(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0054518
(43) 공개일자 2024년04월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22F 1/16 (2006.01) *B21B 1/18* (2006.01)
C21D 9/52 (2006.01) *H01F 1/055* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C22F 1/16 (2013.01)
B21B 1/18 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0134583
(22) 출원일자 2022년10월19일
심사청구일자 2022년10월19일

(71) 출원인
한국재료연구원
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 (상남동)
(72) 발명자
이광석
경상남도 창원시 성산구 외동반림로 156, 102동 601호 (용호동, 용지 더샵 레이크파크)
김정훈
부산광역시 사하구 하신번영로 400, 115동 1403호 (하단동, 하단동에스케이뷰아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인이룸리온

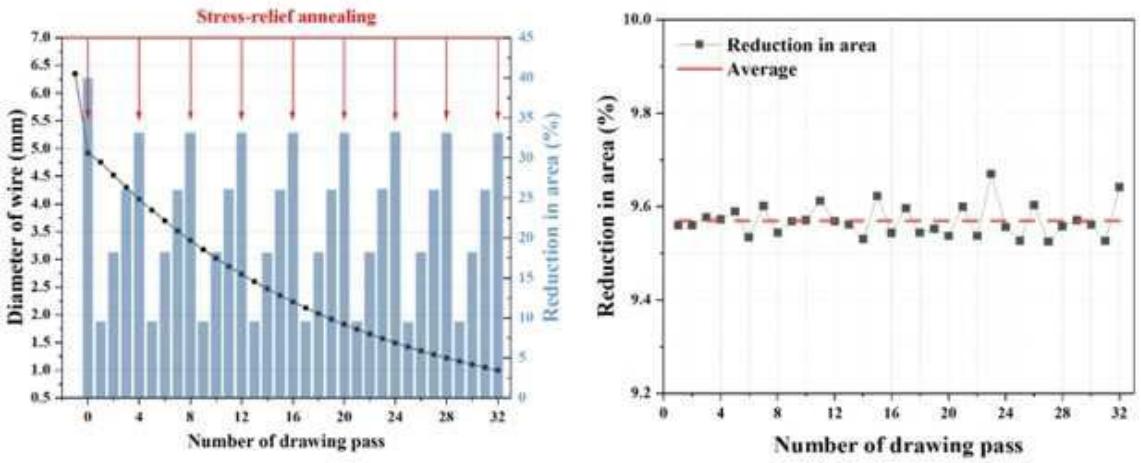
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **자기열량효과를 가지는 가돌리늄 와이어 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 자기열량효과를 가지는 가돌리늄 와이어 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 가돌리늄 와이어를 단선 없이 연속 제조할 수 있고, 그 소요량을 최소화하고 상온 반복 성형으로 저하된 가돌리늄 와이어의 자기열량효과를 화복하는 최종 열처리 공정기술을 제시할 수 있는 가돌리늄 와이어 및 이의 제조방법를 제공한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C21D 9/525 (2013.01)
H01F 1/055 (2013.01)
(72) 발명자
신다슬
부산광역시 수영구 광안로22번길 58 (광안동)
윤준석
경상남도 김해시 관동로27번길 39, 103동 1902호 (관동동, 힐스테이트김해아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711159999
과제번호	PNK8280
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국재료연구원
연구사업명	한국재료연구원연구운영비지원(주요사업비)
연구과제명	(고체냉각소재) 고체냉각소재 성형 및 최적 형상 부품화 기술 개발(2/5)
기 여 율	1/1
과제수행기관명	한국재료연구원
연구기간	2022.01.01 ~ 2022.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

가돌리늄 와이어(Gadolinium Rod)를 열처리하는 제1단계;

상기 열처리된 가돌리늄 와이어를 압연 후 열처리하는 제2단계; 및

상기 압연된 가돌리늄 와이어를 인발성형 및 열처리하는 제3단계; 를 포함하는 자기열량효과(Magnetocaloric effect)를 가지는 가돌리늄 와이어의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1단계 내지 제3단계의 열처리는 700 내지 800 ℃에서 수행하는 것을 특징으로 하는 자기열량효과를 가지는 가돌리늄 와이어의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제2단계의 압연은 장축 및 단축의 롤 치수가 다른 적어도 5개 이상의 롤에 연속적으로 냉간 압연하여 길이를 확보하는 공형압연(Caliber rolling)인 것을 특징으로 하는 자기열량효과를 가지는 가돌리늄 와이어의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제2단계의 압연을 통해 가돌리늄 와이어의 장축에 대한 단면적이 40% 이상 감소하는 특징으로 하는 자기열량효과를 가지는 가돌리늄 와이어의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제3단계는 4회의 연속적인 냉간 인발성형 후 1회의 열처리가 8회 반복 수행되는 것을 특징으로 하는 자기열량효과를 가지는 가돌리늄 와이어의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 제3단계를 통해 총 32회의 인발성형을 수행하되,

각 인발성형에서의 단면 감소율은 하기 수학식 1에 따라 계산되는 것을 특징으로 하는 자기열량효과를 가지는 가돌리늄 와이어의 제조방법.

[수학식 1]

$$d_{f,i} = \sqrt{d_{o,i}^2 \cdot (1 - r_{total})^{1/n}}$$

상기 $d_{f,i}$ 및$d_{o,i}$ 는 각 인발성형 전과 후의 직경이고,

상기 r_{total}은 단면적의 총 감소율이며,

상기 n은 목표 직경을 만족시키기 위한 인발성형 횟수를 의미한다.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 각 인발성형 단계에서의 단면감소율은 일정한 것을 특징으로 하는 자기열량효과를 가지는 가돌리늄 와이어의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 제3단계를 통해 가돌리늄 와이어의 장축에 대한 단면적이 96% 이상 감소하는 특징으로 하는 자기열량효과를 가지는 가돌리늄 와이어의 제조방법.

청구항 9

2 테슬라의 자기장에서 하기 수학식 2에 따라 계산된 자기열량 효과(magnetocaloric effect, $\triangle S_m$)가 4.0 J/kg K 이상인 자기열량효과를 가지는 가돌리늄 와이어.

[수학식 2]

$$\Delta S_m = \mu_0 \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH$$

상기 $\triangle S_m$은 자기 엔트로피 변화(Magnetic entropy change)이며,

상기 μ_0는 투과율(Vacuum permeability)이며,

상기 M은 자화(Magnetization)이며,

상기 T는 온도(Temperature)이며,

상기 H는 자기장(Magnetic field)이다.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 가돌리늄 와이어는 직경이 0.5 내지 1.5 ㎜이며 길이가 1 내지 10 m인 장선재인 것을 특징으로 하는 자기열량효과를 가지는 가돌리늄 와이어.

청구항 11

제9항에 있어서,

가돌리늄 입자의 평균 입도(Average Grain size)가 7 내지 12 μm인 것을 특징으로 하는 자기열량효과를 가지는 가돌리늄 와이어.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 자기열량효과를 가지는 가돌리늄 와이어 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 가돌리늄 와이어를 단선 없이 연속 제조할 수 있어서 가돌리늄의 소요량을 최소화할 수 있고, 상온 반복 성형으로 저하된 가돌리늄 와이어의 자기열량효과를 회복시킬 수 있는 가돌리늄 와이어 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 최근 냉각 및 공조 부문의 에너지 수요가 지속적으로 증가함에 따라 혁신적인 냉각소재에 대한 시장 요구가 증가하고 있습니다. 일반적으로 현재까지 냉각소재에 대한 시장은 주로 증기 압축을 통한 냉각 및 소재 개발이 주류를 이루었지만 자기열량효과(Magnetocaloric effect)를 나타내는 자기열량재료(Magnetocaloric material, MCM)을 이용한 자기열량냉각(Magnetocaloric cooling, MCE) 기술은 이에 대한 유망한 대체 기술로 관심을 받고 있다.

[0004] 희토류 금속으로서의 가돌리늄은 이와 같은 자기열량재료로서 알려져 있고 가공도 용이하기 때문에, 자기열량효과를 이용한 자기열량냉각 기술로의 적용이 기대되고 있다. 순수한 가돌리늄은 2차전이와 함께 적당한 자기열량효과(MCE), 우수한 기계적을 나타내기 때문에 상온에서의 AMR(Active Magnetic Refrigeration) 사이클의 재료로 사용될 수 있다. 그러나 이와 같은 자기열량재료로서의 가돌리늄은 다음과 같은 문제가 있어 실제 자기열량냉각 기술로의 활용의 한계가 있다.

[0006] 첫번째, 가돌리늄은 중희토류 원소(HREEs)로 분류되는 중희토류 원소는 특정 지역에서만 매장되어 있고 그 매장량의 한계가 있어서, 글로벌 공급 및 안정적인 수요의 충족면에서 문제가 있다. 이와 같은 문제는 현재 희토류의 주요 공급원인 중국 이외의 지역에서 희토류 공급망을 확보하는 공동 접근 방식을 통해 우회할 수 있으나, 중장기적으로 잠재적인 대중 시장 응용에 예측된 수요를 충족시키기에는 어려움이 있다.

[0008] 두번째, AMR 사이클에서 열 전달 액체와의 효과적인 열 교환을 보장하기 위해 MCE 재료는 표면적이 큰 형상으로 처리되어야 한다. 그러나 자기열량 화합물을 직접 가공하면 고유한 취성으로 인해 일반적으로 균열 및 파손이 발생할 수 있다. 그러나, 자기열량냉각 기술에 필요한 자기열량소재의 형태는 주로 파우더 혹은 칩 형태를 가지고 있어서, 최대 냉각효율 구현을 위한 규칙 배열이 어려운 상황이며, 소위 '규칙배열(ordered structure)'이 가능한 자기냉각소재의 세선/박판화에 대한 문제를 극복하지 못하는 어려움이 있다.

[0010] 세번째, 취성이 있는 자기열량소재는 실온에서 성형성이 제한되어 상술한 문제를 개선하기 위한 변형 공정이 어려운 문제가 있다. 즉 경제성과 재료 수급의 위험성을 모두 고려하여 소량의 원재료에서 작은 지름과 긴 길이의 대상 재료를 확보해야 하는데 이를 위해서는 냉간 변형 공정이 필수적으로 요구된다. 그러나 냉간 변형 공정은 상당히 까다롭고 HCP 단일 결정구조로 상온 성형 한계가 명확한(25% 내외) 한계가 있는 가돌리늄은 이를 개선하기 위한 연구가 거의 진행되지 않아서 자기열량소재로서 가돌리늄을 연속적으로 단선 없이 와이어 형태로 제조하는데 어려움이 있다.

[0012] 네번째, 자기열량소재로서 가돌리늄은 상온 성형 후 자기열량효과가 급격히 떨어지는 문제가 있다. 즉 자기열량

냉각 기술의 소재로 사용되기 위해서는 자기열량효과가 적절히 유지되어야 하는데, 상온 반복 성형으로 저하된 자기열량효과가 회복되지 않아서 이를 개선할 수 있는, 즉 자기열량효과를 '회복'하는 조건 도출 및 공정 적용에 대한 연구가 선행되어야 하는 문제가 있다.

[0014] 이에 따라 최소 수 m 이상, 직경 1 ㎜ 이하인 monolithic 가돌리늄 와이어를 단선 없이 연속 제조할 수 있고, 상온 반복 성형으로 저하된 가돌리늄 와이어의 자기열량효과를 화복하는 최종 열처리 공정기술을 제시함과 동시에 이들 공정을 제어하는 메커니즘을 제시할 수 있는 연구가 시급한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0016] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 10-1223036(2013년01월10일)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0017] 본 발명은 상술한 문제를 극복하기 위해 안출된 것으로, 본 발명의 해결하고자 하는 과제는, 자기열량소재로서 가돌리늄의 상온 성형 한계를 개선할 수 있고, 단선 없이 임계 인발성형 단면감소율을 실제 제조공정에 반복 적용하는 공정기술을 통해 멀티스케일의 미세조직 분석과 연계한 최종 성형품의 자기냉각효과 회복 공정기술을 제시할 수 있는 가돌리늄 와이어 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

과제의 해결 수단

[0019] 본 발명은 상술한 과제를 해결하기 위하여 가돌리늄 와이어(Gadolinium Rod)를 열처리하는 제1단계, 상기 열처리된 가돌리늄 와이어를 압연 후 열처리하는 제2단계 및 상기 압연된 가돌리늄 와이어를 인발성형 및 열처리하는 제3단계를 포함하는 자기열량효과(Magnetocaloric effect)를 가지는 가돌리늄 와이어의 제조방법을 제공한다.

[0020] 또한, 본 발명의 일 실시예에 의하면 상기 제1단계 내지 제3단계의 700 내지 800 ℃에서 수행하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0021] 또한, 상기 압연은 장축 및 단축의 롤 치수가 다른 적어도 5개 이상의 롤에 연속적으로 냉간 압연하여 길이를 확보하는 공형압연(Caliber rolling)인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0022] 또한, 상기 제2단계의 압연을 통해 가돌리늄 와이어의 장축에 대한 단면적이 40% 이상 감소하는 특징으로 할 수 있다.

[0023] 또한, 상기 제3단계는 4회의 연속적인 인발성형 후 1회의 열처리가 8회 반복 수행되는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0024] 또한, 상기 제3단계를 통해 총 32회의 인발성형을 수행하되, 각 인발성형에서의 단면 감소율은 하기 수학식 1에 따라 계산되는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0025] [수학식 1]

$$d_{f,i} = \sqrt{d_{o,i}^2 \cdot (1 - r_{total})^{1/n}}$$

[0026]

[0027] 상기 $d_{f,i}$ 및 $d_{o,i}$ 는 각 인발성형 전과 후의 직경이고,

[0028] 상기 r_{total}은 단면적의 총 감소율이며,

[0029] 상기 n은 목표 직경을 만족시키기 위한 인발성형 횟수를 의미한다.

[0030] 또한, 상기 각 인발성형 단계에서의 단면감소율은 일정한 것을 특징으로 할 수 있다.

[0031] 또한, 상기 제3단계를 통해 가돌리늄 와이어의 장축에 대한 단면적이 96% 이상 감소하는 특징으로 할 수 있다.

[0032] 또한, 본 발명은 2 테슬라의 자기장에서 하기 수학식 2에 따라 계산된 자기열량 효과(magnetocaloric effect, △S)가 4.0 J/kg K 이상인 자기열량효과를 가지는 가돌리늄 와이어를 제공한다.

[0033] [수학식 2]

$$\Delta S_m = \mu_0 \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH$$

[0034]

[0035] 상기 $\triangle S_m$은 자기 엔트로피 변화(Magnetic entropy change)이며,

[0036] 상기 μ_0는 투과율(Vacuum permeability)이며,

[0037] 상기 M은 자화(Magnetization)이며,

[0038] 상기 T는 온도(Temperature)이며,

[0039] 상기 H는 자기장(Magnetic field)이다.

[0041] 또한, 본 발명의 일 실시예에 의하면 상기 가돌리늄 와이어는 직경이 0.5 내지 1.5 ㎜이며 길이가 1 내지 10 m인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0042] 또한, 가돌리늄 입자의 평균 입도(Average Grain size)가 7 내지 12 ㎛인 것을 특징으로 할 수 있다.

발명의 효과

[0044] 본 발명은 자기열량효과로 요구되는 자기열량특성을 발현할 수 있는 모놀리식 가돌리늄 와이어를 최소 수 미터 이상의 길이와, 직경 1 밀리미터 이하로 단선 없이 연속 확보할 수 있어서 자기냉각소재를 소요량을 최소화하여 이에 대한 중장기적인 수요를 충족시키고 경제성을 극대화시킬 수 있고, 자기열량소재로서의 종래 형태인 칩이나 파우더 대비 압손효과를 최소화함으로써, 안정적인 자기열량효과 구현이 가능함과 동시에 소요되는 희토류 원소 저감 효과까지 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0046] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 자기열량효과를 가지는 가돌리늄 와이어의 제조방법의 공정순서와 단면감소율을 나타내는 그래프이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 가돌리늄 와이어 및 열처리 장비를 나타내는 이미지이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 초기 가돌리늄 와이어의 단축 압축 시험을 수행한 결과를 나타내는 그래프이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 구경 압연기의 모식도이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 5개의 서로 다른 치수를 가지는 구경 압연기의 표이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 패스 스케쥴을 나타내는 그래프이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 인발 성형을 위한 장비를 나타내는 이미지이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 최종 수득한 가돌리늄 와이어를 나타내는 이미지이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 Belov-Arrott 플롯과 M-H 곡선을 나타내는 그래프이다.

도 10a 내지 10c는 본 발명의 일 실시예와 비교예에 대한 따른 자기 엔트로피 곡선을 나타내는 그래프이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 가돌리늄 와이어의 미세구조를 나타내는 이미지이다.

도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 비열용량을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0047] 이하 본 발명의 실시예에 대하여 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[0049] 상술한 것과 같이 종래 자기열량효과(Magnetocaloric effect)를 구현할 수 있는 자기열량소재는 수요 충족의 어려움 및 소재 자체의 내재적인 문제 등으로 인해 실제 자기열량냉각 기술로의 활용의 한계가 있다.

[0050] 이에 따라, 본 발명은 도 1과 같이 가돌리늄 와이어(Gadolinium Rod)를 열처리하는 제1단계, 상기 열처리된 가돌리늄 와이어를 압연 후 열처리하는 제2단계 및 상기 압연된 가돌리늄 와이어를 인발성형 및 열처리하는 제3단계를 포함하는 자기열량효과를 가지는 가돌리늄 와이어의 제조방법을 제공하여 상술한 문제의 해결을 모색하였다.

[0051] 이를 통해, 본 발명은 자기열량효과로 요구되는 자기열량특성을 발현할 수 있는 모놀리식 가돌리늄 와이어를 최소 수 미터 이상의 길이와, 직경 1 밀리미터 이하로 단선 없이 연속 확보할 수 있어서 자기냉각소재를 소요량을 최소화하여 이에 대한 중장기적인 수요를 충족시키고 경제성을 극대화시킬 수 있고, 자기열량소재로서의 종래 형태인 칩이나 파우더 대비 압손효과를 최소화함으로써, 안정적인 자기열량효과 구현이 가능함과 동시에 소요되는 희토류 원소 저감 효과까지 구현할 수 있다.

[0053] 이하 도면을 참조하여 본 발명에 따른 자기열량효과를 가지는 가돌리늄 와이어의 제조방법에 대해 구체적으로 설명한다.

[0055] 본 발명에 따른 자기열량효과를 가지는 가돌리늄 와이어의 제조방법 제1단계는 가돌리늄 와이어(Gadolinium Rod)를 열처리하는 단계이다.

[0056] 일반적으로 자기열량소재는 표면적이 큰 형상으로 처리되어야 한다. 그러나 자기열량소재를 직접 가공하면 고유한 취성으로 인해 균열 및 파손이 발생할 수 있다. 즉 취성이 있는 자기열량소재는 실온에서 성형성이 제한되어 변형 공정이 어려운 문제가 있다. 특히 HCP 단일 결정구조로 상온 성형 한계가 명확한(25% 내외) 한계가 있는 가돌리늄은 표면적인 큰 자기열량소재로서 연속적으로 단선 없이 와이어 형태로 제조하는데 어려움이 있다.

[0057] 이에 본 발명은 상기 제1단계를 통해 종래 가돌리늄의 소재의 성형성을 분석하고 적절한 열처리를 통해 상온 성형 한계를 개선할 수 있다. 즉 상기 제1단계의 열처리는 가돌리늄을 700 ℃ 이상 온도로 5 시간 이상 동안 수행하여 40% 이상의 성형성을 확보할 수 있다. 이때 상기 열처리 온도가 700℃보다 낮거나 유지시간이 5시간 미만일 경우 성형성의 저하로 많은 횟수의 열처리가 추가로 필요하게 되거나 후술할 공형압연과 인발 공정의 횟수 또한 추가로 필요할 수 있다.

[0058] 보다 구체적으로 도 2 및 3을 참조하면, 원료는 99.9% 순도의 Φ6.35㎜, 길이 100㎜의 주물 막대 형상인 모놀리식 가돌리늄 금속을 아르곤 가스(순도 99.995%) 분위기에서 상기 온도와 시간 조건에서 5.0K/min의 가열속도 열처리한 후 실온으로 서서히 냉각하고 단축 압축 시험을 수행한 결과를 알 수 있다. 이를 통해 본 발명은 열처리를 통해 동일한 엔지니어링 변형률에서 압축응력이 감소되었을 뿐만 아니라 가돌리늄 와이어의 압축률을 크게 증가시킬 수 있음을 알 수 있다.

[0059] 본 발명은 이와 같이 상기 제1단계에서 향상된 가돌리늄 와이어의 상온 성형성을 실험적으로 분석하고 이를 토대로 후술할 제2 및 제3단계의 압연 및 인발 공정을 설계하여 순차적인 가돌리늄 와이어의 성형을 수행함으로써

단선 없이 최종 Φ1.0㎜ 이하의 가돌리늄 와이어를 제조할 수 있다.

[0062] 다음, 본 발명에 따른 자기열량효과를 가지는 가돌리늄 와이어의 제조방법 제2단계는 상기 열처리된 가돌리늄 와이어를 압연 후 다시 열처리하는 단계이다.

[0063] 일반적으로 자기열량소재를 직접 가공하면 고유한 취성으로 인해 균열 및 파손이 발생할 수 있다. 즉 본 발명이 목적하는 1 밀리미터 이하의 직경을 가지는 가돌리늄 와이어를 제작하기 위해서 다중 패스 인발 공정에서 적절한 패스 스케줄을 설계해야 하며, 부적절한 패스 스케줄을 적용하면 가돌리늄 와이어가 단선될 수 있다. 예를 들어, 고속의 습식 와이어 인발 공정의 경우 와이어 온도의 과도한 상승으로 와이어 단선을 증가시킬 뿐만 아니라 와이어의 품질을 악화시킬 수 있다.

[0064] 이에 따라 본 발명은 상기 제2단계에서는 제1단계에서 실험적으로 분석한 가돌리늄 와이어의 성형량 한계를 감안하여, 장축 및 단축의 롤 치수가 다른 적어도 5개 이상의 롤에 연속적으로 냉간 압연하는 공형압연(Caliber rolling)을 통해 가돌리늄 와이어의 장축에 대한 단면적을 40 % 이상 감소시킴으로써 후술할 제3단계의 인발공정에서 주물봉을 통과시켜 고정할 수 있을 만큼의 길이 및 직경을 확보할 수 있는데, 이때 냉간 압연은 상온을 의미할 수 있다.

[0065] 보다 구체적으로 도 4를 참조하면, 본 발명에 따른 상기 제2단계의 냉간 압연 공정은 도 4와 같이 구경 압연기를 이용하여 진행할 수 있다. 이와 같은 구경 압연기는 장축과 단축의 롤 치수가 다른 적어도 2개 이상의 롤을 통해 가돌리늄 와이어가 약 45° 회전되며 연속적으로 수행될 수 있다.

[0066] 본 발명의 일 실시예에 따라 초기 직경이 6.35 ㎜, 길이가 100 ㎜인 가돌리늄 와이어에 대해서 제1단계를 수행한 후, 열처리와 윤활유 없이 도 5와 같이 5개의 서로 다른 치수를 가지는 구경 압연기를 직경 4.92㎜로 변형 압연 공정에서 총 면적 감소율 39.97%을 달성할 수 있다.

[0067] 이후 총면적이 감소한 가돌리늄 와이어를 다시 700 ℃ 이상의 온도에서 5 시간 이상 열처리하여 다음 제3단계의 인발 공정을 수행함으로써 본 발명이 목적하는 1 ㎜ 이하의 직경을 가지는 가돌리늄 와이어를 제조할 수 있다. 이때 상기 열처리 온도가 700℃보다 낮거나 유지시간이 5시간 미만일 경우 성형성의 저하로 많은 횟수의 열처리가 추가로 필요하게 되거나 공형압연 및 후술할 인발 공정의 횟수 또한 추가로 필요하게 된다.

[0069] 다음, 본 발명에 따른 자기열량효과를 가지는 가돌리늄 와이어의 제조방법 제3단계는 상기 제2단계에서 압연 후 열처리된 가돌리늄 와이어를 인발성형 및 열처리하는 단계이다.

[0070] 상술한 것과 같이 가돌리늄 와이어는 고유한 취성으로 인발 공정 설계 시 적절한 패스 스케줄을 설계해야 하며 본 발명은 상기 패스 스케쥴을 도 6에 나타낸 것과 같이 단계는 4회의 연속적인 인발성형 후 1회의 열처리가 8회 반복 수행되도록 설계하여 가돌리늄 와이어의 단선 없이 장축에 대한 단면적을 96% 이상 감소시킬 수 있다.

[0071] 보다 구체적으로 본 발명은 상기 제3단계를 통해 총 32회의 인발성형을 수행하되, 각 인발성형 단계에서의 단면 감소율은 일정하도록 인발성형에서의 단면 감소율은 하기 수학식 1에 따라 계산하였다.

[0072] [수학식 1]

$$d_{f,i} = \sqrt{d_{o,i}^2 \cdot (1 - r_{total})^{1/n}}$$

[0073]

[0074] 이때, 상기 $d_{f,i}$ 및 $d_{o,i}$ 는 각 인발성형 전과 후의 직경이고, 상기 r_{total}은 단면적의 총 감소율이며, 상기 n은 목표 직경을 만족시키기 위한 인발성형 횟수를 의미한다.

[0076] 상기 제3단계에 대한 본 발명의 일 실시예에 따라 제2단계를 수행하여 수득한 직경 4.92㎜인 가돌리늄 와이어 소재의 끝단을 더 작은 직경으로 축소하여 도 7과 같은 드로잉 다이를 통과시키는 포인팅 공정을 수행할 수 있다. 포인팅 공정 수행 후, 인발 성형 공정을 시작하기 위해 가돌리늄 와이어를 드로잉 다이를 통해 도 7과 같은

지그 그립에 삽입한 후 32단계 냉간 인발 성형을 통해 직경 4.92 ㎜의 가돌리늄 와이어에서 직경 1.0 ㎜로 감소된 가돌리늄 와이어를 수득할 수 있다. 이때, 응력 제거를 위한 열처리 공정은 매 4번의 인발 성형마다 수행할 수 있다.

[0077] 이를 통해 본 발명은 도 8과 같이 직경이 1.0 ㎜이고 길이가 1,200 ㎜인 인발된 가돌리늄 와이어를 최종적으로 수득할 수 있다.

[0079] 이와 같이 본 발명은 자기열량소재로서 가돌리늄의 상온 성형 한계를 개선할 수 있고, 단선 없이 임계 인발성형 단면감소율을 실제 제조공정에 반복 적용하는 공정기술을 통해 가돌리늄 와이어를 제조함으로써 멀티스케일의 미세조직 분석과 연계한 최종 성형품의 자기냉각효과 회복 공정기술을 제시할 수 있다.

[0082] 다음, 본 발명에 따른 자기열량효과를 가지는 가돌리늄 와이어에 대하여 설명한다. 다만 중복을 피하기 위하여 상술한 자기열량효과를 가지는 가돌리늄 와이어의 제조방법과 기술적 사상이 동일한 부분에 대하여는 설명을 생략한다.

[0083] 본 발명에 따른 자기열량효과를 가지는 가돌리늄 와이어는 2 테슬라의 자기장에서 하기 수학식 2에 따라 계산된 자기열량 효과(magnetocaloric effect, △S)가 4.0 J/kg K 이상을 나타내며, 직경이 직경이 0.5 내지 1.5 ㎜이며 길이가 1 내지 10 m인 장선재이며, 가돌리늄 입자의 평균 입도(Average Grain size)가 7 내지 12 ㎛일 수 있다. 이때 장선재는 상술한 길이가 1 내지 10 m의 길이까지 단선 없이 제조된 와이어를 의미할 수 있다.

[0084] [수학식 2]

$$\Delta S_m = \mu_0 \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH$$

[0085]

[0086] 상기 $\triangle S_m$은 자기 엔트로피 변화(Magnetic entropy change)이며,

[0087] 상기 μ_0는 투과율(Vacuum permeability)이며,

[0088] 상기 M은 자화(Magnetization)이며,

[0089] 상기 T는 온도(Temperature)이며,

[0090] 상기 H는 자기장(Magnetic field)이다.

[0093] 본 발명에 따른 자기열량효과를 가지는 가돌리늄 와이어의 자기열량효과는 물리 물성 측정 시스템(PPMS, Quantum Design)을 사용하여 상기 수학식 1을 통해 측정할 수 있다. 즉 본 발명의 일 실시예에 따라 최종 수득된 직경이 1.0 ㎜이고 길이가 1,200 ㎜인 인발된 가돌리늄 와이어를 150K에서 340K, 5K의 온도 간격으로 측정한 하기 표 1 및 이에 대한 Belov-Arrott 플롯과 M-H 곡선을 나타내는 도 9을 참조하면 자기 상전이의 이러한 데이터 온도로부터 결정된 Tc는 모든 샘플에 대해 약 290K이고 본 발명의 따른 가돌리늄 와이어의 Tc는 본 발명에 따른 가돌리늄 와이어의 제조방법을 통하여에 극적으로 변화하지 않는 것을 알 수 있다.

[0095] 또한, 회복된 자기열량효과를 확인하기 위해 최종 수득된 직경이 1.0 ㎜이고 길이가 1,200 ㎜인 인발된 가돌리늄 와이어 자기 엔트로피 곡선인 도 10을 참조하면, 2.0 T 필드에서 각각 4.22 J/kg K 및 4.34 J/kg K의 ÄS 값을 나타내는 것을 알 수 있다. 이를 통해 본 발명에 따라 제조한 가돌리늄 와이어의 경우 회복된 자기열량효과를 가지는 것을 알 수 있다.

[0098] 이하에서는 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하기로 하지만, 하기 실시예가 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니며, 이는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것으로 해석되어야 할 것이다.

[0100] **실시예 - 가돌리늄 와이어의 제조**

[0101] (1) 원료 및 열처리

[0102] 원료는 99.9% 순도의 모놀리식 가돌리늄 금속이며, 공급자(Goodfellow)로부터 Φ6.35㎜, 길이 100㎜의 가돌리늄 와이어를 제공받았다. 이후 이 가돌리늄 와이어를 아르곤 가스(순도 99.995%) 분위기에서 1023.15K의 조건으로 5시간 동안 수행하였다. 이때 가열 속도는 5.0K/min이었으며, 열처리된 가돌리늄 와이어는 다시 실온으로 냉각되었다.

[0104] (2) 압축 시험

[0105] 초기 제공받은 가돌리늄 와이어와 본 발명의 실시예에 따라 열처리 및 냉각된 가돌리늄 와이어 모두에 대한 단축 압축 테스트가 수행하였다. 봉의 초기 직경은 6.35 ㎜, 초기 높이는 10 ㎜, 초기 변형률은 10^{-3} s^{-1}이었다. 도2 및 3을 참조하면, 초기 제공받은 가돌리늄 와이어의 항복 및 극한 압축 강도는 각각 약 155.79 MPa 및 521.25 MPa였고, 파괴 변형률은 약 0.24였다. 본 발명의 실시예에 따라 열처리 및 냉각된 가돌리늄 와이어의 항복강도는 약 28.22 MPa였다. 즉 본 발명의 실시예에 따라 열처리 및 냉각된 가돌리늄 와이어는 동일한 엔지니어링 변형률에서 압축응력이 감소되었을 뿐만 아니라 압축률이 크게 증가함을 알 수 있다.

[0107] (3) 냉간 압연 공정 및 인발 공정

[0108] 냉간 압연 공정은 도 4와 같은 구경 압연기를 이용하여 진행하였다. 장축과 단축의 롤 치수가 다른 구경 압연 공정은 5개의 롤에 이어 연속적으로 수행되었으며 Gd 봉은 45° 회전되었다. 본 단계를 통해 직경 6.35㎜, 길이 100㎜의 초기 재료에서 열처리와 윤활유 없이 여러 구경의 압연을 통해 본 발명에 따른 가돌리늄 와이어를 직경 4.92㎜로 변형시켰고, 이 과정에서 총 면적 감소는 약 39.97%였다.

[0109] 이후, 직경 4.92㎜의 아르곤 가스(순도 99.995%) 분위기에서 1023.15K의 조건으로 5시간 동안 수행하였다. 이때 가열 속도는 5.0K/min이었다.

[0110] 다음, 수득한 직경 4.92㎜인 가돌리늄 와이어 소재의 끝단을 더 작은 직경으로 축소하여 도 7과 같은 드로잉 다이를 통과시키는 포인팅 공정을 수행하였다. 포인팅 공정 수행 후, 인발 성형 공정을 시작하기 위해 가돌리늄 와이어를 드로잉 다이를 통해 도 7과 같은 지그 그립에 삽입한 후 32단계 냉간 인발 성형을 통해 직경 4.92㎜의 가돌리늄 와이어에서 직경 1.0㎜의 가돌리늄 와이어로 감소되었고 응력 제거를 위한 열처리 공정은 매 4 드로잉에 대해 수행되었습니다. 이때 전체 면적 감소는 인발 성형 공정에서 약 96.0%였으며, 이후 열처리 공정을 거치지 않은 최대 면적 감소는 약 33.19%였다. 한편, 인발 성형 공정에서 사용한 다이 케이스와 코어의 재질은 각각 오스테나이트 스테인리스강 304와 텅스텐 카바이드였고, 하프 다이 각도(α)는 8° 이고 다이의 베어링 길이(L)는 모든 패스에 대해 재료 입구 직경의 30%였다. 또한 모든 단계의 인발 성형전에 폴리테트라플루오로에틸렌과 스테아르산나트륨을 건조 윤활제로 도포하였고, 도 8과 같이 직경이 1.0 ㎜이고 길이가 1,200 ㎜인 인발된 가돌리늄 와이어를 최종적으로 수득하였다.

[0112] **비교예 - 외산 와이어 구입**

[0113] 상기 실시예 1과 같이 직경이 1.0 ㎜이고 길이가 100 ㎜인 외산 와이어(Goodfellow사)를 준비하였다.

[0115] **실험예 1 - 자기열량효과 측정(Evaluation of magnetocaloric effect)**

[0116] 본 발명에 따라 가돌리늄 와이어의 자기열량효과는 물리 물성 측정 시스템(PPMS, Quantum Design)을 사용하여 상기 수학식 1을 통해 측정할 수 있다. 즉 본 발명의 일 실시예에 따라 최종 수득된 직경이 1.0 mm이고 길이가 1,200 mm인 인발된 가돌리늄 와이어를 150K에서 340K, 5K의 온도 간격으로 측정한 하기 표 1 및 이에 대한 Belov-Arrott 플롯과 M-H 곡선을 나타내는 도 9을 참조하면 자기 상전이의 이러한 데이터 온도로부터 결정된 Tc는 모든 샘플에 대해 약 290K이고 본 발명의 따른 가돌리늄 와이어의 Tc는 본 발명에 따른 가돌리늄 와이어의 제조방법을 통하여에 극적으로 변화하지 않는 것을 알 수 있다.

[0117] 또한, 회복된 자기열량효과를 확인하기 위해 최종 수득된 직경이 1.0 mm이고 길이가 1,200 mm인 인발된 가돌리늄 와이어 자기 엔트로피 곡선인 도 10a를 참조하면, 2.0 T 필드에서 최대 4.99 J/kg K의 △S 값을 나타내는 것을 알 수 있다. 이를 통해 본 발명에 따라 제조한 가돌리늄 와이어의 경우 회복된 자기열량효과를 가지는 것을 알 수 있다.

[0118] 한편, 비교예 1에 따른 외산 와이어(Goodfellow사)에 대한 2.0 T 필드에서의 자기 엔트로피 변화 곡선인 도 10b(자기장 방향 0°) 및 10c(자기장 방향 90°)를 참조하면, 본 발명에 따른 실시예와 외산 와이어의 자기 엔트로피 변화량은 자기장 방향 0° 일 때 각각 최대 5.36 J/kg K, 4.77 J/kg K이며, 자기장 방향이 90° 일 때 각각 최대 4.55 J/kg K, 4.53 J/kg K이임을 알 수 있다. 이를 통해 자기장 방향에 따라 본 발명에 따른 실시예가 동등 또는 그 이상의 자기열량효과를 나타냄을 알 수 있다.

[0120] **실험예 2 - 미세 구조 분석(Microstructure)**

[0121] Velocity-SuperTM EBSD 주사 전자 현미경에서 APEXTM EBSD 소프트웨어를 사용하여 EBSD(Electron Back Scattered Diffraction) 분석을 수행하여 본 발명에 따른 가돌리늄 와이어의 미세 구조를 측정하고 이를 도 11에 나타내었다.

[0122] 초기 가돌리늄 와이어는 본 발명에 제1단계 열처리 후 도 11a 및 11b에서 알 수 있듯이 335.7㎛에서 302.2㎛로 평균 입자 크기가 크게 증가하였다. 도 11c는 압연 후 가돌리늄 와이어 시료의 중심을 나타낸 것으로 본 발명의 제2단계 압연 후 평균 입도는 31.9 ㎛로 감소한 것을 알 수 있다. 이후 열처리 공정으로 평균 입자 크기는 41.6 ㎛로 증가하였다.

[0123] 이후 본 발명의 제3단계의 인발 성형 공정으로 통해 도 11e 내지 11h와 같이 가돌리늄 와이어의 중심 부근까지 변형에 의한 입자 구조의 변화가 관찰되었다. 또한 도 11f 및 11h를 통해 최종 열처리에 의해 균일하고 조밀한 미세구조를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

[0125] **실험예 3 - 비열용량 측정**

[0126] 비열용량(Cp)은 시차주사열량계(DSC, NETZSCH DSC 204 F1 Phoenix)를 이용하여 측정하였고, 60mL/min의 유속으로 질소 분위기에서 불활성 기체를 이용하였다. 시료는 각각 직경 3.0mm 및 1.0mm의 원반 모양이었고, 조사 온도 범위는 160K에서 380K이며, DSC의 온도는 10K/min의 가열 속도로 가열하였다.

[0127] 하기 표 1를 참조하면, 초기 가돌리늄 와이어 시료의 Tc를 의미하는 피크는 열처리 여부에 관계없이 289.95K였다. 이후 인발성형한 가돌리늄 와이어 시료의 피크는 287.25K로 감소하였다. 다음 인발 후 열처리된 가돌리늄 와이어 시료의 피크는 291.45K로 회복된 것을 알 수 있다.

[0128] 이와 마찬간지로 도 12를 참조하면, 본 발명에 따른 인발 후 열처리 조건에 따라 비열용량이 회복되는 것을 알 수 있다.

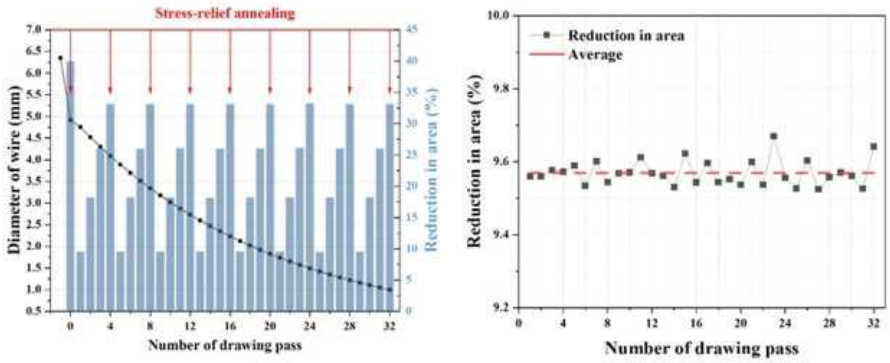
표 1

[0129]

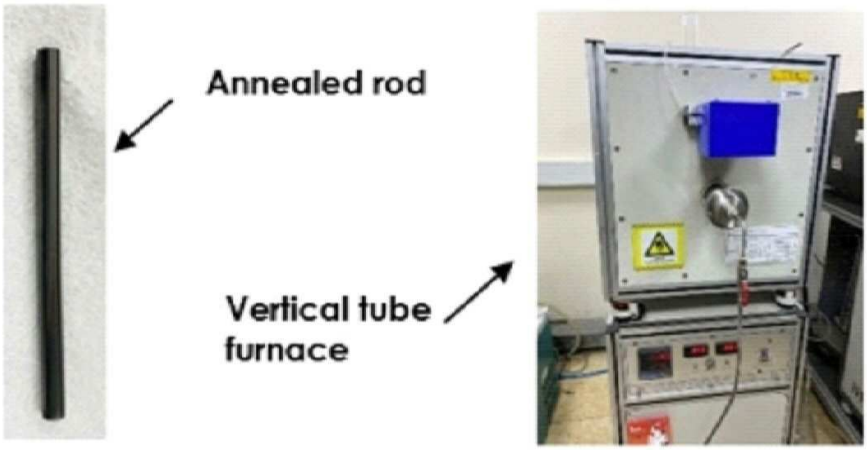
Sample	Peak (K)	Area (J/g)
As-cast	289.95	5.193
As-cast & Annealing	289.95	4.856
Drawn	287.25	2.847
Drawn & Annealing	291.45	4.262

도면

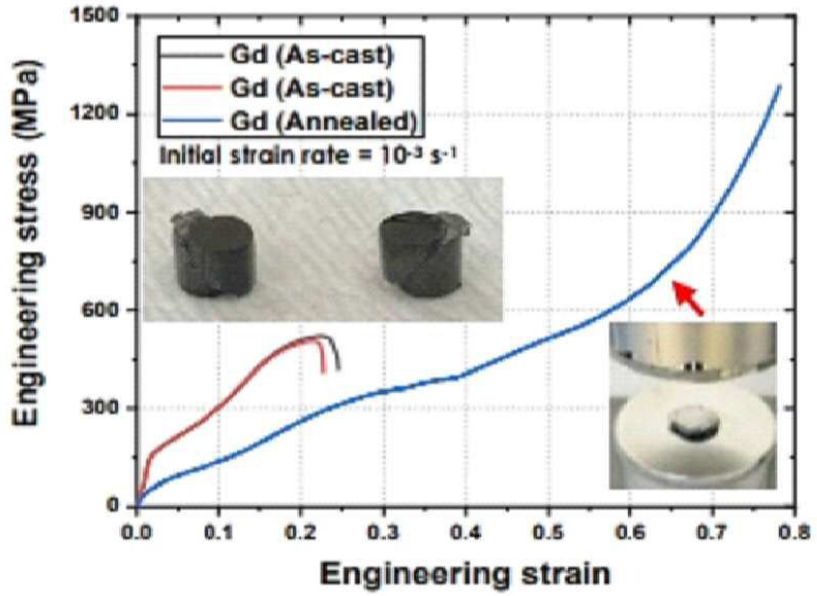
도면1


Stress-relief annealing
Diameter of wire (mm)
Reduction in area (%)
Number of drawing pass
Reduction in area
Average
Reduction in area (%)
Number of drawing pass

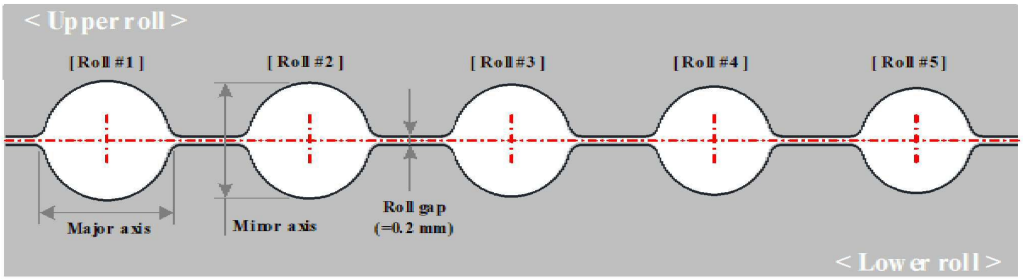
도면2


Annealed rod
Vertical tube furnace

도면3



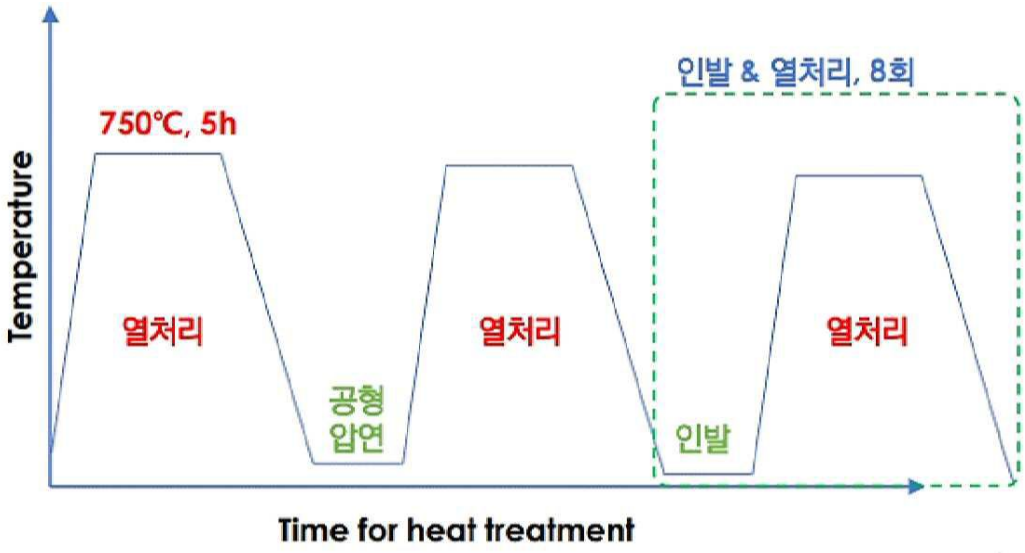
도면4



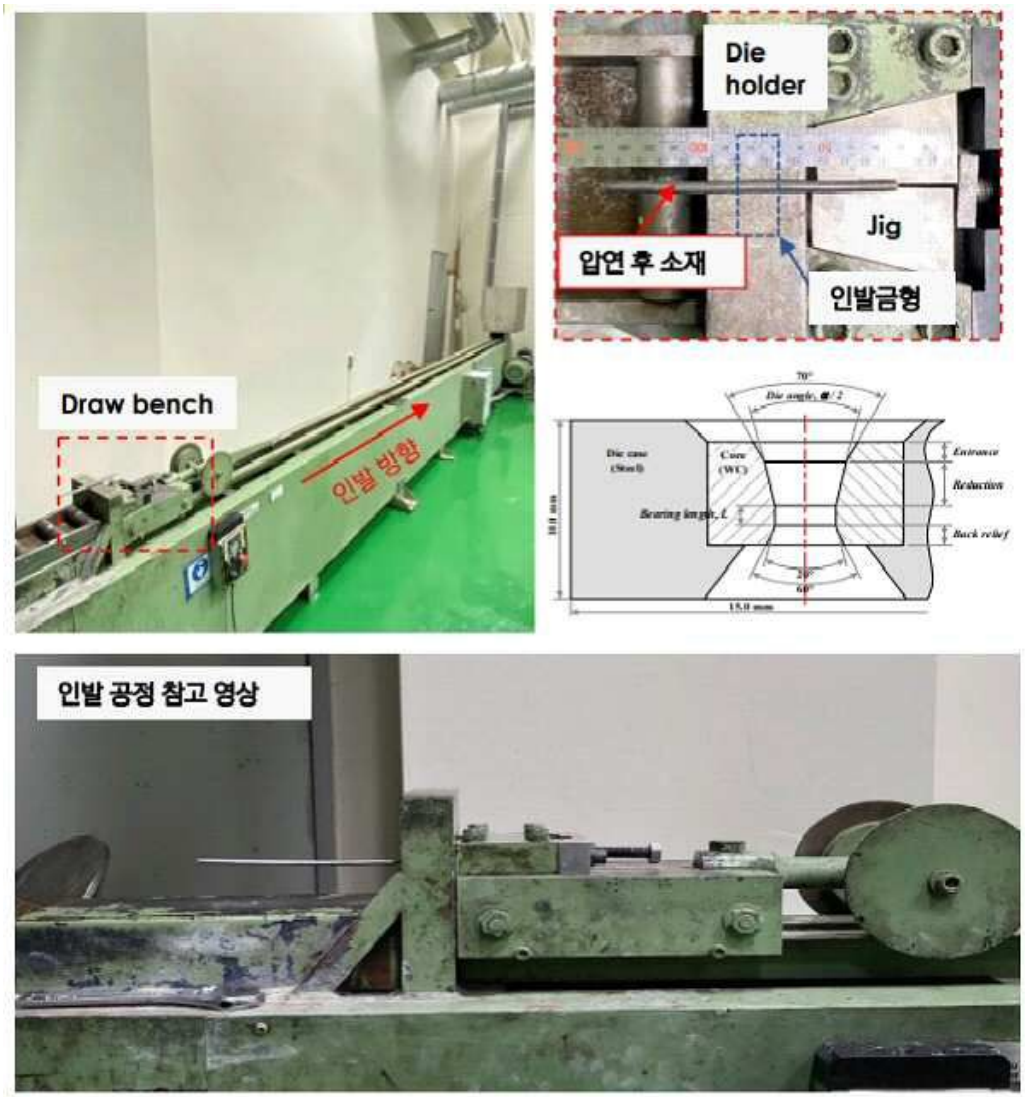
도면5

↵	Dimensions of roll (mm)↵				
Axis↵	#1↵	#2↵	#3↵	#4↵	#5↵
Major↵	6.36↵	6.16↵	5.97↵	5.79↵	5.61↵
Minor↵	5.66↵	5.47↵	5.29↵	5.11↵	4.94↵

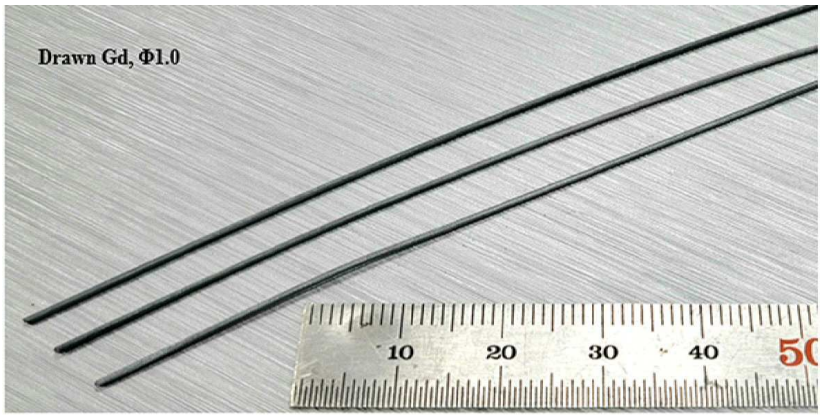
도면6


Temperature
750℃, 5h
열처리
공형
압연
열처리
인발 & 열처리, 8회
인발
열처리
Time for heat treatment

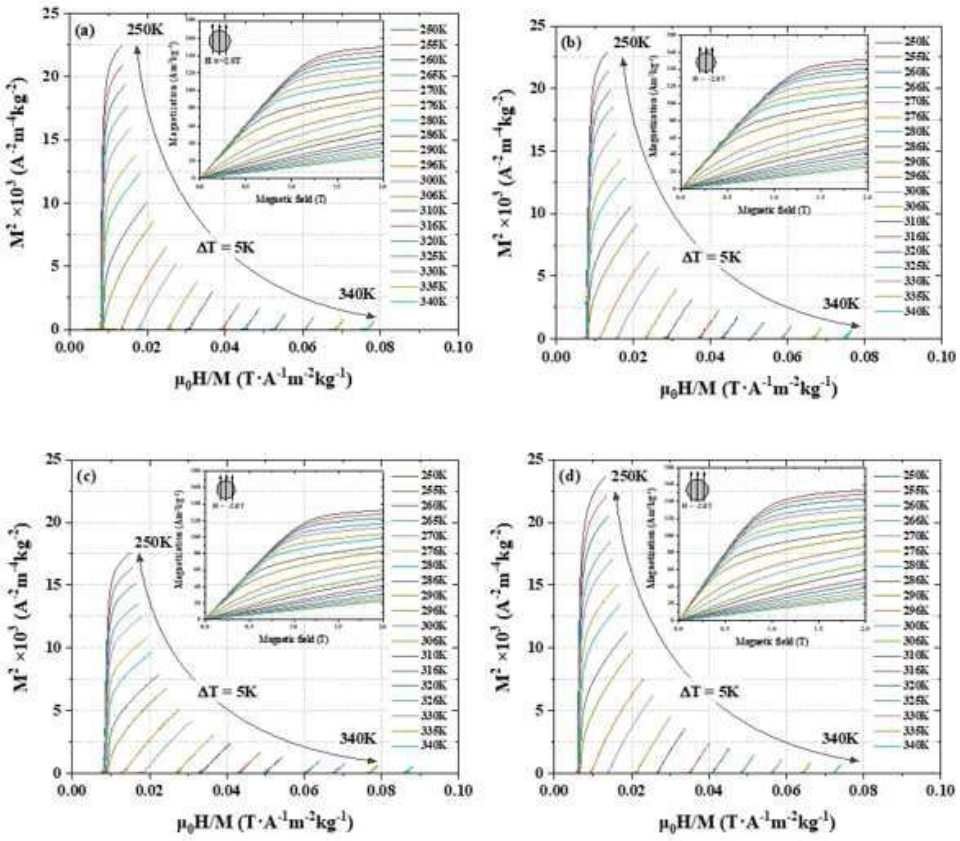
도면7


Draw bench
인발 방향
Die holder
Jig
압연 후 소재
인발금형
인발 공정 참고 영상

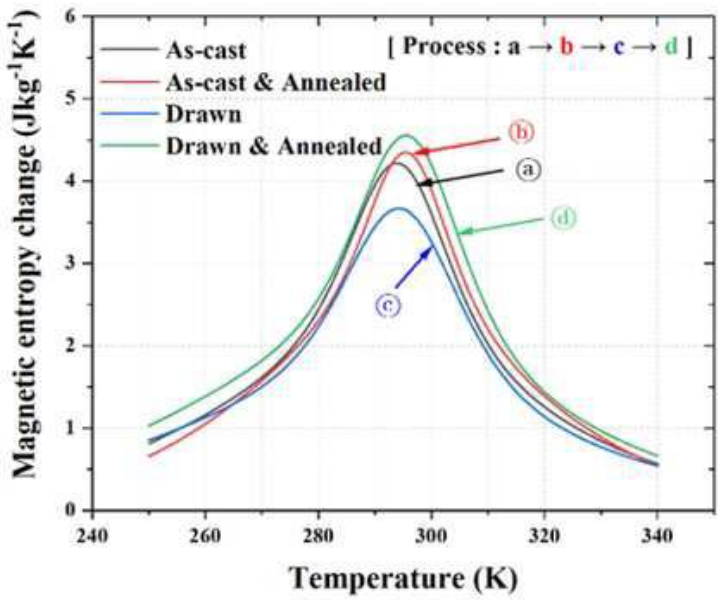
도면8


Drawn Gd, Φ1.0
10
20
30
40

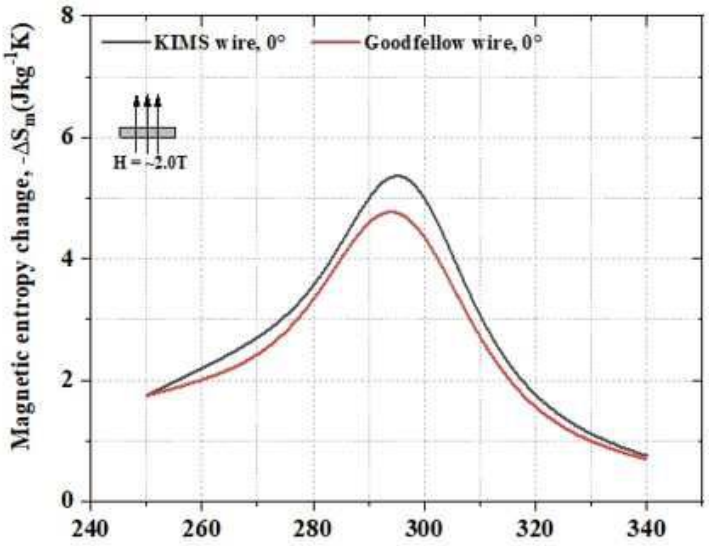
도면9


(a)
(b)
(c)
(d)
250K
ΔT = 5K
340K
M² ×10³ (A⁻²m⁻⁴kg⁻²)
μ₀H/M (T·A⁻¹m⁻²kg⁻¹)
Magnetic field (T)

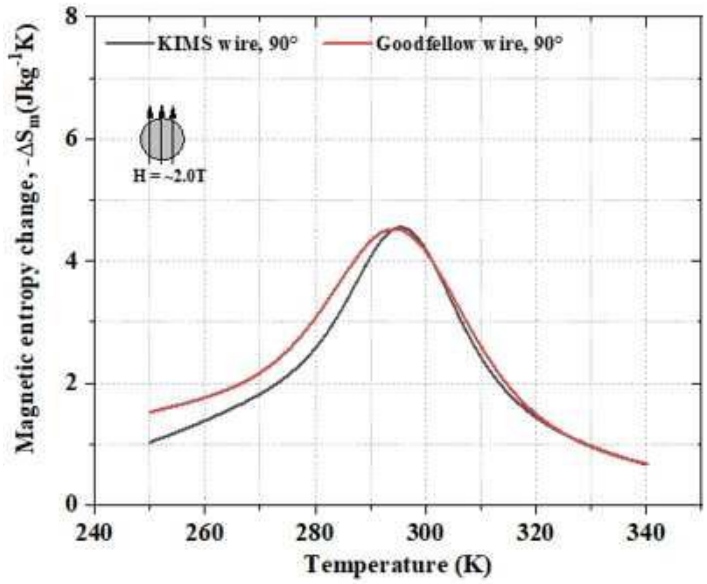
도면10a


As-cast
As-cast & Annealed
Drawn
Drawn & Annealed
[Process : a → b → c → d]
Magnetic entropy change (Jkg-1K-1)
Temperature (K)
240
260
280
300
320
340
0
1
2
3
4
5
6

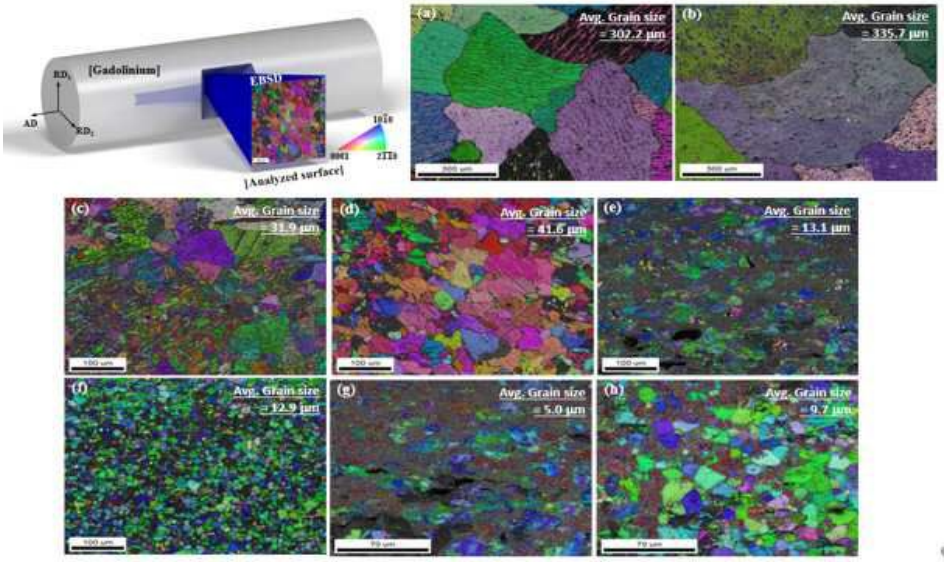
도면10b


KIMS wire, 0°
Goodfellow wire, 0°
H = ~2.0T
Magnetic entropy change, -ΔSm(Jkg-1K)
240
260
280
300
320
340
0
2
4
6
8

도면10c



도면11



도면12

