(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0000969
(43) 공개일자 2013년01월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 5/14 (2006.01) *C09K 5/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0061801
(22) 출원일자 2011년06월24일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
삼성전자주식회사
경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)
도쿠리츠교세이호징 붓시쯔 자이료 겐큐키코
일본 이바라키켄 츠쿠바시 센겐 1-2-1
(72) 발명자
권순재
경기도 용인시 기흥구 금화로82번길 14, 금화마을1단지대우현대아파트 103동 804호 (상갈동)
다케노리 누마자와
일본 305-0003 츠쿠바시 사쿠라 3-13
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
리앤목특허법인

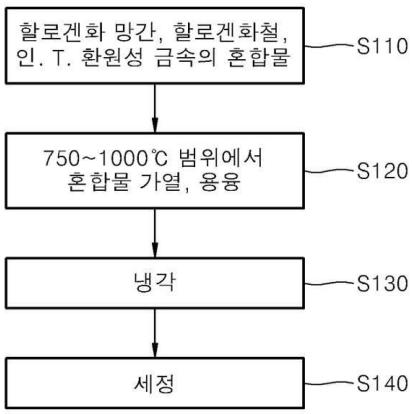
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 **자기열효과물질 미세 분말 및 자기열효과물질 소재의 제조방법**

(57) 요 약

일 측면에 따라 자기열효과물질 미세 분말의 제조 방법을 제공한다. 상기 제조 방법은 할로겐화 망간, 할로겐화철, B, Si, Ge, As, Sb 및 Te 로부터 선택된 1종 이상의 금속(T)의 소스 물질, 인(P) 및 환원성 금속을 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계; 상기 혼합물을 용융시키기 위하여 열처리하는 단계; 및 상기 열처리된 혼합물을 냉각시키는 단계;를 포함한다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

안경한

경기도 의정부시 평화로 196, 1119호 (호원동, 신일 엘리시움)

김현식

서울특별시 송파구 중대로 24, 103동 501호 (문정동, 올림픽훼밀리타운 유치원동)

특허청구의 범위

청구항 1

할로겐화 망간, 할로겐화 철, B, Si, Ge, As, Sb 및 Te 로부터 선택된 1종 이상의 금속(T)의 소스 물질, 인(P) 및 환원성 금속을 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계;

상기 혼합물을 용융시키기 위하여 열처리하는 단계; 및

상기 열처리된 혼합물을 냉각시키는 단계;를 포함하는 자기열효과물질 미세 분말의 제조 방법.

청구항 2

제1 항에 있어서, 상기 할로겐화 망간은 염화망간(Ⅱ)[$MnCl_2$], 염화망간(Ⅲ)[$MnCl_3$], 브롬화망간(Ⅱ)[$MnBr_2$], 불소화망간(Ⅲ)[MnF_3], 불소화망간(Ⅳ)[MnF_4] 또는 요오드화망간(Ⅱ)[MnI_2]을 포함하는 자기열효과물질 미세 분말의 제조 방법.

청구항 3

제1 항에 있어서, 할로겐화 철은 염화철(Ⅲ)[$FeCl_3$], 염화철(Ⅱ)[$FeCl_2$], 브롬화철(Ⅱ)[$FeBr_2$], 브롬화철(Ⅲ)[$FeBr_3$] 불소화철(Ⅱ)[FeF_2], 불소화철(Ⅲ)[FeF_3], 요오드화철(Ⅱ)[FeI_2] 또는 요오드화철(Ⅲ)[FeI_3]을 포함하는 자기열효과물질 미세 분말의 제조 방법.

청구항 4

제1 항에 있어서, 상기 금속(T)의 소스 물질은 상기 금속(T)의 순수한 물질 또는 상기 금속(T)의 산화물을 포함하는 자기열효과물질 미세 분말의 제조 방법.

청구항 5

제1 항에 있어서, 상기 환원성 금속은 리튬, 나트륨, 칼륨, 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 라듐, 알루미늄 또는 이들의 조합을 포함하는 자기열효과물질 미세 분말의 제조 방법.

청구항 6

제1 항에 있어서, 상기 혼합물은 분말 형태인 자기열효과물질 미세 분말의 제조 방법.

청구항 7

제1 항에 있어서, 상기 열처리의 온도는 750-1000℃의 범위를 갖는 자기열효과물질 미세 분말의 제조 방법.

청구항 8

제1 항에 있어서, 냉각된 상기 혼합물을 세정하는 단계를 더 포함하는 자기열효과물질 미세 분말의 제조 방법.

청구항 9

제8 항에 있어서, 상기 세정은 물을 세정액으로 사용하는 자기열효과물질 미세 분말의 제조 방법.

청구항 10

제1 항에 있어서, 상기 자기열효과물질은 MnFe(P, T)계 물질인 자기열효과물질 미세 분말의 제조 방법.

청구항 11

제1 항에 있어서, 상기 미세 분말은 단결정 또는 다결정인 자기열효과물질 미세 분말의 제조 방법.

청구항 12

$Mn_xFe_y(P_m,(Si 또는 Ge)_n)B_o(x+y=2, 0<x≤2, 0<y≤2, m+n=1, 0<m≤1, 0<n≤1, 0≤o≤0.2)$의 자기열효과물질 미세 분말의 제조방법에 있어서,

염화망간(Ⅱ), 염화철(Ⅲ), 인(P), 환원성 금속 및 실리콘 또는 게르마늄의 소스 물질을 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계;

상기 혼합물을 용융시키기 위하여 열처리하는 단계; 및

상기 열처리된 혼합물을 냉각시키는 단계;를 포함하는 자기열효과물질 미세 분말의 제조 방법.

청구항 13

제12 항에 있어서, 상기 환원성 금속은 리튬, 나트륨, 칼륨, 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 라듐, 알루미늄 또는 이들의 조합을 포함하는 자기열효과물질 미세 분말의 제조 방법.

청구항 14

제12 항에 있어서, 상기 실리콘의 소스 물질은 실리콘 또는 실리콘 산화물이고, 상기 게르마늄의 소스 물질은 게르마늄 또는 게르마늄 산화물인 자기열효과물질 미세 분말의 제조 방법.

청구항 15

제12 항에 있어서, 상기 혼합물은 분말 형태인 자기열효과물질 미세 분말의 제조 방법.

청구항 16

제12 항에 있어서, 상기 열처리 온도는 750-1000℃인 자기열효과물질 미세 분말의 제조 방법.

청구항 17

제12 항에 있어서, 냉각된 상기 혼합물을 세정하는 단계를 더 포함하는 자기열효과물질 미세 분말의 제조 방법.

청구항 18

제12 항에 있어서, 상기 혼합물은 보론(B)을 더 포함하는 자기열효과물질 미세 분말의 제조 방법.

청구항 19

제1 항 내지 제10 항에 의하여 생성된 자기열효과물질을 몰딩 후 소결하는 것을 포함하는 자기열효과물질 소재의 제조 방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 자기열효과물질 미세 분말 및 자기열효과물질 소재의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 열·자기 이력이 감소된 자기열효과물질 미세 분말 및 자기열효과물질 소재의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 현재의 냉각 장치에 사용되고 있는 가스 압축식 냉각 방식은 온실 효과를 유발하는 가스 냉매를 사용하고 있고 냉각 효율의 한계에 도달하고 있어서, 에너지 효율이 높고 친환경적인 냉각 장치 개발에 대한 요구가 증가하고 있다.

[0003] 가스 압축식 냉각 방식을 대체할 수 있는 기술로서 고체 냉각(solid state cooling)방식이 연구되고 있다. 이 중에서 자성 물질의 자기 상전이(magnetic phase transition)에 따른 자기열 효과(magnetocaloric effect)을 이용하는 자기 냉각(magnetic refrigeration)이 고효율, 친환경 고체 냉각 기술로서 주목을 받고 있다.

[0004] 자기 냉각 기술에서 고성능의 자기열 효과 물질(magnetocaloric effect material) 및 그의 효율적인 제조 방법의 개발이 매우 중요하다. 자기장의 변화에 따른 큰 폭의 자기 엔트로피 변화량(magnetic entropy change, ΔS_M), 적절한 자기 상전이 온도(magnetic phase transition temperature), 높은 열전도도, 높은 전기저항, 화학

적, 기계적 안정성, 친환경성, 저가격 및 대량생산 가능성 등이 자기열 효과 물질의 개발에서 고려되는 요소들이다.

[0005] 1차 자기 상전이(first order magnetic phase transition) 물질은 높은 자기열 효과를 나타내고 비교적 저가의 원소로 이루어져 있어서 실용적인 자기냉각 소재로 기대되고 있다. 그러나 1차 자기 상전이 물질에서는 열·자기 이력(thermal/magnetic hysteresis) 현상이 일어나서 자기냉각 시스템의 열순환주기(heat cycle frequency)가 제한된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 일 측면은 간소화된 공정에 의하여 열·자기 이력이 감소된 자기열효과물질 미세 분말의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0007] 다른 일 측면은 간소화된 공정에 의하여 열·자기 이력이 감소된 $Mn_xFe_y(P_m,(Si\ 또는\ Ge)_n)B_o$(x+y=2, 0<x≤2, 0<y≤2, m+n=1, 0<m≤1, 0<n≤1, 0≤o≤0.2)의 자기열효과물질 미세 분말의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0008] 또 다른 일 측면은 상기 자기열효과물질 미세 분말을 이용하여 열·자기 이력이 감소된 자기열효과물질 소재의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 일 측면에 따라 자기열효과물질 미세 분말의 제조 방법을 제공한다. 상기 제조 방법은 할로겐화 망간, 할로겐화 철, B, Si, Ge, As, Sb 및 Te 로부터 선택된 1종 이상의 금속(T)의 소스 물질, 인(P) 및 환원성 금속을 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계; 상기 혼합물을 용융시키기 위하여 열처리하는 단계; 및 상기 열처리된 혼합물을 냉각시키는 단계;를 포함한다.

[0010] 상기 할로겐화 망간은 염화망간(Ⅱ)[$MnCl_2$], 염화망간(Ⅲ)[$MnCl_3$], 브롬화망간(Ⅱ)[$MnBr_2$], 불소화망간(Ⅲ)[MnF_3], 불소화망간(Ⅳ)[MnF_4] 또는 요오드화망간(Ⅱ)[MnI_2] 을 포함할 수 있다. 할로겐화 철은 염화철(Ⅲ)[$FeCl_3$], 염화철(Ⅱ) [$FeCl_2$], 브롬화철(Ⅱ)[$FeBr_2$], 브롬화철(Ⅲ) [$FeBr_3$] 불소화철(Ⅱ)[FeF_2], 불소화철(Ⅲ)[FeF_3], 요오드화철(Ⅱ)[FeI_2] 또는 요오드화철(Ⅲ)[FeI_3]을 포함할 수 있다. 상기 금속(T)의 소스 물질은 상기 금속(T)의 순수한 물질 또는 상기 금속(T)의 산화물을 포함할 수 있다. 상기 환원성 금속은 리튬, 나트륨, 칼륨, 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 라듐, 알루미늄 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0011] 상기 혼합물은 분말 형태일 수 있다.

[0012] 상기 열처리의 온도는 750-1000℃의 범위를 가질 수 있다.

[0013] 상기 제조 방법은 상기 냉각된 상기 혼합물을 세정하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 세정은 물을 세정액으로 사용할 수 있다.

[0014] 상기 제조방법에 의하여 MnFe(P, T)계 자기열효과물질을 제조할 수 있다.

[0015] 상기 미세 분말은 단결정 또는 다결정일 수 있다.

[0016] 다른 일 측면에 따라 $Mn_xFe_y(P_m,(Si\ 또는\ Ge)_n)B_o$(x+y=2, 0<x≤2, 0<y≤2, m+n=1, 0<m≤1, 0<n≤1, 0≤o≤0.2)의 자기열효과물질 미세 분말의 제조방법을 제공한다. 상기 제조방법은 염화망간(Ⅱ), 염화철(Ⅲ), 인(P), 환원성 금속 및 실리콘 또는 게르마늄의 소스 물질을 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계; 상기 혼합물을 용융시키기 위하여 열처리하는 단계; 및 상기 열처리된 혼합물을 냉각시키는 단계;를 포함한다.

[0017] 상기 실리콘의 소스 물질은 실리콘 또는 실리콘 산화물이고, 상기 게르마늄의 소스 물질은 게르마늄 또는 게르마늄 산화물일 수 있다.

[0018] 상기 열처리의 온도는 750-1000℃의 범위일 수 있다.

[0019] 상기 혼합물은 보론(B)을 더 포함할 수 있다.

[0020] 다른 일 측면에 따라 상기 제조방법들에 따라 제조된 자기열효과물질을 몰딩 후 소결하는 것을 포함하는 자기열

효과물질 소재의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0021] 금속 소스로서 할로겐화 금속을 사용함으로써 열처리 온도를 낮출 수 있고, 환원성 금속을 사용함으로써 환원성 금속으로부터 형성된 할로겐화 금속이 반응 플럭스(flux)로 작용하여 자기열효과물질의 입자의 성장을 제어하고 결정성을 높임으로써 자기열효과물질의 결정화된 미세 분말을 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 일 구현예에 따른 MnFe(P, T)계 (T = B, Si, Ge, As, Sb 및 Te 으로부터 선택된 1종 이상의 금속) 자기열효과물질의 미세 분말의 제조 방법을 순서대로 설명하기 위한 순서도이다.

도 2는 일 실시예에 따라서 MnFe(P, Si)계 자기열효과물질의 미세 분말이 형성되는 과정을 개념적으로 도시한 도면이다.

도 3은 실시예 1의 $MnFe(P_{0.5}, Si_{0.5})$ 분말의 X-선 회절(XRD) 패턴의 그래프이다.

도 4는 실시예 1의 $MnFe(P_{0.5}, Si_{0.5})$ 분말의 SEM(scanning electron microscopy) 사진이다.

도 5는 실시예 2의 $Mn_{1.1}Fe_{0.9}(P_{0.76}, Ge_{0.24})$ 분말의 X-선 회절 패턴의 그래프이다.

도 6은 실시예 2의 $Mn_{1.1}Fe_{0.9}(P_{0.76}, Ge_{0.24})$ 분말의 SEM 사진이다.

도 7은 실시예 3의 $MnFe(P_{0.5}, Si_{0.5})$ 분말의 X-선 회절 패턴의 그래프이다.

도 8은 비교예 1의 $MnFe(P_{0.5}, Si_{0.5})$ 분말의 X-선 회절 패턴의 그래프이다.

도 9는 실시예 4의 $Mn_{1.2}Fe_{0.8}(P_{0.48}, Si_{0.52})$ 소결물에 대하여 온도에 따라 자화율(magnetization)을 측정한 그래프이다.

도 10은 실시예 5의 $Mn_{1.28}Fe_{0.72}(P_{0.48}, Si_{0.52})$ 소결물에 대하여 온도에 따라 자화율을 측정한 그래프이다.

도 11은 실시예 6의 $Mn_{1.25}Fe_{0.75}(P_{0.48}, Si_{0.52})B_{0.02}$ 소결물에 대하여 온도에 따라 자화율을 측정한 그래프이다.

도 12는 실시예 7의 $Mn_{1.30}Fe_{0.70}(P_{0.48}, Si_{0.52})B_{0.02}$ 소결물에 대하여 온도에 따라 자화율을 측정한 그래프이다.

도 13은 실시예 5의 $Mn_{1.28}Fe_{0.72}(P_{0.48}, Si_{0.52})$ 소결물에 대하여 온도에 따른 비열을 측정한 그래프이다.

도 14 및 도 15는 실시예 7의 $Mn_{1.30}Fe_{0.70}(P_{0.48}, Si_{0.52})B_{0.02}$ 소결물의 단열 탈자화(adiabatic demagnetization) 온도변화를 측정한 그래프들이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 이하에서 일 구현예에 따른 자기열효과물질의 제조방법에 관하여 상세하게 설명한다. 본 명세서에서 사용한 MnFe(P, T)계 물질은 각 구성 원소의 조성비는 특정하지 않은 것을 의미한다. 본 명세서에서 마이크로 구조란 직경이 수 나노미터 내지 수십 마이크로미터의 범위를 갖는 입자를 의미한다. 본 명세서에서 환원성 금속이란 자신은 산화되고 다른 물질을 환원시키는 금속을 의미한다.

[0024] 도 1은 일 구현예에 따른 MnFe(P, T)계 (T = B, Si, Ge, As, Sb 및 Te 으로부터 선택된 1종 이상의 금속) 자기열효과물질의 미세 분말의 제조 방법을 순서대로 설명하기 위한 순서도이다.

[0025] 도 1을 참조하면, 먼저, 할로겐화망간, 할로겐화철, B, Si, Ge, As, Sb 또는 Te 의 소스 물질, 인(P) 및 환원성 금속을 혼합하여 혼합물을 형성한다(S110).

[0026] 할로겐화망간은 예를 들면, 염화망간(Ⅱ)[$MnCl_2$], 염화망간(Ⅲ)[$MnCl_3$], 브롬화망간(Ⅱ)[$MnBr_2$], 불소화망간(Ⅲ)[MnF_3], 불소화망간(Ⅳ)[MnF_4] 또는 요오드화망간(Ⅱ)[MnI_2] 등의 물질을 사용할 수 있다. 할로겐화철은 예를 들면, 염화철(Ⅲ)[$FeCl_3$], 염화철(Ⅱ)[$FeCl_2$], 브롬화철(Ⅱ)[$FeBr_2$], 브롬화철(Ⅲ)[$FeBr_3$], 불소화철

(Ⅱ)[FeF_2], 불소화철(Ⅲ)[FeF_3], 요오드화철(Ⅱ)[FeI_2] 또는 요오드화철(Ⅲ) [FeI_3] 등의 물질을 사용할 수 있다. 할로겐화망간의 녹는점은 망간 또는 망간 산화물의 녹는점 보다 낮으며, 할로겐화철의 녹는점 역시 철 또는 철 산화물의 녹는점 보다 낮다. 따라서 할로겐화 망간, 할로겐화 철을 사용할 경우 망간과 철의 확산 장벽(diffusion barrier)을 낮추어서 낮은 온도에서 MnFe(P, T)계 물질의 결정 성장을 가능하도록 할 수 있다.

[0027] B, Si, Ge, As, Sb 또는 Te 의 소스로서 이들 원소들의 순수한 물질 또는 이들의 산화물을 사용할 수 있다. 예를 들면, 실리콘의 경우 소스 물질로서 실리콘(Si), 실리콘 산화물(SiO_2)을 사용할 수 있고, 게르마늄(Ge)의 경우 소스 물질로서 게르마늄(Ge), 게르마늄 산화물(GeO_2)을 사용할 수 있다. 예를 들면, 보론(B)의 경우는 보론(B), 보론 산화물(B_2O_3), 보론산(H_3BO_3) 또는 보론산나트륨($NaBO_2$)을, 비소(As)의 경우는 비소(As), 비소산화물(Ⅲ)(As_2O_3) 또는 비소산화물(Ⅴ)(As_2O_5)을, 안티모니(Sb)의 경우는 안티모니(Sb), 안티모니 산화물(Ⅲ)(Sb_2O_3) 또는 안티모니 산화물(Ⅴ)(Sb_2O_5)을, 텔루륨(Te)의 경우는 텔루륨(Te), 텔루륨 산화물(Ⅰ)(TeO) 또는 텔루륨 산화물(Ⅱ)(TeO_2)을 소스 물질로서 사용할 수 있다.

[0028] 환원성 금속은 예를 들면 리튬, 나트륨, 칼륨, 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 라듐, 알루미늄 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.

[0029] 상기 혼합물은 구성 성분들이 분말 형태로 혼합되어 형성될 수 있다. MnFe(P, T)계 자기열효과물질의 성분의 조성비에 따라 상기 혼합물의 구성 성분들의 함량을 결정할 수 있다.

[0030] 상기 혼합물을 진공 또는 불활성 가스의 분위기 하에서 가열하여 용융시킨다(S120). 용융을 위한 혼합물의 가열 온도는 약 750 내지 약 1000℃ 의 범위일 수 있다. 혼합물의 가열 시간은 예를 들면, 0.5 내지 20 시간의 범위일 수 있다. 망간 및 철의 소스 물질로서 녹는점이 낮은 할로겐화 물질을 사용함으로써 혼합물의 용융 온도를 1000℃ 이하로 낮출 수 있다.

[0031] 용융 혼합물에서 환원성 금속이 할로겐화철 및 할로겐화망간과 반응하여 할로겐화금속을 형성한다. 액체 상태의 할로겐화금속이 플럭스(flux)로 작용하여 반응에 의하여 형성된 MnFe(P, T)계 물질을 에워쌈으로써 입자의 성장을 억제하여 수 나노미터 내지 수십 마이크로미터의 직경을 갖도록 입자의 크기를 조절할 수 있고, 또한, 입자의 결정성을 높일 수 있다. 한편, 기화되기 쉬운 인(P)의 조성을 제어하기 용이하다.

[0032] 용융된 상기 혼합물을 실온으로 냉각한다(S130). 용융된 혼합물이 냉각되면, 할로겐화 금속과 MnFe(P, T)계 물질의 입자들의 혼합물이 형성된다.

[0033] 그리고 부산물인 할로겐화 금속을 제거하기 위하여 냉각된 혼합물을 물, 알코올, 묽은 산 등의 세정용액으로 세정한다(S140). 할로겐화 금속이 세정 용액에 녹아 제거되면 MnFe(P, T)계 물질의 결정 입자를 얻을 수 있다.

[0034] 종래의 자기열효과물질의 제조방법으로서 고에너지 볼 밀링 공정이 사용되었는데, 이 방법은 고진공 상태와 1100℃ 이상의 높은 온도에서 수행되어 대량 제조가 어렵고, 산화물과 같은 불순물이 완전히 제거되기 못하는 문제가 있었다. 또한, 벌크 물질로 제조되어 열·자기이력의 물성 제어가 어려웠다. 또 다른 종래의 자기열효과물질의 제조방법인 유도 가열 공정은 기화가 잘 되는 인(P)이 증기가 되어 조성을 제어하는데 어려움이 있었다. 그러나 본 구현예에 따른 자기열효과물질의 제조방법은 1000℃ 이하의 온도에서 자기열효과물질의 미세분말을 간소한 공정에 의하여 제조하고 열·자기이력이 감소된 물질의 구현이 가능한다.

[0035] 수 나노미터 내지 수십 마이크로미터의 직경을 갖는 마이크로 구조들로 이루어진 MnFe(P, T)계 물질의 입자는 벌크 형태의 MnFe(P, T)계 물질과 비교하여 외부 자기장에 의한 자기상전이가 원할하여 열·자기이력이 감소될 수 있다. 자기열효과물질의 계면이 자기상전이의 핵(nucleus) 역할을 할 수 있기 때문에, 미세 구조에서 의도적으로 계면밀도를 증가시킴으로써 자기상전이를 원할하게 할 수 있다. 열·자기이력이 감소되면 자기냉각 시스템의 열순환주기를 증대시킬 수 있어서 냉각 용량을 증대시키고 냉각 효율을 향상시킬 수 있다.

[0036] 또한, 미세 구조에서 입자 계면이 전자 이동의 저항 역할을 하여 전기저항이 증가되어 자기장 변화에 의하여 유도되는 와류 전류(eddy current)를 억제할 수 있으므로 와류 전류에 의한 자체 발열을 감소시켜 냉각 효과를 높일 수 있다.

[0037] 한편, 이와 같이 형성된 자기열효과물질의 미세 분말을 몰딩한 후 열처리하여 다양한 형태의 자기열효과 소재를 제조할 수 있다. 또한, 상기 자기열효과물질의 미세분말과 강자성(ferromagnetic) 또는 초상자성

(superparamagntic) 나노입자의 나노복합체를 형성하여 이종-마그네틱 구조(hetero-magnetic structure)를 구현할 수 있다. 나노복합체의 계면에 강자성 나노입자가 첨가되면, 자기장이 인가될 경우 강자성 나노입자가 보다 쉽게 강자성을 띠게 되고 이것이 상자성체에서 강자성체로의 자기상전이 핵역할을 강화하여 자기상전이를 원활하게 할 수 있다. 따라서 나노복합체는 원활한 자기상전이로 인하여 열·자기이력이 감소될 수 있고, 냉각효율을 향상시킬 수 있다.

[0038] 일 실시예에 따른 MnFe(P, Si)계 자기열효과물질의 미세 분말의 제조 방법을 상세하게 설명한다.

[0039] 염화망간(Ⅱ), 염화철(Ⅲ), 인, 실리콘 및 마그네슘을 원료 물질로 사용하여 MnFe(P, Si)계 자기열효과물질을 제조하는 반응의 반응식은 다음과 같이 나타낼 수 있다. 각각의 원료 물질은 분말 상태로 사용할 수 있다.

[0040] $xMnCl_2 + yFeCl_3 + mP + nSi + 0.5(2x+3y)Mg \rightarrow Mn_xFe_y(P_m, Si_n) + 0.5(2x+3y)MgCl_2$

[0041] 상기 식에서, $x+y=2$, $0<x\leq 2$, $0<y\leq 2$, $m+n=1$, $0<m\leq 1$, $0<n\leq 1$ 이다.

[0042] 도 2는 상기 반응에 의하여 MnFe(P, Si)계 자기열효과물질의 미세 분말이 형성되는 과정을 개념적으로 도시한 도면이다. 도 2를 참조하여, MnFe(P, Si)계 자기열효과물질의 미세 분말이 형성되는 과정을 설명한다.

[0043] 염화망간(Ⅱ)(무수물)의 녹는점은 약 654℃이고, 염화철(Ⅲ)(무수물)의 녹는점은 약 306℃이다. 이들 물질의 녹는점은 순수한 망간(1246℃, 이하 녹는점), 망간 산화물(예를 들면 산화망간(Ⅱ)(1945℃)), 철(1538℃) 및 철 산화물(예를 들면 산화철(Ⅲ)(1566℃))의 녹는점보다 매우 낮으므로 반응 혼합물을 용융시키기 위한 열처리 온도를 상당히 낮출 수 있다.

[0044] 반응 혼합물을 가열하여 용융시키면 마그네슘(Mg)은 염화망간(Ⅱ) 및 염화철(Ⅲ)과 반응하여 염화마그네슘($MgCl_2$)을 형성한다. 염화마그네슘의 녹는점은 714℃이며, 열처리 과정에서 염화마그네슘은 플럭스(flux)로 작용할 수 있다. 액체의 염화마그네슘은 반응에 의하여 형성된 $Mn_xFe_y(P_m, Si_n)$ 물질을 에워쌈으로써 $Mn_xFe_y(P_m, Si_n)$ 입자의 성장을 억제하여 $Mn_xFe_y(P_m, Si_n)$의 입자의 크기를 나노미터 내지 마이크로미터의 직경의 마이크로 구조로 조절할 수 있고, 또한, 입자의 결정성을 높일 수 있다. 한편, 실리콘(Si) 또는 실리콘 산화물(SiO_2) 입자는 다른 반응 물질들에 비하여 녹는점이 높으므로 반응시 고체 상태를 유지하면서 MnFe(P, Si) 결정성장의 핵(seed) 역할을 할 수 있다.

[0045] 상기 반응 혼합물을 냉각시키면 $Mn_xFe_y(P_m, Si_n)$ 마이크로 구조의 결정들과 염화마그네슘 입자들의 혼합물이 생성된다. 상기 혼합물을 물로 세정하면 염화마그네슘 입자들이 물에 용해되어 제거되고 $Mn_xFe_y(P_m, Si_n)$ 마이크로 구조의 결정들이 얻어질 수 있다.

[0046] 한편, 선택적으로 상기 반응과정에서 혼합물에 조성비에 따른 양의 보론(B)을 추가함으로써, $Mn_xFe_y(P_m, Si_n)B_o$($x+y=2$, $0<x\leq 2$, $0<y\leq 2$, $m+n=1$, $0<m\leq 1$, $0<n\leq 1$, $0<o\leq 0.2$)를 제조할 수 있다. 보론(B)의 추가에 의하여 자기상의 전이온도에서의 자기상의 변화를 급격하게 할 수 있다.

[0047] 일 실시예에 따라 $MnFe(P_{0.5}, Si_{0.5})$ 미세 분말이 다음의 반응에 의하여 제조될 수 있다.

[0048] $FeCl_3(l) + MnCl_2(l) + 0.5Si(s) + 0.5P(l) + 2.5Mg(l) \rightarrow MnFe(P_{0.5}, Si_{0.5})(s) + 2.5MgCl_2(l)$

[0049] 상기 반응의 엔탈피 변화는 실온에서 $\Delta H_f^{\circ} = -216.5$ Kcal/mol 이고, 자유에너지 변화는 $\Delta G_f^{\circ} = -196.1$ Kcal/mol 이다.

[0050] 다른 일 실시예에 따라 $MnFe(P_{0.5}, Si_{0.5})$ 또는 $MnFe(P_{0.5}, Ge_{0.5})$ 미세 분말이 다음의 반응에 의하여 제조될 수 있다.

[0051] $FeCl_3(l) + MnCl_2(l) + 0.5SiO_2(s) + 0.5P(l) + 3.5Mg(l) \rightarrow MnFe(P_{0.5}, Si_{0.5})(s) + 2.5MgCl_2(l) + MgO(s)$

[0052] $FeCl_3(l) + MnCl_2(l) + 0.5GeO_2(s) + 0.5P(l) + 3.5Mg(l) \rightarrow MnFe(P_{0.5}, Ge_{0.5})(s) + 2.5MgCl_2(l) + MgO(s)$

[0053] 상기 반응들의 엔탈피 변화는 실온에서 $\Delta H_f^{\circ} = -250.5$ Kcal/mol 이고, 자유에너지 변화는 $\Delta G_f^{\circ} = -228.9$ Kcal/mol 이다.

[0054] 종래의 순수한 원소 물질을 사용하여 $MnFe(P_{0.5}, Si_{0.5})$를 제조하는 방법은 아래의 반응을 따른다.

[0055] $Fe(s) + Mn(s) + 0.5Si(s) + 0.5P(l) \rightarrow MnFe(P_{0.5}, Si_{0.5})(s)$

[0056] 상기 반응의 엔탈피 변화(ΔH_f°)가 실온에서 약 -30 Kcal/mol 이다.

[0057] 위의 반응이 일어나는 750 내지 1000 ℃ 범위의 반응온도에서 엔탈피와 자유에너지의 변화가 실온에서의 엔탈피와 자유에너지의 변화와 크게 차이가 않으며, 따라서 실온에서의 반응 경향성으로부터 반응온도에서의 반응 경향성을 유추할 수 있다.

[0058] 실시예에 따른 $MnFe(P_{0.5}, Si_{0.5})$ 및 $MnFe(P_{0.5}, Ge_{0.5})$의 제조방법의 반응 엔탈피를 종래의 방법에 의한 $MnFe(P_{0.5}, Si_{0.5})$의 제조방법의 반응 엔탈피와 비교하면, 실시예에 따른 방법의 반응 엔탈피 변화가 음의 값으로 훨씬 큰 값을 가진다. 또한, 실시예에 따른 $MnFe(P_{0.5}, Si_{0.5})$ 및 $MnFe(P_{0.5}, Ge_{0.5})$의 제조방법의 자유에너지 변화는 큰 음의 값을 갖는다.

[0059] 이것으로부터 실시예에 따른 $MnFe(P_{0.5}, Si_{0.5})$ 및 $MnFe(P_{0.5}, Si/Ge_{0.5})$의 제조방법이 종래의 방법에 비하여 열역학적으로 훨씬 안정적이어서 종래에 비하여 낮은 온도에서 제조가 가능하고, 또한 반응이 자발적으로 진행될 수 있음을 보여준다.

[0060] 실시예 1

[0061] $FeCl_3$(5.7800 g, 3.5635×10^{-2}mol), $MnCl_2$(4.4843 g, 3.5635×10^{-2}mol), Si(0.5004 g, 1.7818×10^{-2}mol), P(0.5519 g, 1.7818×10^{-2}mol) 및 Mg(2.3818 g, 9.8000×10^{-2}mol)을 혼합하여 950℃에서 6시간 동안 열처리한 후 실온으로 냉각하고 물로 세정하여 $MnFe(P_{0.5}, Si_{0.5})$ 분말을 제조하였다. 시약에 포함된 수분량을 고려하여 $FeCl_3$ 의 경우는 5 % 과량, Mg 의 경우는 10 % 과량을 사용하였다.

[0062] 도 3은 실시예 1의 $MnFe(P_{0.5}, Si_{0.5})$ 분말의 X-선 회절(XRD) 패턴의 그래프이다. 도 3의 X-선 회절 패턴은 $MnFe(P_{0.5}, Si_{0.5})$ 의 특성 피크를 보여주며, 이로부터 실시예 1의 $MnFe(P_{0.5}, Si_{0.5})$ 분말이 결정성을 가지며, 또한 다른 불순물이 존재하지 않음을 보여준다.

[0063] 도 4는 실시예 1의 $MnFe(P_{0.5}, Si_{0.5})$ 분말의 SEM(scanning electron microscopy) 사진이다. 도 4의 SEM 사진으로부터 실시예 1의 $MnFe(P_{0.5}, Si_{0.5})$ 분말이 수 내지 수십 마이크로미터 수준으로 입자의 크기가 제어되고 있음을 알 수 있다.

[0064] 실시예 2

[0065] $FeCl_3$(5.0531 g, 2.9670×10^{-2}mol), $MnCl_2$(4.5634 g, 3.6264×10^{-2}mol), GeO_2(0.8277 g, 7.9121×10^{-3}mol), P(0.7760 g, 2.5055×10^{-2}mol) 및 Mg(2.5825 g, 1.0625×10^{-1}mol)을 혼합하여 950℃에서 6시간 동안 열처리한 후 실온으로 냉각하고 물로 세정하여 $Mn_{1.1}Fe_{0.9}(P_{0.76}, Ge_{0.24})$ 분말을 제조하였다.

[0066] 도 5는 실시예 2의 $Mn_{1.1}Fe_{0.9}(P_{0.76}, Ge_{0.24})$ 분말의 X-선 회절 패턴의 그래프이다. 도 5의 X-선 회절 패턴은 MnFe(P,Ge) 의 특성 피크를 보여주며, 실시예 2의 $Mn_{1.1}Fe_{0.9}(P_{0.76}, Ge_{0.24})$ 분말이 결정성을 가지며, 또한 다른 불순물이 존재하지 않음을 보여준다.

[0067] 도 6은 실시예 2의 $Mn_{1.1}Fe_{0.9}(P_{0.76}, Ge_{0.24})$ 분말의 SEM 사진이다. 도 6의 SEM 사진으로부터 실시예 2의 $Mn_{1.1}Fe_{0.9}(P_{0.76}, Ge_{0.24})$이 수 내지 수십 마이크로미터 수준으로 입자의 크기가 제어될 수 있음을 알 수 있다.

[0068] 실시예 3

[0069] 열처리를 950℃ 대신 800℃에서 수행한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법에 의하여 $MnFe(P_{0.5}, Si_{0.5})$ 분말을 제조하였다.

[0070] 도 7은 실시예 3의 $MnFe(P_{0.5}, Si_{0.5})$ 분말의 X-선 회절 패턴의 그래프이다. 도 7을 참조하면, 실시예 3의 X-선 회절 패턴은 실시예 1의 X-선 회절 패턴과 동일한 위치에서 피크를 가진다. 따라서 800℃에서 열처리한 실시예 3의 $MnFe(P_{0.5}, Si_{0.5})$ 분말도 950℃에서 열처리한 실시예 1의 $MnFe(P_{0.5}, Si_{0.5})$ 분말과 마찬가지로 결정성을 가지며, 또한 다른 불순물이 존재하지 않음을 알 수 있다.

[0071] 비교예 1

[0072] Fe_2O_3(2.6322 g, 1.6484×10^{-2}mol), Mn(1.8111 g, 3.2967×10^{-2}mol), P(0.5106 g, 1.6484×10^{-2}mol), Si(0.4629 g, 1.648×10^{-2}mol) 및 Mg(1.3221 g, 5.4406×10^{-2}mol)을 혼합하여 800℃에서 6시간 동안 열처리한 후 실온으로 냉각하고 물로 세정하여 $MnFe(P_{0.5}, Si_{0.5})$ 분말을 제조하였다.

[0073] 도 8은 비교예 1의 $MnFe(P_{0.5}, Si_{0.5})$ 분말의 X-선 회절 패턴의 그래프이다. 도 8을 참조하면, 비교예 1의 X-선 회절 패턴은 MnFe(P,Si) 결정의 XRD 회절패턴을 나타내지 않아서, MnFe(P,Si) 결정상이 생성되지 않음을 나타낸다. 실시예 3의 경우 800℃ 온도의 열처리에 의하여 순수한 $MnFe(P_{0.5}, Si_{0.5})$ 결정 분말이 제조되었으나, 비교예 1의 경우에는 800℃ 의 열처리 온도에서 $MnFe(P_{0.5}, Si_{0.5})$ 결정 분말이 형성되지 않음을 알 수 있다. 산화철(Fe_2O_3)을 출발 물질로 사용할 겨우 1150℃ 이상의 열처리 온도에서 순수한 $MnFe(P_{0.5}, Si_{0.5})$ 결정 분말이 형성되는 것을 확인하였다.

[0074] 실시예 4

[0075] $FeCl_3$(19.4535 g, 0.1142 mol), $MnCl_2$(21.5609 g, 0.1733 mol), Si(2.0852 g, 0.0742 mol), P(2.4535 g, 0.0685 mol) 및 Mg(9.1615 g, 0.3769 mol)을 혼합하여 950℃에서 6시간 동안 열처리한 후 실온으로 냉각하고 물로 세정하여 $Mn_{1.2}Fe_{0.8}(P_{0.48}, Si_{0.52})$ 분말을 제조하였다. 그리고 생성된 $Mn_{1.2}Fe_{0.8}(P_{0.48}, Si_{0.52})$ 분말을 몰딩 후 1100℃에서 소결(sintering)하였다.

[0076] 도 9는 실시예 4의 $Mn_{1.2}Fe_{0.8}(P_{0.48}, Si_{0.52})$ 소결물에 대하여 온도에 따라 자화율을 측정한 그래프이다. 자화율 측정시 350K(77℃) → 10K(-263℃) → 350K(77℃) → 10K(-263℃)로 온도를 변화시켜서 열이력을 조사하였다. 도 9의 그래프를 참조하면, 실시예 4의 $Mn_{1.2}Fe_{0.8}(P_{0.48}, Si_{0.52})$에서 첫번째 350K(77℃) → 10K(-263℃) 구간, 10K(-263℃) → 350K(77℃) 및 두번째 350K(77℃) → 10K(-263℃) 구간에서의 자화율의 변화가 동일하여 열이력이 나타나고 있지 않다.

[0077] 실시예 5

[0078] $FeCl_3$(26.2762 g, 0.1620 mol), $MnCl_2$(34.5158 g, 0.2743 mol), Si(3.1295 g, 0.1114 mol), P(3.1859 g, 0.1029 mol) 및 Mg(13.5204 g, 0.5563 mol)을 혼합하여 950℃에서 6시간 동안 열처리한 후 실온으로 냉각하고 물로 세정하여 $Mn_{1.28}Fe_{0.72}(P_{0.48}, Si_{0.52})$ 분말을 제조하였다. 그리고 생성된 $Mn_{1.28}Fe_{0.72}(P_{0.48}, Si_{0.52})$ 분말을 몰딩 후 1100℃에서 소결하였다.

[0079] 도 10은 실시예 5의 $Mn_{1.28}Fe_{0.72}(P_{0.48}, Si_{0.52})$ 소결물에 대하여 온도에 따라 자화율을 측정한 그래프이다. 실시예 4의 경우와 동일하게 온도를 변화시켜서 열이력을 조사하였다. 도 10의 그래프를 참조하면, 실시예 5의 $Mn_{1.28}Fe_{0.72}(P_{0.48}, Si_{0.52})$ 에서도 열이력이 나타나고 있지 않다.

[0080] 실시예 6

[0081] $FeCl_3$(27.3660 g, 0.1687 mol), $MnCl_2$(33.7008 g, 0.2678 mol), Si(3.1853 g, 0.1114 mol), P(3.1853 g, 0.1028 mol), B_2O_3(0.1492 g, 0.0021 mol) 및 Mg(13.7757 g, 0.5668 mol)을 혼합하여 950℃에서 6시간 동안 열처리한 후 실온으로 냉각하고 물로 세정하여 $Mn_{1.25}Fe_{0.75}(P_{0.48}, Si_{0.52})B_{0.02}$ 분말을 제조하였다. 그리고 생성된 $Mn_{1.25}Fe_{0.75}(P_{0.48}, Si_{0.52})B_{0.02}$ 분말을 몰딩 후 1100℃에서 소결하였다.

[0082] 도 11은 실시예 6의 $Mn_{1.25}Fe_{0.75}(P_{0.48}, Si_{0.52})B_{0.02}$ 소결물에 대하여 온도에 따라 자화율을 측정한 그래프이다. 실시예 4의 경우와 동일하게 온도를 변화시켜서 열이력을 조사하였다. 도 11의 그래프를 참조하면, 실시예 6의

$Mn_{1.25}Fe_{0.75}(P_{0.48}, Si_{0.52})B_{0.02}$ 에서도 열이력이 나타나고 있지 않다.

[0083] 실시예 7

[0084] $FeCl_3$(4.2583 g, 2.6253×10^{-2} mol), $MnCl_2$(5.8433 g, 4.6435×10^{-2} mol), Si(0.5217 g, 1.8574×10^{-2} mol), P(0.5310 g, 1.7145×10^{-2} mol), B_2O_3(0.0248 g, 3.5719×10^{-3} mol) 및 Mg(3.2373 g, 1.3320×10^{-2} mol)을 혼합하여 950℃에서 6시간 동안 열처리한 후 실온으로 냉각하고 물로 세정하여 $Mn_{1.30}Fe_{0.70}(P_{0.48}, Si_{0.52})B_{0.02}$ 분말을 제조하였다. 그리고 생성된 $Mn_{1.30}Fe_{0.70}(P_{0.48}, Si_{0.52})B_{0.02}$ 분말을 몰딩 후 1100℃에서 소결하였다.

[0085] 도 12는 실시예 7의 $Mn_{1.30}Fe_{0.70}(P_{0.48}, Si_{0.52})B_{0.02}$ 소결물에 대하여 온도에 따라 자화율을 측정한 그래프이다. 실시예 4의 경우와 동일하게 온도를 변화시켜서 열이력을 조사하였다. 도 12의 그래프를 참조하면, 실시예 7의 $Mn_{1.30}Fe_{0.70}(P_{0.48}, Si_{0.52})B_{0.02}$ 에서도 열이력이 나타나고 있지 않다. 한편, 실시예 6 및 실시예 7에서 보론(B)의 첨가로 인하여, 유사한 Mn, Fe, P, Si 조성에서 자기상의 전이온도가 다소 상승하고 상전이가 상대적으로 급격하게 일어난다.

[0086] 도 9 내지 도 12의 열이력 그래프에서 실시예에 따라 제조한 MnFe(P, Si)계 자기열효과물질들이 열이력을 나타내지 않는 것을 확인할 수 있다.

[0087] 도 13은 실시예 5의 $Mn_{1.28}Fe_{0.72}(P_{0.48}, Si_{0.52})$ 소결물에 대하여 온도에 따른 비열(heat capacity)을 측정한 그래프이다. 비열은 온도 변화에 따른 열출입을 측정하는 방법을 사용하여 계산하였다. 도 13의 그래프에서 비열의 변화가 250K 근방에서 급격하게 일어나는 것이 보인다. 급격한 비열의 변화로부터 실시예 5에서 제조된 $Mn_{1.28}Fe_{0.72}(P_{0.48}, Si_{0.52})$가 불순물을 포함하지 않은 것을 다시 한번 확인할 수 있다.

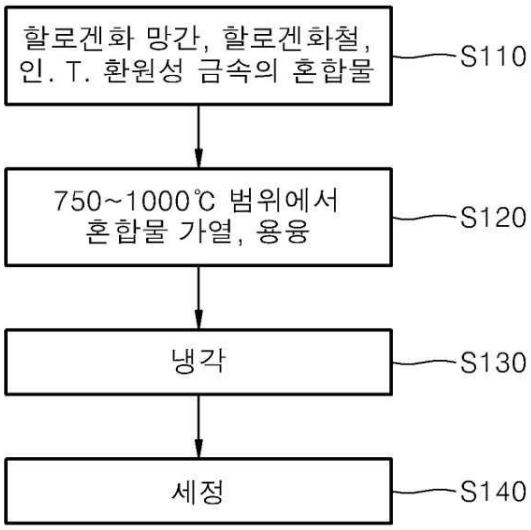
[0088] 도 14 및 도 15는 실시예 7의 $Mn_{1.30}Fe_{0.70}(P_{0.48}, Si_{0.52})B_{0.02}$ 소결물의 단열 탈자화 온도변화를 측정한 그래프들이다. 도 14 및 도 15의 그래프에서 단열 조건에서 실시예 7의 $Mn_{1.30}Fe_{0.70}(P_{0.48}, Si_{0.52})B_{0.02}$ 소결물에 2T(테슬라)의 자기장을 20-30초 동안 인가하고 2초 동안 제거하는 과정을 반복하면서 온도변화를 측정하였다. 도 14의 그래프에서는 17.9℃의 단열 조건을 이용하였고, 도 15의 그래프에서는 48℃의 단열 조건을 이용하였다. 도 14 및 도 15의 그래프에서 2T의 자기장의 변화가 반복됨에 따라 온도변화도 반복되는 것이 나타난다. 이로부터 실시예 7의 $Mn_{1.30}Fe_{0.70}(P_{0.48}, Si_{0.52})B_{0.02}$ 이 17.8-48℃의 넓은 온도 범위에서 자기상변이를 나타내는 것을 알 수 있다.

[0089] 위에서 살펴본 바와 같이, 금속할로겐 화합물을 출발물질로 사용함으로써 자기열효과를 구성하는 원소의 확산장벽을 낮추어 낮은 온도에서 결정성장이 촉진되어 제조 시간 및 에너지를 절약하면서 높은 결정성을 갖는 MnFe(P,T)계 자기열효과물질을 제조할 수 있다. 또한, 반응촉진물질로 사용하는 마그네슘과 같은 환원성 금속은 금속할로겐 화합물물과 반응하며 열처리 과정에서 플럭스로 작용하여 자기열효과물질의 결정성을 향상시키고 입자성장을 제어하여 미세결정을 형성할 수 있다. 이러한 제조방법을 통하여 자기열효과물질의 조성을 자유롭게 제어할 수 있고, 또한 기화되지 쉬운 인(P)의 조성을 수월하게 제어할 수 있다.

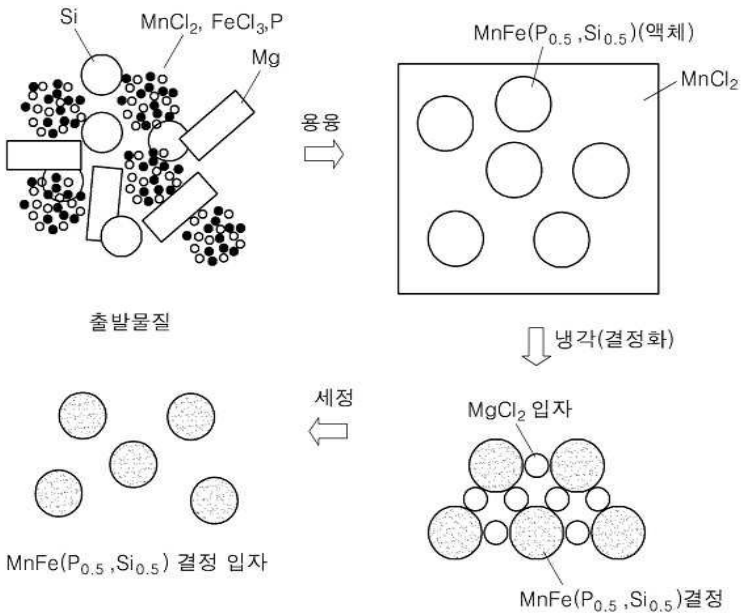
[0090] 이와 같이 제조한 자기열효과물질을 자기냉각 냉장고, 자기냉각 에어컨 등과 같은 자기냉각 시스템 뿐만 아니라, 자기열난방 및 열교환기에도 활용 가능하다.

도면

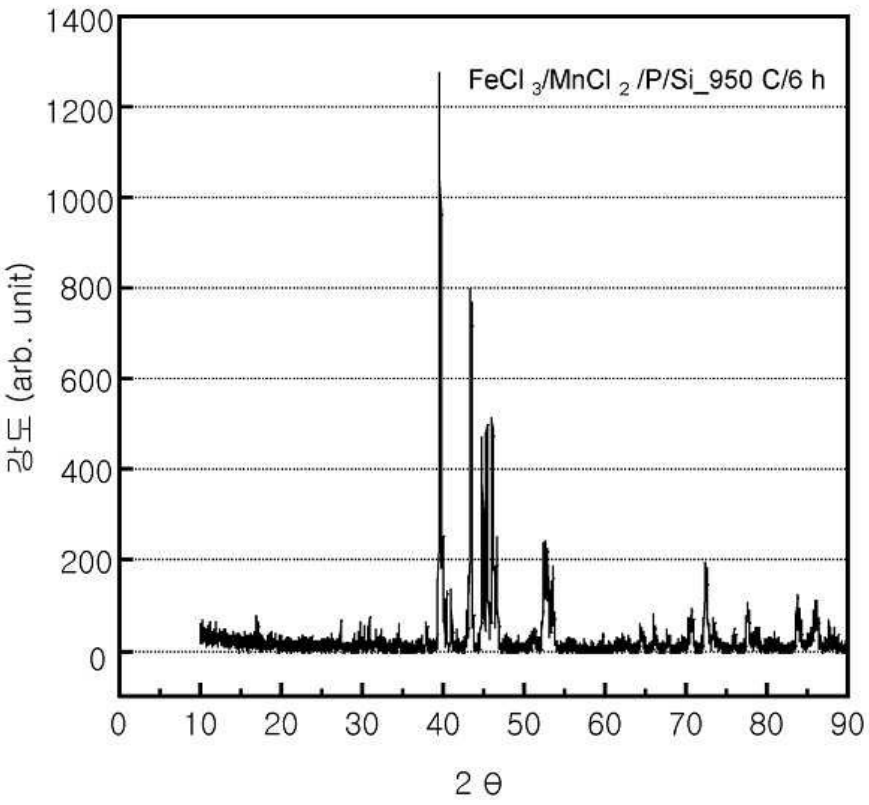
도면1


할로겐화 망간, 할로겐화철, 인. T. 환원성 금속의 혼합물
S110
750~1000℃ 범위에서 혼합물 가열, 용융
S120
냉각
S130
세정
S140

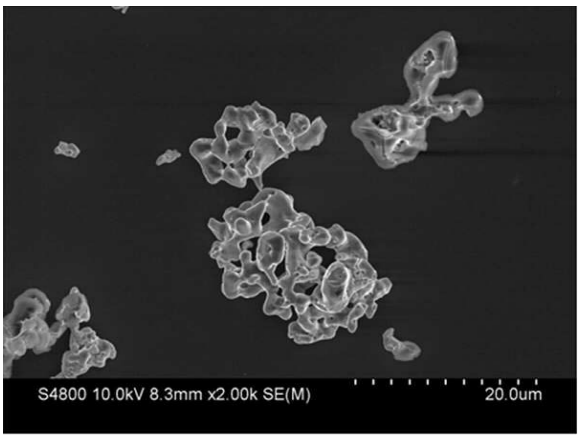
도면2


Si
MnCl2, FeCl3,P
Mg
용융
MnFe(P0.5 ,Si0.5)(액체)
MnCl2
출발물질
냉각(결정화)
세정
MgCl2 입자
MnFe(P0.5 ,Si0.5) 결정 입자
MnFe(P0.5 ,Si0.5)결정

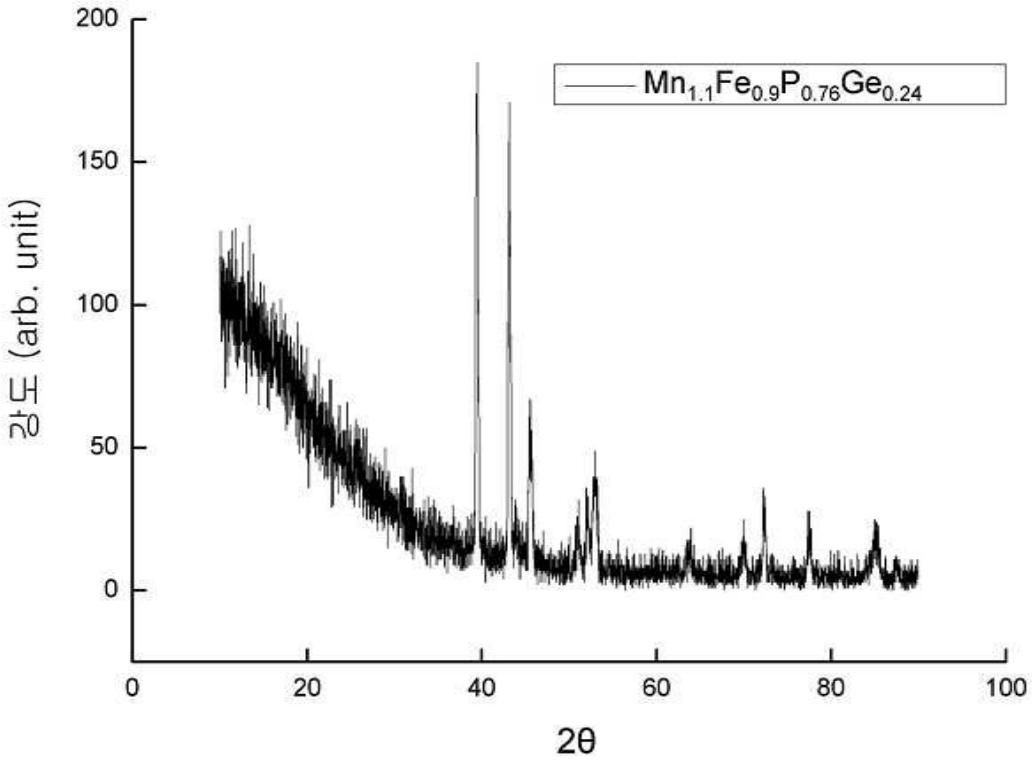
도면3


FeCl 3/MnCl 2 /P/Si_950 C/6 h
강도 (arb. unit)
2 θ
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90

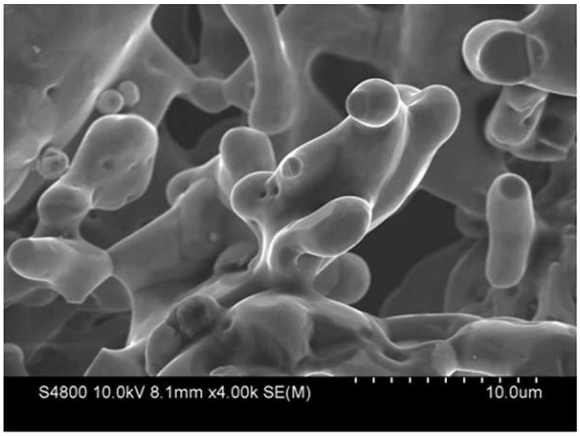
도면4


S4800 10.0kV 8.3mm x2.00k SE(M)
20.0um

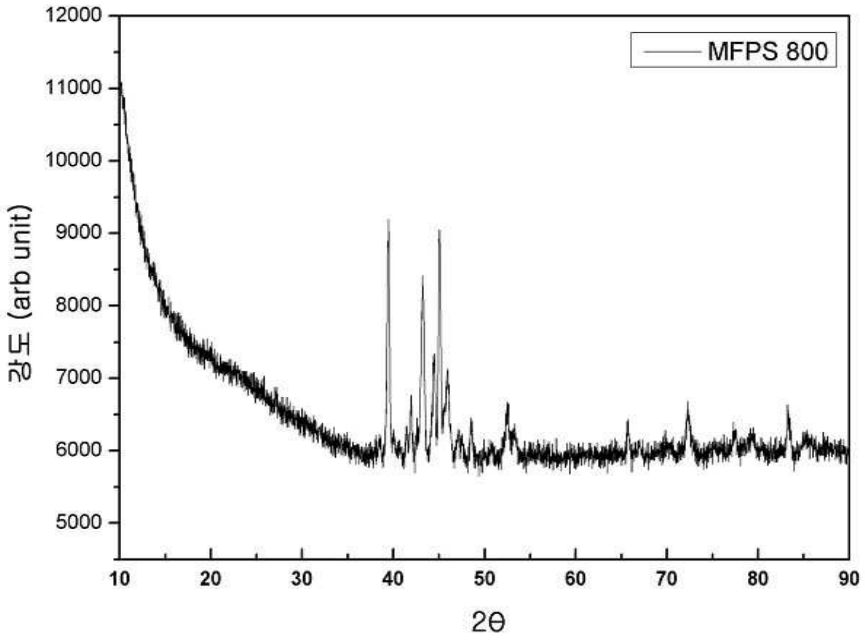
도면5


Mn1.1Fe0.9P0.76Ge0.24
강도 (arb. unit)
200
150
100
50
0
0
20
40
60
80
100
2θ

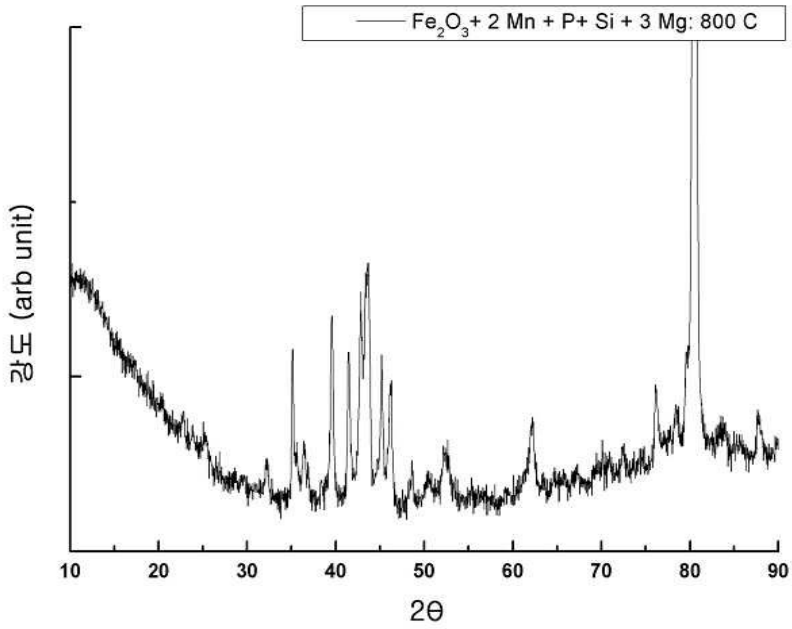
도면6


S4800 10.0kV 8.1mm x4.00k SE(M)
10.0um

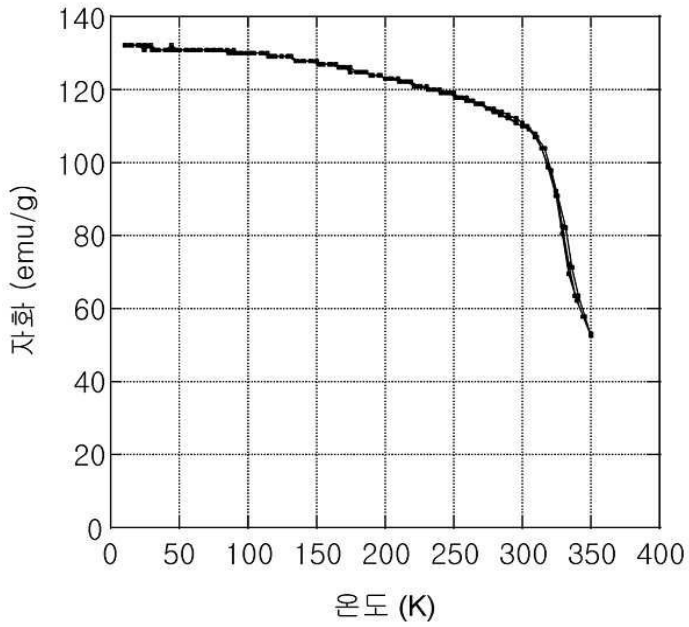
도면7


MFPS 800
강도 (arb unit)
2θ
12000
11000
10000
9000
8000
7000
6000
5000
10
20
30
40
50
60
70
80
90

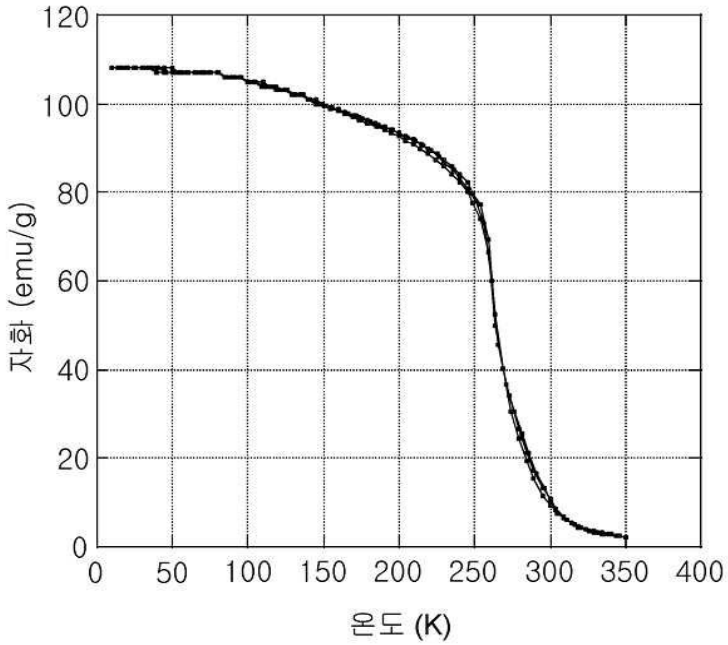
도면8


Fe2O3+ 2 Mn + P+ Si + 3 Mg: 800 C
강도 (arb unit)
2θ
10
20
30
40
50
60
70
80
90

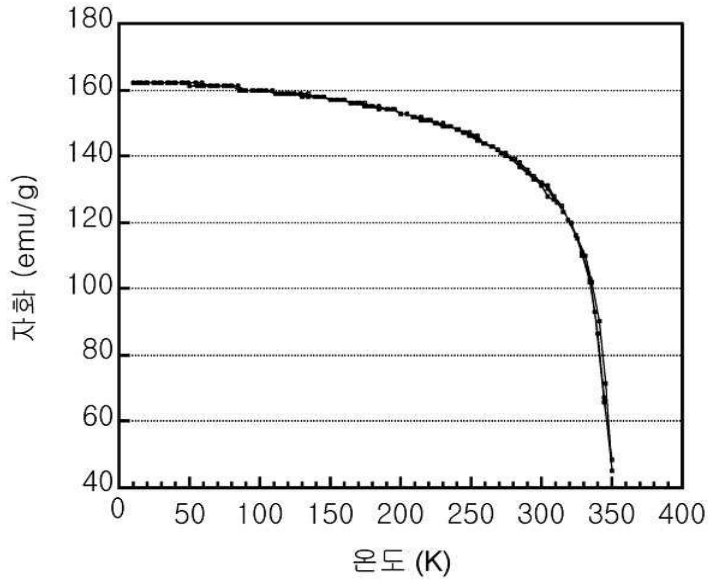
도면9


140
120
100
80
60
40
20
0
자화 (emu/g)
0
50
100
150
200
250
300
350
400
온도 (K)

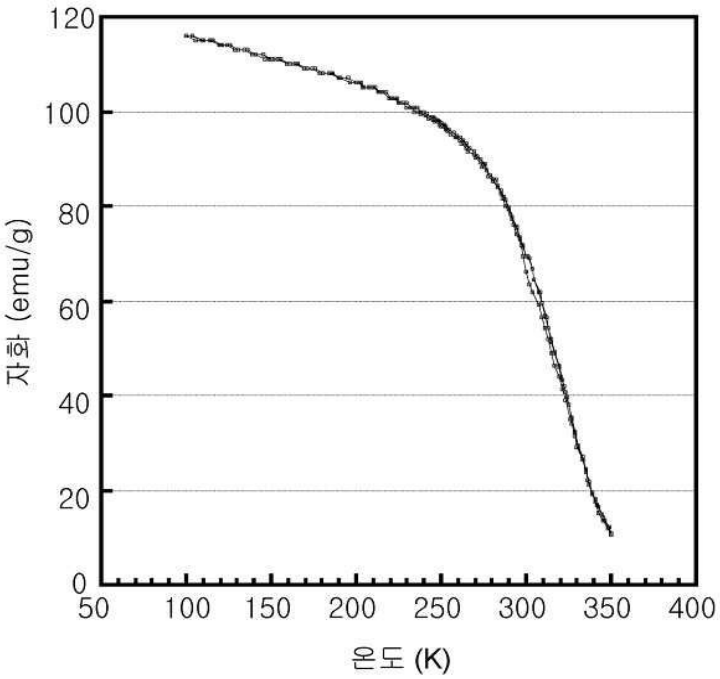
도면10


120
100
80
60
40
20
0
자화 (emu/g)
0
50
100
150
200
250
300
350
400
온도 (K)

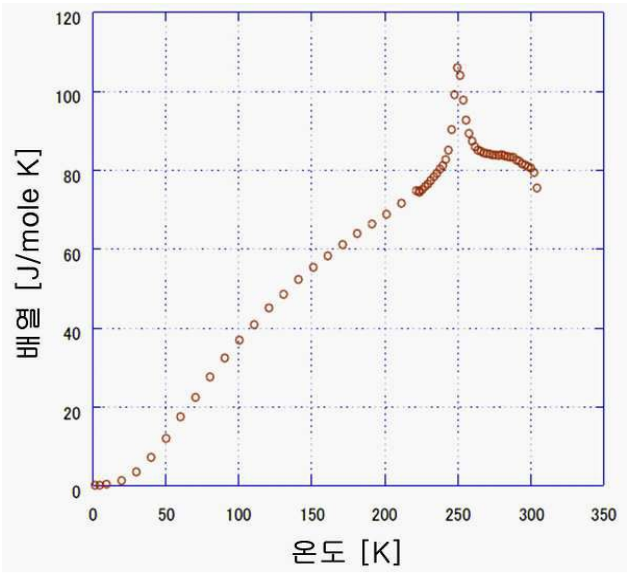
도면11


180
160
140
120
100
80
60
40
0
50
100
150
200
250
300
350
400
자화 (emu/g)
온도 (K)

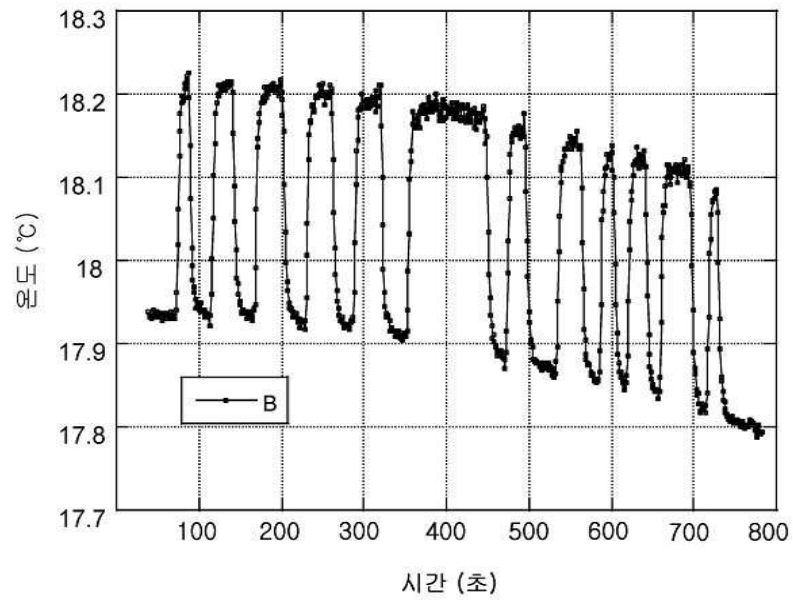
도면12


120
100
80
60
40
20
0
50
100
150
200
250
300
350
400
자화 (emu/g)
온도 (K)

도면13


120
100
80
60
40
20
0
0
50
100
150
200
250
300
350
배열 [J/mole K]
온도 [K]

도면14


18.3
18.2
18.1
18
17.9
17.8
17.7
100
200
300
400
500
600
700
800
온도 (℃)
시간 (초)
B

도면15

