



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년09월14일

(11) 등록번호 10-1553091

(24) 등록일자 2015년09월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01F 1/01 (2006.01) B22F 3/10 (2006.01)
C22C 33/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7026485

(22) 출원일자(국제) 2009년04월27일

심사청구일자 2014년04월25일

(85) 번역문제출일자 2010년11월25일

(65) 공개번호 10-2011-0036700

(43) 공개일자 2011년04월08일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2009/055024

(87) 국제공개번호 WO 2009/133049

국제공개일자 2009년11월05일

(30) 우선권주장

08155259.8 2008년04월28일
유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2006307332 A*

KR1019980035000 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

테크놀로지 파운데이션 (테크놀로지스타킹 에스
티더블유)

네덜란드 유트레히트 반 볼렌호벤란 661 (우편번호:3527 제이피)

유니버시티트 반 암스테르담

네덜란드 엔엘-1012 더블유엑스 암스테르담 스푸이 21

(72) 발명자

브뤼크 에케하르트

네덜란드 엔엘-2628에이에이치 델프트 로테르담세베그 7에이

느구엔 탄 트롱

네덜란드 엔엘-2624에이더블유 델프트 길테스트라트 17

(74) 대리인

김태홍

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 최우준

(54) 발명의 명칭 자기 냉각 또는 히트 펌프를 위한 금속계 재료를 제조하는 방법

(57) 요약

자기 냉각 또는 히트 펌프용 금속계 재료를 제조하는 방법은, a) 고상 및/또는 액상의 금속계 재료에 상응하는 화학양론으로 화학 원소 및/또는 합금들을 반응시키는 단계; b) 적절한 경우에 단계 a)에서 얻어진 반응 생성물을 고상으로 전환하는 단계; c) 단계 a) 또는 b)로부터 얻어진 고상을 소결 및/또는 열처리하는 단계; d) 단계 c)로부터 얻어진 소결 및/또는 열처리된 고상을 적어도 100 K/s의 냉각 속도로 급랭시키는 단계를 포함한다.

명세서

청구범위

청구항 1

자기 냉각 또는 히트 펌프용 금속계 재료를 제조하는 방법으로서,

a) 고상 및 액상 중 어느 하나 또는 양자 모두의 상태에 있는 상기 금속계 재료에 상응하는 화학양론으로 화학 원소 및 합금들 중 어느 하나 또는 양자 모두를 반응시키는 단계;

b) 해당되는 경우에 단계 a)에서 얻어진 반응 생성물을 고상으로 전환하는 단계;

c) 단계 a) 또는 b)로부터 얻어진 고상 물질의 소결 및 열처리 중 어느 하나 또는 양자 모두를 실시하는 단계;

d) 단계 c)로부터 얻어진, 소결 및 열처리 중 어느 하나 또는 양자 모두가 실시된 상기 고상 물질을 200 내지 1300 K/s 범위의 냉각 속도로 급랭시키는 단계

를 포함하고,

상기 금속계 재료는,

(1) 이하의 일반 화학식(I)의 화합물



여기서, A : Mn 또는 Co,

B : Fe, Cr 또는 Ni,

C, D, E : C, D, E 중 적어도 둘은 서로 다르고 비소멸 농도(non-vanishing concentration)를 갖고 P, B, Se, Ge, Ga, Si, Sn, N, As 및 Sb로부터 선택되며, C, D, E 중 적어도 하나는 Ge 또는 Si,

δ : -0.1 내지 0.1 범위의 수,

w, x, y, z : 0 내지 1 범위의 수로서 $w + x + z = 1$; 및

(2) MnTP 타입의 호이슬러 합금(여기서, T는 전이 금속, P는 원자당 전자수 e/a 가 7 내지 8.5 범위인 p-도핑 금속)

으로부터 선택되는 것인 금속계 재료 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 단계 a)에서의 반응을, 폐쇄된 용기 또는 압출기 내에서 원소 및 합금들 중 어느 하나 또는 양자 모두를 함께 가열함으로써 수행하거나 볼 밀(ball mill)에서의 고상 반응에 의해 수행하는 것인 금속계 재료 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 단계 b)에서의 고상으로의 전환을 용융 스피닝(melt spinning) 또는 분무 냉각에 의해 수행하는 것인 금속계 재료 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 단계 c)에서, 먼저 800 내지 1400 °C 범위의 온도에서 소결을 행하고, 이어서 500 내지 750 °C 범위의 온도에서 열처리하는 것인 금속계 재료 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 금속계 재료는, Mn, Fe, P, 및 해당되는 경우에 Sb를 포함하며, 추가로, Ge, 또는 Si, 또는 As, 또는 Ge 및 As, 또는 Si 및 As, 또는 Ge, Si 및 As를 더 포함하는 일반 화학식(I)의 적어도 4원 화합물(quaternary compound)로부터 선택되는 것인 금속계 재료 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

a) 금속계 재료에 상응하는 화학양론으로 화학 원소 및 합금들 중 어느 하나 또는 양자 모두를 볼 밀에서 고상 반응시키는 단계;

b) 단계 a)에서 얻어진 재료를 용융 스피닝하는 단계;

c) 단계 b)로부터 얻어진 고상을 430 내지 1200℃, 바람직하게는 800 내지 1000℃ 범위의 온도에서 10초 또는 1분 내지 5시간, 바람직하게는 30분 내지 2시간 동안 열처리하는 단계; 및

d) 단계 c)에서 열처리된 성형체를 200 내지 1300 K/s의 냉각 속도로 급랭시키는 단계

로 이루어지는 처리 순서로 행하는 것인 금속계 재료 제조 방법.

청구항 7

As 함유 재료를 제외하고 제1항에 따른 금속계 재료 제조 방법에 의해 얻어질 수 있는, 10 내지 400 nm 범위의 평균 결정 크기를 갖는 자기 냉각 또는 히트 펌프용 금속계 재료.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은, 자기 냉각(magnetic cooling) 또는 히트 펌프를 위한 금속계 재료를 제조하는 방법, 그러한 형태의 재료 및 그 재료의 용도에 관한 것이다. 본 발명에 따라 제조된 그러한 재료는 자기 냉각, 히트 펌프, 또는 공조 시스템에 이용된다.

배경 기술

[0002]

그러한 형태의 재료는 대체로 공지된 것으로, 예를 들면 국제 특허 출원 공개 공보 WO 2004/068512에 개시되어 있다. 자기 냉각 기법은 자기 열량 효과(magnetocaloric effect : MCE)에 기반한 것으로, 공지의 증기 순환 냉각법에 대한 대안이 될 수 있다. 자기 열량 효과를 나타내는 재료에서, 랜덤하게 정렬된 자기 모멘트의 외부 자기장에 의한 정렬은 그 재료에서의 발열을 초래한다. 이 열은 열전달에 의해 MCE 재료로부터 주위 환경으로 제거될 수 있다. 그 후에, 자기장이 꺼지거나 제거되면, 자기 모멘트는 다시 랜덤 배열 상태로 되돌아오며, 이는 그 재료가 주위 온도 아래로 냉각되게 한다. 이러한 효과는 냉각용으로 개발될 수 있다(2002년 1월 10일자 Nature 415호 제150-152면 참조). 통상, 자기 열량 재료로부터 열을 제거하는 데에는 통상 물과 같은 열전달 매체가 이용되고 있다.

[0003]

통상의 그러한 재료는 그 재료의 시작 원소 또는 시작 합금을 볼 밀(ball mill)에서 고상 반응(solid phase reaction)시키고, 이어서 압축 성형하고 불활성 가스 분위기에서 소결 및 열처리한 후에 서서히 상온으로 냉각 시킴으로써 제조하고 있다. 이러한 프로세스는 예를 들면 J. Appl. Phys. 99, 2006, 08Q107에 개시되어 있다.

[0004]

용융 스피닝(melt spinning)에 의해 처리하는 것도 가능하다. 이는 원소를 보다 균질하게 분포시켜, 자기 열량 효과를 개선시킬 수 있다(Rare Metals의 2006년 10월 25호 제544-549면 참조). 여기에 개시된 프로세스에서는 시작 원소를 먼저 아르곤 가스 분위기 내에서 유도 용융시킨 후에 용융 상태에서 노즐을 통해 회전하는 구리 롤러 상에 분무한다. 그 후에, 1000℃에서 소결하고 상온으로 서서히 냉각시킨다.

[0005] 공지의 프로세스에 의해 얻어진 재료는 종종 높은 열 이력(thermal hysteresis)을 나타낸다. 게르마늄 또는 규소로 치환된 Fe_2P 타입의 화합물에서, 열 이력은 10K 이상의 넓은 범위의 큰 값이 관찰되고 있다. 따라서, 그 재료들은 자기 열량 냉각에 아주 적합하지 않다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 열 이력이 감소된 자기 냉각용 금속계 재료를 제조하는 방법을 제공하는 데에 있다. 이와 동시에, 큰 자기 열량 효과(MCE)가 달성되어야 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 그러한 목적은, 본 발명에 따르면,

[0008] a) 고상 및/또는 액상의 금속계 재료에 상응하는 화학양론으로 화학 원소 및/또는 합금들을 반응시키는 단계;

[0009] b) 해당되는 경우에 단계 a)에서 얻어진 반응 생성물을 고상으로 전환하는 단계;

[0010] c) 단계 a) 또는 b)로부터 얻어진 고상 물질을 소결 및/또는 열처리하는 단계;

[0011] d) 단계 c)로부터 얻어진 소결 및/또는 열처리된 고상 물질을 적어도 100 K/s의 냉각 속도로 급랭시키는 단계

[0012] 를 포함하는 자기 냉각 또는 히트 펌프용 금속계 재료를 제조하는 방법에 의해 달성된다.

[0013] 본 발명에 따르면, 그 금속계 재료가 소결 및/또는 열처리 후에 주위 온도로 서서히 냉각되는 것이 아니라 냉각 속도로 급랭되는 경우에 열 이력을 현저히 감소시킬 수 있다는 점을 확인하였다. 그 냉각 속도는 적어도 100 K/s이다. 냉각 속도는 바람직하게는 100 내지 10000 K/s, 보다 바람직하게는 200 내지 1300 K/s이다. 특히 바람직하게는 냉각 속도는 300 내지 1000 K/s이다.

[0014] 이러한 급랭은 임의의 적절한 냉각 프로세스에 의해, 예를 들면 차가운 물이나 얼음/물 혼합물과 같은 물 또는 수성 액체에서 고상 물질을 급랭시킴으로써 달성될 수 있다. 예를 들면, 고상 물질을 얼음/차가운 물에 담글 수 있다. 또한, 고상 물질을 액체 질소와 같은 과냉 기체에 의해 급랭시킬 수도 있다. 다른 급랭 프로세스는 당업자에게 공지되어 있다. 유익한 것은 제어된 급속 냉각이다.

[0015] 이론에 제한되고자 하는 것은 아니지만, 감소된 열 이력은 급랭된 조성물에 대한 보다 작은 입자 크기에 기인할 수 있다.

[0016] 종래에 공지된 프로세스에서, 소결 및 열 처리 후에는 각각 서냉이 이루어져, 큰 입자 크기를 초래하고 이에 따라 열 이력을 증가시킨다.

[0017] 금속계 재료의 제조 과정의 나머지 부분은, 마지막 단계에서 소결 및/또는 열처리된 고상 물질이 본 발명의 냉각 속도로 급랭된다면 중요하진 않다. 그 프로세스는 자기 냉각용의 임의의 적절한 금속계 재료를 제조하는 데에 적용될 수 있다. 자기 냉각용의 통상의 재료는 다중 금속 혼합물로, 종종 적어도 3종의 금속 원소와, 해당되는 경우에 추가로 비금속 원소를 포함한다. 여기서, "금속계 재료"라는 용어는 그 재료가 상당 비율의 금속 또는 금속성 원소로 이루어짐을 의미한다. 통상, 전체 재료에서의 그 비율은 적어도 50중량%, 바람직하게는 적어도 75중량%, 특히 바람직하게는 적어도 80중량%이다. 이하에서 적절한 금속계 재료에 대해 상세하게 설명한다.

[0018] 본 발명에 따른 방법의 단계 a)에서, 후에 금속계 재료 내에 존재하게 될 원소 및/또는 합금들은 고상 또는 액상의 금속계 재료에 상응하는 화학양론으로 반응한다.

[0019] 단계 a)에서의 반응을, 폐쇄된 용기 또는 압출기 내에 원소 및/또는 합금들을 함께 가열함으로써 수행하거나 불 밀에서의 고상 반응에 의해 수행하는 것이 바람직하다. 특히 바람직하게는 특히 불 밀에서 이루어지는 고상 반응을 수행한다. 이러한 반응은 기본적으로 공지되어 있다(도입부에 인용한 문헌 참조). 통상, 금속계 재료 내에 존재할 개개의 원소의 분말 또는 2종 이상의 원소의 합금의 분말이 적절한 중량비로 분말 형태로 혼합된다. 필요한 경우, 그 혼합물은 미세 결정질 분말 혼합물이 얻어지도록 추가로 분쇄될 수 있다. 바람직하게는, 그 분말 혼합물은, 크기를 더욱 감소시키는 물론 양호한 혼합이 이루어지고 또한 분말 혼합물에서 고상 반응이 이루어지도록 불 밀에서 가열된다.

- [0020] 대안적으로, 개개의 원소를 선택된 화학양론으로 분말로서 혼합한 후에 용융시킨다.
- [0021] 폐쇄된 용기에서의 공동 가열은 휘발성 원소의 정착(fixing) 및 화학양론의 제어가 가능하다. 특히, 인을 사용하는 경우에, 인은 오픈 시스템에서 쉽게 기화할 것이다.
- [0022] 그러한 반응 후에는 고상 물질의 소결 및/또는 열처리가 이어지며, 이를 위해 하나 이상의 중간 단계가 제공될 수 있다. 예를 들면, 단계 a)에서 얻어진 고상 물질은 소결 및/또는 열처리되기 전에 압축 성형될 수 있다. 이는 재료의 밀도를 증가시켜, 높은 밀도의 자기 열량 재료가 추후의 용례에 존재하게 할 수 있다. 이는 상당한 비용 절감과 관련될 수 있는 자기장이 존재하게 되는 체적의 감소를 달성할 수 있다는 점에서 특히 유리하다. 압축 성형은 본질적으로 공지된 것으로, 압축 성형 기구의 사용 여부에 관계없이 수행될 수 있다. 압축 성형을 위해 임의의 적절한 몰드가 이용될 수 있다. 이러한 압축 성형에 의해 원하는 3차원 구조의 성형체를 미리 얻을 수도 있다. 압축 성형 후에 단계 c)의 소결 및/또는 열처리를 행하고, 이어서 단계 d)의 급랭을 행할 수 있다.
- [0023] 대안적으로, 불 밀에서 얻어진 고상 물질을 용융 스피닝 프로세스로 보낼 수 있다. 용융 스피닝 프로세스는 본질적으로 공지된 것으로, 예를 들면 Rare Metals의 2006년 10월 25호(제544-549면 참조) 및 국제 특허 출원 공개 공보 WO 2004/068512에 개시되어 있다.
- [0024] 이 프로세스에서, 단계 a)에서 얻어진 조성물은 용융되어, 회전하는 저온 금속 롤러 상에 분무된다. 이러한 분무는 분무 노즐의 상류측에서의 상승된 압력 또는 분무 노즐의 하류측에서의 감소된 압력에 의해 달성될 수 있다. 통상, 회전하는 구리 드럼 또는 롤러가 이용될 수 있고, 이 드럼 또는 롤러는 적절한 경우 추가적으로 냉각될 수 있다. 구리 드럼은 바람직하게는 10 내지 40 m/s의 표면 속도로, 특히 20 내지 30 m/s의 표면 속도로 회전한다. 액상 조성물은 구리 드럼 상에서 바람직하게는 10^2 내지 10^7 K/s의 속도로, 보다 바람직하게는 적어도 10^4 K/s의 속도로, 특히 바람직하게는 0.5×10^6 내지 2×10^6 K/s의 속도로 냉각된다.
- [0025] 용융 스피닝은 단계 a)에서의 반응과 마찬가지로 감압 하에서 또는 불활성 가스 분위기에서 수행될 수 있다.
- [0026] 용융 스피닝은 후속 소결 및 열처리를 단축시킬 수 있기 때문에 높은 처리 속도를 달성한다. 따라서, 특히 산업적 규모에서는 금속계 재료의 제조가 경제적인 측면에서 상당히 더 실용적이게 된다. 분무 건조(spray drying)는 또한 높은 처리 속도를 이끌어 낼 수 있다. 용융 스피닝을 수행하는 것이 특히 바람직하다.
- [0027] 대안적으로, 단계 b)에서, 단계 a)로부터 얻어진 조성물의 용융물을 분무 타워 내로 분무하는 분무 냉각이 수행될 수 있다. 분무 타워는 예를 들면 추가로 냉각될 수 있다. 분무 타워에서, 10^3 내지 10^5 K/s 범위, 특히 약 10^4 K/s의 냉각 속도를 종종 달성한다.
- [0028] 고상 물질의 소결 및/또는 열처리는 단계 c)에서 바람직하게는 먼저 800 내지 1400 °C 범위의 온도에서 먼저 소결하고, 이어서 500 내지 750 °C 범위의 온도에서 열처리함으로써 이루어진다. 그러한 온도값은 특히 성형체에 적용되지만, 분말에 대해서는 보다 낮은 소결 및 열처리 온도가 이용될 수 있다. 그 경우에, 예를 들면 소결이 500 내지 800 °C 범위의 온도에서 이루어질 수 있다. 성형체/고상의 경우, 소결은 바람직하게는 1000 내지 1300 °C 범위의 온도에서, 특히 바람직하게는 1100 내지 1300 °C의 온도에서 이루어진다. 그 후에, 열처리가 예를 들면 600 내지 700 °C에서 이루어질 수 있다.
- [0029] 소결은 바람직하게는 1 내지 50시간, 보다 바람직하게는 2 내지 20시간, 특히 바람직하게는 5 내지 15시간 동안 수행된다. 열처리는 바람직하게는 10 내지 100 시간, 보다 바람직하게는 10 내지 60시간, 특히 바람직하게는 30 내지 50시간 범위의 시간 동안 수행된다. 정확한 시간은 재료에 따른 실무 요건에 따라 조절될 수 있다.
- [0030] 용융 스피닝 프로세스를 이용하는 경우에, 소결은 종종 생략할 수 있고, 열처리는 예를 들면 5분 내지 5시간, 바람직하게는 10분 내지 1시간의 시간으로 상당히 단축시킬 수 있다. 이는 그렇지 않은 통상의 소결을 위한 10 시간 및 열처리를 위한 50시간과 비교할 때 시간적으로 상당한 이점을 갖는다.
- [0031] 소결 및/또는 열처리는 입자 경계의 부분적인 용융을 초래하여 그 재료가 더욱 치밀해지게 한다.
- [0032] 따라서, 단계 b)에서 용융시키고 급속 냉각시키면 단계 c)의 지속 시간을 상당히 감소시킬 수 있다. 이는 또한 금속계 재료의 연속 제조를 가능하게 한다.
- [0033] 본 발명에 따르면 이하의 순서에 따른 방법이 특히 바람직하다.

- [0034] a) 금속계 재료에 상응하는 화학양론으로 화학 원소 및/또는 합금을 볼 밀에서 고상 반응시키고,
- [0035] b) 단계 a)에서 얻어진 재료를 용융 스피닝하며,
- [0036] c) 단계 b)로부터 얻어진 고상 물질을 430 내지 1200℃, 바람직하게는 800 내지 1000℃ 범위의 온도에서 10초 또는 1분 내지 5시간, 바람직하게는 30분 내지 2시간 동안 열처리하고,
- [0037] d) 단계 c)에서 열처리된 성형체를 200 내지 1300 K/s의 냉각 속도로 급랭시킨다.
- [0038] 본 발명에 따른 방법은 임의의 적절한 금속계 재료에 이용될 수 있다.
- [0039] 금속계 재료는 보다 바람직하게는 이하의 화합물로부터 선택된다.
- [0040] (1) 이하의 일반 화학식(I)의 화합물
- [0041] $(A_y B_{1-y})_{2+\delta} C_w D_x E_z$ (I)
- [0042] 여기서, A : Mn 또는 Co,
- [0043] B : Fe, Cr 또는 Ni,
- [0044] C, D, E : C, D, E 중 적어도 둘은 서로 다르고 비소멸 농도(non-vanishing concentration)를 갖고 P, B, Se, Ge, Ga, Si, Sn, N, As 및 Sb로부터 선택되며, C, D, E 중 적어도 하나는 Ge 또는 Si,
- [0045] δ : -0.1 내지 0.1 범위의 수,
- [0046] w, x, y, z : 0 내지 1 범위의 수로서 $w + x + z = 1$;
- [0047] (2) 이하의 일반 화학식(II), (III), 및/또는 (IV)의 La계 및 Fe계 화합물
- [0048] $La(Fe_x Al_{1-x})_{13} H_y$ 또는 $La(Fe_x Si_{1-x})_{13} H_y$ (II)
- [0049] 여기서, x : 0.7 내지 0.95 범위의 수,
- [0050] y : 0 내지 3, 바람직하게는 0 내지 2 범위의 수;
- [0051] $La(Fe_x Al_y Co_z)_{13}$ 또는 $La(Fe_x Si_y Co_z)_{13}$ (III)
- [0052] 여기서, x : 0.7 내지 0.95 범위의 수,
- [0053] y : 0.05 내지 1-x 범위의 수,
- [0054] z : 0.005 내지 0.5 범위의 수;
- [0055] $LaMn_x Fe_{2-x} Ge$ (IV)
- [0056] 여기서, x : 1.7 내지 1.95 범위의 수,
- [0057] (3) MnTP 타입의 호이슬러 합금(Heusler alloy)(여기서, T는 전이 금속, P는 원자당 전자수 e/a가 7 내지 8.5 범위인 p-도핑 금속이다).
- [0058] 본 발명에 있어서 특히 적절한 재료는 예를 들면 국제 특허 출원 공개 공보 WO 2004/068512, Rare Metals(2006년 25호 제544-549면 참조), J. Appl. Phys.(99, 08Q107 (2006)), Nature(2002년 1월 10일 415호 제150-152면 참조), 및 Physica B(327 (2003), 제431-437면 참조)에 개시되어 있다.
- [0059] 상기한 일반 화학식(I)의 화합물에서, C, D, 및 E는 바람직하게는 동일하거나 상이하며 P, Ge, Si, Sn 및 Ga 중 적어도 1종으로부터 선택된다.
- [0060] 일반 화학식(I)의 금속계 재료는 바람직하게는 Mn, Fe, P, 및 해당되는 경우에 Sb를 포함하고, 추가로 Ge, 또는 Si, 또는 As, 또는 Ge 및 Si, 또는 Ge 및 As 또는 Si 및 As 또는 Ge, Si 및 As를 더 포함하는 적어도 4원 화합물(quaternary compound)로부터 선택된다.
- [0061] 바람직하게는 성분 A의 적어도 90중량%, 보다 바람직하게는 적어도 95중량%가 Mn이다. 바람직하게는 성분 B의 적어도 90중량%, 보다 바람직하게는 적어도 95중량%가 Fe이다. 바람직하게는 성분 C의 적어도 90중량%, 보다 바람직하게는 적어도 95중량%가 P이다. 바람직하게는 성분 D의 적어도 90중량%, 보다 바람직하게는 적어도 95

중량%가 Ge이다. 바람직하게는 성분 E의 적어도 90중량%, 보다 바람직하게는 적어도 95중량%가 Si이다.

[0062] 이 재료는 바람직하게는 일반 화학식 $MnFe(P_xGe_xSi_z)$ 를 갖는다.

[0063] 이 경우, x는 바람직하게는 0.3 내지 0.7 범위의 수이고, w는 1-x 이하이며, z는 1-x-w이다.

[0064] 그 재료는 바람직하게는 육방정 Fe_2P 구조를 갖는다. 적절한 구조의 예로는 $MnFeP_{0.45}$ 내지 $0.7Ge_{0.55}$ 내지 0.30 및 $MnFeP_{0.5}$ 내지 $0.70(Si/Ge)_{0.5}$ 내지 0.30 이 있다.

[0065] 적절한 화합물로는 추가로 $Mn_{1+x}Fe_{1-x}P_{1-y}Ge_y$ (여기서, x는 -0.3 내지 0.5 범위, y는 0.1 내지 0.6 범위)가 있다. 마찬가지로, 일반 화학식 $Mn_{1+x}Fe_{1-x}P_{1-y}Ge_{y-z}Sb_z$ (여기서, x는 -0.3 내지 0.5 범위, y는 0.1 내지 0.6 범위, 그리고 z는 y보다 작은 0.2 미만의 수)도 적합하다. 또한, 일반 화학식 $Mn_{1+x}Fe_{1-x}P_{1-y}Ge_{y-z}Si_z$ (여기서, x는 0.3 내지 0.5 범위, y는 0.1 내지 0.66 범위, 그리고 z는 y이하의 0.6 미만의 수)도 적합하다.

[0066] 일반 화학식 (II), (III), 및/또는 (IV)의 바람직한 La계 및 Fe계 화합물로는 $La(Fe_{0.90}Si_{0.10})_{13}$, $La(Fe_{0.89}Si_{0.11})_{13}$, $La(Fe_{0.880}Si_{0.120})_{13}$, $La(Fe_{0.877}Si_{0.123})_{13}$, $LaFe_{11.8}Si_{1.2}$, $La(Fe_{0.88}Si_{0.12})_{13}H_{0.5}$, $La(Fe_{0.88}Si_{0.12})_{13}H_{1.0}$, $LaFe_{11.7}Si_{1.3}H_{1.1}$, $LaFe_{11.57}Si_{1.43}H_{1.3}$, $La(Fe_{0.88}Si_{0.12})H_{1.5}$, $LaFe_{11.2}Co_{0.7}Si_{1.1}$, $LaFe_{11.5}Al_{1.5}Co_{0.1}$, $LaFe_{11.5}Al_{1.5}Co_{0.2}$, $LaFe_{11.5}Al_{1.5}Co_{0.4}$, $LaFe_{11.5}Al_{1.5}Co_{0.5}$, $La(Fe_{0.94}Co_{0.06})_{11.83}Al_{1.17}$, $La(Fe_{0.92}Co_{0.08})_{11.83}Al_{1.17}$ 이 있다.

[0067] 적절한 망간 함유 화합물로는, $MnFeGe$, $MnFe_{0.9}Co_{0.1}Ge$, $MnFe_{0.8}Co_{0.2}Ge$, $MnFe_{0.7}Co_{0.3}Ge$, $MnFe_{0.6}Co_{0.4}Ge$, $MnFe_{0.5}Co_{0.5}Ge$, $MnFe_{0.4}Co_{0.6}Ge$, $MnFe_{0.3}Co_{0.7}Ge$, $MnFe_{0.2}Co_{0.8}Ge$, $MnFe_{0.15}Co_{0.85}Ge$, $MnFe_{0.1}Co_{0.9}Ge$, $MnCoGe$, $Mn_5Ge_{2.5}Si_{0.5}$, Mn_5Ge_2Si , $Mn_5Ge_{1.5}Si_{1.5}$, Mn_5GeSi_2 , Mn_5Ge_3 , $Mn_5Ge_{2.9}Sb_{0.1}$, $Mn_5Ge_{2.8}Sb_{0.2}$, $Mn_5Ge_{2.7}Sb_{0.3}$, $LaMn_{1.9}Fe_{0.1}Ge$, $LaMn_{1.85}Fe_{0.15}Ge$, $LaMn_{1.8}Fe_{0.2}Ge$, $(Fe_{0.9}Mn_{0.1})_3C$, $(Fe_{0.8}Mn_{0.2})_3C$, $(Fe_{0.7}Mn_{0.3})_3C$, Mn_3GaC , $MnAs$, $(Mn,Fe)As$, $Mn_{1+6}As_{0.8}Sb_{0.2}$, $MnAs_{0.75}Sb_{0.25}$, $Mn_{1.1}As_{0.75}Sb_{0.25}$, $Mn_{1.5}As_{0.75}Sb_{0.25}$ 가 있다.

[0068] 본 발명에 있어서 적절한 호이슬러 합금으로는, 예를 들면 $Fe_2MnSi_{0.5}Ge_{0.5}$, $Ni_{52.9}Mn_{22.4}Ga_{24.7}$, $Ni_{50.9}Mn_{24.7}Ga_{24.4}$, $Ni_{55.2}Mn_{18.6}Ga_{26.2}$, $Ni_{51.6}Mn_{24.7}Ga_{23.8}$, $Ni_{52.7}Mn_{23.9}Ga_{23.4}$, $CoMnSb$, $CoNb_{0.2}Mn_{0.8}Sb$, $CoNb_{0.4}Mn_{0.6}Sb$, $CoNb_{0.6}Mn_{0.4}Sb$, $Ni_{50}Mn_{35}Sn_{15}$, $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$, $MnFeP_{0.45}As_{0.55}$, $MnFeP_{0.47}As_{0.53}$, $Mn_{1.1}Fe_{0.9}P_{0.47}As_{0.53}$, $MnFeP_{0.89-x}Si_xGe_{0.11}$ (여기서, $x = 0.22$, $x = 0.26$, $x = 0.30$, $x = 0.33$)이 있다.

[0069] 본 발명은 또한 전술한 방법에 의해 얻어질 수 있는 자기 냉각용 금속계 재료에 관한 것이다.

[0070] 게다가, 본 발명은 10 내지 400 nm의 범위, 보다 바람직하게는 20 내지 200 nm의 범위, 특히 바람직하게는 30 내지 80 nm 범위의 평균 결정 크기를 갖는, As 함유 재료를 제외한 조성에 대해 앞서 정의한 바와 같은 자기 냉각용 금속계 재료에 관한 것이다. 평균 결정 크기는 X선 회절에 의해 측정될 수 있다. 결정 크기가 너무 작은 경우에, 최대 자기 열량 효과가 감소한다. 이와 반대로 결정 크기가 너무 큰 경우에 그 시스템의 이력이 상승한다.

[0071] 본 발명의 금속계 재료는 바람직하게는 전술한 바와 같이 자기 냉각에 이용된다. 해당 냉동기는 자석, 바람직하게는 영구 자석 외에도 전술한 바와 같은 금속계 재료를 포함한다. 컴퓨터 칩 및 태양광 발전기의 냉각 또한 가능하다. 다른 이용 분야로는 히트 펌프 및 공조 시스템이 있다.

[0072] 본 발명에 따른 방법에 의해 제조된 금속계 재료는 임의의 원하는 고상 형상으로 될 수 있다. 이들 재료는 또한 플레이크, 리본, 와이어, 분말 형태나, 성형체 형태를 갖도록 할 수 있다. 모놀리스 또는 허니컴과 같은 성형체를 예를 들면 열간 압출 공정에 의해 제조할 수 있다. 예를 들면, 400 내지 1600 CPI 또는 그 이상의 셀 밀도를 갖도록 할 수 있다. 본 발명에 따르면 압연 공정에 의해 얻어질 수 있는 얇은 시트도 바람직하다. 유리한 비다공질 성형체로는 튜브, 플레이트, 메쉬, 그리드 또는 봉과 같은 얇은 형재(形材)로 형성된 것들이 있다. 본 발명에 따르면 금속 사출 성형(metal injection molding : MIM)에 의한 성형도 가능하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0073] 아래에서 본 발명을 그 실시예에 의해 상세하게 설명할 것이다.

- [0074] 실시예
- [0075] 실시예 1
- [0076] MnFePGe의 압축 성형 샘플을 수용하는 진공 석영 앰플(ampoule)을 10시간 동안 1100℃에서 유지하여 분말을 소결하였다. 이 소결 후에는 60시간 동안 650℃의 온도에서 열처리하여 균질화시켰다. 오븐에서 상온까지 서냉하는 대신에, 그 샘플을 물 속에서 상온으로 바로 급랭시켰다. 물 속에서의 급랭은 샘플 표면에서 어느 정도의 산화를 야기하였다. 산화된 외피는 묽은 산을 이용하여 에칭하여 제거하였다. XRD(X선 회절) 패턴에서는 모든 샘플들이 Fe₂P 형태의 구조로 결정화된 것으로 드러났다.
- [0077] 다음의 조성물을 얻었다.
- [0078] Mn_{1.1}Fe_{0.9}P_{0.81}Ge_{0.19}, Mn_{1.1}Fe_{0.9}P_{0.78}Ge_{0.22}, Mn_{1.1}Fe_{0.9}P_{0.75}Ge_{0.25}, 및 Mn_{1.2}Fe_{0.8}P_{0.81}Ge_{0.19}. 열 이력에 대해 관찰된 값은 언급한 순서대로 샘플들에 대해 각각 7K, 5K, 2K 및 3K였다. 10K보다 큰 열 이력을 갖는 서냉 샘플과 비교할 때에, 열 이력이 현저히 감소되었다.
- [0079] 그 열 이력은 5 테슬라의 자기장에서 측정하였다.
- [0080] 도 1에서는 자기 변태 온도 근처에서 자기장을 증가시키면서 Mn_{1.1}Fe_{0.9}P_{0.78}Ge_{0.22}를 등온 자화(isothermal magnetization)시키는 것을 나타내고 있다. 5 테슬라에 이르는 자기장에서 큰 MCE를 생성하는 자장 유도 전이 거동(field-induced transition behavior)이 관찰되었다.
- [0081] 자기 변태 온도는 열 이력에 대한 값과 마찬가지로 Mn/Fe 비와 Ge의 농도를 변화시킴으로써 조절할 수 있다.
- [0082] Maxwell 관계식을 이용하여 직류 전류 자화로부터 계산된 자기 엔트로피의 변화는 0에서 2 테슬라로의 최대 자기장 변화의 경우에 앞쪽 3종의 샘플에 대해 각각 14 J/kgK, 20 J/kgK, 및 12.7 J/kgK였다.
- [0083] 자기 변태 온도 및 열 이력은 Mn/Fe 비를 증가시키면 감소한다. 따라서, MnFePGe 화합물은 낮은 자기장에서 비교적 큰 MCE를 나타낸다. 이들 재료의 열 이력은 매우 낮다.
- [0084] 실시예 2
- [0085] MnFeP(GeSb)의 용융 스피닝
- [0086] 먼저, 국제 특허 출원 공개 공보 WO 2004/068512 및 J. Appl. Phys.(99, 08Q107 (2006))에 개시된 바에 따라 불 밀에서 높은 에너지 입력을 사용하여 고상 반응법에 의해 다결정 MnFeP(GeSb) 합금을 제조하였다. 이어서, 그 재료 시편을 노즐을 갖는 석영 튜브 내에 도입하였다. 이러한 챔버를 10⁻² mbar의 진공 상태로 배기시킨 후에 고순도 아르곤 가스로 채웠다. 샘플을 고주파수에 의해 용융시킨 후에, 회전하는 구리 드럼을 수용한 챔버에 대한 압력차에 의해 노즐을 통해 분무하였다. 구리 드럼의 표면 속도는 조절될 수 있었으며, 약 10⁵ K/s의 냉각 속도가 달성되었다. 이어서, 용융 스피닝된 리본(ribbon)을 1시간 동안 900℃에서 열처리하였다.
- [0087] X선 회절 분석에서는 모든 샘플이 육방정 Fe₂P 구조 패턴으로 결정화된 것으로 드러났다. 용융 스피닝법에 의해 제조되지 않은 샘플과는 달리, MnO의 작은 오염상은 관찰되지 않았다.
- [0088] 자기 변태 온도(Curie temperature), 열 이력(thermal hysteresis), 및 엔트로피에 대해 얻어지는 값을 용융 스피닝에서의 상이한 원주 속도에 대해 측정하였다. 그 결과가 아래의 표 1 및 표 2에 기재되어 있다. 각각의 경우에 낮은 이력 온도가 측정되었다.

표 1

리본형	V (m/s)	T _c (K)	ΔT _{hys} (K)	-ΔS(J/kgK)
Mn _{1.2} Fe _{0.8} P _{0.73} Ge _{0.25} Sb _{0.02}	30	269	4	12.1
Mn _{1.2} Fe _{0.8} P _{0.70} Ge _{0.20} Sb _{0.10}	30	304	4.5	19.0
	45	314	3	11.0
MnFeP _{0.70} Ge _{0.20} Sb _{0.10}	20	306	8	17.2
	30	340	3	9.5
MnFeP _{0.75} Ge _{0.25}	20	316	9	13.5
	40	302	8	-
Mn _{1.1} Fe _{0.9} P _{0.78} Ge _{0.22}	20	302	5	-
	40	299	7	-
Mn _{1.1} Fe _{0.9} P _{0.75} Ge _{0.25}	30	283	9	11.2
Mn _{1.2} Fe _{0.8} P _{0.75} Ge _{0.25}	30	240	8	14.2
Mn _{1.1} Fe _{0.9} P _{0.73} Ge _{0.27}	30	262	5	10.1
벌크형		T _c (K)	ΔT _{hys} (K)	-ΔS(J/kgK)
MnFeP _{0.75} Ge _{0.25}		327	3	11.0
Mn _{1.1} Fe _{0.9} P _{0.81} Ge _{0.19}		260	7	14.0
Mn _{1.1} Fe _{0.9} P _{0.78} Ge _{0.22}		296	5	20.0
Mn _{1.1} Fe _{0.9} P _{0.75} Ge _{0.25}		330	2	13.0
Mn _{1.2} Fe _{0.8} P _{0.81} Ge _{0.19}		220	3	7.7
Mn _{1.2} Fe _{0.8} P _{0.75} Ge _{0.25}		305	3	-
Mn _{1.2} Fe _{0.8} P _{0.73} Ge _{0.27}		313	5	-
Mn _{1.3} Fe _{0.7} P _{0.78} Ge _{0.22}		203	3	5.1
Mn _{1.3} Fe _{0.7} P _{0.75} Ge _{0.25}		264	1	-

[0089]

표 2

벌크형	T _c (K)	ΔT _{hys} (K)	-ΔS(J/kgK)
MnFeP _{0.75} Ge _{0.25}	327	3	11.0
Mn _{1.16} Fe _{0.84} P _{0.75} Ge _{0.25}	330	5	22.5
Mn _{1.18} Fe _{0.82} P _{0.75} Ge _{0.25}	310	3	16.1
Mn _{1.20} Fe _{0.80} P _{0.75} Ge _{0.25}	302	1	12.0
Mn _{1.22} Fe _{0.78} P _{0.75} Ge _{0.25}	276	4	11.7
Mn _{1.26} Fe _{0.74} P _{0.75} Ge _{0.25}	270	1	8.5
Mn _{1.1} Fe _{0.9} P _{0.81} Ge _{0.19}	260	6	13.8
Mn _{1.1} Fe _{0.9} P _{0.78} Ge _{0.22}	296	4	20.0
Mn _{1.1} Fe _{0.9} P _{0.77} Ge _{0.23}	312	2	14.6
Mn _{1.1} Fe _{0.9} P _{0.75} Ge _{0.25}	329	2	13.0
리본형			
Mn _{1.20} Fe _{0.80} P _{0.75} Ge _{0.25}	288	1	20.3
Mn _{1.22} Fe _{0.78} P _{0.75} Ge _{0.25}	274	2	15.3
Mn _{1.24} Fe _{0.76} P _{0.75} Ge _{0.25}	254	2	16.4
Mn _{1.26} Fe _{0.74} P _{0.75} Ge _{0.25}	250	4	14.4
Mn _{1.30} Fe _{0.70} P _{0.75} Ge _{0.25}	230	0	9.8

[0090]