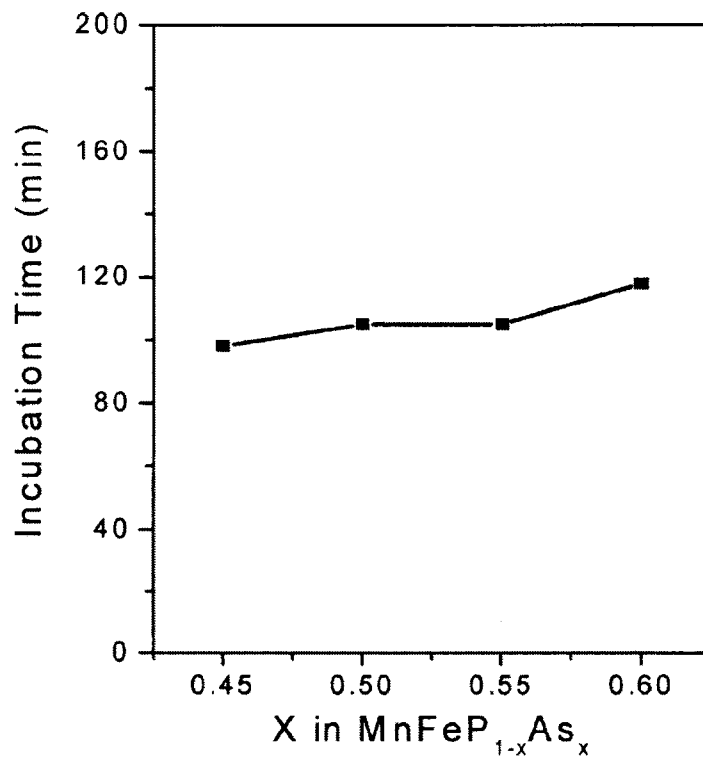


Figure 3.16. Change of incubation time for mechanically induced self-sustaining reaction with As content

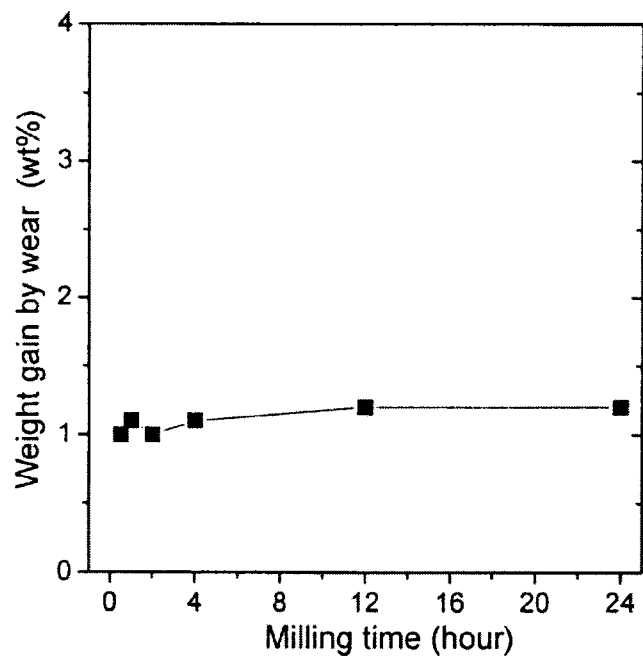


Figure 3.17. Weight gain from erosion of balls and vial with milling time.

## 나. 자기열 특성

기계화학반응법으로 합성한 시료와 후열처리를 한 시료 및 기존의 고온고상법으로 합성한 3가지 시료의 M-T curve 측정 결과를 그림 3.18에 나타내었다. 밀링 직후의 시료는 전형적인 spin glass의 특성을 보이고 있는데 이것은 밀링과정 중에 물질 내부에 많은 결함이 생성되고 결정 크기가 작아 수 많은 결정입계가 형성되었기 때문일 것으로 추정된다. 그러나 합성 후 1173K에서 2시간 열처리한 시료는 전형적인 거대 자기열 재료의 특성을 보이고 있다. 즉, 250K 부근에서 급격한 자기변태가 일어났는데 이것은 기존 고온 고상법으로 합성한 시료(그림 3.18c)와 비슷한 변태양상을 보이고 있다. 다만, 고온고상반응법으로 합성한 시료의  $T_c$ 가 밀링후 열처리한 시료보다 다소 높게 나타난 것은 열처리 과정에서 P가 선택적으로 승화하는 현상 때문에 조성이 약간 달라졌기 때문일 것으로 추정된다. 이상의 결과로부터 종래의 고온 고상반응법에 비해 반응시간이 매우 짧고 간단한 상온 기계화학반응법으로 자기열 효과가 우수한 자기열재료를 합성할 수 있다는 것을 확인하였다.

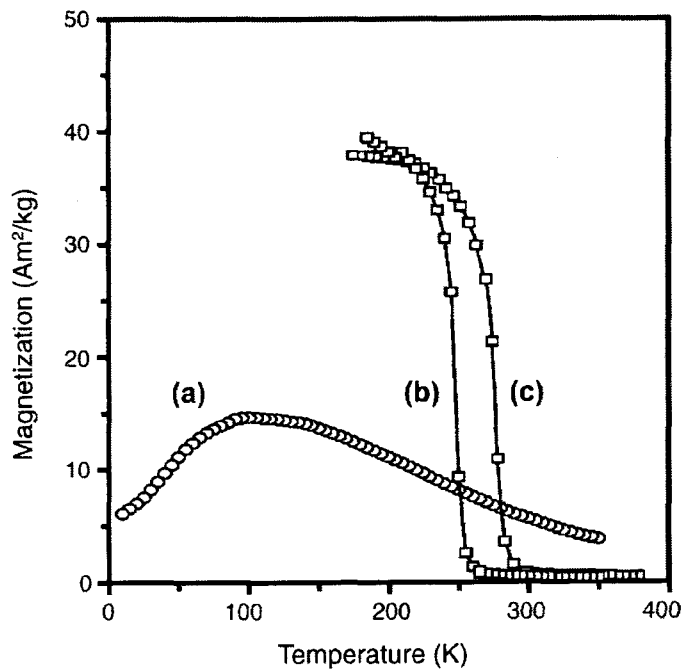


Figure 3.18. M-T curves of (a) as-milled powder, (b) annealed powder and (c) powder synthesized at 923K for 24 h and 1173K for 48 h without prior milling.

그림 3.19에 기계화학반응법으로 합성한 다음 후열처리를 거친 시료와 고온고상반응법으로 합성한 시료의 자기엔트로피값을 비교하였는데 서로 큰 차이가 없는 것을 알 수 있다.

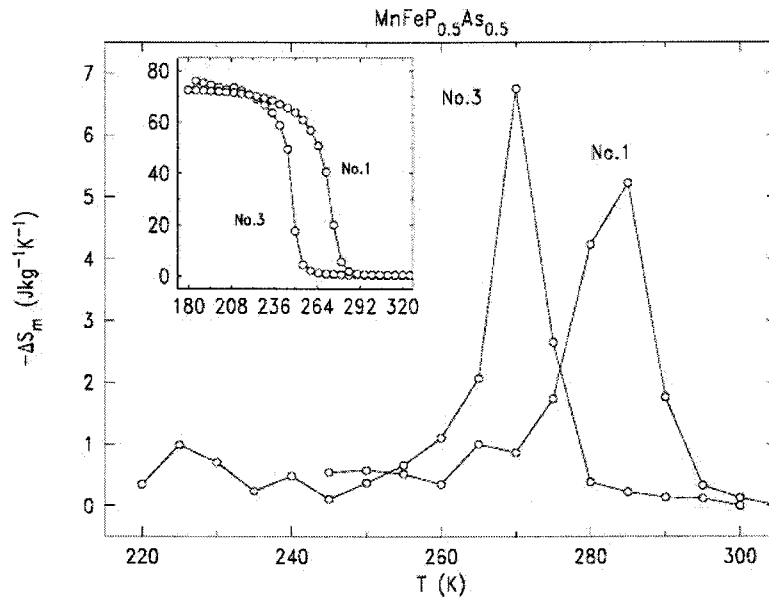


Figure 3.19. Temperature dependence of magnetic entropy change for field change of 1 T: (a) mechanochemically reacted and post-annealed sample and (b) sample synthesized by high-temperature reaction without prior milling.

그림 3.20에 As 첨가량이 증가함에 따라 4시간 밀링 후 반응 생성물의 상조성 변화를 나타내었다.  $x = 0.6$ 까지  $\text{Fe}_2\text{P}$  결정 구조를 가지는 단일상을 얻을 수 있었으나  $x = 0.62$  이상에서는 반응이 거의 일어나지 않았음을 알 수 있다. 이것은 As 함량이 증가하면서 MSR 반응이 일어나지 않아 반응 속도가 급격히 느려지기 때문일 것으로 추정되며 앞서 설명한 Mn-As 사이의 밀링반응 결과와도 일치한다. 그러나 후열처리를 하면 그림 3.20b에 나타난 바와 같이  $x = 0.62$ 와  $0.65$ 인 시료 모두  $\text{Fe}_2\text{P}$  결정구조를 가지는 단일상만 존재하는 것을 확인하였다. 한편, 거의 모든 시료에서 소량의  $\text{NiAs}$  결정구조를 가지는 이차상이 관찰되었는데 정확한 조성을 분석할 수는 없었으나  $\text{NiAs}$ 와 같은 정방정 결정구조를 가지며 격자상수도 거의 같은  $\text{MnAs}_{0.9}\text{P}_{0.1}$ 과  $\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{As}$  상과 거의 같은 XRD pattern을 가지는 것으로 확인되었다. 아울러 (002) peak가 고각방향으로 약간 치우친 반면 다른 모든 peaks는 저각으로 약간 이동한 것을 알 수 있다.

그림 3.21에 의하면 자기변태온도는 As 함량이 증가함에 따라 일정하게 증가하는 것을 알 수 있는데 M-T curve의 기울기는 As이 증가하면서 약간 증가하였지만 큰 변화는 없는 것을 알 수 있다. 이 결과는 Tegus[26-27]의 결과와도 일치한다. 한편, 포화자화값은  $x = 0.65$ 인 시료가 다른 시료에 비해 약간 작은 값을 가지며 다른 시료들은 거의 같은 포화자화값을 나타내고 있다.

후열처리를 한 시료에서 As 함량이 증가하면서 격자상수가 어떻게 변화하는 가를 알아보기 위해 Rietveld refining법을 적용해 상온에서 격자상수를 측정한 결과를 그림 3.22에 제시하였다. 일반

적으로 As 함량이 증가하면서 a 값도 증가하였으나 c 값은 변화하지 않는 것으로 나타났다. 특히  $x=0.58$  이하와  $0.65$  이상의 시료는 격자상수 값이 Zach 등이[37] 보고한 값과 잘 일치하였다.

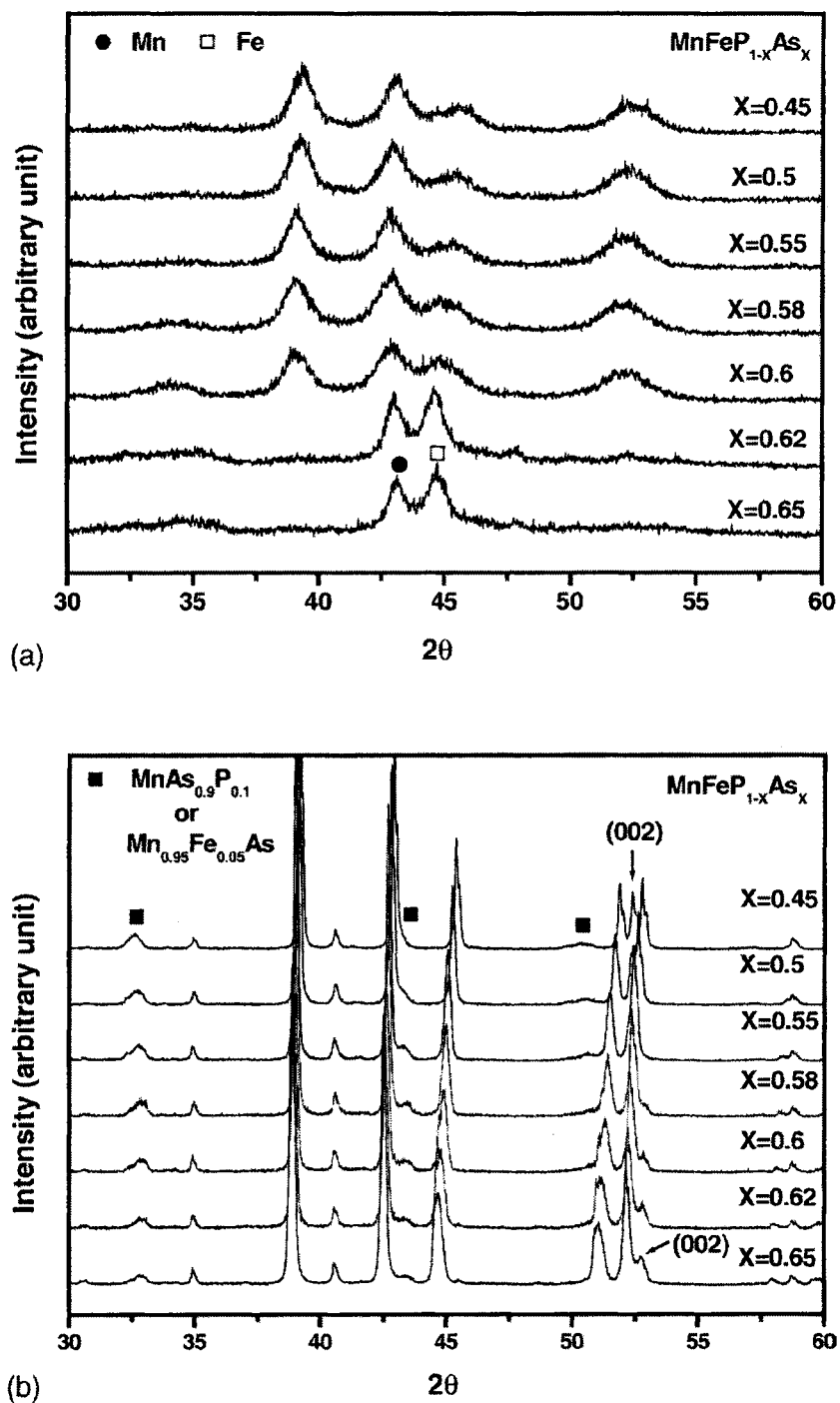


Figure 3.20. Effect of P/As ratio on phase composition of (a) as-milled and (b) annealed powders.

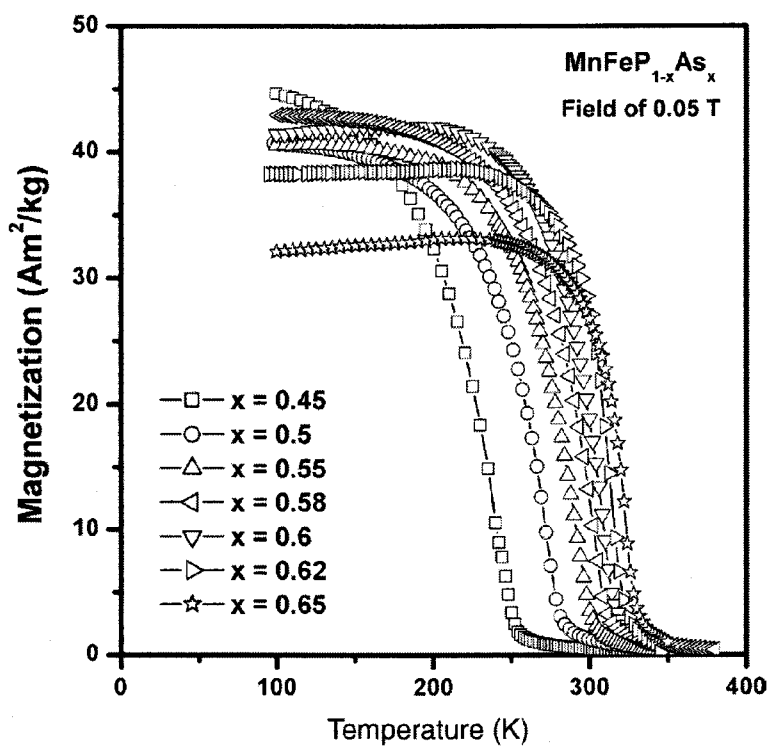


Figure 3.21. Effect of P/As ratio on M-T curve.

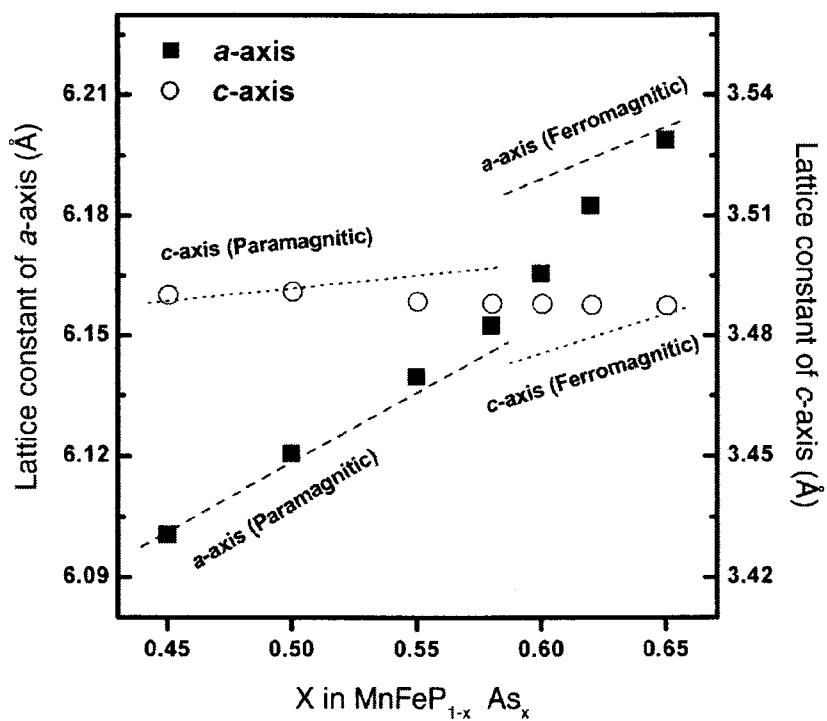


Figure 3.22. Lattice parameter change with As content.

그림 3.21를 자세히 보면 격자상수가 급격히 변화하는 전이구간이 존재함을 알 수 있는데 그 값이 ferromagnetic 상태와 paramagnetic 상태의 중간값을 갖고 있다. 실제로  $x=0.6$ 인 시료는 측정온도인 300K 부근에서 ferro와 para의 중간 상태로 존재한다. 따라서 이 시료는 ferro 와 para의 중간 상태의 격자상수값을 가질 것이다. 실제로 그림 3.22.를 보면 격자상수 값이 이 범위에서 중간 값을 갖는 것을 확인할 수 있다.

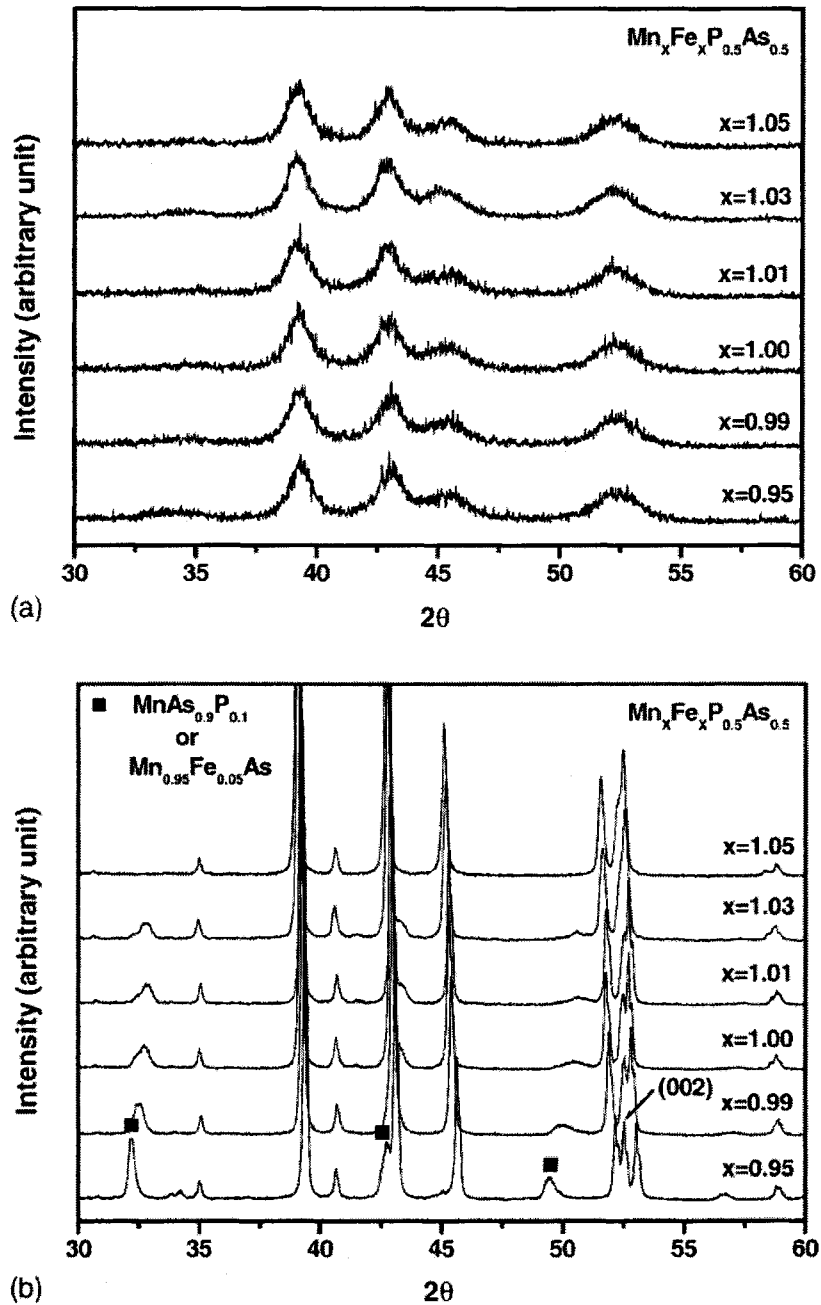


Figure 3.23. XRD patterns of  $(MnFe)_xP_{0.5}As_{0.5}$  (a) milled for 4 h and (b) postannealed at 923 and 1173K for 2 h each.

(Mn+Fe)와 (P+As)의 혼합비를 변화시킨 시편의 밀링반응 직후 및 열처리 후 상조성 측정결과를 그림 3.23에 나타내었다.  $Mn_xFe_xP_{0.5}As_{0.5}$ 에서  $x=0.95 \sim 1.05$ 의 전범위에 걸쳐 밀링 직후 상조성은 큰 차이가 없었다. 그러나 열처리한 모든 시료에서는 소량의  $MnAs_{0.9}P_{0.1}$  또는  $Mn_{0.95}Fe_{0.05}As$  상이 관찰되었으며  $x$ 값이 증가할수록 감소하였다. 한편, (001)과 (002) peaks를 제외한 모든 회절 peak 가  $x$ 값이 증가하면서 저각 쪽으로 이동하였는데, 이것은  $a$ 축 격자상수는 증가하나  $c$ 축 격자상수는 큰 변화가 없다는 것을 가리키고 있다.

금속과 비금속의 혼합비가 자기변태온도와 M-T curve의 기울기(자기엔트로피값에 비례함)에 미치는 영향을 그림 3.24와 25에 나타내었다. (Mn+Fe)/(P+As)의 비가 증가함에 따라 자기변태온도와 자기변태온도부근에서 M-T curve의 기울기값이 모두 증가하였으나 그 비가 2.05일 때는 오히려 감소하는 현상을 보이고 있다. 이것은 (Mn+Fe)/(P+As)의 비가 증가함에 따라  $a$ 축 격자상수값이 증가하는 것과 밀접한 관련이 있을 것으로 추정되나 좀더 정확한 격자상수값의 측정과 금속원자가 3g (pyramidal) site와 3f(tetrahedral) site 사이에 어떻게 분포하는가에 대한 좀 더 자세한 연구가 필요하다.

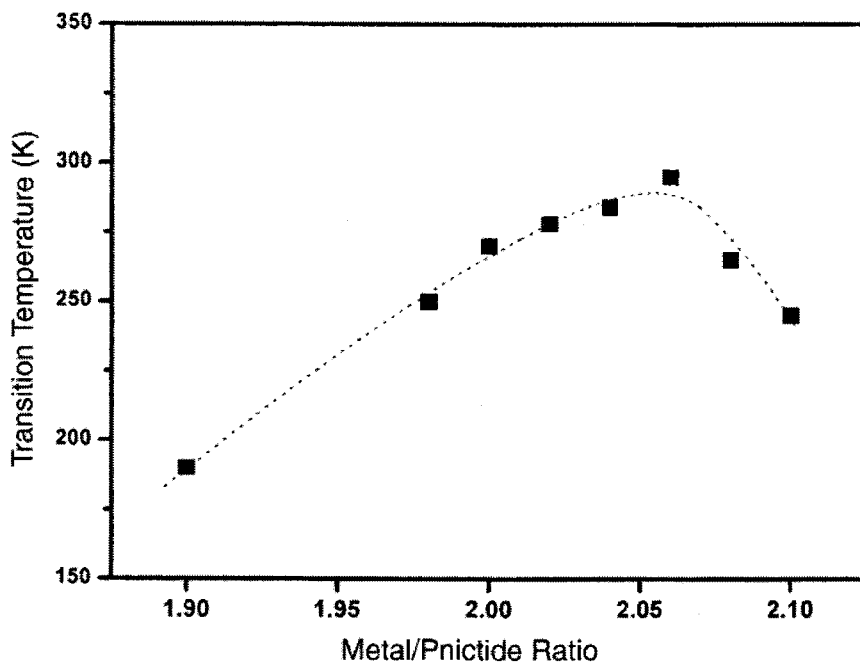


Figure 3.24. Effect of metal/pnictide ratio on transition temperature.

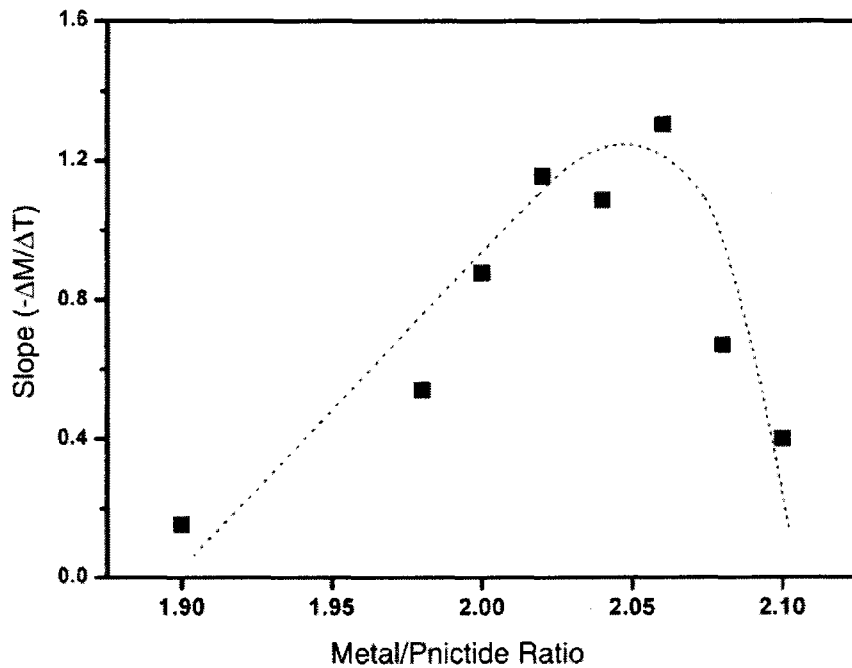


Figure 3.25. Effect of metal/pnictide ratio on the slope of  $M-T$  curve.

### 3. As-free ternary phosphides

앞서 언급한 대로 MnFePAs 4원계 전이금속화합물은 자기변태온도와 자기엔트로피 측면에서 비교적 우수한 자기열 효과를 보이고 있음을 확인하였다. 그러나 MnAs와 마찬가지로 인체에 유해한 As 원소를 함유하고 있기 때문에 향후 상용화에 불리한 점이 있는 것이 사실이다. 따라서 As를 함유하지 않으면서도 비교적 우수한 자기열효과를 나타낼 수 있는 새로운 화합물을 개발하는 것이 필요하다.

원래 MnFePAs 4원계 화합물의 자기적 성질을 연구하게 된 동기는  $Fe_2P$ 가 특이한 자기적 성질을 보인다는 사실에서 출발하여  $Fe_2P$ 의 자화값을 증가시키고자 Mn을 첨가하였으나 결정구조가 육방정에서 정방정으로 변하면서 자기변태특성이 달라지므로 이를 보완하기 위해 As를 첨가해 다시 육방정 결정구조를 유지하도록 한 것이다. 원래  $Fe_2P$ 는 정확한 line compound가 아니고 약간의 고용범위를 가지는 것이 잘 알려져 있는데 순수한  $Fe_2P$ 는 약 220K 부근에서 1차자기변태를 하는 것으로 알려져 있다. 따라서 순수한  $Fe_2P$ 의 자기변태온도를 증가시킬 수 있는 방법을 찾는 것이 중요하다.

본 연구에서는  $Fe_2P$ 의 Fe 대신에 Co 혹은 Ni을 일부 치환하면 자기변태온도가 상승한다는 과거의 연구결과를 토대로[38-40]  $FeM'P$ ( $M'=Co, Ni, Mn, Cr$ ) 3원계 화합물을 합성해 자기변태특성을 조



사하였다. 그림 3.26에 나타난 바와 같이  $\text{Fe}_2\text{P}$ 에 Ni을 첨가함에 따라 자기변태온도가 상승하는 것을 확인하였으며 M-T curve의 기울기도 증가하는 것이 관찰되었다. 한편, Co를 첨가한 경우는 자기변태온도가 급격히 상승하였으며 M-T curve의 기울기도 완만하게 변화하는 것이 관찰되었다. 이상의 실험 결과로부터 순수한  $\text{Fe}_2\text{P}$  단일상을 제조하고 일부 Fe 대신 Ni을 첨가해 자기변태온도와 자기엔트로피값을 조절할 수 있다는 것을 확인하였는데 향후 체계적인 연구를 통해 인체에 유해한 As을 전혀 함유하지 않는 새로운 전이금속화합물 자기열재료를 개발 할 수 있을 것으로 기대된다.

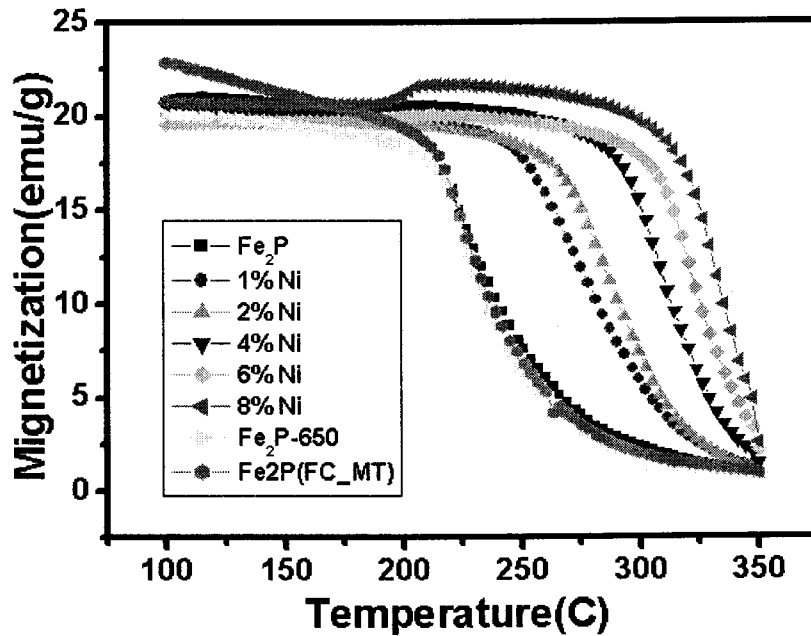


Figure 3.26. MT curves of new  $\text{Fe}_2\text{P}$ -based MCE materials.

## 제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

### 제1절 연구개발목표 달성도

년도	세부연구목표	평가의 착안점 및 척도	달성도
1차년도 (2002년)	MCP법을 이용한 자기냉각재료 나노분말의 상온 합성 기술 개발	- 균질성 제어/불순물 혼입 저감기술	100%
		- 결정크기 제어기술	100%
		- 나노분말 자기열효과 측정기술 확립	100%
2차년도 (2003년)	분말조성 및 나노구조 제어에 의한 자기열 특성 향상기술 개발	- $Mn_{1-y}Fe_yP_{1-x}As_x$ 조성 및 나노구조제어로 Curie 온도 범위 제어 : 250 - 320 K  - 자기엔트로피값 ( $\Delta S_m$ ) : 250 - 320 K 사이에서 최대 7 J/kgK under $\Delta H=1$ T	100%  95%
3차년도 (2004년)	자기변태온도 및 자기 열효과 특성 향상 기술 개발	- 조성 및 열처리 조건 제어를 통해 자기변태온도 및 자기엔트로피값 향상 기술 개발  - As을 함유하지 않는 전이금속화합물 자기냉각재료 합성기술 개발	95%  100%

## 제2절 관련분야 기술 발전 기여도

1. 자기열효과를 이용한 자기냉각기 개발에 필수적인 고효율 자기냉각재료를 기계화학반응법과 열처리 방법을 적용해 상온에서 경제적으로 합성할 수 있는 새로운 기술을 개발하였으며 이 기술은 고온에서 증기압이 높은 물질을 합성할 때 유용하게 이용할 수 있으며 특히 화학조성을 엄격히 조절해야하는 경우에 효과적으로 사용될 수 있는 기술이다.
2. 국내에 거의 알려지지 않는 자기냉각 관련 연구분야의 기초연구를 활성화하는데 기여하였으며 특히 자기적 특성이 온도에 따라 변화하는 것을 연구하는 자성물리 분야의 중요성과 이 분야의 연구활성화 필요성을 인식시키는데 기여하였다.
3. 기계화학반응법의 응용분야를 다양한 기능을 갖는 나노분말합성 공정에 성공적으로 적용하였으며 이를 토대로 새로운 기능성 나노분말을 경제적으로 대량 제조하는데 응용할 수 있는 기반기술을 확대하는데 기여하였다.

## 제 5 장 연구개발결과의 활용계획

### 제1절 추가 연구의 필요성

자기열재료를 이용한 상온자기냉각기 개발 연구는 국내외를 막론하고 아직 연구 시작 단계에 있다. 특히 자기냉각기의 핵심인 거대자기열재료에 대한 이론연구는 거의 전무한 상태이며 새로운 물질을 찾는 탐색실험연구 분야도 초보적인 기초연구단계에 있다. 그러나 환경오염과 낮은 에너지 변환효율 문제를 가지고 있는 기존 냉각방식에 대한 개선 필요성이 점차 증대되고 있어 향후 대체 냉각기 개발 연구 분야는 지금보다 훨씬 활발해질 것이 거의 확실하다. 따라서 환경오염문제가 없고 에너지 변환효율이 높은 장점을 가진 자기냉각기의 핵심인 고성능 자기열재료의 개발연구는 앞으로 지속적으로 추진될 것이 예상된다.

현재 고성능 자기열재료 개발 연구의 핵심은 다음과 같이 요약될 수 있으며 이러한 문제가 모두 해결된다면 자기냉각기의 실용화도 앞당겨질 것으로 기대된다.

1. 초전도자석을 이용한 자기냉각은 전체 에너지 효율 및 경제성에 있어 실용화가 곤란하다. 따라서 영구자석을 이용한 자기냉각기의 개발이 필요하며 이 때 작은 자기장의 변화( $\Delta H < 1.5$  Tesla)에서도 큰 자기열 효과 ( $\Delta T > 10$  K)를 얻을 수 있는 새로운 상온자기열물질의 개발이 필수적이다.
2. 새로운 거대자기열재료의 개발을 위해서는 물질의 자기적 성질이 온도에 따라 변화하는 근본적인 원인을 알아내고 특히 자기변태현상이 전자구조와 원자간 거리 변화에 의해 어떻게 영향을 받는가에 대한 아주 기초적인 자성물리연구가 중요하다.
3. 에너지 변환과정에서 손실을 줄일 수 있으며 구조가 간단하고 제조가격이 저렴한 자기냉각기의 설계도 자기냉각기의 상용화에 앞서 반드시 해결되어야 할 과제이다.
4. 지금까지 알려진 대부분의 거대자기열재료는 원료가 고가이거나 부존자원이 부족하고 산화문제가 심각하거나 독성이 크다는 문제점을 가지고 있다. 따라서 저가의 원료를 사용하며 인체에 유해하거나 사용 후 폐기 과정에서 환경오염문제를 일으키지 않는 새로운 거대자기열재료의 개발이 중요하다.
5. 자기냉각기 개발을 효율적으로 수행하기 위해서는 새로운 물질을 개발하는 연구자와 자기냉각기를 설계하고 제작해 성능을 시연할 수 있는 시스템 기술자가 함께 협력해 종합적이고 체계적인 연구를 수행하는 것이 바람직할 것이다.

## 제2절 타 연구 응용

자기냉각재료 연구는 자기장 변화에 의해 물질 내부의 온도가 변화하는 자기열효과가 큰 물질에 대한 연구인데 이러한 자기열효과가 큰 물질은 대부분 자기변태와 구조변태(결정구조의 변화, 혹은 격자상수의 급격한 변화)가 동시에 일어난다. 즉, 자성의 변화와 함께 급격한 부피 팽창 혹은 수축이 동시에 일어나는 것이 특징이다. 따라서 이러한 물리적 현상(magnetostriction) 이용하면 정밀한 actuator나 센서에 응용할 수 있을 것으로 기대된다.

## 제3절 기업화 추진방안

상온 자기냉각기 개발연구는 최근 시작된 연구 분야이며 외국에서도 이제 신물질 탐색과 가능성 확인을 위한 실험연구의 초기단계에 있다. 실제로 자기열재료를 이용한 자기냉각기의 상용화를 위해서는 고성능 물질을 개발하고 이를 이용해 실용 가능한 자기냉각기를 설계 제작하는 등 많은 기초 및 체계적인 응용 연구가 선행되어야 할 것이다. 따라서 현재 연구단계에서 기업화를 추진하는 것은 아직 무리라고 판단하며 향후 지속적인 연구를 수행한 뒤 그 결과를 토대로 상용화를 위한 개발연구를 추진하는 것이 바람직할 것이다.

## 제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

### 제 1 절 Ames Lab과 Astronautics사의 자기냉각장치 개발 관련 정보

# **Ames Laboratory News Release**

---

**For release: December 7, 2001**

**Contacts:**

Karl Gschneidner, Jr., Metallurgy and Ceramics, (515) 294-7931

Kerry Gibson, Public Affairs, (515) 294-1405

#### **MAGNETIC REFRIGERATOR SUCCESSFULLY TESTED**

##### **Ames Laboratory developments push boundaries of new refrigeration technology**

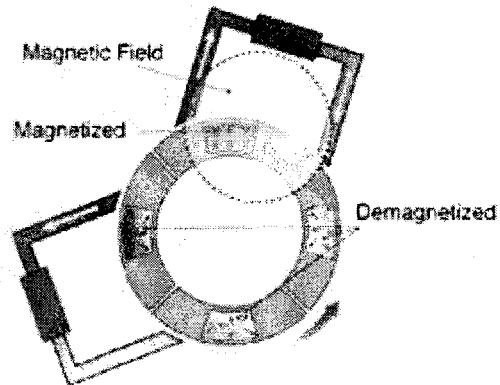
Using materials developed at the U.S. Department of Energy's Ames Laboratory, researchers have successfully demonstrated the world's first room temperature, permanent-magnet, magnetic refrigerator. The refrigerator was developed by Milwaukee-based Astronautics Corporation of America as part of a cooperative research and development agreement with Ames Laboratory. Instead of ozone-depleting refrigerants and energy-consuming compressors found in conventional vapor-cycle refrigerators, this new style of refrigerator uses gadolinium metal that heats up when exposed to a magnetic field, then cools down when the magnetic field is removed. "We're witnessing history in the making," Ames Laboratory senior metallurgist Karl Gschneidner Jr. says of the revolutionary device. "Previous successful demonstration refrigerators used large superconducting magnets, but this is the first to use a permanent magnet and operate at room temperature." Initially tested in September at the Astronautics Corporation of America's Technology Center in Madison, Wis., the new refrigerator is undergoing further testing. The goal is to achieve larger temperature swings that will allow the technology to provide the cooling power required for specific markets, such as home refrigerators, air conditioning, electronics cooling, and fluid chilling.

According to Gschneidner, who is also an Anson Marston Distinguished Professor of materials science and engineering at Iowa State University, the magnetic refrigerator employs a rotary design. It consists of a wheel that contains segments of gadolinium powder – supplied by Ames Laboratory – and a high-powered, rare earth permanent magnet. The wheel is arranged to pass through a gap in the magnet where the magnetic field is concentrated. As it passes through this field, the gadolinium in the wheel exhibits a large magnetocaloric effect – it heats up. After the gadolinium enters the field, water is circulated to draw the heat out of the metal. As the material leaves the magnetic field, the material

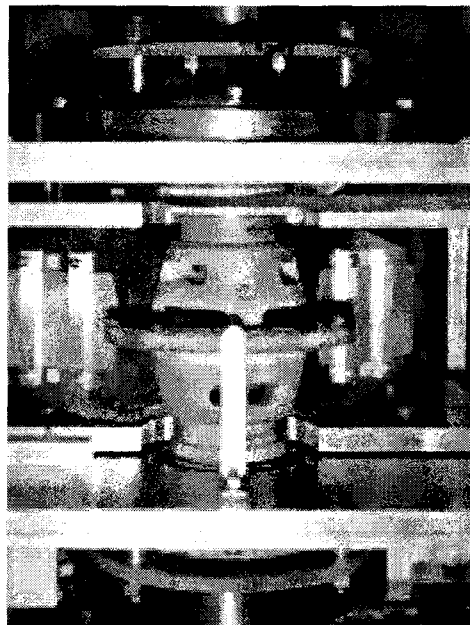
cools further as a result of the magnetocaloric effect. A second stream of water is then cooled by the gadolinium. This water is then circulated through the refrigerator's cooling coils. The overall result is a compact unit that runs virtually silent and nearly vibration free, without the use of ozone-depleting gases, a dramatic change from the vapor-compression-style refrigeration technology in use today. "The permanent magnets and the gadolinium don't require any energy inputs to make them work," Gschneidner said, "so the only energy it takes is the electricity for the motors to spin the wheel and drive the water pumps." Though the test further proves the technology works, two recent developments at Ames Laboratory could lead to even greater advances on the magnetic refrigeration frontier. Gschneidner and fellow Ames Laboratory researchers Sasha Pecharsky and Vitalij Pecharsky have developed a process for producing kilogram quantities of  $Gd_5(Si_2Ge_2)$  alloy using commercial-grade gadolinium.  $Gd_5(Si_2Ge_2)$  exhibits a giant magnetocaloric effect which offers the promise to outperform the gadolinium powders used in the current rotary refrigerator. When the alloy was first discovered in 1996, the process used high-purity gadolinium and resulted in small quantities (less than 50 grams). However, when lower-quality commercial-grade gadolinium was used, the magnetocaloric effect was only a fraction, due mainly to interstitial impurities, especially carbon. The new process overcomes the deleterious effect of these impurities, making it viable to use less expensive commercial-grade gadolinium to achieve roughly the same magnetocaloric effect as the original discovery. At the same time, Ames Lab researchers David Jiles and Seong-Jae Lee, along with Vitalij Pecharsky and Gschneidner, have designed a permanent magnet configuration capable of producing a stronger magnetic field. The new magnet can produce a magnetic field nearly twice as high as that produced by the magnet used in the initial refrigerator, an important advance since the output and efficiency of the refrigerator is generally proportional to the strength of the magnetic field. The group has filed patent applications on both the gadolinium alloy process and the permanent magnet. "These are important advances, but it will require additional testing to see how much they will enhance refrigeration capabilities," Gschneidner said. "Progress (in this field) is measured in small steps and this is just another of those steps. However, we've come a long way since first announcing the giant magnetocaloric alloy five years ago."

The research is funded by the DOE Office of Basic Energy Sciences' Laboratory Technology Research Program, Office of Computational Technology Research. Ames Laboratory is operated for the DOE by Iowa State University. The Lab conducts research into various areas of national concern, including energy resources, high-speed computer design, environmental cleanup and restoration, and the synthesis and study of new materials.

For additional information about the Astronautics Corporation of America's rotary, room temperature, permanent magnet, prototype magnetic refrigerator please contact Robert Herman, 414-449-4248 or go to the company website at <http://www.astronautics.com/PressRelease/Files/MagFrig.PDF>.



As gadolinium enters a magnetic field and becomes magnetized, the material's atoms align, causing it to get hot. A fluid (red) carries that heat away. As the gadolinium exits the field, the atoms absorb heat from the recirculated fluid (blue) that chills a space.



Test active magnetic refrigerator (Astronautics Co., USA). Rotating ring (center), roughly the diameter of a compact disk, cycles powdered magnetic material in and out of a gap in the powerful magnet at rear.

자료출처 : [www.external.ameslab.gov/Final/News/2001rel/01magneticrefrig.htm](http://www.external.ameslab.gov/Final/News/2001rel/01magneticrefrig.htm)

관련추가자료 : [www.astronautics.com/PressRelease/Files/MagFrig.PDF](http://www.astronautics.com/PressRelease/Files/MagFrig.PDF)

[www.intalek.com/Index/Projects/Research/MagneticRefrigeration.PDF](http://www.intalek.com/Index/Projects/Research/MagneticRefrigeration.PDF)



## 제 2 절 일본중부전기의 자기냉각장치 개발 관련 정보

### 室温磁気冷凍機の開発

永久磁石を用いた磁気冷凍システム

#### Development of magnetic refrigerator for room temperature application

New magnetic refrigerator system using permanent magnets

(電力技術研究所 電力ネットワークG 超電導・新素材T)

次世代の冷凍技術として期待される磁気冷凍による省エネ・コンパクトな冷凍機の開発を進めている。平成12年度には超電導マグネットによる強力な磁界を用いて、室温付近で動作する磁気冷凍システムを開発しているが、今回、装置の小型化と高効率化を目指し、永久磁石を用いた磁気冷凍機の開発に成功した。

(Superconductivity・New materials Team, Power Network Group, Electric Power Research and Development Center)

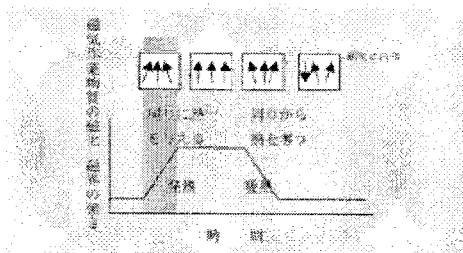
The development of a conservation of energy and compact refrigerator by the magnetic refrigeration expected as next generation's refrigeration technology is advanced. We have already developed the magnetic refrigerator using a strong magnetic field with a superconducting magnet in 2000 fiscal year. At this time, magnetic refrigerator with permanent magnets which functions in a room temperature environment was developed in order to reduce size and increase efficiency.

### 1 開発の背景

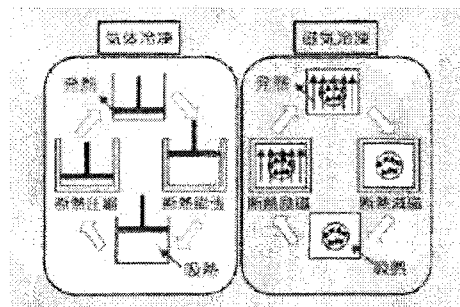
地球温暖化を防止するため、従来のフロンや代替フロンガスを利用した気体冷凍機に変わる冷凍機の開発が期待されている。また、エアコンや冷蔵庫といった冷凍機を用いた電気機器は、使用時間が長いいため省エネルギー型の機器開発が進められている。ここで、ある種の磁性体に磁界の変化を与えると、その温度が変化する現象(磁気熱量効果)がある。この現象を利用した磁気冷凍技術は、環境にやさしく高効率で省エネが期待できる技術であり、当社はその実用化に向けた開発を進めており、平成12年に室温付近で動作する磁気冷凍システムを開発し、その動作を検証した。この装置には、磁場を発生させるために超電導マグネットを用いており、装置の小型化が課題であった。今回、超電導マグネットの代わりに永久磁石を用いた磁気冷凍機の開発に成功したので報告する。

### 2 磁気冷凍について

磁気冷凍は、ある種の磁性体(以下磁気作業物質と呼ぶ)に磁界をかけていくとその磁気作業物質が発熱し、磁界を取り去るとその温度が下がる現象(磁気熱量効果)を利用した冷凍方法である。(第1図・第2図)



第1図 磁気冷凍の概念



第2図 気体冷凍機と磁気冷凍の比較

気体冷凍と比べ

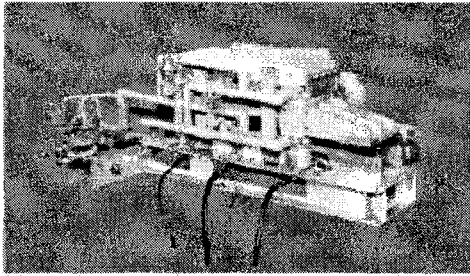
- ・環境にやさしい
- ・エネルギー変換効率が高く省エネが可能
- ・コンプレッサが不要であり低騒音・低振動機器の開発が可能

という特徴が挙げられる。

### 3 開発した装置の概要

今回開発した装置は、磁界発生源に永久磁石を用いることで、平成12年に開発した超電導マグネットを用いた室温付近で磁気冷凍が実現できるシステムに比べて約1/10の大きさにコンパクト化することができた。(第3図・第1表)

永久磁石を用いることで、利用できる磁界はせいぜい0.5T程度である。磁気熱量効果は磁界の大きさに依存するため、磁界の変化幅が小さくなると温度変化幅も小さくなる。このため、より効率的に熱交換する必要がある。今回開発した装置は、4組の磁気作業物質を充填した容器の間を永久磁石が水平方向に往復運動することで、磁気作業物質に磁界変化を繰り返し与え



第3図 永久磁石磁気冷凍機の外観

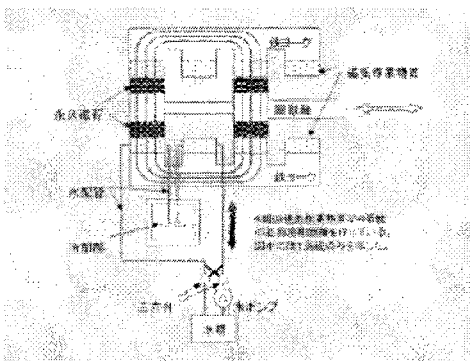
第1表 永久磁石磁気冷凍機の主な諸元

磁界発生源	ネオジウム系永久磁石
磁界の大きさ	0.6 T(テスラ)
磁気作業物質	ガドリニウム系合金
熱交換媒体	水+アルコール
運転周期	4秒
寸法	W116mm×D104mm×D310mm
重量	200kg

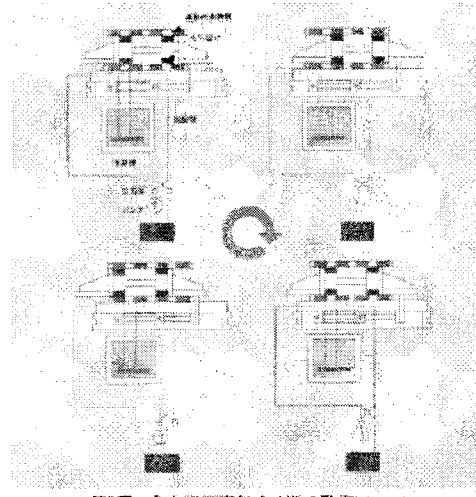
る構造とした。(第4図・第5図) 一度の磁界変化による温度変化が小さい分、その磁界変化の周期を早くするとともに、熱交換する流路を4組接続することで効率よく熱を取り出すことができた。

磁気作業物質には、直径0.3~0.7mmの球形に加工したガドリニウム系合金を3.6kg使用した。(第6図) 磁気作業物質には、物質固有の磁気熱量効果が生じる温度範囲と磁界条件があり、今回使用したガドリニウム系合金に永久磁石程度の磁界変化を与えた場合には、室温付近にその最適動作温度範囲がある。(第7図) 今回開発した装置では、3種類のガドリニウム系合金を組み合わせることで、26度から14度に温度を下げる事ができた。

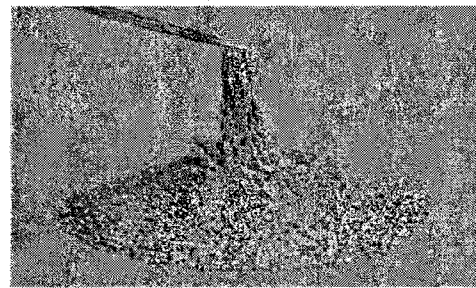
磁気作業物質には、さらに低温で磁気熱量効果を発揮するものもあり、今回の開発で永久磁石を用いた磁気冷凍によるエアコンや冷蔵庫の実用化の技術面での目処がついた。



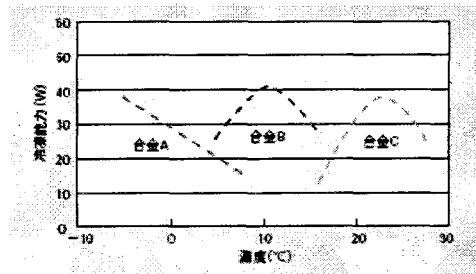
第4図 永久磁石磁気冷凍機構成



第5図 永久磁石磁気冷凍機の動作フロー



第6図 磁気作業物質(ガドリニウム系合金)



第7図 ガドリニウム系合金の磁気熱容量効果

#### 4 今後の進め方

今後は、フロン等を使用しない高効率で省エネが可能な磁気冷凍技術の実用化を目指し、磁界変化を与える駆動部分や熱交換部分の改良により、さらにコンパクトで高効率な装置の開発と、冷凍能力を引き出したい温度で高い磁気熱量効果を持つ磁気作業物質の開発を進める予定である。



執筆：平野直樹  
Hiroe.Tsukaducture.co.jp

Magnetic Refrigeration

# A Different Way to Cool

The world's first successful permanent magnet, room temperature magnetic refrigerator became operational on Sept. 18 at the Astronautics Technology Center in Madison, Wis.

The magnetic refrigerator uses gadolinium, a metallic element that exhibits a large magnetocaloric effect (heats up when exposed to a magnetic field and cools when the magnetic field is removed). The material is alternately magnetized and demagnetized by rotating a wheel containing gadolinium through a magnetic field. Researchers say that magnetic refrigeration is more energy efficient than conventional vapor cycle refrigeration. The prototype provides a cooling range

similar to a household air conditioner without harmful emissions, which is unavoidable when using conventional refrigerants. The heat transfer fluid in the prototype is water.

Previously built magnetic refrigerators used in laboratory demonstrations required large superconducting magnets. The new Astronautics magnetic refrigerator uses a permanent magnet which results in a compact package that runs virtually silent and vibration free.

The magnetic refrigerator is now being tested and optimized to achieve larger temperature swings, and is being tailored to provide the cooling power required for specific markets such as home refrigerators, air conditioning, electronics cooling and fluid chilling.

Two years ago, ASHRAE Journal interviewed Prof. Karl Gschneidner from Ames Laboratory, Iowa State University about the development of a "proof of principle machine" that used a large superconducting magnet. Gschneidner is an expert on materials who has been working on magnetic refrigeration for about 10 years. He was interviewed recently on some of the new developments.

**Journal: How would you describe the new developments?**

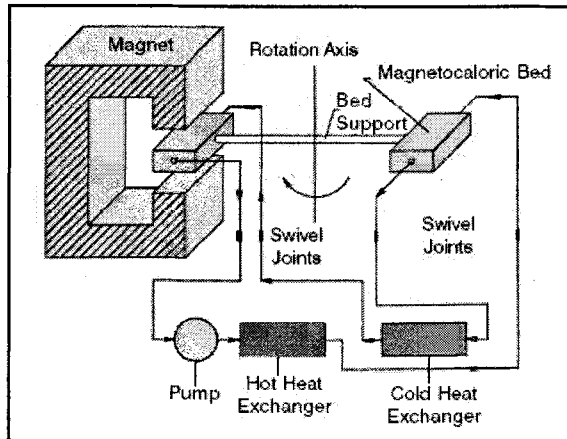
Gschneidner: We are witnessing history in the making — it is a major advance. The proof of principle machine was a reciprocating machine that used a superconducting magnet. This new prototype is a rotary device and demonstrates that the machine can be powered with a permanent magnet.

**Journal: What's the potential of the technology?**

Gschneidner: It could be used for anything you cool. It has the potential to replace gas compressors. Right now it's more expensive because it's a new technology, but it's a lot more efficient since you don't have to compress a gas.

**Journal: What will it take to get this technology into the marketplace?**

Gschneidner: Each time we take a step, we are moving closer to the commercialization of this technology. Realistically, it's going to be a few years before you start replacing gas compressors, but it will be many years before we replace all compressors.



*Permanent magnet, room temperature magnetic refrigerator.*

**Journal: What are some of the drawbacks?**

Gschneidner: The cost of the magnetic refrigerant materials and the magnets, whether permanent or superconducting. Compressors (in conventional systems) are fairly inexpensive. The saving grace is it's (magnetic refrigeration) more energy efficient and more environment friendly.

**Journal: What do you mean by efficient?**

Gschneidner: With conventional systems, you get a COP (coefficient of performance) of 2, or 4 if they're very good. We're getting that with our first machines. We've pushed it to 16 with the reciprocating magnetic refrigerator using a superconducting magnet at a field of 5 T (50 kOe). You're not going to see that with household appliances, but you might see it in grocery stores for refrigerators/freezers, and large-scale building climate control.

**Journal: Who else is researching magnetic refrigeration?**

Gschneidner: Japanese researchers from Toshiba and Chubu Electric Power Co. have duplicated the Astronautics/Ames Laboratory reciprocating machine and obtained the same numbers. The Japanese companies are now working on a machine that will be powered with a permanent magnet. John Barclay and his students at the University of Victoria (Canada) are also working on a reciprocating device and have just started to get data. ●

## 제 7 장 참고문헌

1. K. A. Gschneidner Jr and V. K. Pecharsky; *Annu. Rev. Mater. Sci.* 30 (2000) 387.
2. A. M. Tishin and Y. I. Spichkin; The magnetocaloric effect and its applications, London, Institute of Physics, 2003.
3. A.M. Tishin; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 184 (1998) 62.
4. A.M. Tishin; *Phys. Rev. B* 59 1 (1999).
5. A. M. Tishin, K. A. Gschneidner Jr and V. K. Pecharsky; *Physical Review B* 59 1 (1999) 503.
6. S. Yu. Dan'kov, A. M. Tishin, V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, Jr; *Physical Review B* 57 6 (1998) 3478. (Magnetic phase transitions and the magnetothermal properties of gadolinium )
7. Pecharsky and Gschneidner; *Phys. Rev. Lett.*, 78 (1997) 4494.
8. A.O. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr., V.K. Pecharsky; *Journal of Applied Physics*, 93 (2003) 4722.
9. E.M. Levina, K.A. Gschneidner Jr.a,b, V.K. Pecharsky; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 231 (2001) 135.
10. A.O. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr., V.K. Pecharsky and C.E. Schindler; *Journal of Alloys and Compounds* 338 (2002) 126.
11. J.S. Meyers, L.S. Chumbley, F. Laabs and A.O. Pecharsky; *Scripta Materialia* 47 (2002) 509.
12. M. Nazih, A. de Visser, L. Zhang, O. Tegus and E. Bruck; *Solid State Communications* 126 (2003) 255.
13. A. Fujita, Y. Akamatsu and K. Fukamichi; *J of Appl. Phys.* 85 8 (1999) 4756.
14. K. Irisawa, A. Fujita, K. Fukamichi, Y. Yamazaki, Y. Iijima and E. Matsubara; *Journal of Alloys and Compounds* 316 (2001) 70.
15. A. Fujita, S. Fujieda, and K. Fukamichi, H. Mitamura and T. Goto; *Phys. Rev. B*, 65 (2001) 014410
16. S. Fujieda, A. Fujita, K. Fukamichi, Y. Yamazaki and Y. Iijima; *Appl. Phys. Lett*, 79 5 (2001) 653.
17. S. Fujieda,a) A. Fujita, and K. Fukamichi; *Appl. Phys. Lett*, 81 7 (2002) 1276.
18. H. Wada and Y. Tanabe; *Appl. Phys. Lett.* 79 20 (2001) 3302.
19. H. Wada, K. Taniguchi and Y. Tanabe; *Meter. Trans. JIM* 43 (2002) 73.
20. H. Wada, T. Morikawa, K. Taniguchi, T. Shibata, Y. Yamada and Y Akishige; *Physica B* 319 (2002) 174.
21. H. Wada, T. Morikawa, K. Taniguchi, T. Shibata, Y. Yamada and Y Akishige; *Physica B* 328 (2003) 114.
22. P. von Ranke, N. de Oliveira and S. Gama; *Physics Letters A* 320 (2004) 302.
23. S. Gama, A. Coelho, A. Campos, A. Carvalho and F. Gandra; *Phy. Rev. Lett.* 93 (2004) 237202.
24. O. Tegus, E. Bruck, K. H. J. Buschow and F. R. de Boer; *Nature* 415 (2002) 150.
25. O. Tegusa,, E. Brucka, L. Zhanga, Dagula, K.H.J. Buschow and F.R. de Boer; *Physica B* 319 (2002) 174.
26. E. Bruck, O. Tegus, X.W. Li, F.R. de Boer and K.H.J. Buschow; *Physica B* 327 (2003) 431.
27. E. Bruck, O. Tegus, L. Zhang, X.W. Li, F.R. de Boer and K.H.J. Buschow; *Journal of Alloys and Compounds* 383 (2004) 32.
28. C. Suryanarayana; *Progress in Mater. Sci.* 46 (2001) 1.

29. L. Takacs; *Progress in Mater. Sci.* **47** (2002) 355.
30. J.-H. Shim, J.-S. Byun, Y.W. Cho, *Scripta Mater.* **47** (2002) 493.
31. J.-S. Byun, J.-H. Shim, Y.W. Cho, *Scripta Mater.* **50** (2004) 279.
32. J.-S. Byun, J.-H. Shim, Y.W. Cho, *J. Alloys Compd.* **365** (2004) 149.
33. Y.K. Kim, J.-H. Shim, Y.W. Cho, H.S. Yang, J.-K. Park; *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **22** (2004) 193
34. Z. Munir; *Am. Ceram. Soc. Bull.* **67** (1988) 342.
35. Y.W. Cho; *J. Kor. Powder Metall. Inst.* **10** (2003) 129.
36. H. Okamoto, Phase Diagrams for Binary Alloys, ASM International, Ohio, 2000, p. 254.
37. R. Zach, M. Guillot, R. Fruchart, *J. Magn. Magn. Mater.* **89** (1990) 221.
38. S.Kumar, S. Chander, A. Krishnamurthy and B. Srivastava; *J. Magn. Magn. Mater.* **237** (2001) 135.
39. S.Kumar, S. Paranjpe, B. Srivastava and A. Krishnamurthy ; *Phys. Stat. Sol.* **175** (1999) 693.
40. S. Dolia, A. Krishnamurthy and B. Srivastava; *J. Phys. C: Solid State Phys.* **21** (1988) 6005.