

고에너지볼밀링을 이용한 $MnFeP_{1-x}As_x$ 나노분말의 합성

조영환

한국과학기술연구원 재료연구부 나노재료연구센터

Synthesis of $MnFeP_{1-x}As_x$ Nanocrystalline Powders by High-Energy Ball Milling

Young Whan Cho

Nano-Materials Research Center, Materials Science and Technology Division, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 130-690, Korea

(Received 20 March 2003 ; Accepted form 15 April 2003)

Abstract Nanocrystalline powders of $MnFeP_{1-x}As_x$ ($x=0.45-0.6$) have been synthesized by mechanochemical reaction at room temperature using high-energy ball milling from mixtures of Mn, Fe, P, and As powders. It has been found that a mechanically induced self-propagating reaction (MSR) occurs within 2 hours of milling and it produces very fine polycrystalline powder having a hexagonal Fe_2P structure. Further milling up to 24 hours did not change the crystalline and average particle sizes or the phase composition of the milling product. When x is 0.65, no reaction among the reactants has been observed even after 24 hours of milling. As the P content decreases in $MnFeP_{1-x}As_x$, the incubation time for the MSR has increased and the lattice constants in both a and c axes have changed.

Keywords : Mechanochemical processing, High energy ball milling, Nanocrystalline powder, Transition metal pnictide

1. 서 론

최근 자기열 효과가 큰 여러 가지 금속화합물이 발견되면서 기체 압축 사이클을 이용한 현재의 냉각 방식보다 효율이 높으면서도 대기 오염 문제를 전혀 일으키지 않는 냉매를 사용할 수 있는 자기냉각기에 대한 관심이 고조되고 있다¹⁾. 이러한 자기냉각기술의 핵심은 자기열 효과가 큰 재료를 찾아내는 것인데, 특히 상온 근처에서 자기열 효과가 큰 재료의 개발은 지금까지 널리 사용되어온 기체 압축 사이클 냉각 방식을 사용하는 냉장고나 에어컨 등 다양한 제품에 자기냉각기의 적용을 가능하게 하므로 산업 전반에 걸쳐 파급 효과가 매우 클 것이다.

현재 상온 근처에서 자기열 효과가 큰 것으로 알려진 재료에는 $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ ²⁾, $La(Fe_{1-x}Si_x)_{13}$ ³⁾, $MnAs_{1-x}Sb_x$ ⁴⁾, $MnFeP_{1-x}As_x$ ^{5,6)} 등이 있는데 특히 가장 최근에

알려진 $MnFeP_{1-x}As_x$ 는 자기열 효과도 우수할 뿐만 아니라 원료가 풍부하고 가격이 저렴하기 때문에 매우 유망한 자기냉각재료라고 할 수 있다. 그러나 $MnFeP_{1-x}As_x$ 는 P와 As가 600°C 이상에서 승화하는 특성 때문에 원료로 Fe_2P 나 $FeAs_2$ 와 같은 중간화합물을 사용하고^{5,6)} 진공 봉합한 상태로 고온에서 수일에서 수 주 동안 서서히 반응시켜야 하는 단점이 있어 대량 생산에 적용하기에는 적합하지 않다. 따라서 본 연구에서는 상업적으로 대량 생산되는 원료분말을 사용하고 상온 근처에서 화합물을 합성할 수 있는 고에너지볼밀링(high-energy ball milling) 방법을 적용한 소위 기계화학적 반응(mechanochemical process, 이하 MCP로 표현함) 이용해 $MnFeP_{1-x}As_x$ 분말 합성에 관한 연구를 하였다. 본 연구에서는 MCP 조건에 따른 반응생성물의 상조성과 분말의 형상 및 미세구조 분석 결과를 주로 다루었으며, P/As의 비율이

Table 1. Specification of raw materials

Raw materials	Purity (wt.%)	Particle size nominal/ average (mesh/ μm)
Mn	> 99.6	-325/8.1
Fe	> 99.9	-325/3.7
P(red)	> 99.5	-100/ -
As	> 99.0	-325/2.8

밀링 도중 기계적 활성화에 의해 촉발되는 자발적인 반응에 미치는 영향에 대한 실험 결과도 함께 제시하였다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용한 원료분말의 순도와 입자 크기는 표 1과 같다. 원료분말은 몰비로 Mn:Fe:P:As=1:1:1-x:x($x=0.45-0.65$)가 되게 무게를 칭량한 다음 직경 5 mm의 강구 30개와 함께 30 ml 용량의 폴리에틸렌 병에 넣고 진동혼합기(Retsch MM-201)로 20 분간 혼합하였다. 균일하게 혼합된 원료분말은 내경 41 mm, 용량 80 ml의 공구강(SKD-11)으로 자체 제작한 밀링용기에 직경 7.9 mm의 베어링강구 10개와 함께 장입한 다음 고에너지진동밀(SPEX-8000)로 0.5-24시간 밀링하였다. 밀링 매체로 사용한 강구와 혼합원료분말의 질량비(BPR)는 10:1로 고정하였으며 원료분말의 칭량에서부터 밀링용기에 장입하는 과정은 고순도 알곤가스 분위기를 유지하고 있는 장갑상자(glove box) 안에서 이루어졌다. 본 실험에 사용한 밀링용기는 밀링 과정 중에 원료분말과 대기와의 접촉을 차단하기 위해 viton 재질의 오링이 있는 뚜껑을 사용하였으며 밀링 전과 후의 불과 용기의 무게 변화를 측정하여 마모에 의한 불순물 혼입량을 평가하였다. 한편, 밀링 도중에 원료분말 사이에서 반응이 갑작스럽게 일어나는가를 알아보기 위해 전후좌우로 일정한 진폭을 갖고 진동하는 밀링용기 표면의 평균 온도 변화를 비접촉식 적외선온도계와 펜기록계를 이용하여 측정하였다.

밀링한 분말의 상조성, 결정립 크기 및 격자상수는 $\text{CuK}\alpha$ 를 사용하고 monochromator가 장착된 X-선분말회절기로 회절패턴을 측정하여 구했다. 결정립 크기는 instrumental broadening을 고려한 Scherrer식을 이용하여 계산하였다. 결정립 크기와 격자상수를 계산하는데 사용한 분말회절패턴은 분당 0.5° 로 스캐닝

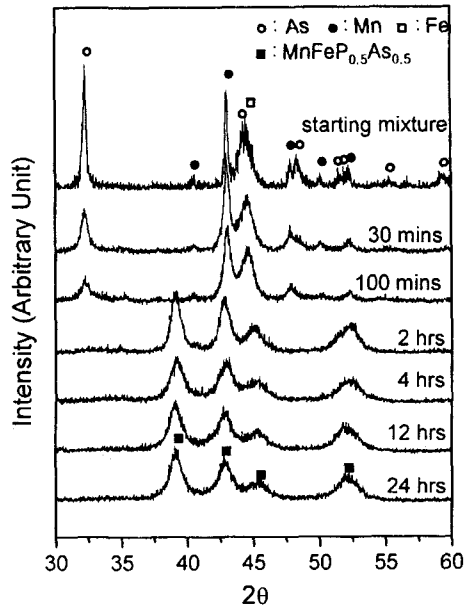


Fig. 1. Diffraction patterns of product powders milled for 30, 60, 120, 240, 720, 1440 minutes and f) starting mixture.

하여 얻었으며 상조성의 평가를 위한 회절패턴은 분당 4° 의 속도로 스캐닝하여 얻었다. FE-SEM을 이용하여 밀링 시간에 따른 입자 크기 및 형상 변화를 관찰하였으며, 입도분석기를 이용하여 입도분포 및 평균입자크기를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 밀링 시간에 따른 반응생성물의 XRD 패턴을 보여주고 있다. 밀링 전 혼합원료분말의 XRD 패턴으로부터 P를 제외한 나머지 원료분말은 모두 결정질의 미세한 다결정 분말로 이루어진 것을 알 수 있으며, P는 비정질임을 알 수 있다. 밀링이 시작된 지 약 100분이 경과할 때까지는 As와 Mn의 결정 크기만 감소할 뿐 아직 반응생성물이 형성되지 않다가 120분이 경과된 후에 새로운 상이 관찰되었으며 24시간까지 밀링을 계속한 결과 상조성은 변화하지 않았다. 분석 결과 이 새로운 상은 Fe_2P 및 Mn_2P 상과 같은 육방정 결정구조를 갖는 것을 알 수 있었는데, 문헌에 알려진 바에 의하면⁷⁾ $\text{MnFeP}_{1-x}\text{As}_x$ ($x=0.15-0.66$) 상은 육방정 Fe_2P 결정구조를 가지며 $x<0.15$ 과 $x>0.66$ 에서는 각각 사방정과 정방정 결정

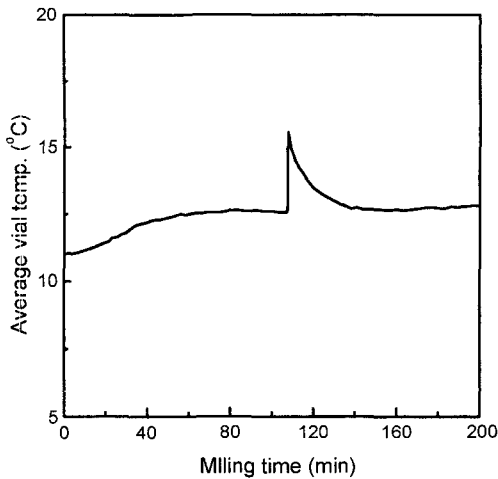


Fig. 2. Change of average vial surface temperature during high energy ball milling.

구조를 갖는다. 현재 JCPDS에 $MnFeP_{1-x}As_x$ 상에 대한 자료가 보고되어 있지 않아 정확한 조성값을 결정할 수는 없으나, 고에너지볼밀링법으로 본 실험에서 합성한 상은 주요 peaks의 위치로 보아 Fe_2P 나 Mn_2P 이원계 혹은 이들 상의 혼합 분말이 아닌 $MnFeP_{1-x}As_x$ ($x \approx 0.5$) 단일상인 것으로 판단된다.

밀링용기 표면의 온도 변화를 비접촉식 적외선 온도계를 이용하여 측정한 결과의 한 예는 그림 2와 같다. 밀링 초기에 볼과 볼 및 볼과 용기 내벽 사이의 충돌에너지의 일부가 열에너지로 바뀌면서 볼과 혼합원료분말 및 용기의 온도가 서서히 증가하다가 평형온도에 도달하였다. 밀링 시작 약 110분 후에 밀링용기의 표면 온도가 수직으로 상승한 후 서서히 감소하는 것이 관찰되었다. 밀링용기의 표면온도가 수직 상승한 것은 혼합원료분말 사이에 상당히 큰 반응열을 동반하는 발열반응이 수 초 이내의 짧은 시간에 갑작스럽게 일어났음을 보여주는 것이다. 한편, 밀링용기 표면의 온도가 수직 상승한 후에 서서히 감소한 것은 밀링 볼과 용기의 열용량이 반응열에 비해 상대적으로 크고 대부분의 열이 대류에 의해 대기 중으로 서서히 전달되었기 때문이다. 이상의 실험 결과로부터 고에너지 볼 밀링에 의한 기계적 활성화로 인해 일정한 밀링 시간 후에 원료분말 사이에서 갑작스러운 화학반응이 일어나 Fe_2P 결정구조를 갖는 $MnFeP_{1-x}As_x$ 단일상의 반응생성물이 형성되는 것으로 판단된다.

이처럼 고에너지볼밀링법 등과 같은 기계적 활성화에 의해 상은 근처에서 원료분말 사이에서 일어나는 갑작스러운 발열반응을 소위 “mechanically induced self-propagating reaction”(이하 MSR이라 함)이라 한다⁸⁾. 이러한 MSR의 특징은 상은 근처에서 반응이 일어난다는 것과 반응시간이 수 초 이내로 매우 짧다는 것이다. 따라서 MSR에 의한 반응생성물 입자 및 결정 크기는 통상의 고온고상합성법에 비해 훨씬 미세하다는 특징을 갖는다. 본 실험에서 이러한 MSR이 일어나기 직전과 직후 시료의 상조성을 XRD로 측정한 결과, 반응 직전에는 원료 이외의 반응 생성물 상은 전혀 관찰되지 않았으나 MSR 직후에는 원료상은 관찰되지 않고 육방정 결정구조를 갖는 $MnFeP_{1-x}As_x$ 단일상만 관찰되었다. 따라서 밀링 시작 후 잠복기간(incubation time)이 지난 다음, 기계적 활성화에 의해 큰 발열반응을 수반하는 MSR이 일어나 반응이 수 초 이내에 끝나고 $MnFeP_{1-x}As_x$ 단일상이 형성되는 것을 알 수 있다.

일반적으로 고에너지볼밀링법을 적용한 경우 상은 근처에서 MSR이 일어나기 위해서는 원료분말 입자들이 수 십 nm 이하로 매우 작고 균일하게 혼합되어야 한다고 알려져 있다⁸⁾. 밀링 초기에는 각 원료분말의 결정립 크기가 수 십 nm까지 감소하다가 MSR

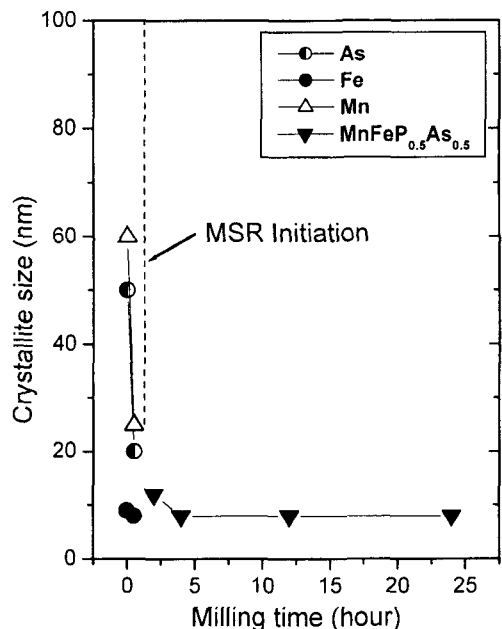


Fig. 3. Crystal size vs milling time of product powders.

이 일어나면 큰 반응열에 의해 분말시료 내부의 온도가 급격히 상승하고 이 때문에 결정 성장이 일어나거나 경우에 따라서는 국부적인 용융 현상이 일어날 수도 있다. 따라서 MSR 직후의 결정 크기는 MSR 직전의 원료분말의 결정 크기보다 상대적으로 큰 것이 일반적이다. 그러나 그림 3에서 알 수 있듯이 본 실험 결과에 의하면 MRS 직전의 결정 크기가 약 20 nm 정도였으며, MSR 직후의 결정 크기는 약 15 nm였다. 그리고 24시간 밀링 후의 결정 크기는 약 10 nm로 MSR 직후의 결정 크기와 큰 차이가 없었다. 이 결과는 $MnFeP_{1-x}As_x$ 의 반응열이 비교적 크지 않기 때문인 것으로 추정할 수 있다. 현재 $MnFeP_{1-x}As_x$ 의 열역학 파라미터가 알려져 있지 않아 반응엔탈피의 정확한 평가는 어렵지만 이미 알려져 있는 Mn_2P 와 Fe_2P 의 열역학 파라미터를 사용해 반응엔탈피와 반응생성물의 비열을 계산해 내고 이로부터 단일조건에서의 온도상승과 비례관계가 있는 $-\Delta H_{298}/C_{p298}$ 를 계산한 결과 (일반적으로 C_p 값은 온도가 상승하면서 증가하기 때문에 실제 단일온도는

Table 2. Result of thermodynamic calculation using ThermoCalc™ program

Reaction	ΔG_{298} (J/g-atom)	ΔH_{298} (J/g-atom)	C_p at 298 K (J/g-atom·K)	$-\Delta H_{298}/C_p$ /K
$2Fe+P=Fe_2P$	-47100	-47600	25.0	1904 K
$2Mn+P=Mn_2P$	-57400	-57042	24.5	2328 K
$Mn+As=MnAs$	-28500	-28700	25.9	1108 K

$-\Delta H_{298}/C_{p298}$ 값보다 작은 값을 갖는다. 정확한 단일 온도를 계산하기 위해서는 온도에 따른 C_p 값의 변화를 알아야 하는데, 현재 $MnFeP_{1-x}As_x$ 의 C_p 값의 온도 의존성에 대한 보고된 자료가 없다) 약 2300 K 및 1900 K의 값을 각각 얻었다(표 2). $MnFeP_{0.5}As_{0.5}$ 의 반응엔탈피와 비열을 Mn_2P 와 Fe_2P 의 산술평균값으로 가정하고 $-\Delta H_{298}/C_{p298}$ 의 근사값을 구하면 약 2100 K가 된다. 물론 Mn과 Fe 사이에는 negative interaction을 하므로⁹⁾ $MnFeP$ 의 실제 반응엔탈피는 Mn_2P 와 Fe_2P 의 산술평균값보다 더욱 큰 음의 값을 가질 것이고 결국 $-\Delta H_{298}/C_p$ 값은 2100 K 이상일 것이다.

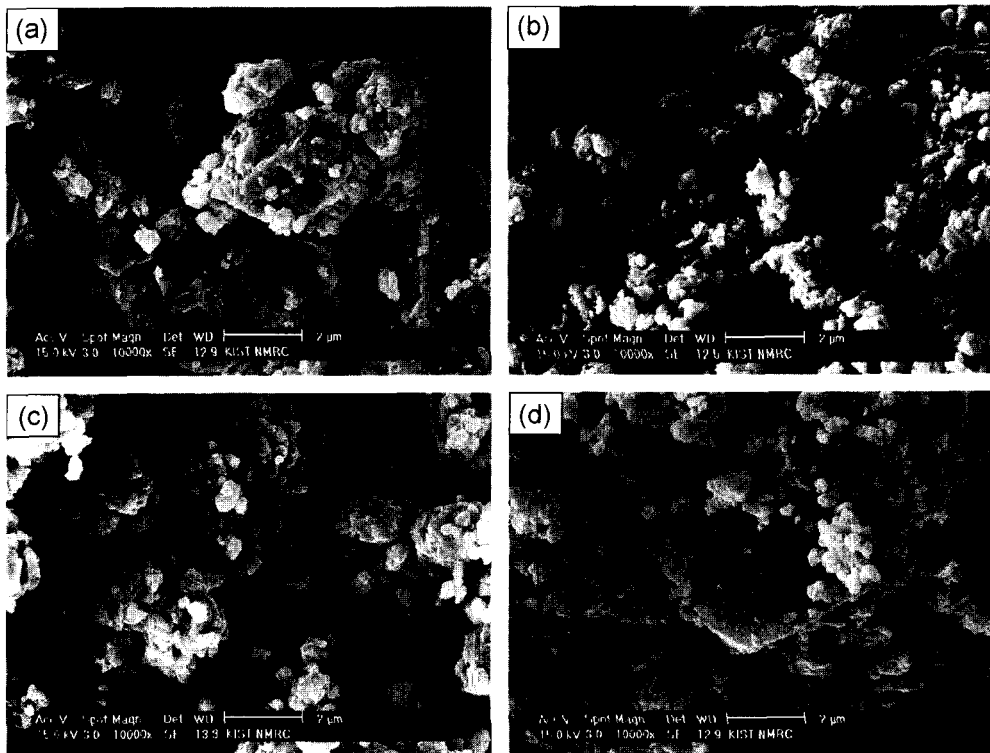


Fig. 4. SEM photographs of product powders milled for (a) 30, (b) 120, (c) 240 and (d) 720 minutes.

나는 기준으로 제시한 2000 K 보다 약간 큰 값이다. 실제로 본 실험에서 사용한 Fe, Mn 및 P 원료분말을 사용해 $2Fe+P$ 와 혼합분말을 $Mn+Fe+0.5P+0.5As$ 혼합분말과 같은 조건에서 12시간 밀링한 결과, $2Fe+P$ 의 경우에는 밀링 도중에 MSR이 관찰되지 않았고 Fe_2P 상도 전혀 형성되지 않고 Fe의 결정 크기만 미세화 되었으나, $2Mn+P$ 의 경우에는 밀링 시작 후 약 1시간 만에 MSR이 일어났으며 반응생성물도 육방정 Mn_2P 단일상임을 확인하였다. 이상의 실험 결과로부터 Munir가¹⁰⁾ 많은 실험 결과를 토대로 제시한 경험값인 2000 K가 Mn-Fe-P-As계의 MSR 발생 유무의 기준으로도 적용될 수 있음을 확인하였다. 한편, MSR 직후의 결정 크기가 약 15 nm 정도로 매우 미세하다는 본 실험 결과로부터 반응열에 의한 온도 상승이 결정 성장을 유도할 만큼 크지 않았을 것으로 판단된다.

밀링 시간이 증가함에 따라 혼합원료분말과 반응생성물 분말의 형상이 변화하는 모습은 그림 4의 FE-SEM 사진과 같다. 그림 4의 a)는 조대한 Mn 입자(평균 크기 약 $8\mu m$)와 상대적으로 미세한 Fe, As 및 P 입자가 균일하게 혼합되어 있음을 잘 나타내고 있다. 이 결과로부터 본 실험에 사용한 진동밀은 원료분말을 균일하게 혼합하는데 효과적이었음을 알 수 있다. MSR 반응 직후의 시료분말은 그림 4의 b)와 같이 대략 $1\mu m$ 이하의 미세한 입자들이 뭉쳐있는 형상이다. 앞서 기술한 바와 같이 반응열이 아주 크지 않기 때문에 용융이 일어난 흔적은 관찰되지 않았다. 4시간 밀링 후 시료 분말의 크기와 형상은 MSR 반응 직후와 큰 차이는 없으나 입자가 보다 구형화된 것으로 나타났다. 한편, 12시간 밀링한 후 입자의 형상도 MSR 직후나 4시간 밀링한 것과 별다른 차이를 보이지는 않았으나 그림 4의 d)에서 보듯이 간혹 수 μm 이상의 조대한 입자도 관찰되었다. 한편, 그림 5는 밀링시간에 따른 평균입자크기의 변화를 보여주고 있는데 MSR이 일어나기 전 시료의 평균입자크기는 약 $10\mu m$ 로 원료분말보다 조대하였으나 MSR 이후의 평균입자크기는 $0.3\text{--}0.4\mu m$ 정도로 미세하게 되었으며 밀링시간이 증가해도 평균입자크기는 그다지 변화하지 않는 것으로 나타났다. 이상의 결과로부터 MSR 이후의 반응생성물은 대략 10 nm 정도로 미세한 나노결정이 모여 수 백 nm의 평균 크기를 가지는 다결정입자 형태로 존재하

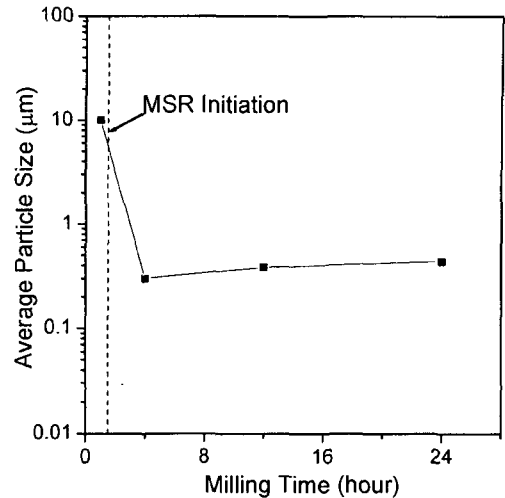


Fig. 5. Average particle size of product powders with milling time.

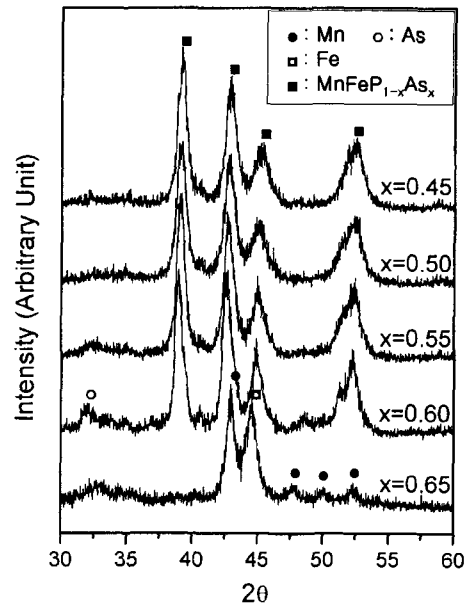


Fig. 6. Diffraction patterns of product powders milled for 4 hours: a) $x=0.45$, b) $x=0.5$, c) $x=0.55$, d) $x=0.6$ and e) $x=0.65$.

고 있으며 MSR이 일어난 후에는 계속 밀링해도 입자 크기와 결정 크기가 모두 거의 변화하지 않는다는 것을 알 수 있다.

$MnFeP_{1-x}As_x$ 의 x 값을 0.45에서 0.65까지 0.05 간격으로 변화시킨 혼합원료분말을 4시간 밀링한 후 XRD 분석한 결과를 그림 6에 제시하였다. $x=0.45$ 에서 0.55까지 변화함에 따라 형성된 반응생성물의 결

정상은 모두 육방정 Fe_2P 결정구조를 갖는 단일상이다. $x=0.6$ 인 경우에 반응생성물은 주로 $MnFeP_{1-x}As_x$ 상이나 일부 미반응 As 와 소량의 미지상도 관찰되었다. 그러나 $x=0.65$ 인 경우에는 Fe_2P 구조를 갖는 결정상은 전혀 관찰되지 않았고 원료인 Mn 과 Fe 상이 결정 크기가 약 20 nm 이하로 미세하게 잔존하고 있음을 알 수 있었으며, 24시간까지 밀링한 경우에도 Fe_2P 구조를 갖는 상이 전혀 형성되지 않고 Mn 과 Fe 의 결정 크기만 약간 감소하였다. 앞서 언급한 바와 같이 $x=0.66$ 이상인 경우는 정방정인 Fe_2As 결정구조를 갖는데 현재 Fe_2As 의 열역학 파라미터가 알려져 있지 않아 반응엔탈피의 정량적 평가는 어려우나 이 결정구조를 갖는 상의 반응엔탈피가 충분히 크지 못하기 때문에 MSR 뿐만 아니라 원료분말 사이의 반응 자체가 일어나지 못하는 것으로 판단된다. 실제로 $Mn:As=1:1$ 인 혼합분말의 실험 결과 MSR은 관측되지 않았고 반응도 매우 서서히 일어나 24시간 밀링 후에도 반응이 끝나지 않음을 실험으로 확인하였으며 이것은 표 2에 제시한 $MnAs$ 의 열역학 계산 결과에서 보듯이 반응엔탈피가 작다는 것과도 잘 일치한다. 한편, x 값이 증가함에 따른 잠복기간의 (incubation time) 변화는 그림 7과 같다. x 값이 증가함에 따라 잠복기간도 90분에서 120분으로 증가함을 알 수 있다. 이것은 Mn 또는 Fe 와의 반응성이 P 에 비해 상대적으로 낮은 As 의 분율이 증가하면서

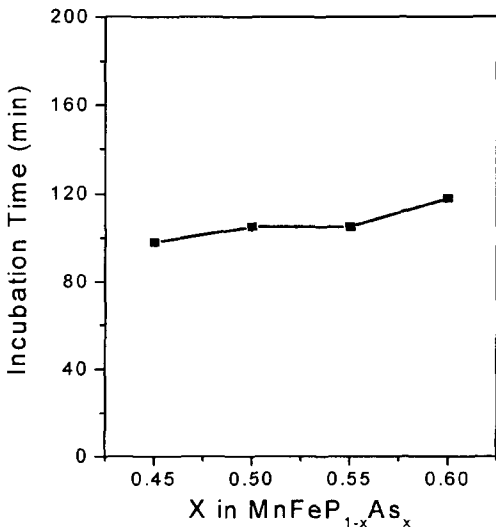


Fig. 7. Change of incubation time for mechanically induced self-propagating reaction with As content.

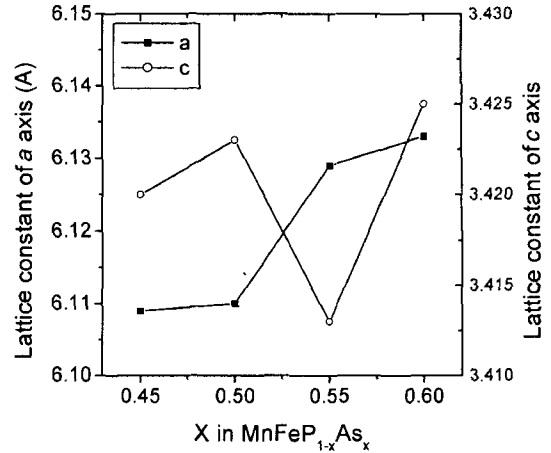


Fig. 8. Change of lattice constants with As content.

Mn 및 Fe 와 P 사이의 직접 접촉 면적이 감소하였거나 MSR이 일어나는 임계 결정크기에 도달하는 시간이 길어졌기 때문인 것으로 해석할 수 있을 것이다.

$MnFeP_{1-x}As_x$ 의 x 값이 증가함에 따른 육방정 Fe_2P 구조를 갖는 반응생성물의 격자상수의 변화는 그림 8과 같다. a 축 방향의 격자상수는 x 가 증가함에 따라 증가하고 있으며 c 축 방향의 격자상수도 전반적으로는 x 가 증가함에 따라 증가하였다. 그러나 두 격자상수 모두 x 값이 0.5에서 0.55로 증가하면서 급격하게 변화하였다. 문헌에 의하면⁶⁾ $MnFeP_{1-x}As_x$ 의 Curie 온도는 x 값이 증가함에 따라 증가하는데 $x=0.5$ 인 경우 약 285 K이며 $x=0.55$ 인 경우에는 약 300 K이다. 즉, XRD 측정 당시 실내 온도가 약 293 K였으므로 $x=0.5$ 인 시료는 Curie 온도 이상이므로 상자성 상태였으나 $x=0.55$ 인 시료는 Curie 온도 이하이므로 강자성 상태였을 것으로 추정된다. 이미 알려진 바와 같이 육방정 Fe_2P 구조를 갖는 $MnFeP_{1-x}As_x$ 의 격자상수는 Curie 온도 부근에서 a 축과 c 축 방향 모두 급격한 변화가 있다⁷⁾. 따라서 $x=0.5$ 에서 0.55 사이에 나타난 급격한 격자상수의 변화는 이러한 Curie 온도에 따른 격자상수의 급격한 변화와 관련이 있는 것으로 판단된다. 본 실험에서 MCP법으로 합성한 시료의 magnetization-temperature (M-T)와 magnetization-magnetic field (M-H) 곡선 및 자기엔트로피 등 제반 자기특성에 대한 분석 연구는 현재 진행 중에 있다.

마지막으로 본 실험에 적용한 고에너지볼밀링 과정에서 밀링 볼과 용기 내벽으로부터 마모에 의해 혼입된 불순물의 양을 평가하기 위해 밀링 전후의 불

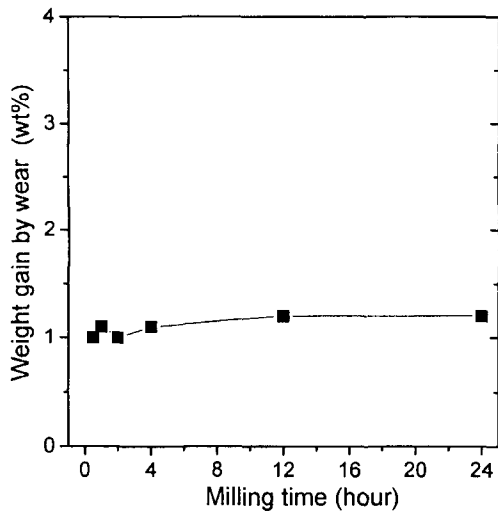


Fig. 9. Weight gain from erosion of balls and vial with milling time.

과 용기의 무게 변화를 측정해 혼합원료분말 장입량으로 나눈 값을 측정하고 그 결과를 그림 9에 제시하였다. 밀링 과정 중에 볼과 용기로부터 마모에 의해 혼입된 불순물의 양은 밀링 시간에 관계없이 혼합원료중량의 약 1.2 wt% 정도로 일정하게 나타났다. 대부분의 고에너지볼링법이 갖고 있는 문제점 가운데 하나가 볼과 용기 내벽의 마모에 의한 과도한 불순물의 혼입인데 본 실험에서는 볼과 용기내벽의 마모량이 상대적으로 작을 뿐만 아니라 혼입된 불순물의 90% 이상이 Fe이기 때문에 원료혼합과정에서 이 점을 고려한다면 불순물 혼입으로 인한 반응생성물의 오염 문제는 크지 않을 것이다.

4. 결 론

고에너지진동밀(SPEX-8000)을 이용하여 상온 근처에서 다결정 $MnFeP_{1-x}As_x$ 분말을 합성할 수 있었으며 실험 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) Mn, Fe, P, As 혼합원료분말로부터 고에너지볼 밀링을 적용한 mechanochemical processing으로 상온 근처에서 약 2시간 이내에 육방정 Fe_2P 구조를 갖는 $MnFeP_{1-x}As_x$ ($x=0.45-0.6$) 분말을 합성하였다.

2) Mechanochemical processing에 의해 합성한

$MnFeP_{1-x}As_x$ 분말은 결정 크기와 입자 크기가 각각 약 10 nm와 0.3–0.5 μm 정도인 다결정 분말이었다.

3) 밀링 시작 후 일정 시간의 잠복기간이 지나면 갑작스런 발열반응에 의한 mechanically induced self-propagating reaction이 일어나며 이 때 반응시간은 수 초 이내로 매우 짧다.

4) Mechanically induced self-propagating reaction이 일어난 이후의 추가 밀링이 반응생성물의 결정 크기 및 입자 크기 변화에 미치는 영향은 매우 작았다.

Mechanochemical processing을 적용해 $MnFeP_{1-x}As_x$ 나노분말을 합성하는 방법은 기존의 고온고상반응법과 비교해 반응온도를 1173 K 이상에서 상온 근처로 낮출 수 있고 반응시간도 수 일 이상에서 수 시간 이내로 단축시킬 수 있으며 석영 또는 금속판과 같은 일회용 밀폐용기가 아닌 거의 영구적으로 사용할 수 있는 밀링용기를 사용할 수 있다는 점에서 자기냉각재료의 상용화에 중요한 기여를 할 것으로 기대된다.

후 기

본 연구는 과학기술부 21세기 프론티어 연구개발사업인 나노소재 기술개발사업단의 연구비 지원을 받아 수행되었음을 밝힌다.

참고 문헌

1. J. Glanz: Science, **279** (1998) 2045.
2. V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr: Phys. Rev. Lett., **78** (1997) 4494.
3. S. Fujieda, A. Fujita and K. Fukamichi: Appl. Phys. Lett., **81** (2002) 1276.
4. H. Wada and Y. Tanabe: Appl. Phys. Lett., **79** (2001) 3302.
5. O. Tegus, E. Bruck, K. H. J. Buschow and F. R. de Boer: Nature, **415** (2002) 152.
6. O. Tegus, E. Bruck, L. Zhang, Dagula, K. H. J. Buschow and F. R. de Boer: Physica B, **319** (2002) 174.
7. R. Zach, M. Guillot and R. Fruchart: J. Magn. Magn. Mater., **89** (1990) 221.
8. L. Takacs: Prog. Mater. Sci., **47** (2002) 355.
9. W. Huang: Calphad, **13** (1989) 243.
10. Z. Munir: Am. Ceram. Soc. Bull., **67** (1988) 342.