

실온 자기냉동의 최근 연구개발 동향

이 종 석[†]

강릉대학교 정밀기계공학과

Recent R&D Trend in Magnetic Refrigeration at Room Temperature

Jong Suk Lee[†]

ABSTRACT: The 1st International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature was held at Montreux, Switzerland during September 27-30, 2005. The conference was the first of its kind to bring together about 140 scientists and engineers interested in magnetic refrigeration in one place. The magnetocaloric effect was discovered in 1881, however, magnetic refrigeration at room temperature was demonstrated to be viable in 1997. Since then, R&D efforts toward magnetic refrigeration have been on the rise around the world, in both areas of systems and materials. The conference reflected the recent R&D trend in magnetic refrigeration at room temperature, which includes the use of permanent magnet instead of superconductor magnet, switch from reciprocating to rotary magnetic refrigeration system, development of magnetic materials based on transition metal elements besides rare earth materials such as gadolinium(Gd).

Key words: Magnetic refrigeration(자기냉동), Room temperature(실온), Magnetocaloric effect (자기열량효과), Permanent magnet(영구자석), Rotary magnetic refrigeration system(회전식 자기냉동 시스템)

1. 서 론

자기냉동(magnetic refrigeration)의 역사를 보면, 1881년에 Warburg⁽¹⁾가 큐리온도 부근의 철에서 자기열량효과(magnetocaloric effect, MCE)를 처음으로 발견하면서 시작되었다. 자기열량효과는 자성재료에 자기장을 걸어주면 가열되고 자기장을 제거하면 냉각되는 현상을 말하며, 자성재료의 자기열량효과를 이용해서 저온을 생성시키는 방법을 자기냉동이라고 한다.

1926년과 1927년에 Debye⁽²⁾와 Giauque⁽³⁾가 각각 자기열량효과를 이용하여 극저온을 얻는 방법

을 제안하였으며, 이것은 1933년에 Giauque와 MacDougall⁽⁴⁾에 의해 실증되었는데, 그들은 자기장의 세기를 8 kOe에서 0으로 천천히 줄임으로써 $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 샘플을 3.4 K에서 0.53 K로 냉각시켰다. 이러한 방법은 단열소자법(adiabatic demagnetization)으로 불리며, 현재에도 0.0001 K 이하의 온도에 도달하는 데에 사용된다. 1950년도 이전의 연구는 절대온도 영도(0 K)에 도달하고자 하는 순수과학적인 노력으로서 open cycle을 이용한 단열냉각 방식을 추구하였으나, 1950년 이후부터는 공학적인 응용을 목적으로 closed cycle을 형성하는 자기냉동기에 관한 연구가 진행되었다.⁽⁵⁾

1976년에 Brown⁽⁶⁾은 최초로 실온에서 작동하는 자기냉동기를 보고하였다. 그는 가돌리늄(Gd)을 자기냉매로 사용하여 유체(물 80%와 에틸알

[†]Corresponding author

Tel.: +82-33-640-2393; fax: +82-33-640-2390

E-mail address: jslee@kangnung.ac.kr

코율 20%)를 재생시켜 7 T(tesla)의 큰 자기장에서 47°C의 온도차(고온부 46°C, 저온부 -1°C)를 얻었다. 한편, 1978년과 1982년에 Steyert⁽⁷⁾와 Barclay⁽⁸⁾는 능동자기재생기(active magnetic regenerator)의 개념을 소개되고 개발하였는데, 이는 자성재료가 냉매로서 뿐만 아니라 열전달유체의 재생기로도 사용되는 방식이다.

이상과 같은 자기냉동기술의 발달에 이어서 1997년에 미국의 Ames 연구소(Ames, Iowa)와 Astronautics사(Madison, Wisconsin)의 공동연구팀이 발표한 두 가지의 새로운 전전으로 인해 공기조화 및 냉동분야에 적용할 수 있는 실온 자기냉동기의 실용화 가능성이 한층 높아졌다. 이들의 연구결과는 (1) 자기냉동이 실온에서도 실현 가능한 기술이며, 증기압축식 냉동에 필적할 만하다는 것을 보인 것과 (2) 이미 알려져 있던 자기냉매보다 자기열량효과가 훨씬 큰 새로운 재료를 발견한 것이다. 이로써 자기냉동에 대한 관심과 기대가 한결 커졌으며, 실온 부근의 자기냉동에 대한 연구가 더욱 활발해졌다.

2005년 9월 27-30일에 걸쳐 스위스의 몽트뢰(Montreux)에서 제1회 실온 자기냉동 국제학술대회가 개최되었다. 이 학술대회는 자기냉동을 주제로 한 최초의 국제학술대회로서, 공식적으로 26개국에서 134명이 참가하였으며, 6개의 기조강연과 43편의 논문이 발표되었다. 자기냉동기술은 상용화를 염두에 두고 자기냉동 시스템과 자기냉동 재료의 두 분야로 나뉘어 개발되고 있는데, 이번 학술대회에서도 여기에 초점이 맞춰져, 초전도자석 대신 영구자석을 사용하는 것, 왕복식 시스템을 회전식 시스템으로 바꾸는 것, 가돌리늄(Gd)을 포함한 희토류 재료 외에 천이원소 계열의 자기재료를 개발하는 것 등에 관한 연구가 주류를 이루었다.

2. 자기냉동 시스템

이번 국제학술대회에서 시스템분야에는 2개의 기조강연과 16편의 논문이 발표되었다. 2편 이상의 논문을 발표한 나라는 미국, 스위스, 중국, 프랑스, 일본 등인데, 이 중에서 기술적으로 중요한 내용을 국가별로 요약하면 다음과 같다.

2.1 미국

Ames Laboratory, Astronautics사, University of Wisconsin 등에서 공동연구가 진행되고 있다. Astronautics사는 회전식 자기냉동기를 개발해, 희토류 재료와 천이원소 재료를 시험한 연구결과를 발표했다.

Astronautics사의 Zimm박사⁽⁹⁾가 회전식 자기냉동기의 구조와 성능에 대해 발표했다. 회전식 자기냉동기는 동사가 2001년부터 시험해 온 것인데, 1997년에 만들었던 4-행정 사이클 왕복식 자기냉동기의 개념을 유지하면서, 운전주파수를 높이고 베드를 Compact Disk(CD) 크기 정도로 줄인 것이다. 운전주파수를 높이면 자기재료를 적게 사용하고도 동일한 냉동능력을 얻을 수 있기 때문에 운전주파수를 높이는 것은 실용화의 측면에서 중요한 의미를 갖는다고 할 수 있다. 실제로 왕복식 자기냉동기는 3 kg 정도의 자기재료로 0.16 Hz로 운전됐지만, 회전식 자기냉동기는 150-170 g 정도의 자기재료로 2-4 Hz로 운전되었다. 자기재료의 비용만으로 두 시스템을 비교한다면 왕복식의 5% 수준으로 줄어든 셈이다.

회전식 자기냉동기의 구조는 Fig. 1에 보이는 것과 같이 1.5 Tesla 세기의 Nd₂Fe₁₄B 영구자석과 이 영구자석을 주기적으로 통과하는 원반으로 이루어져 있다. 원반은 3부분으로 분할되어 있는데, 3부분이 독립적으로 왕복식 냉동기의 핵심인 AMR(Active Magnetic Regenerator) 역할을 할 수 있도록 고온부, 저온부 냉각수가 배열되어 있다. 전체적으로 본다면 소형 AMR 3개를 원반 위에 병렬로 연결한 것이라고 할 수 있다.

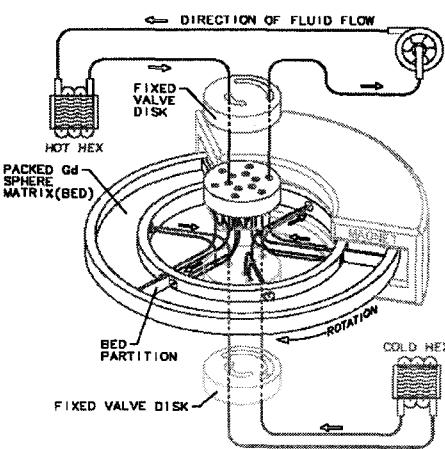


Fig. 1 Schematic of the rotary magnetic refrigerator of Astronautics.

자기재료는 Gd(지름 425~500 μm), GdEr 합금(Gd 94%, Er 6%, 지름 250~355 μm)을 조합해서 사용하거나, La(Fe_{0.88}Si_{0.12})₁₃H₁ (불규칙 형상 250~500 μm)을 단독으로 사용하였다. Gd과 GdEr 합금은 AMR 내부에 반반 사용됐는데, Gd이 고온측에, GdEr이 저온측에 사용되었다. 두 재료를 연속해서 배열한 것은 GdEr의 큐리 온도가 Gd보다 낮은 점을 이용해 AMR 전체의 온도폭을 넓히기 위한 것이다. LaFeSiH 재료는 시험개발 중인 것이기 때문에 단독으로 사용됐다.

회전식 자기냉동기의 성능은 COP[W/W]로 온도차가 10°C 일 때 120%, 15°C 일 때 80%, 18°C 일 때 50% 정도로 발표되었다. 수치만으로는 증기압축식 냉동기에 미치지 못하지만, 최근의 컴프레서가 효율 80% 수준의 모터를 쓰는 것에 비해, 자기냉동기는 부하 크기에 맞도록 전용으로 개발된 고효율 모터를 쓰지 않았다는 점을 감안하면, 자기냉동기의 성능이 컴프레서 시스템에 크게 접근했다고 할 수 있다.

University of Wisconsin에서는 Astronautics사의 왕복식 AMR의 열교환 특성을 수치적으로 해석한 것을 발표했다. AMR 내부의 냉각수와 자기재료에 관한 에너지 방정식을 각각 풀었는데, 계산의 편의를 위해 냉각수의 온도는 유동방향으로 1차원으로 가정했고, 축방향 전도는 무시했다. 자기재료의 온도도 냉각수가 흐르는 방향으로 1차원으로 가정했지만 에너지 방정식에 축방향 전도, AMR이 자장에 들어가면서 받게 되는 자기력, 자기재료 사이에 포집된 냉각수의 영향을 포함하였다. 이 수치모델은 자기재료 사이에 포집된 냉각수의 영향, 자기재료 내부의 온도구배에 관한 실험적 보정을 거쳐, Space Cooling과 수소를 액화하는 자기냉동시스템의 기초설계에 응용되었다.

2.2 일본

Tokyo 공업대의 Okamura 교수⁽¹⁰⁾가 中部電氣와 공동개발 중인 회전식 자기냉동기의 구조와 성능에 대해 발표했다. 中部電氣와 Toshiba도 2001년도에 4 Tesla 세기의 초전도자석과 AMR을 이용한 4-행정 사이클 왕복식 자기냉동기를 만들었는데, 미국의 Astronautics사와 마찬가지로 이를 영구자석을 쓰는 회전식으로 개량한 것이다.

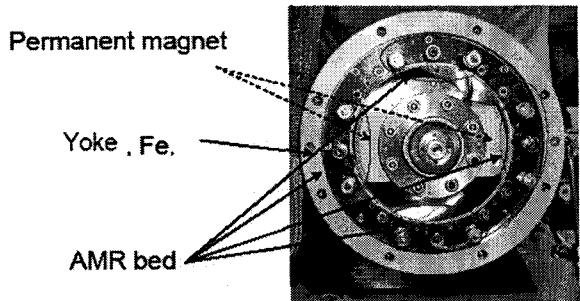


Fig. 2 Cross-sectional view of the magnetic refrigerator of Tokyo IT.

이들의 회전식 자기냉동기는 Fig. 2에 보이는 것과 같이 지름 27 cm, 길이 40 cm의 Fe yoke 내부에 0.77 Tesla 세기의 영구자석 2개를 마주보게 놓고, 큐리온도가 다른 4 종류의 자기재료 Gd_{0.91}Y_{0.09}(4°C), Gd_{0.94}Dy_{0.16}(5°C), Gd_{0.87}Dy_{0.13}(7°C), Gd_{0.89}Dy_{0.11}(10°C)를 차례로 250 g씩 채운 AMR 4개로 이루어져 있다. AMR이 4개이므로 필요한 자기재료는 모두 4 kg이 된다. (자기재료는 모두 지름 600 μm 정도의 구형이고, 각 자기재료 사이에는 mesh를 설치해 서로 섞이지 않도록 했다.)

2개의 자석은 모터의 구동에 의해 90°씩 회전과 정지를 반복하는데, 정지 위치가 AMR의 위치와 일치하도록 조절되기 때문에 AMR 2개는 자장 속에, 나머지 2개는 자장을 벗어난 상태에 있게 된다. 2개의 AMR에서 동시에 냉각효과를 얻을 수 있지만, 냉각수는 4개의 AMR을 모두 지나야 하기 때문에 펌프 손실이 클 수 있는 구조라고 할 수 있다.

이 회전식 자기냉동기의 성능은 고온부와 저온부의 온도차 약 8°C, 운전주파수 0.42 Hz로 운전했을 때 COP[W/W]가 60% 정도 밖에 되지 않았다. 그러나 전체적으로 시험개발 중인 물건이므로, 부하 크기에 맞춘 전용 모터를 사용하고, AMR에서의 열손실, 불완전한 1차 단열냉각, 펌프손실 등을 개선하면 효율이 크게 좋아질 것으로 예상된다.

Hokkaido 대의 Kawanami박사가 공냉식 AMR을 시험한 내용을 발표했다. 지금까지 자기냉동기는 물, 알코올과 같은 액체를 냉각제로 사용하는 시스템뿐이었지만, Hokkaido 대에서 처음으로 공기를 사용하는 시스템을 발표했다. Hokkaido 대 연구팀은 Gd 재료의 크기, 공극률에 따른 최적 풍량을 실험적으로 확인한 뒤, 간단한 수치계

산 모델을 만들어 실험결과와 비교해 두 결과가 일치하는 것도 확인했다.

2.3 프랑스

Grenoble 전자기술연구소(LEG)가 자장의 세기를 강하게 할 수 있는 연구를 하고 있으며, LEG 내의 3개의 연구소가 재료(Material), 시스템(System), 열 사이클(Thermal cycle)의 세 분야에 대해 분업과 협력을 하고 있다. 이와 별도로 Cooltech Appliances와 National Institute of Applied Science는 상용화에 관한 연구를 수행하고 있는데, 2006년에 자기냉동기술을 적용한 상품을 출시한다고 하였다.

LEG는 자장을 강화하는 연구내용을 발표했는데, 자화방향이 다른 8개의 자석을 실린더 형태로 조립한 Halbach Cylinder, Double Halbach Cylinder에 대해 FEM 해석을 하고, 왕복식 AMR에 적용해 성능시험을 했다. Fig. 3과 Fig. 4는 각각 Halbach Cylinder와 Double Halbach Cylinder에 대한 FEM 해석결과를 보여준다.

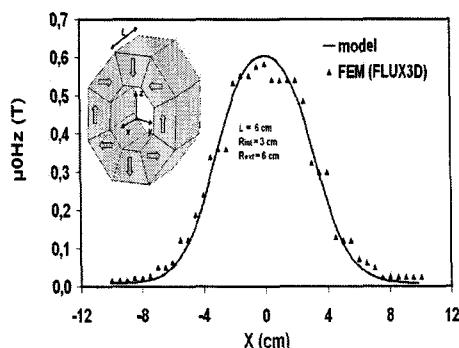


Fig. 3 Magnetic field in a Halbach Cylinder.

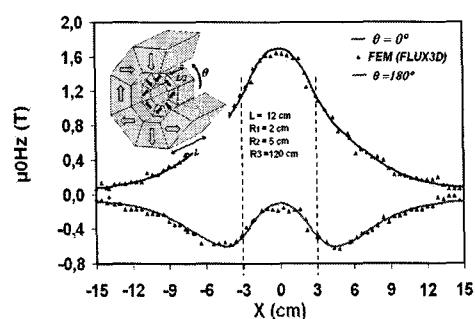


Fig. 4 Magnetic field in a double Halbach Cylinder.

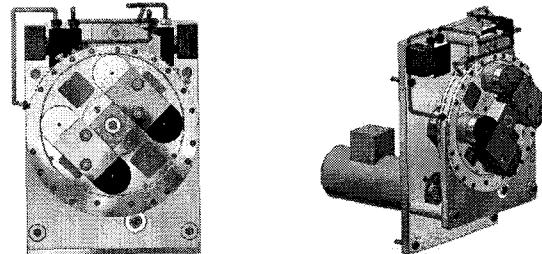


Fig. 5 Rotary magnetic refrigerator of Cooltech Appliances.

Cooltech Appliances사가 개발중인 자기냉동기는 Fig. 5에 보이는 것과 같이 단열특성이 좋은 합성재료로 만든 회전원판 주위에 90° 간격으로 $1 \sim 2.4$ Tesla 세기의 영구자석을 4개 배열한 후, 두께 0.65 mm의 Gd 박판을 0.2 mm 간격으로 15매 쌓은 AMR 조립체를 8개, 45° 간격으로 고정된 원판 위에 조립한 구조로 되어 있다. 8개의 AMR 조립체는 4개씩 냉각수가 통하게 연결되어 있어, 자석이 회전함에 따라 4개는 자장 속에, 4개는 자장 밖에 있게 된다. 미국의 Astronautics 사가 Gd 파우더를 이용해 만든 왕복식 AMR을 발표한 아래 대부분 파우더 형태의 자기재료를 사용한 것에 비해, Cooltech사는 박판을 적층함으로써 펌프손실을 줄이는 방법을 생각해 낸 것이라고 할 수 있다. 자기재료를 박판으로 만들어 펌프손실을 줄이는 것과 자기재료의 단면적이 줄어드는 것 사이에는 효율적인 측면에서 trade-off의 관계가 있겠지만, 박판을 쓰는 쪽이 내부구조를 복잡하게 만드는 mesh를 쓰지 않아도 된다는 점에서 상용화 측면에서 유리하다고 보여진다.

3. 자기냉동 재료

이번 국제학술대회에서 재료분야에는 4개의 기조강연과 27편의 논문이 발표되었는데, 전체 학술발표의 63%에 달한다. 본 절에서는 이들 재료분야의 학술발표를 중심으로 설온 자기냉동 재료의 최근 연구개발 동향을 소개하고자 한다.

설온 자기냉동에 사용이 가능한 자성재료들은 주로 Gd, GdSiGe 화합물, MnAs류, perovskite류 재료들이다. 이들의 자기열량효과는 다른 재료들에 비해 크지만, 아직은 적용온도범위(T_c 부근)가 좁고, 단열온도변화가 작으며, 높은 자기장이 필요하다는 단점을 가지고 있다.

실온범위에서의 자성재료 연구에서 복합재료가 넓은 온도범위에서 큰 자기열량효과를 나타내는 것으로 확인되었으나, 제조상의 어려움 때문에 자기냉동에 적용되지는 못하고 있다. 자성재료의 자기열량효과는 자기냉동에서 매우 중요하기 때문에 대부분의 연구가 큰 자기열량효과를 갖는 새로운 재료의 탐구와 실험에 집중되고 있다.

3.1 자기냉동 재료의 상태와 전망

1997년에 미국의 Ames Lab 연구팀은 실온 자기냉동 재료로 가장 좋다고 알려진 순수물질인 가돌리늄(Gd)을 이용한 왕복식 자기냉동기를 실증 실험한 동시에 Gd보다 자기열량효과가 2배나 큰 새로운 물질을 발표하였는데, 이는 Gd-Si-Ge 화합물이다. 이때부터 본격적으로 큰 자기열량효과를 갖는 새로운 재료의 탐구와 실험이 수행되어 오고 있다. Table 1은 큰 자기열량효과를 가진 새로운 재료들의 개발 추이를 보여준다.

Fig. 6은 자기장의 변화가 2 T와 5 T일 때 Gd 와 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ 화합물의 자기엔트로피변화를 보여주는데, Gd에 비해서 이 화합물에서의 자기엔트로피변화는 더 크고 온도범위는 더 작아지는 것을 알 수 있다. 화합물에 Co를 첨가함에 따라 큐리온도는 상승하지만 자기열량효과는 감소하는 경향을 보인다.

Fig. 7에는 자기열량재료로 유망한 화합물들의 자기엔트로피변화를 비교하였다. 대부분의 화합물들이 순수물질 중에서 자기열량효과가 가장 큰 Gd보다 훨씬 더 큰 자기엔트로피변화를 갖고 있음을 보여준다. 한편 재료마다 큐리온도가 다르기 때문에 적용온도에 적절한 재료를 선택해야 하는 것을 잊지 말아야 한다.

Table 1 New materials with large MCE

Year	Material	R&D by
1990	FeRh	Nikitin et al.
1997	$\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$	Pecharsky & Gschneidner Jr.
1998	RCo_2	Foldeaki et al.
2000-2002	$\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$	Zhang et al., Fukamichi et al.
2001	$\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$	Wada et al.
2002	$\text{MnFe}(\text{P},\text{As})$	Tegus et al.
2003	$\text{Co}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$	Yamada & Goto

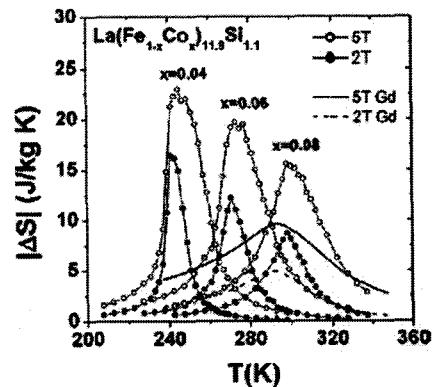


Fig. 6 Magnetocaloric effect of $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$.

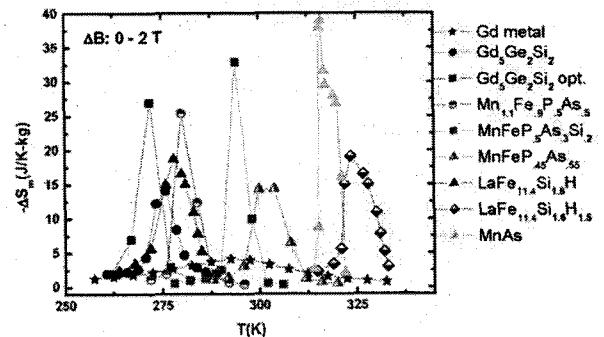


Fig. 7 Magnetocaloric effect of promising magnetic materials.

3.2 $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ 의 자기열량효과

일본의 Wada교수는 기초강연에서 $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ 의 자기열량효과에 대한 연구를 발표하였는데, 여러 열처리 방법에 의해 합성된 $\text{Mn}_{1+6}\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x$ 에 대해 자기변이와 자기열량효과를 조사하였으며, 다음과 같은 결론을 내렸다.⁽¹¹⁾

- $\text{Mn}_{1+6}\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x$ 에서의 자기변이와 자기열량효과는 Mn의 침가량과 열처리에 강하게 의존한다.
- $\text{Mn}_{1+6}\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x$ 의 거대한 자기열량효과는 강자성과 상자성 상태 사이의 자화변화에 기인한다.
- 1차 자기변이를 보이는 천이금속을 바탕으로 한 화합물은 실온 부근에서의 거대한 자기열량효과에 본질적으로 유리하다.

Fig. 8은 초전도자석을 이용하여 자기장의 변화를 0-5 T로 하였을 때의 $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ 샘플의 자기엔트로피변화를 보여준다. x가 0.3 이하일 때 $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ 샘플에서의 자기열량효과가 순수 Gd나 $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ 화합물보다 큰 것을 볼 수 있다.

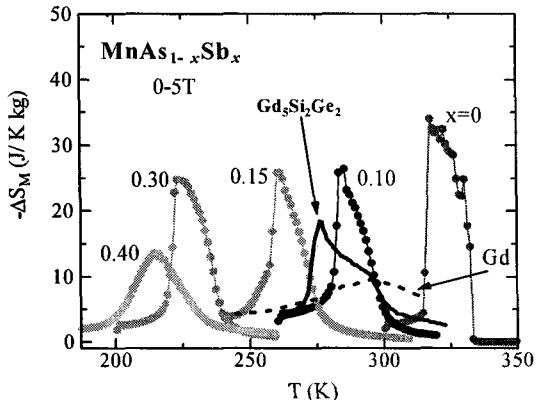


Fig. 8 Magnetocaloric effect of $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$.

4. 결론

1997년에 미국의 Astronautics사가 초전도자석과 가돌리늄을 사용하여 실온에서 연속으로 작동하는 왕복식 자기냉동 시스템을 발표한 이래, 현재는 영구자석을 이용한 회전식 시스템의 개발이 주를 이루고 있다. 자기재료로 $300\text{-}500 \mu\text{m}$ 정도의 파우더를 쓰는 것이 지금까지의 추세였는데, 펌프 손실을 줄이기 위해 얇은 박판을 쓰는 시스템이 개발됐고, 2006년 출시를 앞두고 있다. 자기냉동기술은 친환경적이고, 효율을 향상시킬 수 있는 여지가 많아, 머지않은 장래에 중기압축식 냉동기술을 대체할 신기술로 자리잡게 될 것으로 예상된다.

자기냉동 재료에 관한 연구는 가돌리늄(Gd)과 같은 희토류금속에서, 희토류-비금속 화합물, 희토류-천이금속-비금속 화합물, 천이금속 화합물 등으로 다양해지고 있다. 이와 같은 시도를 통해 부식성이나 재료 안정성 등의 단점은 있지만 순수 가돌리늄보다 좋은 자기열량효과를 갖는 재료도 다수 개발되었다. 지금까지 자기냉동 재료에 관한 연구는 시스템적인 측면보다는 물리학적인 측면에서 연구된 면이 많았는데, 최근에는 실용화적인 측면에서 재료와 시스템 분야의 연구가 공동으로 시도되는 추세에 있다. 이와 같은 과정을 통해 기술이 정착되고 머지않은 장래에 지금 보다 몇 배 뛰어난 특성을 가진 자기냉동 재료가 개발될 것으로 예상된다.

참고문헌

- Warburg, E., 1881, Magnetische untersuchungen, Ann. Phys. Chem., Vol. 13, pp. 141-146.
- Debye, P., 1926, Einige bermerkungen zur magnetisierung bei tiefer temperatur, Ann. Physik., Vol. 81, pp. 1154-1160.
- Giauque, W. F., 1927, A thermodynamic treatment of certain magnetic effects. A proposed method of producing temperatures considerably below 1° absolute, J. Am. Chem. Soc., Vol. 49, pp. 1864-1870.
- Giauque, W. F. and MacDougall, D. P., 1933, Attainment of temperatures below 1° absolute by demagnetization of $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, Phys. Rev., Vol. 43, p. 768.
- Jeong, S. K., 1995, Magnetic refrigeration, Air-Conditioning and Refrigeration Engineering, Vol. 24, No. 3, pp. 271-282.
- Brown, G. V., 1976, Magnetic heat pumping near room temperature, J. Appl. Phys., Vol. 47, pp. 3673-3680.
- Steyert, W. A., 1978, "Stirling-cycle rotating magnetic refrigerators and heat engines for use near room temperature," J. Appl. Phys., Vol. 49, No. 3, pp. 1216-1226.
- Barclay, J.A. and Steyert, W. A., 1982, "Active magnetic regenerator," US Patent No. 4,332,135 (June 1, 1982).
- Zimm, C., Boelder, A., Chell, J., Sternberg, A., Fujita, A., Fujieda, S., and Fukamichi, K., 2005, Design and performance of a permanent magnet rotary refrigerator, Proceedings of 1st International Conference, Montreux, pp. 367-373.
- Okamura, T., Yamada, K., Hirano, N., and Nagaya, S., 2005, Performance of a room-temperature rotary magnetic refrigerator, Proceedings of 1st International Conference, Montreux, pp. 319-324.
- Wada, H., Funaba, CH., Asano, T., Ilyn, M., and Tishin, A. M., 2005, Recent progress of magnetocaloric effect of $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$, Proceedings of 1st International Conference, Montreux, pp. 37-46.