

[SCIF2a] Thermodynamique et phénomène de transport

# L'effet magnétocalorique et la réfrigération magnétique

## Table des matières

I.	Introduction.....	1
II.	Principe.....	2
III.	Matériaux .....	3
IV.	Cycles thermomagnétiques.....	3
	A. Cycle à régénération externe .....	4
	1. Cycle d'Ericsson magnétique.....	4
	2. Cycle de Stirling magnétique .....	5
	3. Cycle de Brayton magnétique .....	6
	B. Cycle à régénération active (AMRR : Active Magnetic Regenerative Refrigeration) .....	6
V.	Modélisation du cycle AMRR.....	8
	A. Modèle thermodynamique .....	8
	B. Résolution numérique.....	9
VI.	Conclusion .....	10
	Références.....	11

## I. Introduction

La production de froid concerne de nombreuses applications (industrie, alimentation, habitations, automobile, etc) et représente une importante part de la consommation d'énergie mondiale. On cherche donc des alternatives à la production de froid classique pour de meilleurs rendements et moins d'impacts environnementaux.

La réfrigération magnétique constitue une de ces solutions. Elle est basée sur l'effet magnétocalorique (EMC) que subissent certains matériaux, c'est-à-dire, un changement de température du matériau lors de la variation de son état magnétique induit par un champ magnétique extérieur. Cette réponse thermique est très analogue à celle d'un gaz soumis à une détente ou à une compression. Cette technique promet des efficacités relatives au cycle de Carnot intéressantes (environ 60%) comparées à celles d'un cycle mécanique usuel (rendements inférieurs à 40%) où les pertes proviennent des irréversibilités lors des changements de pression, alors que l'aimantation/désaimantation ne génère quasiment aucune perte. De même, elle promet des Coefficient of Performance (*COP*) environ deux fois plus élevés. Elle dispose d'autres avantages

comme l'absence de polluants atmosphériques (fluides caloporteurs), aucune vibrations (pas de compresseur) et une forte densité d'énergie (système compact).

## II. Principe

L'effet magnétocalorique est une propriété intrinsèque des matériaux paramagnétiques (qui sont les matériaux qui n'ont pas d'aimantation spontanée mais s'aimantent dans le même sens que celui du champ appliqué) et ferromagnétiques (c'est-à-dire, qui s'aimantent de même, mais qui admettent une aimantation rémanente). Cette propriété se traduit par un échauffement ou un refroidissement réversible. En effet, l'application d'un champ magnétique va aligner les moments magnétiques, et si le processus est adiabatique (sans échange avec l'extérieur), l'entropie totale doit rester constante. Donc, la mise en ordre des moments magnétiques sera compensée par l'apparition d'un désordre dans les arrangements atomiques qui se traduit par une augmentation de la température : on appelle ça un échauffement par aimantation adiabatique. Inversement, la suppression du champ favorise le désordre des moments magnétiques au détriment des arrangements atomiques qui se traduira par une diminution de la température de la substance : c'est le refroidissement par désaimantation adiabatique. On associe l'écart de température adiabatique  $\Delta T_{ad}$  à la variation de champ appliqué au matériau notée  $\Delta H$  et à la température initiale du matériau  $T$ . On peut montrer, avec une des équations fondamentales de Maxwell ainsi que des identités thermodynamiques associées [1], que :

$$\Delta T_{ad}(T, \Delta H) = - \int_{H_1}^{H_2} \left( \frac{T}{C(T, H)} \right)_H \left( \frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH$$

avec :

$C(T, H)$ , la capacité thermique à pression constante ;

$M(T, H)$ , l'aimantation qui est la densité volumique d'aimantation.

Au voisinage de la température de transition, c'est-à-dire, la température de Curie pour les ferromagnétiques, les variations de l'aimantation sont importantes et se traduisent par des variations importantes de l'énergie interne du réseau cristallin, entraînant une augmentation de la variation d'entropie magnétique. On travaille donc autour de la région de transition où  $\left( \frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H$  est grand pour avoir des  $\Delta T_{ad}$  maximaux (Figure 1). Quant aux paramagnétiques,  $\left( \frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H$  est grand lorsque  $T$  est proche de  $0K$ . On note par ailleurs,  $\Delta T_{ad}$  est d'autant plus grand que la capacité  $C$  est petite et elle dépend aussi de la température. Donc, à cause de ces deux dépendances en température, il faut noter que la gamme de température de travail décidera du type de matériau que l'on utilise.

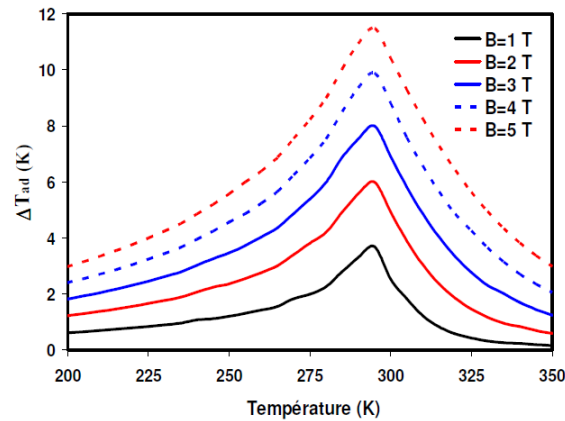


Figure 1 : Évolution de l'effet magnéto-calorique en fonction de la température et du champ appliqué au gadolinium (matériau ferromagnétique de température de Curie 293K)

### III. Matériaux

Le gadolinium (Gd), possédant une température de Curie au alentours des 293K, est l'élément pur le plus utilisé dans les systèmes de réfrigération magnétique aujourd'hui. Néanmoins, sa rareté et son prix élevé encourage des chercheurs à développer des systèmes autour d'alliages, comme le  $Gd_5Si_xGe_{4-x}$  ou le  $LaFe_{13-x}Si_x$ , possédant des  $\Delta T_{ad}$  très importants, mais étant coûteux à créer et moins résistants à l'usure que le gadolinium pur. Le Tableau 1 liste les valeurs des grandeurs caractérisant trois matériaux utilisés.

Tableau 1 : Propriétés physiques de matériaux utilisées en magnéto-calorique [2]

Propriétés	Unités	Matériaux		
		$Pr_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$	$LaFeCoSi$	Gd
Masse volumique	$kg/m^3$	6500	7150	7900
Capacité thermique	$J kg^{-1}K^{-1}$	580	700	250
Conductivité thermique	$W m^{-1}K^{-1}$	1,9	6	10,6
$\Delta T_{ad}$ pour $\mu_0 \Delta H = 0,8 T$	$K$	0,5	1	1,45

### IV. Cycles thermomagnétiques

Le matériau magnéto-calorique va subir des transformations de manière cyclique comme dans tout système de réfrigération. Comme dit précédemment, il y a une forte analogie entre le cycle thermodynamique classique et le cycle thermomagnétique. La compression du matériau est équivalent à l'aimantation et la détente à la désaimantation. Le cycle est donc le suivant : aimantation (échauffement), évacuation de la chaleur avec la source chaude (par contact direct ou fluide caloporteur), refroidissement par désaimantation et absorption de la chaleur en contact avec la source froide. L'analogie est détaillée sur la Figure 2. L'analogie de la pression est l'aimantation et celui du volume est le champ.

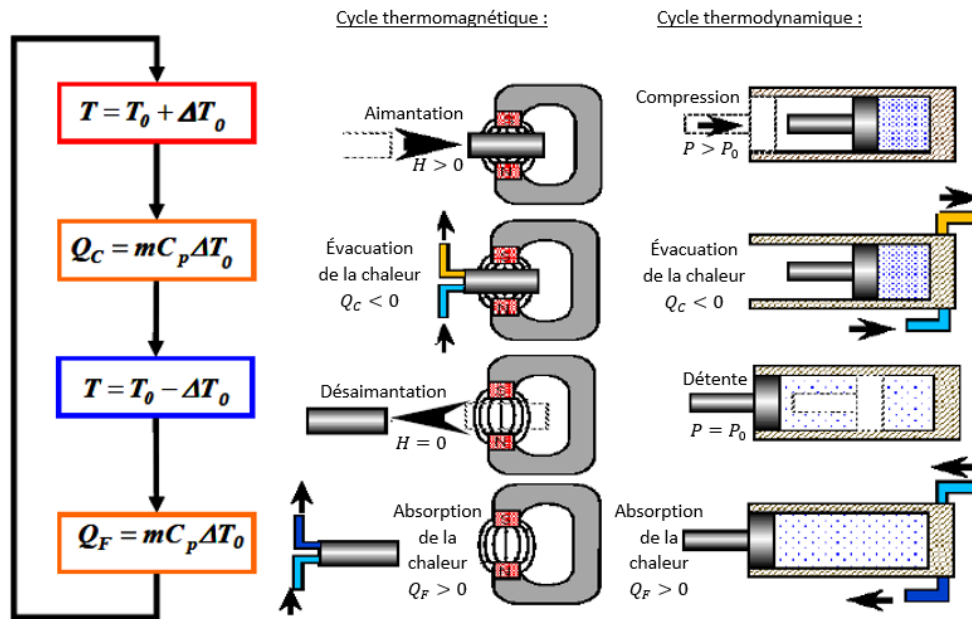


Figure 2 : Schéma de principe du cycle thermomagnétique et thermodynamique [3]

On a besoin de définir  $\Delta S_M(T, \Delta H)$  la variation d'entropie isotherme magnétique qu'on exprime aisément avec la relation de Maxwell citée précédemment  $\left(\frac{\partial S(T, H)}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T}\right)_H$ . On a donc,  $\Delta S_M(T, \Delta H) = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T}\right)_H dH$ . Les variations  $\Delta S_M(T_0, H_1 - H_0)$  et  $\Delta T_{ad}(T_0, H_1 - H_0)$  sont représentés sur le diagramme  $(T, S)$  de la Figure 3

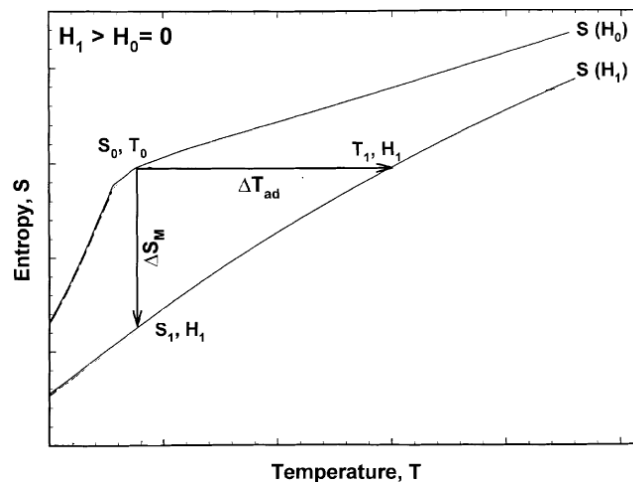


Figure 3 : Diagramme entropique illustrant l'effet magnéto-calorique représentant l'entropie à deux valeurs de champ magnétique

A. Cycle à régénération externe

1. Cycle d'Ericsson magnétique

Le cycle est décrit de la manière idéale suivante et est représenté en Figure 4 :

- Aimantation isotherme : le matériau s'aimante en étant en équilibre thermodynamique avec la source chaude (température  $T_C$ ). La variation d'entropie isotherme est donc  $\Delta S_M(T_C, H_1 - H_0)$  et le transfert thermique  $Q_C = T_C \Delta S_M(T_C, H_1 - H_0)$  ;
- Refroidissement iso-champ : le matériau à  $T = T_C$  est au contact du fluide caloporteur circulant de la source froide à la source chaude en absorbant la chaleur du matériau jusqu'à atteindre  $T = T_F$  ;
- Désaimantation isotherme : le matériau se désaimante en étant en équilibre thermodynamique avec la source froide (température  $T_F$ ). Le transfert thermique est donc  $Q_F = T_F \Delta S_M(T_F, H_0 - H_1)$  ;
- Réchauffement iso-champ : le matériau est au contact du fluide caloporteur circulant de la source froide à la source chaude et se réchauffe jusqu'à atteindre  $T = T_C$ .

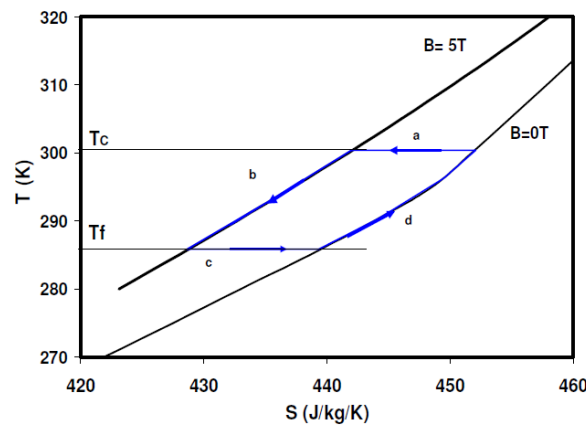


Figure 4 : Cycle d'Ericsson magnétique sur du gadolinium

On peut exprimer le « Coefficient of Performance » théorique :  $COP_{th} = \left| \frac{Q_F}{W} \right|$ . Or, d'après le premier principe appliqué au cycle  $0 = W + Q_F + Q_C$  donc  $COP_{th} = \left| \frac{T_F \Delta S_M(T_F, H_0 - H_1)}{T_C \Delta S_M(T_C, H_1 - H_0) + T_F \Delta S_M(T_F, H_0 - H_1)} \right|$ . On obtient bien le « Coefficient of Performance » maximal, dit de Carnot  $COP_{Carnot} = \frac{T_F}{T_C - T_F}$  lorsque  $\Delta S_M(T_C, H_1 - H_0) = \Delta S_M(T_F, H_1 - H_0)$ , c'est-à-dire, lorsqu'il n'y a aucune source d'irréversibilité (thermique, mécanique, magnétique).

## 2. Cycle de Stirling magnétique

Le principe est identique mais les iso-champs sont remplacées par des iso-aimantations. On obtient le cycle décrit en Figure 5. On obtient des résultats analogues quant au  $COP$ .

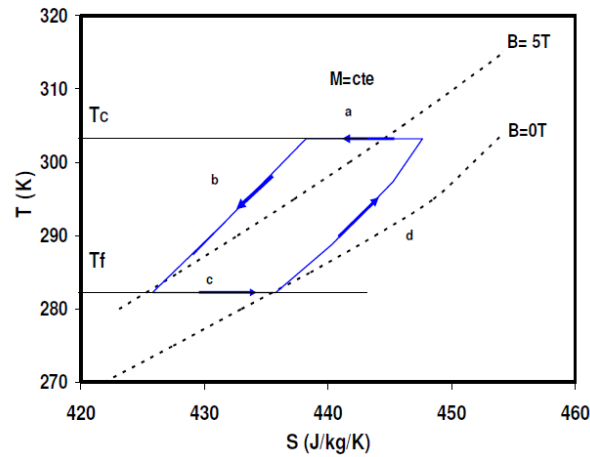


Figure 5 : Cycle de Stirling magnétique de Gadolinium

### 3. Cycle de Brayton magnétique

Dans la pratique, les cycles de Stirling et d'Ericsson magnétiques sont très difficiles à réaliser à cause de la complexité des transformations isothermes (il faut un asservissement très précis du champ). On remplace donc les isothermes par des transformations adiabatiques qui sont, de plus, bien plus rapides. On obtient le cycle de Brayton suivant qui est représenté en :

- Aimantation adiabatique : le matériau s'aimante donc s'échauffe jusqu'à la température  $T_C$  ;
- Refroidissement iso-champ : le matériau cède sa chaleur à la source chaude ;
- Désaimantation adiabatique : le matériau se refroidit encore jusqu'à la température  $T_F$  ;
- Réchauffement iso-champ : le matériau absorbe de la chaleur à la source froide.

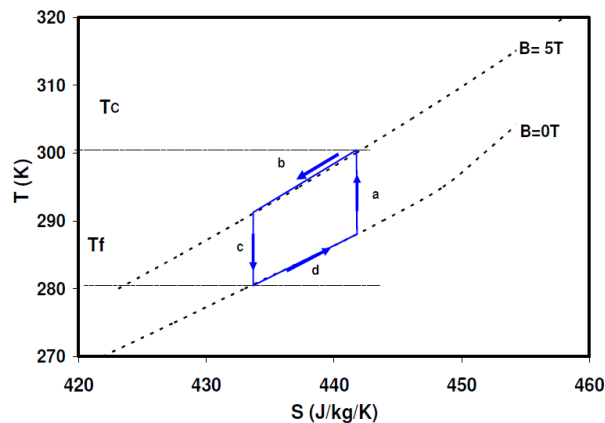


Figure 6 : Cycle de Brayton magnétique du Gadolinium

### B. Cycle à régénération active (AMRR : Active Magnetic Regenerative Refrigeration)

Dans tous les cycles à régénération externe vus précédemment, le rôle du régénérateur est assuré par le fluide caloporteur qui traverse le matériau en circulant alternativement de la source

chaude à la source froide ce qui ne semble pas être idéal. Le  $\Delta T_{ad}$  est en pratique assez faible (max. 10K) donc cela limite l'écart de température des sources (car dans ce genre de cycle  $\Delta T_{ad} = T_C - T_F$ ). Une solution est de faire jouer le rôle de régénérateur au matériau magnétique. On adopte un cycle avec des phases similaires à celui de Brayton mais on fait apparaître un gradient de température dans le matériau magnétique (qui peut être non homogène pour optimiser l'effet magnétocalorique) comme décrit dans la Figure 7. Afin que le régénérateur maximise sa surface de contact au fluide par rapport à son volume, il est usuellement constitué de plans parallèles.

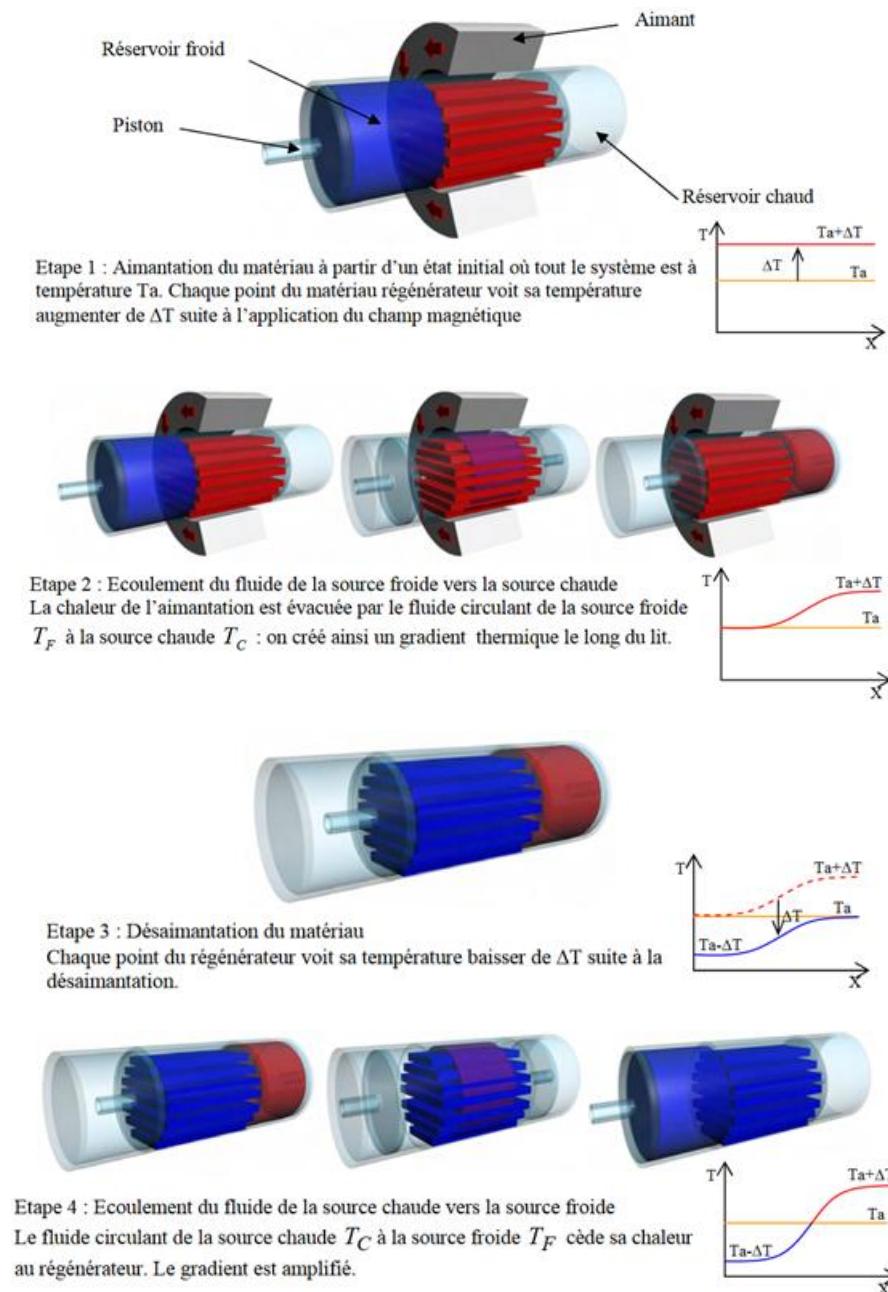


Figure 7 : Description du fonctionnement de l'AMRR (Active Magnetic Regenerative Refrigeration) [4]

Ainsi, si on observe la température côté source chaude et côté source froide en fonction du temps, on obtient des courbes comme présentées en Figure 8. On observe des oscillations à la fréquence de l'alternance aimantation/désaimantation et une augmentation de l'écart thermique

jusqu'à atteindre environ  $32^{\circ}\text{C}$  ce qui est beaucoup mieux que les  $10^{\circ}\text{C}$  d'écart (environ) imposés par l'utilisation des cycles décrit précédemment. Les expériences décrites dans [3] donnent que ce genre de cycle permet de produire une puissance froide de  $50\text{W}/\text{kg}$  de gadolinium après  $2\text{ min}$  pour établir le régime permanent (pour  $\Delta B = 0,8\text{ T}$ ).

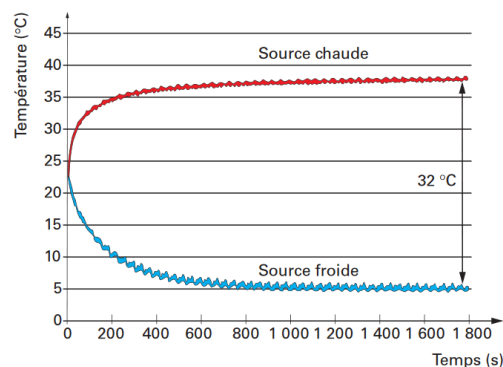


Figure 8 : Courbes de température (côté source chaude et côté source froide) en fonction du temps d'un cycle à AMRR [5]

## V. Modélisation du cycle AMRR

### A. Modèle thermodynamique

Nous allons à présent modéliser les échanges thermiques qui ont lieu durant le cycle AMRR dont les caractéristiques sont listées en Tableau 2. On considère deux des plaques de régénérateur entre lesquelles il y a un lit dans lequel s'écoule, dans un sens puis dans l'autre, le fluide caloporteur (ici, de l'eau). On obtient le problème décrit en Figure 7. Ayant le nombre de Biot  $Bi = \frac{L_c h}{\lambda}$ , on obtient  $Bi_f = 0,4 \ll 1$  et, donc on considère que  $T(x, y, z, t) = T(x, t)$ .

Tableau 2 : Caractéristique géométrique et thermodynamique du dispositif AMRR étudié

Grandeur	Description	Valeur
$L$	Longueur du régénérateur	$50\text{ mm}$
$l$	Largeur du régénérateur	$30\text{ mm}$
$e_r$	Épaisseur de la plaque de régénérateur	$1\text{ mm}$
$e_f$	Épaisseur de fluide entre le régénérateur	$0,5\text{ mm}$
$n$	Nombre de lits de fluide $\left( = \frac{l}{e_f + e_r} \right)$	20
$v$	Vitesse du fluide	$0,1\text{ m/s}$
$q$	Débit volumique du fluide dans le lit $(= v l e_f)$	$1,5\text{ cm}^3/\text{s}$
$h$	Coefficient de transfert thermique entre le fluide et le régénérateur	$500\text{ W m}^{-2}\text{ K}^{-1}$
$\lambda_f$	Conductivité thermique de l'eau	$0,6\text{ W K}^{-1}\text{ m}^{-1}$
$\lambda_r$	Conductivité thermique du régénérateur	$10,6\text{ W K}^{-1}\text{ m}^{-1}$
$c_f$	Capacité thermique massique de l'eau (très peu dépendant de $T_f$ )	$4185\text{ J kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$
$c_r$	Capacité thermique massique du régénérateur (supposée indépendant de $T_r$ et de $H$ )	$250\text{ J kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$
$\rho_f$	Masse volumique de l'eau	$1000\text{ kg/m}^3$

$\rho_r$	Masse volumique du réfrigérant	$7900 \text{ kg/m}^3$
$T_0$	Température initiale	$300 \text{ K}$

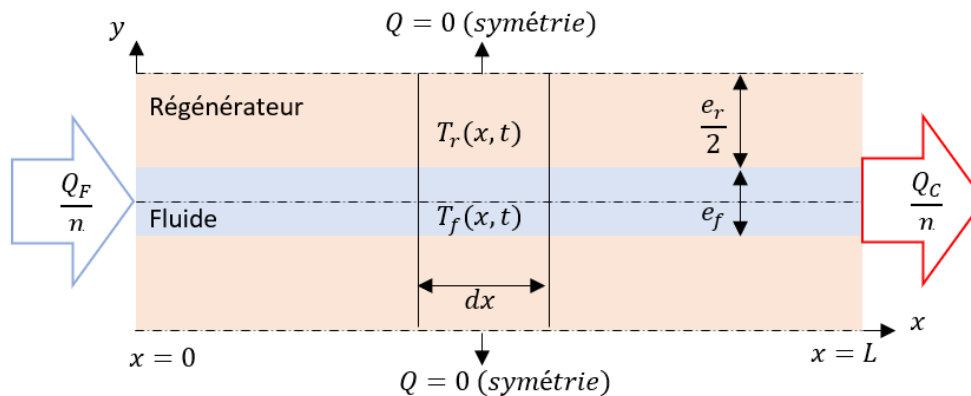


Figure 9 : Représentation du modèle thermodynamique

En effectuant un bilan d'énergie en  $x$  et  $x + dx$ , on obtient pour le fluide et le matériau régénérateur les équations suivantes (on néglige les pertes par dissipation visqueuse) :

$$\begin{cases} \rho_f c_f \left( \frac{\partial T_f}{\partial t} + v(t) \frac{\partial T_f}{\partial x} \right) = \lambda_f \frac{\partial^2 T_f}{\partial x^2} + \frac{2h}{e_f} (T_r - T_f) \\ \rho_r c_r \frac{\partial T_r}{\partial t} = \lambda_r \frac{\partial^2 T_r}{\partial x^2} + \frac{2h}{e_r} (T_f - T_r) \end{cases}$$

Avec  $v(t) = +v$  durant la phase d'aimantation et  $v(t) = -v$  durant la phase de désaimantation.

## B. Résolution numérique

On résout numériquement le modèle thermodynamique décrit précédemment en utilisant les différences finies. On néglige les échanges conductifs dans le matériau et le fluide devant les échanges convectifs. De plus, on considère que l'on impose l'augmentation et la diminution de température dans le régénérateur à chaque aimantation et désaimantation respectivement telle que pour  $t > 0$ ,  $T_r(t = n\tau^+) = T_r(t = n\tau^-) - (-1)^n \Delta T_{ad}(T_r, \Delta H)$  avec  $2\tau = 2 \text{ s}$ , la durée d'un cycle (en vrai, ce n'est pas la température qui est imposée mais c'est le champ magnétique, on considère que le processus est instantané). Enfin, on suppose le MCE  $\Delta T_{ad} = 1,45 \text{ K}$  indépendant de la température.

On prend  $\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{T(i,j+1) - T(i,j)}{\Delta t}$ ,  $\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{T(i,j) - T(i-1,j)}{\Delta x}$  différence à gauche durant la phase d'aimantation et  $\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{T(i+1,j) - T(i,j)}{\Delta x}$  différence à droite durant la phase de désaimantation. On considère que durant la phase d'aimantation, le fluide rentre par la gauche avec la température de la source froide  $T_F$  et que durant la phase de désaimantation, le fluide rentre par la droite avec la température de la source chaude  $T_C$ . En notant,  $\alpha = \frac{2h}{c_f \rho_f e_f}$  et  $\beta = \frac{2h}{c_r \rho_r e_r}$ , on obtient le schéma numérique suivant (MATLAB) lors de l'aimantation :

$$T_f(i, j + 1) = \begin{cases} \alpha \cdot dt (T_r(i, j) - T_f(i, j)) - v \cdot \frac{dt}{dx} (T_f(i, j) - T_f(i - 1, j)) + T_f(i, j) & \text{si } j > 1 \\ \alpha \cdot dt (T_r(i, j) - T_f(i, j)) - v \cdot \frac{dt}{dx} (T_f(i, j) - T_F) + T_f(i, j) & \text{si } j = 1 \\ T_r(i, j + 1) = \beta \cdot dt (T_f(i, j) - T_r(i, j)) + T_r(i, j) \end{cases}$$

Et le schéma suivant durant la désaimantation :

$$T_f(i, j + 1) = \begin{cases} \alpha \cdot dt (T_r(i, j) - T_f(i, j)) + v \cdot \frac{dt}{dx} (T_f(i + 1, j) - T_f(i, j)) + T_f(i, j) & \text{si } j > 1 \\ \alpha \cdot dt (T_r(i, j) - T_f(i, j)) + v \cdot \frac{dt}{dx} (T_C - T_f(i, j)) + T_f(i, j) & \text{si } j = 1 \\ T_r(i, j + 1) = \beta \cdot dt (T_f(i, j) - T_r(i, j)) + T_r(i, j) \end{cases}$$

Ces schémas sont stables selon le critère de Von Neumann si et seulement si  $\frac{v dt}{dx} \leq 1$ . On prend  $dx = 2 \text{ mm}$  et  $dt = 10 \text{ ms}$  qui conviennent. On obtient pour un  $T_C - T_F = 20 \text{ K}$  le résultat exposé en Figure 10. La durée d'établissement du régime permanent est de 4 cycles environs.

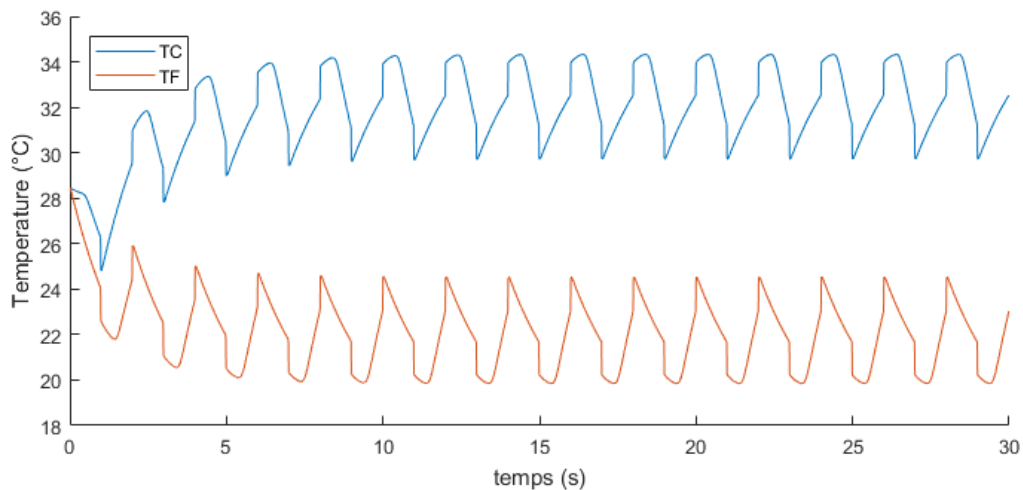


Figure 10 : Température aux extrémités du régénérateur en fonction du temps

## VI. Conclusion

Le haut rendement du principe de réfrigération magnétique fait de lui une des solutions les plus prometteuses pour la production de froid à l'avenir, bien que pour l'instant aucune commercialisation à grande échelle n'ait été lancée dans le monde. La réduction des impacts environnementaux avec la réduction de rejet de fluorocarbures est un argument souvent évoqué mais il ne faut pas se méprendre : la réfrigération magnétique nécessite des matériaux à fort pouvoir magnétocalorique conçus à base de terres rares, donc il y a transfert d'impact environnemental important. De nombreuses start-ups, en France comme à l'étranger, continuent de développer des prototypes viables. Particulièrement, les dispositifs à Active Magnetic Regenerative Refrigeration semblent permettre d'essayer les défauts des cycles conventionnels. Auparavant, la recherche s'était plutôt attachée à démontrer la faisabilité de ce genre de système à température ambiante sans s'attacher à une optimisation de ces machines. Aujourd'hui, des études sont actuellement en cours

autour des matériaux à haut pouvoir magnétocalorique, mais aussi sur l'optimisation de la forme de celui-ci, sur les caractéristiques du fluide, sur les cycles thermodynamiques en eux-mêmes ou encore sur la conception de dispositifs usant de réfrigération magnétique.

## Références

- [1] A.H. Morrish, *The Physical Principles of Magnetism*, Wiley, New York, 1965 (Chapter 3)
- [2] U. Legait, F. Guillou, A. Kedous-Lebouc, V. Hardy, M. Almanza. An experimental comparison of four magnetocaloric regenerators using three different materials. *International Journal of Refrigeration*, Vol. 37, Jan. 2014, p. 147-155.
- [3] F. Allab. Étude et conception d'un dispositif de réfrigération magnétique basé sur l'effet magnétocalorique géant. INP de Grenoble, 2008.
- [4] H. R. E. H. Bouchekara. Recherche sur les systèmes de réfrigération magnétique. Modélisation numérique, conception et optimisation. INP de Grenoble, 2008.
- [5] C. Muller, G. Brumpter, L. Elouad, J. B. Polmard. *Techniques de l'ingénieur. Systèmes de réfrigération magnétique*. 2014.