

공기조화용 자기냉동기의 연구 동향



이종석

자성재료에 자장장을 걸어주면 가열되고 자장장을 제거하면 냉각되는 성질이 있는데, 이를 자기열량효과(magnetocaloric effect)라고 하며, 이것을 이용해서 저온을 생성시키는 방법을 자기냉동(magnetic refrigeration)이라고 한다. 큐리온도(Curie temperature) 부근의 강자성체에 자장장이 가해지면 전자궤도내에서 쌍을 이루지 않은 전자들의 자기모멘트들이 자장장에 평행하게 배열되는데, 이로 인해 열역학적 무질서의 척도인 엔트로피는 낮아지고 이러한 손실을 보상하기 위해 재료의 온도가 올라가게 된다. 반대로 자장장이 제거되면 자기모멘트가 본래의 무질서한 상태로 돌아오며, 엔트로피가 증가하고 재료의 온도는 떨어지게 되는 것이다.

역사적으로 보면 1881년에 Warburg가 큐리온도 부근의 철에서 자기열량효과를 처음 발견하였으며, 1926년과 1927년에 Debye와 Giauque가 각각 단열소자법(adiabatic demagnetization)을 제안함으로써 실용화되기 시작하여 주로 극저온을 얻는 방법으로 이용되어 왔다. 1950년도 이전의 연구는 절대온도 영도(0K)에 도달하고자 하는 순수과학적인 노력으로서 개방사이클(open cycle)을 이용한 단열냉각 방식을 추구하였으나, 1950년 이후부터는 공학적인 응용을 목적으로 밀폐사이클(closed cycle)을 형성하는 자기냉동기에 관한 연구가 진행되었다.

1976년에 Brown은 희토류(rare earth) 금속인

가돌리늄(Gd)을 사용하여 유체(물 80%와 에틸알코올 20%)를 재생시킴으로써 상온에서 작동하는 자기냉동기를 보고한 바 있다. 그는 7 T의 큰 자장장을 이용하였으며, 고온부와 저온부의 온도는 각각 46°C와 -1°C로서 47°C의 온도간격을 얻었다. 자기냉동에 있어서의 또 하나의 중요한 진전은 1978년과 1982년에 Steyert와 Barclay에 의해서 능동자기재생기(active magnetic regenerator)의 개념이 소개되고 개발된 것으로, 이는 자성재료가 냉매로서 뿐만 아니라 열전달 유체의 재생기로도 사용되는 방식이다.

이상과 같은 자기냉동기술의 발달에 이어서 1997년에 미국의 Astronautics사(Wisconsin주 Madison시 소재)와 Ames 연구소(Iowa주 Ames 시 소재)의 공동연구팀이 발표한 두 가지의 새로운 진전으로 인해 공기조화 및 냉동분야에 적용할 수 있는 자기냉동기의 실용화 가능성성이 한층 높아졌다. 이들의 연구결과는 (1) 자기냉동이 실온에서도 실현 가능한 기술이며 증기압축식 냉동에 필적할 만하다는 것을 보인 것과 (2) 이미 알려져 있던 자기냉동재료보다 자기열량효과가 훨씬 큰 새로운 재료를 발견한 것이다. 이로써 자기냉동에 대한 관심과 기대가 한결 커지고 있다.

본 원고에서는 자기냉동의 원리가 되는 자기열량효과와 이를 이용한 자기냉동의 방법 그리고 최근에 이루어진 새로운 진전에 대해 소

이종석 강릉대학교 정밀기계공학과 부교수(jstee@kangnung.ac.kr)

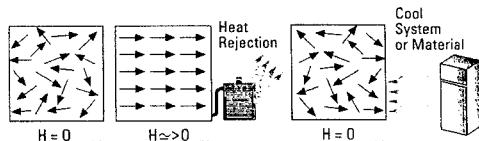
연구 동향

개하고 공기조화 및 냉동분야에의 적용 가능성 을 전망해 보고자 한다.

자기열량효과와 자기냉동

강자성체를 이용한 자기냉동기의 작동원리가 <그림 1>에 나타나 있다. (a) 처음에 자기장이 없을 때는 쌍을 이루지 않은 전자의 스핀들이 불규칙하게 배열되어 있다.

(b) 자기장이 걸리게 되면 스핀들이 자기장에 팽행하게 배열됨으로써, 자성체내의 자기적 질서의 증가로 인해 엔트로피가 감소하고 자성재료의 온도는 상승한다. 이때 발생한 열은 열전달유체(기체 또는 액체)에 의해 자성체로부터 제거되어 대기 중으로 방출된다. (c) 자기장이 제거되면 스핀들이 다시 불규칙하게 배열되며 자성재료는 냉각되고, 열전달유체를 이용하여 냉각하고자 하는 시스템으로부터 열을 흡수하게 된다. 이로써 사이클을 완성하며 목적하는 냉각이 이루어진다.



(a) 자성재료내의 전자의 스핀들이 불규칙하게 배열되어 있다.
(b) 자기장이 걸리면 스핀들이 평행하게 배열되고 자성재료의 온도는 상승한다.
(c) 자기장이 제거되면 스핀들이 다시 불규칙하게 배열되며 온도가 떨어진다.

<그림 1> 자기냉동의 원리

자성재료의 자기열량효과는 큐리온도에서 최대가 된다. 큐리온도란 자성체가 강자성(ferromagnetism)으로부터 상자성(paramagnetism)으로 전이하는 온도를 말하며, 이때 자성체내의 자기(스핀자기모멘트) 배열이 규칙에서 불규칙으로 변하기 때문에 자기배열온도(magnetic ordering temperature)라고도 한다. 강자성이란 투자율(permeability, $\mu = B/H$)이 매우 커서 자장(H)이 걸리면 빈 공간에 비해 수천~수백만

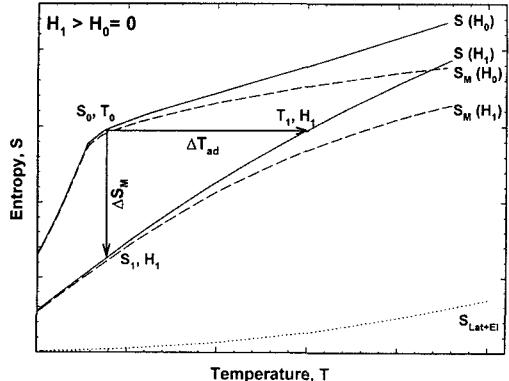
배의 자속밀도(B)를 갖게 되는 성질을 말하며, 상자성이란 투자율이 1보다 약간 크며 자장에 의한 자기유도가 작은 성질을 말한다.

자기열량효과는 모든 자성재료에 내재하는 성질로서 자기 부격자(magnetic sublattice)와 자기장의 상관관계(coupling)로 인해 자성체내의 엔트로피 변화가 발생하게 된다. 강자성체나 상자성체를 등온에서 자화(가스의 압축에 해당)시키면 그 엔트로피가 감소하고, 가역적으로 소자(가스의 팽창에 해당)시키면 자장이 없을 때의 엔트로피로 되돌아오게 된다. 일정한 압력하에서의 자성재료의 엔트로피는 자기(magnetic), 격자(lattice), 전자(electronic) 엔트로피의 세 가지 성분으로 이루어지며, 이 중에서 격자와 전자 엔트로피 성분은 온도(T)만의 함수인 반면 자기 엔트로피 성분은 온도와 자장(H)의 함수이다.

<그림 2>는 큐리온도 부근에서 강자성체의 자기열량효과를 나타내는 엔트로피-온도 선도이다. 점선은 격자와 전자 성분의 합을, 파선과 실선은 각각 두 개의 서로 다른 자장($H_0=0$, $H_i>0$)에서의 자기 성분과 총엔트로피를 나타낸다. 단열인 상태에서 자기장이 H_0 로부터 H_i 으로 변하게 되면 수평방향의 화살표를 따라 상태가 변화되어 $\Delta T_{ad} (=T_i - T_0)$ 의 온도변화를 겪게 된다. 이것이 바로 재료에 자기장이 걸릴 때의 단열온도변화이다. 한편 온도를 일정하게 유지하며 자기장을 걸어주게 되면 수직방향의 화살표를 따라 자기엔트로피변화 $\Delta S_M (=S_i - S_0)$ 을 겪게 된다. 단열온도변화(ΔT_{ad})와 자기엔트로피변화(ΔS_M)는 자기열량효과의 정량적 특성치이다.

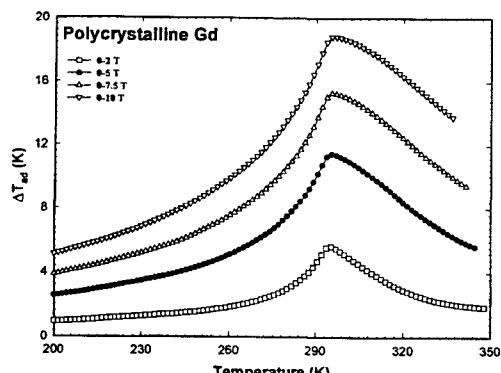
상자성체와 강자성체의 자화강도는 일정한 자기장에서 온도의 상승에 따라 감소하는 경향을 보이며, 그림 2에서 본 바와 같이 단열온도변화는 양의 값이 되고 자기엔트로피변화는 음의 값이 된다. 또한 강자성체에 있어서 이들의 절대값은 큐리온도(T_c)에서 최대치가 된다.

어떤 재료가 자기냉매로 사용되기 위해서는



실선은 두 개의 자기장($H_0=0, H_1 > 0$)에서의 총엔트로피를 나타낸다. 수평방향의 화살표는 단열온도변화(ΔT_{ad})를, 수직방향의 화살표는 자기엔트로피변화(ΔS_m)를 보여준다. 점선은 격자와 전자 엔트로피 성분의 합을, 파선은 자기 엔트로피 성분을 나타낸다.

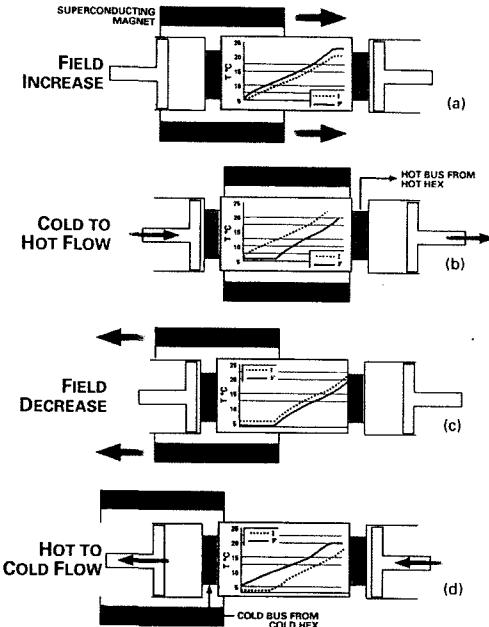
〈그림 2〉 자기열량효과의 존재를 보여주는 엔트로피(S)-온도(T) 선도



자기장이 강해질수록 단열온도변화(ΔT_{ad})가 커지며 큐리온도에서 최대치가 된다.

〈그림 3〉 자기장의 변화에 따른 가돌리늄(Gd)의 단열온도변화

자기열량효과가 커야 하는데, 현재까지 자기냉매로서 가장 잘 알려진 재료는 가돌리늄($T_c=21^{\circ}\text{C}$)으로 상온에서 사용이 가능할 뿐만 아니라 자기열량효과가 크다는 장점을 가지고 있다. 〈그림 3〉은 자기장의 변화에 따른 Gd의 단열온도변화로서 이 금속의 자기열량효과를 가시적으로 나타낸다. 자기장이 강해질수록 ΔT_{ad} 가 커지며, 평균 2~3 K/T의 값을 보인다. 여기서 K는 절대온도 kelvin, T는 자속밀도의 단위인 tesla(= webers/m²)를 의미하며, 1 tesla는 10^4



(a) 자화 (b) 저온부로부터 고온부로의 유동 (c) 소자 (d) 고온부로부터 저온부로의 유동

〈그림 4〉 능동자기재생기 사이클의 네 개의 과정

gauss에 해당한다.

능동자기재생기 사이클

(active magnetic regenerator cycle)

능동자기재생기 사이클은 자기냉매재료로 이루어진 층(bed)이 냉매로서 뿐만 아니라 열전달유체의 재생기 역할을 겸하는 방식으로서, 네 개의 과정으로 이루어진다. 〈그림 4〉는 고온부 24°C와 저온부 5°C 사이에서 정상적으로 작동하는 사이클을 보여준다. (a) 초전도 자석이 오른쪽으로 이동함에 따라 자장이 걸리게 되는 자기냉매층의 온도가 점선으로부터 실선으로 상승한다. (b) 저온부로부터 고온부로의 유체의 이동에 의해 자기냉매층은 점선에서 실선의 온도로 냉각되며, 이때 유체는 점차 가열되어 오른쪽 출구에서 24°C 이상의 온도가 되어 고온부와의 열교환에 의해 열을 방출하게 된다. (c)

연구 동향

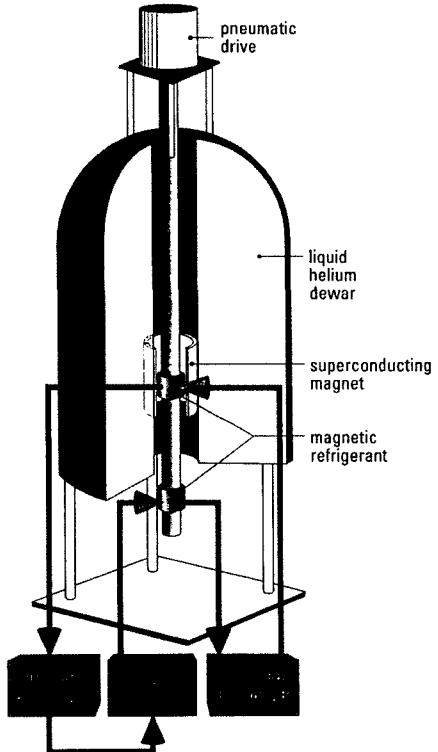
자석이 원쪽으로 이동함에 따라 자장이 제거되는 자기냉매충의 온도는 점선에서 실선으로 더 떨어지게 된다. (d) 고온부로부터 저온부로의 유체의 이동에 의해 자기냉매충은 점선에서 실선의 온도로 가열되며, 상대적으로 유체는 냉각되어 원쪽 출구에서의 온도가 5°C 이하가 되어 저온부로부터 열을 흡수함으로써 저온부의 냉각이 이루어진다.

두 가지의 새로운 진전

실험용 자기냉동기

1997년 2월에 Astronautics/Ames Laboratory 연구팀이 처음 공개한 상온에서 연속으로 작동하는 실험용 자기냉동기는 1996년 12월부터 가동하기 시작하였으며, 이후에 약 18개월에 걸친 1500시간 이상의 시험가동기간 동안 별다른 문제없이 정상적으로 작동하였다. <그림 5>는 공동연구팀이 제작한 실험용 자기냉동기의 개략도이다. 액체헬륨에 의해 냉각되는 NbTi 초전도 전자석을 이용해서 1.5~5 T의 자기장을 걸어주며, 수직이동장치에 부착되어 있는 콜라캔 정도 크기의 2개의 자기냉매충에는 Gd구(직경 150-300μm)가 1.5 kg씩 들어있으며, 2개의 자기냉매충이 공압실린더의 작동에 의해 교대로 자기장 내로 들어갔다가 나오는 반복운동을 할 수 있도록 구성된 왕복식으로, 6초 동안(1초간의 자기냉매충 상승 또는 하강, 2초간의 열교환 2회)에 1회 왕복으로 1사이클을 이룬다. 열전달 유체로는 물을 사용하였으며, 펌프에 의해 자기냉매충과 열교환기 사이를 순환할 수 있도록 구성하였다.

5 T의 자장에서 최대 600 W의 냉각능력을 얻었는데, 이는 Astronautics사의 극저온 자기냉동기에 비해 20배, 그리고 실온에서 작동하는 이전의 어떤 자기냉동기보다 100배나 더 성능이 좋은 것이었다. 또한 5 T에서 얻어진 최대 성능계수(COP)는 16으로서 카르노효율의 60%



<그림 5> Astronautics/Ames Laboratory 연구팀이 제작한 상온에서 연속으로 작동하는 실험용 자기냉동기 (왕복식)의 개략도

에 해당한다. 고온부와 저온부의 온도간격은 최대 38°C까지 얻어졌으나 이 정도의 온도간격에서 작동할 때의 냉각능력은 현저히 떨어져 100W 정도가 되며 성능계수도 역시 낮아진다.

한편 가정용 규모의 자기냉장/냉동기 및 공기조화기에 필요한 자장을 걸어주는 데는 초전도자석을 사용하기보다 영구자석을 사용하는 것이 현실적이다. 따라서 영구자석이 제공할 수 있는 자장의 세기인 1.5 T에서 실험한 결과를 <그림 6>에 나타내었다. 그림 6(a)는 냉각능력이 고온부와 저온부의 온도간격이 커짐에 따라 거의 선형적으로 감소하는 것을 보여준다. 그림 6(b)는 성능계수도 비슷한 경향을 보임을 나타내는데, 약간 곡률을 띠고 있다. 온도간격이 5~

연 구 eff 향

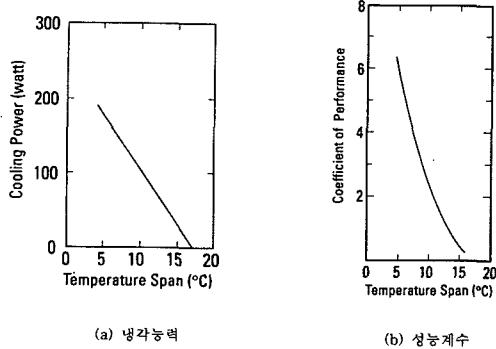


그림 6) 실험용 자기냉동기의 냉각능력과 성능계수(운전조건: 자기장 1.5 T, 유량 4 l/min, 고온부 온도 19~22°C)

10°C 일 때 냉각능력은 200~100 W, 성능계수는 6~3 정도의 값을 갖는다. 온도간격이 증가함에 따라 냉각능력과 성능계수가 급격히 떨어지는 것은 자기냉매로 사용한 가돌리늄의 자기열량효과가 큐리온도보다 높은 온도에서 급감하기 때문이다. 이러한 문제점은 Gd구를 저온부쪽에 놓고 더 높은 큐리온도를 갖는 다른 재료의 구를 고온부쪽에 놓은 복합구조의 자기냉매층을 사용하면 극복될 수 있을 것으로 믿고 있다.

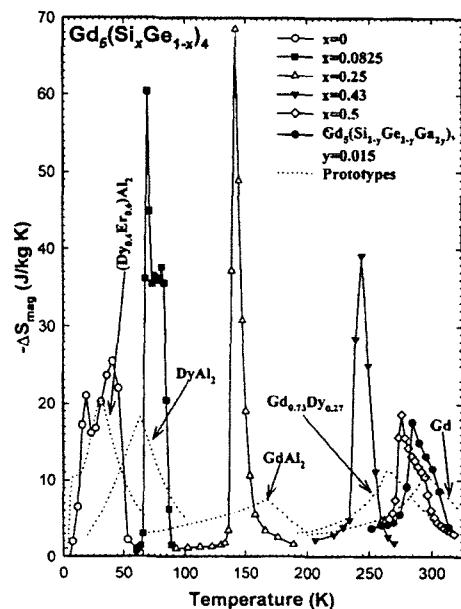
거대한 자기열량효과 재료

Ames Laboratory는 미국 에너지 성(Department of Energy) 산하 연구소의 하나로서 2차대전 때 원자폭탄 제조에 사용된 우라늄을 정제하기도 하였으며, 특히 회토류 금속의 연구에 명성이 높은 연구소이다. Gschneidner 박사를 중심으로 한 Ames Lab 연구팀은 1997년 6월에 그때까지 실온 부근에서 자기냉매재료로서 가장 좋다고 알려진 가돌리늄보다 자기열량효과가 2배나 큰 새로운 재료의 발견을 처음 발표하였는데, 이는 가돌리늄-실리콘-게르마늄(Gd-Si-Ge) 화합물이다.

$Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ 는 순수 Gd와 비교해서(피크값 기준) 단열온도변화(ΔT_{ad})는 30% 정도, 자기엔트로피변화(ΔS_M)는 100% 정도가 크다. 이 화합

물의 큐리온도는 3°C이지만, 합금에 의해 큐리온도를 상승시킬 수가 있으며, 가장 좋은 결과는 원자기준으로 0.33%의 갈륨(Ga)을 첨가했을 때로 자기열량효과를 잊지 않으면 T_c 가 약 10°C 정도 상승하였다. 더 많은 Ga를 첨가하면 T_c 는 올라가지만 거대한 자기열량효과를 상실하게 된다.

한편 Si와 Ge의 성분비를 변화시킨 $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ 화합물($0 \leq x \leq 0.5$)은 거대한 자기열량효과를 보일 뿐만 아니라 Si:Ge의 비를 $1:1[Gd_5(Si_2Ge_2)]$ 로부터 $0[Gd_5Ge_4]$ 으로 변화시킴에 따라 큐리온도를 3°C(276K)에서 -253°C(20K)로 조절할 수가 있다. 이 화합물의 ΔS_M 은 상온에서는 Gd보다 2배 정도 크며, 저온영역에서는 최상이라고 알려졌던 자기냉매들보다 2~10배나 더 큰 것으로 나타났다. <그림 7>은 자기장이 0에서 5 T로 변할 때 큐리온도 부근에



실선으로 나타낸 $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ 화합물의 자기엔트로피변화가 점선으로 나타낸 이전까지 최상으로 알려졌던 재료들[Dy₃Er₂)Al₃, DyAl₃, GdAl₃, Gd_{0.71}Dy_{0.27}과 Cd]에 서보다 2~10배정도 크다.

그림 7) 0-5 T의 자기장 변화에 대한 큐리온도 부근에서의 자기엔트로피변화

연구 동향

서의 $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ 화합물과 $Gd_5(Si_{1.958}Ge_{1.958}Ga_{0.03})_4$ 의 자기엔트로피변화를 나타낸 것이다. 그림에서 점선으로 나타낸 것은 이전까지 최상으로 알려졌던 재료들[($Dy_{0.4}Er_{0.6}$)Al₂, DyAl₂, GdAl₂, Gd_{0.73}Dy_{0.27}과 Gd]에 대한 값들이다.

신재료들의 발견으로 자기냉동기에 필요했던 초전도자석을 영구자석으로 대체할 수 있게 됨에 따라 자기냉동이 기존의 증기압축식 냉동과의 경쟁력을 가질 수 있게 될 뿐만 아니라 소규모의 공기조화 및 냉동에도 적합할 수 있게 되었다고 볼 수 있다. 또한 자기냉동은 증기압축식으로는 낫출 수 없는 저용량에까지 적용될 수 있는 바, 그러한 용도에 사용되고 있는 열전냉동(thermoelectric refrigeration)은 자기냉동에 비해 30배 정도나 효율이 떨어지는 것으로 알려져 있다.

연구 동향 및 전망

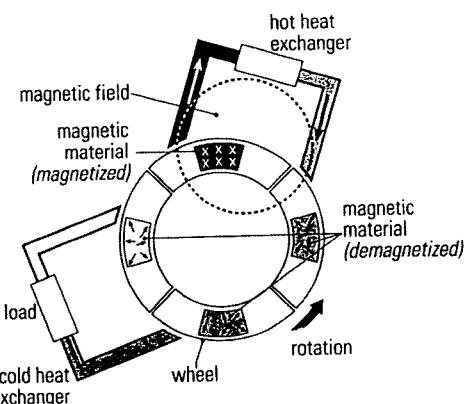
전세계적으로 자기냉동에 대한 논문은 매년 8% 정도의 비율(1965~69년간 11편, 90~94년간 127편, 95~99년간 155편)로 증가하고 있다. 최근에 미국과 일본에서의 논문수가 약간 줄어든 반면 중국, 캐나다, 유럽 등에서의 연구가 증가하고 있다.

증기압축식 냉동기술이 효율증가의 한계에 도달하고 있으며 환경적인 문제점을 가지고 있음으로 인해 자기냉동에 대한 요구가 증가하고 있다. 이제 자기냉동이 얼마나 효율적이고 환경적으로 안전한 기술로서 발전하는가가 관건이다. 이를 위해서는 앞으로도 계속해서 자기냉매재료와 자기냉동기 설계기술의 발전이 요구된다.

자기냉동기의 상용화를 위해서는 아직도 해결해야 할 과제들이 남아 있는데, $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ 화합물을 값싸게 대량 생산하는 방법과 이 화합물을 자기냉매총에 사용될 수 있도록 구, 판, 선 등으로 가공하는 방법, 그리고 저부하(1 kW 이하) 자기냉동기용 영구자석을 값싸게 생산하-

는 하는 것과 5 T 이상의 자장에서 작동하는 자기냉동기의 설계 등이다. 초전도자석과 영구자석을 이용한 자기냉동기의 설계기술은 자기냉동기의 기계적인 구성과 열역학적 성능을 개선하도록 하여야 하며 변화하는 자기장을 적절히 만들어 줌으로써 자기냉매총의 온도변화효과를 극대화시킬 수 있어야 한다. 실험용에서 0.17 Hz 로 작동했던 자기냉동기(왕복식)의 냉동능력을 향상시키기 위해서는 주파수의 증가가 필요하며, 이를 위해 차세대의 자기냉동기는 회전식이 적절할 것으로 예상된다. 현재 Astronautics/Ames Laboratory 연구팀은 이에 대한 연구를 진행중이다. <그림 8>은 회전식 자기냉동기에 대한 개념도이다.

자기냉동기술이 현재의 실험실 규모에서 상용의 고효율장치로 발전하기 위해서는 산업체와 국가의 연구와 지원이 절실하다. 자기냉동은 현저한 효율의 감소없이 크기와 용량($\text{W} \sim \text{MW}$)을 변화시킬 수 있다는 점에서 독특하다. 가정용 기기 규모의 자기냉동기는 영구자석($\sim 1.5\text{ T}$)을 사용하게 될 것이며, 대규모의 상업적 및 산업용 냉동이나 공기조화 시스템에는 초전도자석이 더 적합할 것이다. 자기냉동기가 가장 빨리 적용될 가능성이 있는 분야는 전기자동차



차세대의 자기냉동기는 회전식이 적절할 것으로 예상된다.

<그림 8> 회전식 자기냉동기의 개념도

연 구 동 양

의 공기조화기이다. 이는 전기자동차의 경우 무공해차량을 지향하며 축전지 충전간의 주행거리를 늘리기 위해서는 전기 소요가 큰 증기압축식보다 자기냉동이 훨씬 유리하기 때문이다.

결론

자기냉동은 최근의 연구결과를 통해 기존의 증기압축식 냉동에 필적할 만하다는 것이 입증됨으로써 21세기의 새로운 냉동기술로 발전할 가능성을 가지고 있다. 특히 거대한 자기열량효과를 가진 자기냉매재료들이 새로이 발견됨으로써 자기냉동기의 냉동능력을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라 작동온도 범위를 조절할 수도 있게

됨으로써 상온 범위에서부터 액체수소온도까지 다양하게 적용할 수가 있게 되었다. 또한 자기냉동은 현저한 효율의 감소없이 크기와 용량을 변화시킬 수 있다는 장점을 가지고 있다.

자기냉동은 기존의 증기압축식 냉동에서 사용하는 CFC, HCFC, HFC 등의 냉매를 사용하지 않기 때문에 오존층 파괴 등의 문제를 발생시키지 않으며 인체나 환경에 무해하다는 점에서 환경이 특히 강조되는 21세기에 각광을 받을 가능성이 크다. 결론적으로 자기냉동의 비용을 더 낮추고 효율을 더 높일 수 있게 되면 머지않아 자기냉동이 공기조화 및 냉동분야의 최대 관심사로 떠오를 수 있을 것이다. ●