(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0081157
(43) 공개일자 2023년06월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 22/00 (2006.01) *C22C 30/00* (2006.01)
H01F 1/01 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C22C 22/00 (2013.01)
C22C 30/00 (2021.01)
(21) 출원번호 10-2021-0168964
(22) 출원일자 2021년11월30일
심사청구일자 2021년12월24일

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

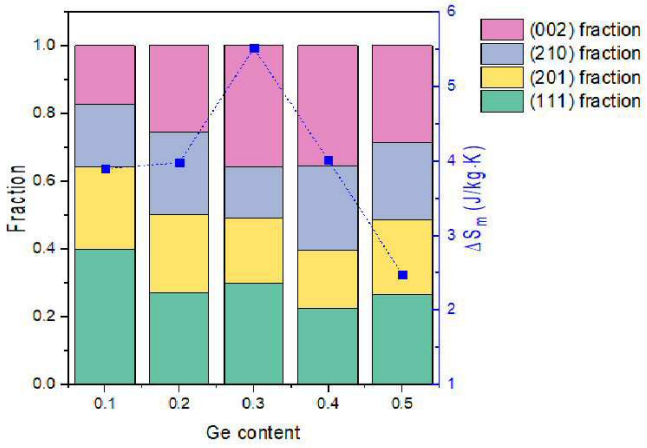
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **자기열량합금 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 높은 자기엔트로피 변화량($\triangle S_m$) 값을 가지며 고냉각능의 자기열량합금 및 이의 제조방법을 제공한다.

대 표 도 - 도7



(52) CPC특허분류
H01F 1/015 (2013.01)
(72) 발명자
강기훈
경상남도 창원시 성산구 중앙대로 33
정국채
경상남도 창원시 성산구 토월로27번길 18

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711139422
과제번호	PNK7590
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	국가과학기술연구회
연구사업명	한국재료연구원 운영비지원사업
연구과제명	(고체냉각소재) 고체냉각용 열자기소재 특성제어 및 냉각특성 검증기술 개발(1/5)
기 여 율	1/1
과제수행기관명	한국재료연구원
연구기간	2021.01.01 ~ 2021.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

화학식 $Mn_{2-a-b}Fe_aHf_bP_{1-c-d}Ge_cSi_d$ 로 표현되고,

$0.8 \leq a+b \leq 1.0$, $0 < b \leq 0.1$, $0.5 \leq c+d \leq 0.7$, $0.1 \leq d/c \leq 10$인 자기열량합금.

청구항 2

제1항에 있어서,

a는 0.99이고, b는 0.01이고, c+d는 0.6인 것인 자기열량합금.

청구항 3

제1항에 있어서,

$0.2 \leq d/c \leq 5$인 것인 자기열량합금.

청구항 4

제1항에 있어서,

(002) 결정면의 함량이 전체에 대하여 15 % 내지 50 %인 것인 자기열량합금.

청구항 5

제1항에 있어서,

Tc(Curie 온도)가 400 K 내지 600 K인 것인 자기열량합금.

청구항 6

제1항에 있어서,

2 내지 6 J/kg·K의 자기엔트로피 변화량($\triangle S_m$)을 가지는 자기열량합금.

청구항 7

제1항에 있어서,

100 내지 200 J/kg의 RCP(Relative cooling power)를 가지는 자기열량합금.

청구항 8

화학식 $Mn_{2-a-b}Fe_aHf_bP_{1-c-d}Ge_cSi_d$ 로 표현되는 조성의 자기열량합금 재료의 모합금을 제조하는 단계;

상기 제조된 모합금을 급속응고법(melt spinning)을 통하여 리본을 제조하는 단계; 및

상기 리본을 열처리하는 단계;를 포함하고,

상기 모합금의 조성에 있어 $0.8 \leq a+b \leq 1.0$, $0 < b \leq 0.1$, $0.5 \leq c+d \leq 0.7$, $0.1 \leq d/c \leq 10$인 것인 자기열량합금의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 리본을 제조하는 단계는 급속응고법(melt spinning)을 통하여 30 내지 50m/s의 속도로 리본을 제조하는 자기열량합금의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 열처리 단계는 900 내지 1200℃에서 열처리하는 자기열량합금의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 자기열량합금 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 구체적으로, 결정자기이방성 제어를 통해 냉각특성이 향상된 자기열량합금 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 자기냉각소재란 자화되면 가열되고, 탈자되면 냉각되는 자기열량 효과(MCE, Magnetocaloric Effect)을 이용하여 기존의 냉장고 및 에어컨에 사용되는 프레온 가스 냉매(CFC, chlorofluorocarbon) 없이 냉각시킬 수 있는 소재이다.

[0004] 도 1은 자기 배열에 따른 냉각 및 발열을 나타낸 도면이다. 자기열량 효과를 사용하는 시스템은 기계는 열 에너지를 자기 일(magnetic work)로 전환하는 열자기 장치에서부터 자기 일이 저온의 공급원으로부터의 열 에너지를 고온의 싱크로 전환하는데 사용되는(또는 그 반대로) 열 펌프까지 적용될 수 있다. 일반적으로 열자기, 열전기적 및 열자석 발전기, 자기 냉동기, 열교환기, 열펌프 또는 에어컨 시스템에 해당한다.

[0005] 특히 엔트로피 변화(ΔSm)에 영향을 미치는 여러 가지 요인들 중에 결정자기이방성은 합금이 지니는 고유한 특성으로써, 자기장이 주어졌을 때 소재의 결정학적 구조와 orientation에 따라 자화와 같은 자기적 특성이 다르게 거동하는 성질이다. 아래의 그림과 같이 자기장의 방향에 따라 자기모멘트가 쉽게 정렬될 수 있는 orientation을 가지면 낮은 세기의 자기장에도 포화 자화에 쉽게 도달할 수 있다. 이때의 orientation을 자화용이축(easy magnetization direction)이라고 명명한다. 이와 반대인 자화곤란축(hard magnetization direction)을 포함하는 orientation을 가지면 포화 자화에 도달하기 위해 매우 강한 자기장이 필요하다. 따라서 자기열량소재가 인가된 자기장에 대하여 자화용이축의 분율이 높을 경우, 낮은 세기의 자기장에도 포화 자화에 쉽게 도달할 수 있기 때문에 ΔSm의 향상이 가능하다.

[0006] 따라서 자기열량합금의 intrinsic 특성(결정구조, 불순물 함량, 결정자기이방성 등)의 제어를 통해 자기열량효과를 향상시킬 수 있는 방법이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 1. 대한민국 공개특허 제10-2013-0051440호

(특허문헌 0002) 2. 대한민국 공개특허 제10-2012-0135233호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 결정자기이방성의 제어를 통한 높은 자기엔트로피 변화량($\triangle S_m$) 값을 가지며 고냉각능의 자기열량합금 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0010] 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

[0012] 본 발명의 일 측면에 따르면, 화학식 $Mn_{2-a-b}Fe_aHf_bP_{1-c-d}Ge_cSi_d$ 로 표현되고, $0.8 \leq a+b \leq 1.0$, $0 < b \leq 0.1$, $0.5 \leq c+d \leq 0.7$, $0.1 \leq d/c \leq 10$인 자기열량합금이 제공된다.

[0013] 본 발명의 일 측면에 따른 자기열량합금은, a는 0.99이고, b는 0.01이고, c+d는 0.6인 것일 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 측면에 따른 자기열량합금은, $0.2 \leq d/c \leq 5$일 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 측면에 따른 자기열량합금은, (002) 결정면의 함량이 전체에 대하여 15 % 내지 50 %인 것일 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 측면에 따른 자기열량합금은, Tc(Curie 온도)가 400 K 내지 600 K인 것일 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 측면에 따른 자기열량합금은, 2 내지 6 J/kg·K의 자기엔트로피 변화량($\triangle S_m$)을 가지는 것일 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 측면에 따른 자기열량합금은, 100 내지 200 J/kg의 RCP(Relative cooling power)를 갖는 것일 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 측면에 따르면, 화학식 $Mn_{2-a-b}Fe_aHf_bP_{1-c-d}Ge_cSi_d$ 로 표현되는 조성의 자기열량합금 재료의 모합금을 제조하는 단계; 상기 제조된 모합금을 급속응고법(melt spinning)을 통하여 리본을 제조하는 단계; 및 상기 리본을 열처리하는 단계;를 포함하고, 상기 모합금의 조성에 있어 $0.8 \leq a+b \leq 1.0$, $0 < b \leq 0.1$, $0.5 \leq c+d \leq 0.7$, $0.1 \leq d/c \leq 10$인 것인 자기열량합금의 제조방법이 제공된다.

[0020] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 리본을 제조하는 단계는 급속응고법(melt spinning)을 통하여 30 내지 50m/s의 속도로 리본을 제조하는 것일 수 있다.

[0021] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 열처리 단계는 900 내지 1200℃에서 열처리하는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0023] 본 발명의 일 구현예에 따른 자기열량합금은 높은 자기엔트로피 변화량($\triangle S_m$) 값을 가지며 냉각 효율이 우수하여 상대적 냉각 효율이 높을 수 있다.

[0024] 본 발명의 일 구현예에 따른 자기열량합금은 실온보다 고온의 Tc(Curie 온도)를 가져 극한 조건에서 적용되는 냉각 시스템 등에 활용될 수 있다.

[0025] 본 발명의 일 구현예에 따른 자기열량합금은 자화용이축에 해당하는 결정면을 다량 포함하고, 자화곤란축에 해

당하는 결정면을 소량 포함하여 자기열량특성이 우수할 수 있다.

[0026] 본 발명의 일 구현예에 따른 자기열량합금의 제조방법은 자기열량효과가 우수한 상을 포함하고 균일한 자기열량합금을 제공할 수 있다.

[0027] 본 발명의 효과는 상술한 효과로 한정되는 것은 아니며, 언급되지 아니한 효과들은 본원 명세서로부터 당업자에게 명확히 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 자기배열에 따른 냉각 및 발열을 나타낸 모식도이다.

도 2는 일반적인 형태의 ΔS-T 곡선 그래프이다.

도 3은 실시예 1 내지 5에서 제조한 자기열량합금의 XRD 패턴이다.

도 4는 육방정계 결정구조에 있어 각 결정면의 법선벡터 방향 개략도 및 육방정계 결정구조에 있어 자화 벡터가 C축과 이루는 각도의 개략도이다.

도 5는 일반적인 형태의 히스테리시스 곡선과 적분 영역을 구하는 식이다.

도 6는 결정자기이방성 에너지 상수를 구하는 과정을 나타낸 도면이다.

도 7은 실시예 1 내지 5의 자기열량합금의 각 결정면 분율과 자기엔트로피 변화량(ΔS_m)의 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 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.

[0031] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0032] 본원 명세서 전체에서, 단위 "중량부"는 각 성분간의 중량의 비율을 의미할 수 있다.

[0033] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"는 "A 및 B, 또는 A 또는 B"를 의미한다.

[0034] 이하, 본 발명에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.

[0035] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 화학식 $Mn_{2-a-b}Fe_aHf_bP_{1-c-d}Ge_cSi_d$ 로 표현되고, $0.8 \leq a+b \leq 1.0$, $0 < b \leq 0.1$, $0.5 \leq c+d \leq 0.7$, $0.1 \leq d/c \leq 10$인 자기열량합금이 제공된다. 상기 자기열량합금은 Mn, Fe, Hf, P, Ge 및 Si를 구성 원소로 포함하는 6성분계 합금으로서, Ge 및 Si를 적정 범위의 함량비로 포함하여 자기열량효과를 향상시킬 수 있다.

[0036] 본 발명의 일 구현예에 따른 자기열량합금은 높은 자기엔트로피 변화량($\triangle S_m$) 값을 가지며 냉각 효율이 우수하여 상대적 냉각 효율이 높을 수 있고, 실온보다 고온의 Tc(Curie 온도)를 가져 극한 조건에서 적용되는 냉각 시스템 등에 활용될 수 있다.

[0037] 또한 본 발명의 일 구현예에 따른 자기열량합금은 상기 조성을 가짐으로써 자화용이축에 해당하는 결정면을 다량 포함하고, 자화곤란축에 해당하는 결정면을 소량 포함하여 자기엔트로피 변화량이 높음에 따라 자기열량특성이 우수할 수 있다.

[0038] Curie 온도(Tc)는 자기열량 재료에 있어서 상(phase) 전이가 발생할 때 나타나는 온도로서, 온도가 감소할 때 Curie 온도(Tc) 부근에서 상자성체에서 강자성체로 변하므로, 자기 냉각 기술이 응용될 수 있는 범위의 제품 내지 시스템들이 작동되는 온도 범위를 고려하여, 자기 냉각 기술의 원리가 되는 자기열량효과가 나타나는 온도의 목적 값을 갖는 자기열량재료를 선정할 수 있다.

[0039] 본 발명의 일 구현예에 따른 자기열량합금은, Tc(Curie 온도)가 실온보다 높을 수 있고, 구체적으로는 400 K 내지 600 K, 450 K 내지 600 K, 500 K 내지 600 K, 520 K 내지 600 K, 550 K 내지 600 K 또는 560 K 내지 600 K인 것일 수 있다. 상기 온도 범위 내의 Tc를 갖는 경우, 열펌프, 전기차, 데이터 센터 등의 분야에서 적용될 수

있다.

[0040] 본 발명의 일 구현예에 따른 자기열량합금은, a는 0.99이고, b는 0.01이고, c+d는 0.6인 것일 수 있다. 즉, 상기 자기열량합금은 화학식 $MnFe_{0.99}Hf_{0.01}P_{0.4}Ge_{0.6-d}Si_d$ 로 표현되고, $0.1 \leq d/(0.6-d) \leq 10$일 수 있다. 상기 조성을 만족하는 경우, 자기열량합금의 자기엔트로피 변화량($\triangle S_m$)이 높을 수 있다.

[0041] 본 발명의 일 구현예에 따른 자기열량합금은, $0.2 \leq d/c \leq 5$일 수 있다. 즉, 상기 자기열량합금에 포함된 Si 대 Ge의 원자수 비가 5:1 내지 1:5일 수 있다. 또한, 본 발명의 일 구현예에 따른 자기열량합금은, $0.2 \leq d/c \leq 1$, $0.5 \leq d/c \leq 2$ 또는 $0.5 \leq d/c \leq 1$일 수 있다. 상기 식을 만족하는 경우, 상기 자기열량합금은 자기열량합금의 자기엔트로피 변화량($\triangle S_m$)이 높을 수 있다.

[0042] 자기열량재료의 자기열량특성에 영향을 미치는 요소들은 여러가지가 있으며, 대표적으로 합금의 조성이 있다. 그러나 이에 더하여 합금의 결정자기이방성도 자기열량특성에 영향을 미친다. “결정자기이방성”이란, 자기장이 인가되었을 때 소재의 결정학적 구조와 방위에 따라 자화와 같은 자기적 특성이 다르게 거동하는 성질이다. 구체적으로, 모든 물체는 자기장이 인가되는 경우 해당 자기장의 방향으로 정렬되는 성질을 가진다. 이러한 성질이 강하고 약함, 또는 쉽고 어려움에 따라 자성체가 분류되나, 상기 결정자기이방성이 우수한 재료의 경우는 자기장이 인가되었을 때 자기장의 방향에 따른 자기모멘트의 정렬이 쉬우며, 낮은 세기의 자기장에도 포화 자화에 쉽게 도달할 수 있고, 이러한 특정 방위에 해당하는 자화용이축(easy magnetization direction)을 가지고 있다고 할 수 있다.

[0043] 자기열량재료에 포함되는 결정면에 대하여, 에너지 관계식을 통하여 도출하는 상수를 통해 자기열량합금의 결정자기이방성을 결정할 수 있다. 이는 후술하는 실시예에서의 값을 이용하여 설명하도록 한다.

[0044] 본 발명의 일 구현예에 따른 자기열량합금은, (002) 결정면의 함량이 전체에 대하여 15 % 내지 50 %, 15 % 내지 40 %, 17 % 내지 40 %, 17 % 내지 36 %, 25 % 내지 36 %, 28 % 내지 36 % 또는 30 % 내지 36 % 인 것일 수 있다. (002) 결정면은 자화용이축으로서, 상기 범위 내의 함량으로 상기 자기열량합금에 포함되는 경우 결정자기이방성이 우수하여 자기열량특성이 우수할 수 있다.

[0045] 본 발명의 일 구현예에 따른 자기열량합금은, (210) 결정면의 함량이 전체에 대하여 10 % 내지 30 %인 것일 수 있다. (210) 결정면은 자화곤란축으로서, 상기 범위 내의 함량으로 상기 자기열량합금에 소량 포함되는 경우 결정자기이방성이 우수하여 자기열량특성이 우수할 수 있다.

[0046] 본 발명의 일 구현예에 따른 자기열량합금은, (002) 결정면의 함량이 (210) 결정면의 함량보다 높을 수 있다. 즉, 자화용이축이 자화곤란축보다 높은 함량으로 자기열량합금에 포함됨으로써 결정자기이방성이 우수하여 자기열량특성이 우수할 수 있다.

[0047] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 결정면의 함량은 자기열량합금의 X선 회절(XRD) 패턴의 피크 아래 면적을 적분으로 계산하여 도출한 값일 수 있다. 구체적으로, XRD 패턴의 각 피크 아래의 면적을 적분하여, 총 계를 100%로 할 때, 어느 결정면에 해당하는 피크의 면적 값이 갖는 분율을 계산하여 이를 결정면의 전체에 대한 함량으로 할 수 있다.

[0048] 자기냉각 기술에 사용되는 물질은 상자성-강자성 간의 전이가 발생하는 온도인 큐리온도(Tc) 부근에서 가장 높은 자기 엔트로피 변화(ΔS)를 보이며, 이후 온도를 높이거나 낮추면 자기 엔트로피 변화도 줄어들게 된다. 도 2에 일반적인 형태의 ΔS-T 곡선 그래프를 나타내었다. 이때 ΔS-T 곡선에서 가장 높은 ΔS 값의 반치전폭(Full Width at Half Maximum, FWHM)에 해당하는 ΔT가 구해지고, $\Delta S \times \Delta T$ 값이 상대적인 냉각효율(Relative Cooling Power; RCP)로 불린다. 따라서 자기냉각 재료의 RCP는 ΔS 및 ΔT에 의해 직접적인 영향을 받으므로, ΔS 및 ΔT가 높은 값을 갖는 자기냉각 재료의 RCP가 우수할 수 있다.

[0049] 본 발명의 일 구현예에 따른 자기열량합금은, 2 내지 6 J/kg·K, 3 내지 6 J/kg·K, 3.5 내지 6 J/kg·K, 4 내지 6 J/kg·K, 5 내지 6 J/kg·K 또는 5.5 내지 6 J/kg·K의 자기엔트로피 변화량($\triangle S_m$)을 가지는 것일 수 있다. 상기 범위 내의 자기엔트로피 변화량($\triangle S_m$)을 가지는 경우, 자기냉각효율이 우수할 수 있다.

[0050] 본 발명의 일 구현예에 따른 자기열량합금은, 100 내지 200 J/kg, 130 내지 200 J/kg, 140 내지 200 J/kg, 150 내지 200 J/kg, 160 내지 200 J/kg 또는 190 내지 200 J/kg 의 RCP(Relative cooling power)를 갖는 것일 수 있다.

[0051] 또한, 자기열량효과가 나타나는 온도의 범위(ΔT)가 넓을수록 냉각 능력이 우수하기 때문에, 서로 다른 Curie 온도 (Tc)를 가지는 여러 개의 재료들을 함께 사용하여(layered MCMs) 냉각 능력을 향상시킬 수 있다. 즉, 서로 다른 큐리온도를 가지는 여러 개의 재료들을 함께 사용하는 경우, 도 2의 그래프에서 피크의 넓이가 넓은 형태의 그래프로 나타나는 것일 수 있고, 이에 따라 ΔT(곡선의 반치전폭)가 증가하여 RCP가 증가할 수 있다.

[0052] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 화학식 $Mn_{2-a-b}Fe_aHf_bP_{1-c-d}Ge_cSi_d$ 로 표현되는 조성의 자기열량합금 재료의 모합금을 제조하는 단계; 상기 제조된 모합금을 급속응고법(melt spinning)을 통하여 리본을 제조하는 단계; 및 상기 리본을 열처리하는 단계;를 포함하고, 상기 모합금의 조성에 있어 $0.8 \leq a+b \leq 1.0$, $0 < b \leq 0.1$, $0.5 \leq c+d \leq 0.7$, $0.1 \leq d/c \leq 10$인 것인 자기열량합금의 제조방법이 제공된다.

[0053] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 우선 화학식 $Mn_{2-a-b}Fe_aHf_bP_{1-c-d}Ge_cSi_d$ ($0.8 \leq a+b \leq 1.0$, $0 < b \leq 0.1$, $0.5 \leq c+d \leq 0.7$, $0.1 \leq d/c \leq 10$)로 표현되는 조성의 자기열량합금 재료의 모합금을 제조한다. 상기 모합금을 제조하는 단계는, 일예로 아크 멜팅법(acr melting)을 통해 모합금을 제조하는 것일 수 있다.

[0054] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 리본을 제조하는 단계는 급속응고법(melt spinning)을 통하여 30 내지 50m/s의 속도로 리본을 제조하는 것일 수 있다.

[0055] 상기 급속응고법(melt spinning)은 노즐을 통해 분사되는 액상이 빠르게 회전하는 Cu wheel에 접촉하면서 순간적으로 응고되어 리본 형태의 합금을 제조할 수 있다. 급속응고법(melt spinning)으로 제작된 합금은 미세한 미세구조를 만들 수 있으며, 용질 용해도를 증가시킬 수 있다. 또한 macro-segregation 또는 micro-segregation을 줄일 수 있으며 metastable phases를 형성시킬 수 있는 장점이 있다. 그리고 벌크로 제작하는 방법보다 균일한(homogeneous) 상을 얻기 위한 열처리 시간을 줄일 수 있다.

[0056] 급속응고법(melt spinning) 공정으로 리본을 제작할 때 급냉이 진행되면서 내부에 존재할 수 있는 기공이나 dislocation(전위)과 같은 결함들을 감소시킬 수 있어 특성을 향상시킬 수 있고, 급속응고 공정에서 일부 결정화가 일어나며, 열처리를 통해 보다 상을 안정화할 수 있으며 불순물 상의 함량이 감소한 자기열량합금을 얻을 수 있다.

[0057] 상기 아크 멜팅법(arc melting) 및 급속응고법(melt spinning)을 이용하여 제작한 합금은 열적 또는 자기장 순환 동안, 부피 변화로부터 생성된 스트레인이 벌크 조작의 파단을 야기하는 기계적 안정성 측면의 한계를 극복할 수 있다.

[0058] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 열처리 단계는 900 내지 1200℃에서 열처리하는 것일 수 있다. 상기 열처리 단계는 상기 리본을 자기열량효과가 우수한 상의 제조 및 균질화를 위해 열처리하는 단계이다. 상기 열처리 단계는 고진공 열처리로를 통해 10^{-6} 내지 10^{-4} Torr의 진공상태에서 900 내지 1200℃에서 10 내지 15시간동안 열처리 할 수 있다.

[0059] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 제조된 자기열량합금은 리본 형태일 수 있다. 또한, 리본 형태인 자기열량합금을 적용하고자 하는 분야에 따라 후가공할 수 있다. 예를 들어, 리본을 분쇄하여 분말 형태로 제조할 수 있으며, 리본을 스택하여 벌크화하여 사용하는 것일 수도 있다.

[0060] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 기술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 명세서의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0062] **실시예 1**

[0063] 2N~3N grade의 Mn, Fe, P(Mn_2P 또는 FeP 형태로 사용), Ge, Si, Hf 원소를 사용하여 진공 arc 용해로를 통해 용해하여 $MnFe_{0.99}Hf_{0.01}P_{0.4}Ge_{0.1}Si_{0.5}$의 조성을 갖는 모합금을 제조하고, 제조된 모합금을 급속 응고법(melt spinning)을 활용하여 39.3m/s의 속도로 폭 3~4mm의 리본을 제조하고 950 ℃에서 12 시간동안 열처리하여 자기열량합금을 제조하였다.

[0065] **실시예 2**

[0066] $MnFe_{0.99}Hf_{0.01}P_{0.4}Ge_{0.2}Si_{0.4}$의 조성을 갖는 모합금을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 자기열량 합금을 제조하였다.

[0068] **실시예 3**

[0069] $MnFe_{0.99}Hf_{0.01}P_{0.4}Ge_{0.3}Si_{0.3}$의 조성을 갖는 모합금을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 자기열량 합금을 제조하였다.

[0071] **실시예 4**

[0072] $MnFe_{0.99}Hf_{0.01}P_{0.4}Ge_{0.4}Si_{0.2}$의 조성을 갖는 모합금을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 자기열량 합금을 제조하였다.

[0074] **실시예 5**

[0075] $MnFe_{0.99}Hf_{0.01}P_{0.4}Ge_{0.5}Si_{0.1}$의 조성을 갖는 모합금을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 자기열량 합금을 제조하였다.

[0077] **실험예 1: XRD 패턴 분석**

[0078] 상기 실시예 1 내지 5에서 제조한 자기열량합금에 대하여 X선 회절 분석을 수행하여 XRD 패턴을 수득하였다.

[0079] 도 3에 실시예 1 내지 5에서 제조한 자기열량합금의 XRD 패턴을 나타내었다.

[0080] 도 3를 참조하면, 약 39°, 42~43°, 43~45°, 54~56°에서 각각 결정면 (111), (201), (210), (002)의 피크가 메인 피크로 나타나는 것을 확인할 수 있다. 상기 4개의 피크들은 $Mn_{1.29}Fe_{0.71}P_{0.45}Si_{0.55}$ 상에 해당하는 피크이다.

[0082] **실험예 2: 자기열량합금의 결정자기이방성 확인**

[0083] 상기 도 3에서 확인된 XRD 패턴에 있어서, 실시예 1 내지 5의 각 피크 아래의 면적을 적분하여 전체에 대한 각 결정면의 분율과, C 축 및 각 결정면의 법선벡터와의 각도(Θ)를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0085]

단위: %	Si/Ge	(002)	(210)	(111)	(201)
Θ(°)	-	0	90	62.1	75.2
실시예 1	5	0.173	0.185	0.399	0.243
실시예 2	2	0.255	0.243	0.272	0.230
실시예 3	1	0.358	0.151	0.300	0.191
실시예 4	0.5	0.354	0.249	0.226	0.171
실시예 5	0.2	0.287	0.228	0.265	0.220

[0086] 도 4의 (a)에 육방정계 결정구조에 있어 각 결정면의 법선벡터 방향을 개략적으로 나타내었다. 도 4의 (a)를 참조하면, a_1 내지 a_3로 구성되는 면에 수직인 C축이 존재하며, 각 결정면의 법선에 해당하는 벡터를 원점을 중심으로 나타내었다.

[0087] 육방정계 결정구조인 상기 자기열량합금의 각 결정면에 따른 결정자기이방성 에너지는, 하기 식 1로 표현될 수

있다.

[0088] [식 1]

[0089] $E = K_0 + K_1\sin^2\Theta + K_2\sin^4\Theta$

[0090] 상기 식에서, K_0, K_1, K_2는 각각 자기이방성 상수이고, Θ는 C 축과 결정면의 자화벡터와의 각도이다.

[0091] 상기 자기이방성 상수가, 하기 식 중 어느 하나를 만족함에 따라 해당 재료의 자기이방성을 결정할 수 있다(K_0는 무시할 수 있다).

[0092] 1) $K_1 = K_2 = 0$ 인 경우: 등방성 자기열량합금

[0093] 2) $K_1 > 0$, $K_2 > -K_1$: C축이 자화용이축인 자기열량합금(자화 벡터의 방향과 C축의 방향이 동일함)

[0094] 3) $K_1 > 0$, $K_2 < -K_1$: 기저면이 자화용이축인 자기열량합금(자화 벡터의 방향과 C축의 방향이 수직 관계에 있음)

[0095] 4) $-2K_2 < K_1 < 0$: 원뿔면이 자화용이축인 자기열량합금(자화 벡터의 방향과 C축의 방향이 일정 각도를 이룸)

[0096] 도 4의 (b)에 육방정계 결정구조에 있어 자화 벡터가 C축과 이루는 각도를 나타내었다. 도 4의 (b)를 참조하면, 상기 3)의 경우는 자화 벡터(Ms)가 C축과 이루는 각도(붉은색으로 표시)가 90 ° 인 경우, 즉 자화 벡터가 C축과 수직한 기저면과 일치하는 경우에 해당할 수 있고, 상기 4)의 경우는 자화 벡터가 C축과 이루는 각도가 0 ° 또는 90 ° 가 아닌 일정 값일 수 있고, 이에 따라 C축과의 각도가 해당 일정 값을 만족하는 자화 벡터의 집합이 원뿔면으로서 자화용이축인 것일 수 있다.

[0097] 또한, 상기 결정자기이방성 에너지는 해당 재료에 인가된 자기장에 따른 것이고, 이 에너지는 재료의 히스테리시스 곡선 적분값에 대응한다. 구체적으로, 히스테리시스 곡선에 있어 포화자화도까지의 지점에 있어, 자기장을 적분하여 이를 구할 수 있다. 도 5에 일반적인 형태의 히스테리시스 곡선과 적분 영역을 구하는 식을 나타내었다.

[0098] 즉, 상기 식 1의 E와 도 5의 W는 동일할 수 있고, 자기열량합금에 여러 결정면이 포함되어 있는 경우라면 하기 식 2가 성립할 수 있다.

[0099] [식 2]

[0100] $W = \sum(f \cdot E)$

[0101] 상기 식 2에서, f는 각 결정면의 전체에 대한 분율일 수 있다.

[0102] 상기 식 1, 식 2 및 표 1의 값을 이용하여 상수값을 구할 수 있고, 그 구체적인 과정은 도 6에 나타내었다.

[0103] 도 6을 참조하면, 구해진 K_1 및 K_2 값이 상기 3)의 경우를 만족하고, 결과적으로 기저면이 자화용이축인 것을 확인할 수 있으며, 그 법선벡터의 방향이 C축과 동일한, 즉 상기 표 1에서의 Θ값이 0° 인 (002) 결정면이 자화용이축인 점을 확인할 수 있다.

[0105] **실험예 3: 자기열량효과 평가**

[0106] 상기 실시예 3에서 제조한 자기열량합금에 대하여 VSM(Vibrating Sample Magnetometer)을 통해 자기열량 특성을 평가하였다. VSM은 Hall probe에 의해 가한 인가 자장을 기록하고 시료의 자화값은 패러데이 법칙에 의해서 시료에 진동을 가할 때 얻어지는 기전력을 기록하여 시료의 자화값을 측정한다. 이를 통해 Curie 온도(Tc)와 자기엔트로피 변화량(ΔS_M)을 구하여 상대적 냉각효율을 계산함으로서 자기열량효과를 간접적(indirectly)으로 측정할 수 있다.

[0107] 상대적 냉각효율(RCP)은 전술한 바와 같이 ΔS-T 곡선에서 가장 높은 ΔS 값의 반치전폭(Full Width at Half Maximum, FWHM)에 해당하는 ΔT를 구하여, ΔS x ΔT 값으로 계산할 수 있다.

[0108] 상기와 같이 측정한 실시예 3에서 제조한 자기열량합금의 Tc는 565 K이고, S_m 는 5.513 J/kg·K 이고, T_{FWHM}는 34.776 K이고, 상대적 냉각효율(RCP)은 191.72 J/kg 이었다.

[0109] 실시예 1, 2, 4, 5에서 제조한 자기열량합금에 대하여 각각 상기와 동일한 방법으로 측정을 수행하고, 하기 표 2에 실시예 1 내지 5의 자기열량합금의 큐리온도(T_c) 및 자기엔트로피 변화량(ΔS_m) 을 나타내었다.

표 2

[0110]

	조성	Si/Ge	T_c (K)	S_m (J/kg · K)
실시예 1	$MnFe_{0.99}Hf_{0.01}P_{0.4}Ge_{0.1}Si_{0.5}$	5	469	3.895
실시예 2	$MnFe_{0.99}Hf_{0.01}P_{0.4}Ge_{0.2}Si_{0.4}$	2	523	3.976
실시예 3	$MnFe_{0.99}Hf_{0.01}P_{0.4}Ge_{0.3}Si_{0.3}$	1	565	5.513
실시예 4	$MnFe_{0.99}Hf_{0.01}P_{0.4}Ge_{0.4}Si_{0.2}$	0.5	557	4.016
실시예 5	$MnFe_{0.99}Hf_{0.01}P_{0.4}Ge_{0.5}Si_{0.1}$	0.2	557	2.477

[0111] 또한, 도 7에 실시예 1 내지 5의 자기열량합금의 각 결정면 분율과 자기엔트로피 변화량(ΔS_m)을 나타내었다.

[0112] 표 2 및 도 7을 참조하면, Ge의 함량이 증가할수록 큐리온도(T_c) 및 자기엔트로피 변화량(ΔS_m)은 증가했다가 감소하는 경향을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 특히 자기엔트로피 변화량의 경우, Ge/Si가 0.5 내지 1인 실시예 3 및 4가 4.000 J/kgK 이상의 높은 값을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

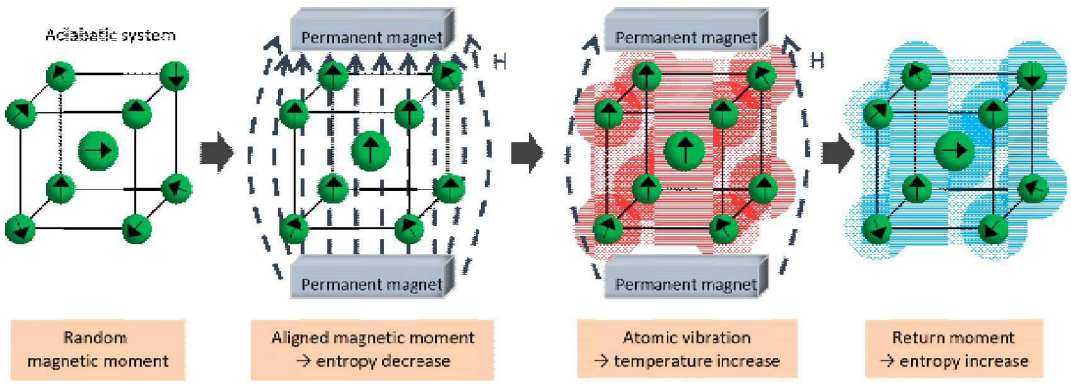
[0113] 또한, 자화용이축인 (002) 결정면의 함량이 가장 높은 실시예 3의 자기엔트로피 변화량(ΔS_m)이 가장 높은 것을 확인할 수 있다.

[0114] 결과적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 자기열량합금은 높은 큐리온도(Tc)를 가지며, 자기엔트로피 변화량(ΔS_m)이 높아 상대적 냉각효율이 우수한 것을 확인할 수 있다.

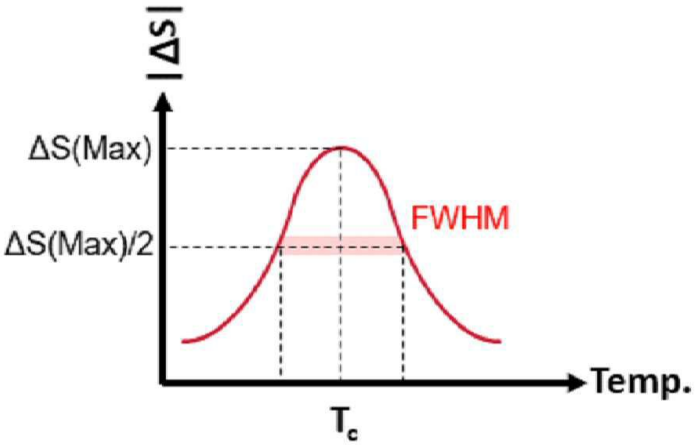
[0116] 이상에서 본 발명은 비록 한정된 실시예에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술사상과 아래에 기재될 특허청구범위의 균등범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

도면

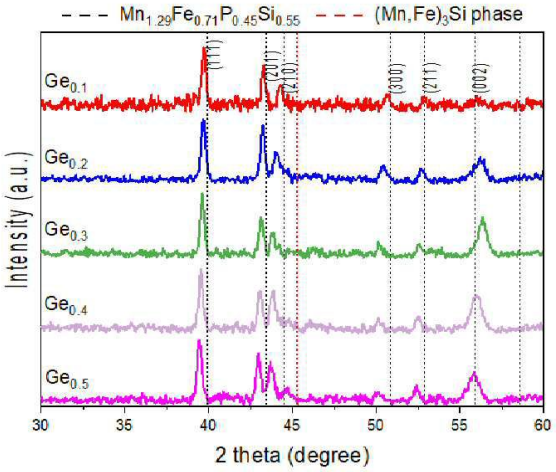
도면1



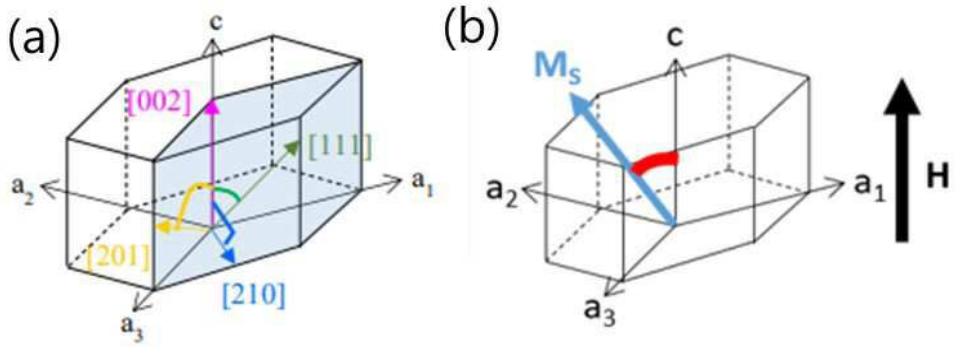
도면2


|ΔS|
ΔS(Max)
ΔS(Max)/2
FWHM
Temp.
Tc

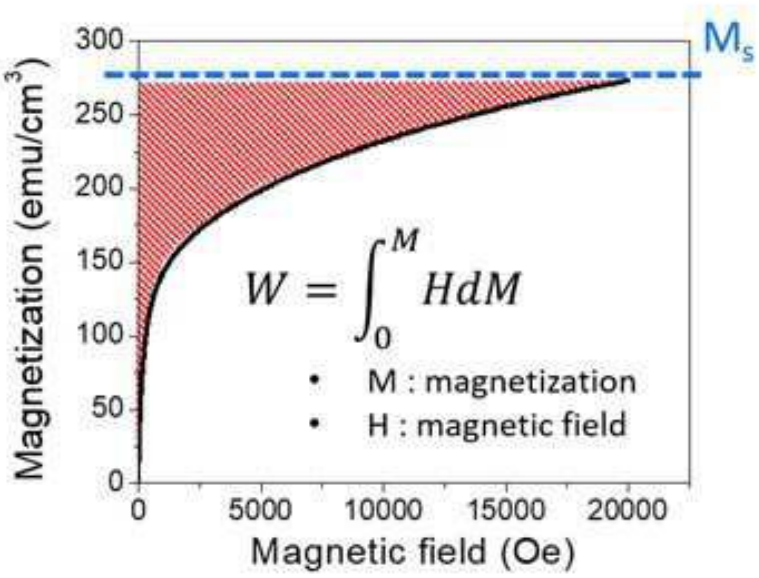
도면3


Mn1.29Fe0.71P0.45Si0.55
(Mn,Fe)3Si phase
Ge0.1
Ge0.2
Ge0.3
Ge0.4
Ge0.5
(111)
(201)
(210)
(300)
(211)
(002)
Intensity (a.u.)
30
35
40
45
50
55
60
2 theta (degree)

도면4


(a)
c
[002]
[111]
a2
a1
[201]
[210]
a3
(b)
MS
c
a2
a1
H
a3

도면5



도면6

$$E_{111} = K_0 + K_1 sin^2(62.1) + K_2 sin^4(62.1)$$

$$= K_0 + 0.78K_1 + 0.61K_2$$

$$E_{201} = K_0 + K_1 \sin^2(75.2) + K_2 \sin^4(75.2)$$

$$= K_0 + 0.93K_1 + 0.87K_2$$

$$E_{210} = K_0 + K_1 \sin^2(90) + K_2 \sin^4(90)$$

$$= K_0 + K_1 + K_2$$

$$E_{002} = K_0 + K_1 \sin^2(0) + K_2 \sin^4(0)$$

$$= K_0$$

$$W_{Ga0.1} = (f_{111} \times E_{111}) + (f_{201} \times E_{201}) + (f_{210} \times E_{210}) + (f_{002} \times E_{002})$$

$$= K_0 + 0.72221K_1 + 0.6398K_2$$

$$W_{Ga0.2} = (f_{111} \times E_{111}) + (f_{201} \times E_{201}) + (f_{210} \times E_{210}) + (f_{002} \times E_{002})$$

$$K_0 + 0.66906K_1 + 0.60902K_2$$

$$W_{Ga0.3} = (f_{111} \times E_{111}) + (f_{201} \times E_{201}) + (f_{210} \times E_{210}) + (f_{002} \times E_{002})$$

$$= K_0 + 0.56263K_1 + 0.50017K_2$$

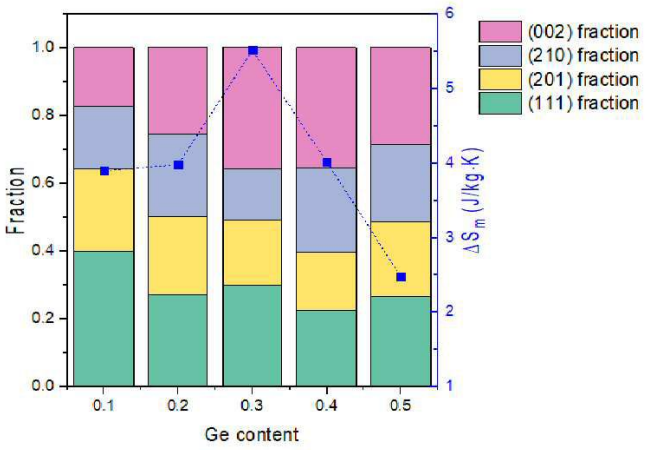
(① $W_{Ga0.1}$ - $W_{Ga0.2}$ and ② $W_{Ga0.2}$ - $W_{Ga0.3}$)

$$K_1 = 2012915.32$$

$$K_2 = -2936011.12$$

$\therefore$ $K_1 \geq 0$ and $K_2 < -K_1$ (K_0는 무시가능)

도면7


(002) fraction
(210) fraction
(201) fraction
(111) fraction
Fraction
Ge content
ΔS_m (J/kg·K)
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
1
2
3
4
5
6