(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0146272
(43) 공개일자 2024년10월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 22/00 (2006.01) *C22C 1/02* (2006.01)
C22F 1/16 (2006.01) *F25B 21/00* (2022.01)
H01F 1/01 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C22C 22/00 (2013.01)
C22C 1/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0041036
(22) 출원일자 2023년03월29일
심사청구일자 2023년03월29일

(71) 출원인
한국재료연구원
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 (상남동)
(72) 발명자
김종우
경상남도 창원시 성산구 원이대로 495
강기훈
경상남도 창원시 성산구 창원대로 888
이아영
서울특별시 마포구 토정로14길 23
(74) 대리인
특허법인 피씨알

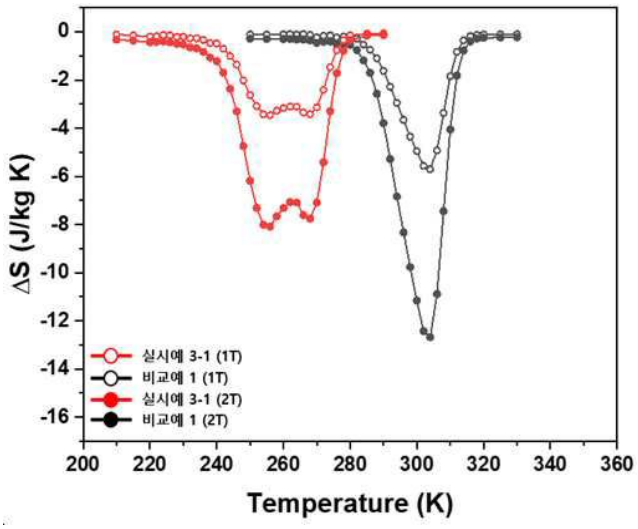
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **넓은 상전이 온도 범위를 갖는 자기열량합금 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 넓은 상전이 온도 범위를 가진 자기열량합금 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 자기열량합금의 조성 제어를 통해 가용온도범위 및 냉동능력이 향상된 자기열량합금을 제공할 수 있다.

대 표 도 - 도8



(52) CPC특허분류
C22F 1/16 (2013.01)
F25B 21/00 (2022.01)
H01F 1/015 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711160254
과제번호 2022-0-00882-001
부처명 기획재정부
과제관리(전문)기관명 정보통신기획평가원
연구사업명 DNA활용탄소중립에너지효율화핵심기술개발(R&D)
연구과제명 에너지 효율성 제고를 위한 탄소저감 정보통신기술(ICT) 부품/제품 열관리용 친환경 능동자기재생기 및 자기냉각시스템 개발
기 여 율 1/2
과제수행기관명 한국재료연구원
연구기간 2022.04.01 ~ 2022.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711159998
과제번호 PNK8940
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국재료연구원
연구사업명 한국재료연구원연구운영비지원(주요사업비)
연구과제명 (고체냉각소재) 고체냉각용 열자기소재 특성제어 및 냉각특성 검증기술 개발(3/5)
기 여 율 1/2
과제수행기관명 한국재료연구원
연구기간 2023.01.01 ~ 2023.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

화학식 $MnFe_{0.95-x}Ni_xP_{0.6-y}Si_{0.4+y}$의 조성을 가지고,

상기 화학식에서,

x는 0.01 이상 0.05 이하이고,

y는 -0.05 이상 0.05 미만인 것인, 자기열량합금.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 자기열량합금은 가열시 큐리온도가 245 K 내지 290 K인 것인, 자기열량합금.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 자기열량합금은 냉각시 큐리온도가 190 K 내지 240 K인 것인, 자기열량합금.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 자기열량합금은 2T 자기장에서 냉동능력(Refrigeration capacity)이 150 J/kg 내지 250 J/kg인 것인, 자기열량합금.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 자기열량합금은 2T 자기장에서 자기엔트로피 변화량의 최고값($|\Delta S_{max}|$)이 3 J/kg·K 내지 13 J/kg·K인 것인, 자기열량합금.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 자기열량합금은 2T 자기장에서 자기엔트로피 변화량 최고값의 반치폭(T_{FWHM})이 10 K 내지 100 K 인 것인, 자기열량합금.

청구항 7

Mn, Fe, Ni, P 및 Si 원료물질을 아크멜팅하여 합금 잉곳을 제조하는 단계; 및

상기 합금 잉곳을 진공상태에서 열처리하는 단계;를 포함하는 자기열량합금의 제조방법으로써,

상기 자기열량합금은 화학식 $MnFe_{0.95-x}Ni_xP_{0.6-y}Si_{0.4+y}$의 조성을 가지고,

상기 화학식에서, x는 0.01 이상 0.05 이하이고, y는 -0.05 이상 0.05 미만인 것인, 자기열량합금의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 아크멜팅하여 합금 잉곳을 제조하는 단계는,

상기 원료물질을 제1 전류 조건에서 아크멜팅하는 제1 아크멜팅 단계; 및

제1 아크멜팅으로 형성된 합금 잉곳을 제2 전류 조건에서 아크멜팅하는 제2 아크멜팅 단계;를 포함하고,

상기 제2 아크멜팅 단계는 상기 제1 아크멜팅 단계보다 높은 전류 조건에서 수행되는 것인, 자기열량합금의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 제1 전류 조건과 상기 제2 전류 조건의 전류비는 1:1.4 내지 1:2.0 인 것인, 자기열량합금의 제조방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 열처리하는 단계는 1200 K 이상 1600 K 이하의 온도에서 수행되는 것인, 자기열량합금의 제조방법.

청구항 11

제7항에 있어서,

상기 합금 잉곳을 진공상태에서 열처리하는 단계 이후

상기 열처리된 합금 잉곳을 급냉시키는 단계;를 더 포함하는 자기열량합금의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 넓은 상전이 온도 범위를 가진 자기열량합금 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 자기열량합금이란 자화되면 가열되고, 탈자되면 냉각되는 자기열량효과(MCE, Magnetocaloric Effect)를 이용하여 기존의 냉장고 및 에어컨에 사용되는 CFC(chlorofluorocarbon) 등 가스 냉매 없이 냉각시킬 수 있는 소재로서, 친환경적이고 높은 에너지 효율을 나타낸다.

[0003] 자기열량효과를 사용하는 시스템은 열 에너지를 자기 일(magnetic work)로 전환하는 열자기 장치에서부터 자기 일이 저온의 공급원으로부터의 열 에너지를 고온의 싱크로 전환하는데 사용되는(또는 그 반대로) 열 펌프에까지 적용될 수 있다. 일반적으로 열자기, 열전기적 및 열자석 발전기, 자기 냉동기, 열교환기, 열펌프 또는 에어컨 시스템이 이에 해당한다.

[0004] 자기열량효과를 사용하는 시스템의 구동 방식은 자기장의 변화에 따라 자기열량합금의 자기열량효과에 의해서 시스템의 온도가 변화하고, 변화된 시스템의 온도에서 자기장의 변화에 따라 자기열량합금의 자기열량효과에 의해서 시스템의 온도가 변화하는 방식이 반복적으로 수행된다. 따라서, 자기열량합금이 넓은 온도 범위에서 자기열량특성을 가질수록 유리하다.

[0005] 다만, 도 1과 같이 일반적인 자기열량합금은 시스템 온도 변화에 따라 급격한 자기열량특성의 저하를 나타내므로, 가용온도범위가 좁은 문제점이 있다. 따라서, 가용온도범위 및 냉동능력이 향상된 자기열량합금이 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 자기열량합금의 조성 제어를 통해 가용온도범위 및 냉동능력이 향상된 자기열량합금을 제공하는 것이다.

[0007] 다만, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 상기 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 하기의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 측면에 따르면, 화학식 $MnFe_{0.95-x}Ni_xP_{0.6-y}Si_{0.4+y}$의 조성을 가지고, 상기 화학식에서, x는 0.01 이상 0.05 이하이고, y는 -0.05 이상 0.05 미만인 자기열량합금을 제공한다.

[0009] 또한, 본 발명의 다른 일 측면에 따르면, Mn, Fe, Ni, P 및 Si 원료물질을 아크멜팅하여 합금 잉곳을 제조하는 단계; 및 상기 합금 잉곳을 진공상태에서 열처리하는 단계;를 포함하는 자기열량합금의 제조방법으로써, 상기 자기열량합금은 화학식 $MnFe_{0.95-x}Ni_xP_{0.6-y}Si_{0.4+y}$의 조성을 가지고, 상기 화학식에서, x는 0.01 이상 0.05 이하이고, y는 -0.05 이상 0.05 미만인 자기열량합금의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0010] 본 발명의 일 실시상태에 따른 자기열량합금은 가용온도범위 및 냉동능력이 향상된 자기열량합금을 제공할 수 있다.

[0011] 본 발명의 효과는 상술한 효과로 한정되는 것은 아니며, 언급되지 아니한 효과들은 본원 명세서로부터 당업자에게 명확히 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 일반적인 자기열량합금의 ΔS-T 그래프를 나타낸 것이다.

도 2는 테이블탑 모양의 그래프 경향을 나태내는 자기열량합금의 ΔS-T 그래프를 나타낸 것이다.

도 3은 실시예 1, 실시예2 및 실시예 3-1 자기열량합금의 M-T 그래프를 나타낸 것이다.

도 4는 실시예 3-1 자기열량합금의 M-H 그래프를 나타낸 것이다.

도 5는 실시예 3-1 자기열량합금의 ΔS-T 그래프를 나타낸 것이다.

도 6는 실시예 1, 실시예 2 및 실시예 3-1 자기열량합금의 냉각 및 가열시 ΔS-T 그래프를 나타낸 것이다.

도 7은 1T 또는 2T 자기장에서 실시예 3-1 내지 실시예 3-3 자기열량합금의 ΔS-T 그래프를 나타낸 것이다.

도 8은 2T 자기장에서 실시예 3-1 및 비교예 1 자기열량합금의 ΔS-T 그래프를 나타낸 것이다.

도 9는 실시예 3-1의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.

도 10은 비교예 1의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 본 명세서에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른

구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0014] 본원 명세서 전체에서, 단위 “중량부” 또는 “wt%”는 각 성분간의 중량의 비율을 의미한다.

[0015] 본원 명세서 전체에서, “열적이력 변화량($\Delta T_{thermal\ hysteresis}$, ΔT_{hys})는 M-T 그래프에서 가열곡선(heating curve)과 냉각곡선(cooling curve)의 온도차이를 의미한다.

[0016] 본원 명세서 전체에서, "냉동능력(Refrigeration Capacity, RC)”은 자기장의 변화에 따라, 자기열량합금이 열을 공급하거나 제거하는 능력을 의미하며, 구체적으로 하기 수학식 1을 이용하여 구할 수 있다.

[0017] [수학식 1]

[0018] $$RC = \int_{T_{cold}}^{T_{hot}} |\Delta S| dT$$

[0019] 상기 수학식 1에서, RC는 냉동능력, ΔS는 자기엔트로피의 변화량, T_{hot} 및 T_{cold}는 각각 자기엔트로피 변화량 최고값의 반치폭(T_{FWHM})에서 가장 높은 온도 및 낮은 온도를 의미한다.

[0020] 본원 명세서 전체에서, “맥스웰 방정식”은 하기 수학식 2를 의미하고, 맥스웰 방정식을 이용하여 M-H 그래프에서 ΔS-T 그래프를 도출할 수 있다.

[0021] [수학식 2]

[0022] $$\Delta S_m(T,H) = \int_0^H \left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T}\right)_H dH \cong \sum_i \frac{M_{i+1}(T_{i+1},H) - M_i(T_i,H)}{T_{i+1} - T_i} \Delta H$$

[0023] 상기 수학식 2에서, ΔS_m은 자기엔트로피 변화량(Magnetic entropy change), T는 온도, H는 자기장(Magnetic field), M은 자화(Magnetization)를 나타낸다.

[0024] 본원 명세서 전체에서, “테이블탑”은 도 2와 같이 ΔS-T 그래프에서 테이블탑(Table-top) 모양의 그래프 경향을 나타내는 것을 의미하고, 테이블탑 모양의 그래프 경향을 나타내는 자기열량 합금은 넓은 상전이 온도 범위를 가질수 있다. 또한, 도 1의 일반적인 자기열량합금에 비하여 자기엔트로피 변화량 최고값(|ΔS_{max}|)의 반치폭(T_{FWHM}) 값이 더 클 수 있고, 가용온도범위 및 냉동능력이 향상될 수 있다.

[0025] 이하, 본 발명에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.

[0026] 본 발명의 일 실시상태는 화학식 $MnFe_{0.95-x}Ni_xP_{0.6-y}Si_{0.4+y}$의 조성을 가지고, 상기 화학식에서, x는 0.01 이상 0.05 이하이고, y는 -0.05 이상 0.05 미만인 자기열량합금을 제공한다.

[0027] 상기 자기열량합금은 Mn(망간), Fe(철), Ni(니켈), P(인) 및 Si(규소)을 포함하는 5성분계 자기열량합금으로서, Fe, Ni, P 및 Si의 함량을 적정 범위로 조절하여 넓은 상전이 온도 범위를 가지기 때문에, 가용온도범위 및 냉동능력이 향상될 수 있다. 따라서, 상기 자기열량합금은 자기 냉각 시스템의 효율을 향상시킬 수 있다.

[0028] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 자기열량합금은 화학식 $MnFe_{0.95-x}Ni_xP_{0.6-y}Si_{0.4+y}$의 조성을 가진다. 이때 상기 x는 0.01 이상 0.05 이하이고, 구체적으로, 0.01 이상 0.05 이하, 0.01 이상 0.045 이하, 0.01 이상 0.04 이하, 0.015 이상 0.045 이하, 0.015 이상 0.04 이하, 0.02 이상 0.045 이하 또는 0.02 이상 0.04 이하일 수 있다. 상기 x의 범위가 전술한 범위내인 경우, 상기 자기열량합금은 넓은 상전이 온도 범위를 가지기 때문에, 가용온도범위 및 냉동능력이 향상될 수 있다.

[0029] 또한, 화학식 $MnFe_{0.95-x}Ni_xP_{0.6-y}Si_{0.4+y}$에서 y는 -0.05 이상 0.05 미만이고, 구체적으로, -0.05 이상 0.05 미만, -0.04 이상 0.04 이하, -0.03 이상 0.03 이하, -0.025 이상 0.025 이하, -0.02 이상 0.02 이하, -0.01 이상 0.01 이하 또는 0일 수 있다. 상기 y의 범위가 전술한 범위내인 경우, 상기 자기열량합금은 넓은 상전이 온도 범위를 가지기 때문에, 가용온도범위 및 냉동능력이 향상될 수 있다.

[0030] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 자기열량합금은 가열시 큐리온도가 245 K 내지 290 K인 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 자기열량합금은 가열시 큐리온도는 245 K 내지 290 K, 245 K 내지 285 K, 245 K 내지 280 K,

245 K 내지 275 K 또는 245 K 내지 270 K일 수 있다. 이때, 상기 자기열량합금의 큐리온도는 엔트로피 변화량의 최고값(|ΔS_{max}|)이 나타나는 peak에서의 큐리온도(T_c)일 수 있고, 외부인가 자기장 2T 조건에서 측정된 것일 수 있다. 상기 가열은 100 K에서 375 K까지 가열하는 것일 수 있고, 측정하는 자기열량합금에 따라 차이가 있을 수 있다.

[0031] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 자기열량합금은 냉각시 큐리온도가 190 K 내지 240 K인 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 자기열량합금은 냉각시 큐리온도는 190 K 내지 240 K, 195 K 내지 240 K, 200 K 내지 240 K, 205 K 내지 240 K, 210 K 내지 240 K, 215 K 내지 240 K 또는 220 K 내지 240 K일 수 있고, 외부인가 자기장 2T 조건에서 측정된 것일 수 있다. 상기 냉각은 375 K에서 100 K까지 가열하는 것일 수 있고, 측정하는 자기열량합금에 따라 차이가 있을 수 있다.

[0033] 또한, 상전이 온도 범위가 좁은 일반적인 자기열량합금은 M-T 그래프를 미분화한 그래프(dM/dT-T 그래프)에서 하나의 피크가 나타나고, 가열 및 냉각시 그래프가 겹쳐서 나타나지만, 본 발명에 따른 넓은 상전이 온도 범위를 가진 자기열량합금은 dM/dT-T 그래프에서 하나 이상의 피크가 나타나고, 가열 및 냉각시 dM/dT-T 그래프가 상이할 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 넓은 상전이 온도 범위를 가진 자기열량합금은 가열 또는 냉각시 큐리온도가 상이할 수 있다.

[0034] 구체적으로, 본 발명에 따른 넓은 상전이 온도 범위를 가진 자기열량합금은 큐리온도에서 hexagonal 구조를 동일하게 유지하면서 원자의 위치변화가 발생하는 구조적 상전이에 의하여 자기열량효과가 나타나며, 격자상수의 변화에 의해 부피 변화가 동반된다. 이 때 부피 팽창이 발생하는 가열과정과 부피 수축에 따라 전이가 발생되는 냉각과정의 차이로 인해 가열 및 냉각시 그래프가 상이할 수 있다.

[0035] 아울러, dM/dT-T 그래프에서 다중 피크가 나타나는 자기열량합금의 경우, 도 9의 XRD 패턴과 같이 상전이 온도가 서로 다른 하나 이상의 상이 공존하는 특성으로 인해 넓은 온도범위에서 상전이가 일어나고, ΔS-T 그래프에서 테이블탑(Table-top) 모양의 그래프 경향을 나타낼 수 있다.

[0036] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 자기열량합금은 2T 자기장에서 냉동능력(Refrigeration capacity)이 150 J/kg 내지 250 J/kg인 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 냉동능력은 150 J/kg 내지 250 J/kg, 150 J/kg 내지 240 J/kg, 150 J/kg 내지 230 J/kg, 150 J/kg 내지 220 J/kg, 150 J/kg 내지 215 J/kg, 160 J/kg 내지 250 J/kg, 160 J/kg 내지 240 J/kg, 160 J/kg 내지 230 J/kg, 160 J/kg 내지 220 J/kg 또는 160 J/kg 내지 215 J/kg일 수 있다. 상기 자기열량합금의 냉동능력이 전술한 범위내인 경우, 자기 냉각 기술이 응용될 수 있는 제품 및 시스템이 효과적으로 작동할 수 있다.

[0037] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 자기열량합금은 2T 자기장에서 자기엔트로피 변화량의 최고값(|ΔS_{max}|)이 3 J/kg·K 내지 13 J/kg·K인 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 자기엔트로피 변화량의 최고값은 3 J/kg·K 내지 13 J/kg·K, 3 J/kg·K 내지 12 J/kg·K, 3 J/kg·K 내지 11 J/kg·K 또는 3 J/kg·K 내지 10 J/kg·K일 수 있다.

[0038] 또한, 상기 자기엔트로피 변화량의 최고값은 가열시와 냉각시 차이가 있을 수 있다. 구체적으로, 가열시 자기엔트로피 변화량의 최고값은 6 J/kg·K 내지 13 J/kg·K, 6 J/kg·K 내지 12 J/kg·K, 6 J/kg·K 내지 11 J/kg·K, 6 J/kg·K 내지 10 J/kg·K, 7 J/kg·K 내지 13 J/kg·K, 7 J/kg·K 내지 12 J/kg·K, 7 J/kg·K 내지 11 J/kg·K, 7 J/kg·K 내지 10 J/kg·K, 8 J/kg·K 내지 13 J/kg·K, 8 J/kg·K 내지 12 J/kg·K, 8 J/kg·K 내지 11 J/kg·K 또는 8 J/kg·K 내지 10 J/kg·K일 수 있다. 나아가, 냉각시 자기엔트로피 변화량의 최고값은 3 J/kg·K 내지 6 J/kg·K, 3 J/kg·K 내지 5.5 J/kg·K, 3 J/kg·K 내지 5 J/kg·K, 3 J/kg·K 내지 4.5 J/kg·K 또는 3 J/kg·K 내지 4 J/kg·K일 수 있다. 가열시 또는 냉각시 자기엔트로피 변화량의 최고값이 전술한 범위내인 경우, 냉동능력이 우수할 수 있다.

[0039] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 자기열량합금은 2T 자기장에서 자기엔트로피 변화량 최고값의 반치폭(T_{FWHM})이 10 K 내지 100 K 인 것일 수 있다. 구체적으로 상기 자기엔트로피 변화량 최고값의 반치폭은 10 K 내지 100 K, 10 K 내지 90 K, 10 K 내지 80 K, 10 K 내지 70 K, 10 K 내지 65 K, 15 K 내지 100 K, 15 K 내지 95 K, 15 K 내지 85 K, 15 K 내지 75 K, 15 K 내지 65 K, 20 K 내지 100 K, 20 K 내지 90 K, 20 K 내지 80 K, 20 K 내지 70 K 또는 20 K 내지 65 K일 수 있다.

[0040] 또한, 상기 자기엔트로피 변화량 최고값의 반치폭은 가열시와 냉각시 차이가 있을 수 있다. 구체적으로, 가열시

자기엔트로피 변화량 최고값의 반치폭은 10 K 내지 50 K, 10 K 내지 45 K, 10 K 내지 40 K, 10 K 내지 35 K, 10 K 내지 30 K, 15 K 내지 50 K, 15 K 내지 45 K, 15 K 내지 40 K, 15 K 내지 35 K, 15 K 내지 30 K, 20 K 내지 50 K, 20 K 내지 45 K, 20 K 내지 40 K, 20 K 내지 35 K 또는 20 K 내지 30 K일 수 있다. 나아가, 냉각시 자기엔트로피 변화량 최고값의 반치폭은 50 K 내지 100 K, 50 K 내지 90 K, 50 K 내지 80 K, 50 K 내지 70 K, 50 K 내지 65 K, 55 K 내지 100 K, 55 K 내지 95 K, 55 K 내지 85 K, 55 K 내지 75 K 또는 55 K 내지 65 K일 수 있다. 가열시 또는 냉각시 자기엔트로피 변화량 최고값의 반치폭이 전술한 범위내인 경우, 가용온도범위 및 냉동능력이 향상될 수 있다.

[0041] 본 발명의 일 실시상태는 Mn, Fe, Ni, P 및 Si 원료물질을 아크멜팅하여 합금 잉곳을 제조하는 단계; 및 상기 합금 잉곳을 진공상태에서 열처리하는 단계;를 포함하는 자기열량합금의 제조방법으로써, 상기 자기열량합금은 화학식 $MnFe_{0.95-x}Ni_xP_{0.6-y}Si_{0.4+y}$의 조성을 가지고, 상기 화학식에서, x는 0.01 이상 0.05 이하이고, y는 -0.05 이상 0.05 미만인 자기열량합금의 제조방법을 제공한다.

[0042] 상기 자기열량합금의 제조방법은 균일한 조성을 가지고, 가용온도범위 및 냉동능력이 우수한 자기열량합금을 용이하게 제조할 수 있다.

[0043] 종래에는 자기열량합금인 MnFePSi 소재를 제조하는 경우, P는 유해성과 함께 다른 원소 대비하여 현저히 낮은 끓는점을 가지고 있어, Fe 분말, Mn 분말, Si 분말 및 적린(Red P) 분말을 이용한 고상반응 합성법을 이용하였다. 그러나, 금속 분말들은 산화에 매우 취약하고, 적린 또한 인화성 및 유해성 문제로 모든 제조 공정이 글로브박스 내에서 수행되어야 하는 문제가 있었다. 이로 인해, 종래의 방법은 높은 공정비용, 제조되는 합금의 조성 불균형, 낮은 생산성 등의 문제가 있었다.

[0044] 반면, 본 발명의 일 실시상태에 따른 자기열량합금의 제조방법은, 아크멜팅(Arc-melting) 공정을 통해, 종래의 고상반응 합성법 대비하여, 제조 공정을 단순화할 수 있고, 제조되는 자기열량합금의 조성을 효과적으로 균일화시킬 수 있으며, 멜팅 공정에 따른 높은 생산성을 구현할 수 있다.

[0045] 상기 Mn, Fe, Ni, P 및 Si 원료물질은 Mn 계, Fe 계, Ni 계, Si 계 및 Fe-P 계 칩(chip) 또는 벌크 피스(bulk pieces)형태로 사용될 수 있다. 칩 또는 벌크 피스 형태로 Mn, Fe, Ni, P 및 Si 원료물질을 사용하여 원료물질이 산화되는 것을 효과적으로 방지하고, 자기열량합금의 생산성을 증가시킬 수 있다.

[0046] 또한, 상기 Mn, Fe, Ni, P 및 Si 원료물질은 $MnFe_{0.95-x}Ni_xP_{0.6-y}Si_{0.4+y}$의 조성을 가지는 잉곳이 제조될 수 있도록 칭량하여 사용하여, 최종적으로 $MnFe_{0.95-x}Ni_xP_{0.6-y}Si_{0.4+y}$의 조성을 가지는 자기열량합금을 제조할 수 있다.

[0047] 상기 Mn계 원료는 산화피막을 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다. 구체적으로, 산을 이용하여 Mn 계 칩의 산화피막을 제거할 수 있고, 상기 산은 질산, 황산, 인산 및 염산 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 상기 Mn계 원료의 산화피막을 제거하는 단계를 수행하여 자기열량합금에 불순물이 포함되는 것을 효과적으로 억제할 수 있다.

[0048] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 아크멜팅하여 합금 잉곳을 제조하는 단계는, 상기 원료물질을 제1 전류 조건에서 아크멜팅하는 제1 아크멜팅 단계; 및 제1 아크멜팅으로 형성된 합금 잉곳을 제2 전류 조건에서 아크멜팅하는 제2 아크멜팅 단계;를 포함하고, 상기 제2 아크멜팅 단계는 상기 제1 아크멜팅 단계보다 높은 전류 조건에서 수행되는 것일 수 있다.

[0049] 상기 아크멜팅하여 합금 잉곳을 제조하는 단계에서, 전류 조건이 낮은 제1 아크멜팅 단계를 먼저 수행하고, 보다 전류 조건이 높은 제2 아크멜팅 단계를 순차적으로 수행함으로써, 자기열량합금의 제조 시에 인(P)이 손실되는 것을 효과적으로 억제할 수 있고, 균질한 조성을 가지는 자기열량합금을 효과적으로 제조할 수 있다.

[0050] 상기 아크멜팅하여 합금 잉곳을 제조하는 단계는 상기 제1 아크멜팅 단계와 상기 제2 아크멜팅 단계 사이에, 제1 아크 멜팅되어 형성된 상기 합금 잉곳을 냉각하는 단계; 및 냉각된 상기 합금 잉곳의 상하 위치를 반전시켜 상기 제2 아크멜팅 단계를 준비하는 단계;를 더 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 원료 혼합물을 제1 전류 조건에서 아크멜팅하여 합금 잉곳을 제조한 후, 합금 잉곳을 냉각시킬 수 있다. 상기 합금 잉곳은 상온 또는 냉수 조건에서 냉각될 수 있다. 이후, 냉각된 합금 잉곳의 상하 위치를 바꾼 후에 제2 전류 조건에서 아크멜팅을 수행할수 있다. 즉, 제1 아크멜팅된 합금 잉곳의 상측은 제2 아크멜팅 단계에서 하측으로 위치하고, 제1 아크멜팅된 합금 잉곳의 하측은 상기 제2 아크 멜팅 단계에서 상측으로 위치할 수 있다. 상기 제1 아크멜팅 단계와 제2 아크멜팅 단계 사이에 합금 잉곳을 냉각하고 합금 잉곳의 상하 위치를 바꿈으로써, 제조되는 자기열량합금의 조성을 보다 균질화시킬 수 있다.

[0051] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제1 전류 조건은 40 A 내지 50 A일 수 있고, 상기 제2 전류 조건은 70 A 내지 80 A일 수 있다.

[0052] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제1 전류 조건과 상기 제2 전류 조건의 전류비는 1:1.4 내지 1:2.0 인 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 제1 전류 조건과 제2 전류 조건의 전류 비는 1:1.4 내지 1:2.0, 1:1.4 내지 1:1.8, 1:1.4 내지 1:1.6, 1:1.4 내지 1:1.5, 1:1.5 내지 1:2.0, 1:1.5 내지 1:1.9, 1:1.5 내지 1:1.7 또는 1:1.5 내지 1:1.6일 수 있다. 상기 제1 아크멜팅 단계에서 인가되는 제1 전류 조건과 상기 제2 아크멜팅 단계에서 인가되는 제2 전류 조건의 전류비를 전술한 범위로 조절함으로써, 자기열량합금의 제조 공정 시에 인(P)이 손실되는 것을 효과적으로 억제할 수 있고, 균질한 조성을 가지며 목적하는 조성을 가지는 자기열량합금을 효과적으로 제조할 수 있다.

[0053] 상기 아크멜팅하여 합금 잉곳을 제조하는 단계는 2회 이상 반복 수행되는 것일 수 있다. 구체적으로, 제1 아크멜팅 단계 및 제2 아크 멜팅 단계를 포함하는 상기 아크 멜팅 단계를 2회 이상, 3회 이상 또는 4회 이상 수행할 수 있다. 상기 아크멜팅하여 합금 잉곳을 제조하는 단계를 전술한 범위로 반복 수행하여, 제조된 자기열량합금을 효과적으로 균질화시킬 수 있다.

[0054] 상기 열처리하는 단계는 1200 K 이상 1600 K이하의 온도에서 수행되는 것일 수 있다. 구체적으로 상기 열처리하는 단계의 수행 온도는 1200 K 이상 1600 K 이하, 1200 K 이상 1500 K 이하, 1200 K 이상 1450 K 이하, 1300 K 이상 1600 K 이하, 1300 K 이상 1500 K 이하, 1300 K 이상 1450 K 이하, 1400 K 이상 1600 K 이하, 1400 K 이상 1500 K 이하 또는 1400 K 이상 1450 K 이하일 수 있다. 또한, 상기 열처리하는 단계는 72 시간 내지 120 시간 동안 수행될 수 있다. 상기 열처리 단계의 수행 온도 및 시간이 전술한 범위로 조절함으로써, 제조된 자기열량합금을 효과적으로 균질화시킬 수 있다.

[0055] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 합금 잉곳을 진공상태에서 열처리하는 단계 이후, 상기 열처리된 합금 잉곳을 급냉시키는 단계;를 더 포함할 수 있다. 상기 급냉시키는 방법은 당업계에서 이용되는 방법을 제한없이 사용할 수 있으며, 예를 들어 5 ℃ 내지 20 ℃의 냉수를 이용하여 급냉할 수 있다. 상기 급냉시키는 단계를 진행하여 자기열량합금의 상 안정성을 확보할 수 있으며, 내부에 존재할 수 있는 기공이나 전위(dislocation) 같은 결함들을 감소시켜 자기열량합금의 자기열량 특성을 향상시킬 수 있다.

[0056] 본 발명의 자기열량합금 및 자기열량합금의 제조방법에서 언급된 사항은 서로 모순되지 않는 한 동일하게 적용된다.

[0057] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예, 실험예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예, 실험예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 기술하는 실시예, 실험예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 명세서의 실시예, 실험예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0058] **실시예 1. 자기열량합금의 제조**

[0059] 원료로서, Fe 칩(>99.95 wt%), Mn 칩(>99.9 wt%), Ni 벌크 피스(>99.99 wt%), Si 벌크 피스(>99.999 wt%) 및 Fe-P 벌크 피스(>99.9 wt%)를 준비하였다. 이때, Mn 칩은 질산을 처리하여 산화 피막을 제거하고 사용하였다.

[0060] 이후, Fe 칩, Mn 칩, Ni 벌크 피스, Si 벌크 피스 및 Fe-P 벌크 피스를, 화학식 $MnFe_{0.94}Ni_{0.01}P_{0.6}Si_{0.4}$의 조성을 가지는 잉곳이 제조될 수 있도록 칭량하여, 원료 혼합물을 준비하였다.

[0061] 이후, 원료 혼합물을 아크멜팅 장치(아크석션멜팅시스템) 내에 위치시키고, 40 A 내지 50 A의 전류 조건에서 1 분 동안 제1 아크멜팅 단계를 수행하여, 합금 잉곳을 형성하였다. 이후, 합금 잉곳을 상온에서 냉각하고 상하 위치를 변경하여 다시 아크멜팅 장치에 위치시켰다. 이후, 70 A 내지 80 A의 전류 조건에서 1 분 동안 제2 아크멜팅 단계를 수행하였다. 상기 아크멜팅 단계는 합금 잉곳의 균일성을 확보하기 위하여 전술한 방법을 3회 반복하여 총 4회의 아크멜팅(제1 아크멜팅 단계 + 제2 아크멜팅 단계)을 수행하였다.

[0062] 이후, 합금 잉곳을 석영 유리관에서 진공 분위기로 밀봉하고, 1×10^{-2} Torr 진공 및 1150 ℃(1423 K) 온도 조건에서 96 시간 동안 열처리하고, 냉수(20 ℃로 급냉하여, $MnFe_{0.93}Ni_{0.02}P_{0.6}Si_{0.4}$의 조성을 가지는 자기열량합금을 제조하였다.

[0063] **실시예 2 내지 실시예 3-3 및 비교예 1**

[0064] 하기 표 1과 같은 조성을 가지는 자기열량합금이 제조될 수 있도록 원료 혼합물을 준비한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시예 2 내지 실시예 3-3 및 비교예 1의 자기열량합금을 제조하였다.

표 1

[0065]

구분	자기열량합금의 조성
실시예 1	$MnFe_{0.93}Ni_{0.02}P_{0.6}Si_{0.4}$
실시예 2	$MnFe_{0.92}Ni_{0.03}P_{0.6}Si_{0.4}$
실시예 3-1	$MnFe_{0.91}Ni_{0.04}P_{0.6}Si_{0.4}$
실시예 3-2	$MnFe_{0.91}Ni_{0.04}P_{0.6}Si_{0.4}$
실시예 3-3	$MnFe_{0.91}Ni_{0.04}P_{0.6}Si_{0.4}$
비교예 1	$MnFe_{0.91}Ni_{0.04}P_{0.5}Si_{0.5}$

[0066] **실험예 1. M-T 그래프**

[0067] 상기 실시예 1 내지 실시예 3-1의 자기열량합금의 온도를 350 K 내지 375 K로 높인 후 외부 자기장 1 T를 인가하였다. 자기장을 인가한 상태에서 온도를 100 K 내지 150 K로 감소(1차 냉각)시키며 자기열량합금의 자기 모멘트(emu)를 측정한 다음, 온도를 증가(1차 가열)시키며 자기열량합금의 자기모멘트를 측정하였다. 그 후, 다시 한 번 온도를 감소(2차 냉각)시키며 자기열량합금의 자기 모멘트(emu)를 측정하였다. 측정한 자기 모멘트를 시료의 무게로 나누어 자화(magnetization, emu/g)를 계산하여 온도에 따른 자화 그래프(Magnetization-Temperature; M-T) 및 M-T 그래프를 미분화한 그래프(dM/dT-T 그래프)를 도 3에 나타내었다.

[0068] 일반적인 자기열량합금의 경우, M-T 그래프를 미분화한 그래프는 1개의 피크가 나타나지만, 도 3을 보면, 실시예 1 내지 실시예 3-1 자기열량합금의 M-T 그래프를 미분화한 그래프는 모두 2개의 피크가 나타나고, 가열 및 냉각시 그래프가 상이한 것을 확인하였다.

[0069] **실험예 2. M-H 그래프**

[0070] 상기 실시예 3-1의 자기열량합금 시료에 대하여, 온도를 210 K로 고정하고, 자기장을 20000 Oe 내지 0 Oe로 변화시키면서 각 시료의 자기 모멘트를 측정하였다. 이어서, 온도를 2 K 또는 5 K씩 증가시키면서 최종 온도 290 K까지 동일한 측정을 반복하였다. 그 다음 상기 측정한 자기 모멘트를 시료의 무게로 나누어 자화(magnetization, emu/g)를 계산하여 자기장에 따른 자화 그래프(Magnetization-Applied Field; M-H)를 도 4에 나타내었다.

[0071] 도 4를 보면, 실시예 3-1의 M-H곡선은 퓨리온도보다 온도가 낮은 경우 약한 자기장에서 자화값이 급격하게 증가해서 포화되는 강자성의 특징을 가지는 것을 확인하였다. 또한 퓨리온도보다 높은 온도에서는 자기장 증가에 따라 자화값이 완만하게 증가함을 볼 수 있는 것을 확인하였다.

[0072] **실험예 3. ΔS-T 그래프**

[0073] 상기 실험예 2에서 얻은 M-H 그래프를 기초로, 맥스웰 방정식을 이용하여 실시예 3-1 자기열량합금의 온도에 따른 엔트로피 변화량의 그래프(ΔS-T)를 도 5에 나타내었다.

[0074] 또한, 실험예 2 및 실험예 3과 동일한 방법으로 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3-2, 실시예 3-3 및 비교예 1 자기열량합금의 온도에 따른 엔트로피 변화량의 그래프(ΔS-T)를 얻었고, 그 결과를 도 5 내지 도 8에 나타내었다. 나아가, 상기 도 5 내지 도 8로부터 T_{pk}, $|\Delta S_{max}|$, T_{FWHM} 및 RC 값을 구하여 표 2 및 표 3에 나타내었다.

표 2

[0075]

	가열(Heating)			
	T^{pk} (K) @2T	$\|\Delta S_{max}\|$ (J/kg·K) @2T	T_{FWHM} (K) @2T	RC (J/kg) @2T
실시예 1	281	9.20	22.0	168.6
실시예 2	264/282	9.63/6.96	27.6	210.8
실시예 3-1	256/268	8.09/7.76	30.0	183.0

실시예 3-2	254/266	8.59/7.80	26.9	198.5
실시예 3-3	248/264	9.36/6.02	27.6	191.5
비교예 1	304	12.68	15.4	152.9
	T^{pk} (K) @1T	$\lvert \Delta S_{max} \rvert$ (J/kg · K) @1T	T_{FWHM} (K) @1T	RC (J/kg) @1T
실시예 1	281	3.93	21.9	72.2
실시예 2	264/282	4.30/3.23	29.1	96.1
실시예 3-1	256/268	3.46/3.43	26.1	78.9
실시예 3-2	254/266	3.75/3.53	27.4	88.7
실시예 3-3	248/264	4.05/2.73	27.9	84.6
비교예 1	304	5.71	15.3	68.5

표 3

[0076]

	냉각(Cooling)			
	T^{pk} (K) @2T	$\lvert \Delta S_{max} \rvert$ (J/kg · K) @2T	T_{FWHM} (K) @2T	RC (J/kg) @2T
실시예 1	238	3.94	60.1	205.0
실시예 2	202/232	3.89/3.95	64.6	218.1
실시예 3-1	191/223	3.40/3.52	61.1	201.5

[0077] 도 5는 실시예 3-1 자기열량합금의 ΔS-T 그래프를 나타낸 것이다. 도 5 및 표 2를 보면, 자기장에 따라 ΔS_{max}의 크기 차이는 있지만, 실시예 3-1의 자기열량합금은 테이블탑 모양의 그래프 경향을 나타내고, T_{FWHM} 값이 큰 것을 확인하였다.

[0078] 도 6는 실시예 1, 실시예 2 및 실시예 3-1 자기열량합금의 냉각 및 가열시 ΔS-T 그래프를 나타낸 것이다. 도 6, 표 2 및 표 3을 보면, 실시예 1, 실시예 2 및 실시예 3-1의 자기열량 합금 모두 테이블탑 모양의 그래프 경향을 나타내고, T_{FWHM} 값이 큰 것을 확인하였다. 또한, 가열시보다 냉각시 그래프에서 테이블탑 모양의 그래프 경향이 더 뚜렷하게 관찰되고, T_{FWHM} 값이 더 큰 것을 확인하였다.

[0079] 도 7은 1T 또는 2T 자기장에서 실시예 3-1 내지 실시예 3-3 자기열량합금의 ΔS-T 그래프를 나타낸 것이다. 도 7 및 표 2를 보면, $MnFe_{0.91}Ni_{0.04}P_{0.6}Si_{0.4}$ 조성의 자기열량합금 재연실험에서 실시예 3-1 내지 실시예 3-3 모두 테이블탑 모양의 그래프 경향을 나타내고, T_{FWHM} 값이 큰 동일한 경향을 나타내는 것을 확인하였다.

[0080] 도 8은 2T 자기장에서 실시예 3-1 및 비교예 1 자기열량합금의 ΔS-T 그래프를 나타낸 것이다. 도 8 및 표 2를 보면, $MnFe_{0.91}Ni_{0.04}P_{0.6}Si_{0.4}$ 조성을 가지는 실시예 3-1의 자기열량합금은 T_{FWHM} 값이 크고, 테이블탑 모양의 그래프 경향을 나타내지만, $MnFe_{0.91}Ni_{0.04}P_{0.5}Si_{0.5}$ 조성을 가지는 비교예 1의 자기열량합금은 T_{FWHM} 값이 작고, 테이블탑 모양의 그래프 경향을 나타내지 않는 것을 확인하였다.

[0081] **실험예 4. XRD 패턴 분석**

[0082] 실시예 3-1 및 비교예 1의 자기열량합금에 대하여 X선 회절 분석을 수행하여 XRD 패턴을 얻었고, 그 결과를 도 9 및 도 10에 나타내었다.

[0083] 도 9는 실시예 3-1의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 도 9를 보면, 160 K 내지 200 K에서 상 전이(Transition)가 바로 일어나지 않고, Fe_2P-타입 상자성 피크와 Fe_2P-타입 강자성 피크가 혼합되어 존재하는 영역(mixed area)이 있으므로, 넓은 상전이 온도 범위를 갖는 것을 확인하였다.

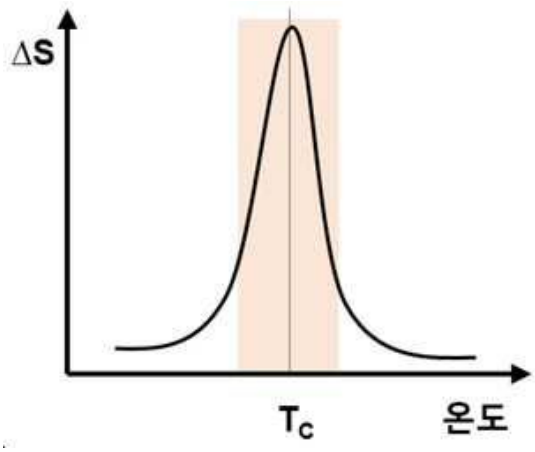
[0084] 도 10은 비교예 1의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 도 10을 보면, 304 K 영역에서 상 전이가 바로 일어나고, Fe_2P-타입 상자성 피크와 Fe_2P-타입 강자성 피크가 혼합되어 존재하는 영역이 없으므로, 좁은 상전이 온도 범위를 갖는 것을 확인하였다.

[0085] 이상에서 본 발명은 비록 한정된 실시예에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며 본 발명

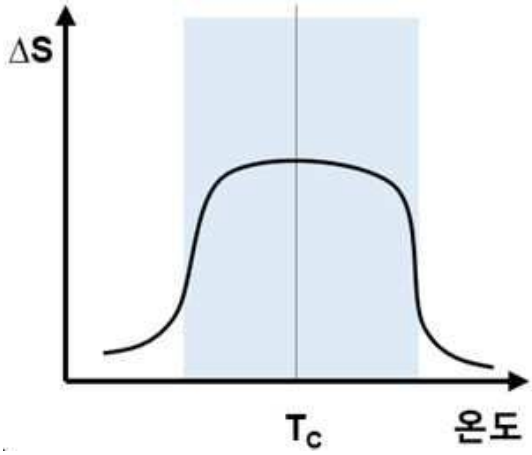
이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술사상과 아래에 기재될 특허청구범위의 균등범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

도면

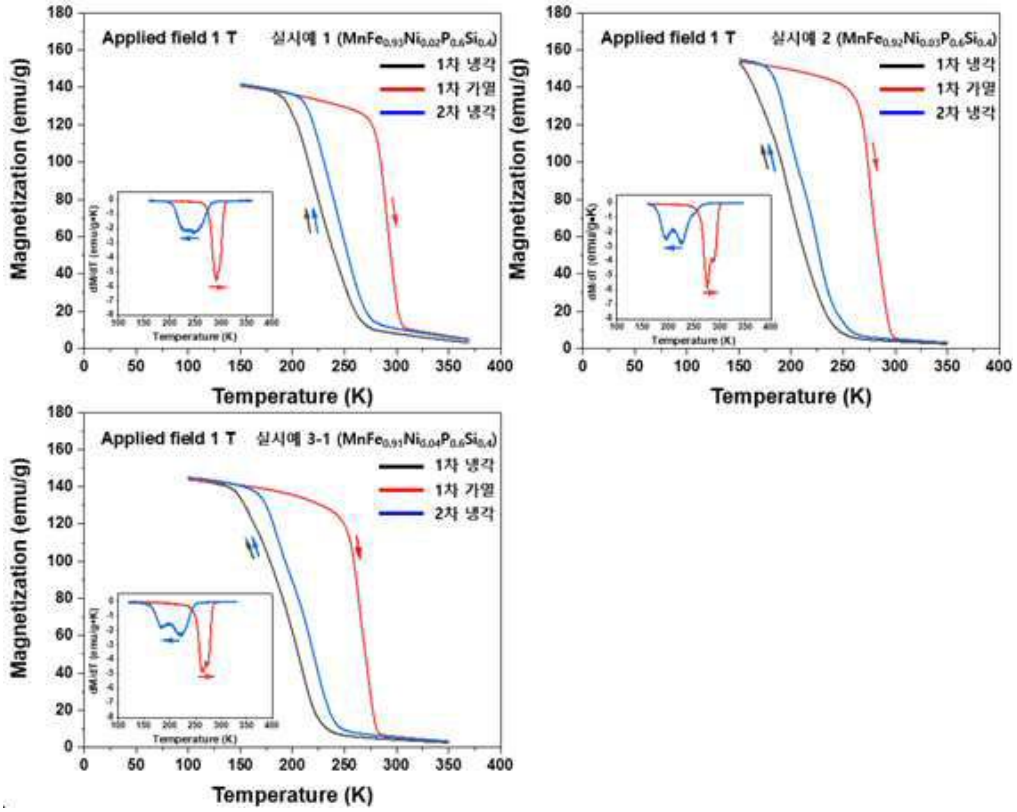
도면1



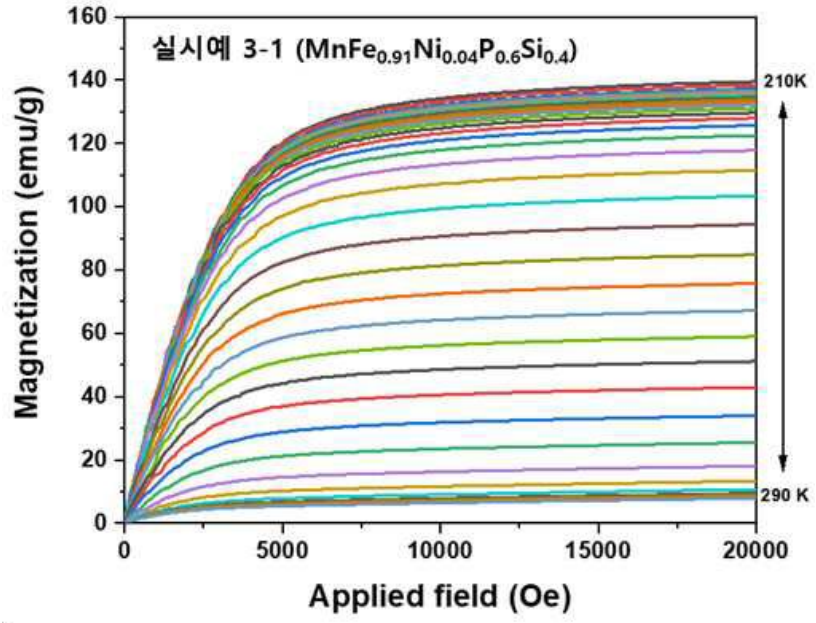
도면2



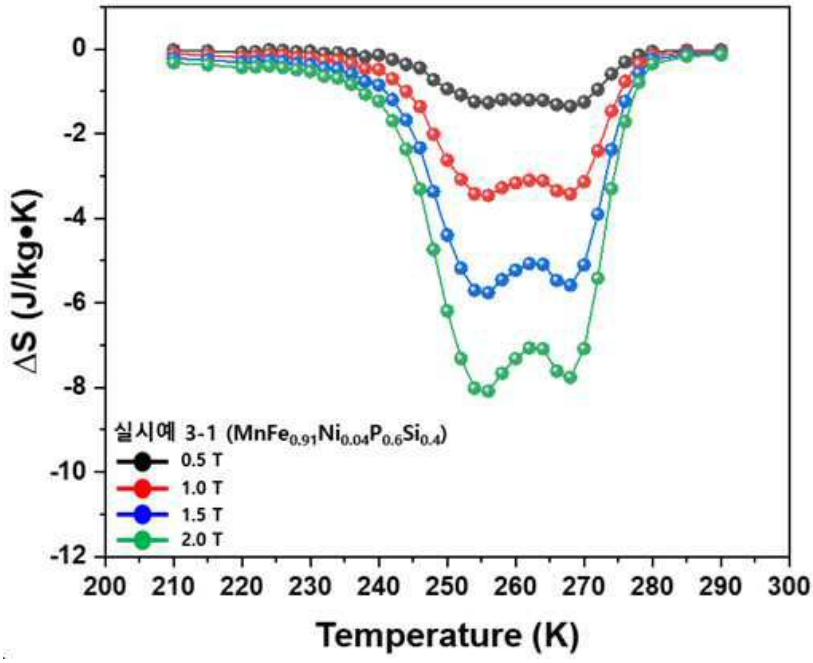
도면3


Applied field 1 T
실시예 1 (MnFe0.93Ni0.03P0.6Si0.4)
1차 냉각
1차 가열
2차 냉각
Magnetization (emu/g)
Temperature (K)
Applied field 1 T
실시예 2 (MnFe0.92Ni0.03P0.6Si0.4)
1차 냉각
1차 가열
2차 냉각
Magnetization (emu/g)
Temperature (K)
Applied field 1 T
실시예 3-1 (MnFe0.91Ni0.04P0.6Si0.4)
1차 냉각
1차 가열
2차 냉각
Magnetization (emu/g)
Temperature (K)

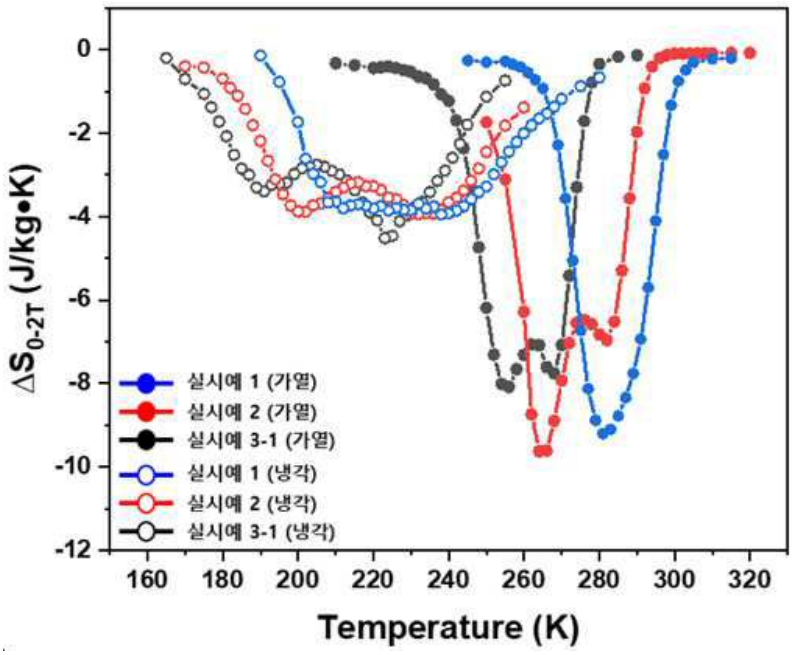
도면4


실시예 3-1 (MnFe0.91Ni0.04P0.6Si0.4)
210K
290 K
Magnetization (emu/g)
Applied field (Oe)

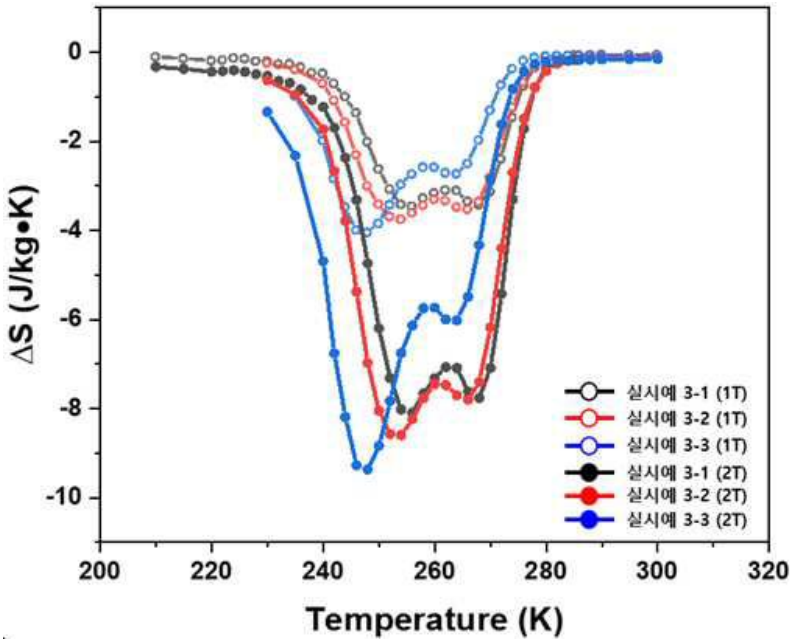
도면5


0
-2
-4
-6
-8
-10
-12
ΔS (J/kg•K)
200 210 220 230 240 250 260 270 280 290 300
Temperature (K)
실시예 3-1 (MnFe0.91Ni0.04P0.6Si0.4)
0.5 T
1.0 T
1.5 T
2.0 T

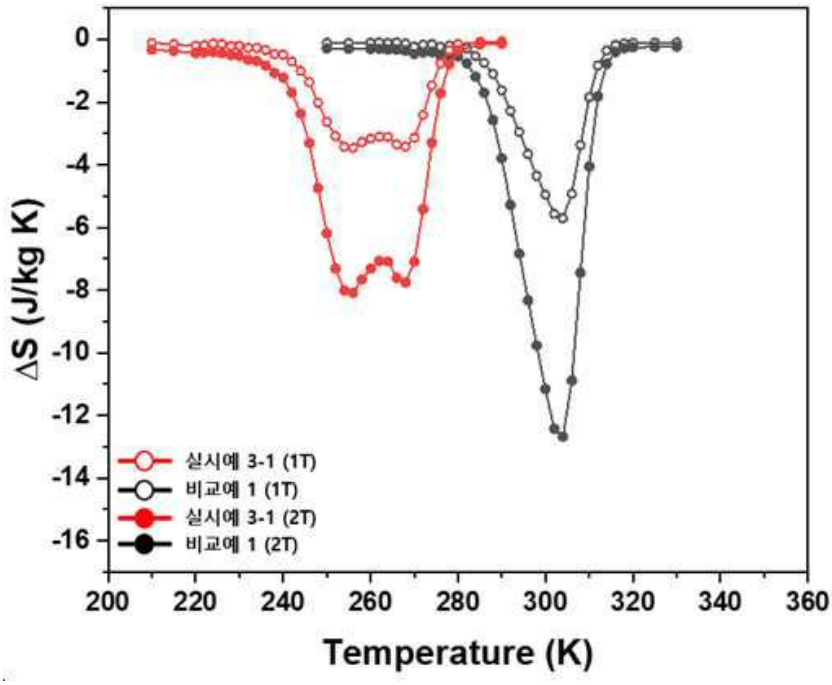
도면6


0
-2
-4
-6
-8
-10
-12
ΔS0-2T (J/kg•K)
160 180 200 220 240 260 280 300 320
Temperature (K)
실시예 1 (가열)
실시예 2 (가열)
실시예 3-1 (가열)
실시예 1 (냉각)
실시예 2 (냉각)
실시예 3-1 (냉각)

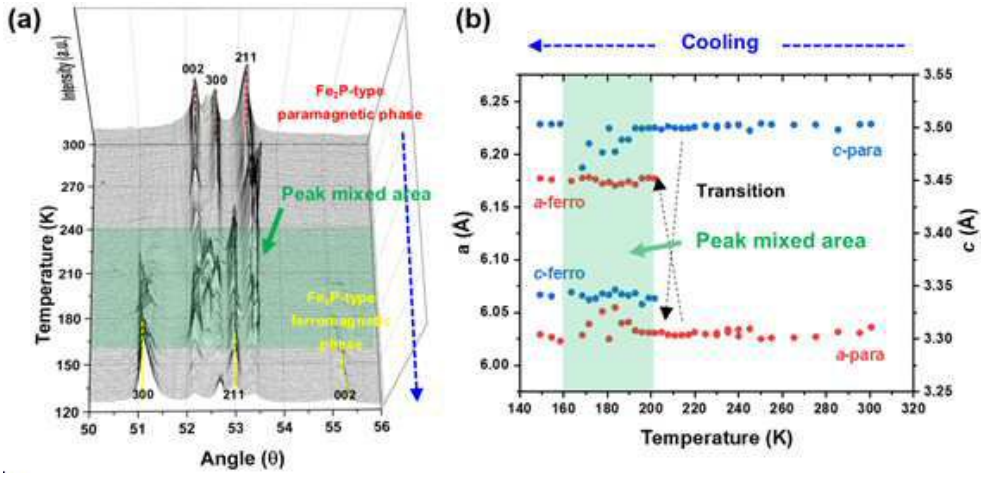
도면7


ΔS (J/kg•K)
Temperature (K)
실시예 3-1 (1T)
실시예 3-2 (1T)
실시예 3-3 (1T)
실시예 3-1 (2T)
실시예 3-2 (2T)
실시예 3-3 (2T)

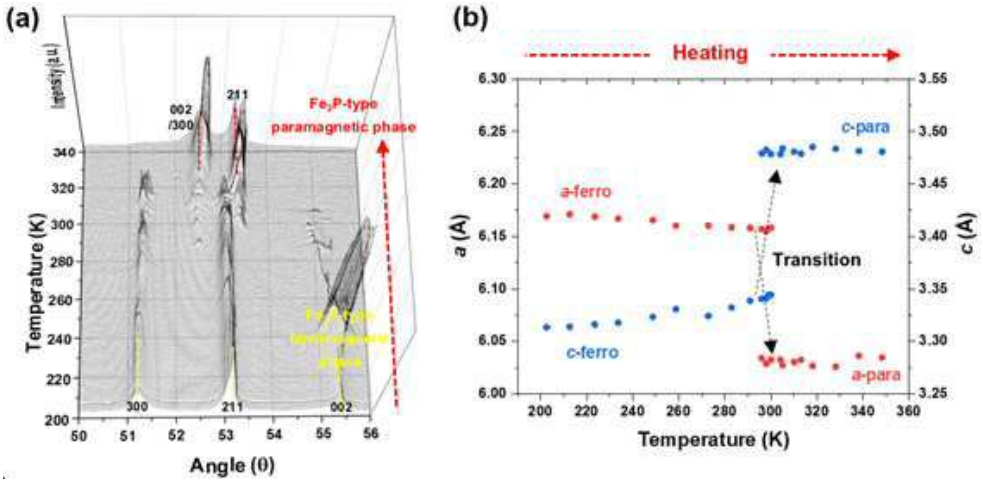
도면8


ΔS (J/kg K)
Temperature (K)
실시예 3-1 (1T)
비교예 1 (1T)
실시예 3-1 (2T)
비교예 1 (2T)

도면9


(a)
Intensity (a.u.)
002
300
211
Fe2P-type
paramagnetic phase
Peak mixed area
Fe2P-type
ferromagnetic
phase
Temperature (K)
Angle (θ)
(b)
Cooling
c-para
a-ferro
Transition
Peak mixed area
c-ferro
a-para
a (Å)
c (Å)
Temperature (K)

도면10


(a)
Intensity (a.u.)
002
/300
211
Fe2P-type
paramagnetic phase
Fe2P-type
ferromagnetic
phase
Temperature (K)
Angle (θ)
(b)
Heating
c-para
a-ferro
Transition
c-ferro
a-para
a (Å)
c (Å)
Temperature (K)