



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년10월23일
(11) 등록번호 10-1789341
(24) 등록일자 2017년10월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
F28C 3/10 (2006.01) H01F 1/01 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7006318
(22) 출원일자(국제) 2010년07월29일
심사청구일자 2015년07월21일
(85) 번역문제출일자 2012년03월09일
(65) 공개번호 10-2012-0053034
(43) 공개일자 2012년05월24일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2010/061026
(87) 국제공개번호 WO 2011/018348
국제공개일자 2011년02월17일
(30) 우선권주장
09167550.4 2009년08월10일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2007291437 A*
JP2005120391 A*
JP2006514158 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
바스프 에스이
독일 67056 루드비히스하펜 암 라인 칼-보쉬-슈트
라쎄 38
(72) 발명자
캐롤 콜만-패트릭
독일 68159 만하임 파르크링 25
레이징크 베르나드 헨드릭
네덜란드 엔엘-7107 에이디 빈터스비크-코텐 포세
펠트제벡 25
데겐 게오르그
독일 64653 로르슈 빈가르텐슈트라쎄 40
(74) 대리인
김진희

전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 박행란

(54) 발명의 명칭 열자기 재료로 이루어지는 열 교환기 층

(57) 요약

본 발명은 평균 직경이 50 μm 내지 1 mm 범위이고 충전 층의 얻어진 다공도가 30 내지 45% 범위인 열자기 재료 입자로 이루어지는 충전 열 교환기 층, 및 개별 채널의 단면적이 0.001 내지 0.2 mm^2 범위이고, 벽 두께가 50 내지 300 μm 이고, 다공도가 10 내지 60% 범위이고, 표면 대 용적 비가 3000 내지 50000 m^2/m^3 범위인 관통 채널을 갖거나, 판 두께가 0.1 내지 2 mm이고, 판 공간 간격이 0.05 내지 1 mm인 복수의 평행 판을 갖는, 열자기 재료 모노리스로 이루어지는 열 교환기 층에 관한 것이다.

명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

개별 채널의 단면적이 0.01 내지 0.025 mm² 범위이고, 벽 두께가 85 내지 150 μm이고, 다공도가 10 내지 60% 범위이고, 표면 대 용적 비가 3000 내지 50000 m²/m³ 범위인 연속 채널을 갖는, 열자기 재료 모노리스로 이루어지는 열 교환기 층으로서,

상기 열자기 재료 모노리스의 열자기 재료는 일반식 (1)의 적어도 4차 화합물인 열 교환기 층:

$$(A_y B_{1-y})_{2+\delta} C_w D_x E_z \quad (1)$$

[여기서,

A는 Mn이고,

B는 Fe이고,

C, D 및 E는, 이 중 2개 이상은 상이하고, 0이 아닌 농도를 가지며, P, Si, As 및 Sb로부터 선택되고, C, D 및 E 중 1개 이상은 P이고, C, D 및 E 중 1개 이상은 Si이고,

δ는 -0.1 내지 0.1 범위의 수이고,

w, x, y, z는 0 내지 1 범위의 수이고, w+x+z는 1이다].

청구항 6

제5항에 있어서, 다공도가 20 내지 30% 범위인 열 교환기 층.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

열자기 재료의 압출, 사출 성형 또는 성형에 의해 모노리스를 형성하는 것에 의한, 제5항 또는 제6항에 따른 열 교환기 층의 제조 방법.

청구항 12

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 열자기 재료 입자로 이루어지거나, 열자기 재료 모노리스로 이루어지는 충전 열 교환기 층, 이의 제조 방법 및 냉각장치, 공기 조화 유닛, 열 펌프 또는 열의 직접 전환에 의한 전력 생성에서의 이의 용도에 관한 것이다.

[0002] 자기열량 재료라고도 칭하는 열자기 재료를 냉각에, 예를 들면 냉각장치 또는 공기 조화 유닛에서, 열 펌프에서 또는 기계적 에너지로의 전환의 중간 연결 없이 열로부터의 전력의 직접 생성에 사용할 수 있다.

배경 기술

[0003] 이러한 재료는 원칙적으로 공지되어 있고, 예를 들면 WO 제2004/068512호에 기재되어 있다. 자기 냉각 기법은 자기열량 효과(MCE; magnetocaloric effect)에 기초하고, 공지된 증기 순환 냉각 방법에 대한 대안을 구성할 수 있다. 자기열량 효과를 나타내는 재료에서, 외부 자기장에 의한 무작위로 정렬된 자기 이동의 정렬은 재료를 가열시킨다. 이 열은 열 전달에 의해 MCE 재료로부터 주변 분위기로 제거될 수 있다. 자기장이 그 후 끊어지거나 제거될 때, 자기 이동은 무작위 배치로 다시 복귀되어, 주변 온도 이하로 재료를 냉각시킨다. 냉각 목적에 이 효과를 이용할 수 있다; 또한, 문헌[Nature, Vol 415, January 10, 2002, pages 150 내지 152]을 참조한다. 통상적으로, 자기열량 재료로부터의 열 제거에 물과 같은 열 전달 매체를 사용한다.

[0004] 열자기 생성기에서 사용되는 재료는 마찬가지로 자기열량 효과에 기초한다. 자기열량 효과를 나타내는 재료에서, 외부 자기장에 의한 무작위로 정렬된 자기 이동의 정렬은 재료를 가열시킨다. 이 열은 열 전달에 의해 MCE 재료에 의해 주변 분위기로 방출될 수 있다. 자기장이 그 후 끊어지거나 제거될 때, 자기 이동은 무작위 정렬로 다시 복귀되어, 주변 온도 이하로 재료를 냉각시킨다. 첫번째로 냉각 목적에, 두번째로 전기 에너지로의 열의 전환에 이 효과를 이용할 수 있다.

[0005] 전기 에너지의 자기열량 생성은 자기 가열 및 냉각과 관련된다. 이러한 개념의 초기에, 에너지 생성에 대한 공정을 파이로마그네틱 에너지 생성이라 기재하였다. 펠티에 또는 제베크 유형의 장치와 비교하여, 이 자기열량 장치는 상당히 더 높은 에너지 효율을 가질 수 있다.

[0006] 이러한 물리적 현상에 대한 연구는 Tesla와 Edison의 2명이 과학자가 파이로마그네틱 생성기에 대한 특허를 출원하였을 때인 19세기 말에 시작되었다.

[0007] 열자기 또는 자기열량 용도의 경우, 이 재료는 고효율을 성취하기 위해 효과적인 열 교환을 허용해야 한다. 냉각 및 전력 생성 과정 둘 다에서, 열 교환기에 열자기 재료를 사용한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0008] 본 발명의 목적은 특히 냉각 목적을 위해 또는 전력 생성을 위해 열 교환기에서 사용하기에 적합한 열자기 성형체로 이루어지는 열 교환기 층을 제공하는 것이다. 이 성형체는 높은 열 전달이 가능하게 하고, 열 교환 매체에 대해 낮은 흐름 저항을 가져야 하고, 높은 자기열량 밀도를 보유해야 한다.

[0009] 상기 목적은 본 발명에 따라 평균 직경이 50 μm 내지 1 mm 범위이고 충전 층의 다공도가 30 내지 45% 범위가 되게 하는 열자기 재료 입자로 이루어지는 충전 열 교환기 층에 의해 성취된다.

[0010] 다공도는 열 교환기 층에서 빈공간(간극)의 용적에 의한 비율로서 정의된다.

[0011] 열자기 재료의 분말을 성형하여 열자기 재료 입자를 형성하고, 후속적으로 재료 입자를 충전하여 열 교환기 층을 형성하는 공정에 의해 열 교환기 층을 제조할 수 있다.

- [0012] 상기 목적은 추가로 개별 채널의 단면적이 0.001 내지 0.2 mm² 범위이고, 벽 두께가 50 내지 300 μm이고, 다공도가 10 내지 60% 범위이고, 표면 대 용적 비가 3000 내지 50000 m²/m³ 범위인 연속 채널을 갖는 열자기 재료 모노리스로 이루어지는 열 교환기 층에 의해 성취된다.
- [0013] 대안적으로, 열자기 재료 모노리스는 시트 두께가 0.1 내지 2 mm, 바람직하게는 0.5 내지 1 mm이고, 판 간격(간극)이 0.05 내지 1 mm, 바람직하게는 0.05 내지 0.2 mm인 복수의 평행 시트를 포함하거나, 이들로부터 형성될 수 있다. 시트의 수는, 예를 들면 5개 내지 100개, 바람직하게는 10개 내지 50개일 수 있다.
- [0014] 예를 들면, 열자기 재료의 압출, 사출 성형 또는 성형에 의해 모노리스를 형성하여 열 교환기 층을 제조한다.
- [0015] 상기 목적은 추가로 냉각장치, 공기 조화 유닛, 열 펌프 또는 열의 직접 전환에 의한 전력 생성에서 상기 정의된 바대로 열 교환기 층의 용도에 의해 성취한다.
- [0016] 열자기 재료 입자로 이루어지는 충전 열 교환기 층은, 열자기 재료 입자의 평균 직경이 50 μm 내지 1 mm 범위이고 충전 층의 다공도가 30 내지 45% 범위일 때, 열 교환기 층의 최적 조작을 허용하는 매우 효과적인 재료 기하구조인 것으로 밝혀졌다. 개별 재료 입자는 임의의 바람직한 형태를 가질 수 있다. 재료 입자는 바람직하게는 구형, 펠렛형, 시트형 또는 원통형이다. 재료 입자는 더 바람직하게는 구형이다. 재료 입자, 특히 구의 직경은 50 μm 내지 1 mm, 더 바람직하게는 200 내지 400 μm이다. 재료 입자, 특히 구는 크기 분포를 가질 수 있다. 크기 분포는 바람직하게는 좁아서, 주로 하나의 크기의 구가 존재한다. 직경은 바람직하게는 평균 직경으로부터 20% 이하, 더 바람직하게는 10% 이하, 특히 5% 이하 다르다.
- [0017] 충전 층에서, 이는 30 내지 45%, 더 바람직하게는 36 내지 40% 범위의 다공도를 발생시킨다.
- [0018] 충전 열 교환기 층으로서 상기 치수를 갖는 재료 입자, 특히 구는 고체와 유체(열 교환기 유체) 사이에 높은 열 전달 계수를 제공하고, 압력 하강은 적거나 낮다. 이는 열 교환기 층의 성능 계수(COP; coefficient of performance)를 개선한다. 높은 열 전달 계수는 충전 층이 종래보다 더 높은 주파수로 조작되게 하고, 이에 따라 더 높은 에너지 추출을 허용한다.
- [0019] 단일의 열자기 재료가 충전 열 교환기 층에 존재할 수 있지만, 큐리 온도가 다른 일련의 상이한 자기열량 재료가 조합될 수도 있다. 이는 큰 온도 변화가 전체적으로 단일의 열 교환기 층에서 성취되도록 한다. 본 발명에 따라 큐리 온도의 최대 차이가 1 내지 10°C, 더 바람직하게는 2 내지 6°C인 열자기 재료를 조합하는 것이 바람직하다.
- [0020] 특정한 조작 조건의 경우, 상이한 직경의 재료 입자, 특히 구를 사용함으로써 충전 열 교환기 층의 성능을 최적화할 수 있다. 더 낮은 직경, 특히 구 직경은 더 높은 열 전달 계수를 발생시키고, 이에 따라 더 우수한 열 교환을 허용한다. 그러나, 이것은 열 교환기 층을 통한 더 높은 압력 하강과 관련된다. 반대로, 더 큰 재료 입자, 특히 구의 사용은 더 낮은 압력 하강이 아니라 더 느린 열 전달을 발생시킨다.
- [0021] 열자기 재료 입자로 이루어지는 충전 열 교환기 층을 임의의 적합한 방식으로 제조할 수 있다. 예를 들면, 열자기 재료의 분말을 성형하여 열자기 재료 입자를 형성함으로써 열자기 재료 입자를 처음에 제조한다. 후속적으로, 재료 입자를 충전하여 열 교환기 층을 형성한다. 재료 입자를 적합한 용기에 부음으로써 이를 수행할 수 있는데, 이런 경우 층의 침강을 진탕에 의해 개선할 수 있다. 재료 입자의 후속 침강에 의한 유체의 부유가 또한 가능하다. 추가로, 제어 방식으로 개별 재료 입자를 침강시켜 균일한 구조를 형성할 수 있다. 이런 경우, 예를 들면 구의 긴밀한 정방형 충전을 성취할 수 있다.
- [0022] 임의의 적합한 수단에 의해 충전 열 교환기 층의 이동 저항을 성취할 수 있다. 예를 들면, 충전 열 교환기 층이 존재하는 용기를 모든 면에서 밀폐할 수 있다. 예를 들면, 메쉬 케이지를 사용함으로써 이를 수행할 수 있다. 또한, 예를 들면, 충전 층에서 재료 입자의 표면 용융에 의해 또는 충전 층에서 재료 입자를 서로 소결시킴으로써, 개별 재료 입자를 서로 결합시킬 수 있다. 재료 입자 사이의 간극이 매우 실질적으로 보존되도록 표면 용융 또는 소결을 실행해야 한다.
- [0023] 시트형, 원통형, 펠렛형 또는 구형 또는 유사한 형태의 열자기 재료 입자에 의한 충전 열 교환기 층의 형성이 유리한데, 왜냐하면 큰 표면 대 질량 비가 이에 의해 성취되기 때문이다. 이는 비교적 낮은 압력 하강과 함께 개선된 열 전달물을 성취한다.
- [0024] 열 교환기 층의 제2 유리한 실시양태는 연속 채널을 갖는 열자기 재료 모노리스이다. 모노리스는 열자기 재료의 블록으로서 생각될 수 있고, 이런 경우 블록의 2개의 반대 말단 측은 전체 모노리스에 걸쳐 이어지는 채널에 의해 연결된 유체에 대해 진입 및 배출 구멍을 갖는다. 예를 들면, 열자기 재료의 개별 판이 서로 연결된 판 다발

로부터 상응하는 모노리스를 유도할 수 있다. 채널은 바람직하게는 서로 평행이고 일반적으로 직선으로 모노리스를 통해 이어진다. 특정한 사용 요건이 있을 때, 채널의 곡선 프로파일을 또한 제공할 수 있다. 예를 들면, 자동차 배기 가스 촉매로부터 상응하는 모노리스 형태가 공지되어 있다. 따라서, 열자기 재료 모노리스는 예를 들면 발포 형태를 가질 수 있고, 이런 경우 개별 기포가 임의의 바람직한 기하구조를 가질 수 있다. 예를 들면, 채널은 허니컴, 또는 직사각형 단면의 경우에서처럼 육각형 단면을 가질 수 있다. 별형 단면, 원형 단면, 타원형 단면 또는 다른 단면이 또한 본 발명에 따라 가능하고, 단 하기 조건이 준수되어야 한다:

[0025] - 0.001 내지 0.2 mm², 더 바람직하게는 0.01 내지 0.03 mm², 특히 0.015 내지 0.025 mm² 범위의 개별 채널의 단면적,

[0026] - 50 내지 300 μm, 더 바람직하게는 50~150 μm, 특히 85 내지 115 μm의 벽 두께,

[0027] - 10 내지 60%, 더 바람직하게는 15 내지 35%, 특히 20 내지 30% 범위의 다공도,

[0028] - 3000 내지 50000 m²/m³, 더 바람직하게는 5000 내지 15000 m²/m³ 범위의 표면 대 용적 비.

[0029] 개별 채널은 예를 들면 50 μm×25 μm 내지 600 μm×300 μm, 특히 약 200 μm×100 μm의 단면 치수인 직사각형 단면을 가질 수 있다. 벽 두께는 특히 바람직하게는 약 100 μm일 수 있다. 다공도는 더 바람직하게는 약 25%일 수 있다. 따라서, 다공도는 통상적으로 충전 구 층의 다공도보다 현저히 더 적다. 이는 더 많은 자기열량 재료가 소정의 부피의 자기장으로 도입되도록 한다. 이는 자기장을 제공하기 위한 동일 비용으로 더 큰 열 효과를 발생시킨다.

[0030] 성형체는 연속 채널을 갖는다. 이는 액체 열 운반체 매체가 예컨대 물, 물/알콜 혼합물, 물/염 혼합물 또는 가스, 예컨대 공기 또는 희가스를 통해 흐르도록 한다. 물 또는 물/알콜 혼합물을 사용하는 것이 바람직하고, 이런 경우 알콜은 1가 또는 다가 알콜일 수 있다. 예를 들면, 알콜은 글리콜일 수 있다.

[0031] 예를 들면, 층에서 얇은 평행 채널을 갖는 자기열량 재료의 층으로부터 모노리스를 형성할 수 있다.

[0032] 매우 큰 표면 대 용적 비는 매우 낮은 압력 하강과 함께 훌륭한 열 전달을 허용한다. 압력 하강은 예를 들면 열 전달 계수가 동일한 구의 충전 층의 경우보다 1 차수 낮다. 따라서, 모노리스 형태는 예를 들면 자기열량 냉각 장치의 성능 계수(COP)가 다시 한번 상당히 개선되게 한다.

[0033] 열자기 재료 그 자체는 임의의 적합한 열자기 재료로부터 선택될 수 있다. 적합한 재료는 여러 문헌, 예를 들면 WO 제2004/068512호에 기재되어 있다.

[0034] 바람직한 열자기 재료는 하기 (1)~(8)로부터 선택된다:

[0035] (1) 하기 일반식 (I)의 화합물:



[0036] 삭제

[0037] [여기서,

[0038] A는 Mn 또는 Co이고,

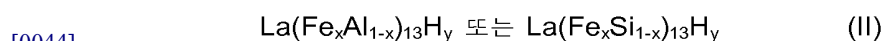
[0039] B는 Fe, Cr 또는 Ni이고,

[0040] C, D 및 E는, 이 중 2개 이상은 상이하고, 0이 아닌 농도를 가지며, P, B, Se, Ge, Ga, Si, Sn, N, As 및 Sb로부터 선택되고, C, D 및 E 중 1개 이상은 Ge 또는 Si이고,

[0041] δ는 -0.1 내지 0.1 범위의 수이고,

[0042] w, x, y, z는 0 내지 1 범위의 수이고, w+x+z는 1이다],

[0043] (2) 하기 일반식 (II) 및/또는 일반식 (III) 및/또는 일반식 (IV)의 La계 및 Fe계 화합물:



[0044]

- [0045] [여기서,
- [0046] x 는 0.7 내지 0.95의 수이고,
- [0047] y 는 0 내지 3, 바람직하게는 0 내지 2의 수이다]
- [0048] $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Al}_y\text{Co}_z)_{13}$ 또는 $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_y\text{Co}_z)_{13}$ (III)
- [0049] [여기서,
- [0050] x 는 0.7 내지 0.95의 수이고,
- [0051] y 는 0.05 내지 $1-x$ 의 수이고,
- [0052] z 는 0.005 내지 0.5의 수이다]
- [0053] $\text{LaMn}_x\text{Fe}_{2-x}\text{Ge}$ (IV)
- [0054] [여기서, x 는 1.7 내지 1.95의 수이다],
- [0055] (3) MnTP형 호이슬러 합금(여기서, T는 전이 금속이고, P는 원자당 전자 수(e/a)가 7 내지 8.5 범위인 p형 도핑 금속임),
- [0056] (4) 하기 일반식 (V)의 Gd계 및 Si계 화합물:
- [0057] $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ (V)
- [0058] [여기서, x 는 0.2 내지 1의 수이다],
- [0059] (5) Fe_2P 계 화합물,
- [0060] (6) 페로브스카이트형 망가나이트,
- [0061] (7) 희토류 원소를 포함하고 하기 일반식 (VI) 및 일반식 (VII)로 표시되는 화합물:
- [0062] $\text{Tb}_5(\text{Si}_{4-x}\text{Ge}_x)$ (VI)
- [0063] [여기서, x 는 0, 1, 2, 3, 4이다]
- [0064] XTiGe (VII)
- [0065] [여기서, X는 Dy, Ho, Tm이다],
- [0066] (8) 하기 일반식 (VIII) 및 일반식 (IX)의 Mn계 및 Sb계 또는 As계 화합물:
- [0067] $\text{Mn}_{2-x}\text{Z}_x\text{Sb}$ (VIII)
- [0068] $\text{Mn}_2\text{Z}_x\text{Sb}_{1-x}$ (IX)
- [0069] [여기서,
- [0070] Z는 Cr, Cu, Zn, Co, V, As, Ge이고,
- [0071] x 는 0.01 내지 0.5이고,
- [0072] Z가 As가 아닌 경우, Sb는 As로 대체될 수 있다].
- [0073] 본 발명에 따라, 상기 언급된 열자기 재료가 본 발명의 구조를 가질 때 열 교환기, 자석 냉각, 열 펌프 또는 열 자기 생성기 또는 재생성기에서 이것을 사용하는 것이 유리한 것으로 밝혀졌다.
- [0074] 화합물(1), 화합물(2) 및 화합물(3), 및 또한 화합물(5)로부터 선택된 금속계 재료가 본 발명에 따라 특히 바람

직하다.

- [0075] 본 발명에 따라 특히 적합한 재료는 예를 들면 WO 제2004/068512호, 문헌[Rare Metals, Vol. 25, 2006, pages 544 내지 549; J. Appl. Phys. 99,08Q107 (2006), Nature, Vol. 415, January 10, 2002, pages 150 내지 152; Physica B 327 (2003), pages 431 내지 437]에 기재되어 있다.
- [0076] 상기 언급된 일반식 (I)의 화합물에서, C, D 및 E는 바람직하게는 동일하거나 상이하고, P, Ge, Si, Sn 및 Ga 중 하나 이상으로부터 선택된다.
- [0077] 일반식 (I)의 열자기 재료는 바람직하게는, Mn, Fe, P와 임의로 Sb 뿐만 아니라, Ge 또는 Si 또는 As, 또는 Ge 및 Si, 또는 Ge 및 As, 또는 Si 및 As, 또는 Ge, Si 및 As를 추가로 포함하는 적어도 4차의 화합물로부터 선택된다.
- [0078] 성분 A의 바람직하게는 90 중량% 이상, 더 바람직하게는 95 중량% 이상이 Mn이다. 성분 B의 더 바람직하게는 90 중량% 이상, 더 바람직하게는 95 중량% 이상이 Fe이다. 성분 C의 바람직하게는 90 중량% 이상, 더 바람직하게는 95 중량% 이상이 P이다. 성분 D의 바람직하게는 90 중량% 이상, 더 바람직하게는 95 중량% 이상이 Ge이다. 성분 E의 바람직하게는 90 중량% 이상, 더 바람직하게는 95 중량% 이상이 Si이다.
- [0079] 상기 재료는 바람직하게는 일반식 $MnFe(P_wGe_xSi_z)$ 를 갖는다.
- [0080] x는 바람직하게는 0.3 내지 0.7 범위의 수이고, w는 1-x 이하이고, z는 1-x-w에 해당한다.
- [0081] 상기 재료는 바람직하게는 결정질 육각형 Fe_2P 구조를 갖는다. 적합한 재료의 예로는 $MnFeP_{0.45}$ 내지 0.7, $Ge_{0.55}$ 내지 0.30 및 $MnFeP_{0.5}$ 내지 0.70, $(Si/Ge)_{0.5}$ 내지 0.30을 들 수 있다.
- [0082] 적합한 화합물은 추가로 $Mn_{1+x}Fe_{1-x}P_{1-y}Ge_y$ (여기서, x는 -0.3 내지 0.5 범위이고, y는 0.1 내지 0.6 범위임)이다. 일반식 $Mn_{1+x}Fe_{1-x}P_{1-y}Ge_{y-z}Sb_z$ (여기서, x는 -0.3 내지 0.5 범위이고, y는 0.1 내지 0.6 범위이고, z는 y보다 작고 0.2 미만임)의 화합물이 마차가지로 적합하다. 화학식 $Mn_{1+x}Fe_{1-x}P_{1-y}Ge_{y-z}Si_z$ (여기서, x는 0.3 내지 0.5 범위이고, y는 0.1 내지 0.66 범위이고, z는 y보다 작고 0.6 미만임)의 화합물이 또한 적합하다.
- [0083] 추가로 Fe_2P 및 $FeAs_2$, 임의로 Mn 및 P로부터 시작하는 Fe_2P 계 화합물이 또한 적합하다. 이들은 예를 들면 일반식 $MnFe_{1-x}Co_xGe$ (여기서, x는 0.7~0.9임), $Mn_{5-x}Fe_xSi_3$ (여기서, x는 0~5임), $Mn_5Ge_{3-x}Si_x$ (여기서, x는 0.1~2임), $Mn_5Ge_{3-x}Sb_x$ (여기서, x는 0~0.3임), $Mn_{2-x}Fe_xGe_2$ (여기서, x는 0.1~0.2임), $Mn_{3-x}Co_xGaC$ (여기서, x는 0~0.05임)에 해당한다.
- [0084] 일반식 (II) 및/또는 일반식 (III) 및/또는 일반식 (IV)의 바람직한 La계 및 Fe계 화합물은 $La(Fe_{0.90}Si_{0.10})_{13}$, $La(Fe_{0.89}Si_{0.11})_{13}$, $La(Fe_{0.880}Si_{0.120})_{13}$, $La(Fe_{0.877}Si_{0.123})_{13}$, $LaFe_{11.8}Si_{1.2}$, $La(Fe_{0.88}Si_{0.12})_{13}H_{0.5}$, $La(Fe_{0.88}Si_{0.12})_{13}H_{1.0}$, $LaFe_{11.7}Si_{1.3}H_{1.1}$, $LaFe_{11.57}Si_{1.43}H_{1.3}$, $La(Fe_{0.88}Si_{0.12})H_{1.5}$, $LaFe_{11.2}Co_{0.7}Si_{1.1}$, $LaFe_{11.5}Al_{1.5}Co_{0.1}$, $LaFe_{11.5}Al_{1.5}Co_{0.2}$, $LaFe_{11.5}Al_{1.5}Co_{0.4}$, $LaFe_{11.5}Al_{1.5}Co_{0.5}$, $La(Fe_{0.94}Co_{0.06})_{11.83}Al_{1.17}$, $La(Fe_{0.92}Co_{0.08})_{11.83}Al_{1.17}$ 이다.
- [0085] 적합한 망간 함유 화합물은 $MnFeGe$, $MnFe_{0.9}Co_{0.1}Ge$, $MnFe_{0.8}Co_{0.2}Ge$, $MnFe_{0.7}Co_{0.3}Ge$, $MnFe_{0.6}Co_{0.4}Ge$, $MnFe_{0.5}Co_{0.5}Ge$, $MnFe_{0.4}Co_{0.6}Ge$, $MnFe_{0.3}Co_{0.7}Ge$, $MnFe_{0.2}Co_{0.8}Ge$, $MnFe_{0.15}Co_{0.85}Ge$, $MnFe_{0.1}Co_{0.9}Ge$, $MnCoGe$, $Mn_5Ge_{2.5}Si_{0.5}$, 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 , $MnAs$, $(Mn, Fe)As$, $Mn_{1+6}As_{0.8}Sb_{0.2}$, $MnAs_{0.75}Sb_{0.25}$, $Mn_{1.1}As_{0.75}Sb_{0.25}$, $Mn_{1.5}As_{0.75}Sb_{0.25}$ 이다.
- [0086] 본 발명에 따라 적합한 호이슬러 합금은 예를 들면 Ni_2MnGa , $Fe_2MnSi_{1-x}Ge_x$ (여기서, x는 0~1임), 예컨대 $Fe_2MnSi_{0.5}Ge_{0.5}$, $Ni_{52.9}Mn_{22.4}Ga_{24.7}$, $Ni_{50.9}Mn_{24.7}Ga_{24.4}$, $Ni_{55.2}Mn_{18.6}Ga_{26.2}$, $Ni_{51.6}Mn_{24.7}Ga_{23.8}$, $Ni_{52.7}Mn_{23.9}Ga_{23.4}$, $CoMnSb$, $CoNb_{0.2}Mn_{0.8}Sb$, $CoNb_{0.4}Mn_{0.6}Sb$, $CoNb_{0.6}Mn_{0.4}Sb$, $Ni_{50}Mn_{35}Sn_{15}$, $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$, $MnFeP_{0.45}As_{0.55}$, $MnFeP_{0.47}As_{0.53}$, $Mn_{1.1}Fe_{0.9}P_{0.47}As_{0.53}$, $MnFe_{0.89-x}Si_xGe_{0.11}$ (x는 0.22, x는 0.26, x는 0.30, x는 0.33임)이다.
- [0087] $Fe_{90}Zr_{10}$, $Fe_{82}Mn_{18}Zr_{10}$, $Co_{66}Nb_9Cu_1Si_{12}B_{12}$, $Pd_{40}Ni_{22.5}Fe_{17.5}P_{20}$, $FeMoSiBCuNb$, $Gd_{70}Fe_{30}$, $GdNiAl$, $NdFe_{12}B_6GdMn_2$ 가 추가로

적합하다.

- [0088] 페로브스카이트형 망가나이트는 예를 들면 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.958}\text{Li}_{0.025}\text{Ti}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_3$, $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Ti}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_3$, $\text{La}_{0.799}\text{Na}_{0.199}\text{Mn}_{0.297}\text{O}_3$, $\text{La}_{0.88}\text{Na}_{0.099}\text{Mn}_{0.977}\text{O}_3$, $\text{La}_{0.877}\text{K}_{0.096}\text{Mn}_{0.974}\text{O}_3$, $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{Mn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$, $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.1}\text{Na}_{0.2}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 이다.
- [0089] $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ (여기서, x 는 0.2 내지 1임)의 일반식 (V)의 Gd계 및 Si계 화합물은 예를 들면 $\text{Gd}_5(\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_4$, $\text{Gd}_5(\text{Si}_{0.425}\text{Ge}_{0.575})_4$, $\text{Gd}_5(\text{Si}_{0.45}\text{Ge}_{0.55})_4$, $\text{Gd}_5(\text{Si}_{0.365}\text{Ge}_{0.635})_4$, $\text{Gd}_5(\text{Si}_{0.3}\text{Ge}_{0.7})_4$, $\text{Gd}_5(\text{Si}_{0.25}\text{Ge}_{0.75})_4$ 이다.
- [0090] 희토류 원소를 포함하는 화합물은 $\text{Tb}_5(\text{Si}_{4-x}\text{Ge}_x)$ (여기서, x 는 0, 1, 2, 3, 4임) 또는 XTiGe (여기서, X 는 Dy, Ho, Tm임), 예를 들면 Tb_5Si_4 , $\text{Tb}_5(\text{Si}_3\text{Ge})$, $\text{Tb}(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$, Tb_5Ge_4 , DyTiGe , HoTiGe , TmTiGe 이다.
- [0091] 일반식 (VIII) 및 일반식 (IX)의 Mn계 및 Sb계 또는 As계 화합물은 바람직하게는 $z = 0.05$ 내지 0.3 , $Z = \text{Cr}$, Co , Ge , As , Co 의 정의를 갖는다.
- [0092] 본 발명에 따라 사용되는 열자기 재료를 임의의 적합한 방식으로 제조할 수 있다.
- [0093] 예를 들면, 볼 밀 내에서 재료에 대해 출발 원소 또는 출발 합금의 고상 반응, 후속 압축, 불활성 가스 분위기 하 소결 및 열 처리 및 실온으로의 후속 저속 냉각에 의해 열자기 재료를 제조한다. 상기 공정은, 예를 들면 문헌[J. Appl. Phys. 99, 2006, 08Q107]에 기재되어 있다.
- [0094] 용융 스피닝을 통한 가공이 또한 가능하다. 이것은 개선된 자기열량 효과를 발생시키는 더 균일한 원소 분포가 가능하게 한다; 비교, 문헌[Rare Metals, Vol. 25, October 2006, pages 544 내지 549]. 상기 기재된 공정에서, 출발 원소를 처음에 아르곤 가스 분위기 하에 유도 용융하고, 그 후 노즐을 통해 용융 상태로 회전 구리 롤러에 분무한다. 1000°C 에서의 소결 및 실온으로의 저속 냉각이 후속한다.
- [0095] 또한, 제조를 위해 WO 제2004/068512호를 참조할 수 있다.
- [0096] 이 공정에 의해 얻은 재료는 흔히 높은 열 이력현상을 나타낸다. 예를 들면, 게르마늄 또는 규소로 대체된 Fe_2P 형 화합물에서, 10 K 이상의 넓은 범위 내에서 열 이력현상에 대해 높은 값이 관찰된다.
- [0097] (a) 화학 원소 및/또는 합금을 고상 및/또는 액상에서 급속게 재료에 해당하는 화학량론으로 반응시키는 단계,
- [0098] (b) 적절한 경우, 단계 (a)로부터 반응 생성물을 고체로 전환하는 단계,
- [0099] (c) 단계 (a) 또는 단계 (b)로부터 얻은 고체를 소결 및/또는 열 처리하는 단계,
- [0100] (d) 단계 (c)로부터 얻은 소결 및/또는 열 처리된 고체를 100 K/s 이상의 냉각 속도로 급냉하는 단계
- [0101] 를 포함하는, 열자기 재료를 제조하는 방법이 따라서 바람직하다.
- [0102] 급속게 재료가 소결 및/또는 열 처리 후 주변 온도로 둔화하며 냉각되지 않고, 오히려 높은 냉각 속도에서 급냉될 경우 열 이력현상이 상당히 감소할 수 있고 큰 자기열량 효과를 성취할 수 있다. 이 냉각 속도는 100 K/s 이상이다. 냉각 속도는 바람직하게는 100 내지 10000 K/s, 더 바람직하게는 200 내지 1300 K/s이다. 특히 바람직한 냉각 속도는 300 내지 1000 K/s이다.
- [0103] 예를 들면, 고체를 물 또는 수성 액체, 예를 들면 냉각수 또는 얼음/물 혼합물로 급냉함으로써 임의의 적합한 냉각 공정에 의해 급냉을 성취할 수 있다. 고체를 예를 들면 얼음 냉각수에 떨어뜨릴 수 있다. 또한, 액체 질소와 같은 과냉 가스에 의해 고체를 급냉할 수 있다. 급냉에 대한 추가의 공정은 당업자에게 공지되어 있다. 여기서 유리한 것은 제어되고 신속한 냉각이다.
- [0104] 열자기 재료의 제조의 나머지는 덜 중요하고, 단 마지막 단계는 본 발명의 냉각 속도에서의 소결된 및/또는 열 처리된 고체의 급냉을 포함한다. 이 공정은 상기 기재된 바와 같은 자석 냉각에 대한 임의의 적합한 열자기 재료의 제조에 적용될 수 있다.
- [0105] 공정의 단계 (a)에서, 마지막 단계의 열자기 재료에 존재하는 원소 및/또는 합금을 고상 또는 액상의 열자기 재료에 해당하는 화학량론으로 전환한다.
- [0106] 밀폐 용기 또는 압출기 내의 원소 및/또는 합금의 배합 가열에 의해, 또는 볼 밀 내의 고상 반응에 의해 단계

(a)에서 반응을 수행하는 것이 바람직하다. 특히 볼 밀 내에서 수행되는 고상 반응을 수행하는 것이 특히 바람직하다. 이 반응은 원칙적으로 공지되어 있고; 비교, 상기 인용 문헌. 통상적으로, 마지막 단계의 열자기 재료에 존재하는 개별 원소의 분말 또는 2종 이상의 개별 원소의 합금의 분말을 적합한 중량비로 분쇄 형태로 혼합한다. 필요한 경우, 미정질 분말 혼합물을 얻기 위해 혼합물을 추가로 분쇄할 수 있다. 이 분말 혼합물을 바람직하게는 볼 밀 내에서 가열하고, 이는 추가의 파쇄 및 또한 우수한 혼합, 및 분말 혼합물에서의 고상 반응을 발생시킨다. 대안적으로, 개별 원소를 선택된 화학량론으로 분말로서 혼합하고, 그 후 용융한다.

[0107] 밀폐 용기 내에서의 배합 가열은 휘발성 성분의 고정 및 화학량론의 제어를 허용한다. 구체적으로 인을 사용하는 경우, 이는 개방 시스템에서 용이하게 증발할 것이다.

[0108] 반응에 고체의 소결 및/또는 열 처리가 후행하고, 이를 위해 하나 이상의 중간 단계가 제공될 수 있다. 예를 들면, 단계 (a)에서 얻은 고체를 소결 및/또는 열 처리하기 전에 성형할 수 있다.

[0109] 대안적으로, 볼 밀로부터 얻은 고체를 용융 스피닝 공정으로 보낼 수 있다. 용융 스피닝 공정은 특히 공지되어 있고, 예를 들면 문헌[Rare Metals, Vol. 25, October 2006, pages 544 내지 549] 및 또한 WO 제2004/068512호에 기재되어 있다.

[0110] 이 공정에서, 단계 (a)에서 얻은 조성물을 용융하고 회전 냉 금속 롤러에 분무한다. 분무 노즐의 상류에서 증압에 의해 또는 분무 노즐의 하류에서 감압에 의해 이 분무를 성취할 수 있다. 통상적으로, 회전 구리 드럼 또는 롤러를 사용하고, 적절한 경우 이것을 추가로 냉각시킬 수 있다. 구리 드럼은 바람직하게는 10 내지 40 m/s, 특히 20 내지 30 m/s의 표면 속도에서 회전한다. 구리 드럼에서, 액체 조성물을 바람직하게는 10^2 내지 10^7 K/s의 속도, 더 바람직하게는 10^4 K/s 이상의 속도, 특히 0.5 내지 2×10^6 K/s의 속도에서 냉각시킨다.

[0111] 또한, 단계 (a)에서의 반응과 같이 용융 스피닝을 감압 하에 또는 불활성 가스 분위기 하에 수행할 수 있다.

[0112] 용융 스피닝은 높은 가공 속도를 성취하는데, 후속 소결 및 열 처리가 단축될 수 있기 때문이다. 구체적으로 산업 규모상, 열자기 재료의 제조는 따라서 현저히 더 경제적으로 실행할 수 있다. 또한, 분무 건조는 높은 가공 속도를 발생시킨다. 용융 스피닝을 수행하는 것이 특히 바람직하다.

[0113] 대안적으로, 단계 (b)에서, 분무 냉각을 수행할 수 있고, 여기서 단계 (a)로부터의 조성물의 용융물을 분무 탭에 분무한다. 분무 탭을 예를 들면 추가로 냉각시킬 수 있다. 분무 탭에서, 10^3 내지 10^5 K/s, 특히 약 10^4 K/s 범위의 냉각 속도를 흔히 성취한다.

[0114] 단계 (c)에서 바람직하게는 처음에 소결을 위한 800 내지 1400°C 범위의 온도에서, 그 후 열 처리를 위한 500 내지 750°C 범위의 온도에서 고체의 소결 및/또는 열 처리를 수행한다. 그 후, 예를 들면 소결을 500 내지 800°C 범위의 온도에서 수행할 수 있다. 성형체/고체의 경우, 소결을 더 바람직하게는 1000 내지 1300°C, 특히 1100 내지 1300°C 범위의 온도에서 수행한다. 그 후, 예를 들면 600 내지 700°C에서 열 처리를 수행할 수 있다.

[0115] 바람직하게는 1 내지 50 시간, 더 바람직하게는 2 내지 20 시간, 특히 5 내지 15 시간의 기간 동안 소결을 수행한다. 바람직하게는 10 내지 100 시간, 더 바람직하게는 10 내지 60 시간, 특히 30 내지 50 시간 범위의 기간 동안 열 처리를 수행한다. 재료에 따라 정확한 기간을 실행 요건에 조정할 수 있다.

[0116] 용융 스피닝 공정을 사용하는 경우, 소결 또는 열 처리에 대한 기간을 예를 들면 5 분 내지 5 시간, 바람직하게는 10 분 내지 1 시간의 기간으로 현저히 단축할 수 있다. 소결에 대한 10 시간 및 열 처리에 대한 50 시간의 달리 종래 값과 비교하여, 이는 주요한 시간 이점을 발생시킨다.

[0117] 소결/열 처리는 입자 경계를 부분 용융시켜, 재료가 추가로 압축된다.

[0118] 단계 (b)에서의 용융 및 신속 냉각은 따라서 단계 (c)의 기간이 상당히 감소하게 한다. 이는 또한 열자기 재료가 연속 제조되게 한다.

[0119] 예를 들면, 냉간 압축 또는 열간 압축으로서 압축을 수행할 수 있다. 압축에 이미 기재된 소결 공정이 후행할 수 있다.

[0120] 소결 공정 또는 소결된 금속 공정에서, 열자기 재료의 분말을 우선 성형체의 바람직한 형상으로 전환하고, 그 후 소결에 의해 서로 결합시켜, 바람직한 성형체를 얻는다. 소결을 마찬가지로 상기 기재된 바대로 수행할 수 있다.

- [0121] 또한, 본 발명에 따라 열자기 재료의 분말을 중합체 결합체에 도입하고, 생성된 열가소성 성형 재료를 성형하고, 결합체를 제거하고, 생성된 생소지를 소결할 수 있다. 또한, 열자기 재료의 분말을 중합체 결합체로 코팅하고, 압축에 의해, 적절한 경우 열 처리에 의해, 이를 성형할 수 있다.
- [0122] 본 발명에 따르면, 열자기 재료에 대한 결합체로서 사용될 수 있는 임의의 적합한 유기 결합체를 사용할 수 있다. 이는 특히 올리고머 또는 중합체 시스템이지만, 또한 당과 같은 저분자량 유기 화합물을 사용할 수 있다.
- [0123] 열자기 분말을 적합한 유기 결합체 중 하나와 혼합하고 금형으로 충전한다. 이를 예를 들면 캐스팅 또는 사출 성형 또는 압출에 의해 수행할 수 있다. 그 후, 중합체를 촉매로 또는 열로 제거하고 모노리스 구조를 갖는 기공체가 형성되는 정도로 소결한다.
- [0124] 압연 공정에 의해 얻을 수 있는 얇은 시트로부터의 구성과 같이, 열자기 재료의 열간 압출 또는 금속 사출 성형(MIM; metal injection molding)이 또한 가능하다. 사출 성형의 경우, 모노리스에서의 채널은 금형으로부터 성형품을 제거하기 위해 원뿔 형상을 갖는다. 시트로부터의 구성의 경우, 모든 채널 벽은 평행으로 이어질 수 있다.
- [0125] 높은 열 전달, 낮은 흐름 저항 및 높은 자기열량 밀도의 적합한 조합을 갖는 열 교환기 층을 발생시키도록 특정한 공정을 제어한다. 효과적인 열 제거 및 효과적인 열 교환을 보장하기 위해, 높은 자기열량 밀도 및 충분한 다공도의 최적 비가 바람직하다. 즉, 본 발명의 성형체는 높은 표면 대 용적 비를 나타낸다. 높은 표면 면적으로 인해, 재료로부터 다량의 열을 수송하고 이를 열 전달 매체에 전달할 수 있다. 유체 냉각 매체에 의해 기계적 응력에 대처하기 위해 구조는 기계적으로 안정해야 한다. 또한, 흐름 저항은 다공성 재료를 통한 오직 낮은 압력 하강을 발생시키기에 충분히 낮아야 한다. 자기장 부피는 바람직하게는 최소화되어야 한다.
- [0126] 열 교환기 층 또는 모노리스의 스택을 적절한 중간층에 의해, 예를 들면 탄소 체에 의해 서로 열 절연시킬 수 있다. 이는 재료 내 열 전도의 결과에 의한 열 손실을 방지한다. 적절한 설계에 의해, 중간층이 열 교환기 매체의 균일 혼합에 또한 제공될 수 있다.
- [0127] 본 발명에 따라 얻은 열 교환기 층은 바람직하게는 냉각장치, 공기 조화 유닛, 열 펌프 또는 열 교환기, 또는 열의 직접 전환에 의한 전력 생성에서 사용한다. 상기 재료는 -100°C 와 $+150^{\circ}\text{C}$ 사이의 온도 범위 내에서 큰 자기열량 효과를 나타내야 한다.
- [0128] 열 전달 속도는 사이클 속도를 제한하고, 이에 따라 전력 밀도에 큰 영향을 미친다.
- [0129] 전력 생성에서, 전기 전도성 재료의 코일을 열자기 재료 주위에 배치한다. 이 코일에서, 전류는 자기장 또는 자화의 변경을 통해 유도될 수 있고, 전기 작업을 수행하기 위해 사용될 수 있다. 최소 압력 하강으로 최대 에너지 수율을 발생시키도록 코일 기하구조 및 열자기 재료의 기하구조를 선택하는 것이 바람직하다. 코일 권취 밀도(회전수/길이), 코일 길이, 전하 저항 및 열자기 재료의 온도 변화가 에너지 수율에 중요한 영향을 미치는 매개변수이다.
- [0130] 열자기 재료가 외부 자기장에 존재한다. 이 자기장을 영구 자석 또는 전자석에 의해 생성할 수 있다. 전자석은 종래의 전자석 또는 초전도성 자석일 수 있다.
- [0131] 열자기 생성기는 바람직하게는 지열원 또는 산업 공정의 폐열 또는 태양 에너지 또는 태양열 수집기로부터의 열 에너지가 예를 들면 광전지에서 전환될 수 있도록 설계된다. 구체적으로 지열 활성을 갖는 구역에서, 본 발명의 열자기 생성기는 단순한 전력 생성이 지열을 이용하도록 한다. 산업 공정에서, 공정 열 또는 폐열이 흔히 발생하고, 이는 통상적으로 환경으로 배출되고 추가로 이용되지 않는다. 폐수는 흔히 또한 입구에서보다 배출구에서 온도가 더 높다. 동일 사항이 냉각수에 적용된다. 따라서, 열자기 생성기는 달리 손실되는 폐열로부터 전기 에너지의 회수를 허용한다. 열자기 생성기가 실온의 구역에서 조작될 수 있다는 사실에 의해, 이 폐열을 이용하고 이것을 전기 에너지로 전환할 수 있다. 에너지 전환을 바람직하게는 20 내지 150°C 범위의 온도에서, 더 바람직하게는 40 내지 120°C 범위의 온도에서 수행한다.
- [0132] (농축) 광전지 시스템에서, 고온이 흔히 얻어져서, 냉각이 필요하다. 제거하고자 하는 이 열을 본 발명에 따라 전력으로 전환할 수 있다.
- [0133] 전력 생성의 경우, 열자기 재료를 따뜻한 저장소 및 차가운 저장소와 교대로 접촉시키고, 이에 따라 가온 및 냉각 사이클로 처리한다. 사이클 시간을 특정한 기술적 전제조건에 따라 선택한다.
- [0134] 하기 실시예는 본 발명의 용도, 및 모노리스 및 촉매 층의 설계에 적합한 열자기 재료의 제조를 기술한다.

- [0135] [실시예]
- [0136] 실시예 1
- [0137] MnFePGe의 압축 샘플을 포함하는 진공 석영 앰플을 1100℃에서 10 시간 동안 유지시켜 분말을 소결하였다. 이러한 소결 후 650℃에서 60 시간 동안 열 처리하여 균일화하였다. 그러나, 오븐에서의 실온으로의 저속 냉각 대신에, 샘플을 실온에서 물 중에서 즉시 급냉하였다. 물 중의 급냉은 샘플 표면에서 일정한 정도의 산화를 야기하였다. 희석 산으로 에칭하여 외부 산화 외피를 제거하였다. XRD 패턴은 모든 샘플이 Fe₂P형 구조에서 결정화된다는 것을 보여준다.
- [0138] 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}의 조성을 얻었다. 열 이력현상에 대해 관찰된 값은 소정의 시퀀스에서 이 샘플의 경우 7 K, 5 K, 2 K 및 3 K이었다. 10 K 초과와 열 이력현상을 갖는 천천히 냉각된 샘플과 비교하여, 열 이력현상이 크게 감소하였다.
- [0139] 열 이력현상을 0.5 테슬라의 자기장에서 측정하였다.
- [0140] Mn/Fe 비 및 Ge 농도를 변경함으로써 큐리 온도를 조정할 수 있고, 열 이력현상의 값도 그럴 수 있다.
- [0141] 0 내지 2 테슬라의 최대 자장 변화에 대해 맥스웰 방정식을 이용하여 직접 전류 자화로부터 계산된 자기 엔트로피 변화는 처음 3개의 샘플에 대해 각각 14 J/kgK, 20 J/kgK 및 12.7 J/kgK이다.
- [0142] 큐리 온도 및 열 이력현상은 Mn/Fe 비가 증가하면서 감소하였다. 그 결과, MnFePGe 화합물은 저자장에서 비교적 큰 MCE 값을 나타냈다. 이 재료의 열 이력현상은 매우 낮았다.
- [0143] 실시예 2
- [0144] MnFeP(Ge, Sb)의 용융 스피닝
- [0145] 다결정질 MnFeP(Ge, Sb) 합금을 우선 WO 제2004/068512호 및 문헌[J. Appl. Phys. 99,08 Q107(2006)]에 기재된 바대로 고에너지 유입으로 고상 반응 방법에 의해 볼 밀 내에서 수행하였다. 그 후, 재료 조각을 노즐을 갖는 석영 관에 도입하였다. 챔버를 10⁻² mbar의 진공으로 진공시키고, 그 후 고순도 아르곤 가스로 충전하였다. 샘플을 고주파수에 의해 용융하고 회전 구리 드럼을 포함하는 챔버에 압력차로 인해 노즐을 통해 분무하였다. 구리 휠의 표면 속도를 조정할 수 있었고, 약 10⁵ K/s의 냉각 속도를 성취하였다. 후속적으로, 스피닝된 리본을 900℃에서 1 시간 동안 열 처리하였다.
- [0146] X선 회절 분석법은 모든 샘플이 육각형 Fe₂P 구조 패턴에서 결정화된다는 것을 나타낸다. 용융 스피닝 방법에 의해 제조되지 않은 샘플과 비교하여, 더 작은 MnO의 오염물질 상이 관찰되지 않았다.
- [0147] 큐리 온도, 이력현상 및 엔트로피에 대해 생성된 값을 용융 스피닝에서 상이한 주연 속도에 대해 측정하였다. 결과는 하기 표 1 및 표 2에 기재되어 있다. 각각의 경우, 낮은 이력현상 온도를 측정하였다.

표 1

리본	V (m/s)	T _c (K)	ΔT _{hys} (K)	-ΔS(J/kgK)
Mn _{1.2} Fe _{0.6} P _{0.73} Ge _{0.25} Sb _{0.02}	30	269	4	12.1
Mn _{1.2} Fe _{0.6} 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 _{0.6} 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
벌크		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 _{0.6} P _{0.81} Ge _{0.19}		220	3	7.7
Mn _{1.2} Fe _{0.6} P _{0.75} Ge _{0.25}		305	3	-
Mn _{1.2} Fe _{0.6} 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	-

[0148]

표 2

벌크	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
리본			
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

[0149]

[0150] 실시예 3

[0151] 자기열량 재료의 캐스케이드의 충전 또는 구조화 층으로부터 형성된 단순한 자기열량 재생성기, 자석 배치 및 열 전달 유체를 하기 결과로 시험하였다:

[0152] 1. 소정의 조작 조건의 경우:

자기 열량 재료의 형태	전력 (W)	압력 하강 (Pa)
구형, d = 0.3 mm	160.5	1.8×10^4
구형, d = 0.05 mm	162.9	5.6×10^5
구형, d = 0.03 mm	163.0	1.52×10^6
모노리스, 정방형 단면을 갖는 채널, 측면 길이 0.3 mm	154.6	1.71×10^3
원통형, d = h = 5 mm	온도 구배를 측정하기에 열 전달이 너무 느림	
원통형, d = h = 0.5 mm	154.3	9.11×10^3

[0153]

[0154] (특히 모노리스에서) 오직 낮은 압력 하강이 발생하면서 직경 0.3 mm의 구 및 모노리스가 우수한 열 전달 성능을 생성시킨다는 것이 명확하다.

[0155] 2. 상이한 주파수에서의 조작의 경우(모든 다른 조작 조건은 동일함)

[0156] 하기 표에 상이한 조작 주파수에서 (냉각 전력에서 열 전달 유체를 펌프질하는 데 필요한 전력을 뺀) 순 전력이 기재되어 있다.

표 4

자기 열량 재료의 형태	상이한 조작 주파수에서의 전력(W)		
	1 Hz	5 Hz	10 Hz
모노리스, 정방형 채널, 측면 길이 0.1 mm	153.2	645.2	1024.6
모노리스, 정방형 채널, 측면 길이 0.3 mm	108.6	0*	0*
구형, d = 0.05 mm	96.1	522.2	986.1
구형, d = 0.3 mm	90.1	259.1	0*

N.B.: 0*는 유체를 펌프질하는데 필요한 전력이 얻어진 냉각 전력보다 크다는 것을 의미한다.

[0157]