

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

**THÈSE PRÉSENTÉE À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES**

**COMME EXIGENCE PARTIELLE
DU DOCTORAT EN SCIENCES DE L'ÉNERGIE ET DES MATÉRIAUX**

**PAR
AREZKI SMAILI**

**DÉVELOPPEMENT DE MATÉRIAUX COMPOSITES
POUR LA RÉFRIGÉRATION MAGNÉTIQUE**

AVRIL 1998

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

Université du Québec
Institut national de la recherche scientifique - Énergie et Matériaux

DÉVELOPPEMENT DE MATÉRIAUX COMPOSITES POUR LA RÉFRIGÉRATION
MAGNÉTIQUE

AREZKI SMAILI
(M. Sc. A. en génie mécanique)

Thèse par articles
présentée
pour l'obtention
du grade de Philosophiae Doctor (Ph.D.)
en Sciences de l'Énergie

17 avril 1998

© droits réservés de Arezki Smaïli 1998

RÉSUMÉ

Ce projet porte sur l'étude des réfrigérants composites opérant suivant le cycle d'Ericsson et le cycle à régénération magnétique active (RMA) et ce, dans la plage de température de 200 à 300 K.

Pour le cycle d'Ericsson, le réfrigérant idéal doit avoir un changement d'entropie magnétique constant ($\Delta S = Cte$) sur tout l'intervalle de température $[T_C, T_H]$ (où T_C et T_H sont respectivement les températures des sources froide et chaude). Afin de satisfaire cette condition, nous avons mis au point une méthode numérique permettant de déterminer la structure optimale du réfrigérant composite. La méthode a été validée expérimentalement en utilisant les alliages $Gd_{0.69} Er_{0.31}$ et $Gd_{0.90} Er_{0.10}$ comme matériaux constitutifs du réfrigérant. Cette nouvelle approche de calcul a fait l'objet d'une publication dans "Advances in Cryogenic Engineering". Puis, en se basant sur cette méthode, nous avons exploré l'effet du nombre n de matériaux constitutifs sur la constance de ΔS_{com} , ainsi que l'effet du champ magnétique appliqué B sur les différentes fractions massiques optimales FMOs. Pour ce faire, nous nous sommes proposés d'utiliser les alliages $Gd_{1-\zeta} Dy_\zeta$ ($\zeta = 0, 0.12, 0.28, 0.49, \text{ et } 0.70$) comme matériaux constitutifs pour deux séries de réfrigérants, opérant respectivement sur les intervalles: 240 - 290 K et 210 - 290 K, et sous un champ $B = 7$ T. Il en est ainsi résulté qu'une augmentation subséquente de n peut rendre davantage ΔS_{com} constant, donc le réfrigérant plus performant, mais pas d'effet notable sur son amplitude. Les valeurs appropriées de n sont égale à 3 et 4 respectivement pour la première et la deuxième série. Toutefois, l'amplitude tend à diminuer si l'écart entre les températures T_H et T_C devient plus large.

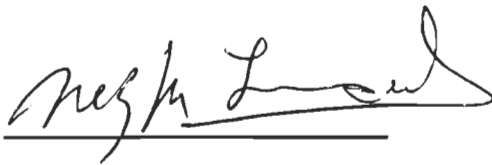
Par ailleurs, les FMOs ont exhibé une certaine dépendance avec le champ B ; d'où, l'importance d'évaluer la composition structurale au champ auquel le réfrigérant est destiné d'opérer. Tout cela a constitué le thème de notre deuxième publication dans "Journal of Applied Physics".

Concernant le cycle de RMA, nous avons tenté dans un premier lieu de préciser les critères auxquels doit satisfaire un réfrigérant performant. Cela nous a conduit à considérer les équations gouvernant l'échange de chaleur dans un régénérateur actif; et ce, afin de simuler le cycle thermique. Une méthode similaire à celle du cycle d'Ericsson, développée et validée expérimentalement, a servi à générer différents régénérateurs composites ayant des profils de changement de température adiabatique $\Delta T(T)$ appropriés. L'impact de ces profils $\Delta T(T)$ sur la performance du cycle a été investigué. Nous avons ainsi abouti aux résultats suivants. Dans le cas réversible, se sont révélés prometteurs tous les régénérateurs ayant des profils $\Delta T(T)$ dont le comportement est croissant monotone avec la température. Pour des cycles irréversibles, nous avons constaté que seuls les régénérateurs ayant des profils $\Delta T(T)$ pratiquement linéaires ($\Delta T / T = Cste$) sont les plus efficaces. Cette partie a fait l'objet de notre troisième publication dans "Cryogenics".

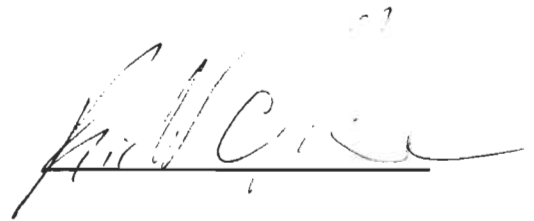
Une fois le critère de sélection éclairé, nous avons essayé d'étudier la faisabilité du matériau composite pour le cycle de RMA. Essentiellement, le problème de production d'entropie (irréversibilité) dû au mélange physique a été examiné. Pour ce faire, nous avons développé un modèle de calcul permettant d'estimer cette irréversibilité. Également, des tests expérimentaux préliminaires ont été effectués pour vérifier la validité des résultats numériques. Nous avons ainsi conclu que l'impact de cette irréversibilité pourrait être négligeable et, donc, la performance du cycle ne semble pas être affectée.

Enfin, à titre d'exemple d'application, nous avons proposé un régénérateur actif composé des alliages Gd-Dy, opérant sur l'intervalle 210 - 290 K, sous un champ $B = 7$ T, et ayant

un profil $\Delta T(T)$ approximativement linéaire. Afin de bien visualiser l'impact du régénérateur composite, sa capacité frigorifique Q_C et son coefficient de performance COP ont été évalués et comparés avec ceux obtenus par un régénérateur constitué de Gd seulement. Les calculs ont donné $Q_C = 100 \text{ J.mole}^{-1}$ & $COP = 70 \%$ Carnot pour le composite, et $Q_C = 45 \text{ J.mole}^{-1}$ & $COP = 30 \%$ Carnot pour le Gd. Cela nous a permis de conclure que l'utilisation de matériaux composites peut jouer un rôle primordial dans le développement des réfrigérants magnétiques hautement performants opérant sur de larges intervalles de température



Étudiant



Directeur de recherche

Dédicaces

À ma mère Fatma-Zohra

À mon père Ramdhane

*À ma femme Leïla-Shahrazad qui m'a apporté
un soutien constant et irremplaçable*

À mes charmantes filles Kawthar et Hiba

*À mes frères et sœurs : Abd-Elrahmane, Salim, Merouane
Chauha, Hassiba et Soad*

À ma grande mère Sadia (Ouah !)

AVANT-PROPOS

Ce travail a été effectué à l'Institut de recherche sur l'hydrogène (IRH) à Trois-Rivières, sous la direction de Monsieur Richard Chahine, professeur au département de génie électrique, à qui je désire exprimer ma profonde gratitude pour ses nombreux conseils et son dévouement qu'il a su m'apporter, et pour son aide constante et sa disponibilité.

Je désire aussi exprimer toute ma reconnaissance envers Monsieur Tapan K. Bose, directeur de l'IRH et professeur au département de physique, qui m'a proposé cette ligne de recherche, et qui s'est intéressé à mon travail.

Mes remerciement s'adressent également à Monsieur John A. Barclay, directeur de Cryofuel Systems et professeur au département de génie mécanique (University of Victoria), pour ses précieux conseils et pour les discussions constructives que nous avons eues ensemble.

Je remercie également Madame Maria Földeàki et Monsieur Ravi B. Gopal, associés de recherche à l'IRH, pour l'aide qu'ils ont fourni respectivement pour la préparation des matériaux et leurs caractérisations physiques. Je ne saurais non plus passer sous silence la collaboration de tous les membres de l'IRH, en particulier Docteur Jean Hamlin et Docteur Pièrre Bénard pour le service en informatique.

J'aimerais remercier spécialement Monsieur Kalyan Ghosh, professeur au département de mathématiques et de génie industriel (École Polytechnique de Montréal), et Monsieur Daniel Guay, professeur à l'INRS énergie et matériaux., qui ont bien voulu accepter de participer au Jury.

Je remercie encore les professeurs du département de physique, en particulier le professeur Louis Marchildon pour l'enseignement de qualité dispensé.

Ce projet a eu lieu grâce à des subventions accordées par CRSNG, le Ministère des Ressources Naturelles du Québec et Ressources naturelles du Canada, et grâce à l'octroi de bourses d'exemptions des frais de scolarité de la part de l'Université du Québec à Trois-Rivières et de la part de l'ambassade d'Algérie, à qui je dois mes vifs remerciements.

TABLE DES MATIÈRES

	<u>Page</u>
RÉSUMÉ	i
AVANT-PROPOS	iv
TABLE DES MATIÈRES	v
LISTE DES FIGURES.....	viii
LISTE DES TABLEAUX.....	xii
NOMENCLATURE.....	xiii
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I: GÉNÉRALITÉS.....	5
1.1 Historique	5
1.2 Effet magnétocalorique et magnétisme.....	7
1.2.1 Paramagnétisme	8
1.2.2 Magnétisme spontané.....	9
1.2.3 Calcul des propriétés thermomagnétiques.....	10
1.3 Réfrigérateurs magnétiques	12
1.3.1 Réfrigérateurs sans régénération (RSR).....	13
1.3.2 Réfrigérateurs avec régénération (RAR)	14
1.4 Réfrigérants magnétiques et critères de sélection.....	15

CHAPITRE II: CONSIDÉRATIONS THERMODYNAMIQUES	20
2.1 Cycles de réfrigération.....	20
2.1.1 Cycle d'Ericsson.....	20
2.1.1.1 Principe de fonctionnement	20
2.1.1.2 Analyse du cycle et critères de sélection des réfrigérants performants.....	21
2.1.2 Cycle de RMA.....	24
2.1.2.1 Principe de fonctionnement	24
2.1.2.2 Analyse du cycle et critères de sélection des réfrigérants performants.....	25
2.1.2.3 Simulation numérique du cycle.....	28
2.2 Méthodes d'optimisation des réfrigérants magnétiques	30
2.2.1 Cycle d'Ericsson.....	30
2.2.2 Cycle de RMA.....	31
2.3 Calcul de production d'entropie due au mélange physique de plusieurs matériaux.....	33
CHAPITRE III: TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES	35
3.1 Préparation et caractérisation des matériaux magnétiques	35
3.1.1 Description du four à l'arc électrique.....	35
3.1.2 Étude métallographique.....	37
3.1.2.1 L'abrasion	37
3.1.2.2 Le polissage grossier	37
3.1.2.3 Le polissage fin	39
3.1.2.4 L'attaque métallographique	39
3.2 Mesures des propriétés magnétiques et thermiques.....	43
3.2.1 Description du PPMS	43
3.2.2 Méthodes de dépouillement des données	46

CHAPITRE IV: RÉSULTATS ET DISCUSSIONS - RÉFRIGÉRANTS

MAGNÉTIQUES POUR LE CYCLE D'ERICSSON.....	49
4.1 Changements d'entropie magnétique (ΔS).....	49
4.2 Validité du modèle de calcul	52
4.3 Réfrigérants composites.....	54
4.3.1 Effet du nombre de matériaux (n)	55
4.3.2 Effet du champ appliqué (B)	57

CHAPITRE V: RÉSULTATS ET DISCUSSIONS - RÉGÉNÉRATEURS

MAGNÉTIQUES ACTIFS	59
5.1 Changements de température adiabatique (ΔT)	59
5.2 Chaleurs spécifiques (C_p).....	61
5.3 Validité du modèle de calcul	62
5.4 Conditions thermodynamiques d'opération optimale du cycle magnétique.....	64
5.4.1 Obtention des profils $\Delta T(T)$	64
5.4.2 Effet des profils $\Delta T(T)$ sur la performance du cycle.....	64
5.5 Matériaux composites sont-ils faisables pour le cycle de RMA?.....	69
5.5.1 Étude analytique	70
5.5.2 Étude expérimentale.....	72
5.5.3 Conclusion.....	73
CONCLUSION	76
LISTE DES RÉFÉRENCES:	79
APPENDICE: PROGRAMMES D'INFORMATIQUE	83
ARTICLES:	114

LISTE DES FIGURES

	<u>Page</u>
Figure 1.1: Évolutions théoriques de ΔT et de ΔS du Gd en fonction de la température, pour différents champs magnétiques	12
Figure 2.1: (a)-Schéma du réfrigérateur à régénération externe; (b)-Diagramme T-S du cycle d'Ericsson.	21
Figure 2.2: (a)-Schéma du réfrigérateur à régénération magnétique active; (b)-Distribution de la température du fluide et du solide.	24
Figure 3.1: Schéma décrivant le four à l'arc électrique.	36
Figure 3.2: Résultats après le polissage grossier.....	38
Figure 3.3: Résultats après le polissage fin.....	40
Figure 3.4: Résultats après l'attaque chimique	42
Figure 3.5: Photo du PPMS.	44
Figure 3.6: Photo du SQUID.....	45
Figure 3.7: Évolution de la magnétisation en fonction du champ magnétique et de la température	47
Figure 4.1: Changements d'entropie magnétique en fonction de la température pour les différents alliages Gd-Er et Gd-Dy.....	50
Figure 4.2: Évolution de ΔS_{Max} pour les alliages $Gd_{1-\zeta} Dy_{\zeta}$ en fonction de la concentration ζ , à un champ $B = 7$ T.....	51
Figure 4.3: Évolution de ΔS_{com} du réfrigérant $(Gd_{0.69} Er_{0.31})_{0.44} (Gd_{0.90} Er_{0.10})_{0.56}$ en fonction de la température, à un champ $B = 9$ T.	53

Figure 4.4: Évolution du changement d'entropie magnétique en fonction de la température, pour les différents composites dont la structure est illustrée dans le <i>tableau</i> 4.2.	56
Figure 4.5: (a)-Effet du champ appliqué B sur les FMOs résultantes; (b)-Évolution des changements d'entropie magnétique en fonction de la température et du champ B , pour le composite C_{25} correspondant aux OMRs données par (a).58	58
Figure 5.1: Évolution de changements de température adiabatique en fonction de la température et au champ $B = 7$ T, pour les différents alliages Gd-Dy	60
Figure 5-2: Variation de ΔT_{Max} en fonction de la concentration ζ dans l'alliage $Gd_{1-\zeta} Dy_{\zeta}$	61
Figure 5.3: Évolution de chaleur spécifique en fonction de la température pour les alliages Gd-Dy.	62
Figure 5.4: Variation de ΔT du composite Gd-Fe en fonction de la température, au champ $B = 7$ T.	63
Figure 5.5: Profils $\Delta T(T)$ pour les différents régénérateurs actifs.....	65
Figure 5.6: Évolution des écarts de température $\Delta T_{f,c}$ en fonction du rapport de capacités calorifiques Φ_0 , pour les différents régénérateurs.....	66
Figure 5.7: Évolution de la capacité frigorifique Q_c en fonction du rapport de capacités calorifiques Φ_0 pour les différents régénérateurs.....	67
Figure 5.8: Évolution du rendement thermique COP en fonction du rapport de capacités calorifiques pour les différents régénérateurs.....	68
Figure 5.9: (a)-Profils $\Delta T(T)$ des différents régénérateurs composites illustrés dans le <i>tableau</i> 5.2.; (b)-Variations de productions d'entropie résultantes en fonction de la température.	71
Figure 5.10: Évolution d'effet d'irréversibilité en fonction de la température.	73

LISTE DES TABLEAUX

	<u>Page</u>
Tableau 1.1: Paramètres caractéristiques pour le Gd.....	12
Tableau 1.2: Réfrigérants magnétiques pouvant être utilisés pour des températures supérieures à 20 K.....	16
Tableau 3.1: Liste des réactifs recommandés	41
Tableau 3.2: Paramètres caractéristiques des alliages métalliques	47
Tableau 4.1: Les différents matériaux constituant chaque composite, avec leurs fractions massiques y_j à déterminer.	54
Tableau 4.2: Les valeurs optimales (expérimentales et théoriques) des fractions massiques y_j pour les différents réfrigérants composites.....	55
Tableau 4.3: Les valeurs expérimentales et théoriques de moyennes (μ) et de déviations standards (σ), pour les différents composites.	57
Tableau 5.1: Valeurs du rendement thermique COP évaluées à $\Phi_0 = 0.5$ pour les différents régénérateurs.....	69
Tableau 5.2: Alliages $Gd_{1-\zeta}Dy_\zeta$ constituant les différents régénérateurs ainsi que leurs fractions massiques optimales y_j	70
Tableau 5.3: Composition structurale optimale du régénérateur actif	74

Figure 5.11: (a): Profils $\Delta T(T)$ du régénérateur actif dont la composition est illustrée par le <i>tableau</i> 4.6; (b): Évolution de production d'entropie résultante en fonction de la température.....	75
--	----

NOMENCLATURE

A	Surface d'échange de chaleur par unité de longueur (m)
B	Champ magnétique (T)
C	Constante de Curie ($J.K.T^{-2}.kg^{-1}$)
C_P	Chaleur spécifique du matériau magnétique ($J.K^{-1}.kg^{-1}$)
c_p	Chaleur spécifique du fluide ($J.K^{-1}.kg^{-1}$)
Cap_{Ref}	Capacité du réfrigérant ($J.kg^{-1}$)
COP	Rendement thermique du cycle (% Carnot)
G	Facteur de DeGennes
g	Facteur de Landé
h	Coefficient d'échange de chaleur entre fluide et solide ($J.K^{-1}.m^{-2}.s^{-1}$)
J	Nombre quantique du moment angulaire total
k	Constante de Boltzmann ($J.K^{-1}$)
L	Longueur du régénérateur (m)
M	Magnétisation ($J.T^{-1}.kg^{-1}$)
\dot{m}_f	Débit massique du fluide ($kg.s^{-1}$)
N	Nombre de moments magnétiques par unité de masse (kg^{-1})
NUT	Nombre d'unité de transfert
n	Nombre de matériaux dans un réfrigérant composite
Q_C	Capacité frigorifique ou Chaleur absorbée à la source froide par unité de masse du matériau ($J.kg^{-1}$ ou $J.mole^{-1}$)
Q_H	Chaleur cédée à la source chaude par unité de masse du matériau ($J.kg^{-1}$ ou $J.mole^{-1}$)

R	Constante universelle des gaz ($\text{J.K}^{-1}.\text{mole}^{-1}$)
S	Entropie totale du matériau ($\text{J.K}^{-1}.\text{mole}^{-1}$ ou $\text{J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$)
S_E	Entropie électronique ($\text{J.K}^{-1}.\text{mole}^{-1}$)
S_L	Entropie du réseau ($\text{J.K}^{-1}.\text{mole}^{-1}$)
S_M	Entropie magnétique ($\text{J.K}^{-1}.\text{mole}^{-1}$)
T	Température absolue (K)
T_C	Température de la source froide (K)
T_f	Température du fluide (K)
T_H	Température de la source chaude (K)
T_0	Température de transition du matériau (K)
T_R	Température du régénérateur ou matériau (K)
t	Temps (s)
W	Travail magnétique par unité de masse du matériau (J.kg^{-1})
x	Abscisse d'un point suivant l'axe du régénérateur (m)
y_j	Fraction massique du j ème matériau dans un réfrigérant composite
ΔS	Changement d'entropie magnétique ($\text{J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$)
ΔS_{com}	Changement d'entropie magnétique du réfrigérant composite ($\text{J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$)
δS_g	Production d'entropie en fonction de la température du régénérateur ($\text{J.K}^{-1}.\text{mole}^{-1}$)
ΔS_g	Production d'entropie totale du régénérateur ($\text{J.K}^{-1}.\text{mole}^{-1}$)
ΔT	Changement de température adiabatique (K)
$\Delta T_{f,C}$	Écart de température entre fluide et solide à la source froide (K)
$\Delta T_{f,H}$	Écart de température entre fluide et solide à la source chaude (K)
δT	Effet d'irréversibilité dans un matériau composite (K)
ε	Effet frigorifique du cycle thermique
γ	Coefficient de capacité calorifique électronique ($\text{J.K}^{-1}.\text{mole}^{-1}$)
μ_B	Magnéton de Bohr (J.T^{-1})
μ_{eff}	Moment magnétique effectif
M_R	Masse du régénérateur (kg)
Φ	Rapport de capacités calorifiques entre fluide et solide

Φ_0	Rapport de capacités calorifiques évalué à $B = 0$ et à $T = T_H$
κ	Constante dépendant du champs magnétique et des propriétés du matériau
Ψ	Fonction dépendant des propriétés du matériau et d'écoulement du fluide ($J.s^{-1}$)
θ_C	Température de Curie (K)
θ_D	Température de Debye (K)
θ_N	Température de Néel (K)
θ_P	Température paramagnétique (K)
χ	Susceptibilité magnétique ($J.T^{-2}.kg^{-1}$)
ς	Concentration d'une substance A dans l'alliage $A_{\varsigma}B_{1-\varsigma}$
τ	Période de réchauffement ou de refroidissement du régénérateur (s)

INTRODUCTION

Le concept de la réfrigération magnétique (RM) repose sur le phénomène d'effet magnétocalorique (EMC) exhibé par certains matériaux, dans lesquels l'entropie peut changer, lorsqu'ils sont assujettis à des variations de champ magnétique extérieur. Ici, l'entropie est une mesure du désordre de l'ensemble des moments magnétiques atomiques du matériau. Le principe de fonctionnement d'un tel réfrigérateur peut être décrit comme suit. En l'absence du champ, les dipôles magnétiques (ou moments magnétiques atomiques) du matériau sont relativement dans un état désordonné; si un champ est appliqué, les dipôles ont tendance à s'aligner avec le champ et se transforment en un état partiellement ordonné, d'où l'entropie diminue; i.e. la température du matériau tend à augmenter ($EMC > 0$). Ainsi, le matériau peut fournir l'excès de chaleur à l'entourage (source chaude). Réciproquement, en supprimant le champ, le matériau se démagnétise et par conséquent l'entropie augmente, i.e. la température diminue ($EMC < 0$). D'où, le matériau peut absorber de la chaleur de l'entourage (source froide), et les dipôles magnétiques reviennent à leur état initial désordonné.

Comparée aux méthodes conventionnelles à gaz (mécanique), la RM serait la technique la plus prometteuse; et ce, pour les trois principaux avantages suivants:

- On sait que, dans un cycle à gaz, la majeure perte d'efficacité provient des organes mécaniques; i.e., l'irréversibilité du processus de compression / détente du gaz. Il n'y a pratiquement aucune perte durant la magnétisation / démagnétisation du matériau, dans un réfrigérateur magnétique; d'où le potentiel d'obtenir des rendements thermodynamiques plus élevés.

- Les dispositifs de RM n'utilisent pas des fluides caloporteurs nocifs, tels que les chloro-fluoro-carbones (CFCs), ou hydro-chloro-fluoro-carbones (HCFCs) responsables de certains problèmes d'ordre écologique (e.g. destruction de la couche d'ozone, effet de serre), dont l'utilisation est actuellement devenue prohibée. Ce qui peut énormément contribuer à la préservation et à la protection de l'environnement.
- Étant donné que la densité molaire du solide est beaucoup plus élevée (20-1000 fois) que celle d'un gaz, il est donc possible de construire des réfrigérateurs magnétiques beaucoup moins encombrants (compacts).

Par ailleurs, il convient aussi de citer quelques applications potentielles de la RM dans la pratique telles que, liquéfacteurs d'hydrogène, pompes à chaleur pour la climatisation d'air, ou machines pour la production du froid en général auprès de la température de la pièce. Mais il faut bien noter que, jusque là, le fonctionnement efficace de tels appareils ne serait possible qu'avec des champs magnétiques très élevés (de 7 à 9 T), i.e. aimants supraconducteurs dont le coût d'opération est, malheureusement, trop dispendieux. En plus, les réfrigérants magnétiques hautement performants opérant sur de larges intervalles de température n'ont pas encore vu le jour. C'est principalement les deux désavantages qui, depuis plusieurs décennies, empêchaient cette nouvelle technologie de franchir le stade expérimental.

Pour toutes ces raisons l'intérêt de la recherche sur la RM, au cours de ces dernières années, s'est accentué considérablement. Les travaux entrepris et poursuivis activement jusqu'à aujourd'hui peuvent être classifiés en deux importants volets. Le premier s'est concentré sur les problèmes de la conception et du fonctionnement des réfrigérateurs, voire test et réalisation des prototypes, le second étant consacré à l'investigation et au développement des réfrigérants magnétiques appropriés qui est d'ailleurs l'objet essentiel de la présente étude.

Parmi les réfrigérants magnétiques les plus attrayants pour la RM, on distingue les métaux de terres rares (e.g. Gd, Dy, Tb, et Er) ainsi que les alliages correspondants. Ces

réfrigérants sont caractérisés par un EMC maximum au voisinage de leurs températures de transition, et plus loin de celles-ci il s'affaiblit davantage (voir par exemple *figure 1.1*). Ce maxima (de l'EMC) est toutefois faible; variant de 1 à 2 K.T^{-1} environ. Afin d'exploiter convenablement l'EMC, et ainsi de réaliser des écarts de température plus élevés entre la source chaude et la source froide, les dispositifs de RM doivent fonctionner suivant des cycles thermiques à régénération. Deux types sont couramment adoptés: cycles à régénération externe (e.g. Brayton, Ericsson, Stirling), et cycle à régénération magnétique active (RMA). (Ces cycles sont définis au § 2.1.) Le fonctionnement efficace des cycles d'Ericsson et de RMA exige des réfrigérants ayant respectivement des EMCs constant et croissant avec la température, sur tout l'intervalle d'opération. Ceci est toutefois loin d'être satisfait par un simple ferromagnétique (voir par exemple *figure 1.1*)

Pour remédier à cet inconvénient, une des solutions semblant être la plus prometteuse est l'utilisation de réfrigérants composites: mélanges physiques de plusieurs matériaux magnétiques ayant différentes températures de transition réparties convenablement dans l'intervalle de réfrigération requis. Or, jusqu'à présent, on compte peu de travaux dans ce domaine. En plus, la majorité des réfrigérants proposés sont binaires (i.e. constitués de deux matériaux), et destinés à opérer uniquement suivant le cycle d'Ericsson.

Le présent travail vise à étudier et à examiner minutieusement la possibilité d'utiliser des matériaux magnétiques composites comme réfrigérants dans la plage de température de 200 à 300 K, et ce, pour les cycles d'Ericsson et de RMA. D'abord pour le cycle d'Ericsson, nous avons mis au point une méthode numérique permettant de déterminer la composition optimale d'un tel réfrigérant. La validité de la méthode a été étudiée expérimentalement en utilisant des alliages de Gd-Er comme matériaux constituants du réfrigérant. Puis, en considérant les alliages de Gd-Dy, la méthode de calcul a permis de mettre en évidence une variété de matériaux composites et, ainsi, de qualifier les réfrigérants les plus performants. Quant au cycle de RMA, il nous a paru nécessaire de réexaminer d'abord les conditions auxquelles doit satisfaire un réfrigérant idéal. Ce qui

nous a amené à considérer les équations gouvernant l'échange de chaleur dans un régénérateur actif, et ce, afin de simuler le cycle thermique, voire de bien comprendre le mécanisme d'opération du cycle. Également, une méthode similaire à celle du cycle d'Ericsson a été élaborée et validée expérimentalement et qui, en conséquence, nous a permis d'étudier la faisabilité du régénérateur composite.

Ce mémoire comprend cinq chapitres. Nous présentons en premier lieu une revue bibliographique des travaux pertinents sur la RM (Chapitre I). Dans le Chapitre II, nous précisons les conditions thermodynamiques auxquelles doit satisfaire un réfrigérant idéal, puis nos approches numériques d'optimisation des réfrigérants composites sont exposées. Le Chapitre III fournit une brève description des différents équipements et appareillages que nous avons employés et des méthodes de dépouillement des données expérimentales. Enfin, résultats et discussions pour les réfrigérants des cycles d'Ericsson et de RMA font l'objet respectivement des Chapitres IV et V.

1. GÉNÉRALITÉS

1.1 Historique

Le phénomène d'effet magnétocalorique (EMC) fut vraisemblablement découvert par Weiss et Piccard¹ en 1918. Ils observèrent ce nouvel effet réversible d'échauffement et de refroidissement dans le nickel près du point de Curie, provoqué respectivement par l'application et la suppression du champ magnétique. Plus tard, Debye (en 1926) et Giaque (en 1927)^{2,3} ont indépendamment prédit la possibilité d'obtenir des températures inférieures à 1 K, en utilisant l'EMC produit par la démagnétisation adiabatique du sel paramagnétique. Les travaux expérimentaux de Giaque⁴ sur l'utilisation de l'EMC pour atteindre des températures inférieures à 1 K lui ont mérité un prix Nobel en 1947. Depuis, diverses techniques sophistiquées de refroidissement magnétique à très basses températures, variant autour de 1 K jusqu'à 10^{-8} K, ont été suggérées par plusieurs auteurs⁵⁻⁸.

En 1954, Heer et al.⁹ ont mis au point le premier dispositif magnétique semi-continu utilisant l'EMC pour atteindre approximativement 0.2 K, et produisant des puissances frigorifiques très faibles. Le dispositif a été ensuite perfectionné en introduisant un solénoïde supraconducteur et en améliorant les interruptions d'échanges de chaleur¹⁰. Puis, Rosenblum et al.¹¹ ont adopté la même technique pour obtenir des températures plus basses. Tous ces réfrigérateurs étaient des appareils de faibles puissances et destinés à opérer au-dessous de 1 K.

En 1966, Geuns¹² fut le premier à proposer un réfrigérateur magnétique opérant au-dessus de 1 K. Il en a soulevé deux problèmes majeurs : la courte durée d'absorption et de dégagement

de chaleur par le matériau magnétique, et l'augmentation marquée de la capacité calorifique des phonons (vibration du réseau) avec la température. Pour remédier à ces inconvénients, il a réalisé un cycle à régénération en utilisant le gaz d'hélium comme régénérateur et un matériau paramagnétique comme réfrigérant.

En 1976, Brown¹³ a proposé une pompe à chaleur magnétique pouvant opérer près de la température de la pièce. Ce dispositif lui a permis de réaliser des écarts de température de l'ordre de 50 K et ce, grâce à un réfrigérant ferromagnétique (Gadolinium) fonctionnant suivant un cycle à régénération externe (Ericsson), sous un champ magnétique élevé de 7 Tesla. Depuis, la réfrigération magnétique (RM) a été identifiée comme une technologie potentielle, qui pourrait faire concurrence aux méthodes conventionnelles à gaz. Ainsi, plusieurs efforts de recherche¹⁴⁻¹⁶ consacrés au développement de la RM sont survenus, particulièrement dans la région de température $T > 4.2$ K. Ces travaux ont été souvent entrepris par des chercheurs pionniers. Citons ici, entre autres, l'équipe du professeur Barclay de l'Université de Victoria (Canada); le professeur Hashimoto et ses collègues de l'Institut Technologie de Tokyo (Japon); ainsi que l'équipe du Dr Gschneidner du Laboratoire Ames Iowa State University (USA). Aussi, soulignons les récentes contributions et implications du groupe de l'IRH dirigé par les professeurs Bose et Chahine.

Les articles publiés jusqu'à ici peuvent être classifiés principalement en deux catégories. La première comprend les travaux sur la modélisation numérique des différents cycles thermodynamiques, ainsi que sur les problèmes de la conception et de la réalisation pratique des machines prototypes (réfrigérateurs / liquéfacteurs magnétiques). La deuxième catégorie est consacrée au développement de matériaux magnétiques convenables pour les réfrigérateurs magnétiques. Plusieurs détails sur les travaux pertinents de RM sont donnés ci-dessous aux § 1.3 & 1.4. Mais avant tout, il importe de décrire la théorie de l'EMC et les différents modèles de calcul appropriés (§ 1.2).

1.2 Effet magnétocalorique et magnétisme

Évidemment, les matériaux magnétiques les plus attractifs pour la RM sont ceux qui, sous l'influence d'un champ magnétique extérieur, génèrent un EMC important. Si le champ est appliqué adiabatiquement, l'EMC résultant sera donné par le changement de température adiabatique:

$$\Delta T = -T \int_0^B \frac{1}{C_p(B, T)} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_B dB, \quad (1.1)$$

ou bien, si le champ est appliqué isothermiquement, par le changement d'entropie magnétique:

$$\Delta S = - \int_0^B \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_B dB; \quad (1.2)$$

où B est le champ magnétique appliqué, T est la température du matériau, $C_p(B, T)$ est la chaleur spécifique, et $M(B, T)$ est la magnétisation. La connaissance de ces deux dernières grandeurs en fonction de la température et du champ, est donc nécessaire pour calculer l'EMC.

Les substances utilisées comme réfrigérants sont souvent classifiées en fonction de leurs plages de température d'opération, i.e. où les valeurs de l'EMC sont plus élevées. Deux principaux types de matériaux ont été considérés et employés dans les différents dispositifs magnétiques décrits ci-dessous (§ 1.3). Il y a d'abord les substances paramagnétiques utilisées jusqu'à des températures inférieures à 20 K. Et les substances dont l'état magnétique est ordonné (e.g. ferromagnétiques, ferrimagnétiques...), étant souvent considérées près de leurs températures de transition, où l'EMC est maximal, au-delà de 20 K. Un bref rappel sur ces différents types de magnétisme est donné ci-dessous (§ 1.2.1 & 1.2.2).

1.2.1 Paramagnétisme

Dans une substance paramagnétique, les éléments constitutifs (atomes, molécules, ou ions) possèdent un moment magnétique $\bar{\mu}$ permanent. En effet, en l'absence de champ magnétique, les moments permanents sont répartis de façon aléatoire et le moment résultant est nul; mais lorsqu'on applique un champ magnétique \vec{B} les moments $\bar{\mu}$ ont tendance à s'orienter dans le sens de \vec{B} , créant ainsi un moment total \vec{M} (ou magnétisation) parallèle au champ appliqué et de même sens. Selon la mécanique statistique¹⁷, la grandeur de cette magnétisation en fonction de la température et du champ peut s'exprimer par

$$M = NgJ\mu_B B_J(X); \quad (1.3)$$

où

$$B_J(X) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J} X\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{1}{2J} X\right) \quad (1.4)$$

est la fonction de Brillouin, et où

$$X = \frac{gJ\mu_B B}{kT}. \quad (1.5)$$

Ici, μ_B est le magnéton de Bohr, g est le facteur de Landé, J est le nombre quantique du moment angulaire total, k est la constante de Boltzmann, et N est le nombre de moments magnétiques par unité de masse. Pour un corps paramagnétique, la valeur de X est souvent faible (i.e. $X \ll 1$), ainsi la magnétisation suit simplement la loi de Curie:

$$M = \frac{N\mu_{eff}^2 B}{3kT}; \quad (1.6)$$

où $\mu_{eff} (= g\sqrt{J(J+1)}\mu_B)$ est le moment magnétique effectif. À partir des Éqs. (1.1) et (1.6), on obtient le changement de température adiabatique d'un paramagnétique:

$$\Delta T = \frac{N\mu_{eff}^2}{3kT} \int_0^B \frac{B}{C_p(B, T)} dB. \quad (1.7)$$

De celle-ci, il est clair que ΔT prend des valeurs très élevées lorsque la température tend vers zéro, et qu'il devient plus faible pour des hautes températures. Également, on peut aboutir aux mêmes conclusions pour ΔS , en combinant les Éqs. (1.2) et (1.6). D'où la raison principale pour laquelle l'utilisation des réfrigérants paramagnétiques a été limitée uniquement dans la région des basses températures (i.e. $T < 20 \text{ K}$).

Parmi les réfrigérants paramagnétiques, citons les sels de terres rares tel que le Gadolinium gallium garnet¹⁸ (GGG: $\text{Gd}_3 \text{Ga}_5 \text{O}_{12}$), qui a été largement employé dans les réfrigérateurs / liquéfacteurs magnétiques (voir § 1.3.1). D'autres sels^{19, 20} ont été parfois considérés, tels que $\text{Dy}_3 \text{Ga}_5 \text{O}_{12}$ et $\text{Dy}_3 \text{Al}_5 \text{O}_{12}$.

1.2.2 Magnétisme spontané

Certains matériaux peuvent présenter une magnétisation spontanée (permanente) en l'absence de champ magnétique extérieur. Cette magnétisation est essentiellement due aux interactions entre les moments magnétiques atomiques, qui ainsi tendent à les ordonner régulièrement. Si tous les moments magnétiques pointent dans la même direction, on parle alors du ferromagnétisme. Cette propriété est relativement rare dans l'ensemble des solides. La majorité des matériaux présentent toutefois une structure magnétique complexe, i.e. l'arrangement des moments n'est pas forcément parallèle, il peut être de sens opposé et / ou hélicoïdal, ou même plus compliqué; d'où, les types usuels: ferrimagnétiques, antiferromagnétiques, ou héliamagnétiques etc. Par ailleurs, certains types peuvent changer leur état, sous l'influence d'un champ magnétique important, en devenant simplement ferromagnétique: c'est le métamagnétisme. Il est provoqué par la modification de la direction des moments magnétiques sous l'action du champ extérieur. Ce phénomène a été observé dans certains métaux de terre rares²¹ (e.g., Tb, Dy, Ho, Er, et Tm). Il est également important de noter que tous ces matériaux magnétiques possèdent une (ou des) température(s) de transition (appelée point de Curie θ_C pour les ferromagnétiques, et appelée point de Néel θ_N pour les antiferromagnétiques) à laquelle ils passent de l'état ordonné (ferromagnétique, ou ferrimagnétique, etc.: $T < \theta_C$) à l'état désordonné (paramagnétique: $T > \theta_C$).

La magnétisation d'un ferromagnétique peut être aussi décrite par l'Éq. (1.3), mais la variable X , d'après la théorie du champ moléculaire^{17, 22}, devient

$$X = \frac{gJ\mu_B B}{kT} + \frac{3\theta_c JB_J(X)}{T(J+1)}. \quad (1.8)$$

Celle-ci peut être résolue par itération. Dans la région paramagnétique (i.e. $T > \theta_c$: $X \ll 1$), la magnétisation est gouvernée par la loi de Curie-Weiss, ainsi le changement de température adiabatique peut être décrit simplement par

$$\Delta T = \frac{N\mu_{eff}^2}{3k} \frac{T}{(T - \theta_c)^2} \int_0^B \frac{B}{C_p(B, T)} dB. \quad (1.9)$$

Notons la valeur maximale de ΔT au voisinage de la température de transition θ_c . Pour cela, la recherche sur les réfrigérants ferromagnétiques s'est intensifiée ces dernières années, surtout pour la région $T > 20$ K. (L'état de la recherche sur ce type de réfrigérants est élucidé au § 1.4.) Récemment, il a été par ailleurs rapporté²³ que des matériaux ferromagnétiques (ou antiferromagnétiques), tels que Er_3AlC_z (avec, $z = 1, 0.5, 0.25$ et 0.1), peuvent aussi être attrayants pour la région $T < 20$ K. Ce qui pourrait étendre l'application des réfrigérants ferromagnétiques jusqu'à des températures très basses.

1.2.3 Calcul des propriétés thermomagnétiques

Pour déterminer l'EMC, il est souvent commode d'évaluer, tout d'abord, l'entropie totale de la substance magnétique. Celle-ci peut être décrite comme suit:

$$S(B, T) = S_M(B, T) + S_L(T) + S_E(T); \quad (1.10)$$

où S_M , S_L , et S_E sont respectivement les contributions; magnétique, du réseau, et électronique.

Selon la théorie du magnétisme, l'entropie magnétique peut s'exprimer par la relation

$$S_M(B, T) = R \left[\ln \sinh \left(\frac{2J+1}{2J} X \right) - \ln \sinh \left(\frac{1}{2J} X \right) - XB_J(X) \right]; \quad (1.11)$$

où R est la constante universelle des gaz. Pour un ferromagnétique, X est décrite par l'Éq. (1.8).

En utilisant le modèle de Debye, l'entropie du réseau peut s'écrire comme

$$S_L(T) = R \left[-3 \ln(1 - e^{-\theta_D/T}) + 12 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{z^3}{e^z - 1} dz \right]; \quad (1.12)$$

où θ_D est la température de Debye.

D'après la théorie statistique de Fermi-Dirac, l'entropie électronique peut être formulée par

$$S_E(T) = \gamma T; \quad (1.14)$$

où γ est le coefficient de capacité calorifique électronique.

Notons que des expressions similaires pour les chaleurs spécifiques correspondantes peuvent être obtenues, en utilisant simplement la relation

$$C_p(B, T) = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_B. \quad (1.15)$$

Ainsi donc, le changement de température adiabatique ΔT peut se calculer en considérant la condition de magnétisation (ou démagnétisation) isentropique suivante:

$$S(B = 0, T) = S(B \neq 0, T + \Delta T). \quad (1.16)$$

Et, à partir de l'Éq. (1.11), le changement d'entropie magnétique peut être facilement obtenu:

$$\Delta S = S_M(B = 0, T) - S_M(B \neq 0, T) \quad (1.17)$$

Pour qu'on puisse résoudre l'Éq.(1.8) et effectuer tous les calculs appropriés, nous avons mis au point un programme de calcul par ordinateur (Appendice: *prog1*).

À titre d'exemple d'application, considérons le Gd dont les paramètres caractéristiques sont donnés par le *tableau 1.1*. Pour des champs $B = 1, 3$, et 7 T, nous avons calculé les évolutions de ΔT et de ΔS en fonction de la température. Les résultats sont présentés sur la *figure 1.1*, où on note que l'EMC augmente avec le champ B , et que les valeurs maximales de l'EMC sont autour du point de Curie (293 K).

Tableau 1.1 Paramètres caractéristiques du Gd.

g	J	θ_C (K)	θ_D (K)	γ (J/K.mole)
2	3.5	293	173	0.0109

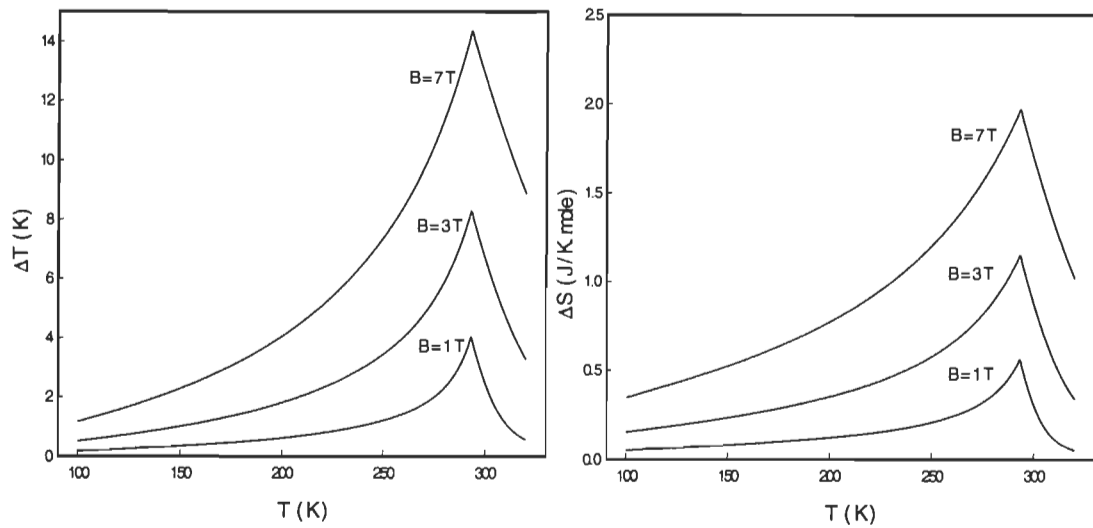


Figure 1.1 Évolutions théoriques de ΔT et de ΔS du Gd en fonction de la température, pour différents champs magnétiques.

1.3 Réfrigérateurs magnétiques

L'objectif ultime d'étudier la RM est de concevoir une méthode alternative de réfrigération qui serait à la fois moins coûteuse et plus efficace que les procédés conventionnels à gaz. L'élaboration d'un tel dispositif magnétique s'effectue généralement en trois étapes; à savoir le prototype expérimental, le prototype technique, et le prototype qualifié. Dans ces différents stades d'évolution, on vérifie respectivement, d'abord que le concept est viable, ensuite que le dispositif est faisable sous les conditions réelles, et enfin qu'il est rentable et

économique. Or, jusqu'à présent, la majorité des réfrigérateurs magnétiques réalisés sont encore dans leurs premiers stades de développement. Ceci est dû d'une part au coût trop élevé de production du champ magnétique et, d'autre part, à l'inexistence encore de réfrigérants magnétiques efficaces.

Les différents dispositifs conçus jusque là peuvent se diviser, selon le cycle thermodynamique utilisé, en réfrigérateurs sans ou avec régénération. Plusieurs détails sur les techniques de conception et les développements technologiques de ces nouveaux appareils peuvent être trouvés dans les articles de Barclay (voir par exemples les références: 15, 24-27). Ici, nous nous limitons à rappeler brièvement ces deux types de réfrigérateurs.

1.3.1 Réfrigérateurs sans régénération (RSR)

Ce type d'appareil est généralement destiné à opérer dans la région de température inférieure à 20 K. Parmi ses applications les plus intéressantes, citons entre autres les refroidisseurs employés dans les mesures astrophysiques dans l'espace²⁸⁻³¹ et les liquéfacteurs pour la production de l'hélium liquide superfluide³²⁻³⁴. Les machines construites et testées fonctionnent soit suivant des modèles à "coup singulier" (c'est-à-dire, magnétisation isotherme puis démagnétisation adiabatique du réfrigérant), soit suivant le cycle de Carnot (i.e. deux évolutions adiabatiques et deux évolutions isothermiques), qui ne nécessitent donc pas de régénération (i.e. échanges de chaleur avec d'autres substances). Leurs puissances frigorifiques requises peuvent varier de dix microwatts à plusieurs watts. Le réfrigérant magnétique est exclusivement presque le GGG, et les rendements thermiques pourraient atteindre 60 % de celui de Carnot (idéal)³⁵. Par ailleurs, il a été rapporté²⁷ que quelques modèles prototypes sont rendus à leurs étapes finales de développement et ce, à la NASA-Goddard Space Flight Center et à Ball Brothers en Boulder ainsi qu'à Astronautics Corporation of America and Hughes Aircraft Company.

Il convient aussi de souligner ici les travaux de C. Carpetis et ceux de M.I.T^{36, 37}, sur un prototype expérimental opérant suivant un nouveau type de cycle (GM / magnétique). Ce dernier consiste en deux substances thermodynamiquement actives: un gaz compressible

(hélium) et un solide paramagnétique (GGG). Il a été ainsi démontré qu'un tel dispositif pourrait atteindre des capacités de réfrigération d'environ 50 % plus élevées que celles de GM ou de réfrigérant paramagnétique.

1.3.2 Réfrigérateurs avec régénération (RAR)

L'intérêt pratique principal de ces machines réside dans leurs applications soit comme liquéfacteurs d'hydrogène opérant³⁸⁻⁴¹ entre 20 K et 77 K, soit comme dispositifs pour la climatisation d'air (pompes à chaleur), ou pour la production du froid en général auprès de la température de la pièce^{13, 42-44}. Comme l'indique leur nom, les RARs sont tous fondés sur des cycles thermodynamiques à régénération, ce qui leur permet ainsi de couvrir des intervalles de températures plus larges. Deux types de cycle ont été souvent considérés: les cycles à régénération externe (e.g. cycle d'Ericsson); et le cycle à régénération magnétique active -RMA- (i.e. régénérateur actif: "le matériau magnétique agit à la fois comme réfrigérant et régénérateur"). (Ces cycles sont décrits au § 2.2). Les dispositifs construits dans cette plage de température (souvent supérieure à 20 K) utilisent des substances ferromagnétiques comme réfrigérants (ou régénérateurs actifs). Bien que beaucoup d'analyses et de calculs de conception préliminaires y aient été effectués⁴⁵⁻⁴⁸, il existe jusque là peu de prototypes réalisés. La plupart des unités sont des prototypes expérimentaux construits pour tester la validité du concept²⁷. Les puissances frigorifiques rapportées sont de l'ordre du watt à quelques kilowatts, et les rendements signalés sont partiels (i.e. n'incluant pas tous les facteurs réels). Finalement, citons le dispositif tout récemment mis au point par Astronautics Corporation of America⁴⁹, en collaboration avec Ames laboratory. En utilisant le Gd comme régénérateur actif et l'eau comme échangeur de chaleur, le dispositif a pu fournir des puissances frigorifiques importantes dépassant les 500 watts pour un champ modeste de 5 T. Ces résultats ont, encore une fois, marqué la viabilité de la RM qui, avec le développement actuel de réfrigérants magnétiques (voir § 1.4), pourrait franchir l'étape de la réalisation technique. Également, d'autres efforts s'effectuent actuellement à Cryofuel Systems⁵⁰ (University of Victoria), en vue d'élaborer un prototype pour la liquéfaction du gaz naturel.

1.4 Réfrigérants magnétiques et critères de sélection

Comme on le sait bien, le fonctionnement efficace d'un réfrigérateur magnétique dépend énormément du matériau réfrigérant utilisé. Pour cela, il est primordial de connaître, tout d'abord, quelles sont les caractéristiques physiques du réfrigérant idéal; i.e., les critères permettant de sélectionner les matériaux les plus convenables. De ce qui précède (§ 1.2), on peut donc déduire les critères magnétiques suivants:

- ΔT ou ΔS élevé i.e. moment magnétique effectif élevé (valeurs élevées de J et g);
- température de transition (e.g., θ_C ou θ_N) appropriée; et
- structure préférentiellement ferromagnétique.

En plus de ces caractéristiques magnétiques, les propriétés suivantes sont également souhaitables pour obtenir des réfrigérants plus efficaces:

- haute conductivité thermique: favorise l'échange de chaleur du réfrigérant;
- haute résistivité électrique: réduit le courant induit du réfrigérant;
- faible capacité calorifique: réduit la masse thermique du réfrigérant;
- pas d'effet notable d'hystérésis: réduit l'irréversibilité de la magnétisation;
- faible volume molaire: augmente la puissance frigorifique du réfrigérant
- pas d'effet du champ cristallin: préserve la valeur du moment angulaire total;
- bonne stabilité chimique: augmente la durée de vie du réfrigérant.

En se basant sur ces critères, quatre catégories importantes de matériaux ont été considérées jusque là comme les candidats les plus appropriés pour les réfrigérateurs magnétiques. La première catégorie comprend les métaux de terres rares (TR) et leurs alliages correspondant (TR-TR)^{13, 21, 51-56}, étant utilisés souvent entre 80 K et la température de la pièce. La seconde comprend essentiellement les composés intermétalliques, tels que les terres rares-métaux de transition (TR-MT)⁵⁷⁻⁶³, ceux-ci peuvent être utilisés dans la plage de température allant de 20 K à 300 K. La troisième est constituée de matériaux amorphes^{64, 65}, tels que les composés TR₇₀-MT₃₀, pouvant opérer aussi sur une large plage de température: 20-300 K. Quant à la

dernière, elle comprend une nouvelle classe de matériaux intermétalliques exhibant des EMCs élevés⁶⁶⁻⁷¹ et pouvant couvrir des plages de température aussi large que les matériaux amorphes, allant de 20 K à 290 K.

Tableau 1.2 Réfrigérant magnétiques pouvant être utilisés pour des températures supérieures à 20 K.

Matériaux réfrigérants	Température de transition (K)	EMC _{Max} : ΔT_{Max} ou ΔS_{Max}	B (T)	Catégorie	Références
Gd	293	14 K, 14 J K ⁻¹ kg ⁻¹	7	Terre-rares Purs et leurs Alliages	13, 21, 51
Tb	230	12 K	7		21, 52
Ho	133	4.5 K	6		21, 51
Er	85	3.2 K	6		21, 51
Dy	179	8.3 K	6		21, 51, 53
Gd _x Tb _{1-x}	230 - 290	9 - 11 K	6		21
Tb _x Y _{1-x}	55 - 205	0.3 - 6.5 K	6		54
Gd _x Ho _{1-x}	133 - 268	4.5 - 10.5 K	6		55
Gd _x Er _{1-x}	85 - 266.5	3.2 - 8.5 K	6		55
Gd _{1-x} Er _x Al ₂	25 - 165	8.5 K (x = .14)	7	Composés Inter- métalliques	57, 59
Ho Al ₂	26.8	6 J K ⁻¹ mol ⁻¹	5		58
Dy _{0.5} Ho _{0.5} Al ₂	46	5 J K ⁻¹ mol ⁻¹	5		58
Dy Al ₂	55.9	4.5 J K ⁻¹ mol ⁻¹	5		58
Gd Pd	38	8.5 K	7		59
Dy _{0.5} Er _{0.5} Al ₂	38	12.5 K	7.53		60, 61
Tb Ni ₂	37	12.5 K	7.53		60
Dy _{1-x} Er _x Al ₂	13.6 - 63.9	14 - 9 K	7.5		62
Ho Co ₂	82	5 K	6		63
Er ₇₀ Fe ₃₀	35	4 K, 12 J K ⁻¹ kg ⁻¹	8	Amorphes	64
Gd ₇₀ Ni ₃₀	100	3.4 K, 7 J K ⁻¹ kg ⁻¹	8		64, 65
Gd ₆₅ Co ₃₅	200	3 K, 3.5 J K ⁻¹ kg ⁻¹	8		64
Fe _{0.49} Rh _{0.51}	308.2	12.9 K	1.95	Composés	70
(Hf _{0.83} Ta _{0.17}) Fe _{1.98}	210	20 J K ⁻¹ kg ⁻¹	0.9	Intermétal- lique à	71
Gd ₅ (Si ₂ Ge ₂)	276	15 K, 19 J K ⁻¹ kg ⁻¹	5	EMC géant	66
Gd ₅ (Si _{1.985} Ge _{1.985} Ga _{0.03})	286	15 K, 17.6 J K ⁻¹ kg ⁻¹	5		69

Ce phénomène est dû à la présence de points de transition de premier ordre (antiferromagnétique -AFM- \leftrightarrow ferromagnétique -FM-^{70, 71} ou FM I \leftrightarrow FM II)⁶⁶⁻⁶⁹ qui peuvent varier avec le champ appliqué et avec la composition structurale du matériau. Ainsi, à titre d'exemple, le *tableau* 1.1 regroupe quelques matériaux magnétiques qui ont été identifiés et étudiés par plusieurs auteurs durant ces deux dernières décennies.

Mais concernant la nouvelle classe de matériaux, il est important de bien préciser les points suivants. Auparavant⁷⁰, il a été suggéré d'utiliser l'alliage $\text{Fe}_{0.49}\text{Rh}_{0.51}$ (ayant un EMC géant au point AFM \leftrightarrow FM) comme réfrigérant. Ceci est toutefois loin d'avoir un intérêt pratique pour deux principales raisons: le Rh est extrêmement cher (120 000 \$ US / kg comparé à 120 \$ US / kg pour Gd), et la transition (et l'EMC) est irréversible. Par la suite, une autre étude⁷¹, sur l'EMC près du point AFM \leftrightarrow FM dans les alliages $(\text{Hf}_{0.83}\text{Ta}_{0.17})\text{Fe}_{2+x}$, a révélé que les valeurs de l'EMCs sont comparables (ou même inférieures) à celles des ferromagnétiques ordinaires; bien que les auteurs prétendent qu'il est possible d'obtenir un EMC géant pour $x = -0.02$. En plus, aucune donnée sur la réversibilité de l'EMC n'a été fournie⁷¹. Tout récemment, c'est Pecharsky et Gschneidner⁶⁶⁻⁶⁹ qui ont effectivement découvert ce nouveau type de matériaux. Ils ont observé des EMCs géants près des points de transition (FM I \leftrightarrow FM II) dans les alliages $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ où $0 \leq x \leq 0.5$. Aussi, des tests confirmant la réversibilité de l'EMC et de la transition ont été rapportés⁶⁶. Cette nouvelle génération de matériaux pourrait donc conduire à une technologie de RM beaucoup plus réaliste et compétitive, i.e. simples dispositifs magnétiques opérant à des faibles champs qui n'exigent pas d'aimants supraconducteurs.

Comme mentionné au § 1.3.2, les réfrigérants magnétiques peuvent opérer principalement suivant des cycles à régénération externe (e.g. Ericsson), ou bien à régénération magnétique active -RMA-. (Ces cycles sont décrits au § 2.1.) Ainsi, les conditions thermodynamiques d'opération efficace de ces cycles vont en outre imposer de nouvelles contraintes (i.e. critères thermodynamiques) auxquelles doit satisfaire un réfrigérant performant.

Pour le cycle d'Ericsson, le réfrigérant idéal doit avoir un changement d'entropie magnétique constant (i.e. $\Delta S = Cte$) sur tout l'intervalle d'opération $[T_C, T_H]$; où T_C et T_H sont respectivement les températures des sources froide et chaude. Aucun matériau (dans le *tableau 1.1*) ne semble remplir adéquatement cette condition, car ces matériaux présentent des valeurs élevées de ΔS près de leurs points de transition, et plus loin des valeurs très faibles (e.g. *figure 1.1*). Hashimoto et al.⁷² sont les premiers à avoir proposé d'utiliser un réfrigérant composite constitué d'un mélange de plusieurs couches de matériaux magnétiques et ce, afin de réaliser la condition $\Delta S = Cte$. Quelques travaux⁷³⁻⁷⁶, appuyant cette nouvelle tendance, sont ensuite apparus. Toutes ces recherches ont principalement été consacrées aux réfrigérants binaires (i.e. composés de deux matériaux). Pour cela, dans nos travaux^{77, 78} nous avons réexaminé le problème plus rigoureusement. Nous avons proposé une méthode numérique permettant de déterminer la composition optimale des réfrigérants composites constitués d'un nombre quelconque de matériaux magnétiques. Ce qui nous a permis d'étudier l'effet de l'augmentation du nombre de matériaux sur la constance du changement d'entropie magnétique résultant, ainsi que l'effet du champ magnétique sur la composition structurale du réfrigérant et, par conséquent, de nouveaux réfrigérants composites ont été suggérés.

Concernant le cycle de RMA, le critère de sélection ne semble pas être bien clair et précis. Il a été démontré auparavant^{73, 79} que le réfrigérant idéal doit avoir un changement de température adiabatique proportionnel à la température absolue (i.e. $\Delta T \propto T$, ou un profil linéaire de $\Delta T(T)$) sur tout l'intervalle $[T_C, T_H]$, le long du régénérateur. Récemment, Hall et al.⁸⁰ ont toutefois indiqué que l'approche⁸¹ utilisée dans les travaux antérieurs n'est pas tout à fait réaliste et exacte; ce qui remet en doute la condition $\Delta T \propto T$. Ils ont ainsi abouti au résultat suivant: il existe un nombre infini de profils de $\Delta T(T)$ idéaux, pas forcément linéaire (i.e. $\Delta T \propto T$), pouvant satisfaire les conditions d'opération du cycle idéal (réversible). Or, le problème ne semble pas être complètement résolu, puisqu'on ne sait pas encore quelle est précisément la forme de ces profils? C'est pourquoi, dans un récent travail⁸², nous avons essayé essentiellement de nous pencher sur cette question en analysant

numériquement le cycle de RMA; et ce, afin d'étudier les effets des profils $\Delta T(T)$ sur la performance du cycle, ainsi que d'établir le critère de sélection des réfrigérants performants.

D'autre part, signalons que tous les réfrigérants magnétiques présentés dans le *tableau 1.1* semblent être attrayants pour le cycle de RMA, s'ils sont considérés au-dessous de leurs températures de transition. Toutefois, leur efficacité est souvent limitée à des intervalles de température $[T_C, T_H]$ étroits, de l'ordre de 15 K à 30 K. Il n'est pas difficile de constater qu'afin d'obtenir des écarts de température très élevés entre T_H et T_C , le réfrigérant idéal devrait être constitué de plusieurs blocs de matériaux magnétiques^{80, 83, 84} ayant des températures de transition variant le long du régénérateur. Évidemment, la structure complexe (multicouches) du régénérateur est complètement différente de celle du réfrigérant composite utilisé dans le cycle d'Ericsson. Dans ce dernier, tous les matériaux constitutifs sont destinés à opérer simultanément dans le même intervalle de température, tandis que dans le régénérateur complexe, chaque bloc de matériau est destiné à opérer uniquement près de sa température de transition. Bien qu'en principe cette idée soit simple, son application éprouve jusque là plusieurs difficultés. Soulignons ici, l'effort considérable de quelques chercheurs (voir par exemple les références: 79, 80, 83 et 84), qui ont essayé de développer et tester expérimentalement de tels régénérateurs, durant ces dernières années. Par ailleurs, à notre connaissance, aucun régénérateur composite (ayant une structure identique à celle des réfrigérants du cycle d'Ericsson) n'a été étudié ou considéré auparavant pour le cycle de RMA. C'est pourquoi, dans le présent travail, nous nous sommes proposés d'examiner de tels régénérateurs et d'étudier leur faisabilité.

2. CONSIDÉRATIONS THERMODYNAMIQUES

2.1 Cycles de réfrigération

Afin d'utiliser convenablement l'EMC dans un réfrigérateur, un cycle thermomagnétique doit être accompli. Deux types sont souvent considérés:

- les cycles à régénération (ou à récupération) externe, qui sont analogues à ceux employés dans les méthodes conventionnelles à gaz, tels que Ericsson, Brayton, Stirling,...; et
- le cycle à régénération magnétique active -RMA-, sans précédent, i.e. le matériau magnétique agit en même temps comme réfrigérant et régénérateur (ou régénérateur actif).

Chaque cycle présente des avantages et des inconvénients pour des conditions d'opération particulières. Ici, nous nous limitons à étudier les cycles d'Ericsson et de RMA^{13, 24, 73}.

2.1.1 Cycle d'Ericsson

2.1.1.1 Principe de fonctionnement

La *figure 2.1a* représente le schéma de base d'un réfrigérateur magnétique à régénération externe fonctionnant suivant le cycle d'Ericsson. Un cycle complet peut être facilement décrit par le diagramme T - S (température-entropie) du réfrigérant magnétique, tel qu'illustré par la *figure 2.1b*. Il consiste en deux transformations isothermiques (1-2 et 3-4) et deux transformations isochamps (4-1 et 2-3). Celles-ci sont définies comme suit:

- 1-2: *magnétisation isotherme*, le matériau magnétique étant à la basse position, où il peut rejeter la quantité de chaleur Q_H à la source chaude de température T_H ;

- 2-3: *refroidissement à champ constant*, le contenant du fluide caloporteur se déplace vers le bas en soustrayant de la chaleur du matériau, jusqu'à ce que sa température devienne égale à T_C ;
- 3-4: *démagnétisation isotherme*, le matériau étant à la haute position, où il peut absorber la quantité de chaleur Q_C de la source froide de température T_C ; et
- 4-1: *réchauffement à champ nul*, le contenant remonte vers le haut en cédant de la chaleur au matériau, jusqu'à ce que sa température devienne égale à T_H .

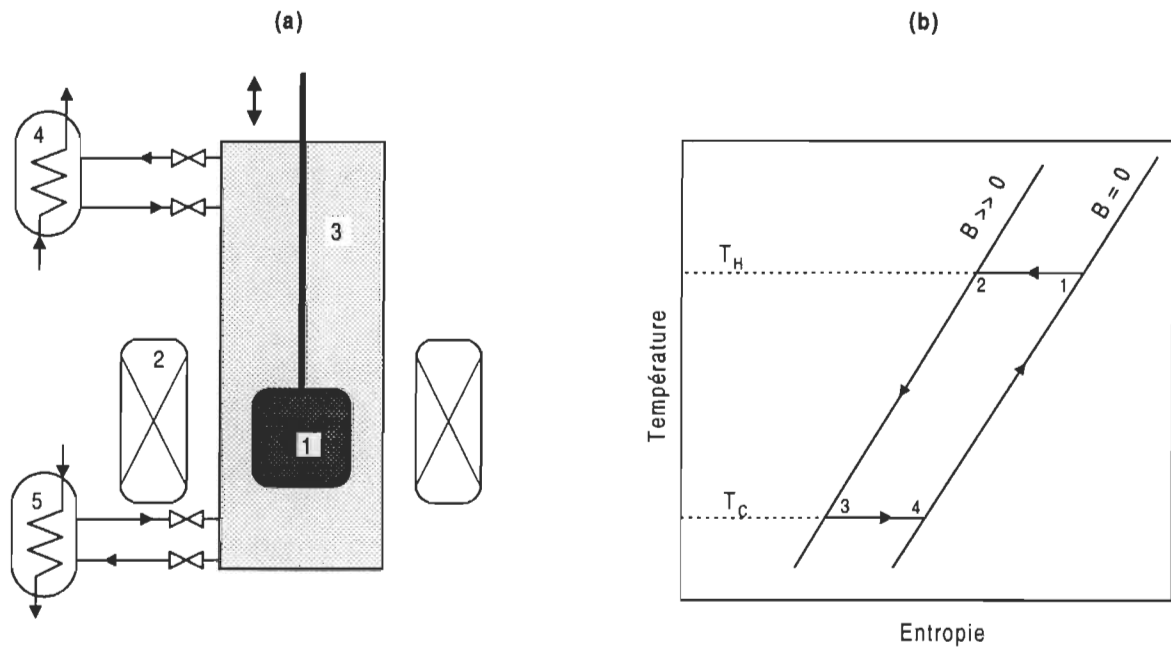


Figure. 2.1 (a): Schéma de base d'un réfrigérateur à régénération externe; (1)- matériau magnétique (réfrigérant), (2)- aimant supraconducteur, (3)- fluide caloporteur (régénérateur), (4)- échangeur de chaleur à la source froide, (5)- échangeur de chaleur à la source chaude. (b): Diagramme T - S du cycle idéal d'Ericsson.

2.1.1.2 Analyse du cycle et critères de sélection des réfrigérants performants

L'efficacité du cycle est caractérisée par un facteur ϵ appelé coefficient d'effet frigorifique (ou rendement thermique) et défini par le rapport ⁸⁵

$$\epsilon = \frac{Q_C}{W}; \quad (2.1)$$

où, W est le travail magnétique donné par

$$W = Q_H - Q_C. \quad (2.2)$$

D'autre part, on a

$$Q_C = T_C \Delta S_C \text{ et } Q_H = T_H \Delta S_H, \quad (2.3)$$

où ΔS_C et ΔS_H représentent les changements d'entropie isothermes produits respectivement aux sources froide et chaude qui, selon la deuxième loi, doivent satisfaire l'inégalité suivante

$$\Delta S_H \geq \Delta S_C. \quad (2.4)$$

Dans le cas idéal (réversible), on a

$$\Delta S = \text{const}, \quad (2.5)$$

sur tout l'intervalle $[T_C, T_H]$. Autrement dit, le cycle est idéal lorsque son coefficient d'effet frigorifique ε devient égal à celui du cycle de Carnot réalisé dans le même intervalle de température:

$$\varepsilon_c = \frac{T_C}{T_H - T_C}. \quad (2.6)$$

D'où, pour un cycle d'Ericsson, le réfrigérant magnétique idéal doit posséder une fonction d'entropie, $S(B, T)$, satisfaisant la condition (2.5).

Dans la pratique, tous les cycles sont irréversibles car il n'existe pas de transformation sans production d'entropie, i.e. pertes thermiques. Ces pertes sont dues principalement aux gradients de température entre fluide et solide, au frottement du fluide, aux gradients de pression du fluide, etc.. Par conséquent, l'Éq. (2.5) peut se réécrire sous la forme:

$$\Delta S_H = \Delta S_C + \Delta S_{irr}; \quad (2.7)$$

où, ΔS_{irr} représente la production d'entropie des différents effets réels dans un cycle.

En combinant les Éqs. (2.3) et (2.7), on obtient le coefficient d'effet frigorifique réel:

$$\epsilon_R = \frac{T_C \Delta S_C}{(T_H - T_C) \Delta S_C + T_H \Delta S_{Irr}}. \quad (2.8)$$

La grandeur $(T_H - T_C) \Delta S_C$ porte le nom de capacité du réfrigérant (Cap_{Ref})⁸⁶. Afin de souligner l'importance de Cap_{Ref} , en divisant l'expression de ϵ_R par celle du cycle de Carnot donnée par l'Éq.(2.6), on trouve

$$\frac{\epsilon_R}{\epsilon_C} = \frac{1}{1 + \frac{T_H \Delta S_{Irr}}{Cap_{Ref}}}. \quad (2.9)$$

Ce qui veut donc dire, plus la valeur de Cap_{Ref} est élevée plus l'efficacité du cycle augmente et s'approche de celle de Carnot. Alors, on peut en conclure que le réfrigérant optimal est celui dont le changement d'entropie isotherme est constant (i.e. $\Delta S = Cte$) et la valeur de Cap_{Ref} est maximale.

Il est important de souligner qu'il est très difficile de concevoir des machines opérant suivant le cycle d'Ericsson, dû à la complexité de réaliser des évolutions isothermes. Pour cela, souvent on utilise des cycles de Brayton dont le principe de fonctionnement est identique à celui du cycle d'Ericsson, sauf que les isothermes sont remplacées par des évolutions adiabatiques qui sont beaucoup plus pratiques et faciles à réaliser. Notons également que en plus des cycles à régénérations externe, des cycles à récupération⁷³ peuvent être aussi considérés. Bien que ces deux types possèdent le même digramme T-S, le mécanisme de d'opération peut être différent. Les cycles à récupération sont caractérisés par le fait que la même chaleur extraite pendant le processus de refroidissement qui sera utilisée pour le réchauffement (d'où le mot récupération) du réfrigérant.

2.1.2 Cycle de RMA

2.1.2.1 Principe de fonctionnement

Un schéma typique du réfrigérateur à régénération magnétique active est montré à la *figure 2.2a*. Notons qu'il n'est pas possible de définir adéquatement le cycle de RMA, à l'aide du diagramme T - S , comme le cycle d'Ericsson. (Les détails sur cette question sont abordés un peu plus loin au § 2.1.2.2.) Pour cela, il est souvent commode d'y inclure le diagramme des profils de température du fluide et du solide, tel qu'illustre la *figure 2.2b*. Un cycle complet comprend quatre transformations:

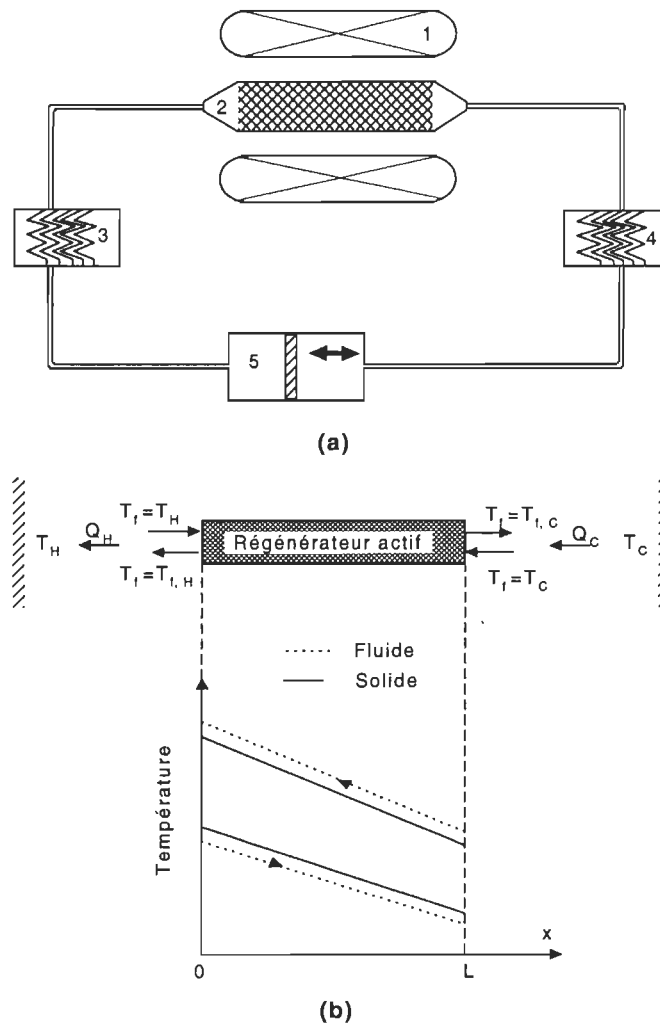


Figure. 2.2 (a): Schéma du réfrigérateur à régénération magnétique active; (1)- aimant supraconducteur, (2)- régénérateur actif, (3)- échangeur de chaleur à la source chaude, (4)- échangeur de chaleur à la source froide, (5)- piston. (b): Distribution de température du fluide et du solide le long du régénérateur.

- *Démagnétisation adiabatique* du matériau magnétique: elle est due à l'enlèvement adiabatique du champ, par conséquent la température diminue.
- *Refroidissement du fluide* s'écoulant à travers le régénérateur à champ nul: à l'entrée la température du fluide est égale à T_H (celle de la source chaude), en échangeant de la chaleur avec le matériau magnétique elle diminue à $T_{f,C}$ à la sortie (source froide). En traversant l'échangeur de chaleur à la source froide, le fluide peut absorber la quantité de chaleur par unité de temps

$$\dot{Q}_C = \dot{m}_f c_p \Delta T_{f,C}, \quad (2.10)$$

qui représente la puissance frigorifique. Où \dot{m}_f et c_p sont respectivement le débit massique et la chaleur spécifique du fluide, avec $\Delta T_{f,C} = T_C - T_{f,C}$.

- *Magnétisation adiabatique* du matériau: elle est provoquée par l'application adiabatique du champ B , d'où l'augmentation de température.
- *Réchauffement du fluide* circulant à travers le régénérateur à champ constant: le fluide entre à une température égale T_C (celle de la source froide), en échangeant de la chaleur avec le matériau, la température du fluide augmente et devient égale à $T_{f,H}$, à la sortie (source chaude). Ainsi, en passant à travers l'échangeur de chaleur à la source chaude, le fluide rejette la quantité de chaleur par unité de temps

$$\dot{Q}_H = \dot{m}_f c_p \Delta T_{f,H}; \quad (2.11)$$

avec $\Delta T_{f,H} = T_{f,H} - T_H$.

2.1.2.2 Analyse du cycle et critères de sélection des réfrigérants performants

Connaissant les quantités de chaleur données par les Éqs. (2.10) et (2.11), et en utilisant les Éqs. (2.1) et (2.2), on peut facilement déduire l'effet frigorifique du cycle:

$$\varepsilon = \frac{\Delta T_{f,C}}{\Delta T_{f,H} - \Delta T_{f,C}}. \quad (2.12)$$

Dans le cas réversible, l'échange de chaleur entre le fluide et le solide s'effectue à un gradient de température nul, i.e. les températures du fluide et du solide sont identiques. A partir de la second loi on peut aboutir à

$$\frac{\Delta T_C}{\Delta T_H} = \frac{T_C}{T_H}, \quad (2.13)$$

où ΔT_C et ΔT_H sont les changements de température adiabatique du matériau respectivement aux températures T_C et T_H . Autrement dit, l'effet frigorifique ϵ devient égal à celui de Carnot ϵ_C donné par l'Éq. (2.6).

Ainsi donc, l'Éq. (2.13) devient la condition nécessaire à laquelle doit satisfaire un réfrigérant idéal aux températures extrêmes T_C et T_H . Mais il faut bien noter que le comportement idéal de ΔT le long du régénérateur (i.e. profil de $\Delta T(T)$) reste jusque là mal connu. Autrement dit, le ou les critères de sélection d'un réfrigérant idéal ne semblent pas être bien clairs et précis. Ceci peut être attribué essentiellement à la "nature" complexe du cycle de RMA dont le mécanisme d'opération est unique, i.e. il n'y a pas d'analogie ou de ressemblance avec les cycles à gaz, tel que cela est faisable pour les cycles à régénération externe. Pour cette raison, il est impossible de décrire convenablement un tel cycle en utilisant les diagrammes standards de la thermodynamique (e.g. T - S). Afin de bien poser et situer le problème, rappelons les résultats acquis antérieurement.

Auparavant, Taussig et al.⁸¹ ont tenté d'examiner ce problème en proposant une approche analogique, qui suggère qu'un cycle de RMA puisse être représenté comme une collection d'un nombre infini de réfrigérateurs (i.e. segment infinitésimal du régénérateur exécutant un cycle élémentaire), opérant en cascade le long du régénérateur. Par la suite, Cross et al.⁷³ ont trouvé le fameux critère de sélection: le changement de température adiabatique doit croître linéairement avec la température (i.e profil $\Delta T(T)$ linéaire), à travers tout le régénérateur. Puis Reid et al.⁷⁹, à partir d'autres hypothèses thermodynamiques, ont abouti au même résultat.

En revanche, selon le récent travail de Hall et al.⁸⁰, l'approche de Taussig ne semble pas être bien fondée et réaliste. Car il n'est pas évident que les segments réfrigérateurs soient indépendants (i.e. les segments élémentaires sont couplés par le fluide), par conséquent le concept de cycles en cascade est inexact. Ces derniers ont ainsi abouti au résultat suivant: qu'il existe un nombre infini de profils de $\Delta T(T)$ idéaux, pas forcément linéaire, pouvant satisfaire la condition (2.13) et l'expression du travail magnétique donnée par

$$\dot{m}_f c_p (\Delta T_H - \Delta T_C) = \int_{T_C}^{T_H} \Psi(\Delta T(T)) dT ; \quad (2.14)$$

où la fonction $\Psi(\Delta T(T))$ dépend des propriétés thermomagnétiques du matériau magnétique et des conditions d'écoulement du fluide. Bien que cette équation regroupe tous les paramètres pertinents permettant d'établir le ou les comportements idéaux du profil $\Delta T(T)$, sa résolution semble entraîner une longue série de calculs itératifs complexes qui, vraisemblablement, ne pourraient même pas converger vers la solution souhaitée.

Maintenant, vu toutes ces difficultés, il est bien clair que le problème de critères de sélection est loin d'être résolu d'une façon définitive. C'est pourquoi, nous avons décidé ici d'examiner ce problème en analysant le cycle de RMA par simulation numérique. Ceci nous a conduit à considérer les équations régissant les échanges de chaleur dans le régénérateur, et à développer une approche numérique permettant d'obtenir des régénérateurs ayant des profils $\Delta T(T)$ appropriés. Ainsi, l'impact de ces profils sur la performance du cycle peut être évalué, et le ou les comportements optimaux de $\Delta T(T)$ peuvent donc être identifiés. Les procédures de calculs sont présentées aux § 2.1.2.3 et § 2.2.2.

2.1.2.3 Simulation numérique du cycle

En considérant les bilans énergétiques d'un élément différentiel du régénérateur, on peut obtenir les équations⁴⁵ reliant les températures du régénérateur T_R et du fluide T_f en fonction de la position x et du temps t :

$$\begin{aligned} \dot{m}_f c_p \frac{\partial T_f}{\partial x} &= hA(T_R - T_f) \\ M_R C_p(B, T_R) \frac{\partial T_R}{\partial t} &= hAL(T_f - T_R). \end{aligned} \quad (2.15)$$

Ici, A est la surface d'échange de chaleur par unité de longueur, h est le coefficient d'échange de chaleur, M_R est la masse du régénérateur, L est la longueur du régénérateur, C_p est la chaleur spécifique du régénérateur. Les propriétés du fluide: \dot{m}_f et c_p , et le coefficient h , sont supposés constants. Les Éqs. (2.15) peuvent encore se simplifier en introduisant les paramètres adimensionnels:

$$\begin{aligned} NUT &= \frac{hAL}{\dot{m}_f c_p} \\ \Phi(B, T_R) &= \frac{\dot{m}_f c_p \tau}{M_R C_p(B, T_R)} \end{aligned} \quad (2.16)$$

qui sont respectivement le nombre d'unité de transfert et le rapport de capacités calorifiques entre le fluide et le solide; où τ est la durée de refroidissement ou de réchauffement du fluide. Puisque le temps de magnétisation ou démagnétisation adiabatique est souvent très court ($\ll \tau$), on le néglige donc ici, et la période du cycle devient égale à 2τ .

Pour résoudre le système d'Éqs. (2.15), nous avons utilisé la méthode des différences finies trapézoïdales⁸⁷. Ayant les conditions aux limites suivantes:

$$\begin{cases} a. T_f(t, x=0) = T_H, & 0 \leq t \leq \tau \\ b. T_f(t, x=L) = T_C, & \tau \leq t \leq 2\tau \\ c. T_f(t=0, x) = T_R(t=0, x) = T_H, & 0 \leq x \leq L \end{cases} \quad (2.17)$$

un cycle complet (tel que décrit au § 2.1.2.1) peut être simulé comme suit. Initialement, les températures du solide et du fluide sont identiques, i.e. la condition (2.17c). Après la démagnétisation adiabatique, en utilisant la condition (2.17a), le profil de température $T_R(t, x)$, dû au refroidissement du fluide, peut être déterminé. En combinant ce dernier avec la condition (2.17b), après la magnétisation adiabatique, le profil suivant, dû au réchauffement du fluide, peut être ensuite obtenu. Ces processus vont se répéter, jusqu'à ce que le cycle atteigne le régime stationnaire:

$$\left| \{T_R(t = \tau, x)\}_{cy} - \{T_R(t = \tau, x)\}_{cy-1} \right| < 10^{-4}, \quad (2.18)$$

pour toutes les positions x ; où les indices cy et $cy-1$ représentent deux cycles consécutifs. Une fois l'état du cycle devenu stationnaire, les températures moyennes du fluide sortant du régénérateur, $T_{f,C}$ et $T_{f,H}$, peuvent être calculées. Ainsi, on en déduit respectivement les quantités de chaleur absorbée et dégagée par le fluide:

$$Q_C = 2\Phi_0 C_P(0, T_H) \Delta T_{f,C} \text{ et } Q_H = 2\Phi_0 C_P(0, T_H) \Delta T_{f,H}; \quad (2.19)$$

où Φ_0 est le rapport de capacités calorifiques à champ nul et à la température de la source chaude, i.e. $\Phi_0 = \Phi(B=0, T=T_H)$. Aussi, le coefficient d'effet frigorifique ϵ peut être calculé en utilisant l'Éq. (2.12). Il convient de noter qu'il est souvent commode de définir le rendement thermique du cycle en divisant l'expression de l'Éq. (2.12) par celle du rendement du cycle de Carnot (idéal) correspondant:

$$COP = \frac{\Delta T_{f,C}}{\Delta T_{f,H} - \Delta T_{f,C}} \frac{T_H - T_C}{T_C}. \quad (2.20)$$

Afin que l'on puisse effectuer tous ces différents calculs complexes, nous avons développé un programme de simulation par ordinateur (Appendice: *prog2*). Ce qui nous

permettra, donc, d'ajuster adéquatement les paramètres régissant le fonctionnement du cycle et, en conséquence, d'évaluer leurs effets sur la performance du cycle.

2.2 Méthodes d'optimisation des réfrigérants magnétiques

Afin de réaliser des cycles opérant efficacement, l'utilisation des réfrigérants composites constitués d'un mélange physique de plusieurs matériaux magnétiques semble être le choix le plus prometteur^{72, 77, 78}. À partir des exigences thermodynamiques citées plus haut, nous allons voir comment on peut calculer la composition optimale pour de tels réfrigérants dans les deux cas: cycle d'Ericsson et cycle de RMA.

2.2.1 Cycle d'Ericsson

Considérons un réfrigérant composé de n matériaux magnétiques ayant les proportions: y_1, y_2, \dots, y_n , et les températures de transition: $T_0^1, T_0^2, \dots, T_0^n$ convenablement réparties dans l'intervalle $[T_C, T_H]$. Le changement d'entropie magnétique du réfrigérant composite peut donc être décrit par

$$\Delta S_{com} = \sum_{j=1}^n y_j \Delta S_j; \quad (2.21)$$

ici ΔS_j est le changement d'entropie magnétique du j ème matériau constituant, qui peut se calculer à l'aide de l'Éq. (1.2). Étant donné qu'un réfrigérant idéal doit avoir $\Delta S = Cte$ sur tout l'intervalle $[T_C, T_H]$, l'Éq. (2.21) se transforme en

$$\sum_{j=1}^n y_j [\Delta S_j(T_0^{i+1}) - \Delta S_j(T_0^i)] = 0, \text{ pour } i = 1, 2, \dots, n-1. \quad (2.22)$$

Et utilisant le fait que $\sum_{j=1}^n y_j = 1$, il vient

$$\begin{bmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \dots & \dots & \alpha_{1n} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \dots & \dots & \alpha_{2n} \\ \dots & \dots & \alpha_{ij} & \dots & \dots \\ \alpha_{n-11} & \dots & \dots & \alpha_{n-1n-1} & \alpha_{n-1n} \\ 1 & 1 & \dots & \dots & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \dots \\ \dots \\ y_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \dots \\ \dots \\ 1 \end{bmatrix}, \quad (2.23)$$

où les coefficients α_{ij} sont donnés par

$$\alpha_{ij} = \Delta S_j(T_0^{i+1}) - \Delta S_j(T_0^i). \quad (2.24)$$

Pour résoudre l'Éq. (2.23), nous avons développé un simple programme de calcul (Appendice: *prog3*), permettant de déterminer les valeurs optimales des différentes fractions y_j . Les résultats sont présentés et discutés dans le Chapitre IV

2.2.2 Cycle de RMA

Soit un régénérateur actif composite dont la structure est similaire à celle du réfrigérant composite décrit plus haut. Ainsi, l'entropie totale correspondante, en fonction du champ B et de la température T , peut s'écrire comme

$$S(B, T) = \sum_{j=1}^n y_j S_j(B, T). \quad (2.25)$$

D'autre part, pour une magnétisation isentropique, on a

$$S(B = 0, T) = S(B \neq 0, T + \Delta T); \quad (2.26)$$

où ΔT est le changement de température adiabatique du matériau composite. De ces deux relations, on peut aboutir à un système d'équations identique à celui décrit par l'Éq. (2.23), mais avec des coefficients α_{ij} différents donnés par

$$\begin{aligned} \alpha_{ij} = & S_j(B, T_0^{i+1} + \Delta T(T_0^{i+1})) - S_j(B, T_0^i + \Delta T(T_0^i)) \\ & - S_j(0, T_0^{i+1}) + S_j(0, T_0^i). \end{aligned} \quad (2.27)$$

Puisque aucun comportement de ΔT le long du régénérateur n'est jusque là privilégié, considérons par exemple une famille de profils ayant la forme

$$f(T) = \kappa T_H \left(\frac{T}{T_H} \right)^\eta ; \quad (2.28)$$

où κ est une constante dépendant du champ appliqué et des propriétés thermomagnétiques des différents matériaux constitutants. La valeur de κ se calcule par itération en fixant la valeur de η (e.g., 0.0, 0.5, ..etc.). La résolution de l'Éq. (2.23), permettant d'obtenir les valeurs optimales de y_j pour un profil $\Delta T(T)$ spécifié, est plus compliquée cette fois-ci,. Pour cela, une procédure itérative a été mise au point. Celle-ci est décrite ci-dessous.

Au début, supposons qu'un profil $\Delta T(T)$ est complètement donné par $f(T)$, i.e. $\Delta T \equiv f(T)$, représentant le profil hypothétique, dans lequel η est fixée et κ est égale initialement à une valeur quelconque. Ainsi, de l'Éq. (2.23), on déduit les valeurs correspondantes de y_j . Ensuite, en utilisant les Éqs. (2.25) et (2.26), le profil effectif $\Delta T(T)$ peut être obtenu, et ainsi comparé avec l'hypothétique. Si l'écart entre ces deux profils demeure supérieur à une certaine erreur ξ (i.e. $|\Delta T(T) - f(T)| \geq \xi$), les calculs se poursuivront en prenant κ égale à la valeur moyenne donnée par

$$\kappa = \frac{1}{T_H - T_C} \int_{T_C}^{T_H} \frac{\Delta T(T)}{T_H} \left(\frac{T_H}{T} \right)^\eta dT ; \quad (2.29)$$

et ce, jusqu'à la convergence (i.e. $|\Delta T(T) - f(T)| < \xi$) où on peut obtenir les valeurs optimales de y_j pour une forme spécifiée par $f(T)$.

Évidemment, un programme de simulation par ordinateur est indispensable pour effectuer tous ces calculs itératifs (Appendice: *prog4*). Signalons que c'est la combinaison des

programmes *prog1* et *prog3* (illustrés dans l'Appendice) qui permet d'étudier l'impact du comportement de $\Delta T(T)$ sur la performance du cycle de RMA et, par conséquent, de dégager le ou les profils $\Delta T(T)$ optimaux. Les détails de calcul et les résultats sont fournis au § 5.4.

Il convient de remarquer qu'un régénérateur composite, constitué d'un mélange physique de plusieurs matériaux ayant des changements de température adiabatiques différents, pourrait générer une irréversibilité additionnelle (production d'entropie) qui aurait des effets néfastes sur la performance du cycle RMA. Pour cela, nous présentons ci-dessous notre modèle de calcul permettant d'évaluer la production d'entropie dans un tel régénérateur.

2.3 Calcul de production d'entropie due au mélange physique de plusieurs matériaux

Comme on le sait bien, l'application adiabatique d'un champ magnétique sur un matériau composite provoque une augmentation de température (i.e. EMC) qui, selon la première loi, peut se calculer par

$$\Delta T = \frac{\sum_{i=1}^n y_i C_p^i(B, T) \Delta T_i}{\sum_{i=1}^n y_i C_p^i(B, T)}, \quad (2.30)$$

où ΔT_i et C_p^i sont respectivement le changement de température adiabatique et la chaleur spécifique du i ème matériau constituant. Et de la deuxième loi, on peut obtenir l'expression de la production d'entropie correspondante:

$$\delta S_g(T) = \sum_{i=1}^n y_i \int_{T_{in}^i}^{T_{fn}} \frac{C_p^i(B, T)}{T} dT; \quad (2.31)$$

où T_{in}^i et T_{fin} sont respectivement les températures initiale et finale de chacun des matériaux, données par $T_{in}^i = T + \Delta T_i$ et $T_{fin} = T + \Delta T$, avec ΔT donnée par l'Éq. (2.30). Pour un régénérateur actif opérant entre T_C et T_H (figure 2.2b), la production d'entropie totale peut s'évaluer comme suit:

$$\Delta S_g = \int_{x=0}^L \rho A dx \delta S_g(T_x), \quad (2.32)$$

où A , ρ , et L sont respectivement l'aire de la section transversale, la masse volumique, et la longueur du régénérateur. En normalisant par L , il vient

$$\Delta S_g = \int_0^1 \Delta S(T_x) dx. \quad (2.33)$$

Enfin il est facile de constater que, dans le cas de magnétisation isotherme (e.g. cycle d'Ericsson), selon l'Éq. (2.31), les valeurs de δS_g sont complètement nulles. Ce qui donne des réfrigérants composites sans aucun effet d'irréversibilité additionnelle. En revanche, pour le cycle de RMA, on ne peut rien conclure à ce stade-ci. Les calculs sont présentés au § 5.5, et nous permettrons de vérifier la faisabilité du régénérateur composite.

3. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Tous les essais et travaux expérimentaux ont été effectués au sein des laboratoires de l'Institut de recherche sur l'hydrogène. Nous nous contentons ici de présenter et décrire brièvement les principales techniques et équipements utilisés, ainsi que nos procédures de caractérisation et de dépouillement des données.

3.1 Préparation et caractérisation des matériaux magnétiques

À l'aide d'un four à arc électrique, nous avons préparé une variété d'alliages métalliques: Gd-Er et Gd-Dy. La pureté des métaux Gd, Dy et Er est de 99.9 % en masse. Les échantillons obtenus ont été ensuite examinés au moyen d'un microscope optique, afin de s'assurer de leur homogénéité structurales (i.e. observer s'il ya des amas suffisamment gros d'impureté ou de lacunes).

3.1.1 Description du four à arc électrique

Nous avons utilisé un four à arc électrique de type "5SA" de la compagnie "Centorr Vacuum Industries". Comme l'indique la *figure* 3.1, le four consiste essentiellement en deux parties: le haut (1) et le bas (2) séparés par un tube transparent (3). Le haut (ou la partie négative) comprend l'électrode (4) pincée dans un support (ou porte-électrode: 5) que l'on peut déplacer manuellement. Le bas (ou la partie positive) comporte une ouverture conique donnant accès au foyer (6), qui contient l'échantillon (7). Ces deux parties sont isolées électriquement, et munies d'un système de refroidissement à l'eau. L'arc s'amorce en touchant le foyer avec l'électrode. Ceci peut s'effectuer par frottement

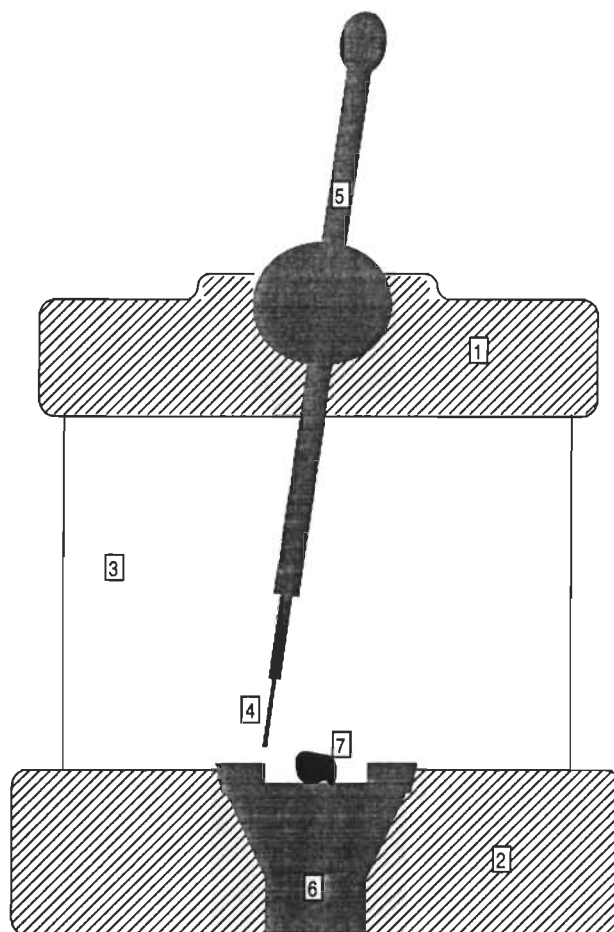


Figure 3.1 Schéma décrivant le four à l'arc électrique.

et par tapotements. Dans les deux cas l'arc jaillit dès que l'électrode touche le foyer. Notons bien qu'il faut éviter le contact avec l'échantillon, sinon on risque de perdre et l'électrode et l'échantillon. La fusion peut se réaliser sous vide ou dans un milieu rempli d'un gaz protecteur, tel que l'argon. La puissance, ou la chaleur, dégagée par l'arc est fonction de l'intensité du courant qui peut atteindre la valeur de 300 A. L'intensité est proportionnelle à la masse et au point de fusion de l'échantillon. Dans nos expériences, nous produisons des quantités modérées d'alliages (de l'ordre de 10 g), ainsi l'intensité requise n'a jamais dépassé la valeur de 100 A.

3.1.2 Étude métallographique

L'objectif essentiel de l'examen métallographique est de mettre en évidence, au moyen d'un microscope optique, les constituants et la microstructure des métaux. Afin d'obtenir une interprétation précise de la microstructure, la surface d'échantillon doit être plane, polie soigneusement et attaquée par des réactifs chimiques. Un cycle d'opération comprend les quatre étapes suivantes: l'abrasion, le polissage grossier, le polissage fin et l'attaque métallographique.

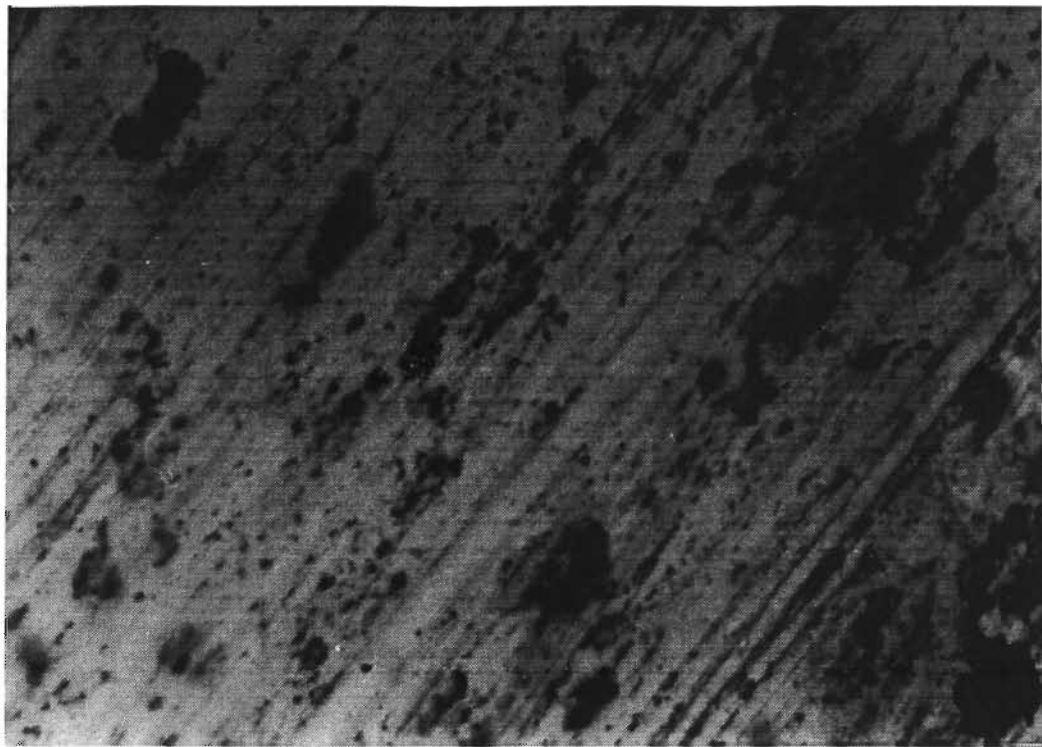
3.1.2.1 L'abrasion

Cette opération consiste à éliminer les raies les plus importantes, et à enlever la couche d'écrouissage superficielle grossière dont l'épaisseur peut atteindre 0.1 mm et davantage, que laisse l'opération de coupe de l'échantillon métallographique. L'abrasion s'effectue manuellement sur un plateau tournant sur lequel du papier abrasif (320 & 400 Grit) est fixé. Souvent on utilise un liquide (l'eau en général) qui joue à la fois le rôle du lubrifiant et d'agent de refroidissement. En plus, il permet un nettoyage régulier et constant du papier et de l'échantillon; ainsi les particules d'abrasif arrachées du papier et les particules métalliques arrachées de l'échantillon sont constamment écartées du champ opératoire.

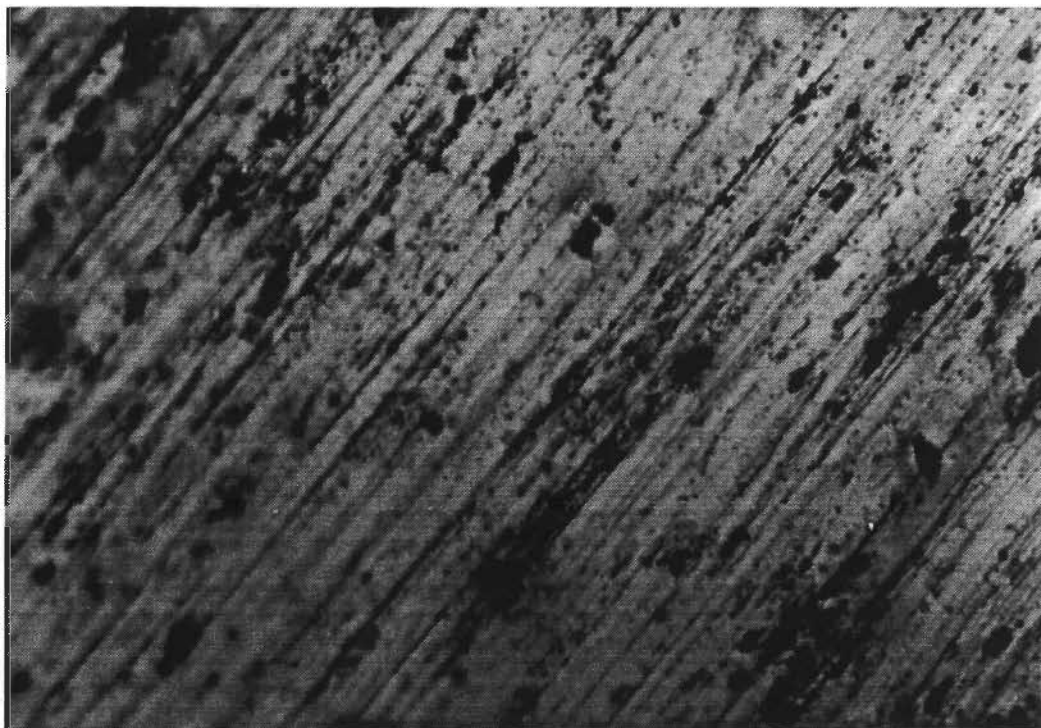
3.1.2.2 Le polissage grossier

Cette étape sert aussi à réaliser une abrasion de la surface des échantillons; mais cette fois-ci, en utilisant des papiers abrasifs dont les grains ont une finesse croissante (600 & 1200 Grit). Les micrographies (*figure 3.2*) montrent les raies résultant de cette opération. Soulignons la difficulté d'éliminer toutes les raies.

Notons également qu'il est difficile de dire quelle est la frontière qui sépare l'abrasion du polissage grossier, et de même le polissage grossier du polissage fin.



(a)



(b)

Figure 3.2 Résultats après le polissage grossier; (a): pour un agrandissement $G = 1000$, (b): pour $G = 500$.

3.1.2.3 Le polissage fin

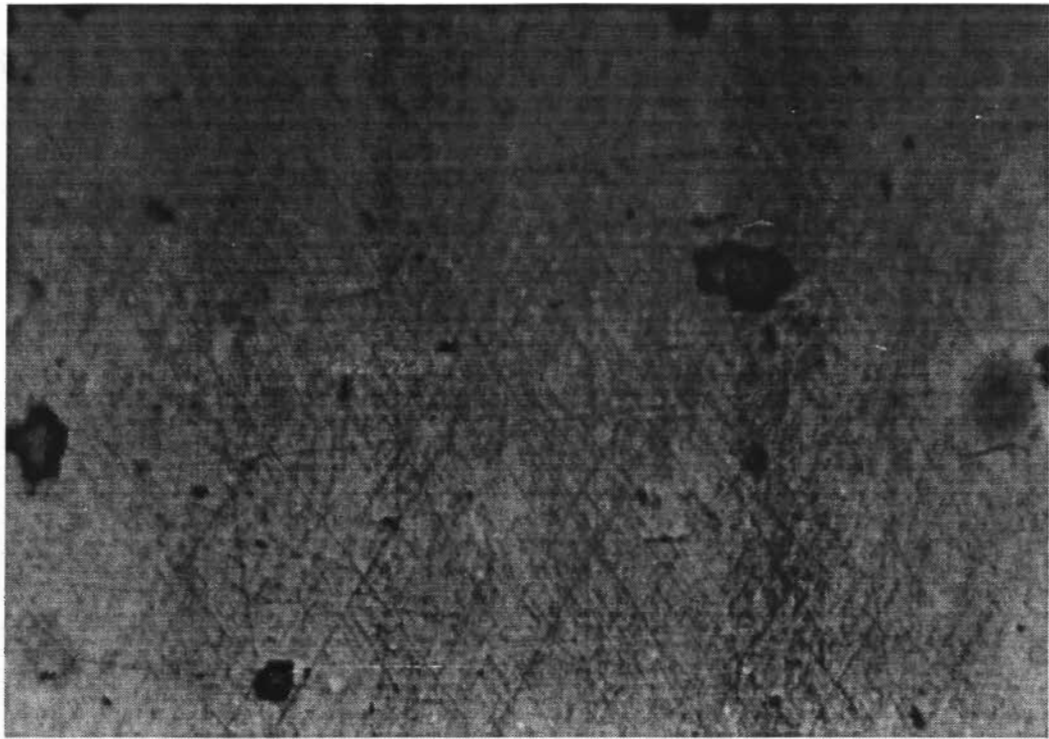
Le polissage fin permet d'éliminer les raies résultant de l'étape précédente en utilisant un drap dur sans poil ("convas") et un abrasif très fin tel que la pâte de diamant mélangée avec une huile connue sous le nom "lapping oil". Les micrographies (*figure 3.3*) illustrent les résultats dus à cette opération.

De ce qui précède, il ressort nettement que, quel que soit le cycle opératoire choisi, un certain nombre de conditions doivent être remplies pour obtenir un bon polissage des échantillons métallographiques. Avant tout, la propreté est essentielle pour assurer l'obtention d'une surface parfaite. Entre chaque opération, l'échantillon doit être soigneusement nettoyé, laver à l'eau courante en utilisant un tampon de coton, ou rincer avec de l'alcool éthylique et sécher à l'air tiède. Notons que pour le polissage fin, il est recommandé de nettoyer uniquement avec l'alcool et d'éviter d'utiliser l'eau, car, celle-ci peut être préjudiciable à l'échantillon.

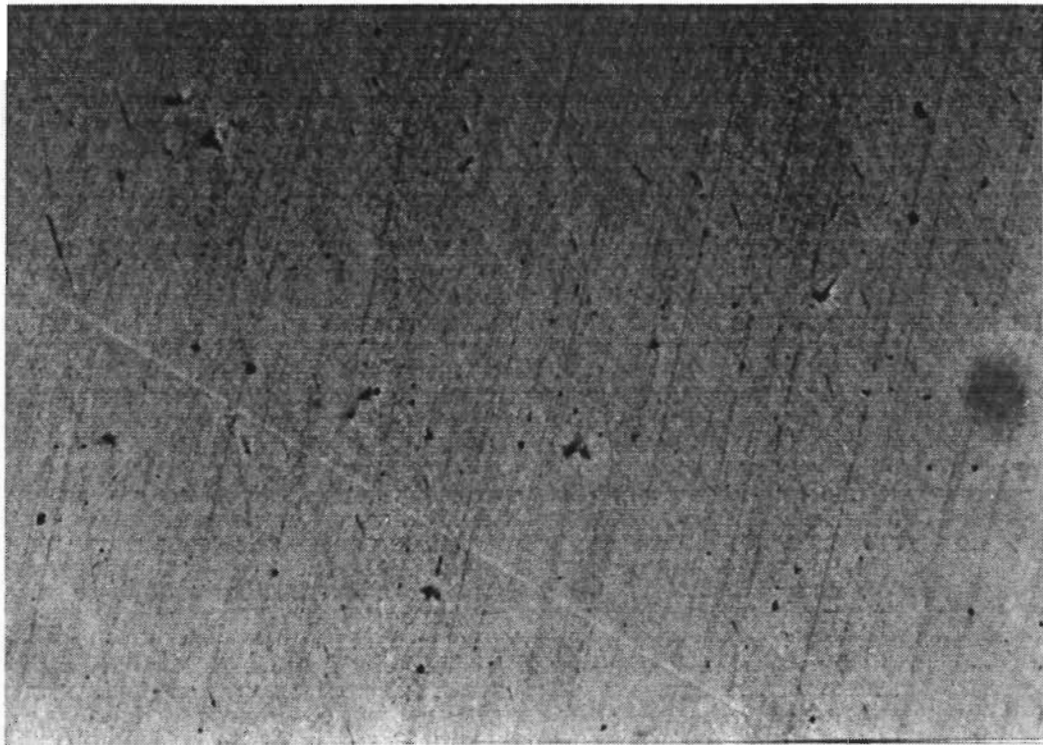
3.1.2.4 L'attaque métallographique

L'attaque par des réactifs chimiques d'une surface métallique polie constitue un moyen de différenciation des éléments de structure quand ils ne sont pas immédiatement discernables, ce qui est le plus souvent le cas. La différenciation effectuée par l'attaque peut résulter, soit d'une vitesse inégale de dissolution des différentes phases qui crée des différences de niveau, soit de la formation d'une pellicule mince transparente et adhérente, variable d'un constituant à l'autre ou d'un grain à l'autre et présentant les couleurs des lames minces.

Cette opération consiste donc à soumettre la surface polie à l'action du réactif par immersion à froid pendant le temps requis. L'attaque est alors arrêtée en lavant l'échantillon à l'eau ou à l'alcool et en séchant rapidement à l'air tiède. Les réactifs d'attaque recommandés pour l'examen microscopique des terres rares sont présentés dans le *tableau 3.1*



(a)



(b)

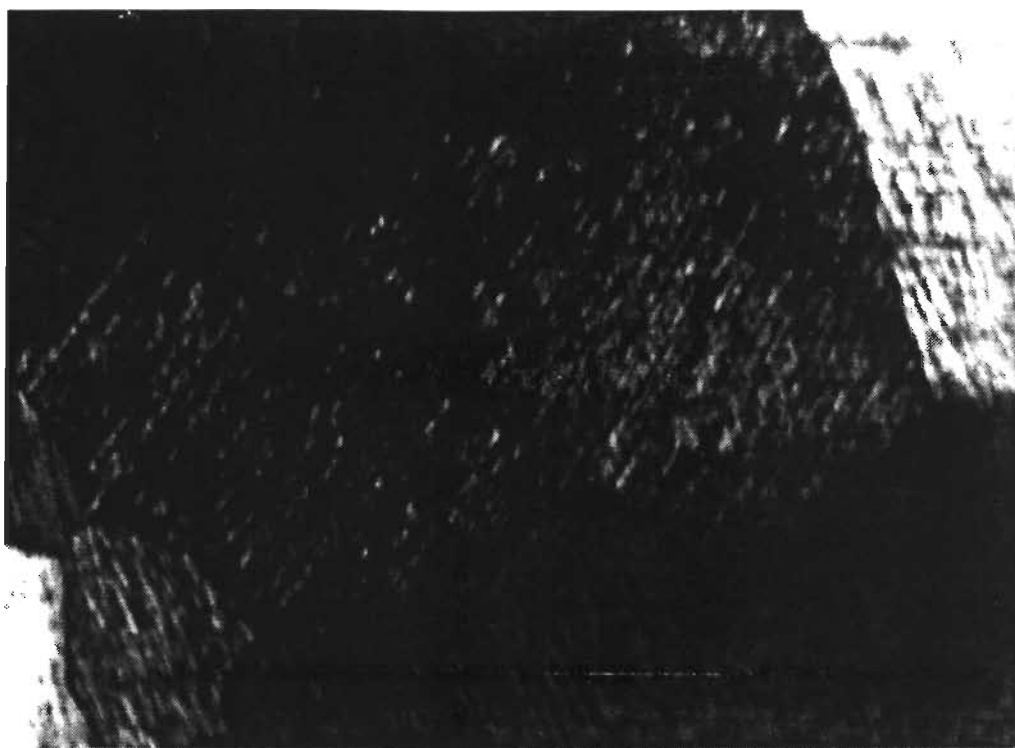
Figure 3.3 Résultats après le polissage fin; (a): pour $G = 500$, (b): pour $G = 200$.

Tableau 3.1 La liste des réactifs recommandés ⁹².

N°	Mode d'emploi
1	75 ml acide acétique + 25 ml H ₂ O ₂ ; durée d'attaque: environ 10 secondes.
2	49 ml éthanol + 1 ml HNO ₃ ; rincer avec l'alcool; faire sécher à l'air tiède; durée d'attaque: environ 2 minutes
3	25 ml HNO ₃ + 75 ml glycérine; laver à l'eau l'échantillon au moyen d'un tampon de coton; durée d'attaque environ 2 minutes.
4	10 ml H ₃ PO ₄ + 10 ml acide lactique + HNO ₃ + 20 ml acide acétique; temps d'attaque: pas plus de 30 secondes, au moyen d'un coton imbibé.

Les tests préliminaires de cette opération, nous ont conduit à constater que le réactif "4" (voir tableau 3.1) est le plus approprié, à condition évidemment que la surface de l'échantillon soit exempte de toutes traces d'écrouissage qui proviendraient du polissage mécanique. Par contre, l'attaque avec les réactifs "1, 2, 3" n'a pas été réussie. Ceci peut être expliqué par la formation d'une pellicule foncée persistante sur la surface de l'échantillon.

Deux types de micrographie ont été réalisés, comme le montre la *figure 3.4*. D'abord la micrographie traditionnelle, étant obtenue en utilisant du film noir et blanc. Elle permet de mettre en évidence les différents joints de grains de l'échantillon, ce qui nous confirme que la structure des alliages en question constitue d'une seule phase (voir *figure 3.4a*). Ensuite, la micrographie en couleur, qui permet également d'observer la même microstructure, mais avec un facteur de qualité et de variété plus approprié. Ceci est bien démontré par la *figure 3.4b*, où nous pouvons voir les grains de couleur différente: il semble que les grains de même couleur aient une même orientation par rapport à la surface examinée. Par ailleurs, les différences de coloration pourraient être imputées à l'hétérogénéité chimique de la structure d'échantillon.



(a)



(b)

Figure 3.4 Résultats après l'attaque chimique; (a): film noir et blanc, pour $G = 50$ et polarisation ordinaire, (b): film couleur, pour $G = 100$ et polarisation DF & Lin.

3.2 Mesures des propriétés magnétiques et thermiques

Pour déterminer les propriétés thermiques et magnétiques des alliages métalliques, nous avons utilisé un équipement sophistiqué portant l'acronyme PPMS ("Physical Property Measurement System"). À partir des mesures de susceptibilité, on peut déduire les différents paramètres caractéristiques des alliages, à savoir le moment angulaire total J , le facteur de Landé g , et la température de transition T_0 ; ce qui ainsi nous permet de vérifier préalablement la validité de nos mesures. Par ailleurs, les mesures de magnétisation permettront d'évaluer les changements d'entropie magnétique (§ 4.1) qui, en les combinant avec les mesures de changements de température adiabatique (§ 5.1), nous donnent les chaleurs spécifiques correspondantes (§ 5.2).

3.2.1 Description du PPMS

Fabriqué par la compagnie Quantum Design, le PPMS est un système servant à mesurer divers propriétés physiques en fonction de la température et du champ magnétique (*figure 3.5*). Il consiste essentiellement en trois parties: la console de contrôle composée de circuits électriques régissant le contrôle de la température et du champ; la plate-forme, qui est constituée de la chambre d'échantillon située à l'intérieur de l'aimant, comprenant un connecteur à 12 pointes pour y fixer les sondes; et la sonde, qui varie selon le type de mesures désirées. Le PPMS se distingue par les caractéristiques suivantes:

- Le champ magnétique est généré par un aimant supraconducteur immergé dans l'hélium liquide, produisant une densité de flux maximale de 9 Tesla, avec une résolution de 2 Gauss. Afin de réduire l'ébullition de l'hélium, le tout est enveloppé dans une chemise externe d'azote liquide.
- La température peut être variée dans une plage allant de 1.9 K jusqu'à 450 K, avec une précision de ± 0.2 K. La stabilité de la température est de 0.1 K à 300 K et de 0.01 K à 5K.
- Il est muni d'un balayage continu de température programmable, avec un taux de refroidissement et de réchauffement de 10 K / minute.

- Pour le mode AC (mesure de susceptibilité), la mise en place de l'échantillon s'effectue automatiquement.
- La sensibilité du moment DC est de $2.5 \times 10^{-8} \text{ A.m}^2$ jusqu'à 5 Tesla, et de $7.5 \times 10^{-8} \text{ A.m}^2$ jusqu'à 7 Tesla.
- Les deux parties: réelle et imaginaire de la susceptibilité peuvent être mesurées. La plage de fréquence est de 0.1 Hz à 10 kHz. La sensibilité est de $2 \times 10^{-11} \text{ A.m}^2$



Figure 3.5 Photo du PPMS.

Puisque le PPMS est un appareil récent, des tests préliminaires ont été effectués afin de vérifier son état de fonctionnement. Ceci a permis de mettre en évidence plusieurs défauts de conception qui ont ainsi nécessité de retourner le PPMS à la compagnie, afin de rectifier et corriger ces défauts; et ce, pour environ une durée de six mois. Pour cela une partie de nos mesures magnétiques a été faite à l'aide du magnétomètre à 7 Tesla (*figure 3.6*) portant l'acronyme SQUID (Superconducting Quantum Interference Device), qui est un appareil commercial classique dédié à la mesure des propriétés magnétiques en fonction du champ et de la température.

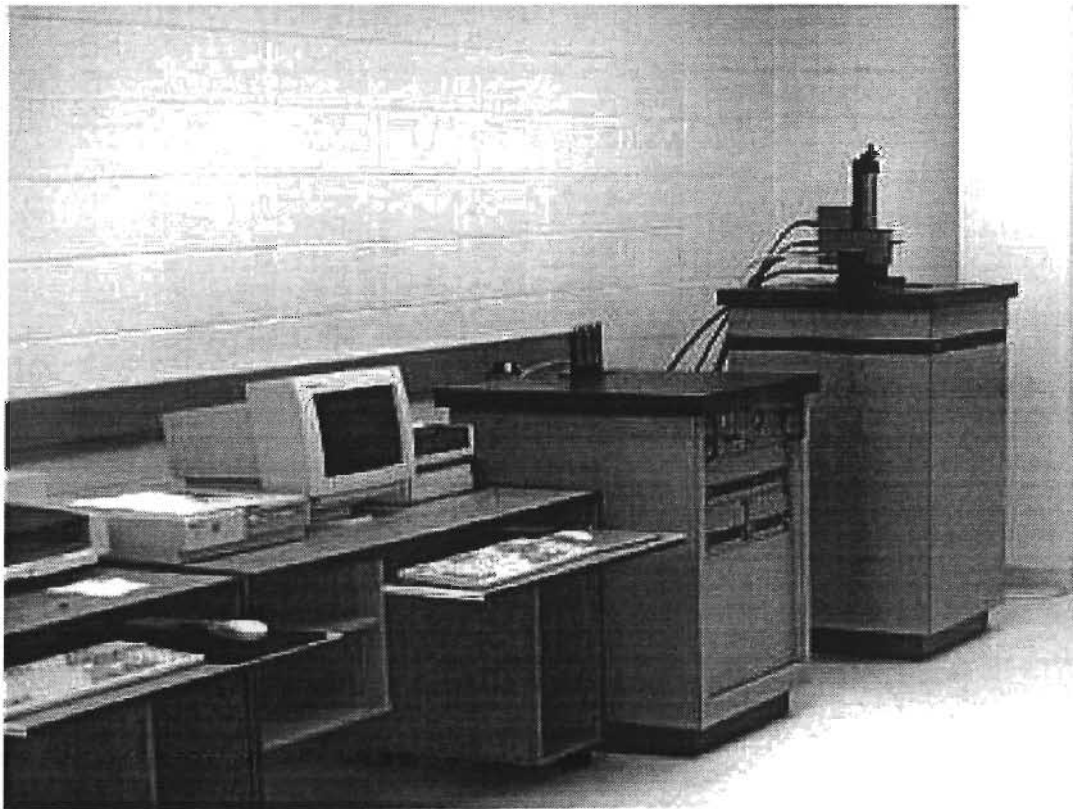


Figure 3.6 Photo du SQUID.

3.2.2 Méthodes de dépouillement des données

Susceptibilité et Magnétisation

La variation de la susceptibilité magnétique (χ) est souvent bien décrite, dans la région paramagnétique, par la loi de Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_p}, \quad (3.1)$$

où C est la constante de Curie, et θ_p est la constante de Weiss (température paramagnétique). En traçant les courbes $1/\chi$ en fonction de la température pour les différents alliages, on peut déterminer leurs paramètres C , θ_p , ainsi que leurs moments effectifs correspondants donnés par

$$\mu_{eff}^2 = \frac{3kC}{N\mu_B^2}. \quad (3.2)$$

Ici $\mu_{eff} = g\sqrt{J(J+1)}$, $N(=6.023 \times 10^{23}/m)$ est le nombre de moments par unité de masse, $m(= \zeta m_{Gd} + (1-\zeta)m_{Dy/Er})$ est la masse de l'alliage, ζ est la concentration de Gd dans l'alliage, $k(=1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K})$ est la constante de Boltzmann, $\mu_B(=9.27 \times 10^{-24} \text{ J.T}^{-1})$ est le magnéton de Bohr. Le moment μ_{eff} peut être aussi calculé selon la relation suivante

$$\mu_{eff}^2 = \zeta \{\mu_{eff}^2\}_{Gd} + (1-\zeta) \{\mu_{eff}^2\}_{Gd/Er}. \quad (3.3)$$

Par ailleurs, la température de transition (T_0) des alliages de terres rares obéit approximativement à la loi empirique:

$$T_0 = 46G^{2/3}, \quad (3.4)$$

où $G = (g_J - 1)^2 J(J+1)$ est le facteur de DeGennes^{89, 90}. Pour un alliage, la valeur moyenne de G se calcule par

$$. \quad (3.5)$$

Tableau 3.2 Paramètres caractéristiques des alliages métalliques

alliage	G	T_0 (K)	θ_P (K)			g	J
Gd _{0.90} Er _{0.10}	14.49	275.7	273.2	8.30	8.18	1.86	3.97
Gd _{0.69} Er _{0.31}	11.66	233.2	236.3	8.50	8.62	1.68	4.58
Gd _{0.88} Dy _{0.12}	14.74	281.24	281.53	8.75	8.29	1.782	4.436
Gd _{0.72} Dy _{0.28}	13.33	261.23	262.53	8.61	8.75	1.736	4.485
Gd _{0.51} Dy _{0.49}	11.43	246.30	241.38	8.86	9.35	1.617	4.998
Gd _{0.30} Dy _{0.70}	9.55	206.25	195.85	10.06	9.90	1.444	6.485

En combinant les Éqs.(3.2) et (3.5), on peut déduire les paramètres caractéristiques: T_0 et θ_P correspondant. Le *tableau 3.2* regroupe les résultats obtenus pour les alliages Gd-Er et Gd-Dy. D'où, nous observons un bon accord entre les valeurs calculées et expérimentales; que ce soit entre T_0 et θ_P , ou entre g et J . Ce qui confirme donc bien la validité de nos mesures expérimentales.

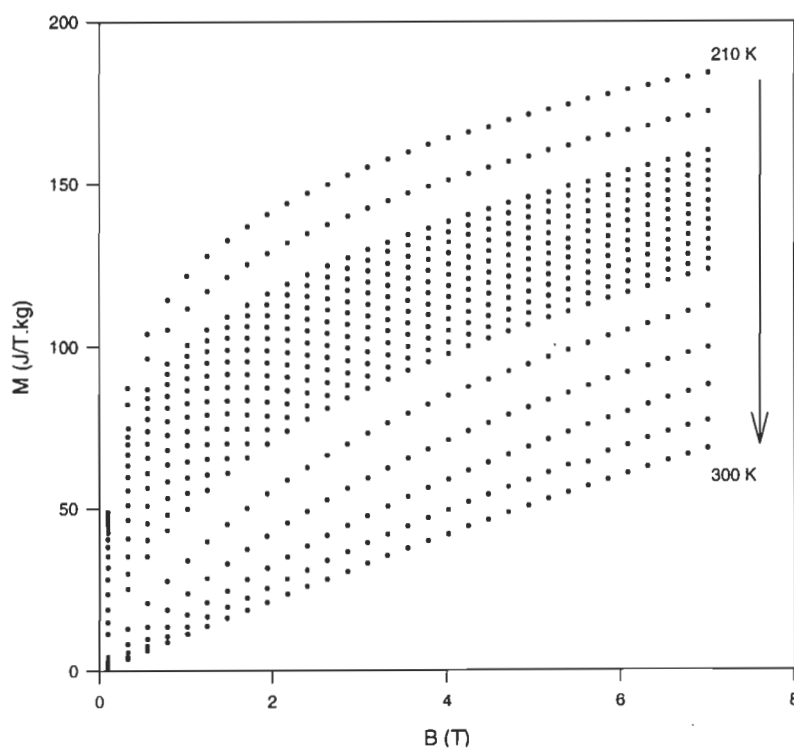


Figure 3.7 Évolution de la magnétisation en fonction du champ magnétique et de la température, pour un alliage Gd-Dy

Une fois identifié le point de transition T_0 de chacun des alliages, nous avons effectué les mesures de magnétisation: une série de 20 à 25 courbes de magnétisation isotherme ont été obtenues, à des champs de 9 et 7 Tesla respectivement pour les alliages Gd-Er et Gd-Dy. La *figure 3.7* montre, à titre d'exemple, quelques données typiques de magnétisation en fonction de la température et du champ magnétique, obtenues par le SQUID.

Changement de température adiabatique ΔT

L'évolution de ΔT en fonction de la température et du champ est décrite par l'Éq. (1.1). Ainsi, il existe différentes façons pour déterminer la valeur de ΔT d'un matériau: mesure directe et mesures indirectes. La première consiste à enregistrer directement la valeur de ΔT en faisant soumettre le matériau à des changements instantanés de champ. Quant aux méthodes indirectes, elles se basent soit sur les mesures de magnétisation (e.g. *figure 3.7*) et de chaleur spécifique sans champ magnétique, soit uniquement sur les mesures de chaleurs spécifiques sans et avec champ. Dans le présent travail, on a utilisé une technique de mesure directe (développée ici par Gopal et al.⁹¹), opérant sur la plate-forme de PPMS. Les résultats obtenus sont présentés (voir *figure 5.1*) et discutés au § 5.1.

4. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS - RÉFRIGÉRANTS MAGNÉTIQUES POUR LE CYCLE D'ERICSSON

Tel qu'il a été souligné au § 1.3.3, les travaux sur les réfrigérants composites sont rares. Cela nous a incité à revoir cette question d'une façon plus détaillée pour le cycle d'Ericsson. Ainsi, dans le présent chapitre, nous explorons essentiellement l'effet du nombre de matériaux constitutifs sur la performance du réfrigérant, et l'effet du champ magnétique sur la composition du réfrigérant (i.e. fractions massiques optimales des différents matériaux constitutifs). Cette partie a fait l'objet de deux publications distinctes^{77, 78}.

Rappelons que le changement d'entropie magnétique est un facteur important servant à sélectionner et à déterminer les réfrigérants les plus efficaces. Avant tout, il est donc primordial d'étudier l'évolution de ce facteur dans l'intervalle de température et aux champs désirés, pour les différents alliages métalliques.

4.1 Changements d'entropie magnétique (ΔS)

L'évolution du changement d'entropie magnétique (ΔS) en fonction de la température peut être évaluée moyennant l'Éq. (1.2), à partir des isothermes de magnétisation (telles que celles illustrées par la *figure 3.7*). Les résultats obtenus, pour les alliages de Gd-Er et de Gd-Dy, sont présentés et discutés ci-dessous.

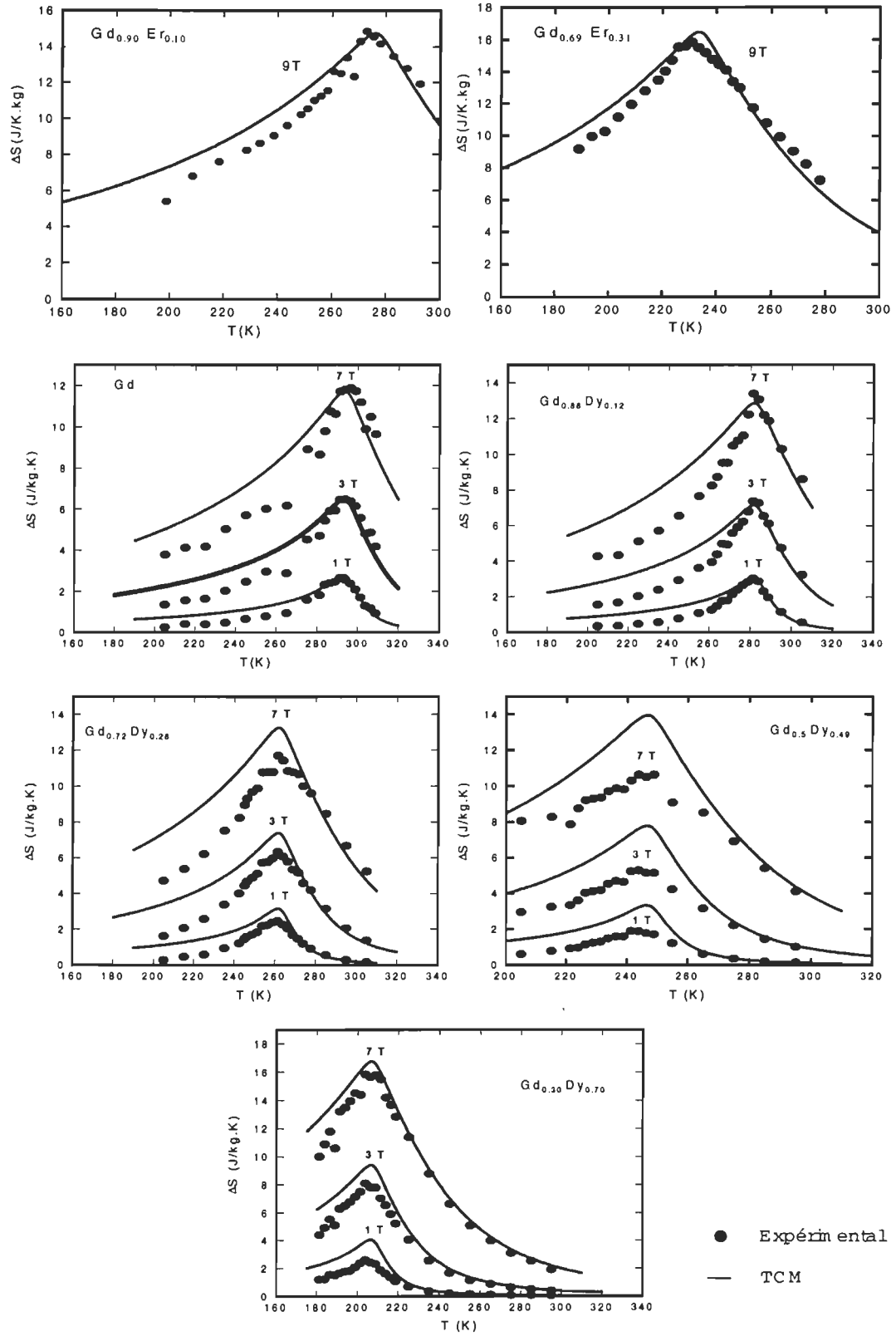


Figure 4.1 Changements d'entropie magnétique en fonction de la température pour les différents alliages Gd-Er et Gd-Dy.

Sur la *figure 4.1*, nous avons réuni les valeurs de ΔS (expérimentales et théoriques - TCM-) des différents alliages Gd-Er et Gd-Dy respectivement à champ $B = 9$ T et aux champs suivants: $B = 1, 3$, et 7 Tesla. Comme le démontre la *figure 4.1*, la TCM décrit bien la variation expérimentale de ΔS dans la région paramagnétique ($T > \theta_c$). Toutefois, à des températures plus basses (phase ferromagnétique: $T < \theta_c$), certains écarts appréciables peuvent être observés. Ces écarts sont dus essentiellement aux fluctuations importantes du champ moléculaire dans la région ferromagnétique, qui empêchent ainsi la valeur moyenne du champ d'estimer adéquatement l'évolution de la magnétisation. Par ailleurs, il convient aussi de souligner la modification de l'amplitude du sommet de ΔS (ΔS_{Max}) en fonction de la composition structurale de l'alliage. Pour bien visualiser ceci, il est commode d'évaluer le facteur de deGennes G (voir § 3.2.2) des différents alliages $Gd_{1-\zeta}Dy_\zeta$. La *figure 4.2* montre l'évolution de ΔS_{Max} en fonction de la grandeur $G^{2/3}$ (i.e. concentration ζ), à titre d'exemple, pour $B = 7$ T. Notons que ΔS_{Max} diminue avec l'augmentation de G pour $\sim G < 5$ (faibles concentrations de Gd),

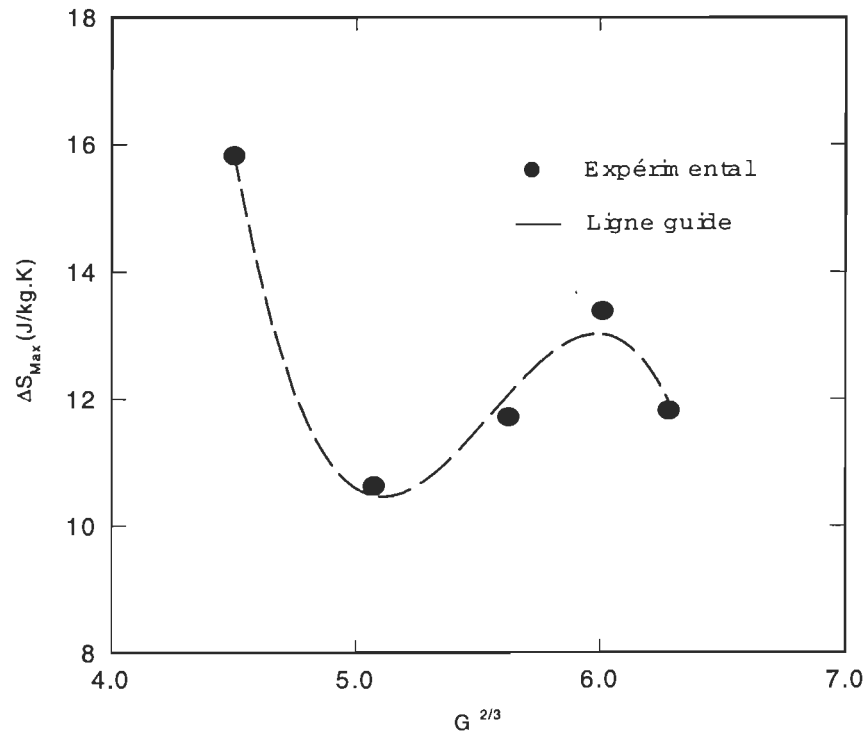


Figure 4.2 Évolution de ΔS_{Max} pour les alliages $Gd_{1-\zeta}Dy_\zeta$ en fonction de la concentration ζ , à un champ $B = 7$ T.

et que pour des valeurs plus élevées, la variation de ΔS_{Max} semble fluctuer autour d'une valeur fixe. Ce comportement est vraisemblablement dû à la dilution (de la magnétisation) de l'alliage avec l'augmentation de la concentration de Gd. Notons enfin l'augmentation de ΔS avec le champ B , surtout au voisinage des points de transition (*figure 4.1*).

4.2 Validité du modèle de calcul

Afin d'étudier la validité de l'approche numérique décrite au § 2.2.1, nous avons adopté, comme matériaux constitutifs du réfrigérant, les alliages $Gd_{0.69}Er_{0.31}$ et $Gd_{0.90}Er_{0.10}$, ayant respectivement les fractions massiques $1-y$ et y , et opérant entre $T_C = 225$ K et $T_H = 280$ K. Pour ce faire, nous nous sommes proposés de déterminer d'abord la valeur optimale de y en utilisant les données de changements d'entropie magnétique (ΔS) expérimentales et théoriques, ainsi que d'évaluer ΔS_{com} résultant du réfrigérant composite. Puis, nous avons comparé le résultat de ΔS_{com} prédit par le modèle avec celui obtenu en mesurant directement la magnétisation du réfrigérant.

À partir des données de ΔS des alliages Gd-Er (*figure 4.1*) et en utilisant l'Éq. (2.22), nous avons calculé les valeurs optimales de y , expérimentale et théorique, valant respectivement 0.56 et 0.66. Tel qu'il a été souligné plus haut, l'écart entre ces deux dernières est principalement dû à l'imprécision de la TCM. Ensuite les valeurs correspondantes de ΔS_{com} ont été obtenues via l'Éq. (2.21). Les résultats sont illustrés sur la *figure 4.3a*. Celle-ci indique clairement que l'évolution de ΔS_{com} en fonction de la température est presque constante sur tout l'intervalle $[T_C, T_H]$. Comme on peut le constater, la courbe théorique est un peu plus élevée.

Pour s'assurer davantage de la validité du modèle, la magnétisation du composite $(Gd_{0.90}Er_{0.10})_{0.56}(Gd_{0.69}Er_{0.31})_{0.44}$ a été mesurée directement, et ΔS_{com} peut être alors facilement calculé à l'aide de l'Éq. (1.2). Sur la *figure 4.3b*, nous avons confronté ces derniers résultats avec ceux prédits par le modèle. On note une bonne concordance entre les

données expérimentales et celles du modèle, confirmant ainsi l'habilité de ce dernier à déterminer les différentes proportions optimales du réfrigérant composite.

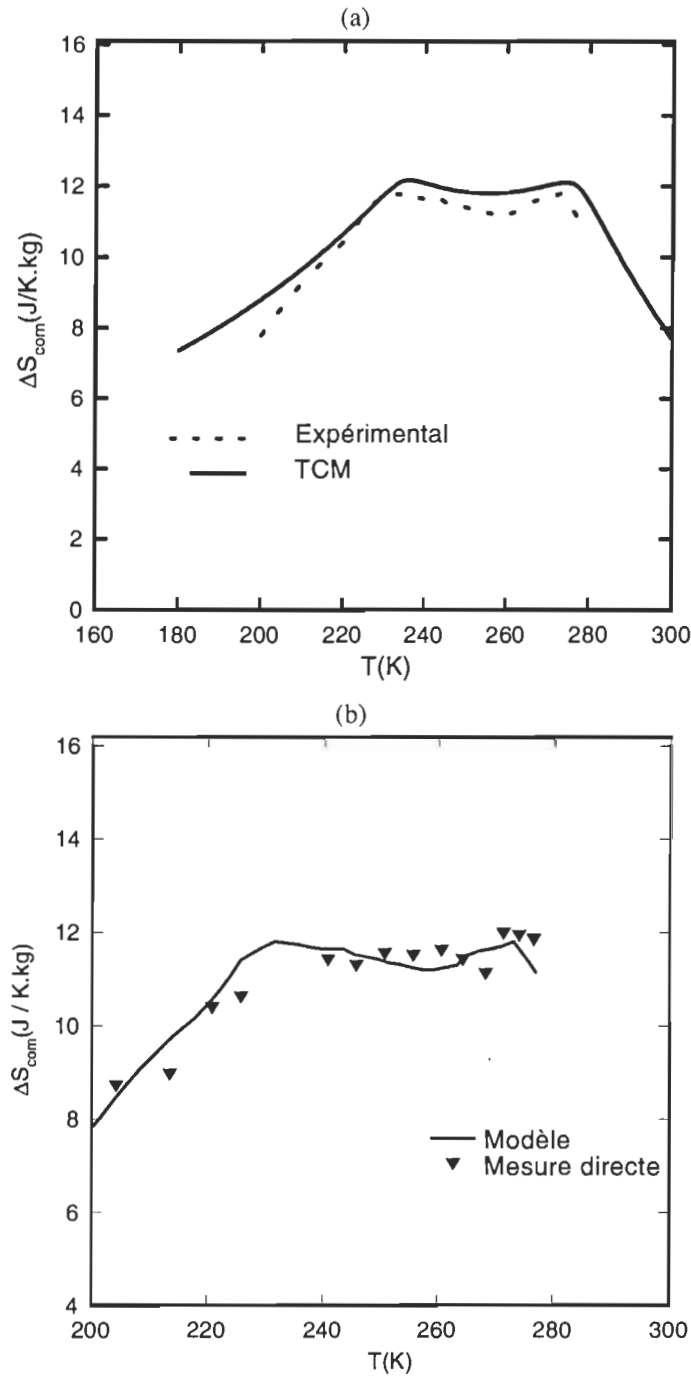


Figure 4.3 Évolution de ΔS_{com} du réfrigérant composite $(Gd_{0.69}Er_{0.31})_{0.44}(Gd_{0.90}Er_{0.10})_{0.56}$ en fonction de la température, à un champ $B = 9$ Tesla.

Tableau 4.1 Les différents matériaux constituant chaque composite, avec leurs fractions massiques y_j à déterminer.

Alliages	T_o^j (K)	C_{12}	C_{13}	C_{14}	C_{23}	C_{24}	C_{25}
Gd	293.5	y_1	y_1	y_1	y_1	y_1	y_1
Gd _{0.88} Dy _{0.12}	281.2	-	-	y_2	-	-	y_2
Gd _{0.72} Dy _{0.28}	261.2	-	y_2	y_3	-	y_2	y_3
Gd _{0.51} Dy _{0.49}	246.3	y_2	y_3	y_4	y_2	y_3	y_4
Gd _{0.30} Dy _{0.70}	206.3	-	-	-	y_3	y_4	y_5

4.3 Réfrigérants composites

En se basant sur les données de ΔS des différents alliages Gd-Dy illustrées à la *figure* 4.1, deux séries de réfrigérants composites peuvent être envisagées. Pour faciliter la discussion, un réfrigérant de i ème série ($i=1$ représente la première série et $i=2$ représente la deuxième) et composé de n matériaux magnétiques est dénoté par C_{in} . Les réfrigérants de C_{1n} (avec $n=2, 3$, ou 4) sont supposés opérer entre $T_C = 240$ K et $T_H = 290$ K, tandis que ceux de C_{2n} (avec $n=3, 4$, ou 5) sont supposés opérer sur un intervalle plus large entre $T_C = 210$ K et $T_H = 290$ K. Sont réunis dans le *tableau* 4.1 les matériaux constitutifs de chaque composite, leurs températures de transition T_o^j , et leurs fractions massiques y_j à déterminer. Cette variété de réfrigérants nous permettra donc d'étudier l'effet du nombre n de matériaux sur la constance de ΔS_{com} , ainsi que l'effet du champ appliqué B sur la composition du réfrigérant i.e: les fractions massiques optimales (FMO).

En vertu de l'Éq. (2.22), on peut calculer les FMOs des différentes y_j , correspondant au champ $B = 7$ T. Les résultats sont récapitulés dans le *tableau* 4.2. Bien que les valeurs de FMO théoriques (TCM) et expérimentales (Exp.) soient entièrement différentes, elles affichent à peu près la même tendance de variation. Aussi, il est facile de voir que, dans un composite de C_{1n} , les proportions prédominantes sont essentiellement celles des constituants ayant le plus et le moins élevés points de

Tableau 4.2 Les valeurs optimales (expérimentales et théoriques) des fractions massiques y_j pour les différents réfrigérants composites.

FMO (%)	y_1		y_2		y_3		y_4		y_5	
Composites	Exp.	TCM	Exp.	TCM	Exp.	TCM	Exp.	TCM	Exp.	TCM
C_{12}	51	68	49	32	-	-	-	-	-	-
C_{13}	44	65	17	8	39	27	-	-	-	-
C_{14}	35	60	11	7	13	6	41	27	-	-
C_{23}	49	60	32	18	19	22	-	-	-	-
C_{24}	40	57	22	10	17	11	21	22	-	-
C_{25}	32	53	10	6	18	8	19	11	21	22

transition; variant autour 35 % - 50 %. Dans un composite de C_{2n} , seuls les constituants ayant le point de transition le plus élevé qui contribuent avec de tels proportions.

Ainsi donc, selon l'Éq. (2.20), les ΔS_{com} des différents composites peuvent se déduire facilement. La *figure* 4.4 montre les résultats d'évolution de ΔS_{com} en fonction de la température, pour la première et la deuxième série respectivement. Il en découle nettement que chacun des réfrigérant manifeste une variation de ΔS_{com} quasi constante le long de l'intervalle $[T_C, T_H]$. Comme il fallait s'y attendre, les courbes de TCM sont plus optimistes; des écarts de l'ordre de 13 % ont été enregistrés. La TCM peut alors nous servir à faire des estimations pour une sélection préalable des matériaux convenables.

4.3.1 Effet du nombre de matériaux (n)

Examinons maintenant l'effet du nombre n de matériaux magnétiques sur la constance de ΔS_{com} du réfrigérant résultant. Pour cela, on a calculé la moyenne (μ) et l'écart type (σ) de ΔS_{com} de chaque composite. Les valeurs de μ et σ obtenues sont présentées dans le *tableau* 4.3. Pour la série C_{1n} , lorsque n passe de 2 à 3, la déviation σ

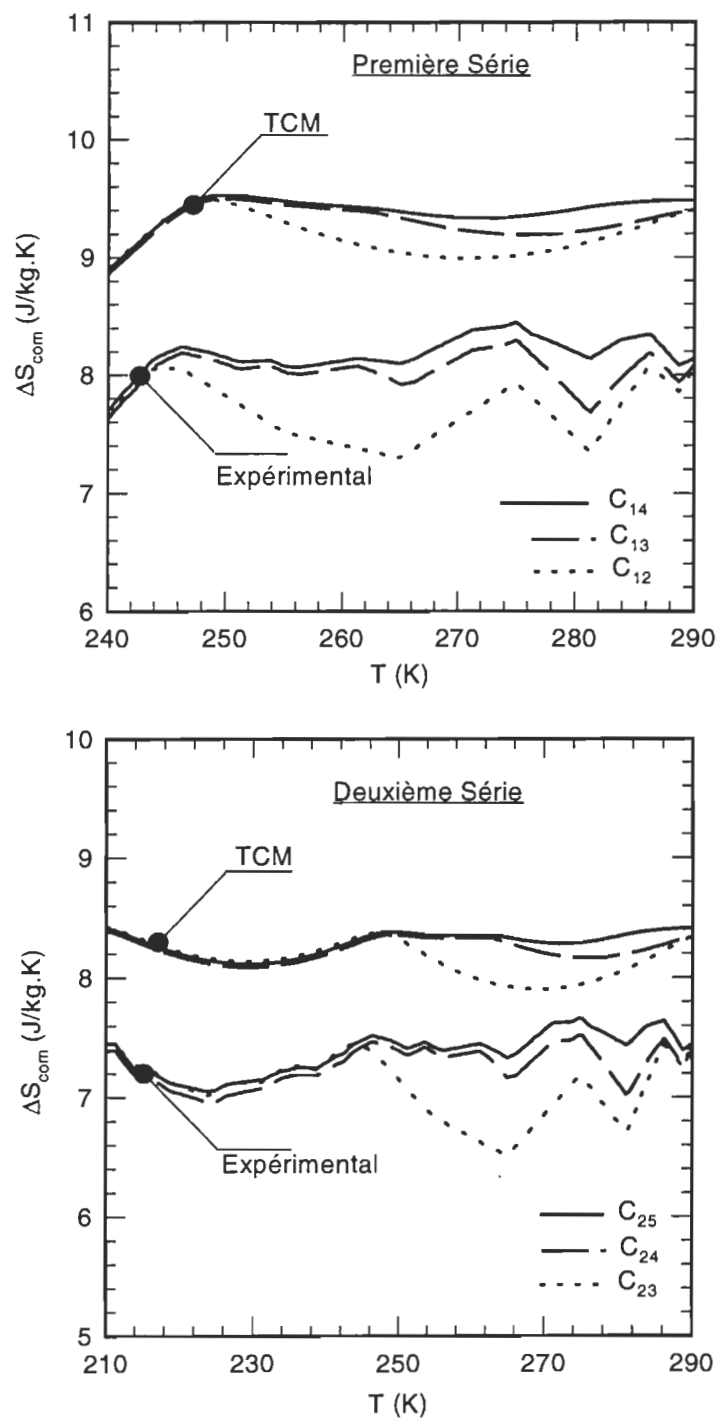


Figure 4.4 Évolution du changement d'entropie magnétique en fonction de la température, pour les différents composites dont la structure est élucidée dans le *tableau 4.2*.

Tableau 4.3 Les valeurs expérimentales et théoriques de moyennes (μ) et de déviations standards (σ), pour les différents composites.

Composites		C_{12}	C_{13}	C_{14}	C_{23}	C_{24}	C_{25}
μ (J/kg.K)	Exp.	7.7	8.0	8.2	7.1	7.3	7.4
	TCM	9.2	9.3	9.4	8.2	8.2	8.3
σ (J/kg.K)	Exp.	0.23	0.14	0.13	0.25	0.15	0.17
	TCM	0.17	0.14	0.13	0.15	0.09	0.09

est fortement réduite (40%). Pratiquement, aucun changement ne peut être observé entre $n = 3$ et $n = 4$. Cependant, quant à C_{2n} destinée à opérer sur une plage de température plus large, on doit aller jusqu'à $n = 4$ pour obtenir une telle réduction sur la déviation σ . Quand $n = 5$, il n'y a vraiment pas d'amélioration appréciable. Notons, d'autre part, que la valeur moyenne μ peut augmenter légèrement avec n , pour une série donnée. Elle peut toutefois diminuer si l'intervalle $[T_c, T_H]$ devient plus large, tels que le démontrent les valeurs trouvées pour les C_{13} et C_{24} . D'où, une augmentation de n peut améliorer la constance de ΔS_{com} sans avoir d'effet notable sur l'amplitude.

Il en résulte que les composites C_{13} et C_{24} donnent lieu à une meilleure constance de ΔS_{com} , avec un nombre n approprié. Leur aptitude comme réfrigérants semble être plus prometteuse. Par ailleurs, en utilisant le concept de la capacité du réfrigérant (décrit au § 2.1.1.2), on arrive à $Cap_{Ref} = 580$ et 400 J.kg^{-1} pour C_{24} et C_{13} respectivement. Cela signifie donc que le réfrigérant C_{24} est le plus performant.

4.3.2 Effet du champ appliqué (B)

Étudions maintenant la variation des FMOs (des différentes proportions y_j) en fonction du champ appliqué B . Pour cela, considérons le composite C_{25} (élucidé dans le *tableau* 4.1), et déterminons les FMOs correspondantes en faisant varier le champ B de 1 T jusqu'à 7 T. L'évolution des FMOs en fonction de B , ainsi que les ΔS_{com} résultants sont

respectivement illustrés sur les *figures 4.5a* et *4.5b*. À des champs inférieurs à 4 T les "différentes FMOs (B)" affichent une variation modérée, et à des champs plus élevés, une variation plus prononcée. Il est donc important d'évaluer les FMOs du composite à la valeur du champ à laquelle le réfrigérant est destiné à opérer. Aussi, notons l'augmentation quasi linéaire de ΔS_{com} avec B (*figure 4.5b*); $1 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ pour 1T environ.

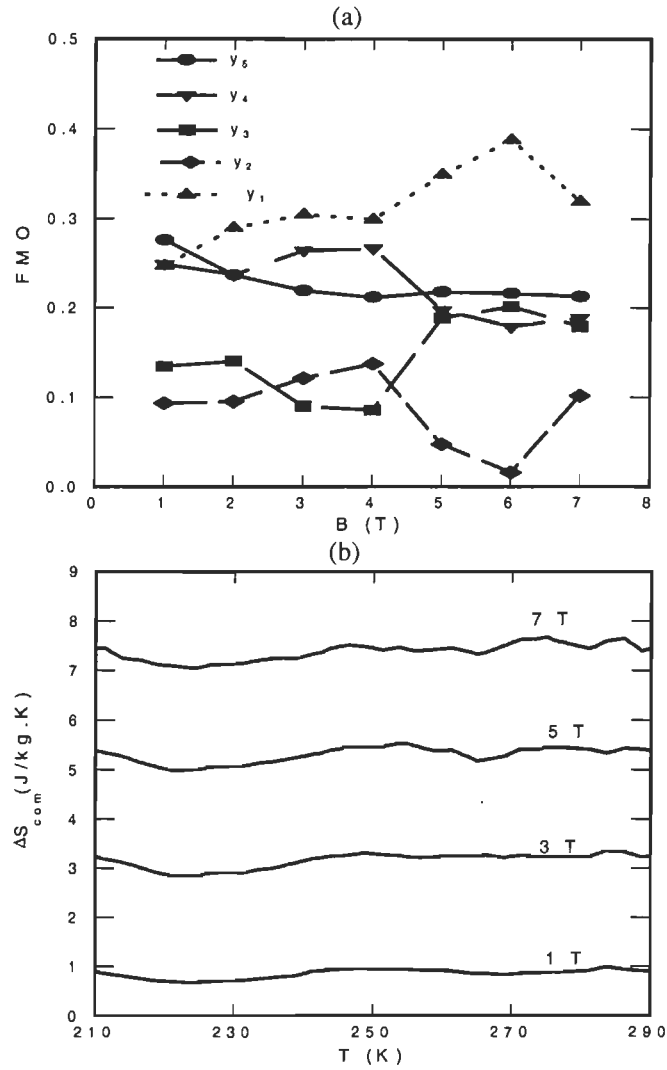


Figure 4.5 (a): Effet du champ appliqué B sur les FMOs résultantes; (b): Évolution des changements d'entropie magnétique en fonction de la température et du champ B , pour le composite C_{2s} correspondant aux OMRs données par (a).

5. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS - RÉGÉNÉRATEURS MAGNÉTIQUES ACTIFS

Dans ce chapitre, nous examinons d'abord les critères thermodynamiques d'opération optimale du cycle de RMA, puisque ceux-ci ne semblent pas être aussi clairs et précis que ceux du cycle d'Ericsson, qui peut facilement se représenter le diagramme T-S. Ceci a fait l'objet de notre troisième publication⁸². Puis, nous y étudions la faisabilité du régénérateur composite actif.

Comme on l'a mentionné pour le cycle d'Ericsson, il est primordial de connaître cette fois-ci deux grandeurs fondamentales: le changement de température adiabatique et la chaleur spécifique dans l'intervalle de température $[T_C, T_H]$ et aux champs désirés. Commençons donc par exposer les résultats acquis pour ces deux grandeurs.

5.1 Changements de température adiabatique (ΔT)

La *figure 5.1* regroupe les mesures de changement de température adiabatique (ΔT) en fonction de la température initiale et au champ appliqué $B = 7$ Tesla, pour les divers alliages Gd-Dy. Comme il fallait s'y attendre, les différentes valeurs maximales de ΔT (ΔT_{Max}) sont observées aux températures de transition appropriées. Contrairement à celle de ΔS_{Max} , la variation de ΔT_{Max} (voir *figure 5.2*) semble être proportionnelle à $G^{2/3}$ (i.e. concentration de Gd dans l'alliage). Ce qui pourrait être utile en pratique, permettant ainsi de prédire et de sélectionner les alliages adéquats pour des plages de température données. Également à la *figure 5.1*, nous avons présenté les résultats théoriques de ΔT .

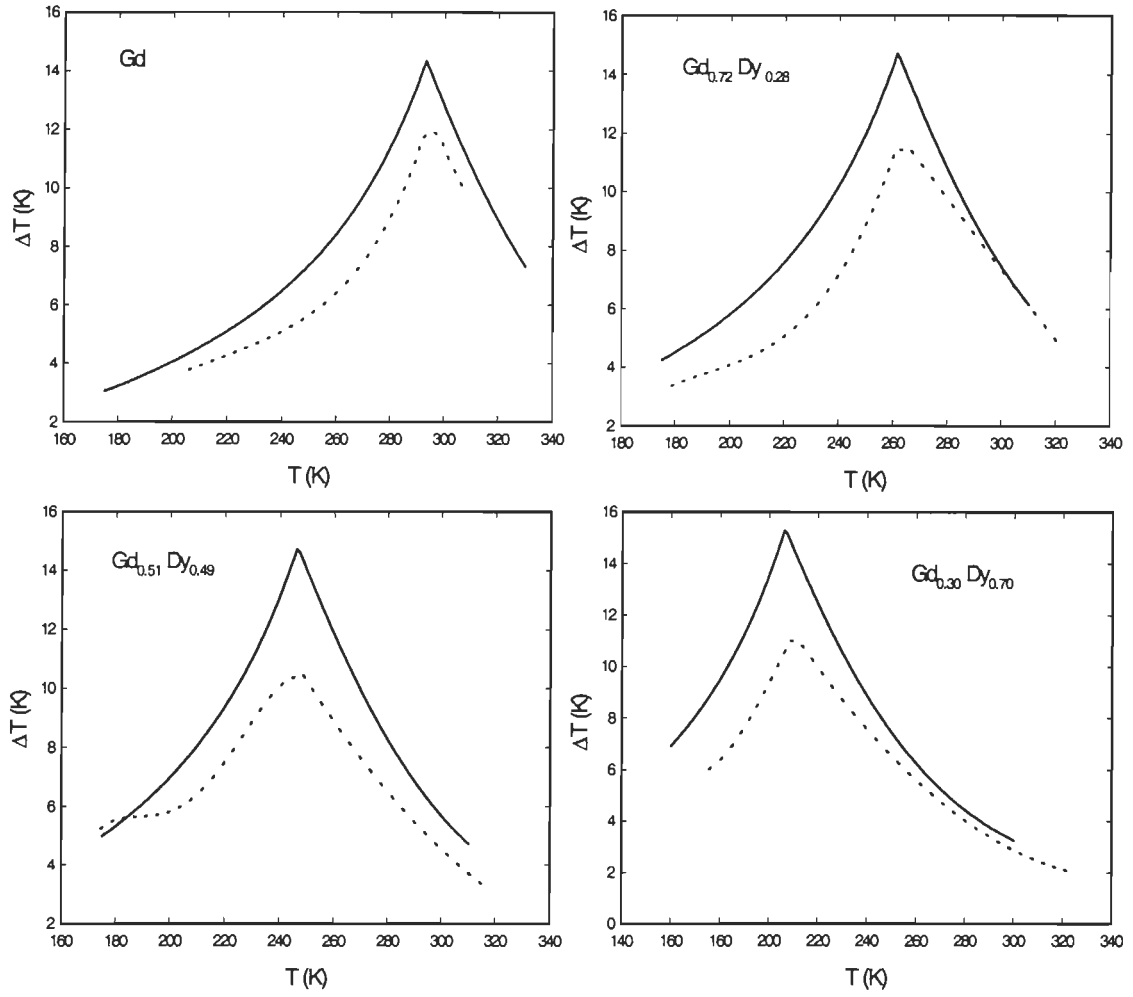


Figure 5.1 Évolution de changements de température adiabatique en fonction de la température et au champ $B = 7$ T, pour les différents alliages Gd-Dy; — Modèle, - - - Expérimentale.

Des détails sur la méthode de calcul de ΔT sont fournis au § 1.2.3. Comme on peut le voir (*figure 5.1*), qualitativement, les courbes théoriques décrivent bien le comportement réel de ΔT . Par contre, quantitativement, les résultats théoriques sont trop optimistes; des écarts considérables pouvant être notés, allant jusqu'à 40 %. Tel qu'il a été dit plus haut, ces écarts peuvent être imputés essentiellement à la surestimation de la TCM; où la structure des alliages est supposée constituer un ferromagnétique parfait ⁹³.

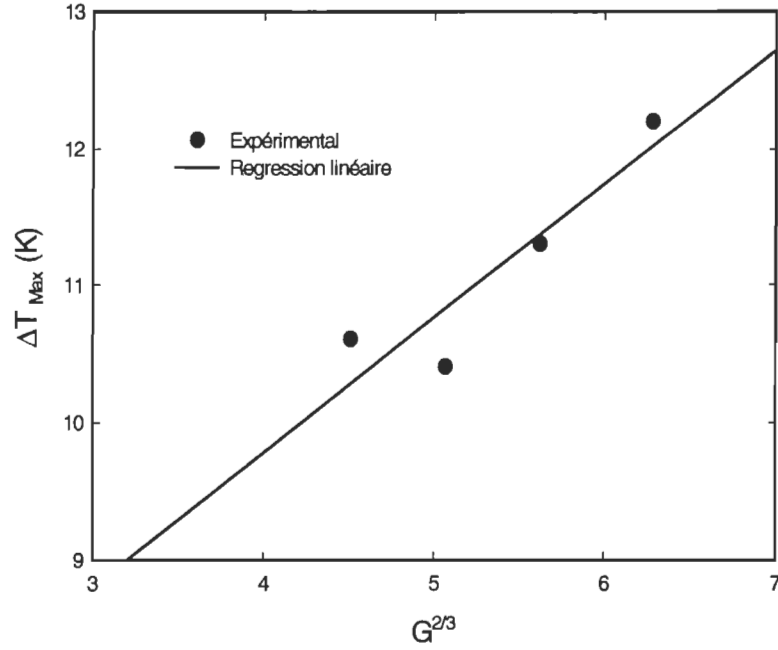


Figure 5.2 Variation de ΔT_{Max} en fonction de la concentration ζ dans l'alliage $Gd_{1-\zeta}Dy_{\zeta}$.

5.2 Chaleurs spécifiques (C_p)

Connaissant les valeurs expérimentales de ΔS et ΔT pour les alliages Gd-Dy (données respectivement par les figures 4.1 et 5.1), et utilisant les relations thermodynamiques suivantes:

$$\Delta T = T \frac{\Delta S(B, T)}{C_p(B, T)}, \text{ et} \quad (4.1)$$

$$C_p(0, T) - C_p(B, T) = T \int_0^B \left(\frac{\partial(\Delta S)}{\partial T} \right)_B dB; \quad (4.2)$$

on peut en déduire les chaleurs spécifiques $C_p(B, T)$ et $C_p(0, T)$ respectivement à champ constant et à champ nul.

Pour vérifier la validité de notre procédure de calcul (Appendice: *prog5*), nous avons effectué les calculs en considérant Gd pur dont les données de C_p sont bien connues.

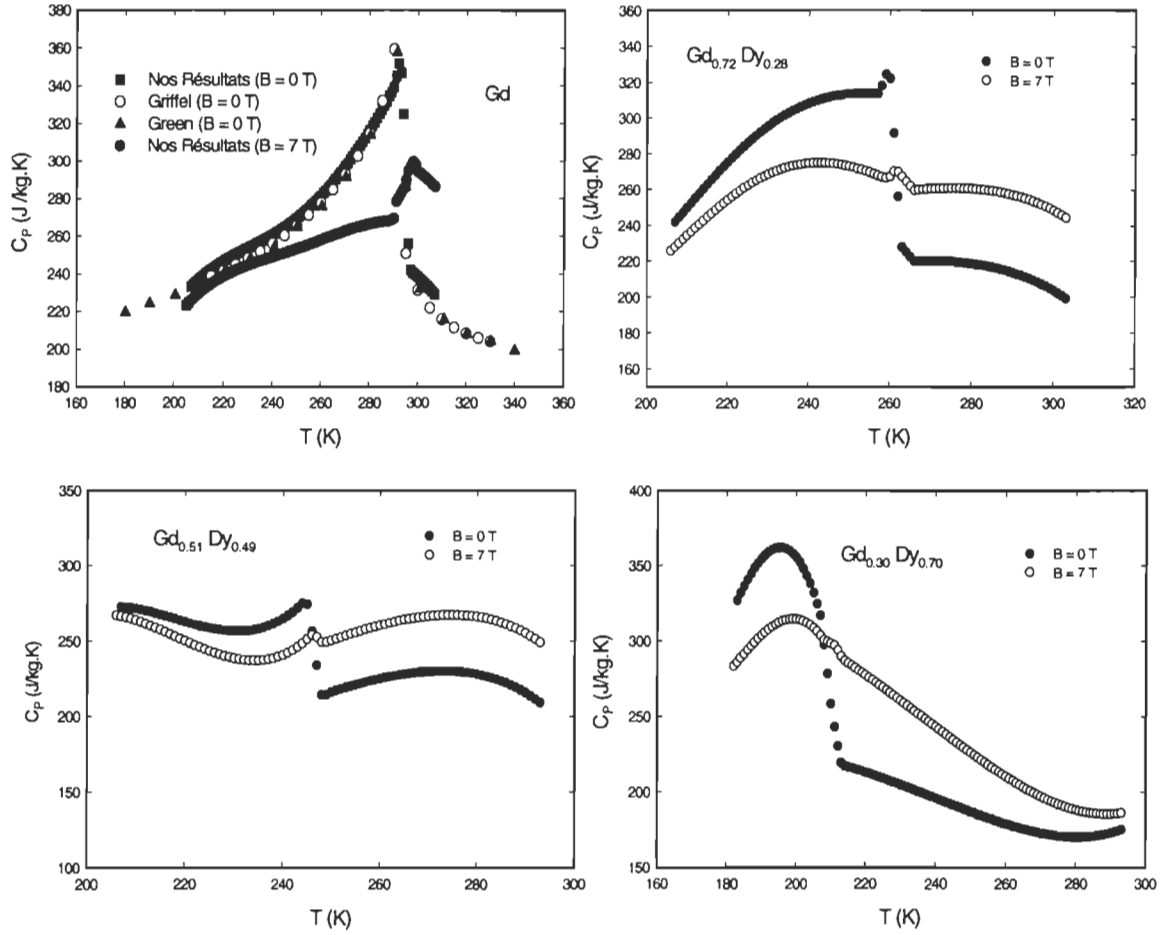


Figure 5.3 Évolution de chaleur spécifique en fonction de la température pour les alliages Gd-Dy.

Les résultats sont illustrés sur la *figure 5.3*, où nous avons comparé nos valeurs de $C_p(0, T)$ et $C_p(B = 7 \text{ T}, T)$ avec celles obtenues antérieurement par Green et al.⁸³ et par Griffel et al.⁹². Nous observons une excellente concordance avec les résultats antérieurs ce qui confirme notre procédure de calcul. Ainsi, les résultats des alliages Gd-Dy, obtenus via cette procédure, sont rassemblés sur la même *figure 5.3*. Soulignons aussi, l'anomalie de $C_p(0, T)$ au voisinage du point de transition.

5.3 Validité du modèle de calcul

Maintenant, nous étudions la validité du modèle permettant d'obtenir des régénérateurs ayant des profils de $\Delta T(T)$ appropriés (voir § 2.2.2). Pour ce faire, nous avons préparé

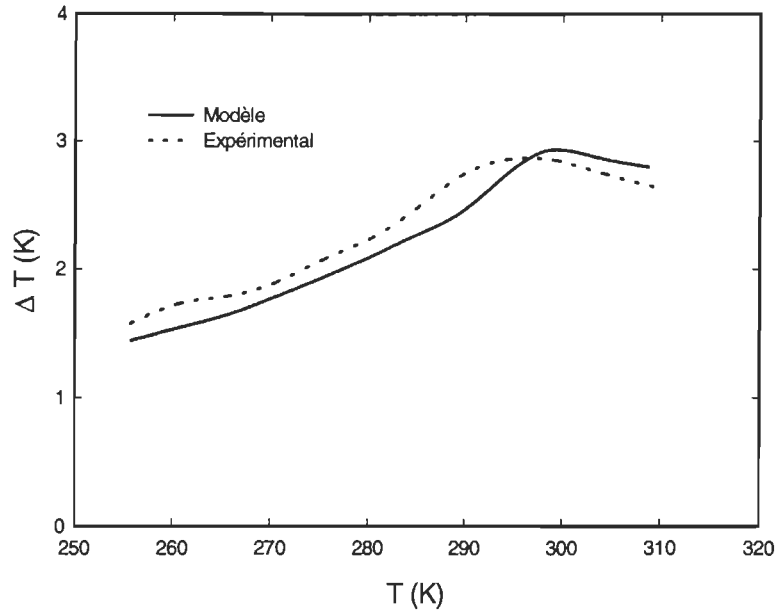


Figure 5.4 Variation de ΔT du composite Gd-Fe en fonction de la température, au champ $B = 7$ T.

un échantillon de matériau composite en mélangeant les poudres de Gd et de Fe avec une même fraction massique (50%). Notons ici que l'utilisation de matériaux en poudre est requise pour obtenir un bon brassage thermique entre les différentes particules de Gd et de Fe. Nous avons ensuite mesuré directement ΔT du composite en fonction de la température et sous un champ $B = 7$ Tesla, et comparé le résultat avec celui prédit par le modèle. La *figure 5.4* illustre les résultats. On peut noter que la courbe expérimentale et celle du modèle affichent pratiquement la même allure, et que leurs valeurs semblent se rapprocher. Sauf, un léger décalage du point de Curie qui peut être attribué à la méthode de calcul de chaleurs spécifique. Ce qui ainsi nous permet de s'assurer du bon fonctionnement de notre modèle de calcul.

Par ailleurs, il convient de remarquer la baisse considérable des valeurs de ΔT du composite Gd-Fe, par rapport à celles de Gd (*figure 5.1*). Ceci est dû au fait que la masse thermique de Fe est plus élevée (à peu près deux fois celle du Gd) d'une part, et que, d'autre part, notre échantillon constitué d'un mélange en poudre (que ce soit le composite Gd-Fe ou le Gd pur) ne semble pas être pressé suffisamment pour évacuer toutes les particules d'air, qui en conséquence diluent davantage la magnétisation résultante.

5.4 Conditions thermodynamiques d'opération optimale du cycle magnétique

Rappelons que le fonctionnement efficace d'un cycle de RMA dépend énormément de la forme de variation de ΔT le long du régénérateur. Ici, essayons de voir comment on peut identifier la ou les formes de profil $\Delta T(T)$ les plus convenables. D'abord, à l'aide du modèle décrit au § 2.2.2, une série de régénérateurs composites ayant différents profils $\Delta T(T)$, peut être obtenue. La performance de chacun de ces régénérateurs peut ensuite être évaluée en analysant le cycle numériquement. À noter que, pour une telle étude, l'utilisation des propriétés thermomagnétiques théoriques (voir § 1.2.3) est plus appropriée et commode.

5.4.1 Obtention des profils $\Delta T(T)$

Pour effectuer les calculs, nous avons adopté les alliages Gd-Dy comme matériaux constitutifs, et des profils hypothétiques $f(T)$, donnés par l'Éq.(2.28), dont l'exposant η peut prendre les valeurs: 0.0, à 3.0 par incrément de 0.5. C'est-à-dire, à chaque valeur de η correspondra un régénérateur. Les températures T_C et T_H sont respectivement égales à 210 K et 290 K, et le champ maximal $B = 7$ T. En utilisant le modèle de calcul (§ 2.2.2), nous arrivons aux résultats donnés à la *figure 5.5*, qui montre l'évolution du changement de température adiabatique en fonction de la température, pour chacun des régénérateurs. Ces résultats indiquent clairement que chaque profil $\Delta T(T)$ suit pratiquement la forme générée par $f(T)$, sur tout l'intervalle $[T_C, T_H]$.

5.4.2 Effet des profils $\Delta T(T)$ sur la performance du cycle

Tel qu'il a été mentionné au § 2.1.2.3, la simulation du cycle permet d'évaluer la performance du régénérateur en question. Ceci nous amène à étudier essentiellement les variations de la capacité frigorifique et du rendement thermique de chacun des régénérateurs proposés ci haut (*figure 5.5*).

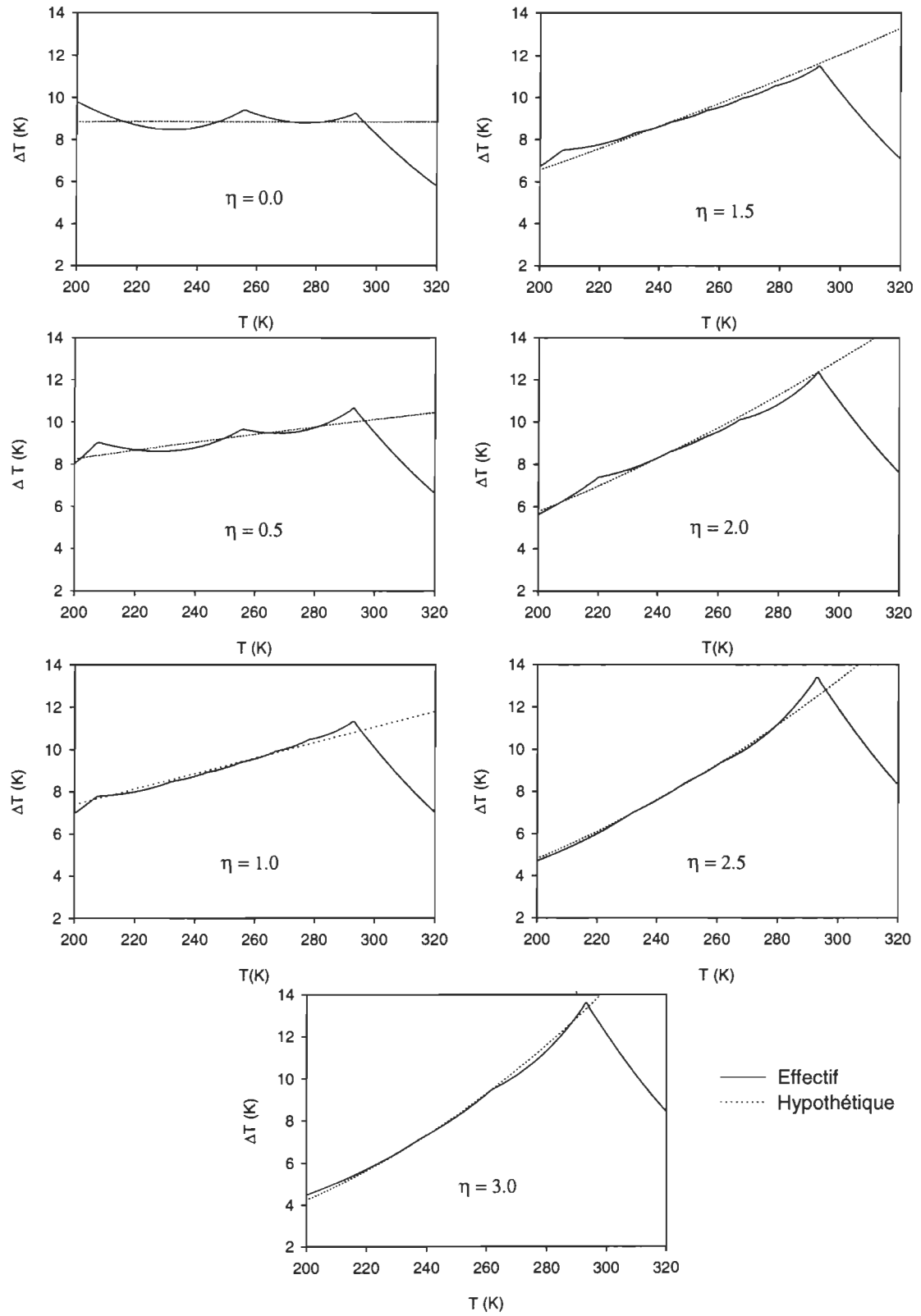


Figure 5.5 Profils $\Delta T(T)$ pour les différents régénérateurs actifs.

Les calculs ont été faits sous les conditions suivantes: $NUT = 50$, $0 < \Phi_0 < 1$, $T_C = 210$ K, et $T_H = 290$ K, pour chacun des régénérateurs composites et également pour celui de Gd pur. Sur la *figure 5.6*, nous avons représenté l'évolution des différents écarts de température $\Delta T_{f,c}$ en fonction du rapport Φ_0 . Toutes les courbes suivent à peu près la même tendance, soit une diminution monotone de $\Delta T_{f,c}$ avec l'augmentation de Φ_0 . Cette variation peut être principalement imputée au taux d'accroissement d'irréversibilité avec Φ_0 . Soulignons, d'autre part, l'influence de la forme du profil $\Delta T(T)$ (i.e. l'exposant η) sur $\Delta T_{f,c}$. Les courbes dues à $\eta \geq 0.5$ sont toutes plus hautes que celle de Gd, surtout celles correspondant à $0.5 \leq \eta \leq 2.0$. Quant au cas $\eta = 0.0$ (i.e. $\Delta T(T) \approx Cte$), juste quelques légères hausses de $\Delta T_{f,c}$ peuvent être observées dans la région $\Phi_0 \geq 0.4$ environ.

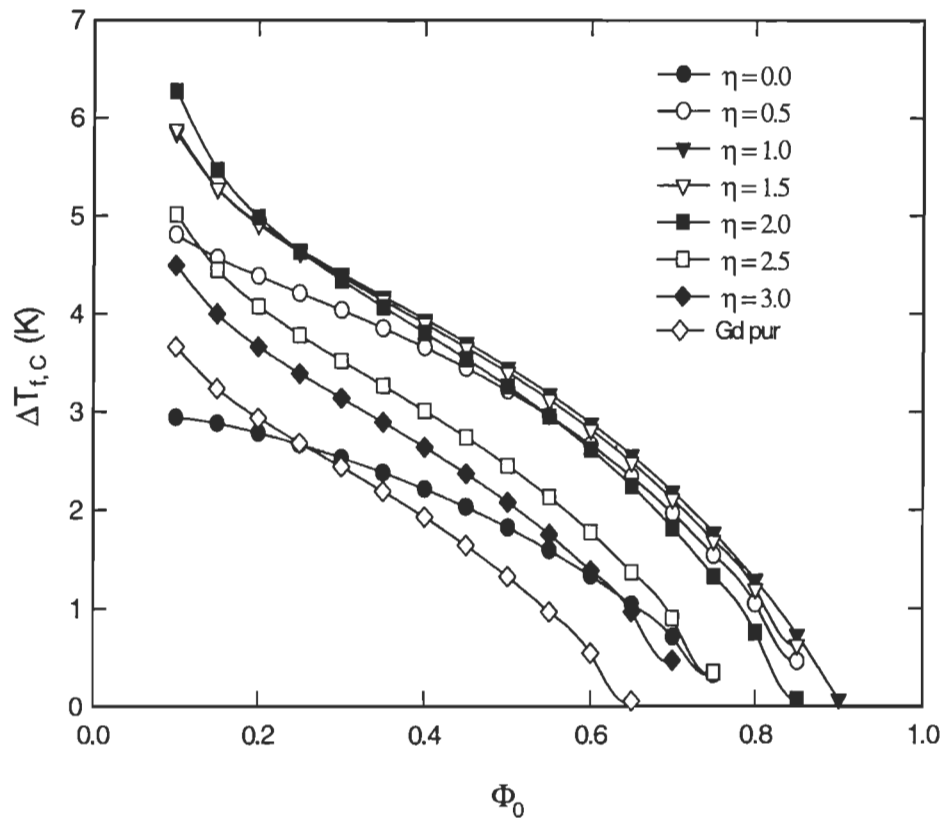


Figure 5.6 Évolution des écarts de température $\Delta T_{f,c}$ en fonction du rapport de capacités calorifiques Φ_0 , pour les différents régénérateurs.

À partir des courbes de $\Delta T_{f,c}$ (voir *figure 5.6*) et conformément à l'Éq. (2.19), les différentes capacités frigorifiques Q_c en fonction de Φ_0 peuvent être facilement déterminées. Les résultats sont indiqués sur la *figure 5.7*. Comme il fallait s'y attendre, toutes les courbes de Q_c affichent la même allure, passant par un maximum puis diminuant avec l'accroissement de Φ_0 . Nous constatons par ailleurs des augmentations appréciables des valeurs de Q_c pour les profils $\Delta T(T)$ correspondant à $\eta \geq 0.5$, par rapport à celles de Gd. L'amplitude de ces augmentations peut varier de 18 % à 60 %, atteignant les valeurs maximales autour de $1.0 \leq \eta \leq 2.0$. Toutefois, pour $\Delta T(T) \approx Cte$ (i.e. $\eta = 0.0$), les valeurs appropriées de Q_c sont faibles et inférieures à celles de Gd.

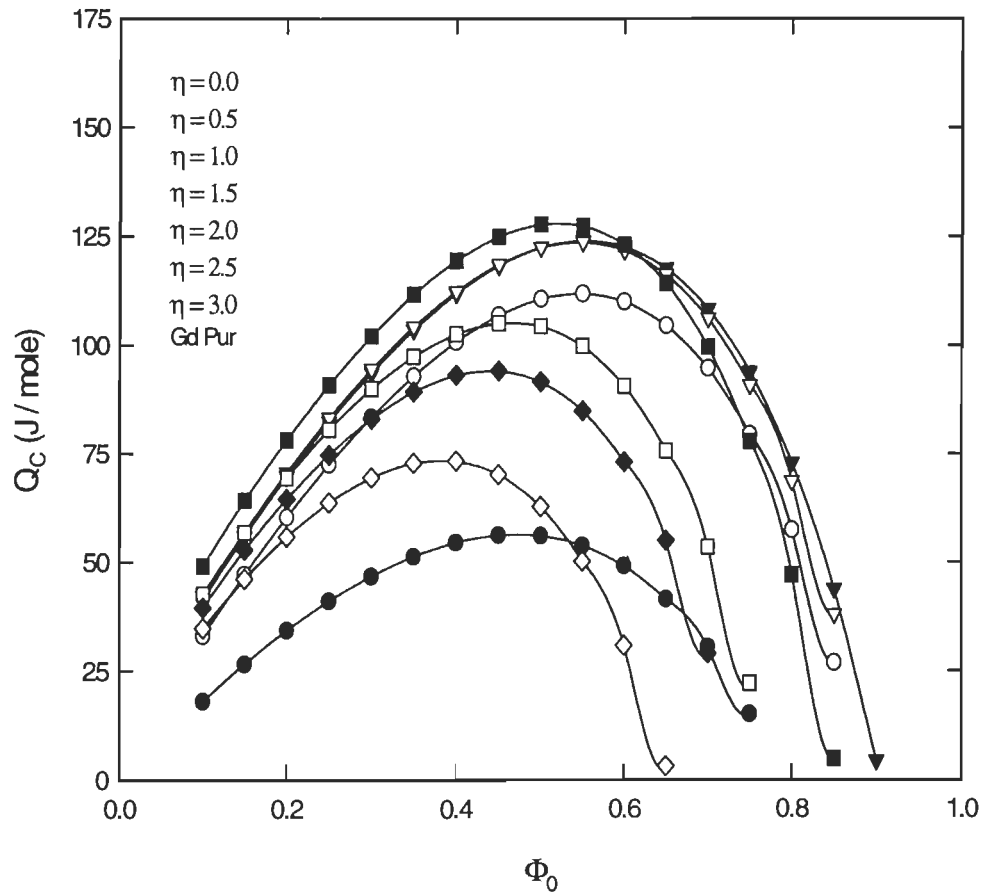


Figure 5.7 Évolution de la capacité frigorifique Q_c en fonction du rapport de capacités calorifiques Φ_0 pour les différents régénérateurs.

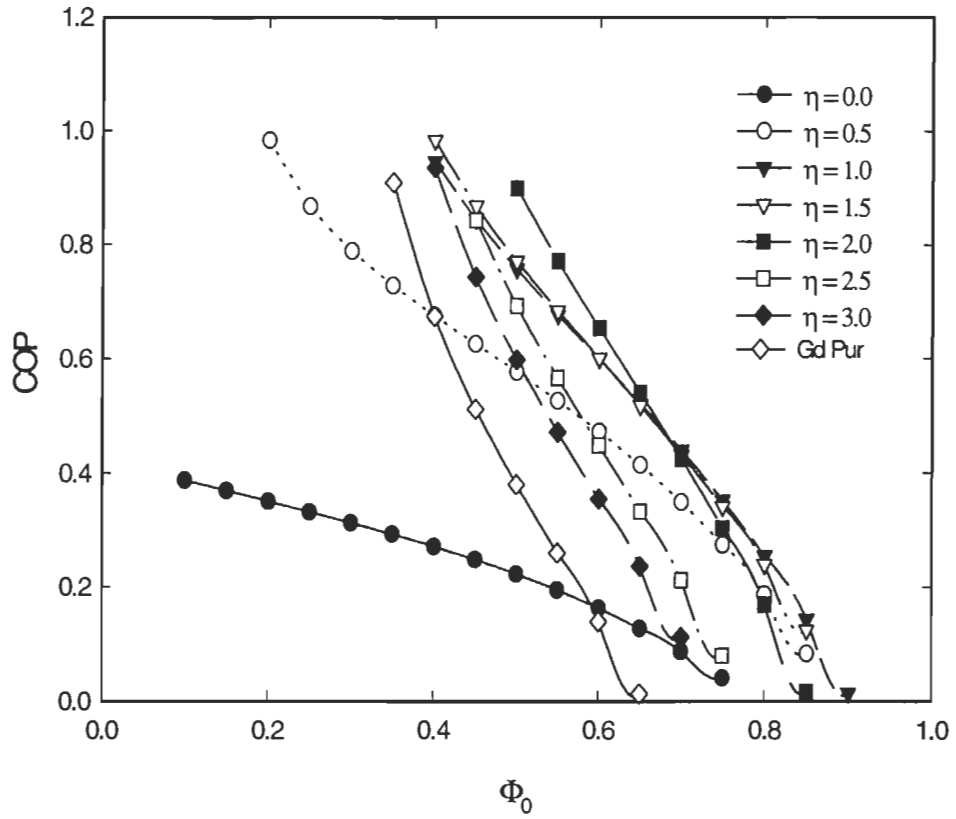


Figure 5.8 Évolution du rendement thermique COP en fonction du rapport de capacités calorifiques pour les différents régénérateurs.

Le second facteur important à étudier est le rendement thermique du cycle COP défini par l'Éq. (2.20). Les calculs ont été effectués sous les mêmes conditions citées plus haut. La *figure 5.8* représente l'évolution des différents COP s en fonction du rapport Φ_0 . Il en ressort nettement que la variation du COP avec Φ_0 est beaucoup plus prononcée pour les régénérateurs ayant un ΔT croissant avec la température (i.e. $\eta \geq 0.5$ et celui de Gd), et que les COP s résultants convergent rapidement vers le rendement de Carnot quand Φ_0 diminue. Ceci est raisonnable, puisque l'irréversibilité décroît avec Φ_0 . Notons également que comparés à celui du Gd, les COP s correspondant à $1.0 \leq \eta \leq 2.0$ sont considérablement plus élevés; des gains jusqu'à 70 % environ peuvent être obtenus. Or, pour $\eta = 0.0$, les valeurs de COP sont très faibles et le maximum (quand $\Phi_0 \rightarrow 0$) ne semble pas dépasser 40 % du cycle de Carnot.

Tableau 5.1 Valeurs du rendement thermique COP évaluées à $\Phi_0 = 0.5$ pour les différents régénérateurs.

Régénérateurs	$\eta = 0.0$	$\eta = 0.5$	$\eta = 1.0$	$\eta = 1.5$	$\eta = 2.0$	$\eta = 2.5$	$\eta = 3.0$	Gd Pur
COP (% Carnot)	19.2	49.7	66.4	67.9	80.7	63.1	54.9	35.2

Afin de bien éclairer l'impact de la forme du profil $\Delta T(T)$, comparons les COP s des différents régénérateurs évalués au même rapport $\Phi_0 = 0.5$, qui à peu près coïncide avec la valeur optimale d'opération du cycle (i.e. valeur maximale de Q_c) pour tous les régénérateurs. Le *tableau 5.1* rassemble les résultats. Comme on le voit bien, le COP croît avec η si $\eta \leq 2.0$, sinon il décroît. Il convient aussi de remarquer que la haute et la basse valeurs de COP ont été enregistrées à $\eta = 2.0$ et à $\eta = 0.0$, valant respectivement 81 % et 19 %.

De tout ce qui précède, on peut retenir les points pertinents suivants. Dans le cas où le cycle serait réversible (i.e. $\Phi_0 \rightarrow 0$), il semble que tous les profils $\Delta T(T)$ ayant un comportement croissant monotone avec la température sont performants. Ceci concorde bien avec l'approche de Hall et al.⁷⁹. Pour un cycle ayant une certaine irréversibilité (i.e. $\Phi_0 \gg 0$), nous constatons que les profils $\Delta T(T)$ correspondant à $1.0 \leq \eta \leq 2.0$ sont les plus prometteurs, puisqu'ils ont fourni des valeurs plus élevées de Q_c et de COP . En effet, ces profils (voir *figure 5.5*) affichent pratiquement le même comportement: évolution linéaire en fonction de la température. D'où, étant donné que dans la pratique tous les cycles sont irréversibles, nous pouvons affirmer que le matériau magnétique possédant un ΔT approximativement linéaire le long du régénérateur est bel et bien le réfrigérant idéal pour le cycle de RMA.

5.5 Matériaux composites sont-ils faisables pour le cycle de RMA?

Comme il a été souligné à la fin du § 2.2.2, la production d'entropie, due au mélange physique de plusieurs matériaux ayant différents changements de température adiabatiques ΔT , pourrait réduire la performance du cycle. Pour cela nous essayons ici

d'examiner ce problème d'abord analytiquement, en calculant cette production d'entropie (irréversibilité), à l'aide du modèle décrit au § 2.2.3. Ensuite, nous vérifions si cette irréversibilité peut être ou non observée expérimentalement, en mesurant directement les changements de température adiabatiques (magnétisation et démagnétisation) du matériau composite Gd-Fe, et en comparant le résultat avec celui de Gd pur. Ce qui nous permettrait donc de maintenir ou d'abandonner le modèle de matériaux composites pour le cycle de RMA.

5.5.1 Étude analytique

Considérons les alliages Gd-Dy comme matériaux constitutifs des régénérateurs actifs (tableau 5.2) opérant entre $T_C = 210$ K et $T_H = 290$ K, pour un champ $B = 7$ Tesla. À l'aide du modèle décrit au § 2.2.2, les différentes valeurs optimales de y_j correspondant aux profils $\Delta T(T)$ à peu près linéaires (i.e. $\eta = 1.0$) ont été calculées en utilisant les données thermomagnétiques théoriques (voir par exemple § 1.2.3). La figure 5.9a illustre l'évolution de $\Delta T(T)$ en fonction de la température des différents régénérateurs. On peut

Tableau 5.2 Alliages $Gd_{1-\zeta}Dy_{\zeta}$ constituant les différents régénérateurs ainsi que leurs fractions massiques optimales y_j .

$\zeta \backslash n$	3	4	6	8
0.65	$y_1 = 0.28$	$y_1 = 0.28$	$y_1 = 0.22$	$y_1 = 0.21$
0.55			$y_2 = 0.004$	$y_2 = 0.002$
0.45		$y_2 = 0.005$		$y_3 = 0.052$
0.40			$y_3 = 0.080$	$y_4 = 0.026$
0.30	$y_2 = 0.19$		$y_4 = 0.060$	$y_5 = 0.062$
0.25		$y_3 = 0.22$		
0.20				$y_6 = 0.060$
0.15			$y_5 = 0.10$	
0.10				$y_7 = 0.048$
0.0	$y_3 = 0.53$	$y_4 = 0.49$	$y_6 = 0.54$	$y_8 = 0.54$

donc noter que plus le nombre n de matériaux constitutifs est élevé plus le profil $\Delta T(T)$ s'approche davantage de la forme linéaire. De l'Éq. (2.31), on peut d'autre part déterminer l'évolution de la production d'entropie δS_g de chaque régénérateur. Comme l'indique la *figure 5.9b*, toutes les courbes $\delta S_g(T)$ affichent pratiquement le même comportement (qualitativement et quantitativement). Ce qui veut dire que l'augmentation du nombre de matériaux ne semble pas trop affecter la valeur de $\delta S_g(T)$.

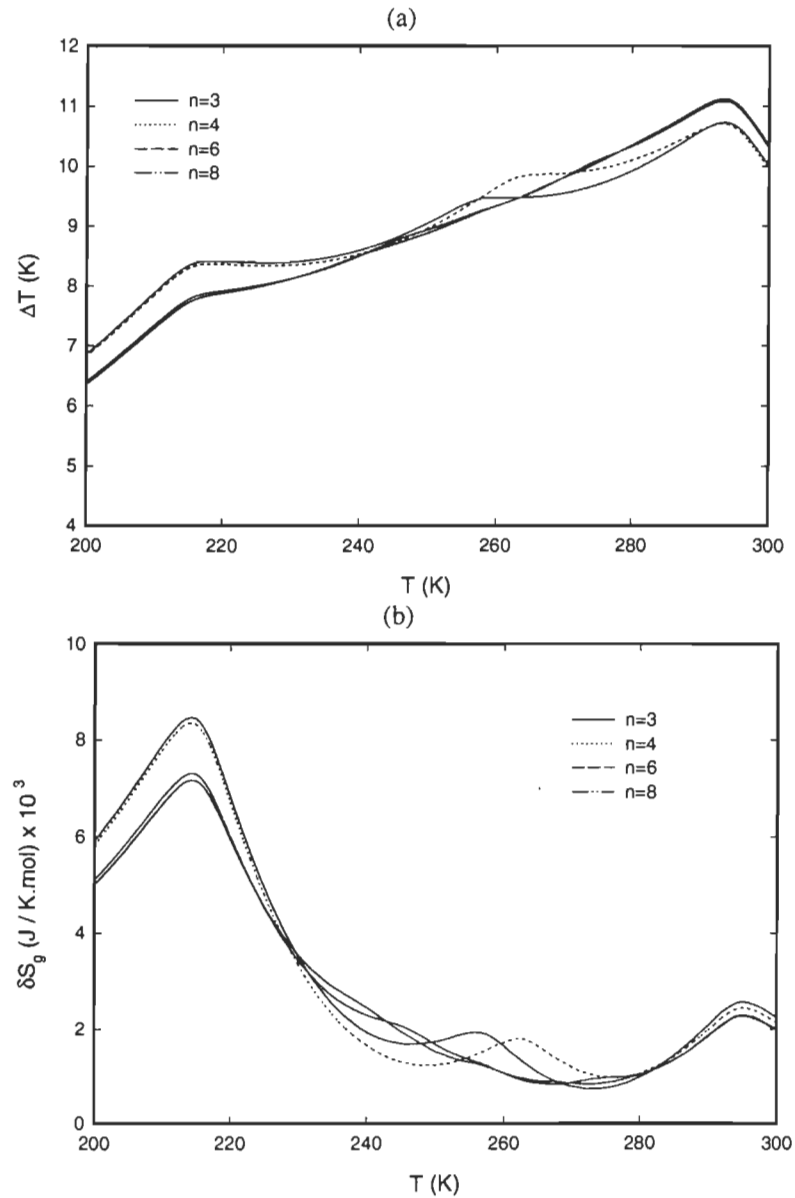


Figure 5.9 (a): Profils $\Delta T(T)$ des différents régénérateurs composites élucidés dans le *tableau 5.2.*;
(b): Variations de productions d'entropie résultantes en fonction de la température.

Examinons ainsi l'effet de $\delta S_g(T)$ sur la performance du cycle de RMA. Selon l'Éq. (2.33), l'entropie totale ΔS_g , pouvant être générée le long de tels régénérateurs, s'est avérée faible, inférieure à $5.10^{-3} \text{ J.K}^{-1}.\text{mole}^{-1}$. Ce qui donne lieu à une irréversibilité maximale à la source chaude ($T_H = 290 \text{ K}$) de l'ordre de 1.45 J.mole^{-1} . En tenant compte de cette irréversibilité, et en se référant au *tableau 5.1* ($\eta = 1.0$ et $COP = 66.4 \%$), on ne constate pratiquement aucun changement sur la valeur de COP ; à peine une très légère réduction inférieure à 1 % peut être notée.

5.5.2 Étude expérimentale

Maintenant voyons s'il est possible de mettre en évidence la production d'entropie du mélange physique. En effet, les valeurs réelles de changements de température adiabatiques $\Delta T_{R\acute{e}el}$ (provoquées par la magnétisation et la démagnétisation) peuvent s'écrire sous la forme

$$\Delta T_{R\acute{e}el} = \Delta T_{R\acute{e}v} + \delta T ; \quad (5.3)$$

où $\Delta T_{R\acute{e}v}$ représente l'effet magnétocalorique (EMC), et δT regroupe toutes les quantités irréversibles dues aux effets réels, tels que le courant induit, l'hystérésis, etc.. Cela veut dire que si l'effet de production d'entropie, due au mélange physique δS_g dans le matériau composite, était important, il devrait également contribuer à la valeur de δT .

La *figure 5.10* illustre les résultats, où nous avons comparé les données expérimentales de $\delta T / \Delta T_{R\acute{e}v}$ du matériau composite Gd-Fe avec celles de Gd pur (dérivées de mesures de changements de température adiabatiques présentées au § 5.3). Pour des températures inférieures à $\sim 270 \text{ K}$, nous observons des augmentations marquées de $\delta T / \Delta T_{R\acute{e}v}$ du composite par rapport à celle de Gd, que l'on peut vraisemblablement attribuer aux faibles valeurs de résistivité électrique de Fe (celle-ci est à peu près 20 fois moins que celle du Gd); i.e, haut courant induit du composite. À des températures plus élevées, où

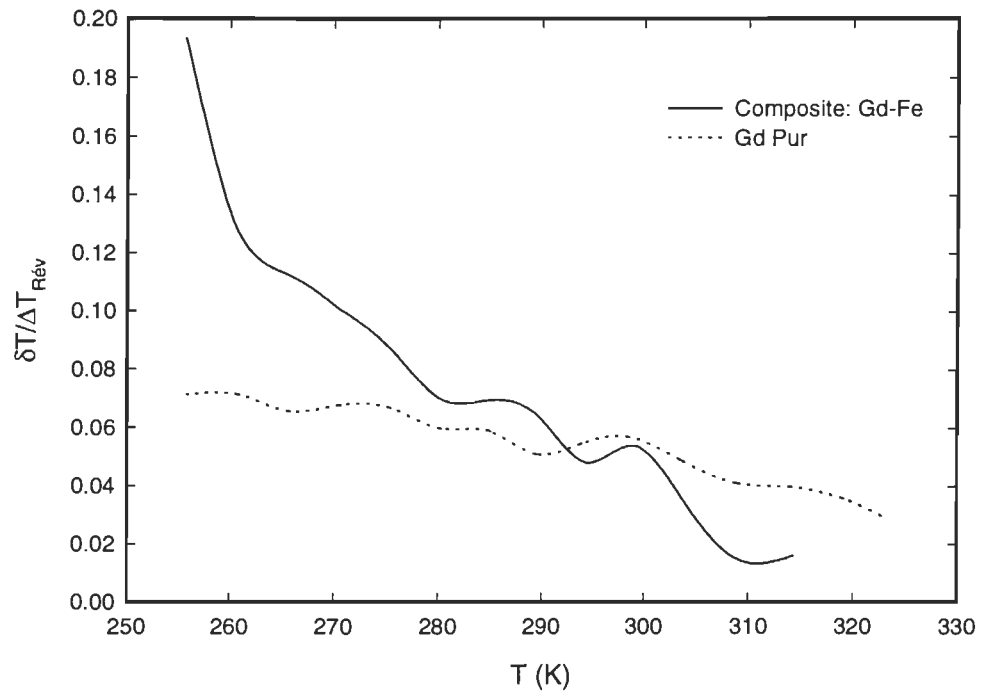


Figure 5.10 Évolution d'effet d'irréversibilité en fonction de la température.

les valeurs de l'EMC sont plus prononcées (i.e. la production d'entropie due au mélange physique δS_g est aussi importante), les deux résultats semblent s'approcher davantage. En conséquence, comparée à l'effet du courant induit, la production d'entropie δS_g ne semble pratiquement pas influencer la valeur de d'effet d'irréversibilité δT .

5.5.3 Conclusion

Le calcul et l'expérience ont révélé que l'impact de production d'entropie dû au mélange physique semble négligeable. Il importe cependant de souligner que ce problème nous ne parait pas être entièrement résolu. La mesure directe de cette irréversibilité n'est pas facile et requiert au fait de s'assurer que toutes les déperditions de chaleur ont été enregistrées par le système de mesure. Or, cela requiert l'élaboration d'un autre système plus minutieux et plus sensible, qui ainsi pourrait constituer le thème d'un autre travail.

Tableau 5.3 Composition structurelle optimale du régénérateur actif

Alliage	Gd _{0.30} Dy _{0.70}	Gd _{0.51} Dy _{0.49}	Gd _{0.72} Dy _{0.28}	Gd
FMO	$y_1 = 0.21$	$y_2 = 0.23$	$y_3 = 0.14$	$y_4 = 0.42$

À titre d'exemple d'application, il convient de présenter la structure réelle optimale d'un régénérateur composé des alliages Gd-Dy. À partir des données réelles de chaleurs spécifiques (*figure 5.3*) et en considérant les mêmes conditions citées au § 5.5.1, on obtient la composition structurelle du régénérateur actif (*tableau 5.3*). Sur la *figure 5.11*, nous avons présenté l'évolution de $\Delta T(T)$ en fonction de la température, ainsi que la production d'entropie $\delta S_g(T)$ résultante. L'équation (2.33) nous donne une entropie totale ΔS_g de l'ordre de $2.10^{-3} \text{ J.K}^{-1}.\text{mole}^{-1}$, qui est évidemment inférieure à celle prédite théoriquement. D'autre part, il est intéressant de comparer la performance d'un tel régénérateur avec celle d'un régénérateur constitué uniquement de Gd. La simulation de chaque cycle thermique sous les conditions $NUT = 50$ et $\Phi_0 = 0.5$, nous a permis d'obtenir les résultats suivants: $COP = 70 \text{ \& } 30 \text{ \% Carnot}$ et $Q_c = 100 \text{ \& } 45 \text{ J.mole}^{-1}$ respectivement pour le composite et le Gd.

De ces résultats, il découle nettement que le régénérateur composite est susceptible d'apporter des gains substantiels à la fois au rendement thermique et à la capacité frigorifique. Nous avons aussi calculé la production d'entropie totale ΔS_g due au mélange physique. Aucun effet notable de ΔS_g sur la valeur de COP n'a été enregistré. Tout cela donc nous laisse croire que l'utilisation des matériaux composites pourrait jouer un rôle important dans le développement des réfrigérants magnétiques hautement efficaces opérant sur de larges intervalles de température.

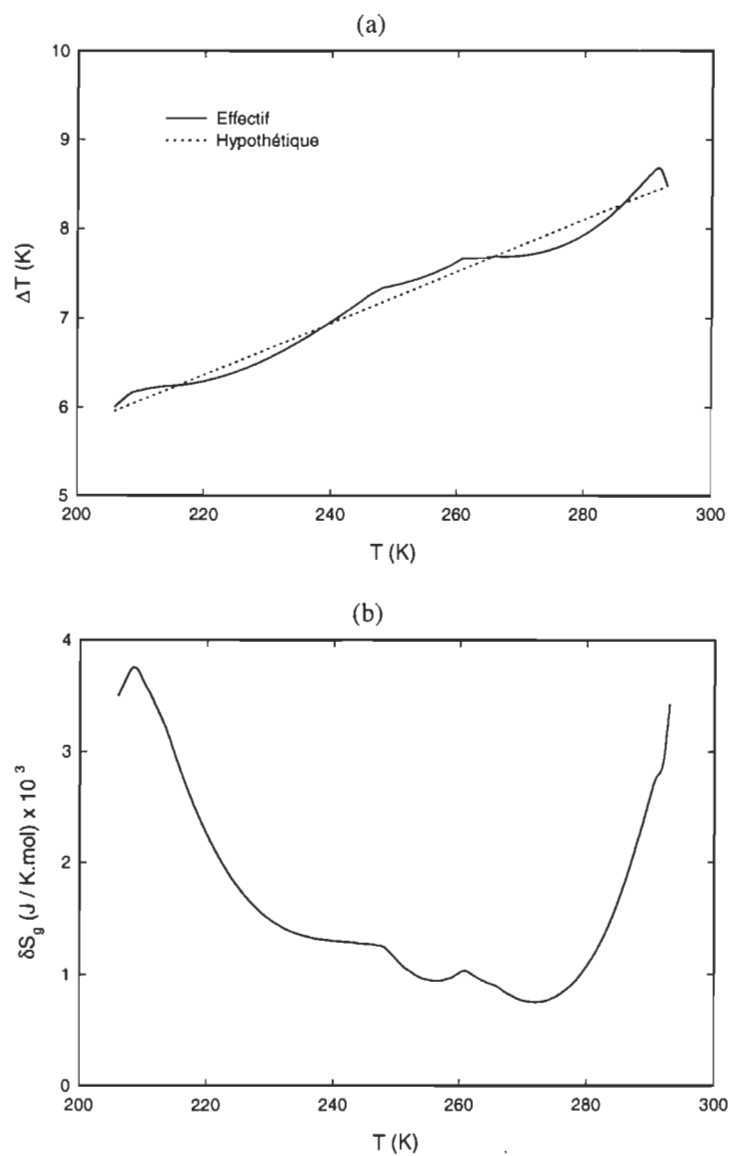


Figure 5.11 (a): Profils $\Delta T(T)$ du régénérateur actif dont la composition est élucidée par le *tableau* 4.6;
 (b): Évolution de production d'entropie résultante en fonction de la température.

CONCLUSION

L'analyse thermodynamique des cycles d'Ericsson et de RMA nous a permis d'une part de mieux comprendre les mécanismes de fonctionnement des réfrigérateurs magnétiques et, d'autre part, de préciser les conditions d'opération optimales des cycles thermiques; i.e. déduire les critères de sélection des réfrigérants performants.

Pour le cycle d'Ericsson, nous avons vu que le réfrigérant idéal est celui exhibant à la fois un changement d'entropie magnétique constant ($\Delta S = Cte$) sur tout l'intervalle d'opération $[T_C, T_H]$, et une capacité de réfrigération ($Cap_{Ref} = (T_H - T_C)\Delta S$) maximale.

Or, seuls les réfrigérants composites pourront satisfaire adéquatement la condition: $\Delta S = Cte$. Ainsi, nous avons mis au point une méthode numérique permettant de déterminer la composition structurale optimale d'un tel réfrigérant. La validité du modèle a été investiguée théoriquement et expérimentalement, en utilisant les alliages $Gd_{0.69} Er_{0.31}$ et $Gd_{0.90} Er_{0.10}$ comme matériaux constitutifs du réfrigérant, opérant entre 225 K et 280 K, et sous un champ $B = 9$ Tesla. Les résultats ont clairement démontré que notre modèle fonctionne bien et qu'il est capable de prédire les différentes proportions optimales du matériau composite.

En se basant sur ce modèle de calcul, nous avons pu ensuite explorer l'effet du nombre n de matériaux constitutifs sur la constance du changement d'entropie magnétique ΔS_{com} , ainsi que l'effet du champ magnétique appliqué B sur les différentes fractions massiques optimales FMOs du réfrigérant; et ce, afin de qualifier les réfrigérants les plus

LISTE DES RÉFÉRENCES

- ¹ P. Weiss et A. Piccard, "Sur un nouveau phénomène magnétocalorique" Acad. Sci., 166, 352 (1918).
- ² P. Debye, Ann. Physik, 81, 1154 (1926).
- ³ W. F. Giauque, J. Am. Chem. Soc., 49, 1870 (1927).
- ⁴ W. F. Giauque and D. P. MacDougall, "Attainment of temperatures below 1 degree absolute by demagnetization of $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ", Phys. Rev., 43, 768 (1933).
- ⁵ N. Kurti and F. Simon, Proc. Roy. Soc., A149, 152 (1935).
- ⁶ C. G. B. Garret, "Magnetic cooling", Harvard University Press, J. Wiley & Sons Inc. (1954).
- ⁷ R. P. Hudson, "Principle and applications of magnetic cooling", North Holland (1972).
- ⁸ O. V. Lounasmaa, "Experimental principles and methods below 1 K", Academic Press (1974).
- ⁹ C. V. Heer, C. B. Barnes, and J. B. Daunt; Rev. Sci. Inst., 25, 1088 (1954).
- ¹⁰ J. E. Zimmerman, J. D. McNutt, and H. V. Bohm; Cryogenics 2, 153 (1962).
- ¹¹ S. S. Rosenblum, H. A. Sheinberg, and W. A. Steyert; Cryogenics 16, 245 (1976).
- ¹² J. R. VanGeuns, "A study of a new magnetic refrigerating cycle", Phillips Res. Rep. Suppl. 6 (1966).
- ¹³ G. V. Brown, "Magnetic heat pumping near room temperature", J. Appl. Phys. 47, 3673 (1976).
- ¹⁴ R. Chahine and T. K. Bose, Proceedings of the XVIII International congress on refrigeration, August 10-17, Montréal, Québec, Canada, 1991, Vol. I, 288.
- ¹⁵ J. A. Barclay, Proceedings of the XVIII International congress on refrigeration, August 10-17, Montréal, Québec, Canada, 1991, vol. I, p. 297.
- ¹⁶ T. Hashimoto, Proceedings of the XVIII International congress on refrigeration, August 10-17, Montréal, Québec, Canada, 1991, vol. I, p. 314.
- ¹⁷ J. Crangle, "Solid state magnetism", Van Nostrand Reinhold, New York, (1991).
- ¹⁸ J. A. Barclay and W. A. Steyert, Cryogenics 22, 73 (1982).
- ¹⁹ A. Tomokiyo, H. Tayama, T. Hashimoto, T. Aomine, M. Nishida, and S. Sakaguchi; Cryogenics 25, 271 (1985).
- ²⁰ T. Yazawa, T. Numazawa, T. Hashimoto, T. Kuriyama, H. Nakajome, and H. Ogiwara; Proc. ICEC11, Berlin, Butterworth, Guildford, U. K., P. 275 (1986).
- ²¹ A. S. Andreenko, K. P. Belov, S. A. Nikitin, and A. M. Tishin; Sov. Phys. Usp 32, 649 (1989).

- ²² T. Hashimoto, T. Numasawa, M. Shino and T. Okada; *Cryogenics* 21 (11), 647 (1981).
- ²³ V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner, Jr, and C. B. Zimm; *Adv. Cryog. Eng.* 42, 451 (1996).
- ²⁴ J. A. Barclay, Los Alamos Report LA-UR-82-1792 (1982).
- ²⁵ J. A. Barclay, Paper 81-HT-82, 20 th Annual Joint ASME / AICHE National Heat Transfer conf. Wilwoukee, Wisconsin, August (1981).
- ²⁶ J. A. Barclay and S. Sarangi, *Cryog. Processes and Equipments* (1984).
- ²⁷ J. A. Barclay, *Adv. Cryog. Eng.*, 33, 719 (1988).
- ²⁸ P. Kittel, *Cryogenics* 20, 599 (1980).
- ²⁹ P. Kittel, *J. Energy* 4, 266 (1980).
- ³⁰ P. Kittel, *Physica* 108 B, 1115 (1981).
- ³¹ P. Kittel, *Cryogenics*, 23, 477 (1983).
- ³² J. A. Barclay, O. Moze, and L. Paterson; *J. Appl. Phys.* 50, 5870 (1979).
- ³³ A. F. Lacaze, R. Beranger, G. Bon Mardion, G. Claudet, and A. A. Lacaze; *Cryog.* 23, 427 (1983).
- ³⁴ Y. Hakuraku and H. Ogata, *J. Appl. Phys.* 24, 1111 (1985).
- ³⁵ A. Bézaguet, J. Casas-Cubillos, Ph. Lebrun, R. Losserand-Madoux, M. Marquet, M. Schmidt-Ricker, and P. Seyfert, *Cryogenics Vol 34 ICEC Supplement* (1994).
- ³⁶ G. F. Nellis, and J. L. Smith, Jr.; *Adv. Cryo. Eng.* 41(1996).
- ³⁷ G. F. Nellis, and J. L. Smith, Jr.; *Proceedings of CEC Portland, OR, July 29 - August 1, 1997.*
- ³⁸ D. Janda, T. DeGregoria, J. Johnson, S. Kral, and G. Kinard; *Adv. Cryog. Eng.* 37, Part B, 891 (1992).
- ³⁹ A. DeGregoria, L. J. Feuling, J. F. Laatsch, J.R. Rowe, J. R. Trueblood, and A. A. Wang; *Adv. Cryog. Eng.* 37, Part B, 875 (1992).
- ⁴⁰ L. Zhang, S. A. Sherif, T. N. Veziroglu, and J. W. Sheffield; *Cryogenics* 33 (7), 667 (1993).
- ⁴¹ C. B. Zimm, J. W. Johnson, and R. W. Murphy; *Adv. Cryo. Eng.* 41 (1996).
- ⁴² J. R. Hull and K. L. Uherka, *Energy* 14, 177 (1989).
- ⁴³ J. A. Barclay, *Proc. of 25 th IECEC*, Vol. 2, Eds. P. A., Nelson, W.W. Schertz, and R. H. Till; Reno, Nevada, PP. 222-227 (1990).
- ⁴⁴ C. Carpetis, *Proc. of 6 th Int. Cryocooler Conf. Vol.2*, Eds J. Green and M. Knox, DTRC, Bethesda, MD, USA, 215 (1990).
- ⁴⁵ K. Matsumoto and T. Hashimoto, *Cryogenics* 30, 840 (1990).
- ⁴⁶ E. Schroeder, G. Green, and J. Chafe; *Adv. Cryog. Eng.* 35, 1149 (1990).
- ⁴⁷ A. J. DeGregoria, *Adv. Cryog. Eng.* 37, 867 (1992).
- ⁴⁸ J. L. Hall and J. A. Barclay; *Proceedings of the CEC / ICMC July 27 - August 1 1997, Portland, OR.*
- ⁴⁹ C. Zimm, A. Jastrab, A. Sternberg, V. Pecharsky, K. Gschneider, Jr., M. Osborne, and I. Anderson; *Proceedings of the CEC / ICMC July 27 - August 1 1997, Portland, OR.*
- ⁵⁰ J. A. Barclay *Communication privée* (1997)
- ⁵¹ A. M. Tishin, *J. Appl. Phys.* 68, 6480 (1990).
- ⁵² G. L. Chen, V. C. Mei, and F. C. Chen; *J. Appl. Phys.* 72, 3908 (1992).

- ⁵³ S. M. Benford, J. Appl. Phys., 50 (3), 1868 (1979).
- ⁵⁴ S. A Nikitin and A. M. Tishin, Phys. Met. Metall. 67, 59 (1989).
- ⁵⁵ S. A. Nikitin, A. S. Andreyenko, A. M. Tishin, A. M. Arkharov, and A. A. Zherdev; Phys. Met. Metall. 59, 104 (1985).
- ⁵⁶ C. E. J. Reid, "Development of magnetic refrigerants for active magnetic regenerative", M. A. Sc. Thesis, University of Victoria, 1995
- ⁵⁷ J. A. Waynert, A. J. DeGregoria, R. W. Foster, and J. A. Barclay, Astronautics Corporation of America Report ANL - 89/23 (1989).
- ⁵⁸ T. Hashimoto, K. Matsumo, T. Kurihara and T. Numazawa; Adv. Cryog. Eng. 32, 279 (1986).
- ⁵⁹ C. B. Zimm, E. M. Ludeman, M. C. Severson, and T. A. Henning; Adv. Cryog. Eng. 37 Part B, 883 (1992).
- ⁶⁰ K. A. Gschneider, Jr., H. Takeya, J. O. Moorman, V. K. Pecharsky; Appl. Phys. Lett., 64, 253 (1994).
- ⁶¹ K. A. Gschneider, Jr., H. Takeya, J. O. Moorman, V. K. Pecharsky, S. K. Malik, and C. B. Zimm; Adv. Cryog. Eng. 39, 1457 (1994).
- ⁶² K. A. Gschneider, Jr., V. K. Pecharsky, and S. K. Malik; Adv. Cryog. Eng. 42, 475 (1996)
- ⁶³ S. A. Nikitin and A. M. Tishin; Cryogenics 31, 166 (1991).
- ⁶⁴ X. Y. Liu, J. A. Barclay, R. B. Gopal, M. Foldeaki, R. Chahine, T. K. Bose, P. J. Schurer and J. L. LaCombe, J. Appl. Phys. 79, 1630 (1996).
- ⁶⁵ X. Y. Liu, J. A. Barclay, M. Foldeaki, R. B. Gopal, R. Chahine and T. K. Bose, Adv. Cryog. Eng. 42 (1996)
- ⁶⁶ V. K. Pecharsky and K. A. Gschneider, Jr., Physical Review Letters, 78, 4494 (1997).
- ⁶⁷ V. K. Pecharsky and K. A. Gschneider, Jr., Proceeding of ICMC, Portland, OR, July 29 - August 1, 1997.
- ⁶⁸ V. K. Pecharsky and K. A. Gschneider, Jr., Appl. Phys. Lett. 70, 3299 (1997)
- ⁶⁹ V. K. Pecharsky and K. A. Gschneider, Jr., Journal of Magnetism and Magnetic Materials 167, L179-L184 (1997).
- ⁷⁰ M. P. Annaorazov, K. A. Asatryan, G. Myalikgulyev, S. A. Nikitin, A. M. Tishin, and A. L. Tyurin; Cryogenics 32, 867 (1992).
- ⁷¹ J. F. Herbst and C. D. Fuerst, J. Appl. Phys. 79, 5998 (1996).
- ⁷² T. Hashimoto, T. Kuzuhara, M. Sahashi, K. Inomata, A. Tomokiyo, and H. Yayama; J. Appl. Phys. 62 (9), 3873 (1987).
- ⁷³ C. R. Cross, J. A. Barclay, A. J. DeGregoria, S. R. Jaeger, and J. W. Johnson; Adv. Cryog. Eng. 33, 767 (1988).
- ⁷⁴ A. M. Tishin, Cryogenics 30, 720 (1990).
- ⁷⁵ G. S. Burkhanov, S. Yu. Dan'kov, S. A. Nikitin, A. M. Tishin, and O. D. Chistyakov; Sov. Tech. Phys. Lett. 17, 353 (1991).
- ⁷⁶ W. Dai, J. Appl. Phys. 71, 5272 (1992).
- ⁷⁷ A. Smaïli and R. Chahine, Adv. Cryog. Eng. 42, 445 (1996).

- ⁷⁸ A. Smaïli and R. Chahine, J. Appl. Phys. 81, 824 (1997).
- ⁷⁹ C. E. Reid, J. A. Barclay, J. L. Hall, and S. Sarangi; Journal of Alloys and Compounds, Vol. 207/208, 366 (1994).
- ⁸⁰ J. Hall, C. E. Reid, I. G. Spearing, and J. A. Barclay; Adv. Cryo. Eng. 41, 1653 (1996).
- ⁸¹ C. P. Taussig, G. R. Gallagher, J. L. Smith, Jr., and Y. Iwasa, 4 th International Cryocooler Conference, Easton, Maryland September 1986.
- ⁸² A. Smaïli and R. Chahine, to be published in Cryogenics.
- ⁸³ Green, J. Chafe, J. Stevens, and J. Humphrey; Adv. Cryo. Eng. 35, 1165 (1990).
- ⁸⁴ S. R. Schuricht, A. J. DeGregoria, and C. B. Zimm; 7 th International Cryocooler Conference, Santa Fe, New Mexico, November 1992.
- ⁸⁵ V. Kirillin, V. Sytchev, A. Sheindlin, "Thermodynamique technique", Editions Mir- Moscou (1981).
- ⁸⁶ M. E. Wood and W. H. Potter, Cryogenics 25, 667 (1985).
- ⁸⁷ A. J. Willmott, Int. J. Heat Mass Transfer 7, 1291 (1964).
- ⁸⁸ G. F. Vander Voort, "Metallography; principles and practice", McGraw Hill, New York (1975).
- ⁸⁹ J. J. Rhyne, "Bulk magnetic properties", Ch. 4, p. 129, ed. R. J. Elliott (Plenum, London, 1972).
- ⁹⁰ W. C. Koehler, "Magnetic structure of rare earth and alloys", Ch. 4, p. 81, ed. R. J. Elliott (Plenum, London, 1972).
- ⁹¹ R. B. Gopal, R. Chahine and T. K. Bose, in press.
- ⁹² M. Griffel, R. E. Skochdopole, and F. H. Spedding, Physical Review, 93, 657 (1954).
- ⁹³ K. A Gschneider , Jr and V. K. Pecharsky, "Magnetic refrigeration", Rare earth: Science, Technology and Applications III, The Mineral, Metals & Materials Society, (1997).

APPENDICE

PROGRAMMES D'INFORMATIQUE

******PROGI******

En utilisant la théorie du champ moléculaire et le modèle de Débye, ce programme permet d'évaluer les propriétés thermomagnétiques d'une substance magnétique, à savoir, la chaleur spécifique, l'entropie, et l'effet magnétocalorique.

A. Smaïli, le 05 mai 1994

```
#include <stdio.h>
```

```
#include <math.h>
```

```
#define MU 9.27410e-24
```

```
#define K 1.38062e-23
```

```
#define NULL 0
```

```
//*****Declaration of Global Variables*****
```

```
float fCl(float);
```

```
float fCe(float);
```

```
float fCm(float, float);
```

```
float fCt(float, float);
```

```
float fintegral();
```

```
float fXc(float, float);
```

```
float fSm(float, float);
```

```
float fSt(float, float);
```

```
float fSl(float);
```

```
double funct(double);
```

```
double funct1(double);
```

```
double funct2(double);
```

```
float X, w, z, Xc, BJ;
```

```
float g, J, Tc, ThetaD, DeltaT, DeltaSm, Gama;
```

```
float Cm, Ce, Cl, Ct, Binitial, Bfinal, D, y, a, b, Cto, DeltaTo;
```

```
main() {
```

```
//*****Declaration of Local Variables*****
```

```
int p;
```

```
float T, Tinitial, Tfinal, Tstp, B;
```

```

FILE *textfile;
printf("\nPlease enter the values of parameters\n");
printf("for heat capacity data put p=1, and for total entropy enter p=2, and
      for adib temp change p=3; p = ");
scanf("%d", &p);
printf("Lande factor, g = ");
scanf("%f", &g);
printf("Total angular momentum, J = ");
scanf("%f", &J);
printf("Curie Temperature, Tc =");
scanf("%f",&Tc);
printf("Debye temperature (K), ThetaD= ");
scanf("%f", &ThetaD);
printf("Electron heat capacity coefficient (J/mol K^2), Gama=");
scanf("%f", &Gama);
printf("INITIAL & FINAL TEMPERATURE AND STEP, IN KELVIN;
      Tinitial, Tfinal, Tstp = ");
scanf("%f %f %f",&Tinitial,&Tfinal, &Tstp);
printf("INITIAL & FINAL MAGNETIC FIELD ,IN TESLA; Bin, Bfin = ");
scanf("%f %f", &Binitial,&Bfinal);
/*****Calculation of Entropy and Specific Heat*****/
if((textfile = fopen("hcap.dat", "w"))==NULL)
    printf("\nERROR - Cannot open the designated file\n");
else
for (T=Tinitial;T<=Tfinal;T+=Tstp) {
    a=(2*J+1)/(2*J);
    b=1/(2*J);
    if(p==1)
    {
        Ct =fCt(Bfinal,T);
        Cto =fCt(Binitial,T);
        fprintf(textfile,"%0.1f %0.4f %0.4f\n",T,Cto,Ct);
    }
    else if(p==2)
    {
        Ct=fSt(Bfinal,T);
        Cto=fSt(Binitial,T);
        fprintf(textfile,"%0.1f %0.4f %0.4f\n",T,Cto,Ct);
    }
    else if(p==3)
    {
        Ct=T*(fSt(Binitial,T)-fSt(Bfinal,T))/fCt(Bfinal,T);
        fprintf(textfile,"%0.1f %0.4f\n",T,Ct);
    }
}
}

```

```

fclose(textfile);
return 0;
}
//*****Numerical integration of D*****
float fintegral()
{
    float Sy[101];
    float h, e, a, p = 0, ip = 0, x;
    int l;
    h = y/ 100;
    for (l = 1; l <= 100; ++l) {
        x = (float) l * h;
        Sy[l] = funct(x);
        if ((2*(l/2) - 1) != 0) ip += Sy[l];
        else { if (l != 100) p += Sy[l];
                else e = Sy[100]; }
    }
    return(h * ( e + 4 * ip + 2 * p ) / 3);}
//*****Definition of function funct(x)*****
double funct(double x)
{ return(pow(x,3) / (exp(x) - 1));}
//*****Magnetic Specific Heat*****
float fCm(float B, float T) {
    float gam, dBJ, dX;
    gam=3*Tc*K/(g*MU*(J+1));
    X=fXc(B,T);
    dBJ=pow(b,2)*1/pow(funct1(b*X),2)-pow(a,2)*1/pow(funct1(a*X),2);
    dX=g*MU*J*(B+gam*BJ)/(gam*g*MU*J*dBJ*T-K*pow(T,2));
    return(-8.31*X*dBJ*dX*T);
}
//*****Autocorrelation Function*****
float fXc(float B,float T) {
    Xc = 10.0;
    do
    {
        X = Xc;
        BJ=((2*J+1)/(2*J))*funct2(((2*J+1)/(2*J))*X)-(1/(2*J))*funct2(X/(2*J));
        Xc = (g * J * MU * B / K + 3 * Tc * BJ * J / (J + 1)) / T;
    }
    while (fabs(X - Xc) > 1e-7);
    return(Xc);
}

```

```

//*****Electron Heat Capacity*****
float fCe(float T)
{
    return(Gama*T);
}
//*****Total Heat Capacity*****
float fCt(float B,float T) {
    return(fCl(T)+fCe(T)+fCm(B,T));}
//*****Definition of funct1 and funct2*****
double funct1(double x) {
    return(sinh(x));
}
double funct2(double x) {
    return( 1.0/tanh(x));
}
//*****Lattice Heat Capacity*****
float fCl(float T) {
    y=ThetaD/T;
    D=fintegral();
    return(24.93*(12*D*pow(y,-3) + 3*y/(1-exp(y))));
}
//*****Magnetic Entropy*****
float fSm(float B, float T) {
    X = fXc(B,T);
    return (8.31 * ( log(funct1(a*X)) - log(funct1(b*X)) -BJ * X));
}
//*****Total Entropy*****
float fSt(float B, float T) {
    return(fSl(T) + fCe(T) + fSm(B,T));
}
//*****Lattice Entropy*****
float fSl(float T)
{
    float D;
    y = ThetaD / T;
    D = fintegral();
    return(8.31 * ( -3 * log(1 - exp(-y)) + 12 * D * pow(1 / y,3) ));
}

```


***** **PROG2** *****

Ce programme réalise la simulation du cycle thermodynamique de RMA. Il permet d'évaluer la puissance frigorifique et le rendement thermique du régénérateur magnétique actif, à partir des données physiques du régénérateur; à savoir la chaleur spécifique et l'entropie totale, ainsi que les conditions d'échanges de chaleur entre le fluide et le solide.

A. Smaïli, le 05 décembre 1996

```
#include <stdio.h>
#include <math.h>
#define NULL 0
#define DT .0001
//*****Declaration of Global Variables*****
float fdeltaT(float);
float fTreg(int,int,float);
float fgama(float,float);
float fdgamaprdx(float,float);
float fheatCp(float,float);
float fdheatCpdT(float,float);
float Tf[300][300], TH, A1, A2, CpoatTh, Temp[3][600], S0field[600], SHfield[600];
float Tsol[300][300][6], Bfinal, Binitial, bita, NTU, gama0, C0field[600], CHfield[600];
float fEntropy(float,float);
int n,i,j,NTemp[3],Zcy,Zcyp;
main(int argc, char *argv[]) {
//*****Declaration of Local Variables*****
    float alfa, Tref=1.0,DeltaTc,DeltaTh,Qc,Qh,Tcold;
    float TCin,TCfin,stepTcold,ip,p,Tout,DTH;
    float Toutc[6],Touth[6],COPr,rap1,rap2,somTf,a,b,c,B,eps1,eps2,eps3;
    float gama0min,gama0max,stepgama0,NTUmin,NTUmax,stepNTU;
    char car;
    int l, M, P, r, s,countZc,countZh;
    FILE *textfile, *data;
    if(argc<4)
    {
        printf("Error: you must input a file name\n");
        printf("      as well as a output one");
        exit(EXIT_FAILURE);
    }
//*****Input Parameter Values*****
    printf("If you want to keep Temperature profiles data, and Toutc vs number of cycle:
enter YES (Y or y), else NO (N or n); car =");
    car=getchar();
    printf(" M= ");
    scanf("%d", &M);
    printf("P= ");
```

```

scanf("%d", &P);
printf("NTUmin= ");
scanf("%f", &NTUmin);
printf("NTUmax= ");
scanf("%f", &NTUmax);
printf("stepNTU= ");
scanf("%f", &stepNTU);
printf("gama0min= ");
scanf("%f", &gama0min);
printf("gama0max= ");
scanf("%f", &gama0max);
printf("stepgama0= ");
scanf("%f", &stepgama0);
printf("TH= ");
scanf("%f", &TH);
printf("TCin= ");
scanf("%f", &TCin);
printf("TCfin= ");
scanf("%f", &TCfin);
printf("stepTcold= ");
scanf("%f", &stepTcold);
printf("INITIAL MAGNETIC FIELD (Tesla), Bin= ");
scanf("%f", &Binitial);
printf("FINAL MAGNETIC FIELD (Tesla), Bfin= ");
scanf("%f", &Bfinal);
//*****
for(i=1;i<=2;++i){
    printf("number of temperature for total entropy(i=1)/heat capacity (i=2); NTemp=");
    scanf("%d",&NTemp[i]);
    if((data=fopen(argv[i], "r"))==NULL)
        printf("\nERROR - Cannot open the designated file\n");
    else
        for(j=1;j<=NTemp[i];++j) {
            fscanf(data,"%f %f %f", &a, &b, &c);
            Temp[i][j]=a;
            if(i==1)
            {
                S0field[j]=b;
                SHfield[j]=c;
            }
            else
            {
                C0field[j]=b;
                CHfield[j]=c;
            }
        }
    }
}

```



```

    }
}
else
{
    if((countZc/2)*2-countZc==0)Zcy=1;
    else Zcy=3;
    countZc+=1;
    B=Binitial;
    for(s=0;s<=P;++s){
        Tf[0][s]=TH;
    }
}

if(Zcy-1==0)Zcyp=4;
else Zcyp=Zcy-1;
for(r=0;r<=M;++r){
    //Initial temperature distribution of regenerator, after Adiabatic Demagnetisation
    //or Magnetisation.
    Tsol[r][0][Zcy]=Tsol[M-r][P][Zcyp]+pow(-1.,(double)n)*fdeltaT(Tsol[M-r][P][Zcyp]);
}

}

//*****Distribution of Fluid and Solid Temperatures*****
for(r=1;r<=M;++r){
    Tf[r][0]=A1*Tf[r-1][0]+A2*(Tsol[r-1][0][Zcy]+Tsol[r][0][Zcy]);
}
for(s=1;s<=P;++s){
    Tsol[0][s][Zcy]=fTreg(0,s,B);
}
for(s=1;s<=P;++s){
    for(r=1;r<=M;++r){
        Tsol[r][s][Zcy]=fTreg(r,s,B);
        Tf[r][s]=A1*Tf[r-1][s]+A2*(Tsol[r-1][s][Zcy]+Tsol[r][s][Zcy]);
    }
}

//*****Calcul of Fluid Outlet Average Temperature at Cold End*****
ip=0.0;
p=0.0;
for(s=1;s<=P-1;++s){
    // somTf+=Tf[M][s];
    if(2*(s/2)-s==0)p+=Tf[M][s];
    else ip+=Tf[M][s];
}
l=n;
Tf[M][3]+3*Tf[M][2]-3*Tf[M][1]+Tf[M][0])/720.0;
Tout=(Tf[M][0]+4*ip+2*p+Tf[M][P])/(3*(P));
if((Zcy/2)*2-Zcy!=0)Toutc[Zcy]=Tout;

```

```

else Touth[Zcy]=Tout;
if((car=='y' || car=='Y') && ((n/2)*2-n!=0))
    fprintf(textfile, "%d %.5f\n", (n+1)/2, Toutc[Zcy]);
if(Zcy==3) Tref=Toutc[1];
else if(Zcy==1)
{
    if(n==1) Tref=1;
    else Tref=Toutc[3];
}
n+=1;
}
while((fabs(Toutc[Zcy]-Tref)>=1.e-4) && (l<=400));
if(car=='y' || car=='Y')
{
    for(s=0; s<=P; s+=P) {
        for(r=0; r<=M; ++r) {
            if(Zcy==3)
                fprintf(textfile, "%.5f %.5f %.5f %.5f\n", (float)s/(P),
                    (float)r/M, Tsol[r][s][1], Tsol[M-r][s][2]);
            if(Zcy==1)
                fprintf(textfile, "%.5f %.5f %.5f %.5f\n", (float)s/(P),
                    (float)r/M, Tsol[r][s][3], Tsol[M-r][s][4]);
        }
    }
}
if(Tcold!=0)
{
    if(Zcy==3)
    {
        DeltaTc=Tcold-Toutc[1];
        DeltaTh=Touth[2]-TH;
    }
    if(Zcy==1)
    {
        DeltaTc=Tcold-Toutc[3];
        DeltaTh=Touth[4]-TH;
    }
    rap1=Tcold/(TH-Tcold);
    rap2=DeltaTh/DeltaTc-1.0;
    COPr=1/rap2;
    COPr/=rap1;
    Qc=gama0*DeltaTc*CpoatTh;
    Qh=gama0*DeltaTh*CpoatTh;
    fprintf(textfile, "%d %.1f %.2f %.5f %.5f %.5f %.5f %.5f\n",
        (l-1)/2, NTU, gama0, DeltaTc, DeltaTh, 2.*Qc, 2.*Qh, COPr);
}

```

```

    }
    }
    }
}
fclose(textfile);
return 0;
}
//*****
float fTreg(int r,int s,float B)
{
    double bita1, bita2, B1, B2, B3,var1, var2, fctx, dfctprdx, gama1, gamax;
    double dB1prdx, dB2prdx, dB3prdx,var3, var4, var5, var6,x, calx, epsilon, D,somcalx;
    double k1, k2, k3, k4, k, dk1prdx, dk2prdx, dk3prdx, dk4prdx;
    double X, y;
    int countx;
    gama1=fgama(B,Tsol[r][s-1][Zcy]);
    bita1=bita*gama1;
    somcalx=0.0;
    countx=0;
    calx=Tsol[r][s-1][Zcy];
    do
    {
        x=calx;
        gamax=fgama(B,x);
        bita2=bita*gamax;
        var1=1.+bita2;
        if(var1==0.0){ printf("ERROR_NULL VALUE FOR var1");
            break;
        }
        B1=(1-bita1)/var1;
        B2=bita1/var1;
        B3=bita2/var1;
        var2=1+bita*gamax;
        var3=bita*gama1-1;
        var4=bita*fdgamaprdx(B,x);
        var5=pow(var2,2);
        var6=var4*(var2-bita2);
        if(var5==0.0){ printf("ERROR_NULL VALUE FOR var5");
            break;
        }
        dB1prdx=var3*var4/var5;
        dB2prdx=-(var3+1)*var4/var5;
        dB3prdx=var6/var5;
        if(r==0)
        {

```

```

        fctx=-x+B1*Tsol[0][s-1][Zcy]+B2*Tf[0][s-1]+B3*Tf[0][s];
        dfctprdx=-1+dB1prdx*Tsol[0][s-1][Zcy]+
                dB2prdx*Tf[0][s-1]+dB3prdx*Tf[0][s];
    }
    else
    {
        k=1.-A2*B3;
        if(k==0.0){ printf("ERROR_NULL VALUE FOR k");
            break;
        }
        k1=B1/k;
        k2=B2/k;
        k3=A2*B3/k;
        k4=A1*B3/k;
        k*=k;
        dk1prdx=(dB1prdx*(1-A2*B3)+A2*dB3prdx*B1)/k;
        dk2prdx=(dB2prdx*pow(k,0.5)+B2*dB3prdx*A2)/k;
        dk3prdx=A2*dB3prdx/k;
        dk4prdx=A1*dB3prdx/k;
        fctx=-x+k1*Tsol[r][s-1][Zcy]+k2*Tf[r][s-1]+
                k3*Tsol[r-1][s][Zcy]+k4*Tf[r-1][s];
        dfctprdx=-1+dk1prdx*Tsol[r][s-1][Zcy]+dk2prdx*Tf[r][s-1]+
                dk3prdx*Tsol[r-1][s][Zcy]+dk4prdx*Tf[r-1][s];
    }
    if(dfctprdx==0.0)
    {
        calx=fctx;
    }
    else
    {
        epsilon=-fctx/dfctprdx;
        calx=x+epsilon;
    }
    if(countx>=20)somcalx+=calx;
    countx+=1;
    if(countx==49)calx=somcalx/30;
}
while((fabs(x-calx)>=1.e-4)&&(countx<=49));
return(calx);
}
float fgama(float B,float T)
{
    float V1,HCapB, V;
    V1=NTU*gama0*CpoatTh;
    HCapB=fheatCp(B,T);

```

```

    if(HCapB==0.0){ printf("ERROR_NULL VALUE FOR HCapB");}
    V=V1/HCapB;
    return(V);
}
float fdgamaprdx(float B,float T)
{
    float V,V1;
    double V2;
    V1=-NTU*gamma0*CpoatTh*fdheatCpdT(B,T);
    V2=fheatCp(B,T);
    V=V1/pow(V2,2);
    return(V);
}
//*****Calcul of Total Entropy of Regenerator*****
float fEntropy(float B,float T)
{
    float S, slop,S1,S2;
    for(j=1;j<=NTemp[1]-1;++j){
        if((T<Temp[1][j+1])&&(T>Temp[1][j]))
        {
            if(B==Binitial)
            {
                S2=S0field[j+1];
                S1=S0field[j];
            }
            else if(B==Bfinal)
            {
                S2=SHfield[j+1];
                S1=SHfield[j];
            }
            slop=(S2-S1)/(Temp[1][j+1]-Temp[1][j]);
            S=slop*(T-Temp[1][j])+S1;
            break;
        }
        else if((T==Temp[1][j])&&(B==Binitial))
        {
            S=S0field[j];
            break;
        }
        else if((T==Temp[1][j])&&(B==Bfinal))
        {
            S=SHfield[j];
            break;
        }
    }
}

```



```

return(S);
}
//*****Calcul of Specific Heat of Regenerator*****
float fheatCp(float B,float T)
{
float Cp,C1,C2,slop;
for(j=1;j<=NTemp[2]-1;++j){
if((T<Temp[2][j+1])&&(T>Temp[2][j]))
{
if(B==Binitial)
{
C2=C0field[j+1];
C1=C0field[j];
}
else if(B==Bfinal)
{
C2=CHfield[j+1];
C1=CHfield[j];
}
slop=(C2-C1)/(Temp[2][j+1]-Temp[2][j]);
Cp=slop*(T-Temp[2][j])+C1;
break;
}
else if((T==Temp[2][j])&&(B==Binitial))
{
Cp=C0field[j];
break;
}
else if((T==Temp[2][j])&&(B==Bfinal))
{
Cp=CHfield[j];
break;
}
}
return(Cp);
}
float fdheatCpdT(float B,float T)
{
float T1, T2;
T1=T-DT/2;
T2=T+DT/2;
return((fheatCp(B,T2)-fheatCp(B,T1))/DT);
}

```

```

/*****Calcul of Adiabatic Temperature Change*****/
float fdeltaT(float T)
{
    float DST, CpH, DTad;
    DST=fEntropy(Binitial,T)-fEntropy(Bfinal,T);
    CpH=fheatCp(Bfinal,T);
    if(CpH==0.0){ printf("ERROR_NULL VALUE FOR CpH");}
    DTad=DST*T/CpH;
    return(DTad);
}

```

***** *PROG3* *****/

Ce programme permet de calculer les fractions optimales du réfrigérant composite opérant suivant un cycle d'Ericsson, à partir des données de changements d'entropie magnétique des différents matériaux constitutifs.

A. Smaïli, le 10 juin 1995

/*****Using Molecular Field Theory to calculate Magnetic Entropy *****/

```

#include <stdio.h>
#include <math.h>
#define Mu 9.27410e-24
#define k 1.38062e-23
#define NULL 0
/*****Declaration of Global Variables*****/
float fdSm(float,float);
float fSm(float, float);
float fXc(float, float);
double funct1(double);
double funct2(double);
float X, Xc, BJ, dBJ,dX, alfa[20][20], bita[20], gam, Tinitial, Tfinal;
float g, J, Tc, a, b, gama, h, molMass, tabmolMass[20];
float tabg[20], tabJ[20], tabTc[20];
main() {
    int i, j, m, nub, N;
    float Som[20], opr[20], tabN[20], tabl[20][20];
    float DeltaScom, DeltaSmI[20], DeltaSmF[20];
    float B1, B2, T;
    FILE *textfile;
    printf("\nPLEASE ENTER THE VALUES OF PARAMETER;

```

```

        STARTING WITH LOWEST CURIE TEMPERATURE\n");
    printf("\nMATERIAL NUMBER; nub= ");
    scanf("%d", &nub);
    for (i= 1; i<=nub; ++i) {
        printf(" LANDE FACTOR; g = ");
        scanf("%f", &tabg[i]);
        printf("TOTAL ANGULAR MOMENTUM; J = ");
        scanf("%f", &tabJ[i]);
        printf("CURIE TEMPERATURE(K); Tc= ");
        scanf("%f", &tabTc[i]);
        printf("MOLAR MASS (kg); molMass= ");
        scanf("%f", &tabmolMass[i]);
    }
    printf("INITIAL TEMPERATURE; Tinitial=");
    scanf("%f",&Tinitial);
    printf("FINAL TEMPERATURE; Tfinal=");
    scanf("%f",&Tfinal);
    printf("TEMPERATURE STEP; h=");
    scanf("%f",&h);
    printf("LOW FIELD; B1=");
    scanf("%f", &B1);
    printf("HIGH FIELD; B2=");
    scanf("%f",&B2);
    if((textfile = fopen("sample.dat", "w")) == NULL)
        printf("\nERROR - Cannot open the designated file\n");
    else
        //*****Calcul of alfa[i][j]: coef of Matrix; and bita[j]*****
        for(i=1;i<=nub-1;++i) {
            for(j=1;j<=nub;++j) {
                J=tabJ[j];
                g=tabg[j];
                Tc=tabTc[j];
                molMass=tabmolMass[j];
                a = (2.*J+1.)/(2.*J);
                b = 1./(2.*J);
                gama = 3.*k*Tc/(g*Mu*(J+1.));
                DeltaSmF[j]=(fSm(B1,tabTc[i+1])-fSm(B2,tabTc[i+1]))/molMass;
                DeltaSmI[j]=(fSm(B1,tabTc[i])-fSm(B2,tabTc[i]))/molMass;
                alfa[i][j]=(DeltaSmF[j]-DeltaSmI[j]);
            }
        }
    for(j=1;j<=nub;++j) {
        alfa[nub][j]=1;
        if(j!=nub)
            bita[j]=0;
    }

```

```

else
    bita[j]=1;
}
//*****Calcul of Optimum Molar Fractions for each element for
//Composite: opr[1]*A[1]-opr[2]*A[2]....opr[nub]*A[nub]*****
for(j=1;j<=nub-1;++j) {
    if(alfa[j][j]==0){ printf("ERROR_NULL VALUE FOR alfa");
        break;}
    for(i=j+1;i<=nub;++i){
        tabl[i][j]=alfa[i][j]/alfa[j][j];
        if (tabl[i][j]==0) continue;
        for(m=j;m<=nub;++m){
            alfa[i][m]=alfa[i][m]-tabl[i][j]*alfa[j][m];
        }
        bita[i]=bita[i]-tabl[i][j]*bita[j];
    }
}
opr[nub]=bita[nub]/alfa[nub][nub];
for(i=nub-1;i>=1;--i) {
    Som[i]=0;
    for(j=i+1;j<=nub;++j) {
        Som[i]+=alfa[i][j]*opr[j];
    }
    opr[i]=(bita[i]-Som[i])/alfa[i][i];
}
for(i=1;i<=nub;++i) {
    fprintf(textfile,"\n%d %.4f\n", i, opr[i]);
}
//***** Calcul of Composite Entropy:DeltaScom *****
N=(int)(Tfinal-Tinitial)/h;
for(m=0;m<=N;++m) {
    DeltaScom=0;
    for(i=1;i<=nub;++i) {
        T=h*m+Tinitial;
        J=tabJ[i];
        g=tabg[i];
        Tc=tabTc[i];
        molMass=tabmolMass[i];
        a = (2.*J+1.)/(2.*J);
        b = 1./(2.*J);
        gama = 3.*k*Tc/(g*Mu*(J+1.));
        DeltaScom+=opr[i]*(fSm(B1,T)-fSm(B2,T))/molMass;
    }
    fprintf(textfile,"%0.1f %.4f\n", T, DeltaScom);
}

```

```

fclose(textfile);
return 0;
}
//***** Calculation of Magnetic Entropy *****
float fSm(float B, float T) {
    X=fXc(B,T);
    return (8.31*(log(func1(a*X))-log(func1(b*X))-BJ*X));}
float fXc(float B,float T) {
    Xc=10.0;
    do
    {
        X=Xc;
        BJ=a*func2(a*X)-b*func2(b*X);
        Xc=(g*J*Mu*B/k+3*Tc*BJ*J/(J+1))/T;
    }
    while(fabs(X-Xc) > 1e-7);
    return(Xc);
}
double func1(double x) {return(sinh(x));}
double func2(double x) {return( 1.0/tanh(x));}

//*****Using Experimental values of Magnetic Entropy Changes****
#include <stdio.h>
#include <math.h>
main(int argc, char *argv[]) {
    float T[200],a,b,diffDS,lamda,diffTemp;
    float alfa[10][10],bita[10],Tinitial,Tfinal,stepT;
    float som[10][10],Som[10],opr[10],tabN[10],tabl[10][10];
    float DeltaScom[200],Temp[10][50], DSmax;
    float DeltaSm[10][50],deltaSmn[10][200];
    float Mu=0.0,sigma=0.0,SD;
    double diff;
    int i,j,nub,m,N[10],NTemp[8],NTempn;
    FILE *data, *textfile;
    if(argc < 3)
    {
        printf("Error: you must input a file name\n");
        printf("      as well as a output one");
        exit(EXIT_FAILURE);
    }

    printf(" Number of Material; nub= ");
    scanf("%d", &nub);

```

```

    printf("\nmaximum iteration number for the whole temperature range [Ti,Tf];
    NTempn=");
    scanf("%d", &NTempn);
    printf("Tinitial=");
    scanf("%f",&Tinitial);
    printf("Tfinal=");
    scanf("%f",&Tfinal);
    for(i=1;i<=nub; ++i){
        if((data=fopen(argv[i], "r"))==NULL)
            printf("\nERROR - Cannot open the designated file\n");
        else
            j=0;
            do
            {
                j+=1;
                fscanf(data,"%f %f", &a, &b);
                Temp[i][j]=a;
                DeltaSm[i][j]=fabs(b);
            }
            while(Temp[i][j]!=Temp[i][j-1]);
            NTemp[i]=j-1;
        }
    fclose(data);
    //*****Calcul of alfa[i][j]: coef of Matrix; and bita[j]*****
    stepT=(Tfinal-Tinitial)/(NTempn-1);
    for(i=1;i<=nub;++i){
        for(m=1;m<=NTempn;++m){
            T[m]=Tinitial+(m-1)*stepT;
            j=1;
            do
            {
                if(fabs(Temp[i][j]- T[m])<1.e-3)
                {
                    deltaSmn[i][m]=DeltaSm[i][j];
                    break;
                }
                j+=1;
            }
            while(j<=NTemp[i]);
            if(fabs(T[m]-Temp[i][j])>1.e-3)
            {
                j=1;
                do
                {
                    if((T[m]>Temp[i][j])&&(T[m]<Temp[i][j+1]))

```

```

        {
            diffDS=fabs(DeltaSm[i][j]-DeltaSm[i][j+1]);
diffTemp=Temp[i][j+1]-Temp[i][j];
            lamda=diffDS/diffTemp;
            if(DeltaSm[i][j+1]>DeltaSm[i][j])
                deltaSmn[i][m]=lamda*(T[m]-Temp[i][j])+DeltaSm[i][j];
            else
                deltaSmn[i][m]=-lamda*(T[m]-Temp[i][j])+DeltaSm[i][j];
            break;
        }
        j+=1;
    }
    while(j<=NTemp[i]-1);
}

}

for(i=1;i<=nub;++i){
    DSmax=0;
    for(j=1;j<=NTempn;++j){
        if(DSmax<deltaSmn[i][j])
        {
            DSmax=deltaSmn[i][j];
            N[i]=j;
        }
    }
}

for(i=1;i<=nub-1;++i) {
    for(j=1;j<=nub;++j) {
        alfa[i][j]=(deltaSmn[j][N[i+1]]-deltaSmn[j][N[i]]);
    }
}

for(j=1;j<=nub;++j) {
    alfa[nub][j]=1;
    if(j!=nub)bita[j]=0;
    else
        bita[j]=1;
}

//***** Calcul of optimum molar fractions for each element for composite:
// opr[1]*A[1]-opr[2]*A[2]....opr[nub]*A[nub] *****
for(j=1;j<=nub-1;++j) {
    if(alfa[j][j]==0){ printf("ERROR_NULL VALUE FOR alfa");
        break;}
    for(i=j+1;i<=nub;++i){
        tabl[i][j]=alfa[i][j]/alfa[j][j];
    }
}

```

```

        if (tabl[i][j]==0) continue;
        for(m=j;m<=nub;++m){
            alfa[i][m]=alfa[i][m]-tabl[i][j]*alfa[j][m];
        }
        bita[i]=bita[i]-tabl[i][j]*bita[j];
    }
}
opr[nub]=bita[nub]/alfa[nub][nub];
for(i=nub-1;i>=1;--i) {
    Som[i]=0;
    for(j=i+1;j<=nub;++j) {
        Som[i]+=alfa[i][j]*opr[j];
    }
    opr[i]=(bita[i]-Som[i])/alfa[i][i];
}
//*****Calcul of composite entropy:DeltaScom*****
if((textfile = fopen("sample.dat", "w")) == NULL)
    printf("\nERROR - Cannot open the designated file\n");
else
    for(m=1;m<=NTempn;++m) {
        DeltaScom[m]=0;
        for(i=1;i<=nub;++i) {
            DeltaScom[m] +=opr[i]*deltaSmn[i][m];
        }
        fprintf(textfile,"%0.1f %0.4f\n", T[m], DeltaScom[m]);
        Mu+=DeltaScom[m];
    }
//*****Calcul of Mean and Standard deviation values*****
Mu/=NTempn;
for(m=1;m<=NTempn;++m) {
    diff=DeltaScom[m]-Mu;
    sigma+=pow(diff,2.0);
}
sigma/=NTempn;
SD=pow(sigma,0.5);
for(i=1;i<=nub;++i) {
    fprintf(textfile,"%d %0.4f\n",i, opr[i]);
}
fprintf(textfile,"%0.6f %0.4f\n",SD, Mu);
fclose(textfile);
return 0;
}

```



```

char car;
FILE *textfile,*textfile1,*textfile2;
printf("Tmin= ");
scanf("%f",&Tmin);
printf("Tmax= ");
scanf("%f",&Tmax);
for(i=1;i<=2;++i)
{
    printf("Lande's g factors; g = ");
    scanf("%f", &g);
    printf("Total angular momentum; J = ");
    scanf("%f", &J);
    printf("Debye temperature (K), thetaD= ");
    scanf("%f", &thetaDA[i]);
    printf("Electron heat capacity coefficient (J/mol K^2), GAMA= ");
    scanf("%f", &GamaA[i]);
    printf("Curie temperature (K), Tc= ");
    scanf("%f", &tabTcA[i]);
    GA[i]=pow(g-1,2)*(J+1)*J;
    J*=J+1;
    J*=pow(g,2);
    Meff[i]=J;
}
printf(" mat. number; nub= ");
scanf("%d", &nub);
for(i=1;i<=nub;++i) {
    printf("Molar ratio; y= ");
    scanf("%f", &taby[i]);
}
printf("Tinitial= ");
scanf("%f",&Tinitial);
printf("Tfinal= ");
scanf("%f",&Tfinal);
printf("Tstep= ");
scanf("%f", &Tstep);
printf("Low Magnetic field: Binitial= ");
scanf("%f", &Binitial);
printf("High Magnetic field;initial value : B1= ");
scanf("%f", &B1);
printf("High Magnetic field; final value: B2= ");
scanf("%f", &B2);
printf("Magnetic field step: stpB= ");
scanf("%f", &stpB);
printf("Ideal const given by d(DT)/dT; slop= ");
scanf("%f", &slop);

```

```

printf("Exponent of (T/Tfinal) xp= ");
scanf("%f", &xp);
if((textfile=fopen("IdeltaT.dat","w"))==NULL)
    printf("\nERROR - Cannot open the designated file\n");
else
if((textfile1=fopen("Entp.dat","w"))==NULL)
    printf("\nERROR - Cannot open the designated file\n");
if((textfile2=fopen("Hcap.dat","w"))==NULL)
    printf("\nERROR - Cannot open the designated file\n");
INofTemp=(Tfinal-Tinitial)/Tstep;
N=(int)INofTemp;
for(i=1;i<=nub;++i) {
    DeGen=(GA[2]-GA[1])*taby[i]+GA[1];
    totlMeff=(Meff[2]-Meff[1])*taby[i]+Meff[1];
    fy=DeGen/totlMeff;
    rsqfy=pow(fy,0.5);
    tabg[i]=1/(1-rsqfy);
    g=tabg[i]-1;
    Gy=4*DeGen/pow(g,2)+1;
    tabJ[i]=(pow(Gy,0.5)-1)/2;
    Gama[i]=taby[i]*GamaA[2]-(1-taby[i])*GamaA[1];
    thetaD[i]=thetaDA[2]*pow(taby[i],1./3.)+thetaDA[1]*pow(1-taby[i],1./3.);
    if(taby[nub]==1.0)tabTc[nub]=tabTcA[2];
    if(taby[1]==0.0)tabTc[1]=tabTcA[1];
    if((taby[i]!=1.0)&&(taby[i]!=0.0))tabTc[i]=46.0*pow(DeGen,2./3.);
}
for(Bfinal=B1;Bfinal<=B2;Bfinal+=stpB){
l=1;
do
{
//*****Calcul of alfa[i][j]: Coef. of Matrix; and bita[j]*****
for(i=1;i<=nub-1;++i) {
    for(j=1;j<=nub;++j) {
        J=tabJ[j];
        g=tabg[j];
        Tc=tabTc[j];
        GAMA=Gama[j];
        ThetaD=thetaD[j];
        a=(2.*J+1.)/(2.*J);
        b=1./(2.*J);
        gama=3.*k*Tc/(g*Mu*(J+1.));
        T1=tabTc[i+1];
        fTadiab=fdeltaT(T1,xp);
        DeltaSh=fSt(Bfinal,T1)-fSt(Binitial,T1-fTadiab);
        T2=tabTc[i];

```

```

        fTadiab=fdeltaT(T2,xp);
        DeltaSc=fSt(Bfinal,T2)-fSt(Binitial,T2-fTadiab);
        printf("%.6f %.6f %.6f %.6f\n", DeltaSh,DeltaSc,T1,T2);
        alfa[i][j]=DeltaSh-DeltaSc;
    }
}
for(j=1;j<=nub;++j)
{
    alfa[nub][j]=1;
    if(j!=nub)
        bita[j]=0;
    else
        bita[j]=1;
}
//*****
//Calcul of Optimum Molar Fractions for each element for composite:
//opr[1]*A[1]-opr[2]*A[2]....opr[nub]*A[nub]
//*****
for(j=1;j<=nub-1;++j) {
    if(alfa[j][j]==0){ printf("ERROR_NULL VALUE FOR alfa");
        break;
    }
    for(i=j+1;i<=nub;++i){
        tabl[i][j]=alfa[i][j]/alfa[j][j];
        if (tabl[i][j]==0) continue;
        for(m=j;m<=nub;++m){
            alfa[i][m]=alfa[i][m]-tabl[i][j]*alfa[j][m];
        }
        bita[i]=bita[i]-tabl[i][j]*bita[j];
    }
}
opr[nub]=bita[nub]/alfa[nub][nub];
for(i=nub-1;i>=1;--i) {
    Som[i]=0;
    for(j=i+1;j<=nub;++j) {
        Som[i]+=alfa[i][j]*opr[j];
    }
    opr[i]=(bita[i]-Som[i])/alfa[i][i];
}
for(i=1;i<=nub;++i){
    if((opr[i]>1.0)||(opr[i]<0.0))
    {
        io=i;
        break;
    }
}

```

```

    }
    if((opr[io]>1.0)||opr[io]<0.0)
    {
        slop-=0.001;
        EPLamda=1;
        continue;
    }
    else
    {
        // ***** Calcul of DeltaScom / HeatCapcom *****
        somlamda=0;
        for(T=Tinitial;T<=Tfinal;T+=Tstep)
        {
            float stpn;
            stpn=(T-Tinitial)/Tstep;
            j=1+(int)stpn;
            deltaT[j]=((fScom(Binitial,T)-fScom(Bfinal,T))*T)/(Tfinal*fCpcom(Bfinal,T));
            somlamda+=deltaT[j]/pow(T/Tfinal,xp);
        }
        m=l;
        eps1=-(deltaT[N+1]-deltaT[N]-deltaT[2]+deltaT[1])/12-(deltaT[N+1]-
        2*deltaT[N]+deltaT[N-1]+deltaT[3]-2*deltaT[2]+deltaT[1])/24;
        eps2=-19*(deltaT[N+1]-3*deltaT[N]+3*deltaT[N-1]-deltaT[N-2]-
        deltaT[4]+3*deltaT[3]-3*deltaT[2]+deltaT[1])/720;
        Lamda[m]=(somlamda-deltaT[1]/2-deltaT[N+1]/2+eps1+eps2)/N;
        if(m==1)Lamda[m-1]=slop;
        l+=1;
        slop=Lamda[m];
        EPLamda=(Lamda[m-1]-Lamda[m])/Lamda[m];
        printf("%.6f %.6f\n", Lamda[m-1], Lamda[m]);
    }
}
while(fabs(EPLamda)>1.e-5);
fprintf(textfile,"Bfinal=%f Lamda=%.4f\n",Bfinal, Lamda[m]);
for(i=1;i<=nub;++i) {
    fprintf(textfile,"%d %.4f\n", i, opr[i]);
}
for(T=Tmin;T<=Tmax;T+=Tstep){
    DTop=(fScom(Binitial,T)-fScom(Bfinal,T))*T/fCpcom(Bfinal,T);
    DTid=Tfinal*Lamda[m]*pow(T/Tfinal,xp);
    ER=(DTid-DTop)/DTid;
    fprintf(textfile,"%0.1f %0.4f %0.4f %0.5f\n", T,DTop,DTid,ER);
}
for(T=Tmin;T<=Tmax;T+=Tstep){
    fprintf(textfile2,"%0.1f %0.4f %0.4f\n",T,fCpcom(Binitial,T),fCpcom(Bfinal,T));
}

```

```

    fprintf(textfile1,"%0.1f %0.4f %0.4f\n",T,fScom(Binitial,T),fScom(Bfinal,T));
}
fclose(textfile);
fclose(textfile2);
fclose(textfile1);
}
return 0;
}
float fdeltaT(float T,float xp)
{
    float DeltaTad;
    double t;
    t=(double)T/Tfinal;
    DeltaTad=Tfinal*slop*pow(t,xp);
    return(DeltaTad);
}
//*****Calculation of magnetic entropy*****
float fSm(float B,float T)
{
    X=fXc(B,T);
    return (8.31*(log(func1(a*X))-log(func1(b*X))-BJ*X));
}
//*****Numerical integration of D*****
float fintegral(float u)
{
    float Trap[100][100];
    float h[100], xvar;
    int l=0,j,m;
    h[0] = u;
    Trap[0][0]=h[0]*(func1(u))/2;
do
{
    float som=0;
    l+=1;
    h[l]=h[l-1]/2;
    for(m=1;m<=(int)pow(2,l-1);++m){
        xvar=(2*m-1)*h[l-1]/2.;
        som+=func1(xvar);}
    Trap[l][0]=(Trap[l-1][0]+h[l-1]*som)/2;
    for(j=1;j<=l;++j) {
        Trap[l][j]=(pow(4,j)*Trap[l][j-1]-Trap[l-1][j-1])/(pow(4,j)-1);
    }
}
while (fabs((Trap[l][l]-Trap[l-1][l-1])/Trap[l][l]) > 1e-5);
return(Trap[l][l]);

```

```

}

//*****Definition of function funct(x)*****
double funct(double x)
{return(pow(x,3)/(exp(x)-1));}
//*****Magnetic Specific Heat*****
float fCm(float B,float T)
{
    float gam, dX;
    X=fXc(B,T);
    gam=3*Tc*k/(g*Mu*(J+1));
    dX=-g*Mu*J*(B+gam*BJ)/(gam*g*Mu*J*T*fxzita(X)+k*pow(T,2));
    return(8.31*X*dX*T*fxzita(X));
}
//*****Total Specific Heat*****
float fCt(float B,float T)
{
    float u, D, CL, CE;
    u=ThetaD/T;
    D=fintegral(u);
    CL=24.93*(12*D*pow(u,-3)+3*u/(1-exp(u)));
    CE=GAMA*T;
    return(CE+CL+fCm(B,T));
}

//*****Total Entropy*****
float fSt(float B, float T)
{
    float u, D, SL, CE;
    u=ThetaD/T;
    D =fintegral(u);
    SL=8.31*(-3*log(1-exp(-u))+12*D*pow(1/u,3));
    CE=GAMA*T;
    return(CE+SL+fSm(B,T));
}
//*****Autocorrelation Function*****
float fXc(float B,float T)
{
    Xc=10.0;
    do
    {
        X=Xc;
        BJ=a*funct2(a*X)-b*funct2(b*X);
        Xc=(g*J*Mu*B/k+3*Tc*BJ*J/(J+1))/T;
    }
}

```

```

while(fabs(X-Xc)>1e-7);
return(Xc);
}
//*****Definition of fxzita*****
float fxzita(float x)
{
double var1,var2;
var1=1/funct1(a*x);
var2=1/funct1(b*x);
return(pow(a,2)*pow(var1,2)-pow(b,2)*pow(var2,2));
}
//*****Definition of funct1 ant funct2*****
double funct1(double x)
{return(sinh(x));}
double funct2(double x)
{return( 1.0/tanh(x));}
//*****Fraction of i th Total entropy*****
float fScom(float B, float T)
{
float Scom=0.0;
int i;
for(i=1;i<=nub;++i){
J=tabJ[i];
g=tabg[i];
Tc=tabTc[i];
GAMA=Gama[i];
ThetaD=thetaD[i];
a=(2.*J+1.)/(2.*J);
b=1./(2.*J);
gama=3.*k*Tc/(g*Mu*(J+1.));
Scom+=opr[i]*fSt(B,T);
}
return(Scom);
}
float fCpcom(float B, float T)
{
float Cpcom=0.0;
int i;
for(i=1;i<=nub;++i){
J=tabJ[i];
g=tabg[i];
Tc=tabTc[i];
GAMA=Gama[i];
ThetaD=thetaD[i];
a=(2.*J+1.)/(2.*J);

```



```

        b=1./(2.*J);
        gama=3.*k*Tc/(g*Mu*(J+1.));
        Cpcom+=opr[i]*fCt(B,T);
    }
    return(Cpcom);
}

```

***** **PROGS** *****

Ce programme permet de calculer la chaleur spécifique à partir des données expérimentales des changements de température adiabatique et d'entropie magnétique.

A. Smaïli, le 03 septembre 1996

```

#include <stdio.h>
#include <math.h>
#define NULL 0
#define DT 3.0
//*****Declaration of Global Variables*****
float funct(int,float);
float fHCapB(float);
float fHCap0(float);
float fintg(float,float);
float funct1(float,float);
float Temp[3][535],fT[3][535],Tinitial;
int j,NTemp[3];
main(int argc, char *argv[]) {
//*****Declaration of Local Variables*****
    float T,a,b,S0field,SHfield,CpHfield,Cp0field;
    float Tfinal,stepT;
    int i;
    FILE *data, *textfile;
    if(argc < 3)
    {
        printf("Error: you must input a file name\n");
        printf("      as well as a output one");
        exit(EXIT_FAILURE);
    }
    printf("First data file is DSm vs T, and Second is DTad vs T\n");
    printf("Tinitial=");
    scanf("%f",&Tinitial);
    printf("Tfinal=");
    scanf("%f",&Tfinal);

```

```

for(i=1;i<=2; ++i){
    if((data=fopen(argv[i], "r"))==NULL)
        printf("\nERROR - Cannot open the designated file\n");
    else
        j=0;
        do
        {
            j+=1;
            fscanf(data,"%f %f", &a, &b);
            Temp[i][j]=a;
            fT[i][j]=fabs(b);
        }
        while(Temp[i][j]!=Temp[i][j-1]);
        NTemp[i]=j-1;
    }
fclose(data);
/*****Calcul of Cp(T,B) and S(T,B)*****/
if((textfile = fopen("sample.dat", "w")) == NULL)
    printf("\nERROR - Cannot open the designated file\n");
else
    for(T=Tinitial;T<=Tfinal;T+=1.0){
        S0field=fintg(T,0.0);
        SHfield=fintg(T,1.0);
        CpHfield=fHCapB(T);
        Cp0field=fHCap0(T);
        fprintf(textfile,"%0.1f %0.5f %0.5f %0.5f %0.5f %0.5f\n", T,S0field,SHfield,
            Cp0field ,CpHfield,function(1,T));
    }
fclose(textfile);
return 0;
}
/*****Calcul of fDSm(T):1; or fDTad(T):2 function*****/
float funct(int i,float T){
    float Cp,C1,C2,slop;
    for(j=1;j<=NTemp[i]-1;++j){
        if((T<Temp[i][j+1])&&(T>Temp[i][j]))
        {
            C2=fT[i][j+1];
            C1=fT[i][j];
            slop=(C2-C1)/(Temp[i][j+1]-Temp[i][j]);
            Cp=slop*(T-Temp[i][j])+C1;
            break;
        }
        else if(T==Temp[i][j])
        {

```

```

        Cp=fT[i][j];
        break;
    }
}
return(Cp);
}
float fHCap0(float T){
    float T1,T2,dDSm,CB;
    T1=T-DT/2;
    T2=T+DT/2;
    dDSm=(funct(1,T2)-funct(1,T1))/DT;
    CB=fHCapB(T);
    return(CB+T*dDSm);
}
float fHCapB(float T){
    return(T*funct(1,T)/funct(2,T));
}
float fintg(float T,float B){
    float h, e, d, p=0, ip=0;
    int l;
    h=(T-Tinitial)/300.0;
    for(l=1;l<=299;++l){
        if((2*(l/2)-l)!=0)ip+=funct1(l*h+Tinitial,B);
        else p+=funct1(l*h+Tinitial,B);
    }
    e=funct1(300*h+Tinitial,B);
    d=funct1(Tinitial,B);
    return(h*(e+4*ip+2*p+d)/3);
}
float funct1(float T, float B){
    float varf;
    if(B==0)varf=fHCap0(T)/T;
    else varf=fHCapB(T)/T;
    return(varf);
}

```

ARTICLES

a final size of 0.25mm, and anneals. The GdDy did, however at finer mass between anneals. A varying labor content, and

ed a non-circular cross er, which might allow the irregularity by grain reduction in the thickness

wires of Dy, Gd and commercially pure RE generators requiring wire the work hardening has round the RE core. The ices, while preventing is Cu diffusion into the lation at final size. RE core to reduce the n be developed to more n through. In addition s such as Nd and Er3Ni y, the heat capacity of properties of existing

ontract no. DE-FG51-

ductor Week, vol. 8(36),

use near room

ida, K. Matsumoto, and n the liquid helium (1990), p. 1261. ermetallic compounds for Press, New York,

s, Centrifugal Eng. Vol. 40, "Plenum

re Earth Research

umerical data and id state physics, vol. 19,

regenerative magnetic New York, (1992), p.

Lett., 64(2), (1994)

COMPOSITE MAGNETIC REFRIGERANTS FOR AN ERICSSON CYCLE: NEW METHOD OF SELECTION USING A NUMERICAL APPROACH

A. Smaili and R. Chahine

Institut de recherche sur l'hydrogène
Université du Québec à Trois-Rivières
C.P. 500, Trois-Rivières, Qc. CANADA, G9A 5H7

ABSTRACT

The efficient operation of an Ericsson cycle requires the magnetic entropy change (ΔS) be constant as a function of temperature. To realize this condition using composite materials, a numerical method has been developed to determine the optimum proportions of the components. The Gd_xEr_{1-x} ($x = 0.69, 0.90$) alloys have been used to investigate the validity of the numerical method. The values of ΔS have been determined from experimental magnetization curves of these alloys, in the 0.1-9 T magnetic field and the 200-290 K range. The calculations have led to the mass ratio $y = 0.56$ for the composite $(Gd_{0.90}Er_{0.10})_y(Gd_{0.69}Er_{0.31})_{1-y}$. The ΔS of this composite is fairly constant in the 225-280 K range. To confirm this result, the magnetization curves of the composite material have been determined experimentally, and the corresponding ΔS was compared with the one predicted numerically. A good agreement was found proving the method's ability to properly determine the required fractions of the refrigerant's constituent materials.

INTRODUCTION

The concept of magnetic refrigeration is based on the principle of the magnetocaloric effect (MCE) in magnetic materials, where the entropy can change, when the material is subjected to changes in external magnetic field. In a single magnetic material, this effect is usually most pronounced in the vicinity of the magnetic-phase transition temperature, and it becomes weaker further away. Hence, a single magnetic working material will not suffice the design requirements of a magnetic refrigerator covering a large temperature span. Furthermore, a thermodynamic analysis shows that efficient operation of an ideal external regenerative cycle (e.g. Ericsson, Brayton) requires constant ΔS (or MCE) as a function of temperature in the refrigeration range¹. To satisfy this condition, composite magnetic materials must be used as refrigerants²⁻⁶. However, to the best of our knowledge, only one previous work⁶ has been reported on the selection process of such refrigerants, especially those composed of two materials. Therefore, in this paper, we propose a new numerical

method to determine the optimum proportions of any number of components for a refrigerant operating in an ideal Ericsson cycle.

DESCRIPTION OF THE NUMERICAL METHOD

A magnetic Ericsson refrigeration cycle, which consists of two isothermal steps and two isofield steps, can be easily described by using the temperature-entropy (T-S) diagram of the magnetic refrigerant, as shown in Figure 1. In the reversible case, the magnetic entropy change (or isothermal entropy change) induced by an external magnetic field H must remain constant ($\Delta S = \text{constant}$) between the cold reservoir temperature (T_c) and the hot reservoir temperature (T_h). This means the cycle will have a thermodynamic efficiency equivalent to that of a Carnot cycle. Consequently, in order to fulfill ΔS constancy, a composite magnetic material must be used, as mentioned above. To determine the optimum proportions of the components, we proceed as follows.

Let us consider a refrigerant composed of n magnetic materials in the y_1, y_2, \dots, y_n proportions, having different transition temperatures $T_o^1, T_o^2, \dots, T_o^n$ conveniently positioned in the required temperature $[T_c, T_h]$ range. The magnetic entropy change of this composite material can be described as

$$\Delta S_{\text{com}} = \sum_{j=1}^n y_j \Delta S_j \quad (1)$$

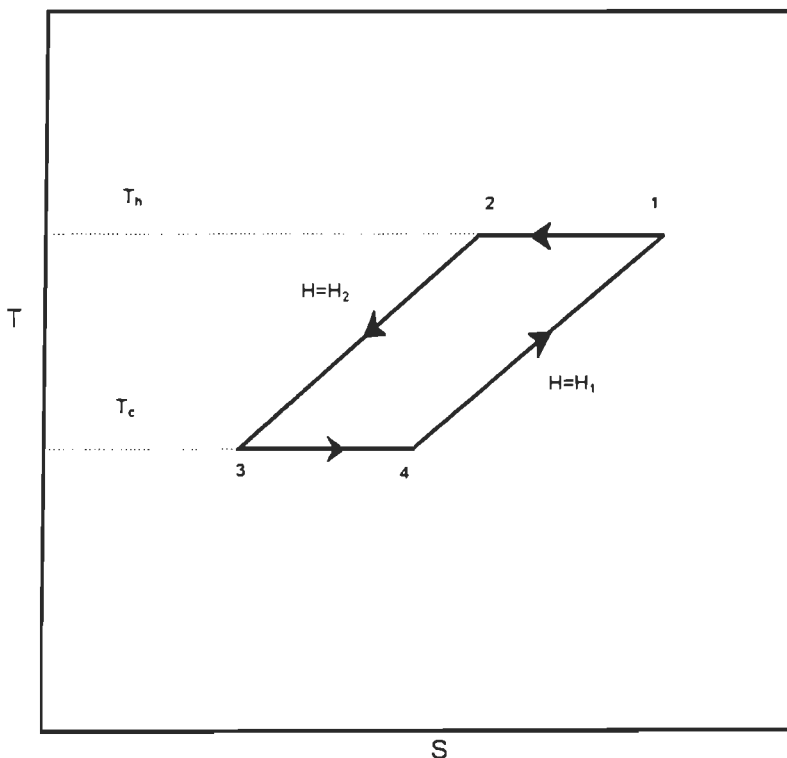


Figure 1. Ideal magnetic Ericsson Cycle

For an ideal composite
Eq.(1) leads to

for $i = 1, 2, \dots, n-1$.

Thus, combining this

where α_i are given by

The numerical solution
Here ΔS_j is the magr
using the following th

where the magnetizati
magnetic field. In the
be calculated theoretic

$B_j(X)$ is the Brillouin
by

which can be solved by
angular momentum qu
Boltzmann constant, μ_B

RESULTS AND DISCU

Gd_xEr_{1-x} alloys wi
an arc furnace equippe
electrode. Chemical ana

of components for a

For an ideal composite refrigerant, ΔS_{com} is constant in the temperature $[T_c, T_h]$ range, and Eq.(1) leads to

$$\sum_{j=1}^n y_j [\Delta S_j(T_o^{i+1}) - \Delta S_j(T_o^i)] = 0, \quad (2)$$

for $i = 1, 2, \dots, n-1$.

Thus, combining this equation and using the fact that $\sum_{j=1}^n y_j = 1$, we obtain

$$\begin{bmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \dots & \alpha_{1n} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \dots & \alpha_{2n} \\ \dots & \dots & \alpha_{ij} & \dots \\ \alpha_{n1} & \dots & \alpha_{nn-1} & \alpha_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \dots \\ y_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \dots \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}, \quad (3)$$

where α_{ij} are given by

$$\begin{aligned} \alpha_{ij} &= \Delta S_j(T_o^{i+1}) - \Delta S_j(T_o^i); & \text{if } i \leq n-1 \\ \alpha_{ij} &= 1; & \text{if } i = n. \end{aligned} \quad (4)$$

(1)

The numerical solution of Eq.(3) yields the corresponding optimum proportions y_j .

Here ΔS_j is the magnetic entropy change of j^{th} magnetic material, and can be calculated using the following thermodynamic equation

$$\Delta S = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH; \quad (5)$$

where the magnetization M is determined experimentally as a function of temperature and magnetic field. In the case of simple ferromagnetic, approximate values of $M(H, T)$ can also be calculated theoretically from statistical mechanics as follows:

$$M(H, T) = Ng_J \mu_B B_J(X). \quad (6)$$

$B_J(X)$ is the Brillouin function; and X according to molecular field theory (MFT), is given by

$$X = \frac{g_J \mu_B B}{kT} + \frac{3\theta_c J B_J(X)}{T(J+1)}, \quad (7)$$

which can be solved by iteration; and where g_J is the Landé splitting factor, J is the total angular momentum quantum number, N is the number of spins per unit mass, k is the Boltzmann constant, μ_B is the Bohr magneton, and θ_c is the Curie temperature.

RESULTS AND DISCUSSIONS

Gd_xEr_{1-x} alloys with $x = 0.90$ and 0.69 were prepared in an inert gas atmosphere, using an arc furnace equipped with a copper water-cooled hearth and a non consumable tungsten electrode. Chemical analysis was used to verify the composition of the alloys.

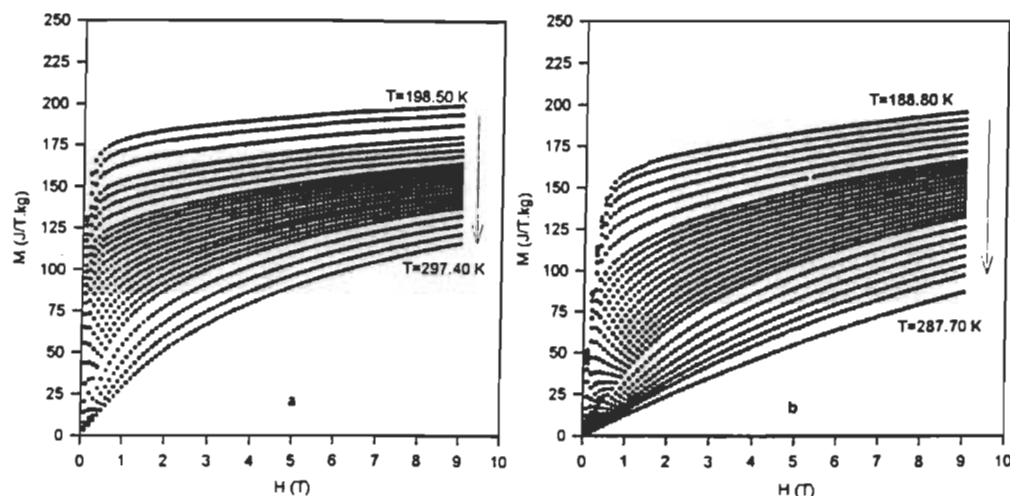


Figure 2. Magnetic field dependence of isothermal magnetization for: a) $Gd_{0.90}Er_{0.10}$ and b) $Gd_{0.69}Er_{0.31}$ at various temperatures.

The magnetization of $Gd_{0.90}Er_{0.10}$ and $Gd_{0.69}Er_{0.31}$ was measured using a Physical Property Measurement System (PPMS) from Quantum Design, San Diego, CA. The magnetic field was varied from 0.1 to 9 T and the temperature of the sample from 200 K to 290 K. The magnetization curves are plotted in Figure 2. From these curves the corresponding values of ΔS were calculated from Eq.(5) through numerical integration. The results are presented in Figure 3, and compared with those approximated by the molecular field theory. It can be seen that the theoretical and experimental curves coincide sufficiently well at high temperatures ($T > \theta_c$). However, at low temperatures ($T \leq \theta_c$), some deviations of the theoretical values from the experimental ones can be noted. This is due to the inability of molecular field theory to describe accurately enough the amount of magnetization at low temperatures⁷.

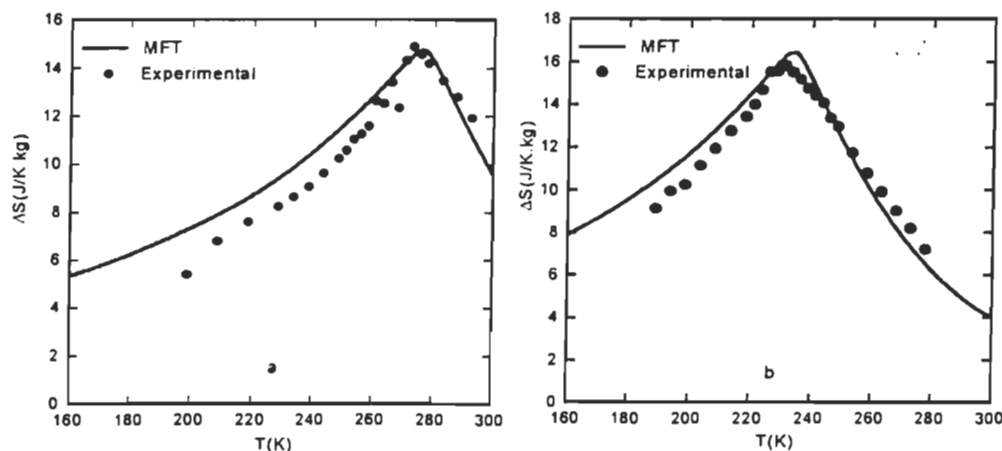


Figure 3. Temperature dependence of ΔS for: a) $Gd_{0.90}Er_{0.10}$ and b) $Gd_{0.69}Er_{0.31}$ in a magnetic field of 9 T; the values of the parameters g_J , J and θ_c used for calculations are respectively: a) 1.86, 3.97, 275.7 K; and b) 1.68, 4.58, 233.2 K.

Figure 4. Temperature dependence of the component.

We have considered the temperature range between $T_c = 225$ K and $T = 290$ K for $Gd_{0.90}Er_{0.10}$ is as shown in Figure 4. The experimental values and theoretical values of ΔS are compared with those corresponding to the molecular field theory, respectively. Figure 4 shows that the experimental values from Eq.(1). These values are lower than the whole temperature range, and the experimental values are lower than the experimental values.

Finally, to compare the experimental values of the composite refrigerator with the theoretical values (see Figure 5), and the experimental values.

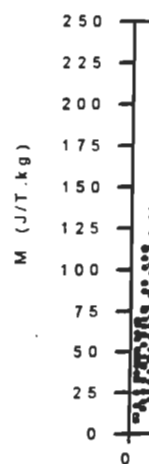


Figure 5. Magnetic field dependence of isothermal magnetization for $Gd_{0.90}Er_{0.10}$ at various temperatures.

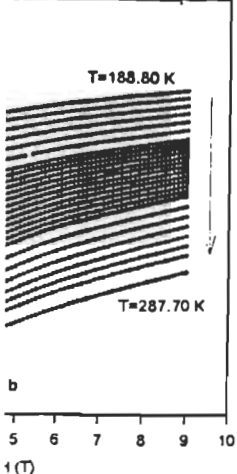


Figure 3b) $Gd_{0.69}Er_{0.31}$ at

ed using a Physical
n Diego, CA. The
ample from 200 K to
m these curves the
umerical integration.
pproximated by the
ental curves coincide
nperatures ($T \leq \theta_c$),
an be noted. This is
ough the amount of

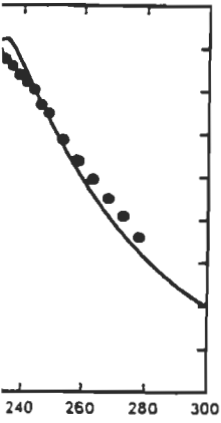


Figure 3a) 1.86, 3.97, 275.7

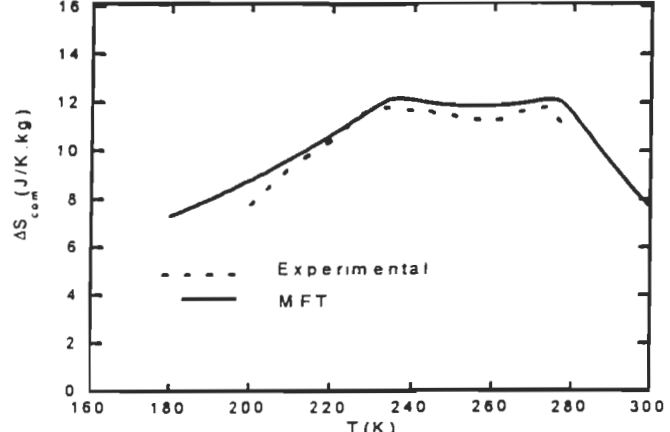


Figure 4. Temperature dependence of ΔS_{com} obtained from experimental and theoretical data of ΔS of each component.

We have considered the composite $Gd_{0.90}Er_{0.10}-Gd_{0.69}Er_{0.31}$ as a refrigerant operating between $T_c = 225$ K and $T_h = 280$ K, under fields $H_1 = 0.1$ T and $H_2 = 9$ T. The mass ratio of $Gd_{0.90}Er_{0.10}$ is assumed to be y , while that of $Gd_{0.69}Er_{0.31}$ to be $(1-y)$. The experimental and theoretical values of ΔS of the individual components were used to calculate the corresponding optimum value of y . The solution of Eq.(3) have led to $y = 0.56$ and 0.66 respectively. Figure 4 shows the corresponding temperature variation of ΔS_{com} calculated from Eq.(1). These results clearly show that ΔS_{com} is constant to within $\pm 2.5\%$ over the whole temperature range. One can also note that the theoretical curve is consistently higher than the experimental one.

Finally, to confirm the validity of the numerical method, the magnetization of the composite refrigerant $(Gd_{0.90}Er_{0.10})_{0.56}(Gd_{0.69}Er_{0.31})_{0.44}$ was determined experimentally (see Figure 5), and ΔS_{com} was directly calculated via Eq.(5).

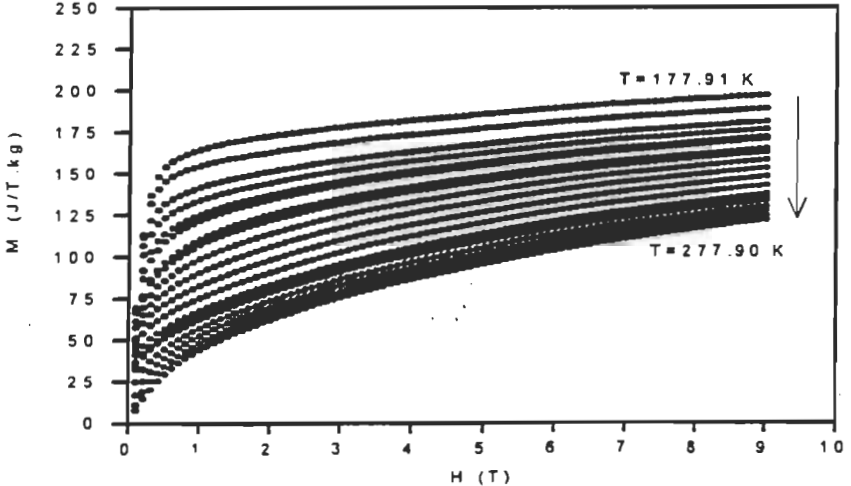


Figure 5. Magnetic field dependence of isothermal magnetization for the composite $(Gd_{0.90}Er_{0.10})_{0.56}(Gd_{0.69}Er_{0.31})_{0.44}$ at various temperatures.

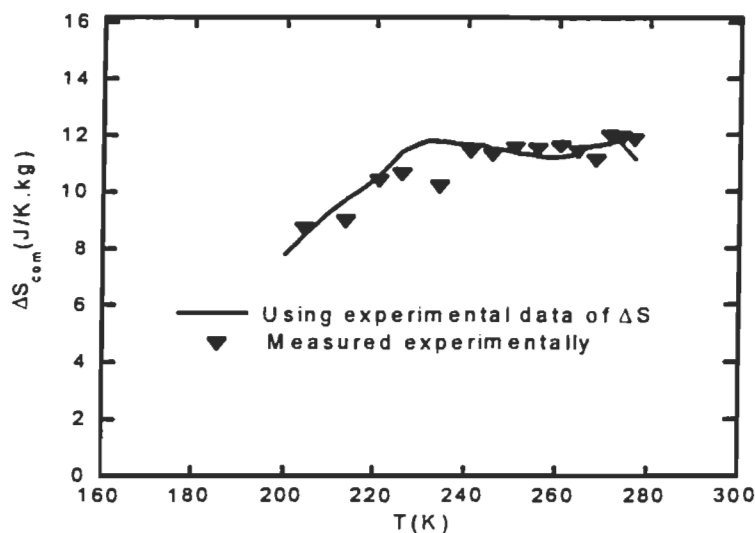


Figure 6. Temperature dependence of ΔS_{com} obtained from magnetization curves (Figure 5), and calculated numerically using experimental values of ΔS of each component.

The results are presented in Figure 6, and compared with those predicted by the numerical method. A good agreement was found, thus proving the numerical method's ability to properly determine the composition of promising refrigerants.

CONCLUSION

We have developed and tested experimentally a numerical method to determine the composition of promising refrigerants for an ideal magnetic Ericsson cycle. Consequently, this method can be used both for preliminary screening of magnetic refrigerants, using the molecular field theory, and for the assessment of promising composite refrigerants using experimental values of ΔS of each component.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank Dr. M. Földeäki and Dr. B.R. Gopal for their help in material preparation and in the magnetization measurements respectively. This work was carried out under a grant from Ministère des Ressources naturelles du Québec.

REFERENCES

1. C.R. Cross et al. "Optimal Temperature-Entropy curves for Magnetic Refrigeration," *Adv. Cryog. Eng.*, Vol. 33, pp. 767 (1988).
2. T. Hashimoto et al. "New Application of Complex Magnetic Materials to the Magnetic Refrigerant in an Ericsson Magnetic Refrigerator," *J Appl. Phys.* Vol. 62 (9), pp. 3873 (1987).
3. A. M. Tishin, "Working Substances for Magnetic Refrigerators," *Cryog.* Vol. 30, pp. 720 (1990).
4. G. S. Burkhanov et al. "The Use of Gadolinium-Dysprosium rare-earth Alloys as the Working Substance of refrigerators," *Sov. Tech. Phys. Lett.* Vol. 17 (5), pp 353 (1991).
5. K. A. Gschneider et al. "New Magnetic Refrigeration Materials for the Liquefaction of Hydrogen," preprint of a paper presented at the 1993 Cryogenic Engineering Conference.
6. W. Dai, "Regenerative Balance in Magnetic Ericsson Refrigeration Cycles," *J. Appl. Phys.* Vol. 71 (10), pp. 5272 (1992).

NEW Er-BASED MAGNETIC REI

V.K.

¹Am

Iowa

²Astr

5800

ABSTRACT

High magnetic f
as-cast alloys: Er_3AlC
them can be used as c
temperature. Only or
remaining three alloys
 Er_3AlC probably orde
~5 K) non-magnetic
 $\text{Er}_3\text{AlC}_{0.1}$) show a s
maximum adiabatic t
change from 0 to 7.5
gradually decreases f
increases from ~5 K t
rise for the ErAgGa is
that of the ~50:50 mix

INTRODUCTION

The practical app
regenerator (AMR) co
produce an adequate
reported the discovery
20-50 K, which makes
Another important pro

Composite materials for Ericsson-like magnetic refrigeration cycle

A. Smaïli and R. Chahine^{a)}

*Institut de Recherche sur l'Hydrogène, Université du Québec à Trois-Rivières, C.P. 500,
Trois-Rivières, Quebec, Canada, G9A 5H7*

(Received 6 May 1996; accepted for publication 8 October 1996)

The ideal magnetic Ericsson refrigeration cycle should have a constant induced magnetic entropy change as a function of temperature over the whole refrigeration range. To realize this condition using composite materials, a numerical method has been developed to determine the optimum proportions of the component materials in such refrigerants. This paper investigates the effects of increasing the number (n) of the components on the constancy of the magnetic entropy change of the composite (ΔS_{com}), and suggests some new composite refrigerants. For this purpose, the $\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x$ (with $x=0, 0.12, 0.28, 0.49$, and 0.70) alloys, have been used. The values of ΔS have been calculated both from mean-field theory as well as from experimental magnetization curves of these alloys, in the $0.1\text{--}7\text{ T}$ magnetic field range and the $200\text{--}300\text{ K}$ temperature range. Two sets of composite materials have then been proposed as refrigerants, operating, respectively, over the temperature range $240\text{--}290\text{ K}$ and $210\text{--}290\text{ K}$. The ΔS data of the individual $\text{Gd}\text{--}\text{Dy}$ alloys were then used to calculate the optimum mass ratio of the composites. The resultant ΔS_{com} is practically constant in the required temperature range and amounts to 8.0 and 7.3 J/kg K for the two respective sets. The results show that a subsequent increase of n can improve the constancy of the value of ΔS_{com} , and, hence, the corresponding refrigerant should operate more efficiently. Thus, it is found that the appropriate values of n are 3 and 4 , respectively, for the first and the second set. © 1997 American Institute of Physics. [S0021-8979(97)01702-7]

I. INTRODUCTION

Magnetic refrigeration (MR) research in the temperature region $20\text{--}300\text{ K}$ has intensified in recent years^{1–5} due to its potential use in gas liquefaction and other cooling applications with higher efficiency in comparison to conventional gas refrigerators. Two important aspects are being pursued in the advancement of MR technology. The first is related to refrigerator design,^{2,3,6–9} and the second to the development of suitable magnetic refrigerants for different temperature ranges,^{10–14} which is the focus of the present work.

Magnetic refrigeration is based on the principle of the magnetocaloric effect (MCE) in magnetic materials, where the entropy (S) can change, when the material is subjected to changes in external magnetic field. In a single magnetic material, the MCE is usually most pronounced in the vicinity of the magnetic phase transition temperature and diminishes further away. Furthermore, the MCE at the transition peak is around 2 K/T . Consequently, large temperature-span magnetic refrigerators are based on regenerative cycles either with internal regeneration as in the active magnetic refrigeration⁹ cycle or with external regeneration, like the Ericsson^{1,3} (EMR) cycle. The magnetic entropy change requirements as a function of temperature are dictated by the type of cycle used. In this work, we consider only the case of the EMR cycle depicted in Fig. 1. Thermodynamic analysis shows that efficient operation of an ideal Ericsson cycle requires a constant induced magnetic entropy change ($\Delta S = \text{constant}$) as a function of temperature over the required operating range. Therefore, a single magnetic working material will not suffice the design requirements of a magnetic

refrigerator covering a large temperature span. To satisfy this condition, composite magnetic materials seem to be the most promising choice.^{15–18} However, to the best of our knowledge, no extensive work in this area has been reported in the literature, and most of those that have been, are focused on two-components systems. In addition, only one work¹⁵ on the selection process of such refrigerants has been published, limited especially to binary composites. Therefore, in our previous work,¹⁶ we developed and tested experimentally a new numerical method to determine the optimum proportions of any number of magnetic materials for refrigerants operating under an ideal Ericsson cycle. In the present paper, we use this method to investigate the effect of increasing the number of magnetic materials in a refrigerant, on the constancy of the resulting magnetic entropy change. Section II briefly describes the numerical approach. Section III presents our material preparation technique and the subsequent magnetization measurements. Finally, in Sec. IV, we discuss our results and reach conclusions.

II. NUMERICAL APPROACH

An Ericsson magnetic refrigeration cycle, which consists of two isothermal steps and two isofield steps, can be easily described by using the temperature–entropy ($T\text{--}S$) diagram of the magnetic refrigerant, as shown in Fig. 1. In the reversible case, the magnetic entropy change (or isothermal entropy change) induced by an external magnetic field H must remain constant ($\Delta S = \text{constant}$) between the cold reservoir temperature (T_c) and the hot reservoir temperature (T_h). This means the cycle will have a thermodynamic efficiency equivalent to that of a Carnot cycle. Consequently, to fulfill the ΔS constancy condition, a composite magnetic material

^{a)}Electronic mail: chahine@uqtr.quebec.ca

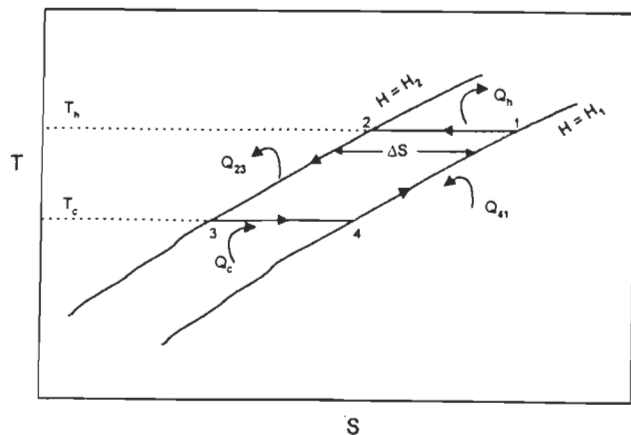


FIG. 1. Ideal magnetic Ericsson cycle (1→2→3→4). Here, ΔS is the isothermal entropy change between two kinds of isofield processes. $Q_h (= T_h \cdot \Delta S)$ and $Q_c (= T_c \cdot \Delta S)$ are, respectively, the heats released to the hot reservoir and absorbed from the cold reservoir per cycle. Q_{23} and Q_{41} are, respectively, the heats transferred into and out of the regenerator in the two isofield processes.

must be used as mentioned above. To determine the optimum proportions of the components, we proceed as follows.

Let us consider a refrigerant composed of n magnetic materials in the $y_1 : y_2 : \dots : y_n$ proportions, having different transition temperatures $T_0^1, T_0^2, \dots, T_0^n$ conveniently positioned in the required temperature $[T_c, T_h]$ range. The magnetic entropy change of this composite can be described as

$$\Delta S_{\text{com}} = \sum_{j=1}^n y_j \Delta S_j. \quad (1)$$

From a practical point of view the structural properties of the composite are of importance here. If the composite is made from a physical and uniform mixture of the different materials, there may be serious entropy generation¹⁹ associated with the temperature differences between adjacent particles that are undergoing different temperature/entropy changes in a given magnetic field. Furthermore, if the mixture is pressed and sintered, a solid-state reaction between the components might occur and the composite will behave as a new kind of homogeneous material with a single transition temperature. It was experimentally shown¹⁶ that these could be avoided by the use of a layer structural composite.

For an ideal composite refrigerant, ΔS_{com} is constant in the temperature $[T_c, T_h]$ range, and Eq. (1) leads to

$$\sum_{j=1}^n y_j [\Delta S_j(T_0^{i+1}) - \Delta S_j(T_0^i)] = 0, \quad \text{for } i = 1, 2, \dots, n-1. \quad (2)$$

Thus, combining this equation and the fact that

$$\sum_{j=1}^n y_j = 1,$$

we obtain

$$\begin{bmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \dots & \dots & \alpha_{1n} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \dots & \dots & \alpha_{2n} \\ \dots & \dots & \alpha_{ij} & \dots & \dots \\ \alpha_{n-11} & \dots & \dots & \alpha_{n-1n-1} & \alpha_{n-1n} \\ 1 & 1 & \dots & \dots & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \dots \\ y_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \dots \\ 1 \end{bmatrix}, \quad (3)$$

where α_{ij} are given by

$$\alpha_{ij} = \Delta S_j(T_0^{i+1}) - \Delta S_j(T_0^i). \quad (4)$$

Here ΔS_j is the magnetic entropy change of the j th magnetic material, and can be calculated using the following thermodynamic relation:

$$\Delta S = - \int_{B_1}^{B_2} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_B dB, \quad (5)$$

where $B (= \mu_0 H)$ is the induction, μ_0 is the permeability of free space, M is the magnetization, and T is the temperature. M is determined experimentally as a function of T and B . Approximate values of M can also be calculated theoretically from statistical mechanics as follows:

$$M(B, T) = N g_J J \mu_B B_J(\chi); \quad (6)$$

$B_J(\chi)$ is the Brillouin function, and χ , according to molecular field theory (MFT), is given by

$$\chi = \frac{g_J J \mu_B B}{kT} + \frac{3 \theta_c J B_J(\chi)}{T(J+1)}, \quad (7)$$

which can be solved by iteration. In this equation, g_J is the Landé factor, J the total angular momentum quantum number, N the number of spins per unit mass, k the Boltzmann constant, μ_B the Bohr magneton, and θ_c the Curie temperature.

The validity of Eq. (3), which enables the evaluation of the optimum ratios y_j , was investigated and demonstrated experimentally in our previous work¹⁶ on the binary materials $\text{Gd}_{0.90}\text{Er}_{0.10}$ and $\text{Gd}_{0.69}\text{Er}_{0.31}$ in the temperature range 225–280 K, and under inductions $B_1 = 0.1$ T and $B_2 = 9$ T. It is also worthwhile to note that Eq. (3) is applicable to any magnetic material (not just to ferromagnets) with any given curve of ΔS as a function of T and B .

TABLE I. Different constituent materials ($\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x$) for each composite, with their transition temperatures T_0^j and their yet to be determined optimum mass ratios of y_j .

Components	T_0^j (K)	C_{12}	C_{13}	C_{14}	C_{23}	C_{24}	C_{25}
Gd	293.5	y_1	y_1	y_1	y_1	y_1	y_1
$\text{Gd}_{0.88}\text{Dy}_{0.12}$	281.2	y_2	y_2
$\text{Gd}_{0.72}\text{Dy}_{0.28}$	261.2	...	y_2	y_3	...	y_2	y_3
$\text{Gd}_{0.51}\text{Dy}_{0.49}$	246.3	y_2	y_3	y_4	y_2	y_3	y_4
$\text{Gd}_{0.30}\text{Dy}_{0.70}$	206.3	y_3	y_4	y_5

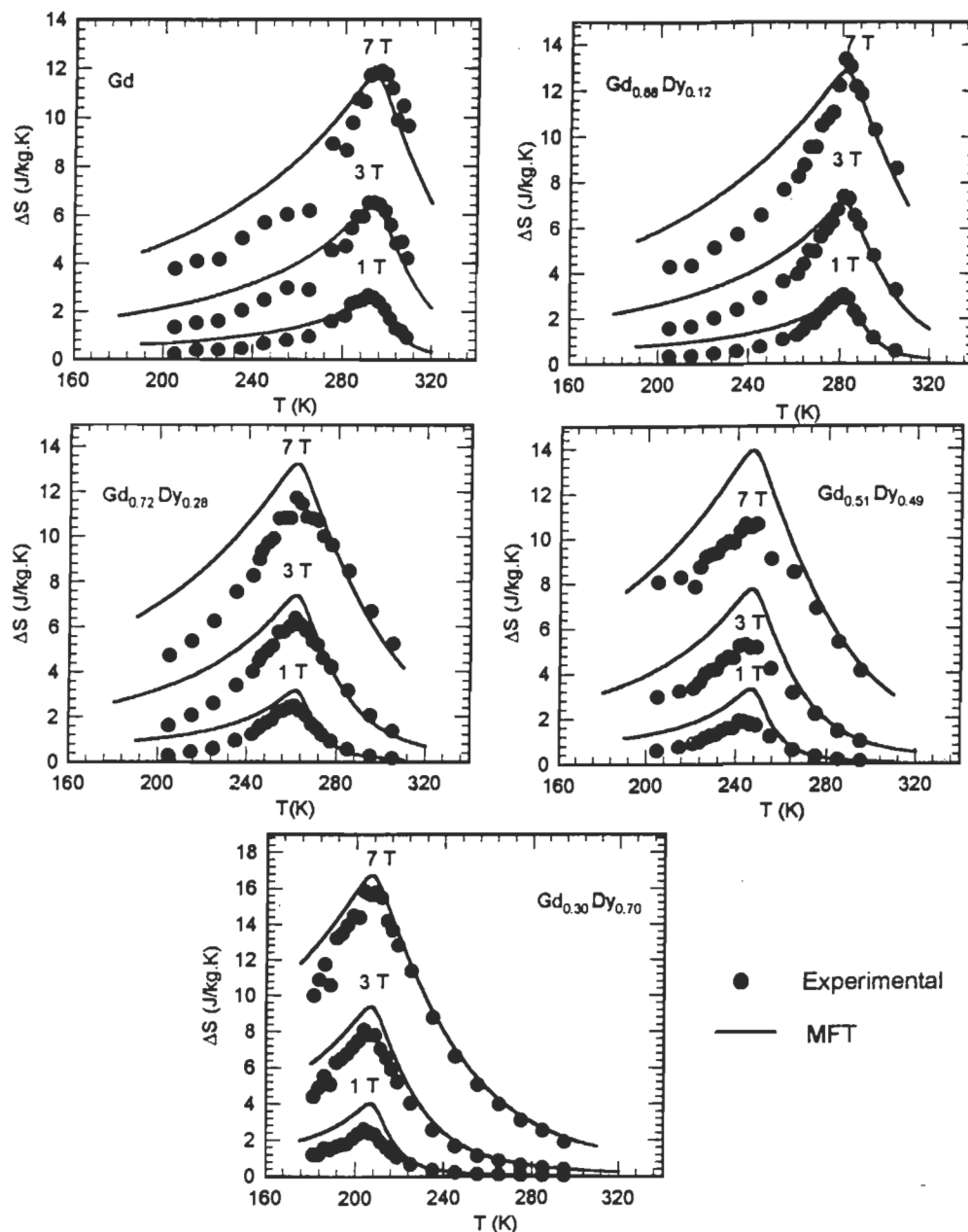


FIG. 2. Magnetic entropy changes for the different alloys $Gd_{1-x}Dy_x$ as a function of applied magnetic field and temperature.

III. EXPERIMENTAL METHOD

The $Gd_{1-x}Dy_x$ alloys (with $x=0, 0.12, 0.28, 0.49$, and 0.70) were prepared in an inert gas atmosphere, using an arc furnace equipped with a copper water-cooled hearth and a

nonconsumable tungsten electrode. The x values of the different alloys were chosen in such a way that their resultant individual transition temperatures are spread conveniently over the desired temperature range. Chemical analysis was

TABLE II. Experimental and theoretical values of the optimum mass ratios of y_j for the different composite refrigerants.

OMR (%)	y_1		y_2		y_3		y_4		y_5	
Composites	Exp	MFT	Exp	MFT	Exp	MFT	Exp	MFT	Exp	MFT
C_{12}	51	68	49	32
C_{13}	44	65	17	8	39	27
C_{14}	35	60	11	7	13	6	41	27
C_{23}	49	60	32	18	19	22
C_{24}	40	57	22	10	17	11	21	22
C_{25}	32	53	10	6	18	8	19	11	21	22

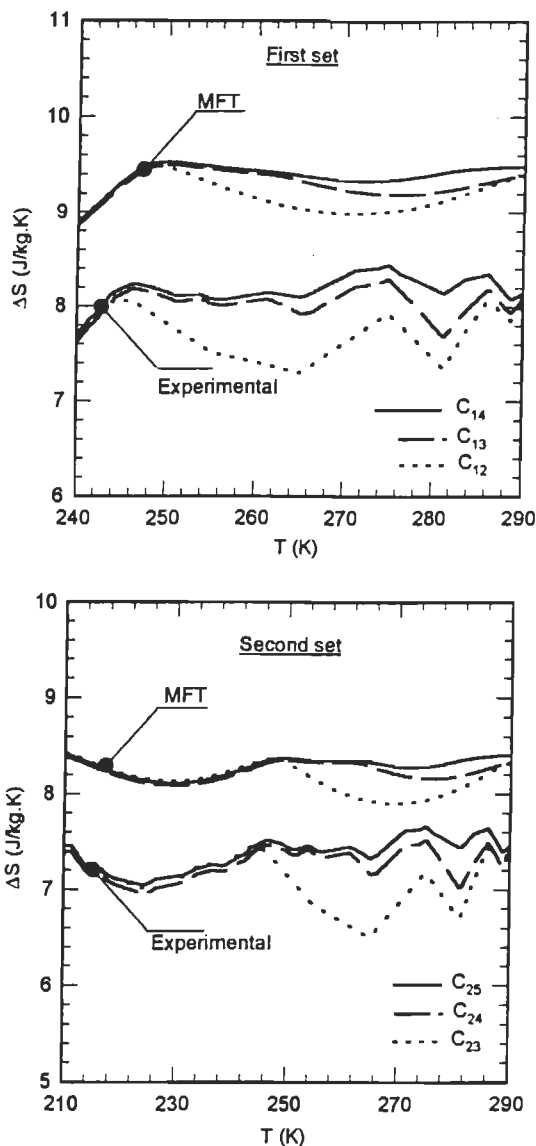


FIG. 3. Evolution of magnetic entropy changes as a function of temperature, for the different composites.

used to verify the composition of the alloys. The isothermal magnetization of each alloy was measured as a function of temperature and applied magnetic field using a 7 T superconducting quantum interference device magnetometer. The magnetization measurements were carried out as follows. First, the transition temperature (T_0) of the alloy was estimated from a low-field susceptibility run over the whole range 10–350 K. Once T_0 is identified, a set of about 20–25 isothermal magnetization curves were measured up to 7 T in

steps of 0.23 T, over the temperature range 200–300 K in steps of 2.5 K near the transition and 5–10 K further away.

From these magnetization curves, the magnetic entropy change ΔS as a function of temperature were calculated using Eq. (5) through numerical integration. The calculation error in ΔS is estimated to be $\pm 7.5\%$. The ΔS results of the prepared alloys are shown in Fig. 2, as a function of temperature and for applied fields of 1, 3, and 7 T. Also shown in Fig. 2 are the corresponding theoretical ΔS values calculated from the MFT. It can be seen that the experimental and theoretical curves coincide sufficiently well at high temperatures ($T \gg \theta_c$). However, as expected, at low temperatures ($T \ll \theta_c$) and in the vicinity of θ_c , pronounced deviation of the theoretical curves from the experimental ones can be observed. This is due to the inability of the MFT to describe accurately enough the amount of magnetization at these temperature ranges.

IV. RESULTS AND DISCUSSION

To investigate the effect of increasing the number (n) of components on the constancy of the ΔS_{com} of the composite, we have considered two sets of composite refrigerants operating under similar conditions of applied field, $B_1=0.1$ T and $B_2=7$ T. For comparison purposes, a refrigerant of i th set ($i=1$ represents the first set, and $i=2$ represents the second set) and composed of n number of Gd–Dy alloys is denoted by C_{in} . The refrigerants of the set C_{1n} are assumed to operate over a 50 K range between $T_c=240$ K and $T_h=290$ K, with n equal to 2, 3, or 4; while those of the set C_{2n} are assumed to operate over a wider range of 80 K between $T_c=210$ K and $T_h=290$ K, with n equal to 3, 4, or 5. The constituent materials of each composite, their transition temperatures T_0^i , and their yet to be determined mass ratios y_j are summarized in Table I. Even though other combinations are possible, we expect that the ones proposed would be more useful and appropriate for the present study.

Based on the experimental ΔS data of the individual Gd–Dy alloys presented in Fig. 2 and using Eq. (3), we have calculated the optimum mass ratios (OMR) of different y_j . The results are presented in Table II along with corresponding results based on the MFT values of ΔS . As expected, the OMR values predicted by MFT are quite different from the ones determined from the experimental ΔS data while still maintaining a similar trend. In the case of the y_1 alloy, which is at the high end of the temperature operating range, the MFT results are consistently higher by about 20%–70%. For the other alloys, and with few exceptions, MFT results are consistently lower by about 30%–60%. This is mainly due to

TABLE III. Theoretical and experimental values of the mean (μ) and standard deviation (σ), for the different composite refrigerants.

Composites		C_{12}	C_{13}	C_{14}	C_{23}	C_{24}	C_{25}
μ (J/kg K)	Exp	7.7	8.0	8.2	7.1	7.3	7.4
	MFT	9.2	9.3	9.4	8.2	8.2	8.3
σ (J/kg K)	Exp	0.23	0.14	0.13	0.25	0.15	0.17
	MFT	0.17	0.14	0.13	0.15	0.09	0.09

Thermodynamic investigations of optimum active magnetic regenerators

A. Smaïli and R. Chahine

Institut de recherche sur l'hydrogène

Université du Québec à Trois-Rivières

C.P. 500, Trois-Rivières, Qc, CANADA, G9A 5H7

The performance of an active magnetic regenerator refrigerator (AMRR) cycle depends strongly on the behaviour of the adiabatic magnetization temperature change (ΔT) as a function of material temperature (T) in the flow direction of the regenerator. In this study, we consider regenerators which satisfy the condition: $\Delta T = \kappa T_H (T / T_H)^\eta$ for $\eta = 0$ to 3 , κ being a constant, and T_H being the hot source temperature. The refrigeration capacities and the thermal efficiencies of this family of regenerators were evaluated through a numerical simulation of a complete thermodynamic AMR cycle. The Gd-Dy alloys have been chosen as constituent materials for the regenerators operating over the temperature range 300 K to 200 K. The regenerators' compositions were determined numerically and their thermomagnetic properties were calculated using the molecular field theory and the Debye approximation. Based on the simulation results, it was concluded that no unique ideal $\Delta T(T)$ profile is required for the reversible case, but any monotonically increasing

profile (i.e. $\eta \geq 0.5$) seems adequate. For the irreversible case, quasi-linear profiles (i.e. $1 \leq \eta \leq 2$) were found to be the ones most suitable.

Keywords: active magnetic regenerator; magnetocaloric effect; thermodynamics

The concept of magnetic refrigeration is based on the magnetocaloric effect (MCE), which occurs in certain materials when they are subjected to applied magnetic field changes. The magnitude of MCE is typically about 1 to 2 K per Tesla of field change for typical ferromagnets near their Curie temperatures. Thus, for practical applied fields of 7 Tesla, the temperature span of a Carnot refrigeration cycle is limited to about 10 K. Consequently, in order to obtain large temperature spans, magnetic refrigerators are based on regenerative thermodynamic cycles^{1, 2}. The most useful of these is the active magnetic regenerator refrigerator (AMRR) cycle^{3, 4} in which the magnetic material acts both as the refrigerant and the regenerator, while the fluid acts as a heat transfer medium. Therefore, an active magnetic regenerator (AMR) can provide larger temperature spans with adequate heat transfers between the regenerator matrix and fluid. Hence, there has been considerable materials research effort toward the development of refrigerants suited for the AMRR cycle^{5, 6, 7, 8, 9, 10}.

The basic theory of the AMR is similar to that of an ordinary regenerator except that the thermophysical properties of the material are varied by the application and removal of a magnetic field. The operating principle of the AMRR cycle is shown in *Figure 1*. Such a cycle cannot be described adequately with the standard thermodynamic diagrams (e.g. $T-S$) as it is usually done for external regeneration cycles. Consequently, the ideal conditions for the cycle's operation cannot be inferred¹¹. In an attempt to solve this

problem, Taussig et al.¹² suggested that the AMR process can be represented as a series of cascaded cycle refrigerators. Based on this analogy, subsequent investigations^{13, 14} have led to the conclusion that efficient operation of a reversible AMRR cycle requires a linear evolution of adiabatic magnetization temperature change (ΔT), as a function of the material's temperature (T) in the flow direction of the regenerator. Lately, Hall *et al.*¹¹ have expanded relevant discussions pertaining to the thermodynamics of the AMRR cycle with the emphasis that the cascaded approach is incorrect because an AMRR cannot be represented as a collection of an infinite number of independent refrigerators. They concluded that for the reversible conditions, a linear $\Delta T(T)$ profile is not strictly required, and an infinite number of profiles can be used. So far, however, it still remains to be seen how the performance of the AMRR cycle could be improved by employing more convenient $\Delta T(T)$ profiles, and what precisely are the required behavioral characteristics of these profiles.

The main objective of this paper is to investigate the effects of different $\Delta T(T)$ profiles on the refrigeration capacity and the efficiency of the thermodynamic cycle. We first present a brief description of the AMRR cycle and the simulation model¹⁵ adopted in this study. The simulation yields the refrigeration capacity and the efficiency of the regenerator over a complete thermodynamic AMR cycle. In order to run the simulation one needs to know the basic thermomagnetic properties of the regenerator, and therefore we describe our numerical approach for obtaining the composite regenerators with the desired $\Delta T(T)$ profile over the temperature range 300 K to 200 K and for an applied field of 7 Tesla. The Gd-Dy alloys have been chosen as constituent materials for these regenerators and their thermomagnetic properties are then calculated via the molecular

field theory (MFT) and the Debye approximation. Finally, we present the simulation results and our conclusions.

Description of the AMRR cycle

Principle of operation of AMRR

A schematic of an AMRR device^{15,16} is illustrated in *Figure 1* along with temperature profiles for a regenerator matrix (bed) and fluid, under stationary conditions. A complete cycle consists of two isentropic (adiabatic magnetization / demagnetization) steps and two isofield steps (cold and warm blows), which can be described as follows.

Adiabatic demagnetization step. By reducing magnetic field from given strength B to 0 with no flow, the bed is demagnetized adiabatically.

Cold blow at zero field. The fluid is then forced by the displacer to move from the hot to the cold reservoirs. Upon entering the bed, the fluid temperature T_f is equal to the hot reservoir temperature T_H , exchanging heat with the bed it drops to $T_{f,c}$ below the cold reservoir temperature T_C at the cold end. Going through the cold heat exchanger, the fluid absorbs heat at a rate \dot{Q}_C , which represents the cooling power of the refrigerator:

$$\dot{Q}_C = \dot{m}_f C_f \Delta T_{f,c}, \quad (1)$$

where \dot{m}_f is the mass flow rate, C_f the specific heat of the fluid, and $\Delta T_{f,c} = T_C - T_{f,c}$.

Adiabatic magnetization step. The bed is magnetized adiabatically when the magnetic field increases from 0 to B , with no flow.

Warm blow at applied field. The fluid is then forced from the cold to the hot ends, entering the bed at the temperature equal to T_C . Since the bed temperature rises along the flow direction, the fluid temperature will also be increased, and it leaves the bed at a

temperature $T_{f,H}$ higher than T_H . Passing through the hot exchanger, the fluid temperature drops to T_H , rejecting heat at a rate:

$$\dot{Q}_H = \dot{m}_f C_f \Delta T_{f,H}, \quad (2)$$

with $\Delta T_{f,H} = T_{f,H} - T_H$.

Computational model

A detailed one dimensional model that takes into account most of the physical and practical design problems for the AMRR refrigerator was developed by Barclay³. In the present work, we used a less sophisticated yet sufficient model¹⁵ to conduct our study. By considering the energy conservation relations over a differential element of the regenerator bed, and neglecting the axial thermal conduction in the bed, we get the following expressions for the bed temperature T_b and fluid temperature T_f as functions of position x and time t :

$$\begin{aligned} \dot{m}_f C_f \frac{\partial T_f}{\partial x} &= hA(T_b - T_f) \\ M_b C_b(B, T_b) \frac{\partial T_b}{\partial t} &= hAL(T_f - T_b) \end{aligned} \quad (3)$$

where A is the heat transfer area per unit length of bed, h is the heat transfer coefficient between the fluid and solids in the bed, L is the bed length, M_b is the bed mass and $C_b(B, T_b)$ is the specific heat of the bed which is calculated via MFT and the Debye approximation (see Appendix). Equation (3) can be simplified by introducing the dimensionless parameters

$$\begin{aligned}
NTU &= \frac{hAL}{\dot{m}_f C_f} \\
\Phi(B, T_b) &= \frac{\dot{m}_f C_f \tau}{M_b C_b(B, T_b)}
\end{aligned} \tag{4}$$

which are respectively the number of transfer units and the heat capacity ratio of the fluid to bed, and where τ is time period of flow for either blow. Since the time for adiabatic steps is usually much shorter than τ it can be neglected, and thus, the cycle duration is $\cong 2\tau$.

The set of partial differential equations (3) was solved using the finite difference method described elsewhere¹⁷. The fluid characteristics: \dot{m}_f and C_f , and the coefficient h are assumed to be constant. Thus, for a fixed hot and cold end temperatures T_H and T_C , a complete thermodynamic cycle can be simulated as follows. Initially, both fluid and bed temperatures, $T_f(t=0, x)$ and $T_b(t=0, x)$, are assumed to be equal to T_H throughout the bed. After the adiabatic demagnetization process, the $T_b(t, x)$ profile at the end of the cold blow ($t = \tau$) can be determined and used as the starting condition along with the boundary condition $T_f(t = \tau, x = L) = T_C$ for the calculation of the temperature profile of the warm blow after adiabatic magnetization. These processes are repeated for several cycles until a steady cyclic state is attained:

$$\left| \{T_b(t = \tau, x)\}_{cy} - \{T_b(t = \tau, x)\}_{cy-1} \right| \leq \varepsilon, \tag{5}$$

for all x within $0 \leq x \leq L$; where subscripts cy and $cy-1$ refer to the present and the previous cycles, respectively. We have chosen $\varepsilon = 10^{-4}$ K as a sufficient condition to denote steady state.

Consequently, the average exit temperatures of the fluid $T_{f,C}$ and $T_{f,H}$ over a time duration τ and the corresponding heat flow rates \dot{Q}_C and \dot{Q}_H can be obtained in order to evaluate the thermal performance of the cycle.

Model to determine $\Delta T(T)$ profiles

In order to obtain composite regenerators with the desired $\Delta T(T)$ profiles we have used the same numerical approach reported in our previous work^{18, 19} on the Ericsson cycle but, applied here under isentropic magnetization conditions instead of a constant magnetic entropy change. Thus, we consider a series of magnetic materials or alloys whose transition temperatures T_o^1, T_o^2, \dots are conveniently positioned over the required temperature range $[T_C, T_H]$. The total entropy S of the corresponding composite material as a function of magnetic field B and temperature T , can be written as

$$S(B, T) = \sum_{j=1}^n y_j S_j(B, T), \quad (6)$$

where y_1, y_2, \dots are the different fractions (i.e. $\sum_{j=1}^n y_j = 1$), n is the number of magnetic materials, and S_j is the total entropy of the j th material.

The AMR refrigeration cycle operates under isentropic magnetization conditions, and therefore the following relationship should be satisfied

$$S(B = 0, T) = S(B \neq 0, T + \Delta T), \quad (7)$$

where ΔT is the resulting magnetocaloric effect of the composite material. By combining Eqs. (6) with (7), and rearranging, we obtain

$$\begin{bmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \dots & \dots & \alpha_{1n} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \dots & \dots & \alpha_{2n} \\ \dots & \dots & \alpha_{ij} & \dots & \dots \\ \alpha_{n-11} & \dots & \dots & \alpha_{n-1n-1} & \alpha_{n-1n} \\ 1 & 1 & \dots & \dots & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \dots \\ \dots \\ y_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \dots \\ \dots \\ 1 \end{bmatrix}, \quad (8)$$

where the coefficients α_{ij} are given by

$$\begin{aligned} \alpha_{ij} = & S_j(B, T_o^{i+1} + \Delta T(T_o^{i+1})) - S_j(B, T_o^i + \Delta T(T_o^i)) \\ & - S_j(0, T_o^{i+1}) + S_j(0, T_o^i). \end{aligned} \quad (9)$$

It is well known that the AMR cycle requires a regenerator with continuously increasing $\Delta T(T)$ profiles, thus we consider here, for example, those satisfying the following form

$$f(T) = \kappa T_H \left(\frac{T}{T_H} \right)^\eta, \quad (10)$$

over the refrigeration temperature range $[T_C, T_H]$. Where κ is a constant to be determined and the exponent $\eta \geq 0$.

Equation (8) is solved by iteration and we first assume that a $\Delta T(T)$ profile fulfils the condition (10), i.e. $\Delta T \equiv f(T)$. Here, $f(T)$ represents the hypothetical profile, in which η is fixed and κ starts with an arbitrary value. Consequently, Eq. (8) yields the corresponding y_j for a given $f(T)$. Then, using Eqs. (6) and (7), the actual $\Delta T(T)$ profile can be calculated and compared with the hypothetical one. If the differences between these two profiles remain higher than a certain amount ε , i.e. $|\Delta T(T) - f(T)| \geq \varepsilon$, subsequent iterations take κ equal to the average value over the temperature range $[T_C, T_H]$:

$$\kappa = \frac{1}{T_H - T_C} \int_{T_C}^{T_H} \frac{\Delta T(T)}{T_H} \left(\frac{T_H}{T} \right)^\eta dT. \quad (11)$$

In our calculation, η varies from 0 to 3 in steps of 0.5, which therefore lead to seven composite regenerators. The Gd-Dy alloys have been chosen as constituent materials for these regenerators. The thermomagnetic properties of the magnetic alloys were estimated theoretically using primarily the molecular field theory and the Debye approximation. (Details of the calculation are shown in the Appendix). The temperatures T_C and T_H are respectively equal to 210 K and 290 K and $B = 7$ T. The $\Delta T(T)$ profiles of some of these regenerators are shown in *Figure 2*, where it can be seen that each profile consistently follows the required shape imposed by the hypothetical function $f(T)$, over the whole refrigeration temperature range $[T_C, T_H]$.

Note here that the profiles in *Figure 2* widely respect the constraint¹¹ $d(\Delta T)/dT \geq -1$. We also note that in practice, physical mixing of several magnetic refrigerants with different adiabatic temperature changes as a function of T , could lead to an additional irreversibility due to local entropy production. The end effects of this irreversibility on the overall AMRR cycle are not easy to predict without calculating the complete entropy flow through the cycle²⁰. This constitutes a topic for further study.

Results and discussions

The identification of desired $\Delta T(T)$ profiles involves the evaluation of the refrigeration capacity and the thermal efficiency of the cycle. Firstly, we introduce the refrigeration capacity defined as follows

$$Q_C = 2\Phi_0 C_b(0, T_H) \Delta T_{f,C}, \quad (12)$$

which is the absorbed heat per unit mass of magnetic regenerator during the cycle period (2τ). Here Φ_0 is the heat capacity ratio of fluid to regenerator calculated at zero field and at the hot reservoir temperature, i.e. $\Phi_0 = \Phi(B = 0, T = T_H)$.

The cycle simulation was performed for the regenerators with different $\Delta T(T)$ profiles (e.g. *Figure 2*), and for a pure Gd regenerator under the conditions: $NTU = 50$, $0 < \Phi_0 < 1$, $B = 7$ T, $T_C = 210$ K, and $T_H = 290$ K. *Figure 3* summarizes the corresponding evolutions of the temperature spans $\Delta T_{f,C}$ at the cold ends of regenerators as functions of Φ_0 . As expected, all the curves behave approximately similar: a monotonous decrease of $\Delta T_{f,C}$ with increasing Φ_0 ratio. Similar results were also obtained by Matsumoto and Hashimoto¹⁵, using $\text{DyAl}_{2.2}$ as the active regenerator, who attributed this behavior to the increasing rate of the irreversibility with Φ_0 since the entropy production due to finite temperature differences between the fluid and solid rose when the thermal masses of fluid and bed became comparable (i.e. $\Phi_0 \rightarrow 1$). Then, the regenerator would not be able to cool the fluid lower than the cold reservoir temperature ($T_{f,C} > T_C$).

Let us now consider the effect of $\Delta T(T)$ profile on the $\Delta T_{f,C}$ curves. *Figure 3* clearly indicates that for $\eta \geq 0.5$, the corresponding $\Delta T_{f,C}$ curves are uniformly shifted relative to that of pure Gd within the whole range of Φ_0 . It can be also noted that the shifts increase with η for $\eta \leq 2.0$, and decrease for $\eta > 2.0$ for smaller values of Φ_0 . However for an approximately constant $\Delta T(T)$ profile (i.e. $\eta = 0$), only small shifts can be recorded for

about $\Phi_0 \geq 0.4$. Thus, the temperature spans $\Delta T_{f,C}$ can be affected both by the variation of the heat capacity ratio Φ_0 as well as by the manner of evolution of the $\Delta T(T)$ throughout the regenerator. Therefore the choice of the proper $\Delta T(T)$ profile has a significant bearing on the control and improvement of the regeneration cycle. The degree of these improvements will be evaluated and discussed below.

From the $\Delta T_{f,C}$ curves (shown in *Figure 3*) and using Eq. (12), we have deduced the corresponding refrigeration capacities Q_C as functions of Φ_0 . The results are presented in *Figure 4*. All the curves have essentially the same trend; reaching their maximum values and then decreasing with increasing Φ_0 . Thus, by adjusting the ratio Φ_0 , the performance of the cycle can be optimized.

Let us now see the important point which allows us to determine the optimum evolution of $\Delta T(T)$ along the regenerator. As expected, since Q_C and $\Delta T_{f,C}$ are related by Eq. (12), the effect of $\Delta T(T)$ profiles on Q_C would maintain essentially the same trend (see *Figure 4*). Thus, it can be noted that for $\eta \geq 0.5$ the values of Q_C increase significantly in comparison to pure Gd. The magnitudes of these increases can vary from about 18 % to 60 %, and maximum values are obtained for $1.0 \leq \eta \leq 2.0$. However for $\eta = 0.0$, the appropriate values of Q_C are lower than for Gd.

Now, the second important factor to study is the cycle thermal efficiency *COP* defined as follows

$$COP = \frac{\Delta T_{f,C}}{\Delta T_{f,H} - \Delta T_{f,C}} \frac{T_H - T_C}{T_C}. \quad (13)$$

The COP here is the cycle efficiency divided by the efficiency of a Carnot cycle. The calculations were carried out under the conditions outlined above, for the different regenerators. *Figure 5* shows the corresponding evolutions of COP versus Φ_0 . It can be seen that in all cases COP decreases with increasing Φ_0 . For the regenerators with monotonous $\Delta T(T)$ profiles (i.e. $\eta \geq 0.5$), the variations of the COP with Φ_0 are much pronounced and the resulting COP s rapidly attain the Carnot efficiency when Φ_0 diminishes. This is consistent because the irreversibility decreases with Φ_0 , and thus it confirms the fact that no unique ideal $\Delta T(T)$ profile is required for a reversible cycle¹¹. On the other hand, for $\eta = 0$, the variation of COP is much too slow, and the maximum value (when $\Phi_0 \rightarrow 0$) does not seem to exceed 40 % of Carnot. It is also important to note that for $1.0 \leq \eta \leq 2.0$, the corresponding values of COP are considerably shifted up from those due to pure Gd (up to about 70 %), within the whole Φ_0 range.

To well visualize the effect of $\Delta T(T)$ profiles, we compare the different COP values at fixed value of $\Phi_0 = 0.5$, which nearly coincides with the optimum performance (i.e. maximum values of Q_C) for all the regenerators. *Table 1* shows the results. It can be thus observed that the COP increases with η when $\eta \leq 2.0$, and decreases when $\eta > 2.0$. As for Q_C , the maximum values of COP were obtained for $1.0 \leq \eta \leq 2.0$, and they were about 50 % higher than Gd. The minimum was obtained at $\eta = 0$ and is about 45 % lower. Thus the irreversibility of the cycle could be substantially reduced if the proper $\Delta T(T)$ profiles are used.

In summary, our results show that there is no unique ideal $\Delta T(T)$ profile for a reversible cycle, but any monotonically increasing profile seems to be suitable. The ones

fulfilling the condition: $f(T) = \kappa T_H (T/T_H)^\eta$ for $1.0 \leq \eta \leq 2.0$, would be the most promising for irreversible cycles, since they provide maximum values of Q_C and COP .

Acknowledgements

This work was supported by Ministère des Ressources Naturelles du Québec, and by Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada.

References

- 1 G. V. Brown, J. Appl. Phys. **47**, 3673 (1976)
- 2 J. A. Barclay, paper 81 - HT - 82, 20 th Annual Joint ASME / AIChE National Heat Transfer Conference, Milwaukee, Wisconsin, August 2 - 5 1981.
- 3 J. A. Barclay, Los Alamos Report LA-UR-82-1792 (1982).
- 4 L. Zhang, S. A. Sherif, T. N. Veziroglu, and J. W. Sheffield. Cryogenics **33**, 667 (1993).
- 5 C. B. Zimm, E. M. Ludeman, M. C. Severson, and T. A. Henning, Adv. Cryo. Eng. **37**, 883 (1992).
- 6 K. A. Gschneidner, Jr., H. Takeya, J. O. Moorman, and V. K. Pecharsky, Appl. Phys. Lett. **64**, 253 (1994).
- 7 X. Y. Liu, J. A. Barclay, R. B. Gopal, M. Földeàki, R. Chahine, and T. K. Bose, J. Appl. Phys. **79**, 1630 (1995).
- 8 X. Y. Liu, J. A. Barclay, M. Földeàki, R. B. Gopal, R. Chahine, and T. K. Bose, Adv. Cryo. Eng. **42**, 431 (1996).
- 9 K. A. Gschneidner, Jr., V. K. Pecharsky, and S. K. Malik, Adv. Cryo. Eng. **42**, 475 (1996).
- 10 V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner, Jr., and C. B. Zimm, Adv. Cryo. Eng. **42**, 451 (1996).
- 11 J. L. Hall, C. E. Reid, I. G. Spearing, and J. A. Barclay, Adv. Cryo. Eng. **41**, 1653 (1996).
- 12 C. P. Taussig, G. R. Gallagher, J. L. Smith, Jr., and Y. Iwasa, 4 th International Cryocooler Conference, Easton, Maryland, September 1986.
- 13 C. R. Cross, J. A. Barclay, A. J. DeGregoria, S. R. Jeager, and J. W. Johnson. Adv. Cryog. Eng. **33**, 767 (1988).

-
- 14 **C. E. Reid, J. A. Barclay, J. L. Hall, and S. Sarangi**, J. of Alloys and Compounds, **207/208**, 366 (1994).
- 15 **K. Matsumoto and T. Hashimoto**, Cryogenics **30**, 840 (1990).
- 16 **J.A. Barclay**, Proceedings of the XVIII International Congress on Refrigeration, August 10-17, Montréal, QC, Canada, Vol. I, 297 (1991)
- 17 **A. J. Willmott**, Int. J. Heat Mass Transfer **7**, 1291 (1964).
- 18 **A. Smaïli and R. Chahine**, Adv. Cryo. Eng. **42**, 445 (1996).
- 19 **A. Smaïli and R. Chahine**, J. Appl. Phys. **81**, 824 (1997).
- 20 **J. A. Barclay**, private communication.
- 21 **J.J. Rhyne**, Magnetic properties of Rare Earth Metal, ed. R. J. Elliot (Plenum London) ch. 4, P.129 (1972).

Appendix

Calculation of the thermomagnetic properties of alloys

The specific heat $C(B,T)$ and total entropy $S(B,T)$ for a given magnetic substance can be written as

$$C(B,T) = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_B \text{ and}$$

$$S(B,T) = S_M(B,T) + S_L(T) + S_E(T), \quad (\text{A1})$$

where S_M , S_L and S_E are respectively the magnetic entropy, the lattice entropy, and the electron entropy. According to the theory of magnetism, the magnetic entropy is

$$S_M(B,T) = R \left[\ln \sinh \left(\frac{2J+1}{2J} \chi \right) - \ln \sinh \left(\frac{1}{2J} \chi \right) - \chi B_J(\chi) \right], \quad (\text{A2})$$

where J is the total angular momentum quantum number, R is the universal gas constant, $B_J(\chi)$ is the Brillouin function, and χ according to molecular field theory is given by

$$\chi = \frac{g_J J \mu_B}{kT} + \frac{3\theta_c J B_J(\chi)}{T(J+1)}; \quad (\text{A3})$$

where g_J is the Landé factor, k is the Boltzmann constant, μ_B is the Bohr magneton, and θ_c is the Curie temperature.

By using the Debye approximation, the lattice entropy is expressed as

$$S_L(T) = R \left[-3 \ln(1 - e^{-\theta_D/T}) + 12 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{z}{e^z - 1} dz \right], \quad (\text{A4})$$

where θ_D is the Debye temperature.

Finally, the electronic entropy was calculated from the standard relation

$$S_E(T) = \gamma T, \quad (\text{A5})$$

where γ is the electronic constant.

The values for Gd and Dy parameters²¹ g_J , J , θ_c , θ_D , and γ used in the calculations are presented in *Table 2*. From these data, the parameters of the different Gd-Dy alloys can be evaluated by interpolation and considering the following relationships

$$\bar{G} = \varsigma G_{Gd} + (1 - \varsigma) G_{Dy}, \quad (\text{A6})$$

$$\bar{\mu}^2 = \varsigma \mu_{Gd}^2 + (1 - \varsigma) \mu_{Dy}^2, \quad (\text{A7})$$

where $G = (g_J - 1)^2 J(J+1)$ is the DeGennes factor; and $\mu = g_J \sqrt{J(J+1)}$ is the effective magnetic moment; and ς is the concentration of Gd in an alloy. Thus from Eqs. (A6) and (A7), one can deduce the corresponding \bar{g}_J and \bar{J} for a given alloy. The Curie temperature obeys

$$\bar{\theta}_c = 46 \bar{G}^{2/3}. \quad (\text{A8})$$

Finally the Debye temperature and the electronic constant, $\bar{\theta}_D$ and $\bar{\gamma}$ respectively are calculated by interpolating between the Gd and Dy entropies.

TABLE AND TABLE CAPTIONS

Table 1 Values of the thermal efficiencies *COP* calculated at the heat capacity ratio $\Phi_0 = 0.5$ for the different regenerators.

regenerator	$\eta = 0.0$	$\eta = 0.5$	$\eta = 1.0$	$\eta = 1.5$	$\eta = 2.0$	$\eta = 2.5$	$\eta = 3.0$	pure Gd
<i>COP</i> (% Carnot)	19.2	49.7	66.4	67.9	80.7	63.1	54.9	35.2

Table 2 Magnetic and thermal parameters²¹ of Gd and Dy.

	g_J	J	θ_C (K)	θ_D (K)	γ (J/K.mole)
Gd	2	3.5	293	173	0.0109
Dy	1.33	7.5	179 ^a	180	0.0110

^a For a heavy rare earth having a simple helical structure above its Néel temperature, θ_C in Eq. (A3) takes the value of Néel temperature rather than the Curie temperature.

FIGURE CAPTIONS

Figure 1 a) Schematic of the basic operation of an active magnetic regenerator refrigerator: 1- superconducting magnet 2- regenerator matrix 3- low temperature heat exchanger, 4- high temperature heat exchanger; 5- displacer. b) Temperature profiles for the matrix bed and the fluid under stationary conditions.

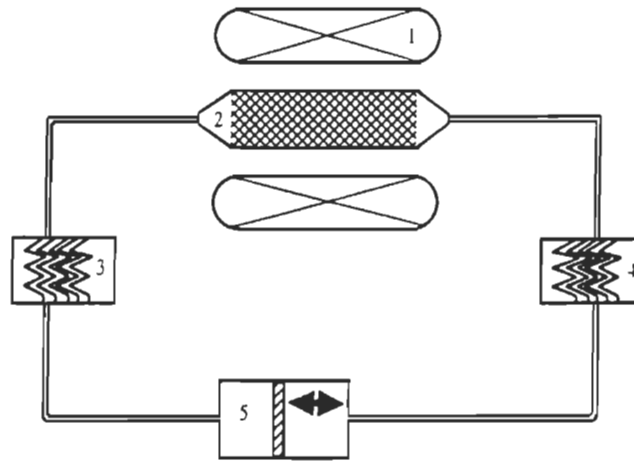
Figure 2 Evolution of magnetocaloric effects as functions of temperature for the different regenerators

Figure 3 Evolution of the temperature spans $\Delta T_{f,c}$ as functions of the heat capacity ratio Φ_0 for the different regenerators.

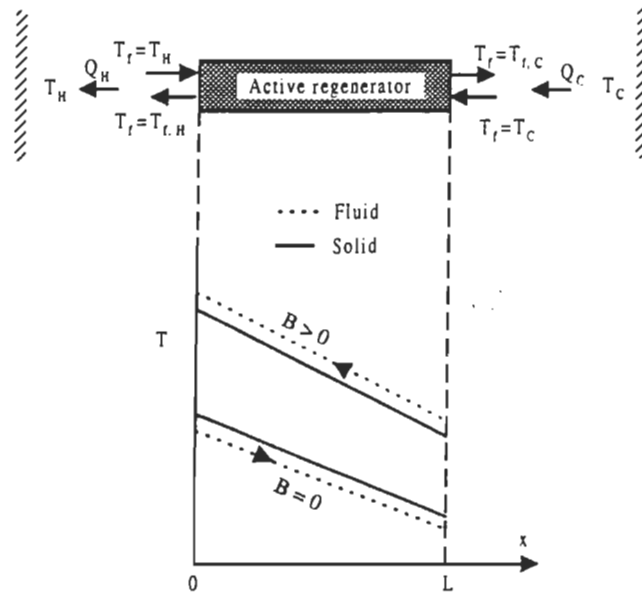
Figure 4 Evolution of the refrigeration capacities Q_c as functions of the heat capacity ratio Φ_0 for the different regenerators.

Figure 5 Evolution of the cycle thermal efficiencies COP as functions of the heat capacity ratio Φ_0 for the different regenerators.

FIG. 1 Smaïli and Chahine



(a)



(b)

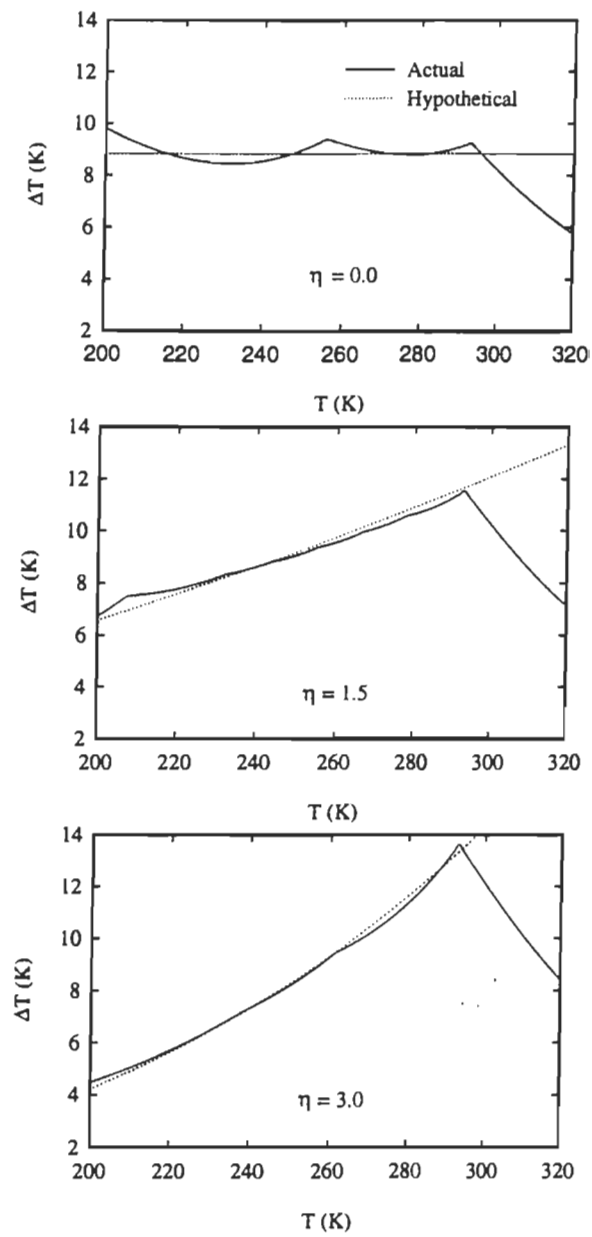


FIG. 3 Smaïli and Chahine

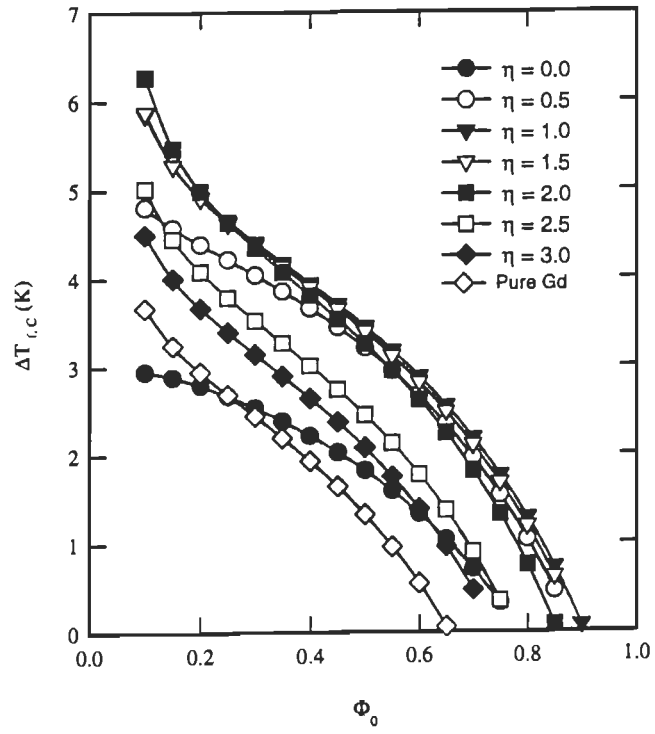


FIG. 4 Smaïli and Chahine

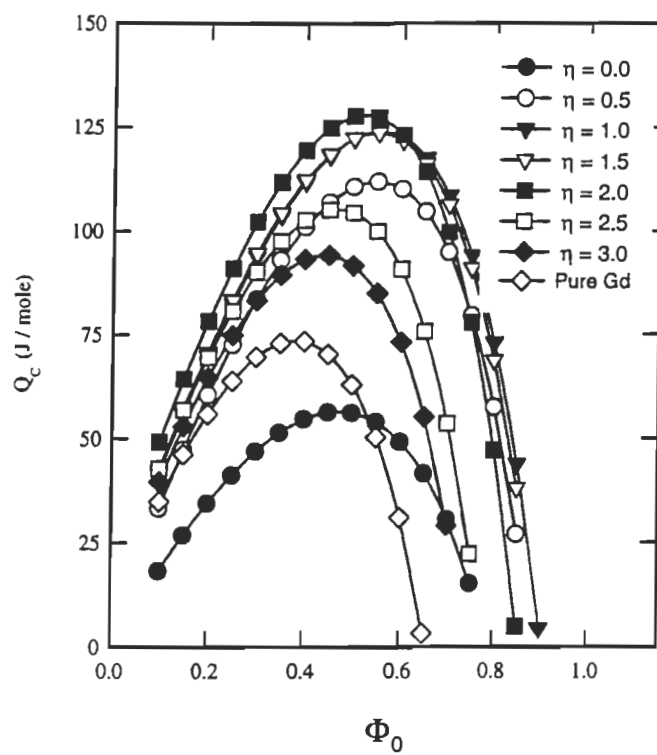


FIG. 5 Smaïli and Chahine

