



INSTITUT INTERNATIONAL DU FROID

177 Bd Malesherbes - 75017 PARIS (France)

Tél. : 33 (0)1.42.27.32.35

Fax : 33 (0)1.47.63.17.98

E-mail : iif-iir@iifir.org

Site web : www.iifir.org

Le froid magnétique à température ambiante

20^e Note d'information sur les technologies du froid

Le froid magnétique constitue une méthode de refroidissement adiabatique qui applique l'effet magnétocalorique (MCE). Du point de vue des principes fondamentaux de la physique, elle présente des analogies avec la méthode traditionnelle à compression/détente de gaz. Elle a été appliquée pendant de nombreuses années en cryogénie pour obtenir de très basses températures. En 1976, Brown a présenté le premier réfrigérateur à température ambiante utilisant l'aimantation et la désaimantation adiabatiques.¹ Depuis la découverte, en 1997, de l'effet magnétocalorique « géant » (GMCE) dans le $Gd_5(Si_2Ge_2)$ par Gschneidner et Pecharsky² — effet qui augmente le MCE — un grand nombre de scientifiques et d'industriels du secteur du froid admettent que cette « nouvelle » technologie (utilisant des aimants permanents et le GMCE) possède de bonnes perspectives de pénétration du marché du froid et sont convaincus que dans plusieurs segments du marché, le froid classique pourrait être remplacé par le froid magnétique. Le principal argument justifiant cette conviction est la possibilité de remplacer les frigorigènes HFC par des alliages magnétocaloriques inoffensifs pour l'environnement. Les HFC — avec leur potentiel de réchauffement planétaire (GWP) typiquement de 1000 à 3000 fois plus important que celui du CO_2 — font l'objet d'un marché en expansion en raison de l'élimination progressive des HCFC et des CFC, plus destructeurs. Ce processus d'élimination est encore en cours et, dans la plupart des pays en développement, les HCFC et les CFC sont encore autorisés. Les systèmes fonctionnant avec des frigorigènes naturels (ammoniac, CO_2 , propane, etc.) constituent de bonnes solutions pour de nombreuses applications, mais aucune d'entre elles n'a réussi une percée importante à grande échelle dans les applications frigorifiques. Les efficacités plus élevées des cycles des procédés utilisant le froid magnétique, comparés à ceux utilisant la compression de gaz, et l'absence de bruit des installations de froid magnétique constituent d'autres avantages. Cette note d'information de l'IIF résume l'état de l'art, les avantages et les inconvénients de cette technologie prometteuse.

Introduction

Le marché de la technologie du froid est étroitement lié à la production de denrées alimentaires et de boissons, aux processus industriels, aux industries chimique et pharmaceutique, au secteur automobile, etc. Certains de ces secteurs représentent des marchés à forte croissance, car les revenus croissants des consommateurs en Europe de l'Est, en Chine et en Inde, et leur volonté d'acquérir les biens de consommation associés à la vie moderne, conduisent à un tel développement. Le commerce de détail et les chaînes de supermarchés et d'hypermarchés bénéficient fortement de ce développement. Le très faible nombre de technologies alternatives développées — comme par exemple le froid à absorption et à adsorption, le froid thermoélectrique et thermoacoustique, etc. — entraîne d'excellentes perspectives pour les fabricants de systèmes à compression de gaz.

En outre, la tendance consistant à refroidir les immeubles dans les régions méridionales est également en plein essor. Un scénario basé sur les simulations numériques dynamiques des systèmes climatologiques qui consisterait à continuer sur la lancée actuelle, a été publié par la Commission européenne. Il prévoit pour l'année 2010 des émissions de HFC équivalentes à 66 mégatonnes de CO_2 . Ceci représente une augmentation de 62 % par rapport à 1995. Le froid et le conditionnement d'air sont responsables de la plus grande part, en l'occurrence 43 %. Quelles sont les solutions alternatives si l'utilisation des HFC devait être également limitée ? Un nombre grandissant de décideurs politiques dans certains pays expriment désormais leur volonté de procéder à une telle limitation. Peut-être des frigorigènes moins nocifs vont-ils être découverts. Un nouveau mélange H vient d'être développé et annoncé par une entreprise industrielle, mais il n'a pas encore été éprouvé sur le terrain.

Ce serait le moment idéal pour une technologie alternative telle que le froid magnétique. Pour le lecteur intéressé qui souhaite obtenir des informations plus approfondies que celles données dans cette courte note d'information concernant les pompes à chaleur et les réfrigérateurs magnétiques, plusieurs articles sont disponibles.³⁻⁷ Cette technologie prometteuse fonctionne sans gaz frigorigène et son efficacité énergétique (coefficient de performance, COP) peut en principe être plus élevée que celle d'un système frigorifique traditionnel. Par conséquent, une percée du froid magnétique dans certains domaines du marché du froid pourrait diminuer les émissions de CO_2 dans l'atmosphère. Cette note d'information donne une vue d'ensemble de cette technologie spectaculaire, aborde les applications idéales ainsi que d'autres qui semblent moins prometteuses, et rend également compte de certains problèmes à résoudre afin de pouvoir aborder la phase industrielle pour les diverses applications frigorifiques envisagées.

L'effet magnétocalorique

Un matériau magnétocalorique peut contribuer de trois façons différentes à l'entropie totale : ces contributions sont d'ordre magnétique, électronique et de réseau.³ L'entropie constitue une mesure de l'ordre dans le système magnétothermodynamique. Un ordre élevé est lié à une faible entropie et inversement. Les dipôles, c'est-à-dire les spins électroniques, peuvent adopter différentes orientations. Si ces entités sont orientées dans la même direction dans un matériau paramagnétique, un ferroaimant ou un matériau diamagnétique, l'ordre et l'aimantation sont également élevés. Il est évident que l'application d'un champ magnétique aligne les spins électroniques et que le fait de baisser la température (en libérant de l'énergie depuis le système) aboutit également à un système plus ordonné. Donc, selon la théorie des phénomènes critiques, le champ magnétique externe engendre le paramètre de stress alors que l'aimantation détermine le paramètre d'ordre de tels matériaux magnétiques.

La *Figure 1* montre l'aimantation du gadolinium pur en fonction du champ magnétique $\mu_0 H$ et de la température T . Si tous les moments ou spins sont alignés, l'aimantation maximale M_{max} se produit. L'aimantation réelle (effective) $M(T,H)$ est divisée par cette valeur maximale $M_{max} = 2,47$ T (tesla) pour obtenir l'aimantation normalisée $\hat{m} = M/M_{max}$. La température est également normalisée ; elle est divisée par la température de Curie T_c du matériau : $\hat{t} = T/T_c$. En ce qui concerne le gadolinium, la température de Curie est à la température ambiante, en

l'occurrence à $T_c \cong 293$ K. L'aimantation maximale ($\hat{m} = 1$) se produit au zéro absolu ($T = 0$ K ou $\hat{t} = 0$), indépendamment du champ magnétique appliqué. A des températures plus élevées, l'aimantation est plus faible. Et dans ce cas on peut observer une dépendance vis-à-vis du champ magnétique. Il est clair qu'un champ plus élevé produit un ordre plus élevé et une aimantation plus élevée, \hat{m} .

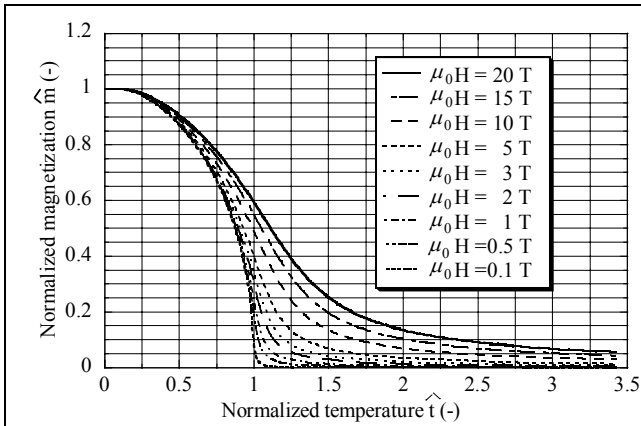


Figure 1. Les courbes d'aimantation normalisées du gadolinium pur pour plusieurs « champs magnétiques » $\mu_0 H$. La quantité μ_0 est la perméabilité du vide. Cette figure provient de la Référence 9

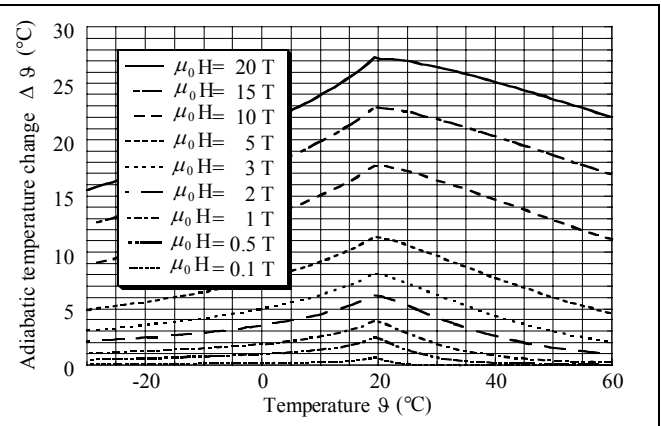


Figure 2. Le changement de température adiabatique du gadolinium proche de la température de Curie $T_c \cong 20$ °C. Tout comme en Figure 1, le champ interne $\mu_0 H$ est montré ici également (tiré de la Référence 9)

Si un matériau magnétocalorique est placé dans un champ magnétique, on assiste généralement à un processus rapide. Pratiquement aucun échange de chaleur n'aura lieu avec l'environnement. Ainsi, pour ce procédé adiabatique, l'entropie totale s — qui est habituellement la somme de l'entropie magnétique s_M , électronique s_E , et de réseau s_L — demeure constante : $s = s_M + s_E + s_L = \text{const.}$ Mais l'aimantation augmente. Ceci signifie que l'entropie magnétique s_M diminue. Donc, les entropies électronique et de réseau s_E et s_L restantes, doivent augmenter. Au travers des couplages de réseau de spin — qui se déroulent en quelques millisecondes — les phonons ou les vibrations de réseau sont créés. Ces mouvements oscillatoires peuvent être comparés au mouvement brownien des atomes ou des molécules dans un gaz. Elles augmentent la température du matériau solide. Il devient désormais évident que le fait de retirer le matériau magnétocalorique du champ magnétique diminue les vibrations de son réseau et sa température, parce qu'à cet instant-là les moments magnétiques et les spins utilisent de l'énergie du réseau et retournent à l'état désordonné. La température du gadolinium que l'on peut atteindre augmente de $\Delta\theta$ pour des changements de champ magnétiques $\mu_0 H$ de 1 et 2 T, comme le montre la Figure 2. Pour ces deux changements de champ, la diminution de la température a lieu à la température la plus élevée $\theta + \Delta\theta$, avec la même valeur absolue de changement de température $|\Delta\theta|$, dans les cas de refroidissement et de réchauffement.⁸ Pour un réfrigérateur magnétique avec des aimants permanents d'un poids raisonnable, 2 T est à présent le champ magnétique maximal que l'on puisse obtenir. Pour un champ magnétique nul, le processus décrit est une transition de phase de second ordre. Pour des champs magnétiques plus élevés, cette transition devient continue. L'échange de degrés de liberté décrit ci-dessus et se produisant entre le moment/spin magnétique et le système de réseau constitue le processus clé du froid magnétique. Il fut découvert en 1881 par le physicien allemand Emil Warburg.

Procédés du froid magnétique

La Figure 3 montre les quatre étapes fondamentales d'un procédé traditionnel frigorifique à compression/détente de gaz. Celles-ci sont la compression du gaz, l'extraction de la chaleur, la détente du gaz et l'injection de chaleur. Les étapes d'extraction de chaleur et de détente engendrent le processus de refroidissement en deux étapes. Le refroidissement est essentiellement réalisé lors de la détente du gaz.

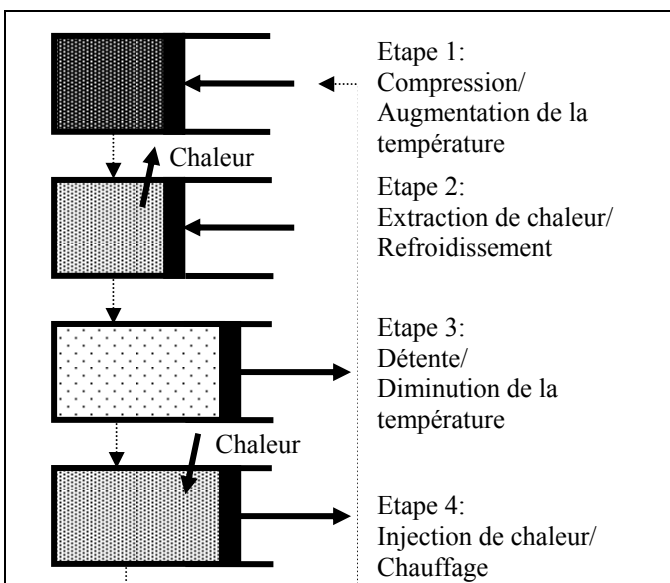


Figure 3. Le procédé à compression de gaz traditionnel est réalisé en répétant continuellement les quatre différents procédés fondamentaux montrés dans ce schéma

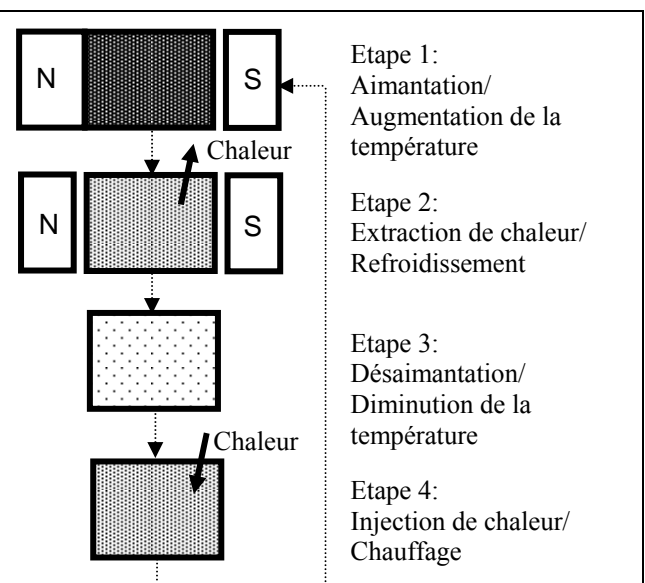


Figure 4. Le cycle frigorifique magnétique fonctionne de la même manière. La compression est remplacée par l'aimantation adiabatique et la détente par la désaimantation adiabatique

Les étapes du procédé de froid magnétique sont analogues. En comparant les Figures 3 et 4, l'on peut voir qu'au lieu de la compression d'un gaz, un matériau magnétocalorique est placé dans le champ magnétique et qu'au lieu de la détente, on retire le matériau du champ.

Comme il est expliqué dans la partie précédente, ces procédés changent la température du matériau et la chaleur peut être extraite, puis injectée, comme dans le procédé traditionnel.

Il existe des différences entre les deux procédés. L'injection et le rejet de chaleur dans un gaz frigorigène constituent un processus relativement rapide, car les mouvements turbulents transfèrent la chaleur très rapidement. Malheureusement, ce n'est pas le cas pour les matériaux magnétocaloriques. Ici, le mécanisme de transfert de chaleur est la diffusion moléculaire lente. Ainsi, à l'heure actuelle, les structures poreuses en filigrane sont considérées comme la meilleure solution pour surmonter ce problème. Les faibles distances entre les zones centrales du matériau et un domaine de fluide adjacent, où un fluide caloporteur capturant la chaleur et la transférant vers l'extérieur du matériau, sont idéales pour accélérer le processus de refroidissement. En outre, les différences de température adiabatiques peu élevées des matériaux magnétocaloriques nécessitent plus souvent une conception en cascade pour les réfrigérateurs magnétiques à régénération,⁸ que pour les réfrigérateurs traditionnels et nécessitent également de ce fait des étapes supplémentaires de transfert de chaleur.

Les matériaux magnétocaloriques et leurs propriétés

Pour appliquer l'effet magnétocalorique avec une efficacité élevée, des propriétés optimales sont requises pour les aimants et les matériaux magnétocaloriques. De ce fait, il faut prendre en compte diverses familles dotées d'un effet magnétocalorique géant. Les propriétés des meilleurs aimants actuels ne peuvent être débattues dans cette courte note, mais on peut les trouver dans la littérature, par exemple dans la Référence 6.

Le gadolinium pur peut être considéré comme la substance idéale pour le froid magnétique, au même titre que le gaz parfait est la substance idéale pour le froid conventionnel. Mais tout comme l'on ne fait pas fonctionner les systèmes traditionnels avec des gaz parfaits, les réfrigérateurs magnétiques fonctionneront mieux avec des alliages spécialement conçus (voir ci-après). Un avantage du gadolinium pur est que ses propriétés physiques peuvent être décrites par des lois physiques fondamentales, comme par exemple la fonction de Brillouin pour l'aimantation ou la fonction de Debye pour la chaleur massique, etc. Ceci permet de calculer de façon numérique des diagrammes magnétothermodynamiques de haute précision.⁹ Le développement de tels tableaux pour des alliages magnétocaloriques exigerait une quantité considérable de données expérimentales de grande qualité qui ne sont généralement pas disponibles. Il est donc judicieux de commencer les premières expérimentations sur un prototype de réfrigérateur magnétique utilisant du gadolinium. Une fois que les problèmes initiaux ont été résolus dans un nouveau système au gadolinium, on peut remplacer le gadolinium par de meilleurs alliages magnétocaloriques.

Gschneidner et Pecharsky¹⁰ ont publié la liste suivante de catégories prometteuses de matériaux magnétocaloriques à appliquer dans les réfrigérateurs magnétiques :

- composés intermétalliques binaires et ternaires
- composés au gadolinium-silicium-germanium
- manganites
- composés à base de lanthane-fer
- arséniure d'antimoine manganèse
- phosphures de fer-manganèse-arsenic
- alliages de céramiques amorphes (très récents).

A l'heure actuelle, certaines substances toxiques dans de tels composés sont en voie d'être remplacées par des éléments plus respectueux de l'environnement. On trouve des discussions sur plusieurs divers types de matériaux et leurs propriétés distinctes dans des études approfondies.^{4,10} Actuellement, les entropies totales et la puissance frigorifique associée, le changement de température adiabatique et le coût des matériaux sont à l'étude. Brück déclare que dans un proche avenir, d'autres propriétés telles que la résistance à la corrosion, les propriétés mécaniques, la conductivité thermique, la résistivité électrique et l'impact sur l'environnement prendront également de l'importance.⁴

Aujourd'hui, les meilleurs matériaux abordables existants ont, selon la littérature, des puissances frigorifiques d'environ 1500 J/kg avec un changement du champ magnétique de 2 T, à température constante⁹ et avec un écart de température adiabatique de 7 à 8 K. Des matériaux avec une hystérésis magnétique faible sont bénéfiques, parce que la zone sur une courbe d'hystérésis pour les coordonnées de M vs. H correspond à l'énergie dissipée dans l'environnement à chaque cycle.

Machines magnétothermodynamiques

L'application de l'effet magnétocalorique géant nécessite un changement du champ magnétique dans le matériau magnétocalorique. Ceci peut être réalisé à l'aide de différents principes de froid magnétique :

- champs magnétiques modifiés en alternance dans des blocs statiques de matériau magnétocalorique par l'application d'électroaimants
- mouvement rectiligne du matériau magnétocalorique avec des assemblages d'aimants permanents statiques
- mouvement rectiligne d'assemblages d'aimants permanents avec des blocs de matériaux magnétocaloriques statiques
- mouvement rotatif de matériaux magnétocaloriques avec des assemblages d'aimants permanents statiques
- mouvement rotatif d'assemblages d'aimants permanents avec des blocs de matériaux magnétocaloriques statiques.

Les cycles magnétocaloriques fondamentaux sont les cycles de Carnot, de Brayton et d'Ericsson. Un passage en revue des données magnétothermodynamiques du froid magnétique est disponible.⁸ Les procédés en cascade et régénératifs sont expliqués. Un autre concept est l'application du principe du froid magnétique (AMR).¹⁰

Jusqu'à présent, des études sur 28 prototypes ont été publiées et certaines de leurs caractéristiques ont été listées (pour un survol voir la Référence 10). L'une des machines les plus remarquables est celle construite par l'Astronautics Corporation aux Etats-Unis. La Figure 5 la montre. Ce type de réfrigérateur magnétique rotatif fonctionne avec une fréquence allant jusqu'à 4 Hz. Il possède une induction magnétique de 1,5 T, est rempli de sphères de gadolinium et il est doté d'une puissance frigorifique de 95 W avec un écart de température maximal de 20 K.¹⁰ D'autres prototypes ont été construits par les organisations suivantes : l'Institut des Sciences Matérielles à Barcelone (Espagne), Chubu Electric/Toshiba, à Yokohama (Japon), un groupe de l'Université de Victoria en Colombie-Britannique (Canada), l'Institut de Technologie de Sichuan/Université de Nanjing (Chine) et le Laboratoire d'Electronique de Grenoble ainsi que Cooltech Applications¹¹ (France). Le prototype conçu par l'Université de Victoria utilise la technique consistant à appliquer deux matériaux différents disposés en

couches. En sélectionnant différents alliages pour différentes positions dans le réfrigérateur, la performance de celui-ci est accrue. Le prototype de réfrigérateur construit à l'Institut de technologie du Sichuan est le premier appliquant un matériau dont l'effet GMCE dépasse la différence de température adiabatique du gadolinium.

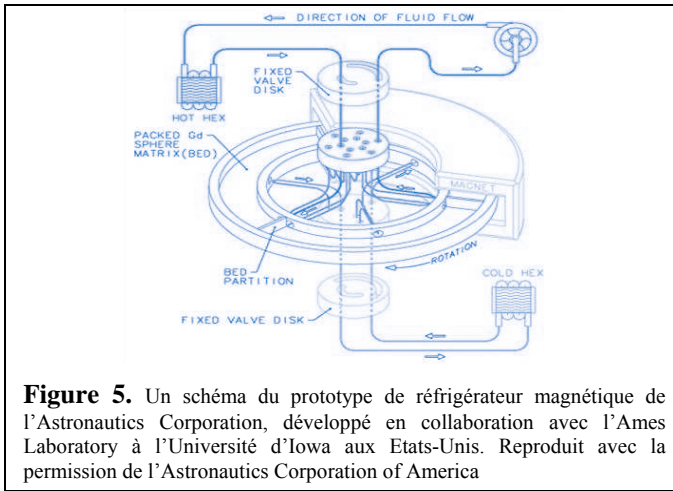


Figure 5. Un schéma du prototype de réfrigérateur magnétique de l'Astronautics Corporation, développé en collaboration avec l'Ames Laboratory à l'Université d'Iowa aux Etats-Unis. Reproduit avec la permission de l'Astronautics Corporation of America

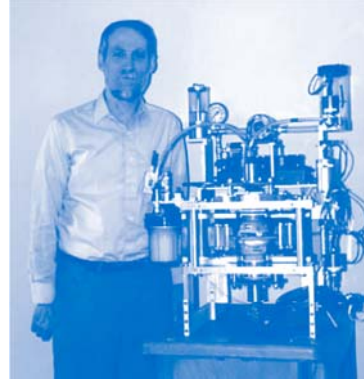


Figure 6. Un pionnier du froid magnétique, Carl Zimm, de l'Astronautics Corporation, aux côtés du prototype de réfrigérateur montré de façon schématique en Figure 5. Reproduit avec la permission de l'Astronautics Corporation of America

Avantages et inconvénients

Le froid magnétique présente de véritables avantages potentiels vis-à-vis des machines à évaporation directe :

- technologie "verte", sans recours aux frigorigènes conventionnels
- technologie insonore (sans compresseur). Ceci est appréciable dans les applications médicales, par exemple
- efficacité énergétique plus élevée. Des cycles thermodynamiques proches des procédés de Carnot sont réalisables grâce à la réversibilité de l'effet MCE
- conception simple des machines, par exemple un réfrigérateur à échangeur de chaleur rotatif poreux
- coûts de maintenance faibles
- basse pression (atmosphérique). Ceci constitue un avantage pour certaines applications telles que le conditionnement d'air fixe et automobile.

En revanche, il existe des inconvénients :

- des matériaux à GMCE doivent être développés pour permettre des fréquences plus élevées dans les réfrigérateurs magnétiques rectilignes ou rotatifs
- nécessité de protéger les composants électroniques des champs magnétiques. Mais il faut préciser qu'ils sont statiques, de faible portée et qu'ils peuvent être blindés
- les aimants permanents ont une force de champ limitée. Les aimants et les électroaimants supraconducteurs sont (trop) onéreux
- les changements de température sont limités. Les systèmes multiétagés perdent de l'efficacité à cause du transfert de chaleur entre les étages
- les machines mobiles nécessitent une grande précision afin d'éviter une réduction du champ magnétique causée par les écarts entre les aimants et le matériau magnétocalorique.

Applications futures possibles

La liste des applications potentielles recouvre tous les domaines du froid, de la technologie des pompes à chaleur et de la conversion de puissance. Mais deux facteurs limitent les applications, en l'état actuel de la technologie. Le premier est l'écart de température. S'il existe une grande différence entre les niveaux inférieur et supérieur de la température, le nombre d'étages augmente alors, et dans ces conditions, une réalisation pratique n'est plus rentable. La stabilité des conditions de fonctionnement constitue le deuxième facteur limitant. Dans la mesure où l'effet MCE est limité à un domaine proche de la température de Curie, à laquelle a lieu la transition de phase permanente, il est difficile de faire fonctionner les systèmes frigorifiques magnétiques sous des conditions hautement fluctuantes. Des niveaux de température plus ou moins stables sont nécessaires pour le fonctionnement fiable et efficace d'un système de froid magnétique. Le potentiel des systèmes économiques de conditionnement d'air magnétocaloriques a été souligné par Russek et Zimm dans le Bulletin de l'IIF.¹²

Conclusion

Le froid magnétique est sans aucun doute une technologie prometteuse qui doit être encouragée en raison de ses nombreux avantages, notamment en termes d'économies d'énergie et d'impact sur l'environnement. Désormais, des prototypes efficaces pour des applications spécifiques doivent être développés afin d'entrer dans la phase de commercialisation de nouveaux réfrigérateurs magnétiques.

Les références se situent à la fin de la version anglaise.

Cette Note d'information a été préparée par Peter W. Egolf, Président du groupe de travail de l'IIF sur le froid magnétique et Ronald E. Rosensweig, ancien Chaire Blaise Pascal, Paris, et auteur de Ferrohydrodynamics.¹³ Elle a été revue par plusieurs experts internationaux de l'IIF et de l'IEEE.