

자기냉동

정 상 권 | 한국과학기술원 기계공학과, 교수 | e-mail : skjeong@kaist.ac.kr
 김 영 권 | 한국과학기술원 기계공학과, 박사과정 | e-mail : ykkim78@kaist.ac.kr

자기냉동 방식은 자석 혹은 자기장을 이용하여 열 에너지 및 엔트로피를 펌핑하고자 하는 노력이다. 이 글에서는 어떻게 자기장을 효과적으로 이용하여 냉동 시스템을 구성할 수 있는지 알아보겠다.

자기열량효과

자기냉동(magnetic refrigeration)은 일반적인 냉동기가 사용하는 유체 형태의 냉매를 사용하지 않고, 상자성(paramagnetic) 고체의 자기열량효과(magnetocaloric effect)를 사용하여 냉동효과를 얻는 방법이다. 자기열량효과는 그림 1의 자기냉매의 T-S 선도를 통해 설명할 수 있다. 그림 1에서 보듯이 자성냉매의 전체 엔트로피는 격자 엔트로피(lattice entropy; S_L), 전자에 의한 엔트로피(electron entropy; S_E)와 자기 엔트로피(magnetic entropy; S_M)로 이루어진다. 격자와 전자에 의한 엔트로피는 온도(T)만에 대한 함수이지만, 자기 엔트로피는 온도와 자기장(H)에 대한 함수이다. 일반적인 상자성체에서 외부에서 자기장이 가해지지 않는 경우, 자성냉매의 내부에는 자기모멘트(magnetic moment)들이 매우 불규칙적인 방향으로 분포되어 있으며, 여기에 외부에서 자기장을 가하면 자기 모멘트들이 자장의 방향으로 배열되어 자기 엔트로피가 감소한다. 이 때 자화과정이 단열된 상태에서 이루어지면 시스템의 총 엔트로피는 일정하여야 하므로 다른 두 엔트로피가 증가하게 되어 그림 1에서 보듯이 같이 자성냉매의 온도가 ΔT_{ad} 만큼 증가하게 된다. 만약 자화 과정이 등온상태로 이루어진다면, 자기 엔트로피가 ΔS_M 만큼 감소하게 된다. 이와 같이 외부 자기장의 변화에 의해 자기냉매의 온도나 엔트로피가 변화하는 현상을 자기 열량효과라고 한다. 물론 모든 자성체가 이러한 자기열량효과를 가지는 것은 아니며, 대개 큐리 온도(Curie temperature; T_C ; 강

자성체로부터 상자성체로 또는 그 반대로 전이하는 온도) 부근에서 이러한 성질이 강하며, 현재까지 알려진 자기냉매로서 사용 가능한 대표적인 물질들이 표 1에 나타나 있다. 이러한 자성냉매들은 각각이 서로 다른 온도에서 전이 온도를 가지므로 냉동시스템으로 적용하기 위해서는 적용 온도 범위에 적절한 물질을 선택하는 것이 매우 중요하다.

자기열량효과는 1881년 Warburg에 의해서 처음 발견되었으며, W. F. Giaque가 실험을 통해 1K 이하 극저온에서, 최초로 냉동효과를 증명함으로써 자기냉동(magnetic refrigeration)에 대한 연구가 본격적으로 시작되었다. 이러한 자기냉동 기술은 대개 지난 70년간 보통의 기체 압축식 냉동기(vapor-compression refrigerator)로써는 불가능한, 0.1K 이하의 극저온을 달성하기 위하여 연구

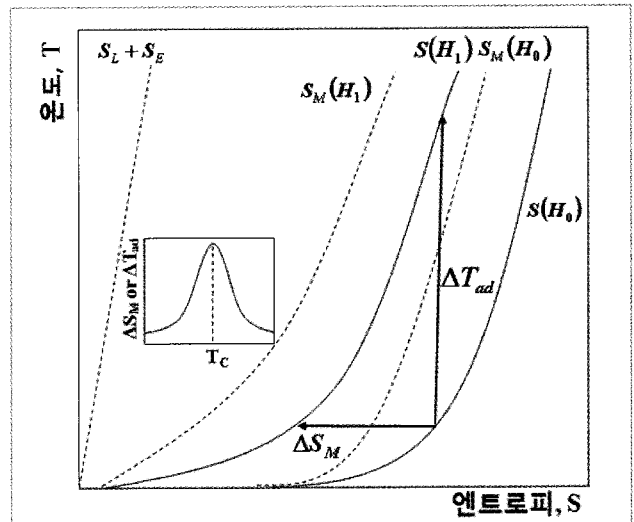


그림 1 자기 냉매의 T-S 선도

표 1 자기냉동에 적용 가능한 물질과 그의 상변화 온도

| 자성냉매 | T _c *(K) | 특징 |
|---|---------------------|-----------------------------------|
| Dy ₃ Ge ₅ O ₁₂ (DGG) | 0.37 | 높은 연전도도, 에릭슨 냉동사이클에 적합(2K~12K) |
| Gd ₃ Ge ₅ O ₁₂ (GGG) | 0.85 | 높은 연전도도, 10K 이하의 냉동사이클에 적합 |
| Dy ₃ Al ₅ O ₁₂ (DAG) | 2.53 | 높은 연전도도, 10K 이상에서는 GGG보다 우월 |
| DyVO ₄ | 3.0 | 2K에서 20K 사이의 에릭슨 냉동사이클용으로 유망 |
| ErNi ₂ | 6.7 | 35K 이하에서 넓은 온도에 적용가능한 냉매로서 유망 |
| ErAl ₂ | 11.7 | 15K 이상의 에릭슨 냉동사이클에 유용 |
| HoNi ₂ | 12.3 | 35K 이상의 에릭슨 냉동사이클용으로 유망 |
| EuS | 16.0 | 20K 이상의 에릭슨 냉동사이클용으로 유망 |
| DyNi ₂ | 19.3 | 35K 이하에서 넓은 온도에 적용가능한 냉매로서 유망 |
| Gd ₅ Ge ₄ | ~20 | 1차 상전이 물질 |
| HoAl ₂ | 26.8 | 15K 이상의 에릭슨 냉동사이클에 유용 |
| DyAl ₂ | 55.9 | 20K에서 77K 사이에서 작동하는 에릭슨 냉동사이클에 유용 |
| Ho ₅ Si ₄ | 76 | 강자성 희토류 금속간 화합물 |
| GdNi ₂ | 85 | 35K 이하에서 넓은 온도범위에 적합 |
| Y ₅ Si ₄ | 140 | 강자성 희토류 금속간 화합물 |
| GdAl ₂ | 164 | 작은 자기이력현상 |
| Dy | 180 | 1차 상전이 물질 |
| Gd ₃ In | 213 | 강자성 희토류 금속간 화합물 |
| Gd ₅ Si ₂ Ge ₂ | 260 | 1차 상전이 물질 |
| Gd ₃ Al ₂ | 287 | 강자성 희토류 금속간 화합물 |
| Gd | 293 | 상온 자기냉동 사이클에 적합 |
| MnP | 298 | 상온 자기냉동 사이클에 적용 가능 |

* 상전이 온도

개발되었다. 그러나 최근 20여 년 동안은 자기 냉동기의 높은 열역학적 효율을 활용하고자 0.1K 이상의 극저온 온도 범위에서, 심지어는 상온까지도 자기 냉동기의 온도 범위가 확장되고 있다. 초기에 개발된 자기냉동 또는 자기냉각(magnetic cooling) 장치는 단일 과정(one-shot process)으로서 절대 온도 0K에 근접하기 위한 노력이었으며, 그 후에 공학적 또는 상업적인 목적을 위해서 연속적인 열역학 사이클로서 작동하는 냉동 방식이 개발되었다.

자기냉동의 기본 개념

연속적인 자기냉동의 기본 개념은 기체 압축식 냉동 사이클과 자기 냉동 사이클을 비교한 그림 2를 보면 쉽게 이해할 수 있다. 즉 자기냉동 사이클은 다음 네 가지 과정을

통해 구성된다.

-단열자화과정

자기장이 없는 상황에서 무질서하게 분포되어 있던 자기냉매 내부의 자기 모멘트들이 외부로부터 가해진 자기장에 의해 한 방향으로 정렬하게 되면서 온도가 증가하게 되며, 이는 가스의 단열 압축과정과 동일하다.

-열방출과정

단열 자화 과정 동안 자기 냉매에서 발생한 열은 외부와의 열전달에 의하여 상온 부근의 온도로 방출된다.

-단열탈자화과정

자기 냉매에 공급된 자기장을 제거하게 되면 내부 자기 모멘트는 원래의 무질서한 상태로 돌아가게 되면서 온도가 감소한다. 즉 이것은 가스의 단열 팽창 과정과 동일하다. 물론 기체 압축식

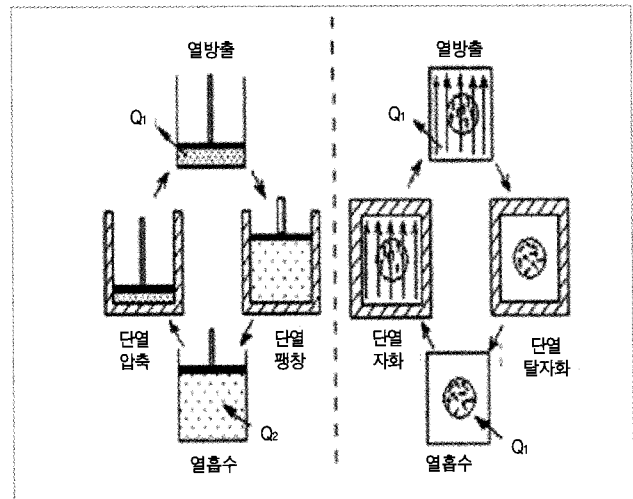


그림 2 기체 압축식과 자기 냉동 사이클의 비교

냉동사이클에서는, 기구의 단순화를 위하여 보통 기계적인 팽창기 대신 본질적으로 비가역 과정을 발생시키는 J-T(Joule-Thomson) 밸브가 사용되지만, 이상적인 자기 냉동에서는 시스템의 외부로 에너지가 전자기 형태로 이동하는 가역과정이다. 그러므로 팽창과정을 등엔트로피 과정으로 묘사할 수 있으며, 결과적으로 자기 냉동기의 열역학적 효율이 높아질 수 있다.

-열흡수과정

단열 비자화 과정에 의하여 자기냉매의 온도는 매우 낮아졌으므로, 이제 저온인 외부로부터 열을 흡수할 수 있게 된다.

자기 냉동의 종류 및 발전과정

단열탈자 냉동기(ADR; Adiabatic Demagnetization Refrigerator)

자기냉동의 가장 의미있는 역사적인 사건은 앞서 언급한 1933년 W. F. Giauque에 의해서 1K 이하의 온도를 실험적으로 달성한 것이라 할 수 있다. 사실상 Giauque는 절대 온도 0K에 도달하는 것이 불가능하다는 열역학 제 3 법칙에 흥미를 가지면서, 더 낮은 온도를 생성시킬 수 있는 방법을 개발하였고, 이를 이용하여 극저온에서의 엔트로피에 대한 연구를 수행하면서, 1949년 노벨 화학상을 수상하였다. 1933년 이후 과학계에서는 자기냉각의 원리를 이용하면서 더 낮은 온도에 도달하고자 하는 노력이 경주되었으며, 현재까지 실험적으로 도달한 가장 낮은 온도는 $10^{-8}K$ 정도라 할 수 있다. 이러한 단일과정 단순 냉각 방식과는 달리, 1950년 이후에는 공학적인 목적을 위하여, 연속으로 작동할 수 있는 자기 냉동기에 대한 연구가 시작되었다. 이러한 냉각 방식을 단열탈자 냉동기라고 하며, 이때 구성 요소로서 가장 중요한 문제 중의 하나는 자기 냉매와 외부와의 효율적인 열 스위치이다. 그림 3에서 보는 바와 같이, 자기 냉동기에서 필수적인 열 스위치는 사이클의 특정한 시간 동안 온/오프 동작을 효과적으로 수행하여야 한다. 이러한 열 스위치는 납의 초전도성, 기계적인 열접촉, 열사이펀 등을 이용한 여러 가지 방식이 사용되고 있

다. 하지만 이러한 열 스위치는 사이클에 따라 열전달 효과를 조절하여야 하므로 추가적으로 전기적 또는 기계적 구조가 필요하여 시스템을 복잡하게 하는 원인이 된다.

자기 냉동기는 자화 및 탈자화 과정을 자석과 자기 냉매 상대적인 운동에 의해 구현하는 경우, 방식에 따라 회전형과 왕복형으로 구분할 수 있으며, 그 예가 그림 4에 나타나 있다. 또한 상대적인 움직임이 없이 정지된 자석의 전류를 조절하여 냉매에 가해지는 자기장의 세기를 조절하는 방식도 있다. 여기까지 열거한 자기 냉동기의 연구에서는, 자기 냉매를 하나의 덩어리로서 사용하며, 공간적으로 균일한 온도 분포를 가지고 작동하는 자기 카르노 사이클(magnetic Carnot cycle) 개념을 추구하였다는 것이 공통적이다. 그러나 이러한 개념의 문제점은, 우리가 쉽게 생성시킬 수 있는 자기장의 변화 폭에서, 자기 냉매의 자기열 효과가 공학적인 응용 목적을 위해서는 너무 작다는 것이다.

능동형 자기 재생식 냉동기(AMRR; Active Magnetic Regenerative Refrigerator)

가스 압축식 냉동 방식에서도, 주어진 압력 변화 폭에서 저온부와 고온부의 온도 차이를 크게 하기 위하여 재생기 개념이 도입 되었듯이, 단열탈자 냉동기가 가지는 단점을 극복하기 위하여, 자기 냉동에서도 재생식 자기냉동 사이

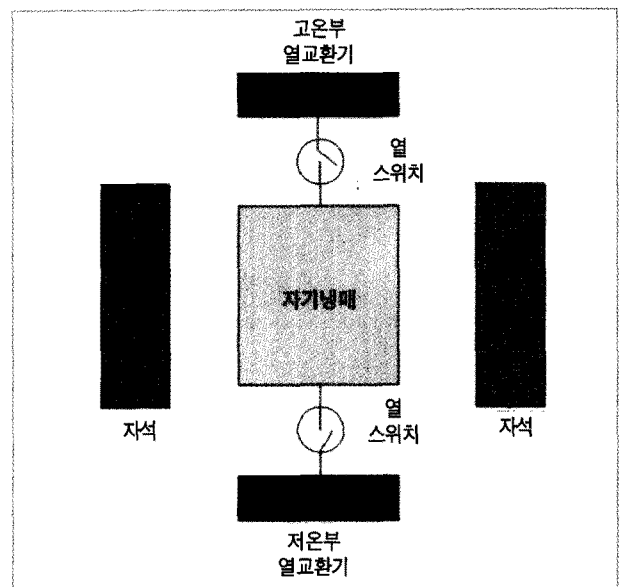


그림 3 자기냉동기의 주요 구성요소

클에 대한 연구가 1966년 Van Geuns에 의하여 처음 시도 되었다. 재생식 자기냉동 사이클에서는 자기 냉매가 일반 기체 압축식 재생 냉동기와 마찬가지로 공극을 많이 포함하는 구조를 가지며, 그 사이를 열전달 매체가 지나게 된다. 자기 냉매로 이루어진 재생기는 외부 자기장의 변화에 따라서 능동적으로 열을 흡수 또는 방출할 수 있기 때문에, 기존의 재생기를 수동적 재생기(passive regenerator)라고 부른다면, 자기 냉매 재생기는 능동적 재생기(active regenerator)라고 할 수 있다. 재생식 자기냉동기의 가장 큰 장점은 주어진 자기장의 변화 폭 내에서 카르노 사이클보다 더 큰 온도 범위를 만들어 낼 수 있다는 점이다. 또한, 열 스위치가 필요하지 않으므로 시스템의 구성이 보다 간단해 질 수 있는 장점이 있다.

최근의 자기 냉동 분야에서의 연구는 두 가지로 구분될 수 있는데, 첫째는 수소 에너지 경제와 관련하여 수소 액화용 자기 냉동기, 둘째는 환경 문제 및 에너지 문제에 따른 상온에서의 냉동시스템을 대체하기 위한 상온용 자기 냉동기이다. 일본은 WE-NET(World Energy Network) 프로그램과 관련하여 수소 액화용 자기 냉동기에 대한 기본 연구를 캐나다와 함께 공동으로 시작하였는데, 여러 연

구자들이 GGG 또는 DGAG(poly crystal 20% Gadolinium doped Dysprosium Aluminum Garnet)와 같은 자성냉매를 사용해서 단열 탈자 냉각 방식의 자기 냉동기를 연구 개발하였다. 이러한 연구는, 상온에서부터 수소의 액화점(20K) 부근까지는 기체 압축식 냉동 방식으로 수소를 예냉한 후에, 단열탈자 방식의 자기 냉동기로서 액화를 시킨 것이었으며, 앞으로의 연구는 자기 냉동기로서 얼마나 넓은 범위의 온도를 담당할 수 있는지가 주요 관심사이다. 그러므로 자기 냉동기의 작동 온도 범위를 넓히기 위해 능동형 자기 재생식 냉동기를 적용하기 위한 연구가 활발하게 이루어지고 있다.

상온 자기 냉동기는 1976년 Brown이 7T 가량의 초전도 자석과 가돌리늄(Gd)을 사용해서 제작한 시스템이 최초의 것이며, 현재에는 환경 및 에너지 문제와 관련하여 새로운 냉동방식으로서 연구가 진행되고 있다. 대표적으로, 미국의 Astronautics 사는 상온 에어컨용으로 그림 5와 같은 자기냉동기를 개발하였다⁽³⁾. 이는 3kg의 가돌리늄을 사용하여 5T의 자기장 변화로써 25K의 온도차를 만들었고, 10K의 온도차 범위에서는 600W의 냉각 능력을 가지며 이는 카르노 성적계수(COP)의 60% 정도의 효율을 나타내

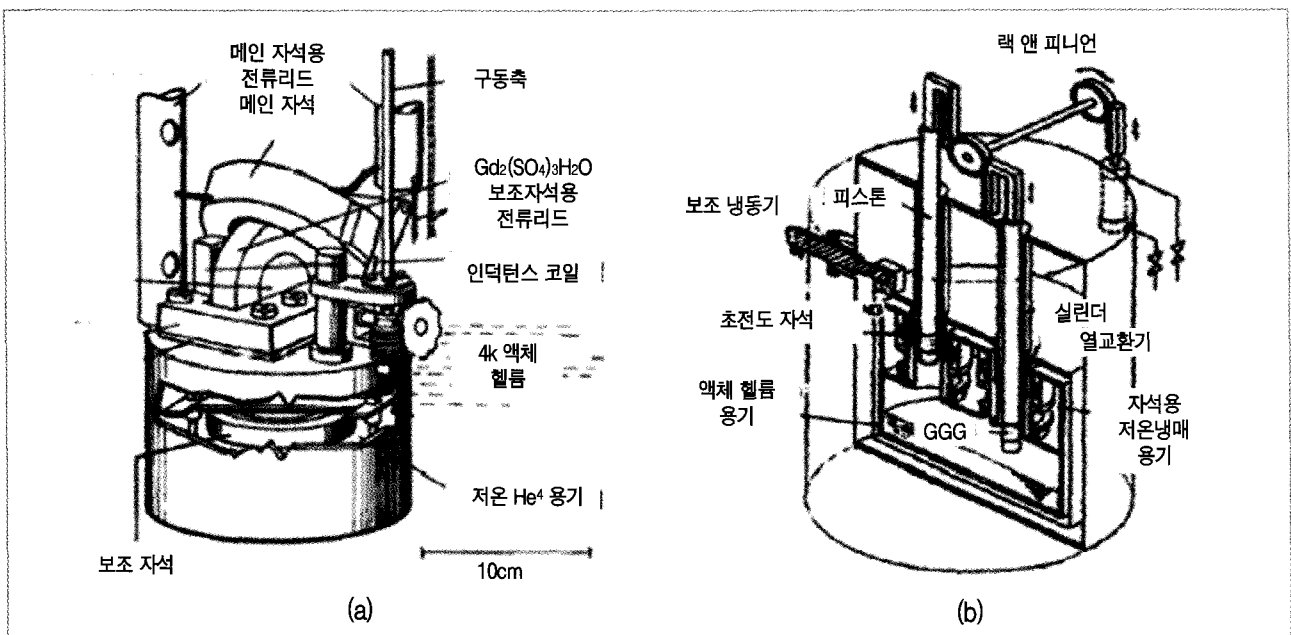


그림 4 (a) 회전형 자기 냉동기(Pratt et al., 1977(1))과 (b) 왕복형 자기 냉동기(Nakagome et al. 1985(2))

며, 18개월 동안 5,000시간 이상을 큰 문제없이 작동하였다. 캐나다의 Rowe 등은 5T를 발생시키는 초전도 자석을 이용하여, 한 개에서 세 개까지 자기 냉매 조합(Gd , $Gd_{0.74}Tb_{0.26}$, and $Gd_{0.85}Er_{0.15}$)을 층으로 구성하여 자기 냉동기의 특성을 파악하였으며, 이러한 다층 구조로써 85K 까지의 온도차를 구현한 바 있다⁽⁴⁾. 그러나 특수한 목적을 제외하고 상온 자기 냉동기의 상업화를 위해서는 초전도 자석을 사용하는 시스템보다는 희토류계의 영구 자석을 이용하여 1.5T 정도의 자기장 변화로써 상온 자기 냉동기를 구현하고자 하는 노력이 더 현실적이라 할 수 있다. Zimm 등은 자기 냉매를 자석 주변에서 회전시키고 열전달 매체로서는 물을 사용하여 24K의 온도차를 확보하였다⁽⁵⁾. 이렇게 영구자석을 사용하는 경우에는 전자석이나 초전도 자석과는 다르게 실제적으로 얻을 수 있는 자기장의 크기가 상대적으로 작으며, 자화 및 탈자화 과정을 위해서는 냉매 또는 자석의 움직임이 필요하여 필연적으로 구조가 복잡해지는 단점이 있다. 하지만, 그림 6 (a)와 같이 동심

으로 된 한 쌍의 영구자석의 배열(Halbach array) 중 하나를 회전시킴으로써 자석의 내부에서 자기장의 변화를 발생시킬 수 있다. 영구자석 배열은 각기 다른 방향으로 자화된 영구자석 조각을 배열하여 큰 자기장을 얻을 수 있는 구조이며, 그림 6과 같이 한 쌍의 배열을 사용함으로써 중심부에서 큰 자기장과 상대적으로 작은 움직임만으로 자화 및 탈자화를 구현할 수 있다. 한 쌍의 자석중 하나가 회전하면 중심부에서의 자기장은 사인파 형태로 변화하게 되

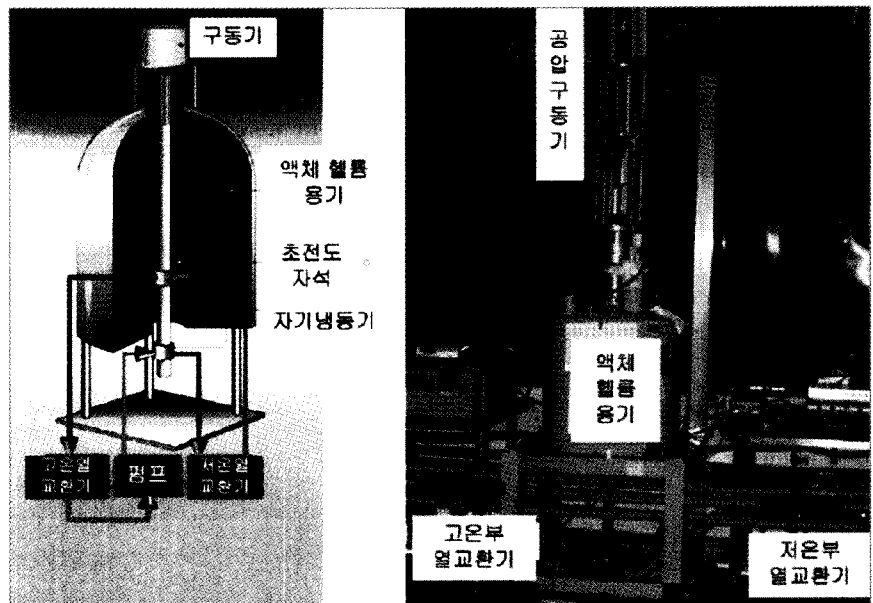


그림 5 Astronautics 사의 왕복동형 상온 AMR 냉동기(Zimm et al., 1998⁽³⁾)

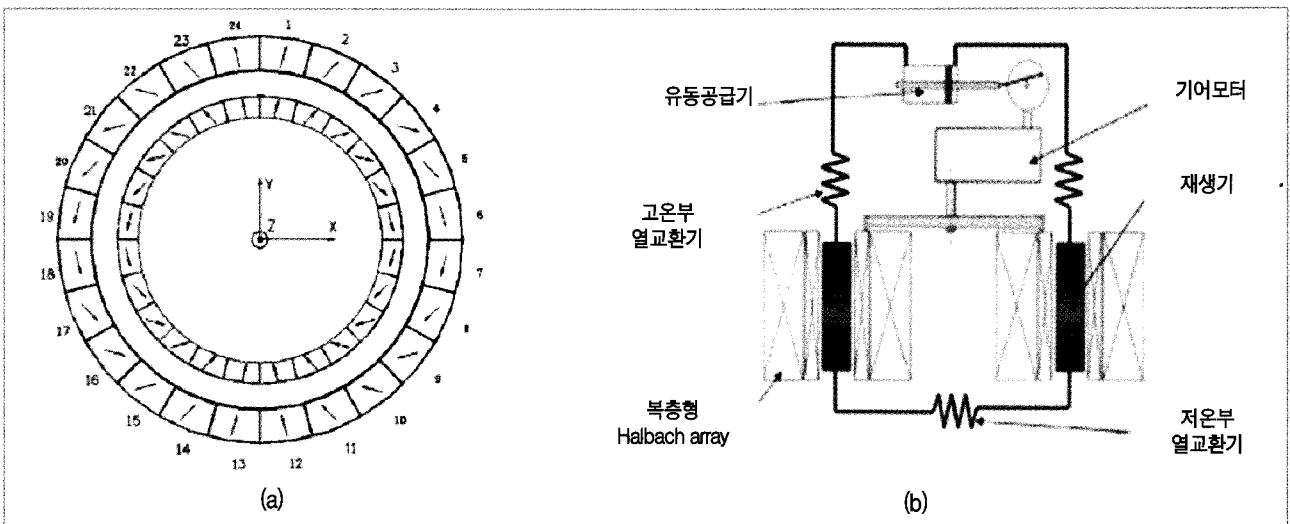


그림 6 (a) 복층형 영구자석 배열의 개략도(T. Song et al. 2004)와 (b) 이를 이용한 자기 냉동기(Tura et al. 2007)

며, 이를 이용하여 상대적인 움직임이 적고 구조가 간단한 냉동시스템을 구현하는 것이 가능하며, 2007년 Tura 등에 의해 이를 이용한 자기냉동기가 제작되었다⁶⁾. 국내에서는 KAIST에서 가돌리늄, 영구자석 배열과 헬륨을 이용한 상온 자기 재생형 냉동기를 제작하였으며, 자기 열량효과에 의한 냉동효과를 확인하였다⁷⁾. 이 연구는 성능의 극대화보다는 냉동기의 성능 예측을 위한 수치해석의 검증 자료를 얻는 데 중점을 두어 헬륨의 질량유량, 재생기 내부의 온도 분포 등을 측정하여 수치해석의 검증에 유용하게 사용되고 있다. 이를 통해 상온뿐만 아니라 수소 액화 등과 같이 극저온에 이르는 다양한 온도 범위에서 적용 가능한 능동형 자기 재생기의 설계 및 성능 예측을 위한 연구를 하고 있다.

맺음말

기존의 프레온 가스와 같은 냉매를 사용하지 않는 냉동시스템으로서 자기 냉동기는 다음과 같은 장단점을 가진다. 첫째, 본질적으로 저속 운전을 할 경우, 기체 압축 냉동기보다 높은 열역학적 효율을 달성할 수 있다. 둘째, 냉동효과는 자기냉매의 자기열효과에 직접적으로 영향을 받으므로, 온도 영역에 따라서 냉동효과를 크게 하기 위해서는 좀 더 나은 자성체의 개발이 요구된다. 셋째, 자석과 자기냉매의 상대 운동을 통하여 자기장을 변화시키는 장치에서는, 부가적인 기계적 일과 관련된 비효율성과, 장치의 복잡함이 발생하는 단점이 있다. 넷째, 자석과 자기냉매의 상대운동 없이 자기장을 변화시키는 장치에서는, 전자석의 전기 에너지를 제어하는 기술이 또한 필요하다. 다섯째, 자기 냉매와 외부의 열교환기 사이에는 효율적인 열스위치의 설계와 제작이 전체 냉동기의 적절한 작동을 위하여 필수적이다. 여섯째, 단순 카르노 사이클은 자기 냉동기의 시스템 구조면에서 이점이 있는 반면, 재생식 사이클은 적절하게 제작이 되었을 경우, 미약한 자기열 효과의 이용을 극대화시킬 수 있다.

이상의 기술적인 장점과 약점을 잘 고려하여, 자기 냉동기의 구성요소에서 발생하는 부가적인 엔트로피 생성을 최소화하면, 머지않은 장래에 틈새시장에서 더 많은 자기

냉동기의 상업화를 볼 수 있으리라 기대한다.

참고문헌

- (1) W. P. Pratt Jr, S. S. Rosenblum, W. A. Steyert and J. A. Barclay, A continuous demagnetization refrigerator operating near 2 K and a study of magnetic refrigerants, *Cryogenics*, vol. 17, pp. 689-693, 1977.
- (2) H. Nakagome, N. Tanji, O. Horigami, H. Ogiwara, T. Numazawa, Y. Watanabe, and T. Hashimoto, The Helium Magnetic Refrigerator I.: Development and Experimental Results, *Adv. Cryo. Eng.*, vol.29, pp.581-587, 1984.
- (3) C. Zimm, A. Jastrab, A. Sternberg, V. Pecharsky, K. Gschneidner Jr., M. Osborne, I. Anderson, Description and performance of a near room temperature magnetic refrigerator. *Adv. Cryog. Eng.* 43, pp. 1759-1766, 1998.
- (4) A. Rowe, A. Tura, M. A. Richard, R. Chahine, and J. A. Barclay, An overview of operating experience using the AMR test apparatus, *Adv. Cryo. Eng.* vol. 49, pp. 1721-1728, 2004.
- (5) C. Zimm, A. Boeder, J. Chell, A. Sternberg, A. Fujita, S. Fujieda, and K. Fukamichi, Design and performance of a permanent magnet rotary refrigerator, *Proc. of the 1st Int. Conf. on Magn. Refrigeration at Room Temperature*, Montreux, Switzerland, 2005.
- (6) A. Tura, A. Rowe, Design and testing of a permanent magnet magnetic refrigerator. *Proc. of the 2nd Int. Conf. on Magn. Refrigeration at Room Temperature*, Portoroz, Slovenia, 2007.
- (7) Y. Kim, S. Jeong, Investigation on the room temperature active magnetic regenerative refrigerator with permanent magnet array, presented at the CEC-ICMC 2009, Tucson, Arizona, USA, 2009.