

Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών

Τομέας Θερμότητας



## ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

# *ΜΑΓΝΗΤΙΚΗ ΨΥΞΗ*

ΔΙΟΝΥΣΗΣ ΜΠΑΣΤΙΑΣ

**Επιβλέπουσα:** Κορωνάκη Ειρήνη, Επίκουρος Καθηγήτρια Ε.Μ.Π

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2017

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η μελέτη αυτή, αποτελεί το τελευταίο βήμα μιας από τις πιο σημαντικές διαδρομές της ζωής μου. Γράφοντας το συγκεκριμένο κομμάτι της, έρχεται στο μυαλό μου πλυθώρα αναμνήσεων και συναισθημάτων. Βιώματα που είναι για μένα το πολυτιμότερο μου απόκτημα μέσα σε αυτήν την διαδρομή. Μέσα σε αυτά συναντώ την φίλη μου την Κέλλυ, πάντα χαμογελαστή και ευτυχώς αρκετά αυστηρή μαζί μου, τον Γιώργο, λιγομίλητο και ουσιαστικό, την Αλεξάνδρα, γεμάτη αγάπη και υπομονή, και την Δήμητρα, φίλη πιστή και πολύτιμη. Με κάνετε να αισθάνομαι εξαιρετικά τυχερός και σας ευχαριστώ γι' αυτό.

Πολύ σημαντικό ρόλο σε αυτήν την διαδρομή είχε και η παρουσία της οικογένειάς μου. Οι γονείς μου, Αιμίλιος και Λίνα, τόσο διαφορετικοί και παράλληλα τόσο πολύτιμοι για την ζωή μου, και ο αδερφός μου, Κωστής, απαραίτητος και άξιος συνοδοιπόρος.

Κλείνοντας, ευχαριστώ ιδιαίτερος την Επίκουρο καθηγήτρια του Ε.Μ.Π κα. Ειρήνη Κορωνάκη, για το τόσο ενδιαφέρον θέμα που μου παραχώρησε αλλά και για την υποστήριξη και τον πολυτιμο χρόνο που διάθεσε για την εκπόνηση του.

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<u>ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ</u> .....	2
<u>ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ</u> .....	3
<u>ΕΠΟΨΗ</u> .....	6
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ</u> .....	7
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ</u> .....	8
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ</u> .....	9
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΡΧΕΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΜΑΓΝΗΤΙΚΗΣ ΨΥΞΗΣ</u> .....	20
4.1 ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΣΥΜΒΑΤΙΚΗΣ ΨΥΞΗΣ – ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ .....	20
4.1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΨΥΞΗ .....	20
4.1.2 ΣΥΜΒΑΤΙΚΗ ΨΥΞΗ .....	21
4.2 ΜΑΓΝΗΤΙΚΗ ΨΥΞΗ .....	23
4.2.1 ΜΑΓΝΗΤΟΘΕΡΜΙΔΙΚΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ.....	23
4.2.2 ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΜΑΓΝΗΤΙΚΗΣ ΨΥΞΗΣ.....	25
4.3 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟΙ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΙ ΚΥΚΛΟΙ.....	27
4.3.1 ΚΥΚΛΙΚΕΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ.....	27
4.3.2 ΚΥΚΛΟΣ BRAYTON .....	28
4.3.2 ΚΥΚΛΟΣ ERICSSON .....	29
4.3.3 ΚΥΚΛΟΣ CARNOT .....	30
4.3.4 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΤΑΡΡΑΚΤΗ .....	31
4.3.5 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΜΕ ΑΝΑΓΕΝΝΗΣΗ .....	33
4.3.6 ΚΥΚΛΟΣ STIRLING .....	34
4.4 ΕΝΕΡΓΟΣ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΣ ΑΝΑΓΕΝΝΗΤΗΣ (AMR).....	36
4.5. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΠΕΔΙΟΥ .....	39
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΜΑΓΝΗΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ</u> .....	41
5.1 ΜΑΓΝΗΤΙΚΕΣ ΜΕΤΑΒΑΣΕΙΣ ΥΛΙΚΩΝ .....	41
5.2 ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΕΠΙΛΟΓΗΣ ΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ .....	42
5.3 ΜΑΓΝΗΤΟΘΕΡΜΙΔΙΚΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΑΝΑΓΕΝΝΗΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ .....	42
5.3.1 ΓΑΔΟΛΙΝΙΟ (Gd).....	44
5.3.2 ΤΕΡΒΙΟ .....	47
5.3.3 ΔΥΣΠΡΟΣΙΟ .....	50

5.3.4. ΟΛΜΙΟ, ΕΡΒΙΟ ΚΑΙ ΘΟΥΛΙΟ .....	52
5.3.5 ΑΛΛΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ΒΑΡΕΩΝ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ .....	53
5.4 ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΕΝΩΣΕΩΝ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ .....	54
5.5 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ ΣΤΟ ΜΑΓΝΗΤΟΘΕΡΜΙΔΙΚΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ .....	56
5.5.1 ΚΡΑΜΑΤΑ ΤΕΡΒΙΟΥ-ΓΑΔΟΛΙΝΙΟΥ .....	56
5.5.2 ΚΡΑΜΑΤΑ ΓΑΔΟΛΙΝΙΟΥ-ΟΛΜΙΟΥ ΚΑΙ ΓΑΔΟΛΙΝΙΟΥ-ΕΡΒΙΟΥ .....	57
5.5.3 ΚΡΑΜΑΤΑ ΤΕΡΒΙΟΥ-ΥΤΡΙΟΥ, ΔΥΣΠΡΟΣΙΟΥ-ΥΤΡΙΟΥ ΚΑΙ ΤΕΡΒΙΟΥ-ΔΥΣΠΡΟΣΙΟΥ .....	58
5.6 ΧΡΗΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ ΚΑΙ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΤΟΥΣ ΩΣ ΜΑΓΝΗΤΙΚΑ ΨΥΚΤΙΚΑ .....	60
5.7 ΕΝΩΣΕΙΣ ΛΑΝΘΑΝΙΟΥ .....	60
5.8 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟΙ ΚΥΚΛΟΙ ΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ .....	62
5.8.1 ΕΝΩΣΕΙΣ ΔΥΣΠΡΟΣΙΟΥ-ΒΑΝΑΔΙΟΥ ΚΑΙ ΓΑΔΟΛΙΝΙΟΥ-ΓΑΛΛΙΟΥ .....	62
5.8.2 ΕΝΩΣΕΙΣ ΓΑΔΟΛΙΝΙΟΥ-ΤΕΡΒΙΟΥ .....	63
5.9 ΜΑΓΝΗΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΓΙΑ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΠΑΝΩ ΑΠΟ ΤΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΔΩΜΑΤΙΟΥ .....	64
5.9.1 ΕΝΩΣΕΙΣ ΓΑΔΟΛΙΝΙΟΥ-ΝΙΚΕΛΙΟΥ .....	64
5.9.2 ΕΝΩΣΕΙΣ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ .....	64
5.10 ΥΣΤΕΡΗΣΗ .....	65
5.11 ΔΙΑΒΡΩΣΗ .....	66
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΜΑΓΝΗΤΙΚΗΣ ΨΥΞΗΣ .....</b>	<b>67</b>
6.1 ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΠΕΔΙΟΥ .....	67
6.1.1 ΑΝΑΒΑΘΜΙΣΜΕΝΟΣ ΜΑΓΝΗΤΗΣ HALBACH .....	67
6.1.2 ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΙΚΟΣ ΜΟΝΙΜΟΣ ΜΑΓΝΗΤΗΣ .....	68
6.1.3 ΠΕΡΙΣΤΡΕΦΟΜΕΝΟΙ ΜΑΓΝΗΤΕΣ ΣΧΗΜΑΤΟΣ ΡΑΒΔΟΥ .....	70
6.2 ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΨΥΚΤΙΚΩΝ ΚΥΚΛΩΝ .....	76
6.3 ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕΣΩ ΝΕΩΝ ΥΛΙΚΩΝ .....	79
6.3.1 ΝΕΑ ΜΑΓΝΗΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΓΙΑ ΕΝΔΙΑΜΕΣΕΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ .....	79
6.3.2 ΕΝΩΣΕΙΣ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ .....	79
6.3.2.1 ΜΙΞΗ ΕΝΩΣΕΩΝ ΜΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΔΟΜΕΣ .....	80
6.3.2.1.1 $MnFe_{1-x}Co_xGe$ .....	80
6.3.2.1.2 $Mn_5Ge_{3-x}Si_x$ .....	81
6.3.2.1.3 $Mn_{5-x}Fe_xSi_3$ .....	81
6.3.2.1.4 $Mn_5Ge_{3-x}Sb_x$ .....	81
6.3.2.1.5 $LaMn_{2-x}Fe_xGe_2$ .....	82
6.3.2.1.6 $(Fe_{1-x}Mn_x)_3C$ .....	82
6.3.2.1.7 $Mn_{3-x}Co_xGaC$ .....	82
6.3.2.1.8 $Mn_{1+\delta}As_{1-x}Sb_x$ .....	82
6.3.2.2 ΚΡΑΜΑΤΑ Heusler .....	83
6.3.2.2.1 $Fe_2MnSi_{1-x}Ge_x$ .....	83

## ΜΑΓΝΗΤΙΚΗ ΨΥΞΗ

6.3.2.2.2 Ni–Mn–Ga .....	83
6.3.2.2.3 CoNb <sub>x</sub> Mn <sub>1-x</sub> Sb .....	83
6.3.2.3 ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΥΠΟΥ Fe <sub>2</sub> P (Σιδήρου-Φωσφόρου).....	84
6.3.2.3.1 MnFe(P <sub>1-x</sub> As <sub>x</sub> ).....	84
6.4 ΕΝΩΣΕΙΣ ΛΑΝΘΑΝΙΟΥ-ΣΙΔΗΡΟΥ .....	87
6.5 ΕΝΩΣΕΙΣ ΕΡΒΙΟΥ .....	88
6.6 ΑΜΟΡΦΑ ΚΡΑΜΑΤΑ ΓΑΔΟΛΙΝΙΟΥ-ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ .....	89
6.7 ΚΡΑΜΑΤΑ ΓΑΔΟΛΙΝΙΟΥ-ΝΙΚΕΛΙΟΥ .....	90
6.8 ΚΡΑΜΑΤΑ ΟΛΜΙΟΥ .....	91
6.9 ΠΟΛΥΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΛΑΝΘΑΝΙΟΥ-ΚΑΙΣΙΟΥ .....	91
6.10 ΕΝΩΣΕΙΣ ΛΑΝΘΑΝΙΟΥ-ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ .....	92
6.11 ΕΝΩΣΕΙΣ ΛΑΝΘΑΝΙΟΥ-ΤΙΤΑΝΙΟΥ .....	93
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ</u> .....	94
7.1 ΥΓΡΟΠΟΙΗΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ .....	94
7.2 ΣΥΣΤΗΜΑ ΨΥΞΗΣ ΣΕ ΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΟΧΗΜΑΤΑ .....	100
7.3 ΓΕΩΘΕΡΜΙΚΟ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟ ΨΥΓΕΙΟ .....	104
7.4 ΕΝΕΡΓΟΣ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΣ ΑΝΑΓΕΝΝΗΤΗΣ ΓΙΑ ΔΙΑΣΤΗΜΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ .....	111
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</u> .....	115
<u>ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΩΝ ΑΝΑΦΟΡΩΝ</u> .....	116

## ΕΠΟΨΗ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία έχουμε ως στόχο τη διερεύνηση των τρόπων ώστε να καταστούν πιο αποτελεσματικά τα συστήματα ψύξης (ψυγεία και κλιματιστικά), με την ανάπτυξη μαγνητικών ψυκτικών υλικών. Ένα σύστημα μαγνητικής ψύξης χρησιμοποιεί μαγνητοθερμιδικά υλικά που θερμαίνονται όταν εκτίθενται σε ένα μαγνητικό πεδίο, και ψύχονται όταν το μαγνητικό πεδίο απομακρύνεται.

Λόγω της μεγάλης σημασίας αυτού του φαινομένου, αναφέρουμε τις αρχές λειτουργίας της μαγνητικής ψύξης σε σύγκριση με τη συμβατική ψύξη και τα μειονεκτήματά της. Αναλύουμε το μαγνητοθερμιδικό φαινόμενο, τους θερμοδυναμικούς κύκλους και τον ενεργό μαγνητικό αναγεννητή. Επίσης, αναφερόμαστε στους τρόπους παραγωγής του μαγνητικού πεδίου στο οποίο κινούνται τα μαγνητοθερμιδικά υλικά για την παραγωγή της μαγνητικής ψύξης.

Στη συνέχεια μελετάμε τις ενώσεις γαδολινίου, το οποίο αποτελεί το πιο σημαντικό μαγνητικό υλικό, αλλά και τις ενώσεις άλλων σπάνιων γαιών. Επίσης αναφερόμαστε στις ενώσεις μαγγανίου και σιδήρου και, τέλος, στις θερμοκρασίες λειτουργίας των μαγνητικών υλικών αλλά και στα φαινόμενα της υστέρησης και της διάβρωσης.

Τέλος αναφερόμαστε στους τρόπους βελτιστοποίησης της λειτουργίας μαγνητικής ψύξης. Οι τρόποι αυτοί προσδιορίζονται με τη βελτιστοποίηση του μαγνητικού πεδίου, του μαγνητικού ψυκτικού κύκλου και μέσω νέων μαγνητικών υλικών. Επίσης αναφέρουμε κάποιες από τις εφαρμογές της μαγνητικής ψύξης όπως η υγραποίηση υδρογόνου, ο κλιματισμός ηλεκτρικών οχημάτων, το γεωθερμικό ψυγείο και οι διαστημικές εφαρμογές.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι χλωροφθοράνθρακες σαν ψυκτικά μέσα, που χρησιμοποιούνται ευρέως σήμερα στην ψύξη και τον κλιματισμό προκαλούν την καταστροφή του στρώματος του όζοντος. Με στόχο να καταστούν πιο αποτελεσματικά τα ψυγεία και τα κλιματιστικά, διάφορες ομάδες σε όλο τον κόσμο αναπτύσσουν μαγνητικά ψυκτικά. Ένα σύστημα μαγνητικής ψύξης θα μπορούσε να είναι λιγότερο ρυπογόνο από τα σημερινά υλικά, διότι δεν χρησιμοποιεί επιβλαβείς για το περιβάλλον χημικές ουσίες, όπως αμμωνία ή χλωροφθοράνθρακες. Αντί για ψυκτικά που καταστρέφουν το όζον και συμπιεστές που καταναλώνουν ενέργεια, τα οποία βρίσκονται στα συμβατικά ψυγεία, αυτό το νέο είδος ψυγείου χρησιμοποιεί μαγνητοθερμιδικά υλικά που θερμαίνονται όταν εκτίθενται σε ένα μαγνητικό πεδίο, και ψύχονται όταν το μαγνητικό πεδίο απομακρύνεται. Λόγω της μεγάλης σημασίας αυτού του φαινομένου εκπονήσαμε αυτή τη διπλωματική εργασία διερευνώντας όλες τις πτυχές της μαγνητικής ψύξης.

Στο δεύτερο κεφάλαιο κάνουμε μια σύντομη ιστορική αναδρομή αναφέροντας την εξέλιξη των ερευνών και ανακαλύψεων πάνω στη μαγνητοθερμιδική επίδραση και τη μαγνητική ψύξη.

Στο τρίτο κεφάλαιο αναφέρουμε περιληπτικά το περιεχόμενο κάθε δημοσίευσης, στοιχεία της οποίας χρησιμοποιήσαμε, για να για να διερευνήσουμε το φαινόμενο της μαγνητικής ψύξης.

Στο τέταρτο κεφάλαιο αναφέρουμε της αρχές λειτουργίας της μαγνητικής ψύξης αφού κάνουμε συνοπτική αναφορά στη συμβατική ψύξη και τα μειονεκτήματά της. Αναφερόμαστε αναλυτικά στο μαγνητοθερμιδικό φαινόμενο, στους θερμοδυναμικούς κύκλους και στον ενεργό μαγνητικό αναγεννητή. Τέλος, αναφέρουμε τους τρόπους παραγωγής του μαγνητικού πεδίου στο οποίο κινούνται τα μαγνητοθερμιδικά υλικά για την παραγωγή της μαγνητικής ψύξης.

Στο πέμπτο κεφάλαιο αναφερόμαστε στα μαγνητικά υλικά. Αναφέρουμε τις ενώσεις γαδολινίου, το οποίο αποτελεί το πιο σημαντικό μαγνητικό υλικό, αλλά και ενώσεις άλλων σπάνιων γαιών όπως το τέρβιο, το δυσπρόσιο και το λανθάνιο. Επίσης αναφέρουμε ενώσεις μαγγανίου και σιδήρου και, τέλος, αναφερόμαστε στις θερμοκρασίες λειτουργίας των μαγνητικών υλικών αλλά και στα φαινόμενα της υστέρησης και της διάβρωσης τα όποια μειώνουν την αποτελεσματικότητα των μαγνητικών υλικών.

Στο έκτο κεφάλαιο αναφερόμαστε στους τρόπους βελτιστοποίησης της λειτουργίας μαγνητικής ψύξης με τη βελτιστοποίηση του μαγνητικού πεδίου, του μαγνητικού ψυκτικού κύκλου και μέσω νέων μαγνητικών υλικών. Αυτά τα υλικά είναι άλλες ενώσεις γαδολινίου, ενώσεις ερβίου, ενώσεις μαγγανίου με προσθήκη αρσενικού, ενώσεις λανθανίου με προσθήκη καισίου και κοβαλτίου, ενώσεις ολμίου και ενώσεις θουλίου.

Στο έβδομο κεφάλαιο αναφερόμαστε στις εφαρμογές της μαγνητικής ψύξης όπως η υγροποίηση υδρογόνου, ο κλιματισμός ηλεκτρικών οχημάτων, το γεωθερμικό ψυγείο και οι διαστημικές εφαρμογές.

Στο όγδοο κεφάλαιο αναφέρουμε τα συμπεράσματά μας από τη διερεύνηση όλων των πτυχών της μαγνητικής ψύξης.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

Η έρευνα για τη μαγνητική ψύξη ξεκίνησε με την ανακάλυψη της μαγνητοθερμιδικής επίδρασης, από τον Γερμανό φυσικό Warburg, το 1881. Η μαγνητοθερμιδική επίδραση εφαρμόστηκε στην κρυογεννητική ψύξη μέχρι το 1930, και χρησιμοποιήθηκε για την υδροποίηση του υδρογόνου και του ηλίου. Ωστόσο, οι Debye και Giauque διατύπωσαν τις βασικές αρχές για την εφαρμογή του φαινομένου αυτού στη ψύξη, το 1933, οι οποίοι ανακάλυψαν ότι η μαγνητοθερμιδική επίδραση μπορούσε να οδηγήσει σε θερμοκρασίες πολύ κοντά στο απόλυτο μηδέν όταν απομαγνητίζουμε αδιαβατικά ένα μαγνήτη. Από εκείνη την περίοδο άρχισαν να κατασκευάζονται οι πρώτοι μαγνητικοί ψύκτες.

Ο Heer, το 1954, έφτιαξε τον πρώτο μαγνητικό ψύκτη που παρείχε συνεχόμενη χαμηλή θερμοκρασία ψύξης (<1 K). Στη συνέχεια, ο Van Geuns, το 1966, έκανε μια λεπτομερή ανάλυση για το σχεδιασμό μαγνητικών ψυγείων σε θερμοκρασίες 4-15 K όμως τα αποτελέσματα της ανάλυσης δεν γνωστοποιήθηκαν αλλά ούτε και παρουσιάστηκαν στο ευρύ κοινό.

Η μεγάλη εξέλιξη της μαγνητικής ψύξης έγινε το 1976, όταν ο Brown κατασκεύασε την πρώτη πειραματική συσκευή μαγνητικής ψύξης που λειτουργούσε σε θερμοκρασίες δωματίου, στηριζόμενη στο μαγνητοθερμιδικό φαινόμενο. Αυτή η συσκευή χρησιμοποιούσε έναν υπέρ αγωγίμο μαγνήτη που είχε σαν συνέπεια τη δημιουργία μαγνητικού πεδίου εντάσεως 7 Tesla, ενώ παράλληλα πετύχαινε μέγιστο εύρος θερμοκρασίας 47 K με τη χρησιμοποίηση του γαδολινίου (Gd) ως ψυκτικού μέσου.

Ο Steyart, το 1978, σε συνεργασία με μια αεροπορική εταιρεία και με ερευνητές από το πανεπιστήμιο Grenoble της Γαλλίας διαμόρφωσαν μια περιστροφική συσκευή μαγνητικής ψύξης. Σε αυτή τη συσκευή, μια μάζα μαγνητικού υλικού περιστρεφόταν διαδοχικά διαμέσου μιας ψυχρής θερμικής δεξαμενής, ενός αδιαβατικού μαγνητικού πεδίου, ενός θερμού θερμοδοχείου και μιας αδιαβατικής περιοχής όπου δεν εμφανίζονται μαγνητικά πεδία. Αύτη η διαδικασία που περιγράφηκε προσεγγίζει τον κύκλο Carnot.

Ο Barclay, το 1979 κατασκεύασε παλινδρομικές συσκευές μαγνητικής ψύξης. Παλινδρομικές συσκευές δημιουργήθηκαν ακόμα από τον Johnson το 1984, καθώς και από τον David Taylor το 1986, αλλά και από άλλους ερευνητές στο πανεπιστήμιο Grenoble της Γαλλίας το 1986. Όσο αναφορά τη λειτουργία αυτών των συστημάτων το υλικό μετακινείται γραμμικά εντός και εκτός ενός μαγνητικού πεδίου και (εντός και εκτός) ενός θερμοδοχείου.

Ο Barclay, το 1983, έκανε μια σημαντική ανακάλυψη. Τον ψυκτικό κύκλο του ενεργού μαγνητικού αναγεννητή. Αυτός ο ψυκτικός κύκλος είναι συνδυασμός του κλασσικού αναγεννητικού κύκλου και του μαγνητοθερμιδικού φαινομένου. Η αναγέννηση ενός ή περισσότερων μαγνητοθερμιδικών υλικών οδηγεί στην επίτευξη μεγάλων θερμοκρασιακών διαφορών. Ο Zimm, βασισμένος στο μοντέλο του ενεργού μαγνητικού αναγεννητή, βελτίωσε τον μαγνητικό ψύκτη το 1998 χρησιμοποιώντας περίπου 3 kg γαδολινίου (Gd) ως εργαζόμενο μέσο και πέτυχε ψυκτική ισχύς 500-600 W, μέσα σε μαγνητικό πεδίο εντάσεως 5 T.

Από τότε μέχρι σήμερα, έγιναν σημαντικές βελτιώσεις στους μαγνητικούς ψύκτες σε θερμοκρασία δωματίου.



### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ**

Οι Osmann Sari, Mohamed Balli [1] αναφέρουν ότι η ψύξη είναι ένας σημαντικός παράγοντας στο σύγχρονο κόσμο. Ωστόσο, η αρνητική επίδραση της ψύξης στο περιβάλλον είναι ορατή και, ως εκ τούτου, τα ψυκτικά συστήματα υπόκεινται σε κανονισμούς. Οι κανονισμοί αυτοί δίνουν μια μεγάλη ευκαιρία για την ανάδειξη των νέων τεχνολογιών ψύξης και νέες αγορές προϊόντων. Κατά τα τελευταία έτη, η μαγνητική ψύξη θεωρείται ως μια σοβαρή εναλλακτική λύση για τα συμβατικά συστήματα. Σήμερα η απόδειξη της έννοιας είναι τεκμηριωμένη. Ως εκ τούτου, απομένει να παράσχει συστήματα για την κοινωνία.

Οι Peter W. EGOLF, Andrej KITANOVSKI, Didier VUARNOZ, Marc DIEBOLD, Christophe BESSON [2] αναφέρουν ότι επί του παρόντος, ένα μεγάλο ποσό των ερευνητικών εργασιών γίνεται για την ανάπτυξη νέων μαγνητοθερμιδικών υλικών, τα οποία είναι τα ψυκτικά μαγνητικών ψυγείων. Αυτό οδηγεί σε μια συνεχή ανάπτυξη πιο αποδοτικών μαγνητικών ψυκτικών με υψηλότερες διαφορές εντροπία  $\Delta S$ , μεγαλύτερες διαφορές αδιαβατικής θερμοκρασία  $\Delta T_{ad}$  και μικρότερων φαινομένων υστέρησης. Επίσης, μια αυξημένη δραστηριότητα στον καλύτερο σχεδιασμό θερμομαγνητικών ψυγείων συμβαίνει και πολλά υποσχόμενες πατέντες σε μηχανήματα με μαγνητοθερμιδικά στρώματα έχουν κατατεθεί. Όλες αυτές οι αυξανόμενες δραστηριότητες οδηγούν σε ένα πολύ υψηλό δυναμικό των μαγνητικών ψυγείων για μια διείσδυση στην αγορά, η οποία κατά πάσα πιθανότητα θα συμβεί σε ορισμένες εξειδικευμένες αγορές. Μετά από αυτό για ορισμένους κύριους τομείς των πωλήσεων της ψύξης - π.χ. όσον αφορά στα συνήθη εμπορικά ψυγεία, η είσοδος στην αγορά φαίνεται επίσης εφικτή. Άλλες αγορές ακολουθούν όπως κλιματισμού, εφαρμογές αντλιών θερμότητας, τεχνική διαδικασία, αυτοκινητοβιομηχανία, ιατρικά πεδία, κλπ.

Οι Vitalij K. Pecharsky, Karl A. Gschneidner Jr. [3] αναφέρουν το φαινόμενο της μαγνητοθερμιδικής ισχύος μαζί με την πρόσφατη πρόοδο και τις μελλοντικές ανάγκες τόσο του χαρακτηρισμού όσο και της διερεύνησης νέων ψυκτικών μαγνητικών υλικών σε σχέση με τις μαγνητοθερμιδικές ιδιότητες τους συζητούνται. Επίσης, η πρόσφατη πρόοδος στο σχεδιασμό του μαγνητικού ψυγείου αναθεωρείται.

Οι J. Chen, Z. Yan [4] αναφέρουν ένα γενικό κριτήριο για να διακριθεί αν ένας κύκλος ψύξης Stirling κατέχει την κατάσταση της τέλει αναγέννησης. Έχει αποδειχθεί χρησιμοποιώντας το κριτήριο ότι ένα ψυκτικός κύκλος Stirling, χρησιμοποιώντας ένα απλό παραμαγνητικό ή σιδηρομαγνητικό υλικό όπως το εργαζόμενο μέσο, διαθέτει την κατάσταση της τέλει αναγέννησης, όπως κάνει ένας ψυκτικός κύκλος Stirling χρησιμοποιώντας ένα ιδανικό ή van der Waals αέριο ως εργαζόμενο μέσο. Ωστόσο, ένας κύκλος ψύξης Stirling με χρήση αερίου ως εργαζόμενο μέσο, ο οποίος περιγράφεται από την εξίσωση Redlich-Kwong, Beattie-Bridgeman, Benedict-Webb-Rubin, Dieterici, Berthelot, ή Martin-Hou δεν διαθέτει την προϋπόθεση της τέλει αναγέννησης και ο βαθμός απόδοσης είναι πάντα μικρότερος από εκείνον του κύκλου ψύξης Carnot για το ίδιο εύρος θερμοκρασίας. Επιπλέον, η επίδραση της μη-τέλειας αναγέννησης στο επίπεδο της ψύξης και ο συντελεστής απόδοσης του ψυκτικού κύκλου Stirling αναπτύχθηκε χρησιμοποιώντας μια αυστηρή εξίσωση της κατάστασης.

Οι R. Bjørk, C.R.H. Bahl, A. Smith, N. Pryds [5] αναφέρουν ότι ένα από τα βασικά θέματα της μαγνητικής ψύξης είναι η παραγωγή του μαγνητικού πεδίου που το μαγνητοθερμιδικό υλικό πρέπει να υποβάλλεται. Ο μαγνήτης αποτελεί ένα σημαντικό μέρος της δαπάνης ενός πλήρους συστήματος μαγνητικής ψύξης και μεγάλη προσπάθεια πρέπει επομένως να επενδυθεί στην βελτίωση του σχεδιασμού του μαγνήτη. Μια λεπτομερής ανάλυση της αποτελεσματικότητας των διαφόρων μόνιμων μαγνητών που χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές μαγνητικής ψύξης παρουσιάζεται. Κάθε σχέδιο αναλύεται με βάση την παραγόμενη πυκνότητα μαγνητικής ροής, τον όγκο της περιοχής όπου δημιουργείται αυτή η ροή και την ποσότητα του υλικού του μαγνήτη που χρησιμοποιείται. Αυτό γίνεται χαρακτηρίζοντας κάθε σχέδιο με μια τιμή της παραμέτρου απόδοσης του μαγνήτη,  $\Lambda_{cool}$ . Τα σχέδια στη συνέχεια συγκρίνονται και το καλύτερο σχέδιο που βρέθηκε. Τελικά οι προτάσεις για το σχεδιασμό του ιδανικού σχεδιασμού μαγνήτη παρουσιάζονταν με βάση την ανάλυση των αναθεωρησάντων σχεδίων.

Οι Andrej Kitanovski, Peter W. Egolf [6] παρουσιάζουν μια ολοκληρωμένη μελέτη της θερμοδυναμικής των κυκλικών διεργασιών μαγνητικής ψύξης. Ξεκινά με μια ανασκόπηση του έργου, τη θερμότητα και την εσωτερική ενέργεια ενός μαγνητισμένου δείγματος σε ένα μαγνητικό πεδίο, και μια λίστα των θερμοδυναμικών δυνατοτήτων είναι δεδομένη. Αυτά βασίζονται στην πολύ πρόσφατη ανακάλυψη μιας εναλλακτικής δύναμης Kelvin. Έχει αποδειχθεί ότι αυτή η δύναμη είναι συμβατή με την εσωτερική ενέργεια που προτείνουν οι Landau και Lifshitz. Οι νέες φόρμουλες για τις ειδικές ενθαλπίες παρουσιάζονται. Οι κυκλικές διεργασίες συζητούνται λεπτομερώς, π.χ. οι κύκλοι Brayton, Ericsson και Carnot. Οι κύκλοι μαγνητικής ψύξης και μαγνητικών αντλιών θερμότητας κατά προτίμηση σχεδιάζονται με την εφαρμογή του καταρράκτη ή / και την αρχή της αναγέννησης. Τα συστήματα καταρράκτη επιτρέπουν την επίτευξη ευρύτερων θερμοκρασιακών κυμάτων. Ο κύριος στόχος αυτού του άρθρου είναι να δώσει μια θεωρητική βάση για ένα βέλτιστο σχεδιασμό νέων μαγνητικών συσκευών ψύξης και αντλιών θερμότητας.

Οι Karl A Gschneidner, Jr., Vitalij K Pecharsky [7] αναφέρουν ότι η μαγνητική ψύξη είναι μια επαναστατική, αποτελεσματική, φιλική προς το περιβάλλον τεχνολογία ψύξης, η οποία βρίσκεται στο κατώφλι της εμπορευματοποίησης. Τα μαγνητικά υλικά σπανίων γαιών χρησιμοποιούνται ως μαγνητικά ψυκτικά στις περισσότερες συσκευές ψύξης, και για πολλές εφαρμογές ψύξης οι μόνιμοι μαγνήτες  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  χρησιμοποιούνται ως πηγή του μαγνητικού πεδίου. Η κατάσταση της μαγνητικής ψύξης κοντά σε θερμοκρασία δωματίου αναθεωρήθηκε.

Οι M.D. Kuz'min και A.D. Tishin [8] αναφέρουν τα αποτελέσματα των πειραματικών και θεωρητικών ερευνών της μαγνητοθερμιδικής επίδρασης σε βαρέα μέταλλα σπανίων γαιών και τα κράματά τους. Η αποτελεσματικότητα της χρήσης αυτών των υλικών σαν μαγνητικά ψυκτικά έχει διερευνηθεί σε χαμηλή θερμοκρασία ( $T < 20 \text{ K}$ ) καθώς και σε περιοχές θερμοκρασίας δωματίου. Για κάθε μία από αυτές τις περιοχές, τα πιο ελπιδοφόρα ψυκτικά με βάση κράματα βαρέων μετάλλων σπανίων γαιών προτείνονται.

Οι B. Daudin, R. Lagnier και B. Salce [9] αναφέρουν ότι οι ενώσεις  $\text{RXO}_4$  ( $\text{R} = \text{σπάνια γαία}$  και  $\text{X} = \text{V, As ή P}$ ) παρουσιάζουν μια κρυσταλλογραφική μετάβαση φάσης ευαίσθητη στο μαγνητικό πεδίο. Μπορούν επιπλέον έχουν μια μεγάλη θερμική αγωγιμότητα η οποία αυξάνεται με την εφαρμογή του πεδίου. Εξετάζεται η δυνατότητα χρήσης αυτών των ενώσεων για μαγνητική ψύξη. Οι  $\text{TmVO}_4$  και  $\text{DyVO}_4$  μελετώνται με ιδιαίτερο ενδιαφέρον.

Οι Vittorio Basso, Carlo Paolo Sasso, Giorgio Bertotti, Martino LoBue [10], στην εργασία αυτή κάνουν χρήση της έννοιας της εκτός-θερμοδυναμικής ισορροπίας που εφαρμόζεται σε συστήματα με υστέρηση, προκειμένου να μοντελοποιήσουν το μαγνητικό υλικό που χρησιμοποιείται ως ουσία που εργάζονται σε κύκλους μαγνητικής ψύξης. Η προσέγγιση που αναπτύχθηκε οδηγεί σε μια λεπτομερή περιγραφή των ροών θερμότητας καθώς και την παραγωγή εντροπίας που συνδέονται με υστέρηση. Ως παράδειγμα μπορούμε συζητήσουμε κύκλους ψύξης Carnot και AMR, όπου περιλαμβάνονται φαινόμενα υστέρησης.

Οι Min Zhang, Yi Long, Rong-chang Ye, Yong-qin Chang [11] αναφέρουν ότι η συμπεριφορά της διάβρωσης του ψυκτικού μαγνητικού υλικού  $\text{La}(\text{Fe}_{0.94}\text{Co}_{0.06})_{11.7}\text{Si}_{1.3}$  σε αποσταγμένο νερό έχει μελετηθεί με χρήση ανάλυσης περίθλασης ακτινών X, μέθοδο απώλειας βάρους, μικροσκοπία ηλεκτρονίων σάρωσης και ακτίνες X φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η ένωση  $\text{La}(\text{Fe}_{0.94}\text{Co}_{0.06})_{11.7}\text{Si}_{1.3}$  υφίσταται ηλεκτροχημική διάβρωση σε αποσταγμένο νερό. Η ένωση  $\text{La}(\text{Fe}_{0.94}\text{Co}_{0.06})_{11.7}\text{Si}_{1.3}$  περιλαμβάνει τρεις φάσεις οι οποίες είναι φάση μήτρα, μία μικρή ποσότητα  $\alpha\text{-Fe}$  φάσης και φάση πλούσια σε La. Η φάση της μήτρας με δομή  $\text{NaZn}_{13}$  λειτουργεί ως άνοδος για να διαβρωθεί. Τα τελικά προϊόντα διάβρωσης στην επιφάνεια του δείγματος είναι  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Fe}(\text{OOH})$ ,  $\text{Co}(\text{OH})_2$  και  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ , αντίστοιχα. Η διάβρωση έχει μειώσει την μέγιστη αλλαγή μαγνητικής εντροπίας της ένωσης.

Οι J.A. Barclay, W.A. Steyert [12] αναφέρουν ότι οι απαιτήσεις ψύξης για ανιχνευτές, όργανα, και τα πειράματα σε διαστημόπλοια αυξάνονται λόγω της η ανάγκη για βελτίωση του σήματος λόγω θορύβου και να παρατείνει τις πειραματικές δυνατότητες. Τα σημαντικά χαρακτηριστικά του ψυγείου που επελέγη για διαστημικές αποστολές είναι η αξιοπιστία, το πόσο συμπαγές είναι, η αποδοτικότητα, η χαμηλή μικροφωνική και θερμοφωνική και η μεγάλη διάρκεια ζωής. Τα διαστημικά ψυγεία πρέπει επίσης να χειριστούν φορτία ψύξης των mW σε W σε θερμοκρασίες χαμηλές ως δέκατα του Kelvin. Τα μαγνητικά ψυγεία έχουν τη δυνατότητα να παρέχουν πολλά από αυτά τα χαρακτηριστικά για μια ποικιλία εφαρμογών. Η έρευνα υλικών που περιγράφονται στην έκθεση ακολουθεί μια σχεδιαστική μελέτη για μαγνητική ψύξη για θερμοκρασίες 4- 20 K. Μετά από τον σχεδιασμό τριών πολλά υποσχόμενων τύπων ψυγείων για την περιοχή 4 έως 20 K, αποφασίσαμε ότι το επόμενο στάδιο του ερευνητικού προγράμματος θα πρέπει να είναι η έρευνα των υλικών που θα μπορούσαν να είναι κατάλληλα για μαγνητική ψύξη σε αυτό το εύρος θερμοκρασίας.

Ο Sangkwon Jeong [13], σε αυτό το έγγραφο εξετάζει την τεχνολογία ψύξης AMR (Active Magnetic Regenerative) για εφαρμογές χαμηλής θερμοκρασίας που είναι μια νέα μέθοδος ψύξης για την επέκταση της θερμοκρασίας του μαγνητικού ψυγείου. Το βασικό συστατικό του συστήματος AMR είναι ένας πορώδης μαγνητικός αναγεννητής που επιτρέπει τη μεταφορά θερμότητας (Συνήθως αερίου ηλίου) για να ρέει μέσα από αυτό και κατά συνέπεια να αποφεύγεται η διακοπτόμενη λειτουργία ενός εξωτερικού διακόπτη θερμότητας. Το σύστημα AMR εναλλάξ θερμαίνει και ψύχει το μέσο μεταφοράς θερμότητας με τη μεταφορά όταν το μαγνητοθερμιδικό αποτέλεσμα δημιουργείται κάτω από μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο. Η AMR μπορεί να επεκτείνει τη θερμοκρασία για μεγαλύτερο εύρος από το ADR (Αδιαβατικό Ψυγείο Απομαγνητισμού) σε υψηλότερες θερμοκρασίες πάνω από 10 K επειδή οι μαγνητοθερμιδικές επιδράσεις τυπικά συγκεντρώνονται σε ένα μικρό εύρος θερμοκρασιών σε συνήθη μαγνητικά ψυκτικά μέσα. Η αναγεννητική έννοια θεωρητικά επιτρέπει σε κάθε μαγνητικό ψυκτικό μέσο να βιώσει έναν μαγνητικό κύκλο ψύξης ψευδο-Carnot σε μια ευρεία κλίμακα θερμοκρασίας εάν είναι σωστά σχεδιασμένο, αν και επαρκής θερμοδυναμική αντιστοίχιση της MCE (Μαγνητο-θερμιδική επίδραση), που εξαρτάται από τη θερμοκρασία του υλικού αναγέννησης και η θερμική ικανότητα της ροής ρευστού είναι συχνά πολύ

δύσκολη λόγω των εγγενών χαρακτηριστικών των μαγνητικών υλικών. Το παρόν έγγραφο καλύπτει τις ιστορικές εξελίξεις, βασικές έννοιες, βασικά συστατικά στοιχεία, εφαρμογές και πρόσφατες τάσεις έρευνας των ψυγείων AMR για υγρό ήλιο ή θερμοκρασίες υγρού υδρογόνου.

Οι Aedah M. Jawad Mahdy, Wahid S. Mohammad, Talib K. Mortada [14], αναφέρουν ότι οι χώροι ψύξης κάτω από το περιβάλλον σε θερμά κλίματα είναι απαραίτητοι για την άνεση του επιβάτη. Τις τελευταίες δύο δεκαετίες, διεθνείς οργανισμοί προστασίας του περιβάλλοντος οδήγησαν σε μια πράξη για την εντατικοποίηση των ερευνητικών προσπαθειών για την ανάπτυξη και την ασφάλεια του όζοντος και τη μείωση της υπερθέρμανση του πλανήτη. Διάφορες μέθοδοι και έρευνες χρησιμοποιούνται για το σχεδιασμό νέων τεχνολογιών ψύξης. Μεταξύ αυτών των μελετών, η Μαγνητική Ψύξη έχει λάβει ιδιαίτερο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια. Αυτή η τεχνική είναι υποψήφια για να είναι μια εναλλακτική και ως ρεαλιστική επιλογή αντί των συστημάτων ψύξης με συμπίεση ατμών. Σε αυτή την εργασία, η διαδικασία μαγνητικής ψύξης, δοκιμάστηκαν με το σχεδιασμό και την κατασκευή ενός πρωτότυπου μαγνητικού ψυγείου αποτελούμενου από Γαδολίνιο ως ψυκτικό υλικό. Η συσκευή αποτελείται από ένα ενεργό μαγνητικό αναγεννητή με υψηλής καθαρότητας πλάκες Γαδολινίου. Αυτή η δοκιμαστική μηχανή λειτούργησε με δύο τύπους υγρών εργασίας, δηλαδή απόσταγμα καθαρού νερού και νερό / αιθυλενογλυκόλη υπό τις ίδιες συνθήκες λειτουργίας. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι το σύστημα έφτασε στο μέγιστο χωρίς φορτίο, περίπου 11K, μεταξύ των θερμών και ψυχρών άκρων του μαγνητοκεντρικού στρώματος.

Οι M. Balli, O. Sari, L. Zamni, C. Mahmed, J. Forchelet, [15] , σε αυτό το άρθρο, αναφέρουν ορισμένες πρακτικές πτυχές σχετικά με την εφαρμογή υλικών βασισμένων σε  $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co})_{13-x}\text{Si}_x$  στην τεχνολογία μαγνητικής ψύξης. Για το σκοπό αυτό, δύο μπλοκ  $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co})_{13-x}\text{Si}_x$  με διαφορετικές θερμοκρασίες Curie εξετάστηκαν για τη μελέτη αυτή. Πριν από την εφαρμογή των νέων ψυκτικών μέσω της μαγνητικής ψύξης, μετρήσαμε άμεσα τις μαγνητοκεντρικές ιδιότητές τους σε πρακτικές συνθήκες γύρω από τη θερμοκρασία δωματίου. Οι ληφθείσες τιμές μαγνητοθερμιδικού αποτελέσματος διορθώθηκαν λαμβάνοντας υπόψη το φαινόμενο απομαγνήτισης. Η επιρροή του πεδίου απομαγνητισμού στις μαγνητοθερμιδικές επιδόσεις του  $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co})_{13-x}\text{Si}_x$  αναλύεται και συζητείται. Ένα σύνθετο υλικό με βάση τις ενώσεις  $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co})_{13-x}\text{Si}_x$  ελέγχθηκε απευθείας στο πρόσφατα αναπτυγμένο σύστημα μαγνητικής ψύξης και έγινε σύγκριση με το γαδολίνιο. Τα αποτελέσματα ήταν ενθαρρυντικά και δείχνουν τις μεγάλες δυνατότητες των υλικών σε εφαρμογή μαγνητικής ψύξης. Η κακή αντίσταση διάβρωσης των διαμεταλλικών μπορεί να θέσει σε κίνδυνο τις δυνατότητες αυτών των υλικών. Στην παρούσα εργασία παρουσιάζουμε επίσης τη διάβρωση με δοκιμές που έγιναν σε διαφορετικά δείγματα  $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co})_{13-x}\text{Si}_x$  χρησιμοποιώντας διάφορα υγρά μεταφοράς θερμότητας.

Οι B. Daudin, A.A. Lacaze and B. Salce [16], αναφέρουν ότι ψυγεία υψηλής ισχύος με αδιαβατικό απομαγνητισμό αποτελούν αντικείμενο τρέχοντος ενδιαφέροντος. Από γενική άποψη, οι κύριες προδιαγραφές που απαιτούνται για ένα τέτοιο ψυγείο είναι μια υψηλή ψυκτική ισχύς, η δυνατότητα χρήσης μέτριου μαγνητικού πεδίου και η ανάγκη εργασίας μεταξύ δύο πηγών των οποίων οι θερμοκρασίες καθορίζονται από το πρακτικό πρόβλημα. Όλα τα παραπάνω χαρακτηριστικά δεν μπορούν να επιβληθούν αυθαίρετα αλλά εξαρτώνται από την παραμαγνητική ουσία που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί στο μηχάνημα και στον θερμοδυναμικό κύκλο. Η σύγκριση μεταξύ δύο πιθανών κύκλων, π.χ. του κύκλου Carnot και του μαγνητικού ισοδύναμου του κύκλου Ericsson, έγινε από τον Delpuech και τους συνεργάτες του, και ο τύπος κύκλου Ericsson βρέθηκε να είναι ο πιο ενδιαφέρον, τόσο υψηλότερη η θερμοκρασία της θερμής πηγής. Αυτοί οι δύο κύκλοι έχουν την ίδια θεωρητική απόδοση. Αυτή η εργασία παρουσιάζει τα αποτελέσματα των μετρήσεων εντροπίας του  $\text{DyVO}_4$  (βαναδικό δυσπρόσιο) και  $\text{Gd}_3\text{GasO}_{12}$  (γρανάτης γαδολινίου γαλλίου)

που απεικονίζει τη δυνατότητα χρήσης αυτών των ενώσεων ή ένα μείγμα από αυτά για την επίτευξη μαγνητικών ψυκτικών χρησιμοποιώντας έναν κύκλο τύπου Ericsson με θερμή πηγή σε υψηλή θερμοκρασία ( $T > 20$  K).

Οι Gildas Diguët, Guoxing Lin, Jincan Chen [17], με βάση τα πειραματικά χαρακτηριστικά της θερμικής χωρητικότητας ισο-πεδίου που αλλάζει με τη θερμοκρασία, για τα υλικά μαγνητικής ψύξης θερμοκρασίας δωματίου  $Gd_{0.74}Tb_{0.26}$ , και  $(Gd_{3.5}Tb_{1.5})Si_4$ , υπολόγισαν τις αντίστοιχες καμπύλες εντροπίας έναντι θερμοκρασίας και παρουσίασαν, τους αναγεννητικούς μαγνητικούς κύκλους ψύξης Brayton, χρησιμοποιώντας αυτά τα μαγνητικά υλικά ως ουσίες εργασίας. Η μη τέλεια αναγεννητική ποσότητα θερμότητας, καθαρή ποσότητα ψύξης, ποσότητα θερμότητας που απελευθερώνεται, συντελεστής απόδοσης (COP) και άλλες παράμετροι απόδοσης αυτών των μαγνητικών κύκλων ψύξης Brayton αναλύθηκαν και υπολογίστηκαν. Επιπλέον, τα χαρακτηριστικά απόδοσης του κύκλου ψύξης Brayton που χρησιμοποιούν  $Gd_{0.74}Tb_{0.26}$  και  $(Gd_{3.5}Tb_{1.5})Si_4$  ως την ουσία εργασίας αξιολογούνται και συγκρίνονται, η επίδραση της μη τέλει αναγεννητικής θερμότητας επί των χαρακτηριστικών απόδοσης αυτών των μαγνητικών κύκλων ψύξης Brayton παρουσιάζονται.

Οι X.C. Zhong, P.F. Tang, Z.W. Liu, D.C. Zeng, Z.G. Zheng, H.Y. Yu, W.Q. Qiu, M. Zou [18], μελέτησαν το  $Gd_{68-x}Ni_{32+x}$  ( $x = -3, 0, 3$ ) σε σχήμα άμορφης κορδέλας. Οι θερμοκρασίες έναρξης της κρυσταλλοποίησης  $T_{x1}$  για τις άμορφες κορδέλες  $Gd_{68-x}Ni_{32+x}$  με  $x = -3, 0$  και  $3$  είναι  $561, 568$  και  $562$  K, αντίστοιχα. Όλα τα δείγματα υποβάλλονται σε μαγνητική μετάβαση δεύτερης τάξης σε θερμοκρασίες μεταξύ  $\sim 122$  ( $x = -3$  και  $3$ ) και  $124$  K ( $x = 0$ ). Η θερμοκρασία Curie  $T_C$  δεν αλλάζει με τη σύνθεση. Οι μέγιστες ισοθερμικές μεταβολές της μαγνητικής εντροπίας ( $-\Delta S_M$ ) max του  $Gd_{71}Ni_{29}$ ,  $Gd_{68}Ni_{32}$  και  $Gd_{65}Ni_{35}$  σε άμορφες κορδέλες για αλλαγή μαγνητικού πεδίου  $0-5$  T ήταν  $9,0, 8,0$  και  $6,9$   $Jkg^{-1} K^{-1}$ , αντίστοιχα. Μεγάλες τιμές της ψυκτικής ικανότητας (RC) ελήφθησαν σε αυτές τις κορδέλες. Για παράδειγμα, η άμορφη ταινία  $Gd_{71}Ni_{29}$  έχει μέγιστη τιμή RC  $724$   $J kg^{-1}$ . Οι μεγάλες μεταβολές μαγνητικής εντροπίας και οι τιμές RC μαζί με την υψηλή σταθερότητα επιτρέπουν στο άμορφο κράμα  $Gd_{71}Ni_{29}$  να είναι ανταγωνιστικό μεταξύ των μαγνητικών υλικών ψύξης που λειτουργούν σε θερμοκρασίες κοντά στα  $120$  K.

Οι S. Ghodhbane, E. Tka, J. Dhahri, E.K. Hlil [19], σε αυτή την εργασία, μελέτησαν τις δομικές, μαγνητικές και μαγνητοθερμιδικές ιδιότητες του περοβσκίτη μαγγανίτη  $La_{0.8}Ba_{0.1}Ca_{0.1}Mn_{0.97}Fe_{0.03}O_3$ . Το μαγνητοθερμιδικό φαινόμενο και η σειρά μετάβασης ερευνήθηκαν με μέτρηση μαγνητισμού dc. Η μέγιστη μεταβολή της εντροπίας των  $4,28$   $J / kg K$  και η ψυκτική ικανότητα των  $241$   $J / kg$  παρατηρήθηκαν σε μια αλλαγή εξωτερικού πεδίου των  $5$  T. Το φαινόμενο της μεγάλης αλλαγής της μαγνητικής εντροπίας και της άνετης προσαρμογής της θερμοκρασίας Curie καθιστά τα οξεία μαγγανίου τύπου περοβσκίτη χρήσιμα για μαγνητικά ψυκτικά μέσα σε μια εκτεταμένη περιοχή υψηλών θερμοκρασιών ακόμη και σε θερμοκρασία δωματίου (RT).

Οι R. Bjørk, C.R.H.Bahl, A.Smith, D.V.Christensen, N.Pryds [20], μελέτησαν ένα μαγνήτη που σχεδιάζεται ή χρησιμοποιείται σε μια μαγνητική συσκευή ψύξης. Ο μαγνήτης έχει σχεδιαστεί από εφαρμογή δύο γενικών σχημάτων για τη βελτίωση σχεδιασμού μαγνητών σε έναν μαγνήτη ομόκεντρου κυλίνδρου Halbach και η διαστασιολόγηση και η κατάτμηση αυτού του σχεδιασμού με τον βέλτιστο τρόπο που ακολουθείται από την κατασκευή του πραγματικού μαγνήτη. Ο τελικός σχεδιασμός παράγει μέγιστη τιμή  $1,24$ T, μέση πυκνότητα ροής  $0,9$ T σε έναν όγκο  $2$  L χρησιμοποιώντας μόνο  $7,3$  L μαγνήτη και έχει μια μέση χαμηλή πυκνότητα ροής  $0,08$  T επίσης σε έναν όγκο  $2$ L. Το σημείο εργασίας όλων των μπλοκ μόνιμου

μαγνήτη είναι πολύ κοντά στη μέγιστη ενεργειακή πυκνότητα. Ο τελικός σχεδιασμός χαρακτηρίζεται με όρους παραμέτρου απόδοσης και παρουσιάζει την καλύτερη δυνατή παραγωγή μαγνητικής ψύξης.

Οι Ciro Aprea, Adriana Greco, Angelo Maiorino, Claudia Masselli [21], αναφέρουν ότι το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας για τη μαγνητική ψύξη σε θερμοκρασία δωματίου αυξάνεται συνεχώς. Τα τελευταία χρόνια, παρατηρήθηκε αύξηση του πειραματισμού που αφορά τόσο τα νέα πρωτότυπα όσο και τα νέα μαγνητοθερμιδικά υλικά. Τα μαγνητικά ψυγεία μέχρι σήμερα έχουν ορισμένους περιορισμούς που τα καθιστούν μη ανταγωνιστικά σε σύγκριση με τα συμβατικά συστήματα συμπίεσης ατμών. Ωστόσο, μεταξύ των διαφόρων διαμορφώσεων που πραγματοποιήθηκαν, μπορεί κανείς να αναγνωρίσει ότι οι περιστροφικές διατάξεις, που έχουν περιστρεφόμενους μαγνήτες και οι στατικοί αναγεννητές, παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον εξαιτίας των καλών ενεργειακών τους επιδόσεων. Στην παρούσα εργασία, αναφέρουμε μια πειραματική έρευνα σχετικά με τις επιδόσεις ενός μαγνητικού ψυγείου περιστροφικού μαγνήτη. Χρησιμοποιώντας 1,20 kg Γαδολίνιο και λειτουργώντας σε θερμοκρασία απόρριψης θερμότητας ίση με 296 K, το σύστημα υπόκειται σε διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας που λαμβάνονται με τη μεταβολή του θερμικού φορτίου, ογκομετρικού ρυθμού ροής του ρευστού αναγέννησης και της συχνότητας του κύκλου.

Οι H.R.E.H. Bouchekara, A. Kedous-Lebouc, J.P. Yonnet [22], αναφέρουν ότι η μαγνητική ψύξη (MR) βασισμένη στο μαγνητοθερμιδικό αποτέλεσμα (MCE) είναι πρωταρχικός υποψήφιος για την επόμενη γενιά συστημάτων ψύξης. Τα βασικά συστατικά της μαγνητικής ψύξης είναι η γεννήτρια μαγνητικού πεδίου και το μαγνητοθερμιδικό υλικό. Αν και, έχουν αναπτυχθεί διάφορα συστήματα μόνιμων μαγνητών (πηγές μαγνητικού πεδίου) για MR, η πρόσφατη εξέλιξη της τεχνολογίας μαγνητικής ψύξης έχει ενθαρρύνει όλους τους ερευνητές σε όλο τον κόσμο να σκεφτούν νέα και πρωτότυπα συστήματα. Αυτή η εργασία στοχεύει στην περιγραφή ενός νέου και πρωτότυπου μαγνητικού συστήματος ψύξης που βασίζεται σε μια απλή αρχή του μαγνητισμού που ονομάζεται φαινόμενο Halbach. Το προτεινόμενο σύστημα λειτουργεί με περιστρεφόμενους σε σχήμα ράβδου μαγνήτες. Αυτή η δομή παρέχει το επιθυμητό μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο στο μαγνητοθερμιδικό υλικό. Έχουν διερευνηθεί διάφορες διαμορφώσεις για τα προτεινόμενα συστήματα και παρουσιάζονται σε αυτή την εργασία.

Οι A. Kitanovski, U. Plaznik, J. Tusek, A. Poredo [23], αναφέρουν ότι οι περισσότερες υπάρχουσες συσκευές πρωτοτύπου για μαγνητική ψύξη βασίζονται σε ένα θερμοδυναμικό κύκλο με ενεργό μαγνητικό αναγεννητή (AMR) που λειτουργεί ως αναγεννητικός κύκλος μαγνητικής ψύξης τύπου Brayton. Ωστόσο, υπάρχουν αρκετοί άλλοι κύκλοι που μπορεί δυνητικά επηρεάζουν όχι μόνο την απόδοση, αλλά και το κόστος, τη συνοχή και την απλότητα των μαγνητοκεντρικών συσκευών. Σε αυτό το άρθρο συζητούμε τη δυνατότητα εισαγωγής νέων θερμοδυναμικών κύκλων. Αυτό υποστηρίζεται από πληροφορίες σχετικά με τη σύγκριση των αντίστοιχων πηγών μαγνητικού πεδίου. Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των αριθμητικών αναλύσεων και συγκρίνονται τα χαρακτηριστικά των διαφόρων θερμοδυναμικών κύκλων κάτω από διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας και για διαφορετικές εντάσεις μαγνητικού πεδίου. Παρουσιάζονται κατευθυντήριες γραμμές για μελλοντικές εργασίες σχετικά με νέους μαγνητικούς θερμοδυναμικούς κύκλους.

Οι W. Dai, B.G. Shen, D.X. Li, Z.X. Gao [24], αναφέρουν ότι προκειμένου να αναπτυχθούν κατάλληλα ψυκτικά μέσα σπάνιων γαιών που χρησιμοποιούνται κάτω των 250 K και να αποφευχθεί η αρνητική μαγνητοθερμιδική επίδραση του Δυσπρόσιου και το ακριβό κόστος του Τέρβιου, τα βαρέα ελαφριά κράματα σπάνιων γαιών μελετούνται. Στην παρούσα εργασία παρουσιάζουμε τις μετρήσεις

μαγνητικής εντροπίας για τα κράματα  $(\text{Gd, Dy})_{1-x} \text{Nd}_x$  ( $x=0, 0,1, 0,2, 0,3$ ). Αυτά τα κράματα, σε αντίθεση με τα περισσότερα από τα βαρέα μέταλλα σπάνιων γαιών, έχουν μόνο μια φάση μαγνητικής διάταξης, δηλαδή, τη σιδηρομαγνητική διάταξη.

Οι E. Bruck, O. Tegus, D.T. Cam Thanh, Nguyen T. Trung, K.H.J. Buschow [25], αναφέρουν ότι η μαγνητική ψύξη που χρησιμοποιεί μαγνητικά υλικά είναι μια σχετικά νέα τεχνική, που διαφέρει από ορισμένες απόψεις από τη μαγνητική ψύξη μέσω αδιαβατικής απομαγνήτισης παραμαγνητικών υλικών. Η μαγνητική ψύξη είναι γνωστή για περισσότερο από έναν αιώνα και βασίζεται στο μαγνητοθερμιδικό αποτέλεσμα. Έχει λάβει νέα ώθηση πρόσφατα επειδή έχει πολλά πλεονεκτήματα έναντι της ψύξης με συμπίεση ατμών. Τα τελευταία χρόνια διερευνήθηκαν οι μαγνητικές και μαγνητοθερμιδικές ιδιότητες ενός μεγάλου αριθμού διαμεταλλικών ενώσεων, στις οποίες οι μαγνητικές ροπές μεταφέρονται με άτομα των 3d στοιχείων μετάβασης. Στην παρούσα εργασία επικεντρώθηκαν στις διαμεταλλικές ενώσεις στις οποίες ένα από τα συστατικά είναι μαγγάνιο Mn. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν σε διάφορες ομάδες τέτοιων διαμεταλλικών ενώσεων θα επανεξεταστούν. Από τα πιο ελπιδοφόρα υλικά αυτής της ομάδας των διαμεταλλικών είναι ενώσεις του τύπου  $\text{MnFeP}_{1-x} \text{As}_x$ . Αν και αυτές οι ενώσεις είναι πιθανώς μη τοξικές, μπορεί να σχηματιστεί η παρουσία ατόμων As, ένα ψυχικό εμπόδιο για την εκμετάλλευση αυτών των υλικών σε εμπορική βάση. Ιδιαίτερη προσοχή θα δοθεί, ως εκ τούτου, στις προσπάθειες για την υποκατάσταση άλλων στοιχείων για το As στο  $\text{MnFeP}_{1-x} \text{As}_x$  με την προϋπόθεση ότι θα διατηρηθούν οι ευνοϊκές μαγνητοθερμιδικές ιδιότητες.

Οι Song Fu, Yi Long, Xiaolan Li, Chaolun Wang, Yongqin Chang, Rongchang Ye, Hu Zhang [26], εξέτασαν την επίδραση του κοβαλτίου στις μικροδομικές, μαγνητικές και μαγνητοθερμιδικές ιδιότητες των ενώσεων  $\text{LaFe}_{11.5-x} \text{Co}_x \text{Si}_{1.5} \text{C}_{0.2}$  ( $x=0.50-0.85$ ). Τα δείγματα παρασκευάστηκαν με την χρησιμοποίηση ενός φούρνου τήξης επαγωγής κενού. Πριν από την ανόπτηση, μια μεγάλη ποσότητα 1:13 φάσης ήταν ευδιάκριτη. Σχεδόν ενιαία φάση 1:13 ελήφθη μετά την ανόπτηση σε 1353K για μόνο 3 ημέρες. Ο σχηματισμός φάσης 1:13 στη διαδικασία ανόπτησης μπορεί να αποδοθεί στην ενίσχυση άνθρακα. Η θερμοκρασία Curie ( $T_C$ ) αυξάνεται γραμμικά με την αύξηση της περιεκτικότητας σε κοβάλτιο. Αν και οι μέγιστες μεταβολές της μαγνητικής εντροπίας των ενώσεων μειώνονται ραγδαία όταν η  $T_C$  αυξάνεται από 275 σε 298K, και μειώνεται ελαφρά όταν η  $T_C$  συνεχίζει να αυξάνεται. Δύο σύνθετα ψυκτικά με βάση τις ενώσεις είναι οι μεταβολές της εντροπίας παραμένουν περίπου σταθερές στη θερμοκρασία από 266 σε 292 K και 289 έως 309K.

Οι Yiyin Zhu, Kai Asamoto, Yuta Nishimura, Takaaki Kouen, Satoshi Abe, Koichi Matsumoto, Takenori Numazawa [27], ερεύνησαν ως μαγνητικά ψυκτικά μέσα για την υδροποίηση του υδρογόνου, δύο σειρές των  $\text{RCO}_2$  ενώσεων,  $(\text{Er}_x \text{Ho}_{1-x}) \text{Co}_2$  και  $(\text{Er}_y \text{Dy}_{1-y}) \text{Co}_2$ . Ένα μεγάλο μαγνητοθερμιδικό αποτέλεσμα (MCE) παρατηρήθηκε λίγο πάνω από τη θερμοκρασία Curie ( $T_C$ ) αυτών των ενώσεων που υποβάλλονται αμφότερα σε μαγνητική μετάβαση πρώτης τάξεως. Η ισοθερμική αλλαγή της εντροπίας  $\Delta S$  και η αδιαβατική αλλαγή θερμοκρασίας  $\Delta T_{ad}$  αυτών των ενώσεων ήταν μεγαλύτερες από εκείνων άλλων υλικών φάσης Laves-όπως τα  $\text{RAl}_2$  και  $\text{RNi}_2$ . Ωστόσο, το εύρος θερμοκρασίας του μεγάλου MCE για αυτές τις ενώσεις ήταν περιορισμένο. Έχει αποδειχθεί ότι η  $T_C$  αυξάνει σχεδόν γραμμικά έναντι του παράγοντα de Gennes, και μπορεί να ελεγχθεί με την αλλαγή της συγκέντρωσης των στοιχείων σπάνιων γαιών διατηρώντας μια μετάβαση πρώτης τάξης. Με τη μέτρηση της μαγνήτισης και της θερμικής ικανότητας, αποκτήσαμε (T-S) διαγράμματα, τα οποία είναι απαραίτητα για την ανάλυση του κύκλου μαγνητικής ψύξης. Και οι δύο σειρές ενώσεων έδειξαν υψηλό δυναμικό για χρήση σε έναν αναγεννητικό θερμικό κύκλο, ιδιαίτερα ως συνδυασμός διαφόρων συνθέσεων για κάλυψη ευρείας κλίμακας θερμοκρασιών.

Οι X.C. Zhong B.B. Gao, Z.W. Liu, Z.G. Zheng, D.C. Zeng [28], αναφέρουν ότι το κρυσταλλωμένο κράμα  $Gd_4Co_3$  έχει δείξει ελπιδοφόρες μαγνητοθερμιδικές ιδιότητες που προκύπτουν από δύο διαδοχικές αλλαγές μαγνητικής εντροπίας της εξαγωνικής φάσης. Σε αυτή την εργασία, από τα μαγνητικά υλικά  $(Gd_4Co_3)_{100-x}B_x$  ( $x = 0, 5, 10$  και  $15$ ) παρασκευάστηκαν άμορφες κορδέλες. Οι θερμοκρασίες κρυστάλλωσης έναρξης  $T_x$  για τα κράματα με  $x = 0, 5, 10$  και  $15$  βρέθηκαν να είναι περίπου  $560, 565, 575$  και  $585$  K, αντίστοιχα. Η εξαγωνική φάση τύπου  $Ho_4Co_3$  ελήφθη για κρυσταλλωμένες κορδέλες μετά την ανόπτηση. Όλα τα άμορφα και τα κρυσταλλικά κράματα διατάσσονται σιδηρομαγνητικά και υφίστανται τη μετάβαση δεύτερης τάξης στις δικές τους θερμοκρασίες Curie. Κάτω από μια αλλαγή πεδίου που εφαρμόζεται από  $0$  έως  $5$  T, η μέγιστη τιμή του  $(-\Delta S_M)$  για τα άμορφα κράματα  $(Gd_4-Co_3)_{100-x}B_x$  αυξήθηκε από  $6,7$  σε  $7,8$  J/kg/ K<sup>-1</sup> με την αύξηση της περιεκτικότητας σε B. Μεγάλες τιμές της ψυκτικής ικανότητας (RC) επιτεύχθηκαν. Για τα κρυσταλλωμένα κράματα, η μέγιστη τιμή  $(-\Delta S_M)$  μειώθηκε στα  $6.2-6.4$  J/kg/ K<sup>-1</sup>. Μεγάλη αλλαγή μαγνητικής εντροπίας και τιμής RC, αμελητέα καταναγκαστική δύναμη και υστέρηση, καθώς και υψηλή σταθερότητα επιτρέπουν στα άμορφα κράματα  $(Gd_4Co_3)_{100-x}B_x$  να είναι ανταγωνιστικοί υποψήφιοι για τα μαγνητικά ψυκτικά υλικά που λειτουργούν κοντά στους  $200$  K.

Οι Z. Ma, Y.F. Shang, E. Agurgo Balfour, H. Fu, B.H. Teng, L. Wang, Y. Luo, S.F. Wang, Y.H. Wu, M.G. Han [29], παρουσιάζουν μια συγκριτική ανάλυση των μαγνητικών και μαγνητοθερμιδικών ιδιοτήτων των πολυφασικών κραμάτων  $Gd_{28}Ni_{24}Al_{48}$  και  $Gd_{33}Ni_{13}Al_{54}$ . Και τα δύο κράματα χύτευσης αποτελούνται από  $GdNiAl_2$ ,  $GdNiAl$  και  $GdAl_2$ , με υποκατεστημένο το Ni, σιδηρομαγνητικές φάσεις. Οι σιδηρομαγνητικές φάσεις έχουν θερμοκρασίες διάταξης κοντά στα  $40$  K, με αποτέλεσμα μια λογικά μεγάλη αλλαγή μαγνητικής εντροπίας ( $\Delta S_M$ ) για το  $Gd_{28}Ni_{24}Al_{48}$ , ενώ οι διευρυνόμενες μεταβάσεις της σιδηρομαγνητικής φάσης συμβάλλουν στο προφίλ  $\Delta S_M$  τύπου "table-like" και στη χωρητικότητα ψυκτικού μέσου (RC) στο κράμα  $Gd_{33}Ni_{13}Al_{54}$ . Η παραπάνω διαφορά είναι κυρίως λόγω της επίδρασης της υποκατάστασης Ni-Al στις θερμοκρασίες μετάβασης των φάσεων  $GdNiAl$  και  $GdAl_2$ . Οι  $-\Delta S_M$  και RC  $14,5$  J / kgK,  $500$  J / kg και  $9,2$  J / kgK,  $591$  J / kg ελήφθησαν, για αλλαγή πεδίου  $50$  kOe, για τα κράματα  $Gd_{28}Ni_{24}Al_{48}$  και  $Gd_{33}Ni_{13}Al_{54}$ , αντίστοιχα. Το επίπεδου-σχήματος  $-\Delta S_M$  και το RC χαρακτηρίζει το κράμα  $Gd_{33}Ni_{13}Al_{54}$  ως ανταγωνιστικό υποψήφιο ψυκτικό για αναγεννητική μαγνητική ψύξη με βάση τον κύκλο Ericsson σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Οι Zhao-Jun Mo, Jun Shen, Li-Qin Yan, Cheng-Chun Tang, Xiao-Nan He, Xinqi Zheng, Jian-Feng Wu, Ji-Rong Sun, Bao-Gen Shen [30], ερεύνησαν τις μαγνητικές ιδιότητες και το μαγνητοθερμιδικό αποτέλεσμα (MCE) στις ενώσεις  $HoNi_{1-x}Cu_xIn$  ( $x=0, 0,1,0,3,0,4$ ). Με την αντικατάσταση του Cu με Ni, η μαγνητική ροπή του Ho λοξοτομεί από τον C-άξονα και σχηματίζει μια περίπλοκη μαγνητική δομή. Αυτές οι ενώσεις παρουσιάζουν δύο διαδοχικές μαγνητικές μεταβάσεις με την αύξηση της θερμοκρασίας. Παρατηρήθηκαν μεγάλες αναστρέψιμες μαγνητοθερμιδικές επιδράσεις σε ενώσεις  $HoNi_{1-x}Cu_xIn$  γύρω από το  $T_{ord}$ , χωρίς απώλεια θερμικής και μαγνητικής υστέρησης. Η μεγάλη αναστρέψιμη ισόθερμη μεταβολή της μαγνητικής εντροπίας ( $-\Delta S_M$ ) είναι  $20,2$  J / kgK και η ψυκτική ικανότητα (RC) φθάνει τα  $356.7$  J / kg για αλλαγές πεδίου  $5$  T για το  $HoNi_{0.7}Cu_{0.3}In$ . Ειδικά, η τιμή του  $-\Delta S_M$  ( $12,5$  J / kgK) και η μεγάλη τιμή RC ( $132$  J / kg) παρατηρούνται για μεταβολές πεδίου  $2$  T για το  $HoNi_{0.9}Cu_{0.1}In$ . Επιπλέον, οι τιμές του RC βελτιώθηκαν στα  $149$  J / K για τις αλλαγές πεδίου των  $2$  T λόγω μιας ευρείας κλίμακας θερμοκρασίας για το μείγμα ενώσεων  $HoNi_{0.9}Cu_{0.1}In$  και  $HoNi_{0.7}Cu_{0.3}In$  με αναλογία μάζας  $1: 1$ . Αυτές οι ενώσεις με εξαιρετική MCE αναμένεται να έχει αποτελεσματικές εφαρμογές σε μαγνητική ψύξη περίπου  $20$  K.



Οι M.S. Anwar, Faheem Ahmed, Bon Heun Koo [31], αναφέρουν βελτίωση στις μαγνητοκεντρικές ιδιότητες των μαγγανιτών λανθανίου που έχουν προστεθεί σε Ce. Πολυκρυσταλλικό  $\text{La}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$  ( $0 < x < 0.3$ ) παρασκευάστηκε χρησιμοποιώντας τη συμβατική μέθοδο αντίδρασης σε στερεή κατάσταση με καθαρότητα φάσης και δομή που επιβεβαιώθηκε χρησιμοποιώντας ακτίνες X. Οι μετρήσεις μαγνητισμού που εξαρτώνται από την θερμοκρασία και η ανάλυση Arrott αποκαλύπτουν τη σιδηρομαγνητική μετάβαση δεύτερης τάξης στη μητρική δειγματοληψία καθώς και σε δείγμα με πρόσμειξη, με τη θερμοκρασία Curie να μειώνεται σταδιακά με την αύξηση της συγκέντρωσης Ce από 370 K για  $x=0$ ,0 έως 310K για  $x=0,30$ . Η μεταβολή της μαγνητικής εντροπίας ( $\Delta S_M$ ) υπολογίστηκε εφαρμόζοντας τη θερμοδυναμική εξίσωση Maxwell σε μια σειρά από ισόθερμες καμπύλες μαγνητισμού που εξαρτώνται από το πεδίο. Ένα μεγάλο  $\Delta S_M$  που σχετίζεται με τη σιδηρομαγνητική-παραμαγνητική μετάβαση σε δείγματα  $\text{La}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$  έχουν παρατηρηθεί. Η τιμή του  $\Delta S_M$  βρέθηκε να αυξάνεται με ενίσχυση Ce μέχρι  $x=0,15$  και η υψηλότερη τιμή του για το δείγμα  $\text{La}_{0.55}\text{Ce}_{0.15}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$  παρατηρήθηκε  $2.12 \text{ Jkg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (σε  $\Delta H = 2 \text{ T}$ ) κοντά στη θερμοκρασία Curie των 356K. Επίσης, σχετικά βελτιωμένη για το ίδιο δείγμα παρατηρήθηκε η ψυκτική ισχύς  $\sim 122 \text{ Jkg}^{-1}$ . Λόγω της μεγάλης μεταβολής της μαγνητικής εντροπίας και της υψηλής θερμοκρασίας Curie, το δείγμα  $\text{La}_{0.55}\text{Ce}_{0.15}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$  προτείνεται να χρησιμοποιηθεί ως πιθανό μαγνητικό ψυκτικό μέσο για μαγνητική τεχνολογία ψύξης πάνω από τη θερμοκρασία δωματίου.

Οι Julia Lyubin, Oliver Gutfleisch, Michael D. Kuz'min, Manuel Richter [32] μελέτησαν τη δομή και τις μαγνητικές ιδιότητες των κραμάτων  $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$  και υποκατεστημένων με Co,  $\text{LaFe}_{11.8-x}\text{Co}_x\text{Si}_{1.2}$ , που παρασκευάζονται με τήξη, καθώς και υδριδίων  $\text{LaFe}_{11.57}\text{Si}_{1.43}\text{H}_x$  που παρασκευάζονται με αντιδραστική άλεση. Η υστέρηση στις μεταβάσεις φάσης που προκαλούνται από τη θερμοκρασία και το πεδίο είναι σημαντικά μειωμένη σε σύγκριση με τα συμβατικά χύδην κράματα, γεγονός που καθιστά αυτά τα υλικά πολύ ελκυστικά για εφαρμογές μαγνητικού ψυκτικού μέσου. Ο ασυνήθιστος συνδυασμός χαρακτηριστικών του πρώτης και δεύτερης τάξης μεταβάσεις φάσης στις ενώσεις που βασίζονται σε  $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$  συζητείται με βάση υπολογισμούς λειτουργικής πυκνότητας ηλεκτρονικής δομής.

Οι A. Dhahri, J. Dhahri, E.K. Hlil, E. Dhahri [33], έχουν μελετήσει την επίδραση της υποκατάστασης Ti σε μαγνητικές και μαγνητοθερμιδικές ιδιότητες στο  $\text{La}_{0.57}\text{Nd}_{0.1}\text{Pb}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.1$  και  $x = 0.15$ ) σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών ( $T = 240\text{-}340 \text{ K}$ ). Τα προετοιμασμένα δείγματα παραμένουν μονοφασικά και παρουσιάζουν παραμαγνητική (PM) -σιδηρομαγνητική (FM) μετάβαση φάσης ( $T_C$ ) στους 300 και 280K για  $x = 0,1$  και  $x = 0,15$ , αντίστοιχα. Από τις μαγνητικές μετρήσεις λειτουργίας της θερμοκρασίας και της εφαρμογής του μαγνητικού πεδίου, έχουμε ανακαλύψει μια μεγάλη αλλαγή μαγνητικής εντροπίας ( $-\Delta S_M$ ) στη θερμοκρασία Curie. Η  $\Delta S_M$  έχει συναχθεί από δύο μεθόδους: σχέση Maxwell και θεωρία Landau. Η μέγιστη τιμή της μεταβολής μαγνητικής εντροπίας λαμβάνεται από τις καμπύλες  $M(H)$  και αυξάνεται με αύξηση της περιεκτικότητας σε Ti από  $4,85 \text{ Jkg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  στα 299K έως  $5,2 \text{ Jkg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  στα 279 K, κάτω από  $\Delta H = 5\text{T}$ . Η εξάρτηση της αλλαγής της μαγνητικής εντροπίας από το πεδίο αναλύεται επίσης και δείχνει την εξάρτηση από το νόμο  $\Delta S_M \propto H^n$  όπου  $n = 0.610$  (3) για  $x = 0.1$  και  $n = 0.525$  (5) για  $x = 0.15$  στις αντίστοιχες μεταβατικές θερμοκρασίες τους. Αναλύονται επίσης η σχετική ισχύς ψύξης (RCP) και η εξάρτηση από το πεδίο. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το  $\text{La}_{0.57}\text{Nd}_{0.1}\text{Pb}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  θα μπορούσε να θεωρηθεί ως δυνητικός υποψήφιος για μαγνητικές εφαρμογές ψύξης γύρω από τη θερμοκρασία δωματίου.

Οι A. Noume, M. Risser, C. Vasile [34], αναφέρουν ότι το μαγνητικό σύστημα ψύξης είναι μια πολλά υποσχόμενη εναλλακτική λύση στα παραδοσιακά συστήματα ψύξης που βασίζονται στη συμπίεση αερίου. Αυτή η τεχνολογία μπορεί να εφαρμοστεί σε όλους τους τομείς όπου απαιτείται θερμότητα ή κρύο.

Μία από τις συγκεκριμένες εφαρμογές αυτής της τεχνολογίας είναι ο κλιματισμός των ηλεκτρικών οχημάτων. Αυτό το έγγραφο παρουσιάζει ένα μοντέλο ψυκτικού κύκλου Active Magnetic Regenerator (AMR) που προορίζεται για το σχεδιασμό ενός μαγνητικού συστήματος ψύξης για ένα ηλεκτρικό όχημα. Δημιουργείται ένα δισδιάστατο μοντέλο και διαμορφώνεται το μαγνητοθερμιδικό αποτέλεσμα. Χρησιμοποιούμε για αυτό, παρεμβάλλοντας πειραματικά δεδομένα. Η ροή του ρευστού διέπεται από τις εξισώσεις Navier-Stokes και η εξίσωση ενέργειας ρυθμίζει τη μεταφορά θερμότητας μέσα σε στερεά και ρευστά. Όλες αυτές οι φυσικές συνδέονται μεταξύ τους στο πλαίσιο του λογισμικού COMSOL Multiphysics. Συνεπώς προσδιορίζεται το πεδίο ταχύτητας, το προφίλ θερμοκρασίας, ο συντελεστής μεταφοράς θερμότητας και το εύρος θερμοκρασίας του συστήματος.

Οι Ciro Aprea, Adriana Greco, Angelo Maiorino [35], αναφέρουν ότι μαγνητική ψύξη έχει διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στο επιστημονικό τοπίο κατά τα πρόσφατα χρόνια και θα μπορούσε ενδεχομένως να αποτελέσει εναλλακτική λύση στην τεχνολογία συμπίεσης ατμών. Αν και έχουν πρόσφατα αναπτυχθεί νέα πρωτότυπα και έχουν ελεγχθεί νέα ψυκτικά υλικά, δεν υπάρχει ακόμα εξοπλισμός που να μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη βιομηχανία ψύξης. Στην παρούσα εργασία, καταδεικνύουν πώς η μαγνητική ψύξη μπορεί να εφαρμοστεί σε περιβάλλοντα κλιματικών συστημάτων συνδυάζοντας την τεχνολογία μαγνητικής ψύξης με αυτή της γεωθερμικής ενέργειας χαμηλής θερμοκρασίας. Έτσι, εισάγουμε την έννοια του GeoThermag. Μετά την λεπτομερή περιγραφή του συστήματος GeoThermag, αναφέρουμε τα πειραματικά αποτελέσματα που αποδεικνύουν την εγκυρότητα της παρούσας μελέτης. Αυτές οι πειραματικές δοκιμές λήφθηκαν με χρήση μαγνητικού ψυγείου που είχε συνδεθεί με έναν γεωθερμικό καθετήρα. Χρησιμοποιώντας 1,20 kg γαδολινίου, διαπιστώσαμε ότι το σύστημα GeoThermag, διαμορφωμένο με αυτό τον τρόπο, είναι ικανό να παρέχει κρύο νερό για τροφοδοσία ενός πάνελ ακτινοβολίας και να αναπτύξει χωρητικότητα ψύξης 190 W με COP 2,20.

Οι T. Numazawa, K. Kamiya, T. Utaki, K. Matsumoto [36], σε αυτό το έγγραφο εξετάζουν την κατάσταση του μαγνητικού συστήματος ψύξης για την υγροποίηση του υδρογόνου. Δεν υπάρχει αμφιβολία ότι το υδρογόνο είναι μια από τις σημαντικότερες πηγές ενέργειας στο εγγύς μέλλον. Συγκεκριμένα, το υγρό υδρογόνο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή υποδομής που αποτελείται από αποθήκευση και μεταφορά. Όταν συγκρίνανε την καταναλώσιμη ενέργεια της υγροποίησης του υδρογόνου με το υπό υψηλή πίεση αέριο υδρογόνο, ο FOM (=figure of merit) πρέπει να είναι μεγαλύτερος από 0,57 για την υγροποίηση του υδρογόνου. Έτσι, έπρεπε να αναπτύξουν μια μέθοδο υγροποίησης υψηλής απόδοσης. Η μαγνητική ψύξη χρησιμοποιώντας το μαγνητοθερμιδικό αποτέλεσμα έχει τη δυνατότητα να πραγματοποιήσει όχι μόνο την υψηλότερη αποδοτικότητα υγροποίησης > 50%, αλλά και φιλική προς το περιβάλλον και οικονομικά αποδοτική. Το μαγνητικό σύστημα ψύξης υδρογόνου αποτελείται από τον κύκλο Carnot για το στάδιο υγροποίησης και τον AMR (ενεργό μαγνητικό αναγεννητή) για τα στάδια προψύξεως. Για τον κύκλο Carnot, ανέπτυξαν το σύστημα υψηλής αποδοτικότητας με απόδοση > 80% ρευστοποίησης χρησιμοποιώντας το σωλήνα θερμότητας. Για τον κύκλο AMR, μελετήσανε δύο είδη συστημάτων εκτόπισης, τα οποία μεταφέρουν το εργαζόμενο υγρό. Επιβεβαίωσαν το φαινόμενο AMR με το εύρος θερμοκρασίας ψύξη 12 K για 1,8 T του μαγνητικού πεδίου και 6 δευτερόλεπτα για τον κύκλο. Χρησιμοποιώντας την προσομοίωση, εκτίμησαν την απόδοση της εγκατάστασης υγροποίησης υδρογόνου για 10 kg / ημέρα. Λαμβάνεται FOM 0,47 για θερμοκρασία λειτουργίας μεταξύ 20 K και 77 K συμπεριλαμβανομένης της εισόδου εργασίας LN2.

Ο Weibo Chen[37], σε αυτό το έγγραφο ασχολείται με το σχεδιασμό ενός μικρομηχανικού αναγεννητή σε έναν ενεργό μαγνητικό αναγεννητή ψύξης (AMRR) για διαστημικές εφαρμογές. Το σύστημα AMRR έχει σχεδιαστεί για να παρέχει συνεχή απομακρυσμένη / κατανεμημένη ψύξη σε περίπου 2 K και

απόρριψη της θερμότητας σε θερμοκρασίες περίπου 15 Κ. Αυτή η μελέτη πρώτα συζητά τις γενικές απαιτήσεις θερμικής απόδοσης και ρευστών για έναν αναγεννητή AMRR, μια μοναδική δομή διαρθρωμένου στρώματος που επιτρέπει στον αναγεννητή να ικανοποιεί αυτές τις απαιτήσεις, και τη θερμική του απόδοση και των υγρών με βάση αριθμητικές αναλύσεις. Η μελέτη εξετάζει στη συνέχεια το γενικό σχεδιασμό για το μαγνητικό πεδίο που οδηγεί τον αναγεννητή για βέλτιστη θερμική απόδοση και την ανάλυση των διαδικασιών για τη βελτιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής του μαγνητικού πεδίου σε πραγματικό υπεραγώγιμο μαγνήτη κατά τη διάρκεια των ισόθερμων διεργασιών του κύκλου AMRR για την ενίσχυση της απόδοσης ενός πραγματικού αναγεννητή. Η μελέτη παρουσιάζει τελικά τη θερμική απόδοση του αναγεννητή από τέτοια επαναληπτική διαδικασία βελτιστοποίησης σχεδιασμού.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΡΧΕΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΜΑΓΝΗΤΙΚΗΣ ΨΥΞΗΣ**

### **4.1 ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΣΥΜΒΑΤΙΚΗΣ ΨΥΞΗΣ – ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ**

#### **4.1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΨΥΞΗ**

Ψύξη είναι η διαδικασία της απομάκρυνσης της θερμότητας από ένα κλειστό όγκο ή από μια ουσία, με σκοπό τη μείωση της θερμοκρασίας του κλειστού χώρου ή της ουσίας και, στη συνέχεια, η διατήρηση της χαμηλής θερμοκρασίας. Υπάρχουν δύο διαδικασίες παραγωγής ψύξης: η φυσική διαδικασία της αλλαγής της κατάστασης με συμπίεση και εκτόνωση και η φυσικοχημική διαδικασία (σύστημα απορρόφησης). Στη Γαλλία, ο Ferdinand Carre ανέπτυξε το πρώτο σύστημα ψύξης με αμμωνία και νερό. Η πρώτη μηχανή ψύξης με συμπίεση προτάθηκε από τον Jacobs Perkins το 1834 που χρησιμοποίησε αιθέρα ως ψυκτικό μέσο. Το 1913, κατασκευάστηκε το πρώτο οικιακό ψυγείο. Το 1929, η DuPont εφευρίσκει τους χλωροφθοράνθρακες (CFCs), που διατίθενται στο εμπόριο με την ονομασία "Freon". Το διχλωροδιφθορομεθάνιο ( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ) είναι άοσμο, άφλεκτο και παρουσιάζει χαμηλή τοξικότητα. Το 1931, η πρώτη βιομηχανική παραγωγή πραγματοποιήθηκε από την Electrolux. Η βιομηχανία κατευθύνθηκε από την ανάπτυξη της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και την αύξηση της παραγωγής ηλεκτρικών κινητήρων. [1]

Η βιομηχανία ψύξης πέτυχε σημαντική ανάπτυξη με την άφιξη των ψυκτικών όπως το CFC-R12, HCFC-R22 (1935) και CFC-R502 (1961), HFC R134 (1993), κ.λπ. Οι υδρογονοφθοράνθρακες (HFC) έχουν πλεονεκτήματα όσον αφορά στην καταστροφή του όζοντος σε σχέση με τις ενώσεις R22, ωστόσο, έχουν ακόμα επιπτώσεις στην υπερθέρμανση του πλανήτη (GWP). Τα απαιτούμενα χαρακτηριστικά για ένα ψυκτικό είναι: περιβαλλοντική αποδοχή, χημική σταθερότητα, συμβατότητα υλικών, απόδοση ψυκτικού κύκλου, μη αναφλεξιμότητα και μη τοξικότητα, σημείο βρασμού, κ.λπ. [1]

Από το 1973, έχει αναφερθεί η παρουσία των χλωροφθορανθράκων στην ατμόσφαιρα. Από τότε η ψύξη απασχολεί την επιστήμη και την πολιτική. Η προστασία του περιβάλλοντος αποτελεί μία ακόμη πρόκληση. Οι τεχνικές ψύξης είναι το επίκεντρο δύο θεμάτων. Πρώτον, η καταστροφή του στρώματος του όζοντος (CFC, HCFC), δεύτερον, η α. Αυτά τα δυο προβλήματα έχουν προκαλέσει τα πρωτόκολλα του Μόντρεαλ και του Κιότο. Αυτοί οι διεθνείς κανονισμοί αποτελούν μια μεγάλη ευκαιρία για την ανάδειξη των νέων τεχνολογιών ψύξης και των νέων προϊόντων. Ως εκ τούτου, έχουν αναπτυχθεί πιο αποτελεσματικά ψυκτικά υλικά και συσκευές τα τελευταία χρόνια. Επιπλέον, το αντίκτυπο των συνθετικών ψυκτικών μέσω για το περιβάλλον, καθώς και οι νομικές υποχρεώσεις ασφάλειας οδηγούν τον κλάδο ψύξης να αναζητήσει

νέους τρόπους για την πλήρη σταδιακή κατάργηση των αερίων του θερμοκηπίου ή για τη μείωση του φορτίου τους σε διάφορες εγκαταστάσεις. [1]

Οι βιομηχανίες συνεχώς ψάχνουν για νέες τεχνολογίες, φιλικές προς το περιβάλλον, που θα επιτρέψουν μεγάλη εξοικονόμηση ενέργειας, ως εκ τούτου, τη μείωση των έμμεσων εκπομπών CO<sub>2</sub>. Η έρευνα σχετικά με τις μελλοντικές τεχνολογίες προσανατολίζεται προς τις έμμεσες τεχνολογίες ψύξης, την τεχνολογία συμπίεσης ατμών (υδρογονάνθρακες, CO<sub>2</sub>, αμμωνία), τη θερμική ηλεκτρική ψύξη, τη θερμική ακουστική ψύξη και τη μαγνητική ψύξη (MR). [1]

#### 4.1.2 ΣΥΜΒΑΤΙΚΗ ΨΥΞΗ

Ένα σύστημα αποτελείται από διάφορα συστατικά τα οποία συνδυάζονται μαζί προκειμένου να ληφθεί ένα δεδομένο αποτέλεσμα. Ο θερμοδυναμικός κύκλος καθορίζεται από τη διαδοχή των θερμοδυναμικών καταστάσεων. Για τη συνεχή λειτουργία μιας μηχανής, είναι απαραίτητο να επιτευχθεί, για κάθε έναν από τους θερμοδυναμικούς μετασχηματισμούς, ο αντίστροφος μετασχηματισμός. Η παραγωγή ψύξης χρησιμοποιεί το ενδόθερμο φαινόμενο: εξάτμιση ενός υγρού (Σχ. 4.1). Ο θερμοδυναμικός κύκλος που χρησιμοποιείται στο πιο κοινό ψυγείο είναι η μέθοδος συμπίεσης/εκτόνωσης αερίου. Ο ιδανικός θερμοδυναμικός κύκλος της ψύξης παρουσιάζεται στα Σχήματα 4.1a και b. Αυτή η τεχνολογία, η οποία υπάρχει από το 1920, έχει το πλεονέκτημα να είναι φθηνή και καλά ελεγχόμενη (συμπιεστής, ψυκτικό μέσο, λάδι). Ωστόσο, η απόδοσή της είναι ακόμη χαμηλή. Από το πρωτόκολλο του Μόντρεαλ (1987) έχουν γίνει πολλές ενέργειες προκειμένου να εξαλειφθεί το φαινόμενο μείωσης του όζοντος της ατμόσφαιρας. Με το πρωτόκολλο του Κιότο (1997), η ενεργειακή αποδοτικότητα έχει αναδειχθεί ως μια σημαντική παράμετρος στα ψυγεία. Η μέγιστη απόδοση δίνεται από τον βαθμό απόδοσης Carnot. Ο βαθμός απόδοσης (COP) εξαρτάται, μεταξύ άλλων παραμέτρων, από το χρησιμοποιούμενο ψυκτικό μέσο και τις απώλειες που προκαλούνται από τα μηχανικά μέρη, ειδικά το συμπιεστή (Σχ. 4.1c). [1]

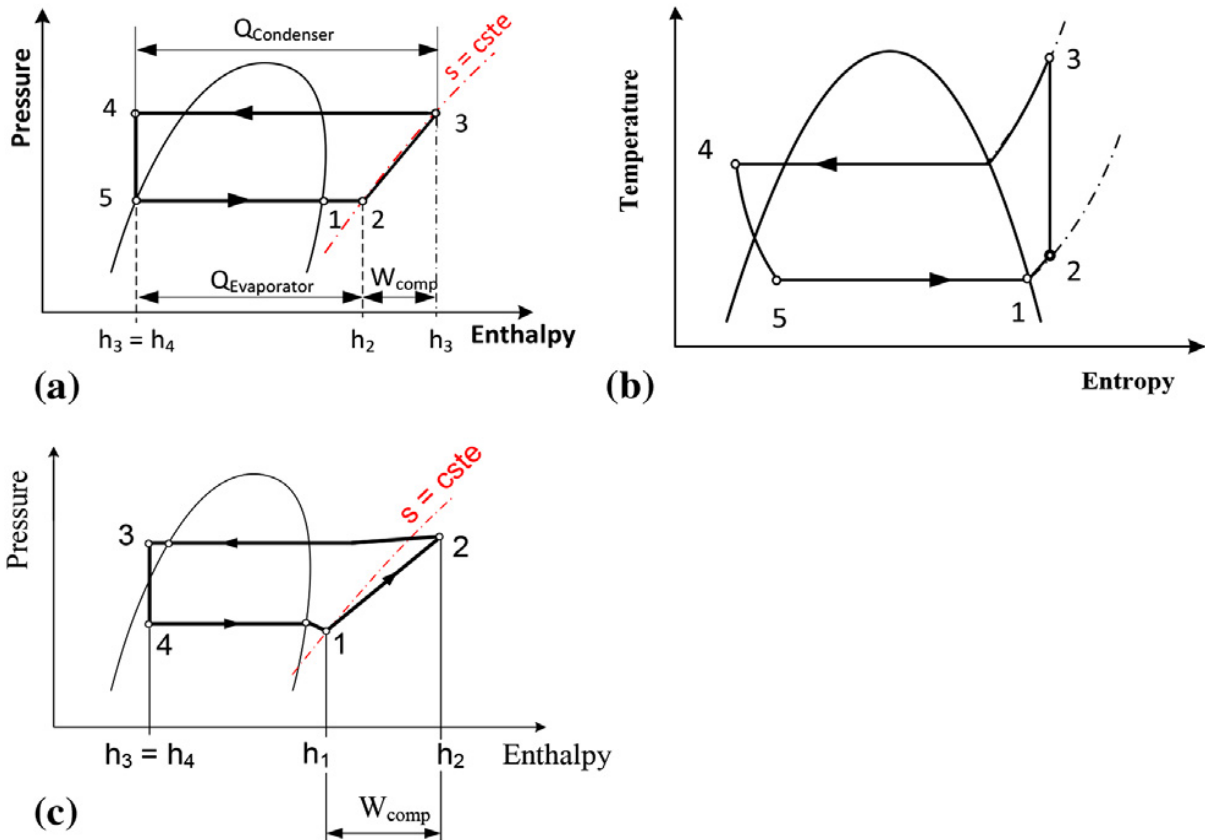
$$COP_{Carnot} = \frac{T_{Cool}}{T_{Heat} - T_{Cool}} \quad (4.1)$$

Σύμφωνα με τον πρώτο νόμο της θερμοδυναμικής:

$$COP = \frac{Q_{Cool}}{\sum(W_{compressor} + W_{Aux})} \quad (4.2)$$

Η θερμοδυναμική μη αναστρεψιμότητα μειώνει την απόδοση ενός κύκλου ψύξης. Η ενεργειακή απόδοση είναι:

$$\eta_{exerg} = \frac{COP}{COP_{Carnot}} \quad (4.3)$$



Σχήμα 4.1 Θερμοδυναμικός κύκλος που χρησιμοποιείται για το συμβατικό σύστημα (συμπίεση-εκτόνωση). Ιδανικός (a, b) και πραγματικός θερμοδυναμικός κύκλος (c). Πηγή: [1]

Σχετικά με τους συμπιεστές έγιναν πολλές έρευνες και επιτεύχθηκε ένα τεχνολογικό όριο στο συμβατικό σύστημα. Από το 1983 έως το 2006, το μέγεθος του συμπιεστή μειώθηκε δραστικά και η ενεργειακή απόδοση αυξήθηκε κατά περισσότερο από 40%. Σήμερα, με συμπιεστές υψηλής αποδοτικότητας, επιτυγχάνεται βαθμός απόδοσης Carnot 50% στη συμβατική ψύξη. [1]

## 4.2 ΜΑΓΝΗΤΙΚΗ ΨΥΞΗ

Ο Warburg ανακάλυψε, το 1881, το μαγνητοθερμιδικό φαινόμενο σε ένα δείγμα του σιδήρου, το οποίο θερμαίνεται μερικά Millikelvins όταν βρίσκεται σε ένα μαγνητικό πεδίο και ψύχεται και πάλι, όταν απομακρυνθεί από αυτό. Αυτή η τεχνολογία εφαρμόστηκε με επιτυχία στη φυσική χαμηλών θερμοκρασιών από το 1930 για την ψύξη δειγμάτων από λίγα Kelvin σε μερικές εκατοντάδες Κέλβιν πάνω από το απόλυτο μηδέν (-273,15 K). Σήμερα είναι εφικτή η εφαρμογή στην ψύξη λόγω δύο σημαντικών πτυχών. Η πρώτη είναι η διαθεσιμότητα των μαγνητοθερμιδικών υλικών με θερμοκρασίες Curie (κρίσιμη μαγνητική θερμοκρασία) σε θερμοκρασία δωματίου και πάνω και η δεύτερη είναι το γιγάντιο μαγνητοθερμιδικό φαινόμενο νέων μαγνητοθερμιδικών υλικών. [2]

### 4.2.1 ΜΑΓΝΗΤΟΘΕΡΜΙΔΙΚΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ

Το Μαγνητοθερμιδικό φαινόμενο (MCE), ή αδιαβατική θερμοκρασιακή αλλαγή ( $\Delta T_{ad}$ ), η οποία αναγνωρίζεται ως η θέρμανση ή η ψύξη των μαγνητικών υλικών εξαιτίας ενός μεταβαλλόμενου μαγνητικού πεδίου, ανακαλύφθηκε αρχικά σε σίδηρο από τον Warburg. Η φύση της MCE και η πρακτική χρήση της για την επίτευξη πολύ χαμηλών θερμοκρασιών σε μια διαδικασία γνωστή ως αδιαβατική απομαγνήτιση μελετήθηκε ανεξάρτητα από τους Debye και Giauque. Το μαγνητοθερμιδικό φαινόμενο είναι εγγενές σε όλα τα μαγνητικά υλικά και οφείλεται στην σύζευξη του μαγνητικού υποπλέγματος με το μαγνητικό πεδίο, η οποία αλλάζει το μαγνητικό τμήμα της εντροπίας ενός στερεού. [38]

Σε ένα άτομο, οι περισσότερες από τις διάφορες μαγνητικές ροπές λόγω περιφοράς ή σπιν των ηλεκτρονίων του έχουν συνισταμένη μηδέν. Σε μερικές περιπτώσεις όμως, το άτομο διαθέτει συνισταμένη μαγνητική ροπή της τάξης του  $\mu_B$ . Όταν ένα τέτοιο υλικό τεθεί μέσα σε μαγνητικό πεδίο, σε κάθε μαγνητική ροπή ασκείται από το πεδίο μια ροπή που είναι ίση με  $\tau = \mu \times B$ . Οι ροπές αυτές τείνουν να ευθυγραμμίσουν τις μαγνητικές ροπές με το πεδίο, ώστε να ελαχιστοποιείται η δυναμική τους ενέργεια. Στη θέση αυτή ο προσανατολισμός των μικροσκοπικών βρόχων ρεύματος είναι τέτοιος ώστε το δημιουργούμενο από αυτούς πεδίο να προστίθεται στο εξωτερικά εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο. Το πρόσθετο πεδίο  $B$  που δημιουργείται από αυτούς τους μικροσκοπικούς βρόχους ρεύματος προκύπτει ότι είναι ανάλογο της ολικής μαγνητικής ροπής  $\mu_{tot}$  ανά μονάδα όγκου  $V$  στο υλικό. Τη διανυσματική αυτή ποσότητα ονομάζουμε μαγνήτιση του υλικού, και τη συμβολίζουμε με  $M$ :  $M = \mu_{tot}/V$ . [38]

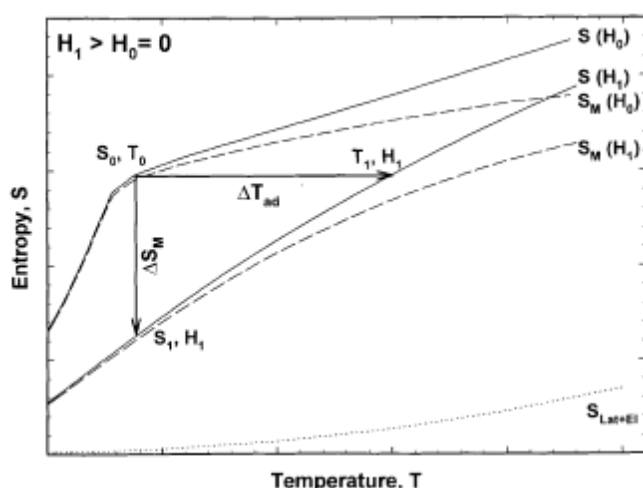
Ένα υλικό που συμπεριφέρεται σύμφωνα με την παραπάνω περιγραφή λέμε ότι είναι παραμαγνητικό. Το αποτέλεσμα είναι ότι το μαγνητικό πεδίο σε κάθε σημείο ενός τέτοιου υλικού είναι αυξημένο κατά τον παράγοντα  $K_m$  ή  $\mu_r$ , σε σύγκριση με το πεδίο που θα υπήρχε εκεί αν ο αγωγός βρισκόταν στο κενό. Η σταθερά  $K_m$  ονομάζεται σχετική διαπερατότητα του υλικού και η τιμή της διαφέρει από υλικό σε υλικό. [38]

Σε κάποια υλικά η ολική μαγνητική ροπή κάθε ατόμου που προκαλείται από τους ατομικούς βρόχους ρεύματος, είναι μηδέν εφόσον δεν υπάρχουν εξωτερικά μαγνητικά πεδία. Ακόμη και αυτά τα υλικά όμως εμφανίζουν μαγνητικές ιδιότητες, γιατί ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο μπορεί να τροποποιήσει την κίνηση των ηλεκτρονίων μέσα στα άτομα. Έτσι δημιουργούνται πρόσθετοι βρόχοι ρεύματος και επαγόμενες μαγνητικές ροπές, σε πλήρη αντιστοιχία με τα επαγόμενα ηλεκτρικά δίπολα. Στην περίπτωση αυτή, το πρόσθετο πεδίο αυτών των βρόχων ρεύματος έχει πάντοτε κατεύθυνση αντίθετη από εκείνη του εξωτερικού πεδίου. Τέτοια υλικά ονομάζονται διαμαγνητικά. [38]

Υπάρχει μια τρίτη κατηγορία υλικών, που ονομάζονται σιδηρομαγνητικά. Σε αυτά τα υλικά, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατομικών μαγνητικών ροπών είναι τόσο ισχυρές ώστε μπορούν να ευθυγραμμίζονται μεταξύ τους σε τοπικές ενότητες που ονομάζονται μαγνητικές περιοχές, ακόμη και χωρίς την παρουσία εξωτερικών πεδίων. Μέσα σε κάθε τέτοια περιοχή, ουσιαστικά όλες οι μαγνητικές ροπές είναι παράλληλες. Χωρίς κανένα εξωτερικό πεδίο, οι μαγνητίσεις των περιοχών έχουν τυχαίο προσανατολισμό. Όταν εφαρμόζεται κάποιο πεδίο τείνουν να προσανατολιστούν παράλληλα με αυτό. [3]

Ακριβώς όπως η συμπίεση ενός αερίου, η ισοθερμική μαγνήτιση ενός παραμαγνήτη ή ενός μαλακού σιδηρομαγνήτη μειώνει την εντροπία και, σε μια αναστρέψιμη διαδικασία, απομαγνητισμού (Η οποία είναι παρόμοια με την διαστολή ενός αερίου) αποκαθιστά τη μαγνητική εντροπία μηδενικού πεδίου ενός συστήματος. Η θερμοδυναμική του μαγνητοθερμιδικού φαινομένου σε σιδηρομαγνήτη κοντά στην κρίσιμη μαγνητική θερμοκρασία (θερμοκρασία Curie  $T_c$ ) απεικονίζεται σχηματικά στο Σχ. 1.2. Σε σταθερή πίεση, η εντροπία ενός μαγνητικού στερεού,  $S(T, H)$ , η οποία είναι συνάρτηση τόσο της έντασης του μαγνητικού πεδίου ( $H$ ) όσο και της απόλυτης θερμοκρασίας ( $T$ ), είναι το άθροισμα της μαγνητικής εντροπίας,  $S_M$ , της εντροπίας πλέγματος,  $S_{Lat}$ , και της ηλεκτρονικής εντροπίας,  $S_{El}$ :

$$S(T, H) = S_M(T, H) + S_{Lat}(T) + S_{El}(T) \quad (4.4)$$



*Σχήμα 4.2.* Το διάγραμμα  $S$ - $T$  απεικονίζει την ύπαρξη της μαγνητοθερμιδικής επίδρασης. Οι συνεχείς γραμμές αντιπροσωπεύουν την συνολική εντροπία σε δύο διαφορετικά μαγνητικά πεδία:  $H_0=0$  και  $H_1>0$ . Το οριζόντιο βέλος δείχνει  $\Delta T_{ad}$  και το κατακόρυφο βέλος δείχνει  $\Delta S_M$  όταν το μαγνητικό πεδίο αλλάζει από  $H_0$  έως  $H_1$ . Η διάστικτη γραμμή δείχνει την εντροπία συνδυασμένου πλέγματος και την ηλεκτρονική (μη-μαγνητική) εντροπία, και οι διακεκομμένες γραμμές δείχνουν τη μαγνητική εντροπία στα δύο πεδία.  $S_0$  και  $T_0$  είναι η εντροπία και η θερμοκρασία μηδενικού πεδίου,  $S_1$  και  $T_1$  είναι η εντροπία και η θερμοκρασία στο υψηλό μαγνητικό πεδίο  $H_1$ . Πηγή: [3]

Έχει αποδειχθεί για ένα σιδηρομαγνητικό υλικό σε δύο σταθερά μαγνητικά πεδία (μηδενικό μαγνητικό πεδίο,  $H_0$ , και ένα μη-μηδενικό μαγνητικό πεδίο,  $H_1$ ), σε συνδυασμό με τους αντίστοιχους μαγνητικούς και μη μαγνητικούς όρους. Όταν το μαγνητικό πεδίο εφαρμόζεται αδιαβατικά (δηλαδή όταν η συνολική εντροπία του συστήματος παραμένει σταθερή κατά τη διάρκεια της αλλαγής του μαγνητικού

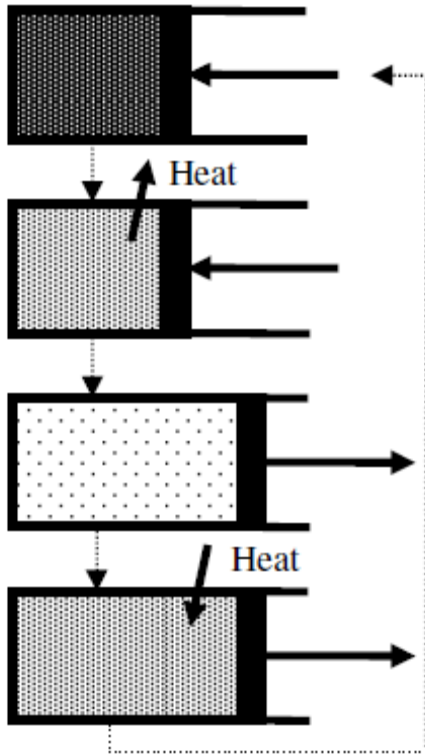


πεδίου) σε μια αντιστρεπτή διαδικασία, η μαγνητοθερμιδική επίδραση (Δηλαδή η αδιαβατική αύξηση της θερμοκρασίας,  $\Delta T_{ad}=T_1-T_0$ ) μπορεί να απεικονιστεί ως ισεντροπική διαφορά μεταξύ των αντίστοιχων λειτουργιών  $S(T)_H$  όπως φαίνεται στο Σχ. 4.2 από το οριζόντιο βέλος. Η μαγνητοθερμιδική επίδραση μπορεί επίσης να εκφραστεί μέσω της ισόθερμης αλλαγής μαγνητικής εντροπίας (ή απλά αλλαγή μαγνητικής εντροπίας),  $\Delta S_M=S_1-S_0$ , όταν το μαγνητικό πεδίο εφαρμόζεται ισοθερμικά. [3]

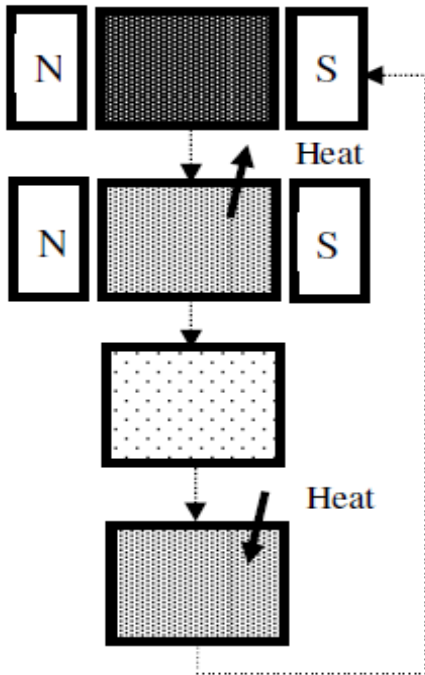
Στην τελευταία περίπτωση, είναι ίση με την ισοθερμική διαφορά μεταξύ των αντίστοιχων  $S(T)_H$  λειτουργιών όπως φαίνεται στο Σχ. 4.2 από το κάθετο βέλος. Ως εκ τούτου  $\Delta T_{ad}$  και  $\Delta S_M$  αντιπροσωπεύουν τα δύο ποσοτικά χαρακτηριστικά της μαγνητοθερμιδικής επίδρασης, και είναι προφανές ότι και οι δύο  $\Delta T_{ad}$  και  $\Delta S_M$  είναι λειτουργίες της αρχικής θερμοκρασίας,  $T_0$  (δηλαδή η θερμοκρασία πριν το μαγνητικό πεδίο αλλοιωθεί), και της αλλαγής του μαγνητικού πεδίου,  $\Delta H=H_1-H_0$ . Είναι εύκολο να δει κανείς (Σχ. 4.1) ότι, αν η αύξηση του μαγνητικού πεδίου αυξάνει τη μαγνητική διάταξη (Δηλαδή μειώνει τη μαγνητική εντροπία, το οποίο είναι και το ζητούμενο για απλά παραμαγνητικά και σιδηρομαγνητικά υλικά), τότε η  $\Delta S_M(T, \Delta H)$  είναι θετική, και το μαγνητικό στερεό θερμαίνεται, ενώ η  $\Delta S_M(T, \Delta H)$  είναι αρνητική. [3]

#### 4.2.2 ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΜΑΓΝΗΤΙΚΗΣ ΨΥΞΗΣ

Οι τέσσερις βασικές διαδικασίες της συμβατικής ψύξης του αερίου συμπίεσης / εκτόνωσης φαίνονται στο Σχήμα 4.3. Αυτές είναι η συμπίεση του αερίου, η απόρριψη της θερμότητας, η εκτόνωση του αερίου και η απορρόφηση της θερμότητας. Οι δύο διαδικασίες απόρριψης της θερμότητας και εκτόνωσης του αερίου είναι υπεύθυνες για τη διαδικασία ψύξης σε δύο στάδια. Το κύριο στάδιο ψύξης συνήθως λαμβάνει χώρα με την εκτόνωση του αερίου. Η διαδικασία μαγνητικής ψύξης λειτουργεί ανάλογα. Συγκρίνοντας το Σχήμα 4.3 με το Σχήμα 4.4, μπορεί κανείς να δει ότι αντί συμπίεσης ενός αερίου, ένα μαγνητοθερμιδικό υλικό κινείται σε ένα μαγνητικό πεδίο και ότι αντί εκτόνωσης, αυτό κινείται έξω από το πεδίο. Οι διαδικασίες αυτές αλλάζουν τη θερμοκρασία του υλικού και η απόρριψη της θερμότητας είναι αντίστοιχη με τη συμβατική διαδικασία. Υπάρχει μια διαφορά μεταξύ των δύο διαδικασιών. Η απόρριψη και η απορρόφηση της θερμότητας σε ένα ψυκτικό αέριο είναι μια μάλλον γρήγορη διαδικασία, επειδή η τυρβώδη κίνηση μεταφέρει τη θερμότητα πολύ γρήγορα και αποτελεσματικά. Δυστυχώς, αυτό δεν συμβαίνει στην περίπτωση των στερεών μαγνητοθερμιδικών υλικών. Εδώ ο μηχανισμός μεταφοράς θερμότητας είναι η αργή μοριακή διάχυση. Ως εκ τούτου, επί του παρόντος, οι πορώδεις δομές θεωρούνται ότι είναι η καλύτερη λύση για να ξεπεραστεί αυτό το πρόβλημα. Οι μικρές αποστάσεις από τις κεντρικές περιοχές του συμπαγούς υλικού σε ένα παρακαείμενο ρευστό τομέα, όπου το ρευστό απαγάγει τη θερμότητα και την μεταφέρει μακριά από την επιφάνεια του υλικού, είναι ιδανικές για να καταστήσουν τη διαδικασία μαγνητικής ψύξης γρηγορότερη. [2]



*Σχήμα 4.3: Η διαδικασία συμβατικής συμπίεσης του αερίου γίνεται επαναλαμβάνοντας συνεχώς τα τέσσερα διαφορετικά βασικά στάδια που φαίνονται σε αυτό το σχήμα. Πηγή:[2]*



*Σχήμα 4.4: Ο μαγνητικός κύκλος ψύξης λειτουργεί ανάλογα. Η συμπίεση αντικαθίσταται από αδιαβατική μαγνήτιση και η εκτόνωση από αδιαβατική απομαγνήτιση. Πηγή:[2]*

## 4.3 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟΙ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΙ ΚΥΚΛΟΙ

Υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός πιθανών μαγνητικών κύκλων ψύξης. Οι τρεις βασικοί κύκλοι, Brayton, Ericsson και Carnot, περιγράφονται παρακάτω. Στον κύκλο Ericsson και εν μέρει στον κύκλο Carnot, η μαγνήτιση και απομαγνήτιση είναι ισόθερμες διαδικασίες. Η θερμοκρασία δεν αλλάζει κατά τη διάρκεια της μεταβολής της ογκομετρικής μαγνητικής ροής. [6]

### 4.3.1 ΚΥΚΛΙΚΕΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ

Για την κατασκευή μαγνητικών ψυγείων και αντλιών θερμότητας με συνεχή λειτουργία, είναι προτιμότερο να αρχίσουμε με τη μελέτη του έργου, των ροών θερμότητας και των συντελεστών απόδοσης κυκλικών διαδικασιών.

Οι θερμοδυναμική της μαγνητικής ψύξης θεσπίστηκε με τον πρώτο νόμο της θερμοδυναμικής:

$$dU = dQ + dW \quad (4.5)$$

όπου  $dU$  είναι η απειροελάχιστη μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας,  $dQ$  είναι μια μικρή ποσότητα της θερμότητας που προστίθεται ή αφαιρείται από το υπό εξέταση σύστημα, ή δημιουργείται από μια μαγνητική πηγή (μαγνητοθερμιδική επίδραση). Το  $dW$  υποδηλώνει τη διαφορά του έργου που παράγεται ή καταναλώνεται από το σύστημα. Τα μαγνητικά ψυκτικά μέσα είναι συνήθως κράματα, και οι προϋποθέσεις

$$p = \text{const} \quad (4.6)$$

$$V = \text{const} \quad (4.7)$$

τηρούνται ικανοποιητικά.

Για κάθε είδος μαγνητικών κύκλων ψύξης, ισχύει το επικαμπύλιο ολοκλήρωμα του πρώτου νόμου της θερμοδυναμικής:

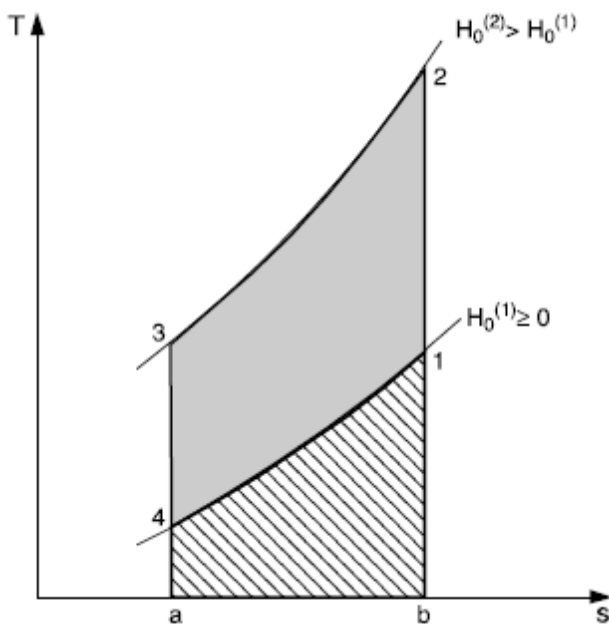
$$\oint dU_1 = \oint dQ + \oint dW_1 = 0 \quad (4.8)$$

Όπου το  $w_1$  αναφέρεται πάντα στο εξωτερικό έργο. Ο λόγος για την εγκυρότητα της εξίσωσης είναι ότι η εσωτερική ενέργεια, μετά από ένα κύκλο, φτάνει στο ίδιο σημείο και, ως εκ τούτου, πρέπει να δείχνουν την ίδια τιμή και πάλι [6]. Οπότε προκύπτει ότι:

$$\oint dw_1 = -\oint dq \quad (4.9)$$

### 4.3.2 ΚΥΚΛΟΣ BRAYTON

Το Σχήμα 4.5 δείχνει τον κύκλο Brayton, το οποίο είναι ένας από τους πιο βασικούς κύκλους μαγνητικής ψύξης. Μια μηχανή με βάση αυτό τον κύκλο λειτουργεί μεταξύ δύο ισομαγνητικών πεδίων (σταθερά μαγνητικά πεδία  $H_0$ ) και δύο ισεντροπικών καμπυλών (σταθερή συνολική ειδική εντροπία  $s$ ). Όταν ένα μαγνητοθερμιδικό υλικό κινείται σε ένα μαγνητικό πεδίο (διαδικασία 1-2), η συνολική εντροπία παραμένει σταθερή. Όμως, λόγω της αδιαβατικής μαγνήτιση  $\Delta H_0 = H_0^{(2)} - H_0^{(1)}$ , η θερμοκρασία στο μαγνητοθερμιδικό υλικό αυξάνεται. Σε αυτήν την υψηλότερη θερμοκρασία απορρίπτεται θερμότητα από το υλικό (2-3). Στην αδιαβατική απομαγνήτιση (3-4) το μαγνητοθερμιδικό υλικό ψύχεται. Στο τελευταίο στάδιο (4-1) η θερμότητα μπορεί να απορροφηθεί από μια πηγή θερμότητας, με αποτέλεσμα την ψύξη μιας εξωτερικής συσκευής. [6]



*Σχήμα 4.5 Ο κύκλος Brayton ακολουθεί δύο γραμμές ισομαγνητικού πεδίου ( $H_0$ =σταθερό) και δύο αδιαβατικές καμπύλες ( $s$ =σταθερό). Πηγή:[6]*

Ένα σημαντικό κριτήριο για την αξιολόγηση τεχνικών συστημάτων είναι ο βαθμός απόδοσης (COP), ο οποίος σε μία εφαρμογή ψύξης αντιπροσωπεύει την αναλογία της ψυκτικής ενέργειας  $q_c$  προς στο έργο  $w_1$  το οποίο πρέπει να παραχθεί:

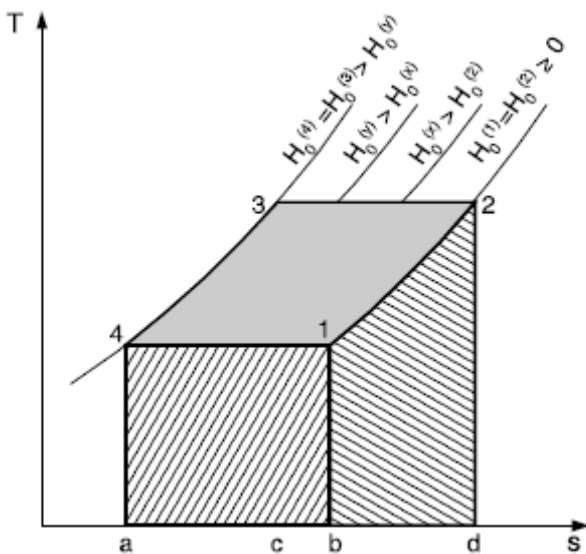
$$COP = \frac{q_c}{w_1} \quad (4.10)$$

Για τον κύκλο Brayton ισχύει:

$$\text{COP}_{\text{Brayton}} = \frac{[h_1^{(1)} - h_1^{(4)}]}{[h_1^{(2)} - h_1^{(1)}] + [h_1^{(4)} - h_1^{(3)}]} \quad (4.11)$$

### 4.3.2 ΚΥΚΛΟΣ ERICSSON

Μια μηχανή που βασίζεται στον κύκλο Ericsson (Σχ. 4.6) λειτουργεί με δύο ισόθερμες και δύο γραμμές ισομαγνητικού πεδίου. Αυτή η διαδικασία απαιτεί αναγέννηση θερμότητας. Κατά τη διάρκεια του ισομαγνητικού τομέα (1-2) η θερμότητα απορροφάται από αναγέννηση από την αντίθετη πλευρά (3-4). Ως εκ τούτου, στην ιδανική αναγέννηση -η περιοχή (2-1-b-d), που αντιπροσωπεύει την απορρόφηση θερμικής ενέργειας από το μαγνητοθερμιδικό υλικό πρέπει να αντιστοιχεί στην περιοχή (3-4-a-c), που αντιπροσωπεύει την απόρριψη θερμότητας του ψυκτικού υλικού. Η αναγέννηση μπορεί να επιτευχθεί μόνο από μια διαφορά θερμοκρασίας. Η μεταφορά θερμότητας αντιπροσωπεύει μια μη αναστρέψιμη διαδικασία και, ως εκ τούτου, μειώνει την αποδοτικότητα της μηχανής Ericsson. Μία ταυτόχρονη μεταβολή του μαγνητικού πεδίου και απορρόφηση θερμότητας ή απόρριψη θερμότητας, οδηγεί στις ισόθερμες διεργασίες (2-3) και (4-1). Η περιοχή (1-2-3-4) αντιπροσωπεύει το έργο που απαιτείται για τον κύκλο Ericsson και η περιοχή (1-4-a-b) είναι ταυτόσημη με την ψυκτική ενέργεια. [6]



Σχήμα 4.6: Ο κύκλος Ericsson μπορεί να λειτουργεί με την αναγέννηση της θερμότητας. Σε μια ιδανική περίπτωση μπορεί να συμβεί χωρίς απώλειες θερμότητας. Πηγή: [6]

Ο βαθμός απόδοσης του κύκλου Ericsson είναι:

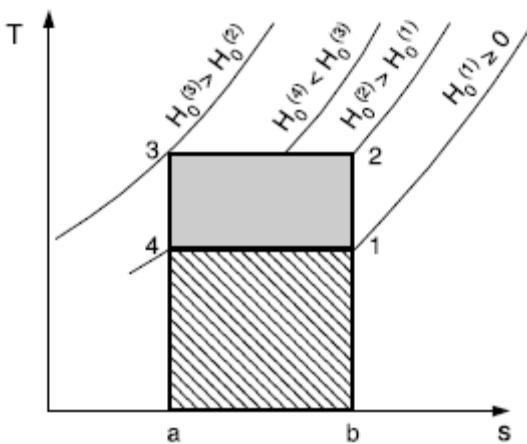
$$\begin{aligned} COP_{Ericsson} &= \frac{q_c}{w_1} \\ &= \frac{T^{(1)}[s^{(1)} - s^{(4)}]}{[h_1^{(1)} - h_1^{(4)}] - T^{(1)}[s^{(1)} - s^{(4)}] + [h_1^{(3)} - h_1^{(2)}] - T^{(2)}[s^{(3)} - s^{(2)}]} \end{aligned} \quad (4.12)$$

Στην περίπτωση που οι διαδικασίες (1-2) και (3-4) αναφέρονται στην ιδανική αναγέννηση είναι:

$$COP_{Ericsson} = \frac{q_c}{w_1} = \frac{T^{(1)}[s^{(1)} - s^{(4)}]}{-T^{(1)}[s^{(1)} - s^{(4)}] - T^{(2)}[s^{(3)} - s^{(2)}]} \quad (4.13)$$

### 4.3.3 ΚΥΚΛΟΣ CARNOT

Στον κύκλο Carnot (Σχ. 4.7) προκύπτει μια αδιαβατική μαγνήτιση στη διαδικασία (1-2). Συνεχίζει με μια περαιτέρω μαγνήτιση στο στάδιο (2-3), η οποία είναι πλέον μια ισόθερμη μαγνήτιση. Κατά τη διαδικασία αυτή παράγεται θερμότητα η οποία απορρίπτεται από το σύστημα. Το επόμενο βήμα της διαδικασίας, δηλαδή το (3-4), είναι μια αδιαβατική διαδικασία απομαγνήτισης. Συνδέοντας το σύστημα με μια πηγή θερμότητας οδηγεί σε μια ισόθερμη απομαγνήτιση, με αποτέλεσμα τη διαδικασία (4-1). Γίνεται σαφές ότι ο κύκλος Carnot μπορεί να λειτουργήσει μόνο, εάν υπάρχουν τουλάχιστον τέσσερα διαφορετικά μαγνητικά πεδία, μέσα στα οποία κινείται το μαγνητοθερμιδικό υλικό. Στην κάθετη διαδικασία (1-2), η μεταβολή του μαγνητικού πεδίου πρέπει να εφαρμοστεί γρήγορα, μη επιτρέποντας στη θερμότητα να διαφύγει ή να μεταφερθεί με αγωγή. Στο (2-3) η ισοθερμική μαγνήτιση απαιτεί μια μεταβολή του μαγνητικού πεδίου και ταυτόχρονη απόρριψη της θερμότητας. Ως εκ τούτου, η διαδικασία αυτή θα είναι πιο αργή. Η περιοχή μεταξύ (1-2-3-4) αντιπροσωπεύει το έργο που απαιτείται και η περιοχή (1-4-a-b) σχετίζεται με τη θερμική ψυκτική ενέργεια. [6]



Σχήμα 4.7: Ο κύκλος Carnot λειτουργεί με μικτές διαδικασίες μεταβολής της μαγνήτισης σε ένα εναλλασσόμενο πεδίο και την απορρόφηση ή απόρριψη θερμότητας Πηγή: [6]

Ο βαθμός απόδοσης του κύκλου Carnot είναι:

$$\text{COP}_{\text{Carnot}} = \frac{q_c}{w_1} = \frac{T^{(1)}}{T^{(2)} - T^{(1)}} \quad (4.14)$$

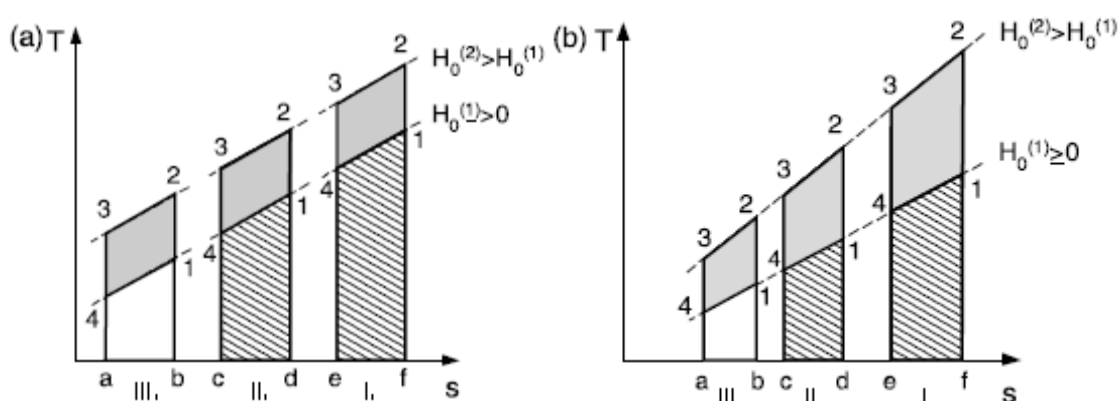
Όλοι οι κύκλοι που συζητήθηκαν προηγουμένως είναι ιδανικοί κύκλοι. Τα υπάρχοντα μαγνητοθερμιδικά υλικά δεν δείχνουν αρκετά μεγάλες διαφορές θερμοκρασίας για τις συνηθισμένες εφαρμογές ψύξης και αντλιών θερμότητας. Για παράδειγμα, μια αντλία θερμότητας για ένα νέο κτίριο με ενδοδαπέδιο σύστημα θέρμανσης δεν απαιτεί τόσο μεγάλη αύξηση της θερμοκρασίας όπως μία σχεδιασμένη για ένα συμβατικό σύστημα θέρμανσης σε ένα ανακαινισμένο κτίριο. Εάν η διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ της θερμικής πηγής και του θερμοδοχείου προς το παρόν είναι περισσότερο από είκοσι βαθμούς, ένα μηχάνημα σε ένα στάδιο δεν είναι σε θέση να εκπληρώσει το καθήκον. Μια λύση στο πρόβλημα αυτό είναι η κατασκευή μαγνητικών ψυγείων και αντλιών θερμότητας, οι οποίες επωφελούνται από συστήματα καταρράκτη. Ωστόσο, και τα δύο συστήματα-η αναγέννηση και ο καταρράκτης- έχουν επιπλέον αναστρεψιμότητες στους κύκλους τους. Αυτά οδηγούν σε χαμηλότερο συντελεστή απόδοσης. [6]

#### 4.3.4 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΤΑΡΡΑΚΤΗ

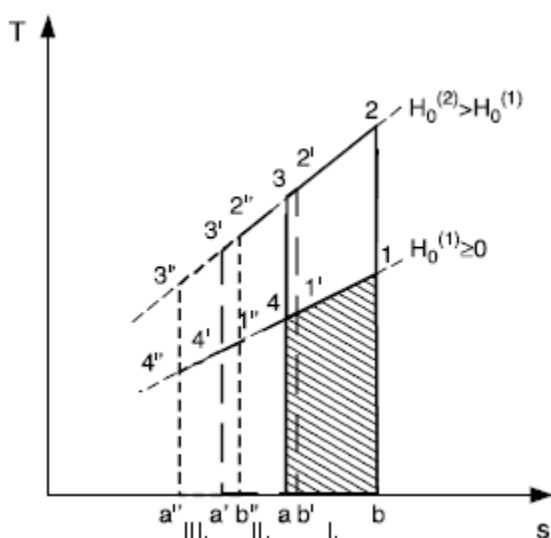
Τα συστήματα καταρράκτη είναι πολύ γνωστά από τη συμβατική τεχνολογία ψύξης. Ένα σύστημα καταρράκτη είναι μια σειριακή σύνδεση ορισμένων συσκευών ψύξης. Μπορούν να είναι συσκευασμένες σε ένα περίβλημα για να δώσουν την εντύπωση ότι έχουν μόνο μία ενιαία μονάδα. Κάθε μία από αυτές τις συσκευές έχει ένα διαφορετικό τομέα εργασίας και θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας. Αυτό μπορεί να φανεί στο Σχήμα 4.8 (α) από τη μείωση των περιοχών θερμοκρασίας των σταδίων I-III. Σε αυτό το σχήμα η ψυκτική ενέργεια του σταδίου I (επιφάνεια ef14) εφαρμόζεται για τη θερμότητα απόρριψης του σταδίου II (επιφάνεια cd23). Κατ' αναλογία, η ψυκτική ενέργεια του σταδίου II (επιφάνεια cd14) είναι υπεύθυνη για την απόρριψη της θερμότητας στο στάδιο III. Η ψυκτική ενέργεια του όλου συστήματος καταρράκτη αντιπροσωπεύεται από την επιφάνεια ab14 του τελευταίου σταδίου (λευκό πεδίο). Το συνολικό έργο που παράγεται στο συνολικό σύστημα καταρράκτη δίνεται από το άθροισμα των περιοχών 1234 από όλα τα παρόντα στάδια I, II, και III. [6]

Η μαγνητοθερμιδική δράση είναι μέγιστη στη θερμοκρασία Curie. Είναι μεγάλη μόνο στο διάστημα θερμοκρασιών γύρω από αυτή τη θερμοκρασία, με αποτέλεσμα μείωσης στην περίπτωση των μεγαλύτερων (θερμοκρασιακών) διαφορών. Επομένως, είναι, πλεονεκτικό ότι συμπίπτουν, το σημείο λειτουργίας της ψύξης και αυτό του διαστήματος της θερμοκρασίας της βέλτιστης μαγνητοθερμιδικής επίδρασης. Αν η διάρκεια της θερμοκρασίας της διαδικασίας ψύξης είναι πολύ μεγάλη, υπάρχει μείωση στην αποδοτικότητα. Μια λύση σε αυτό το πρόβλημα είναι η λειτουργία με ένα σύστημα καταρράκτη, όπου κάθε εσωτερική

μονάδα έχει τη δική της βέλטיστα προσαρμοσμένη θερμοκρασία λειτουργίας. Κάθε στάδιο του συστήματος καταρράκτη περιέχει ένα διαφορετικό μαγνητοθερμικό υλικό (Σχ. 4.8 (a)), ή περιέχει το ίδιο (Σχ. 4.8 (b)). Το μειονέκτημα του συστήματος καταρράκτη είναι ότι οι κύκλοι σε κάθε στάδιο πρέπει να αποσκοπούν στην αποφυγή επικαλύψεων (Σχ. 4.9). Μια επικάλυψη οδηγεί σε ένα στενότερο εύρος θερμοκρασίας και μειωμένη αποτελεσματικότητα. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα ενός μαγνητικού συστήματος καταρράκτη ψύξης από ένα συμβατικό είναι ότι στο μαγνητικό μηχάνημα ψύξης δεν απαιτούνται εναλλάκτες θερμότητας μεταξύ της διαδικασίας ψύξης του υψηλότερου σταδίου και της διαδικασίας απόρριψης της θερμότητας του κατώτερου σταδίου. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το μαγνητοθερμικό υλικό είναι στερεό και ένα μόνο υγρό μπορεί να μεταφερθεί σε δύο στάδια. [6]



Σχήμα 4.8: Δύο συστήματα καταρράκτη με βάση τον κύκλο Brayton. Στην περίπτωση (a) όλα τα στάδια (I, II και III) έχουν σχεδιαστεί για να έχουν ένα διαφορετικό, βέλטיστα προσαρμοσμένο, υλικό, ενώ στην περίπτωση (b) παράγονται με το ίδιο υλικό. Πηγή: [6]



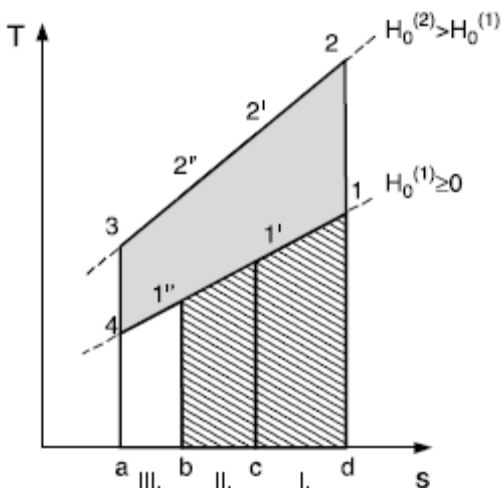
Σχήμα 4.9: Αλληλεπικαλύψεις σε σύστημα καταρράκτη οδηγούν στην διάχυση της ενέργειας και τη μείωση του COP. Πηγή: [6]



### 4.3.5 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΜΕ ΑΝΑΓΕΝΝΗΣΗ

Υπάρχουν τρεις διαφορετικοί τύποι αναγεννητών: ο εξωτερικός, ο εσωτερικός και ο ενεργός τύπος. Εμείς θα ασχοληθούμε μόνο με τον ενεργό μαγνητικό αναγεννητή, όπου το ίδιο το μαγνητοθερμιδικό υλικό δρα ως αναγεννητής. Στο σχήμα 4.10 φαίνεται μία διαδικασία αναγέννησης πολλαπλών σταδίων. Εδώ η απόρριψη θερμότητας από το σύστημα αντιπροσωπεύεται από την επιφάνεια cd22'. Το μαγνητοθερμιδικό υλικό, συνεπώς, ψύχεται σε ένα (σταθερά) μαγνητικό πεδίο από 2 έως 2'. Από το 2' έως 2'' το ίδιο μαγνητοθερμιδικό υλικό συνεχίζει την πορεία του στο μαγνητικό πεδίο. Την ίδια στιγμή το «αναγεννημένο» υγρό το οποίο ψύχθηκε στη διαδικασία 11' περνά μέσα από αυτό (Η πρώτη αναγέννηση). Στη συνέχεια, το μαγνητοθερμιδικό υλικό συνεχίζει να κινείται μέσα από το μαγνητικό πεδίο σε ένα περαιτέρω στάδιο, δηλαδή το 2''3, όταν μια άλλη «αναγέννηση» του υγρού από το στάδιο 1'1'' περνά μέσα από αυτό. Μετά την επίτευξη του σημείου 3 το υπόδειγμα κινείται έξω από το μαγνητικό πεδίο (ή περιοχή χαμηλότερης έντασης του μαγνητικού πεδίου). Ταυτόχρονα συμβαίνει μια αδιαβατική ψύξη. Τέλος η επιφάνεια ab1''4 αντιπροσωπεύει την ψυκτική «ικανότητα» αυτής της διαδικασίας αναγέννησης. Μετά από αυτό, το μαγνητοθερμιδικό υλικό θερμαίνεται στο σημείο 1''. Επειδή μεταξύ 1''1' και 2''3 υπάρχει μια αναγέννηση που οφείλεται στο ρευστό που κυκλοφορεί μέσα από το μαγνητοθερμιδικό υλικό, αυτό το υλικό θερμαίνεται και φτάνει στο σημείο 1'. Η ίδια αναγεννητική διαδικασία λαμβάνει χώρα μεταξύ 1'1 και 2''2', έτσι ώστε τελικά το μαγνητοθερμιδικό υλικό φθάσει στο σημείο 1 και πάλι. Μετά από αυτό μαγνητίζεται αδιαβατικά και έτσι η θερμοκρασία αυξάνει στο σημείο 2. Το έργο, το οποίο παράγεται σε αυτό το σύστημα, αντιπροσωπεύεται από την επιφάνεια 1234. [6]

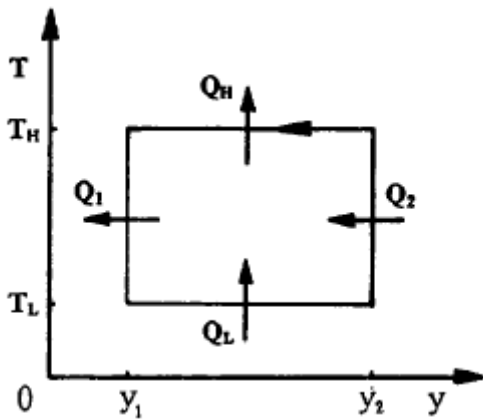
Όπως γίνεται εμφανές, στα συστήματα αναγέννησης δεν υπάρχει αλληλοεπικάλυψη των «κύκλων», όπως συμβαίνει συνήθως στην περίπτωση ενός συστήματος καταρράκτη. Από την άλλη πλευρά, είναι δύσκολο να εκτελεστεί ένα σύστημα αναγέννησης πολλαπλών σταδίων με διαφορετικά μαγνητοθερμιδικά υλικά, επειδή καθένα από αυτά έχει να περάσει μέσω όλων των κύκλων του όλου συστήματος. Η πολυαναγεννητική διαδικασία δεν μπορεί να είναι τόσο ευέλικτη όσο μια διαδικασία καταρράκτη, επειδή στο τελευταίο, κάθε στάδιο μπορεί να ρυθμίζεται με μια άλλη «ροή μάζας» των στερεών ψυκτικών. Γίνονται προσπάθειες για να βρεθούν υβριδικά υλικά ή υλικά πολλών στρώσεων για τη βελτίωση των συστημάτων αναγέννησης. [6]



Σχήμα. 4.10: Ένα σύστημα με αναγέννηση με βάση τον κύκλο Brayton.  
Πηγή: [6]

### 4.3.6 ΚΥΚΛΟΣ STIRLING

Ο ψυκτικός κύκλος Stirling είναι ένα από τα σημαντικά μοντέλα κύκλου κρυογονικής. Αποτελείται από δύο αναστρέψιμες ισόθερμες διεργασίες και δύο αναστρέψιμες σταθερές γενικευμένες διαδικασίες, όπως ισόχωρες ή ισομαγνητικές διεργασίες, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.11 Το εργαζόμενο μέσο ενός κύκλου ψύξης Stirling μπορεί να είναι ένα αέριο, ένα μαγνητικό υλικό, κ.λπ. Για διαφορετικά εργαζόμενα μέσα, ο κύκλος ψύξης Stirling θα έχει διαφορετικά αναγεννητικά χαρακτηριστικά τέτοια ώστε ο συντελεστής της απόδοσης δεν εξαρτάται μόνο από τις θερμοκρασίες των δύο δεξαμενών θερμότητας, αλλά επίσης, σε γενικές γραμμές, από τις ιδιότητες του εργαζόμενου μέσου. Αυτό είναι διαφορετικό από τον κύκλο ψύξης Carnot, όπου ο συντελεστής απόδοσης είναι συνάρτηση των θερμοκρασιών των δύο δεξαμενών θερμότητας, αλλά δεν εξαρτάται από τις ιδιότητες του εργαζόμενου μέσου. Ως εκ τούτου, πρέπει να αναλυθούν τα συνολικά αναγεννητικά χαρακτηριστικά ενός κύκλου ψύξης Stirling και να αναδειχθεί το αποτέλεσμα της μη-τέλειας αναγέννησης σχετικά με την απόδοση του κύκλου. [4]



Σχήμα 4.11: Σχηματικό διάγραμμα του ψυκτικού κύκλου Stirling.

T: Απόλυτη θερμοκρασία,

$T_H$  και  $T_L$ : οι θερμοκρασίες των υψηλών και χαμηλών δεξαμενών θερμότητας, αντίστοιχα

$y_1$  και  $y_2$ , δύο τιμές της γενικευμένης συντεταγμένης  $y$ , αντίστοιχα

$Q_H$  και  $Q_L$ , οι θερμότητες που απελευθερώνονται στην δεξαμενή θερμότητας υψηλής θερμοκρασίας και απορροφάται από τη δεξαμενή θερμότητας χαμηλής θερμοκρασίας από το εργαζόμενο μέσο ανά κύκλο, αντίστοιχως

$Q_1$  και  $Q_2$ , θερμότητες που μεταφέρεται μέσα και έξω από τον αναγεννητή στις δύο τιμές της γενικευμένης συντεταγμένης  $y$ , αντίστοιχα. Πηγή:[4]

Για ένα κύκλο ψύξης Stirling με τέλεια αναγέννηση, η θερμότητα  $Q_1$  που μεταφέρεται στον αναγεννητή από το εργαζόμενο μέσο σε μια σταθερή γενικευμένη διαδικασία ψύξης πρέπει να είναι ίση με τη θερμότητα  $Q_2$  που μεταφέρεται πίσω στο εργαζόμενο μέσο από τον αναγεννητή στη σταθερή γενικευμένη διαδικασία θέρμανσης. Όταν το  $Q_1$  δεν είναι ίσο με το  $Q_2$ , ο ψυκτικός κύκλος Stirling δεν μπορεί να επιτύχει τέλεια αναγέννηση. Επειδή τα  $Q_1$  και  $Q_2$  εξαρτώνται από την θερμοχωρητικότητα του εργαζόμενου μέσου, ένας κύκλος ψύξης Stirling μπορεί επιτύχει τέλεια αναγέννηση μόνο εάν η θερμοχωρητικότητα του εργαζόμενου μέσου πληροί ορισμένες προϋποθέσεις. Προκειμένου να καθορίσουμε

τους όρους αυτούς, θα δώσουμε πρώτα τη θεμελιώδη εξίσωση της θερμοδυναμικής για ένα εργαζόμενο μέσο. [4]

$$dU = T dS + Y dy \quad (4.15)$$

όπου  $U$  και  $S$  είναι, αντίστοιχα, η εσωτερική ενέργεια και εντροπία του συστήματος, και το  $Y$  είναι η αντίστοιχη γενικευμένη ισχύς της γενικευμένης συντεταγμένης  $y$ . Για ένα σύστημα αερίου,  $y = V$  και  $Y = -P$ , όπου  $V$  και  $P$  είναι, αντίστοιχα, ο όγκος και η πίεση του συστήματος. Για ένα σιδηρομαγνητικό σύστημα (η μεταβολή του όγκου στο σιδηρομαγνητικό σύστημα αγνοείται),  $y = M$  και  $Y = \mu_0 (H + \lambda M)$ , όπου  $\mu_0$  είναι η διαπερατότητα του κενού, το  $\lambda$  είναι η σταθερά του μοριακού πεδίου,  $H$  είναι η ένταση μαγνητικού πεδίου και το  $M$  είναι η ένταση μαγνήτισης του σιδηρομαγνητικού υλικού. [4] Στη συνέχεια,  $Q_1$  και  $Q_2$  μπορούν να εκφραστούν ως

$$Q_1 = \int_{T_L}^{T_H} C_y(y_1, T) dT \quad (4.16)$$

$$Q_2 = \int_{T_L}^{T_H} C_y(y_2, T) dT \quad (4.17)$$

όπου το  $C_y$  παριστάνει την θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο  $C_V$  για ένα σύστημα αερίου ή τη θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή μαγνήτιση  $C_M$  για ένα σιδηρομαγνητικό σύστημα. Φαίνεται από τις εξισώσεις, ότι όταν το  $C_y$  είναι μόνο μια συνάρτηση της θερμοκρασίας  $T$ , αλλά δεν εξαρτάται από την  $y$  (όγκο ή μαγνητισμό), το  $Q_1$  είναι ίσο με το  $Q_2$ . Ως εκ τούτου,

$$(\partial C_y / \partial y)_T = 0 \quad (4.18)$$

μπορεί να ληφθεί ως ένα γενικό κριτήριο. Όταν αυτό ισχύει, ο κύκλος ψύξης Stirling διαθέτει την προϋπόθεση της τέλει αναγέννησης. Χρησιμοποιώντας τις θερμοδυναμικές σχέσεις, η εξίσωση μπορεί να εκφραστεί σε μια άλλη χρήσιμη μορφή

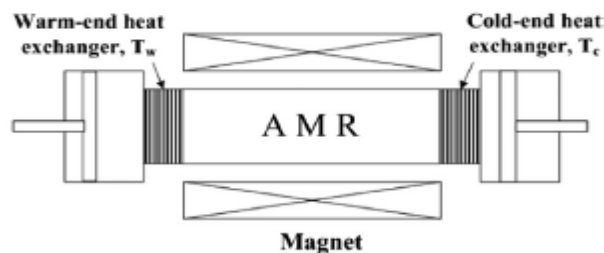
$$(\partial^2 Y / \partial T^2)_y = 0 \quad (4.19)$$

Χρησιμοποιώντας την εξίσωση της κατάστασης του εργαζόμενου μέσου, κάποιος μπορεί να καθορίσει άμεσα αν η εξίσωση είναι αληθής. Όταν οι εξισώσεις δεν είναι αληθείς, ο κύκλος ψύξης δεν μπορεί να έχει τέλεια αναγέννηση. [4]

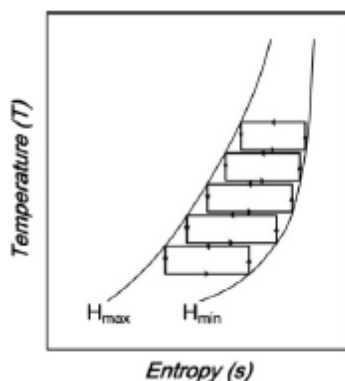
## 4.4 ΕΝΕΡΓΟΣ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΣ ΑΝΑΓΕΝΝΗΤΗΣ (AMR)

Η μαγνητική ψύξη έχει χρησιμοποιηθεί για αρκετές δεκαετίες για να ληφθούν θερμοκρασίες κάτω από 1 K. Ωστόσο, η τεχνολογία έχει επίσης εξελιχθεί για εφαρμογές ψύξης σε θερμοκρασίες άνω των 1 K, ακόμη και σε θερμοκρασία δωματίου. Πρακτικά τα μαγνητικά ψυγεία απαιτούν λίγα Tesla της αλλαγής του μαγνητικού πεδίου που συνήθως παρέχεται από έναν υπεραγώγιμο μαγνήτη. Απλά ψυγεία αδιαβατικής απομαγνήτισης έχουν χρησιμοποιηθεί με επιτυχία σε πολλές εφαρμογές σε θερμοκρασίες υπο-Kelvin και έχουν επίσης αναπτυχθεί ψυγεία αδιαβατικής απομαγνήτισης πολλαπλών σταδίων για τη βελτιστοποίηση του σχεδιασμού της ψύξης. Αν και τα ψυγεία αδιαβατικής απομαγνήτισης είναι η απλούστερη μορφή της μαγνητικής ψύξης, το θερμοκρασιακό εύρος τους συνήθως περιορίζεται σε λίγους βαθμούς μεταξύ ζεστού και κρύου άκρου, λόγω τόσο των ιδιοτήτων του μαγνητοθερμιδικού υλικού και της έντασης του μαγνητικού πεδίου του συστήματος. Ο θεμελιώδης κύκλος των ψυγείων αδιαβατικής απομαγνήτισης είναι ένας ενιαίος μαγνητικός κύκλος Carnot μεταξύ δύο μαγνητικών πεδίων. Είναι θερμοδυναμικά απλός και πολύ αποτελεσματικός, εάν το θερμοκρασιακό εύρος είναι μικρό. Ωστόσο, η ορθογώνια περιοχή του κύκλου ψύξης σε T-s διάγραμμα μειώνεται εάν το θερμοκρασιακό εύρος υπερβαίνει μια ορισμένη τιμή, η οποία οδηγεί σε πολύ μικρές χωρητικότητες ψύξης. Δεδομένου ότι ένα τυπικό μαγνητικό ψυκτικό υλικό δεν διαθέτει αρκετά μεγάλη μαγνητοθερμιδική επίδραση πάνω από ένα ευρύ θερμοκρασιακό διάστημα, έχει εισαχθεί ο ενεργός μαγνητικός αναγεννητής AMR για να ξεπεραστεί ένα τέτοιο μειονέκτημα των ψυγείων αδιαβατικής απομαγνήτισης. Στην περιοχή θερμοκρασίας πάνω από 1,8 K, πολλά συστήματα AMR όπως φαίνεται σχηματικά στο Σχ. 4.12 έχουν μελετηθεί για ευρύτερο φάσμα θερμοκρασίας. Ένα σχηματικό διάγραμμα του AMR ψυγείου δείχνει ότι ο πυρήνας AMR βρίσκεται στο εσωτερικό του μαγνήτη ενώ υγρό ανταλλαγής θερμότητας ρέει μέσα από αυτό. Ένα ψυγείο AMR έχει σχεδιαστεί για να αξιοποιήσει τη μαγνητοθερμιδική επίδραση ενός υλικού πιο αποτελεσματικά σε ένα ευρύ θερμοκρασιακό εύρος του μαγνητικού κύκλου για μεγαλύτερη χωρητικότητα ψύξης. Ένα AMR ψυγείο, το οποίο μπορεί να θεωρηθεί ως καταρράκτης πολλαπλών σταδίων μικρού ψυγείου αδιαβατικής απομαγνήτισης όπως φαίνεται στο Σχ. 4.13, μπορεί να είναι χρήσιμο ακόμη και αν η θερμοκρασία της ψύκτρας είναι σημαντικά διαφορετική από την θερμοκρασία της πηγής θερμότητας. [13]

Το χαρακτηριστικό αυτό του ψυγείου AMR είναι αναγνωρισμένο και τονίζεται συχνά στην περίπτωση που έχουμε να αντιμετωπίσουμε μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος. Μια αναγεννητική έννοια του ψυγείου AMR είναι η χρησιμοποίηση για την επέκταση του εύρους της θερμοκρασίας του ψυκτικού κύκλου όπως συμβαίνει στα μηχανικά ψυγεία εκτόνωσης αερίου, όπως μηχανές Stirling και Ericsson. [13]



Σχ. 4.12: Ενεργό Μαγνητικό Αναγεννητικό ψυγείο. Πηγή:[13]

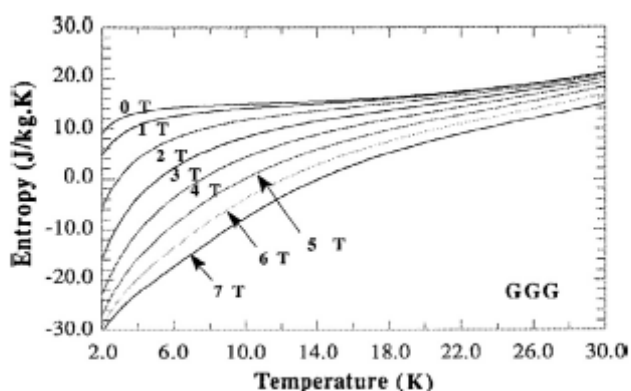


Σχ. 4.13: Αναγεννητικός κύκλος (ή καταρράκτης Carnot). Πηγή:[13]

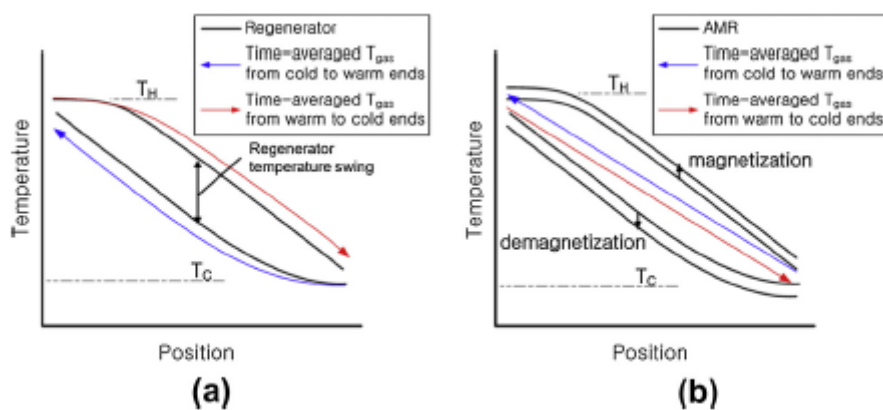
Είναι γνωστό ότι η εντροπία ενός μαγνητικού ψυκτικού τείνει να κατασταλεί επαρκώς σε χαμηλή θερμοκρασία πλησίον της θερμοκρασία Curie, αλλά αυτή η μαγνητική αλλαγή εντροπίας είναι λιγότερο εμφανή καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία και η εντροπία του πλέγματος γίνεται σημαντική. Δεδομένου ότι η συνολική εντροπία τείνει προς τα πάνω με τη θερμοκρασία όπως φαίνεται στο διάγραμμα εντροπίας θερμοκρασίας του GGG ( $Gd_3Ga_5O_{12}$ ) (Σχ. 4.14), το θερμοκρασιακό εύρος ενός ενεργού άμεσου αναγεννητή (ADR) περιορίζεται. Τα συστήματα AMR, κατ'αρχήν, μπορούν να κάνουν χρήση των πολλών μικρών θερμοκρασιών, ανεξάρτητα από την κλίση της εντροπίας και είναι σίγουρα ελκυστικά όσον αφορά την ικανότητα ψύξης. Ο περιορισμός του ενός μόνο σταδίου ADR δηλώνεται καλύτερα στο ακόλουθο παράδειγμα. Λαμβάνοντας υπόψη τις ιδιότητες του υλικού GGG ( $Gd_3Ga_5O_{12}$ ) (όπως φαίνεται στο Σχ. 4.14) για ADR, η μαγνητική αλλαγή εντροπίας από 0 έως 3 T στους 2 K, είναι περίπου 25 J / kg K, ενώ είναι μόλις 7 J / kg K στους 10 K. Η μεταβολή της εντροπίας λόγω της ειδικής θερμότητας πλέγματος μεταξύ 2 K και 10 K είναι 6 J / kg K σε 0 T, ενώ είναι 24 J / kg K σε 3 T. Αυτό σημαίνει ότι η χρησιμότητα των ADR σε 10 K περιοχή με μικρή ταλάντευση μαγνητικού πεδίου είναι σοβαρά μειωμένη επειδή η αδιαβατική πτώση της θερμοκρασίας λόγω της αλλαγής του πεδίου είναι σχετικά μικρή. Όπως αυξάνεται η θερμοκρασία λειτουργίας, δεδομένης της αλλαγής μαγνητικής εντροπίας που μειώνεται σημαντικά πάνω από τη θερμοκρασία μετάβασης, τα μαγνητικά ψυγεία τείνουν να υιοθετήσουν μια έννοια AMR για να προσπαθήσουν να επεκτείνουν τη διάρκεια θερμοκρασίας λειτουργίας τους σε ένα κύκλο ψύξης. Ένα πρακτικό σύστημα ADR μπορεί να γίνει πάρα πολύ μεγάλο για να χειριστεί ένα λογικό φορτίο ψύξης με μεγάλο εύρος θερμοκρασίας, αν και δεν είναι αδύνατο. [13]

Υπάρχουν δύο διαφορετικές προοπτικές για την κατανόηση του AMR σε ένα επίπεδο συστήματος. Η μία είναι να αναγνωρίσει το ψυγείο AMR ως ένα που αποτελείται από πολλαπλούς κύκλους μαγνητικής ψύξης ψευδο-Carnot κατά μήκος του εύρους της θερμοκρασίας, και το μέσο μεταφοράς θερμότητας χρησιμοποιείται για να αλληλεπιδρά με τους κύκλους αυτούς, όπως φαίνεται στο Σχ. 4.7. Σε ένα καλά ισορροπημένο κύκλο, κάθε μικρο-μαγνητικός κύκλος AMR θα πρέπει να άρει θερμότητα από το ψυχρό άκρο στο θερμό άκρο σε διαμόρφωση καταρράκτη. Τελικά, ο ιδανικός κύκλος κατασκευάζεται ως ένας εικονικός κύκλος Ericsson όπως φαίνεται στο Σχ. 4.6, όπου ο κύκλος ψύξης αποτελείται από δύο ισοεντατικές και δύο ισοθερμικές διαδικασίες. Ο άλλος τρόπος είναι να θεωρηθεί το ψυγείο AMR ως κυριολεκτικά ένα ενεργό αναγεννητικό ψυγείο σε αντίθεση με ένα παθητικό αναγεννητικό όπως συναντάται στο ψυγείο εκτόνωσης αερίου. Το Σχ. 4.15 (α) δείχνει τα συνηθισμένα θερμοκρασιακά προφίλ κατά τη διάρκεια της διαδικασίας αναγέννησης του αναγεννητικού ψυγείου εκτόνωσης αερίου όπου το ρευστό εργασίας (αέριο υψηλής πίεσης) ψύχεται από ένα παθητικό αναγεννητή προτού αυτή επεκταθεί στο ψυχρό άκρο. Το εκτονωμένο αέριο ζεσταίνεται για να κρυώσει τον παθητικό αναγεννητή και επιστρέφει στο ζεστό

άκρο κατά τη διάρκεια της επόμενης περιόδου του κύκλου. Στην περίπτωση της AMR, από την άλλη πλευρά, το μέσο μεταφοράς θερμότητας ψύχεται από ένα ενεργό αναγεννητή που απομαγνητίζεται όπως φαίνεται στο Σχ. 4.15 (b). Αφού το μέσο μεταφοράς θερμότητας απορροφά θερμότητα στο ψυχρό άκρο, επιστρέφει στο θερμό άκρο, ενώ συνεχώς ψύχει το μαγνητισμένο αναγεννητή. Σε αυτή τη κατάσταση, η αύξηση ή μείωση του μαγνητικού πεδίου σχεδόν βελτιώνει την απόδοση αποθήκευσης θερμότητας του αναγεννητή απορρίπτοντας θερμότητα στη ροή του αερίου διαμέσου του αναγεννητή ή απορροφώντας θερμότητα από αυτό για να αντισταθμίσει την περιορισμένη θερμοχωρητικότητα ενός παθητικού αναγεννητή σε χαμηλή θερμοκρασία. Η θερμοχωρητικότητα του αναγεννητή είναι να χειραγωγηθεί αρμονικά από τη μαγνητική ειδική θερμότητα που επηρεάζεται από το μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο. [13]



Σχήμα 4.14: Διάγραμμα εντροπίας-θερμοκρασίας GGG ( $Gd_3Ga_5O_{12}$ ). Πηγή:[13]



Σχήμα 4.15: Προφίλ θερμοκρασίας του (α) παθητικού και (β) ενεργού αναγεννητή. Πηγή:[13]

## 4.5. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΠΕΔΙΟΥ

Επί του παρόντος έχει κατασκευαστεί ένας μεγάλος αριθμός δοκιμαστικών συσκευών μαγνητικής ψύξης και έχουν εξεταστεί με λεπτομέρεια, με επίκεντρο την παραγωγή θερμοκρασιακού εύρους και την ψυκτική ισχύ της συσκευής. Μέχρι στιγμής ο μαγνήτης, ένα βασικό στοιχείο στο σύστημα μαγνητικής ψύξης, έχει σε μεγάλο βαθμό αγνοηθεί, αν και είναι συχνά το πιο ακριβό μέρος του μαγνητικού ψυγείου. Επίσης έχει γίνει μικρή προσπάθεια για τη σύγκριση των υφιστάμενων σχεδίων μαγνήτη, προκειμένου να σχεδιαστούν πιο αποτελεσματικές μαγνητικές δομές. Σε γενικές γραμμές, πρέπει να προτιμάται ένας σχεδιασμός μαγνήτη που παράγει υψηλής πυκνότητας μαγνητική ροή ενώ χρησιμοποιεί ελάχιστη ποσότητα μαγνητικού υλικού. Δεδομένου ότι ο μαγνήτης είναι ακριβός, είναι σημαντικό να έχει σχεδιαστεί το ίδιο το μαγνητικό ψυγείο για να χρησιμοποιεί συνεχώς την πυκνότητα μαγνητικής ροής που παράγεται από το μαγνήτη. [5]

Σε όλες τα μαγνητικά ψυγεία, χρησιμοποιούνται τρεις τύποι μαγνητών για τη δημιουργία του μαγνητικού πεδίου. Ο πρώτος τύπος που χρησιμοποιείται στη μαγνητική ψύξη είναι ένας υπεραγώγιμος ηλεκτρομαγνήτης. Ο δεύτερος τύπος είναι ένας μη υπεραγώγιμος ηλεκτρομαγνήτης, αλλά η μεγαλύτερη πλειοψηφία των μαγνητικών ψυγείων που κατασκευάστηκαν τα τελευταία χρόνια έχουν χρησιμοποιήσει μόνιμους μαγνήτες για να παράγουν το μαγνητικό πεδίο. Ο λόγος είναι ότι οι μόνιμοι μαγνήτες δεν απαιτούν ενέργεια για να δημιουργήσουν ένα μαγνητικό πεδίο. Αυτό δεν ισχύει για ένα ηλεκτρομαγνήτη όπου χρειάζεται μια μεγάλη ποσότητα ενέργειας για να δημιουργήσει, π.χ. πυκνότητα μαγνητικής ροής 1 T σε μια λογική ποσότητα. Αυτό μπορεί να φανεί από τη σχέση μεταξύ της τρέχουσας,  $I$ , και της παραγόμενης πυκνότητας ροής,  $B$ , για έναν ηλεκτρομαγνήτη σε ένα ενιαίο μαγνητικό κύκλωμα που αποτελείται από ένα μαλακό μαγνητικό υλικό με σχετική διαπερατότητα,  $\mu_r$ , και όπου ο πυρήνας έχει κατά προσέγγιση το ίδιο εμβαδόν διατομής σε όλο το μήκος του και το διάκενο αέρα είναι μικρό σε σύγκριση με τη διατομή του πυρήνα,

$$NI = B \left( \frac{L_{core}}{\mu_r \mu_0} + \frac{L_{gap}}{\mu_0} \right) \quad (4.20)$$

όπου  $N$  είναι ο αριθμός των σπειρών στο τύλιγμα,  $L_{core}$  είναι το μήκος του μαλακού μαγνητικού υλικού,  $\mu_0$  είναι η διαπερατότητα του κενού και  $L_{gap}$  είναι το μήκος του διακένου αέρα. Ωστε να δημιουργήσει μια πυκνότητα μαγνητικής ροής 1 T γύρω από π.χ. ένα κενό αέρα 30 χιλιοστών, το οποίο είναι τυπικό για ένα μαγνητικό ψυγείο, ένας σωληνοειδής σιδερένιος πυρήνας με  $\mu_r = 4000$  θα πρέπει να έχει 24.000 αμπερελίξεις. Το μήκος του μαλακού μαγνητικού υλικού είναι αμελητέο. Ένας τέτοιος ηλεκτρομαγνήτης με 24.000 αμπερελίξεις θα χρειάζεται μια μαζική παροχή ηλεκτρικού ρεύματος και μια εξίσου μαζική ψύξη για να εμποδίσει την ηλεκτρομαγνητική βαλβίδα από την υπερθέρμανση. Με βάση αυτή τον απλό υπολογισμό, μπορεί να φανεί γιατί ένας ηλεκτρομαγνήτης δεν προτιμάται στις περισσότερες συσκευές μαγνητικής ψύξης. [5]

Ένας υπεραγώγιμος ηλεκτρομαγνήτης είναι μια καλύτερη επιλογή από ότι ο παραδοσιακός ηλεκτρομαγνήτης επειδή απαιτεί λίγη ενέργεια για να λειτουργήσει μιας και ο ηλεκτρομαγνήτης έχει γίνει υπεραγώγιμος καθώς δεν χάνεται ενέργεια στην ωμική αντίσταση. Αν και ένας υπεραγώγιμος ηλεκτρομαγνήτης μπορεί να δημιουργήσει πυκνότητες μαγνητικής ροής της τάξης των 10 T, απαιτείται συνεχής ψύξη. Αυτό μπορεί να είναι μια ακριβή διαδικασία και η συσκευή που περιβάλλει τον υπεραγώγιμο ηλεκτρομαγνήτη μπορεί να είναι σημαντικού μεγέθους. Ωστόσο, για εφαρμογές μεγάλης κλίμακας, π.χ. μεγάλα ψυγεία για αποθήκες, κλπ, ένας υπεραγώγιμος ηλεκτρομαγνήτης μπορεί να είναι μια σχετική λύση. Για τα κοινά οικιακά ψυγεία, ο υπεραγώγιμος ηλεκτρομαγνήτης δεν είναι κατάλληλος. [5]

Η μόνη κατάλληλη επιλογή για την παραγωγή του μαγνητικού πεδίου είναι οι μόνιμοι μαγνήτες, οι οποίοι δεν χρειάζονται ενέργεια για να δημιουργήσουν μια πυκνότητα μαγνητικής ροής. [5]



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΜΑΓΝΗΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

### 5.1 ΜΑΓΝΗΤΙΚΕΣ ΜΕΤΑΒΑΣΕΙΣ ΥΛΙΚΩΝ

Η τεχνολογία μαγνητική ψύξης, που βασίζεται στη χρήση του μαγνητοθερμιδικού φαινομένου, εφαρμόστηκε σε διάφορα μεταλλικά υλικά και νέα κράματα που ονομάζονται μαγνητοθερμιδικά υλικά και χρησιμοποιούνται ως ψυκτικό μέσο. Το μαγνητοθερμιδικό φαινόμενο (κοινώς MCE) είναι μία από τις πιο θεμελιώδεις φυσικές ιδιότητες των μαγνητικών υλικών. Το μαγνητοθερμιδικό φαινόμενο αντιπροσώπευε την συμπεριφορά ενός μαγνητικού υλικού, όταν εκτεθεί σε ένα μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο. Έτσι, η θερμοκρασία του μπορεί να αυξηθεί ή να μειωθεί, τόσο με το πρόσημο όσο και την έκταση της διαφοράς θερμοκρασίας μεταξύ της τελικής και αρχικής κατάστασης του υλικού, εξαρτάται από πολλούς ενδογενείς και εξωγενείς παράγοντες. Η χημική σύνθεση, η κρυσταλλική δομή, και οι φάσεις των μαγνητικών ενώσεων είναι από τις πιο σημαντικές ουσιαστικές παραμέτρους που καθορίζουν το MCE του. Τα υλικά που παρουσιάζουν μεγάλες, αναστρέψιμες μεταβολές της θερμοκρασίας ανταποκρινόμενα στα μεταβαλλόμενα μαγνητικά πεδία αναφέρονται συνήθως ως μαγνητοθερμιδικά υλικά. Μπορεί να συμβούν δύο τύποι μαγνητικών μεταβολών φάσης:

- Πρώτη Τάξης Μαγνητική Μετάβασης (FOMT).
- Δεύτερης Τάξης Μαγνητική Μετάβασης (SOMT).

Σε υλικά SOMT, δεν υπάρχει λανθάνουσα θερμότητα και η κορύφωση των μαγνητοθερμιδικών ιδιοτήτων είναι ευρύτερη και ομαλότερη. Επιπλέον, για τα υλικά SOMT, η μαγνητοθερμιδική δράση είναι μια συνέπεια της μείωσης της θερμοχωρητικότητας όταν εκτίθεται σε ένα μαγνητικό πεδίο, και εμφανίζουν αμελητέα μαγνητική υστέρηση. [14]

Αντίθετα, τα FOMT υλικά παρουσιάζουν σημαντική μαγνητική υστέρηση. Ως μετατροπή της φύσης της μετάπτωσης φάσης πρώτης τάξης, το MCE μπορεί να είναι πολύ μεγαλύτερο σε μέγεθος σε FOMT υλικά από υλικά SOMT αλλά λαμβάνει χώρα σε μια μικρότερη περιοχή θερμοκρασιών. Ο χρόνος που απαιτείται για να πραγματοποιηθεί μια μεταβολή θερμοκρασίας επαγόμενης μαγνήτισης σε ορισμένα FOMT υλικά μπορεί να είναι μεγαλύτερο από το χρόνο που απαιτείται για τα υλικά SOMT. Αυτό το χρονικό διάστημα που μεσολαβεί ανάμεσα στην εφαρμογή ή την αφαίρεση του μαγνητικού πεδίου και στη θερμική απόκριση ενός υλικού FOMT μειώνει την απόδοση του κύκλου περίπου 30-50%. Ωστόσο, ακόμη και με αυτό το μειονέκτημα, υλικά πρώτης τάξης μετάβασης φάσης με μεγάλο MCE, τα οποία είναι φθηνότερες πρώτες ύλες, έχουν τη δυνατότητα να είναι πιο αποδοτικά από άποψη κόστους σε ενεργές μαγνητικές αναγεννητικές ψυκτικές συσκευές από SOMT υλικά όπως το Γαδολίνιο. [14]

## 5.2 ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΕΠΙΛΟΓΗΣ ΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Τα σημαντικά χαρακτηριστικά των υλικών που είναι κατάλληλα για την μαγνητική ψύξη είναι οι θερμικές ιδιότητες, η χημικές και φυσικές ιδιότητες, οι μηχανικές ιδιότητες, και η οικονομία. Πιο συγκεκριμένα, οι επιθυμητές θερμικές και μαγνητικές ιδιότητες περιλαμβάνουν: χαμηλή θερμοχωρητικότητα πλέγματος και ηλεκτρονίων έτσι ώστε να υπάρχει ένα ελάχιστο εσωτερικό φορτίο θερμότητας ενώ το υλικό είναι μαγνητισμένο ή απομαγνητισμένο, χαμηλή θερμοκρασία διάταξης, τουλάχιστον ένα ή δύο Kelvin κάτω από τη χαμηλότερη επιθυμητή θερμοκρασία λειτουργίας και ένα κατάλληλο μαγνητικό μηχανισμό διάταξης, (ο λάμδα-τύπος διάταξης είναι πολύ καλύτερος από την προφανή Schottky τύπου διάταξη λόγω της πλήρους μαγνητικής εντροπίας που στον πρώτο τύπου διατηρείται έως ότου η θερμοκρασία διάταξης επιτευχθεί), μεγάλη μαγνητική ροπή και σταθερή περιστροφή από τις αλληλεπιδράσεις κρυσταλλικού τομέα έτσι ώστε η μαγνητική εντροπία να είναι μεγάλη και η μείωση στην εντροπία με ένα εφαρμοζόμενο πεδίο να είναι επίσης μεγάλη, και υψηλή θερμική αγωγιμότητα έτσι ώστε η εσωτερική θερμική ισορροπία να διατηρείται κατά τη διάρκεια ενός μαγνητικού κύκλου. [12]

Παρομοίως, οι επιθυμητές χημικές και φυσικές ιδιότητες είναι: μικρό όγκο ανά γραμμάριο ιόντων, επειδή τα επιπλέον ιόντα θα συμβάλουν στην θερμοχωρητικότητα και επίσης απαιτούν περισσότερο όγκος του μαγνητικού υλικού για συγκεκριμένη ψυκτική ισχύ, εύκολη προετοιμασία γιατί μια περίπλοκη διαδικασία θα είναι δαπανηρή σε εξοπλισμό, χρόνο και χρήμα, καλή χημική σταθερότητα, διότι αργή οξείδωση ή άλλες χημικές μεταβολές θα προκαλέσουν υποβάθμιση σε κάθε ψυγείο. [12]

Οι σημαντικές μηχανικές ιδιότητες είναι: εύκολη κατασκευή, επειδή τα περισσότερα σχέδια ψυγείων θα απαιτήσουν ένα πορώδες στρώμα των μαγνητικών υλικών-σφαιρικά σωματίδια, ~ 1 mm διαμέτρου είναι καλύτερο, αλλά θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν και άλλα σχήματα, αντίσταση σε μηχανική διάβρωση που προκύπτει από την κίνηση κατά τη διάρκεια ενός μαγνητικού κύκλου προκειμένου να αποφευχθεί η «μαγνητική» σκόνη που προκαλεί τριβή στα τοιχώματα και άλλα εξαρτήματα, και καλή αντοχή έτσι ώστε η θερμική, μαγνητική, και η πίεση περιστροφής του υλικού δεν προκαλεί θραύση ή άλλη αποικοδόμηση. Τέλος, τα υλικά δεν πρέπει να είναι ακριβά. [12]

## 5.3 ΜΑΓΝΗΤΟΘΕΡΜΙΔΙΚΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΑΝΑΓΕΝΝΗΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Το μέταλλο Γαδολίνιο (Gd) θεωρείται ότι είναι το πρωτότυπο ψυκτικό μαγνητικό υλικό για μαγνητικά ψυγεία πλησίον της θερμοκρασίας δωματίου. Είναι ένα καλό ψυκτικό ωστόσο, για να κάνουμε τη μαγνητική ψύξη ακόμη πιο αποτελεσματική, είναι σημαντικό να έχουμε μια σειρά από υλικά με καλύτερες μαγνητοθερμιδικές ιδιότητες από το Γαδολίνιο (Gd). Προφανώς, υπάρχουν και άλλοι τρόποι για την αύξηση της αποτελεσματικότητας, όπως νέοι και καλύτεροι θερμοδυναμικοί κύκλοι, βελτιωμένα μηχανολογικά σχέδια, αύξηση του αριθμού των κύκλων ενεργών μαγνητικών αναγεννητών ανά μονάδα χρόνου και καλύτερα ρευστά μεταφοράς θερμότητας. Από την ανακάλυψη του γιγαντιαίου μαγνητοθερμιδικού φαινομένου στο κράμα  $Gd_5(Si_{1-x}Ge_x)_4$ , εκατοντάδες μαγνητικά υλικά με μαγνητική θερμοκρασίες διάταξης που κυμαίνονται από 1 έως 400 K έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία. [7]

Οι άλλες οικογένειες ενώσεων / κραμάτων που έχουν τουλάχιστον μία σύνθεση με ένα γιγαντιαίο μαγνητοθερμιδικό φαινόμενο πλησίον της θερμοκρασίας δωματίου περιλαμβάνουν: το μαγγανίτη σπάνιας γαίας,  $(RE_{1-x} M_x)MnO_3$  όπου  $Re =$  μέταλλο σπάνιας γαίας, και το  $M = Ca, Sr,$  ή  $Ba,$  κράματα  $Mn (As_{1-x} Sb_x),$  κράματα  $MnFe (P_{1-x} As),$  τα κράματα Heusler  $Ni_{-2} Mn_{-1} Ge_{-1},$  υλικά  $La(Fe_{13-x}, Si_x)$  και κράματα  $La (Fe_{13-x}, Si_x) H_y.$  Στις περισσότερες περιπτώσεις, η βάση για τη διεκδίκηση του γιγαντιαίου μαγνητοθερμιδικού φαινομένου είναι η μεγάλη τιμή  $\Delta S_m,$  η οποία υπολογίζεται από μετρήσεις μαγνήτισης. Ωστόσο, η  $\Delta T_{ad}$  είναι επίσης μια σημαντική παράμετρος για την επιτυχή λειτουργία μιας μαγνητικής ψυκτικής μηχανής. Τα περισσότερα από αυτά τα νέα υλικά έχουν μικρές τιμές  $\Delta T_{ad},$  για μια δεδομένη αλλαγή μαγνητικού πεδίου σε σύγκριση με το μέταλλο  $Gd.$  Τη μοναδική εξαίρεση αποτελεί το κράμα  $Gd_5 (Si_{1-x} Ge_x)_4,$  για μεταβολή μαγνητικού πεδίου 0 έως 50 kOe, η  $\Delta T_{ad}$  είναι  $\sim 40\%$  μεγαλύτερη από εκείνη του  $Gd.$  Ωστόσο, για μεταβολή μαγνητικού πεδίου 0 έως 20 kOe, τα κράματα  $La (Fe_{13-x} Si_x) H_y$  και  $MnFe (P_{1-x} As_x)$  έχουν τιμές  $\Delta T_{ad}$  που είναι συγκρίσιμες με εκείνη του  $Gd,$  καθώς και το  $Gd_5(Si_{1-x} Ge_x)_4.$  [7]

Υπάρχουν, ωστόσο, μερικά πιθανά προβλήματα για τα πρώτης τάξης μαγνητικά υλικά, που μπορεί να περιορίσουν τη χρησιμότητά τους ως μαγνητικά υλικά αναγεννητή - η υστέρηση, η θερμοκρασία και η διακυμάνσεις του μαγνητικού πεδίου πάνω από τα οποία λαμβάνει χώρα ο μετασχηματισμός φάσης, και ο χρόνος που απαιτείται για να επιτευχθεί η πλήρης τιμή  $\Delta T_{ad}.$  Εάν η υστέρηση είναι αρκετά μεγάλη, η αρχική μαγνητική φάση δεν μπορεί να ανακτηθεί πλήρως κατά τη διάρκεια του κύκλου θέρμανσης-ψύξης, και ως εκ τούτου για τον επόμενο κύκλο, το πλήρες μαγνητοθερμιδικό φαινόμενο δεν επιτυγχάνεται διότι μέρος του μαγνητικού ψυκτικού είναι ήδη σε κατάσταση υψηλού μαγνητικού πεδίου. Αυτό το πρόβλημα μπορεί να αντιμετωπιστεί με τον σωστό σχεδιασμό του ενεργού μαγνητικού αναγεννητικού κύκλου και την προσεκτική στρωματοποίηση του μαγνητοθερμιδικού «στρώματος» με ένα ευρύ φάσμα υλικών διαφόρων  $T_c,$  τέτοιων ώστε κάθε σωματίδιο κατά μήκος του στρώματος να έχει το βέλτιστο μαγνητοθερμιδικό φαινόμενο σε σταθερή κατάσταση. [7]

Αν συμβεί ο μαγνητικός-διαρθρωτικός μετασχηματισμός σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασίας (2 έως 10 K) και ένα ευρύ φάσμα μαγνητικού πεδίου (2-10 kOe), μέρος μόνο της αρχικής μαγνητικής φάσης μπορεί να έχει αλλάξει. Το μέγεθος κόκκου και η καθαρότητα του δείγματος πιθανώς παίζουν σημαντικό ρόλο στο εύρος του μετασχηματισμού, αλλά αυτό το πρόβλημα δεν έχει μελετηθεί λεπτομερώς. Πρόσφατα, έχει επισημανθεί ότι υπάρχει χρονική εξάρτηση στις μετρήσεις του  $\Delta T_{ad},$  όσο ταχύτερη η μέτρηση, τόσο μικρότερη είναι η τιμή  $\Delta T_{ad}.$  Αυτό μπορεί να παρουσιάσει ένα πραγματικό πρόβλημα στη μαγνητική ψύξη επειδή οι συχνότητες του κύκλου κυμαίνονται από 0,2 έως 4 Hz. Αυτό ισχύει μόνο για τις μαγνητικές δομικές μεταβάσεις πρώτης διάταξης, δεδομένου ότι υπάρχει μια κίνηση των ατόμων κατά τη διάρκεια της μετάβασης, μεταβολή του όγκου, και σχετική ένταση, ενώ δεν υπάρχει χρονική εξάρτηση για τους μετασχηματισμούς δεύτερης διάταξης επειδή αυτά συνεπάγονται μόνο ευθυγράμμιση (ή μη ευθυγράμμιση) των μαγνητικών ηλεκτρονίων 4f ή 3d. [7]

### 5.3.1 ΓΑΔΟΛΙΝΙΟ (Gd)

Το μαγνητοθερμιδικό φαινόμενο στο γαδολίνιο (Gd) έχει μελετηθεί σε ένα μεγάλο αριθμό εργασιών. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση του μαγνητοθερμιδικού φαινομένου σε πολυκρυσταλλικό Gd δείχνει, εκτός από ένα μέγιστο στο σημείο Curie, μια μικρή ανωμαλία γύρω στη θερμοκρασία  $T = 230$  K, η οποία φαίνεται να συνδέεται με περιστροφικό αναπροσανατολισμό. Οι έρευνες έδειξαν ότι η επίδραση  $\Delta T$  στο Gd λειτουργεί σε 14 K κάτω από ένα εφαρμοζόμενο πεδίο  $B = 7$  T στην περιοχή του  $T_c = 293$  K, η οποία επέτρεψε να χρησιμοποιηθεί το Gd σε ένα μαγνητικό ψυγείο που εργάζεται σε θερμοκρασία δωματίου. [8]

Για ένα εξαγωνικό κρύσταλλο Gd μπορεί κανείς να εκφράσει το ανισότροπο μέρος της ενέργειας Gibbs ως εξής:

$$G_A = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K_3 \sin^6 \theta + K'_3 \sin^6 \theta \cos 6\phi \quad (5.1)$$

όπου: το  $\theta$  είναι η γωνία μεταξύ του φορέα της αυθόρμητης μαγνήτισης  $I_s$  και του εξαπλού c-άξονα,  $\phi$  είναι η γωνία μεταξύ της προβολής του  $I_s$  επίπεδο βάσης και του a- άξονα και οι τιμές  $K_i$  αντιπροσωπεύουν τις σταθερές ανισοτροπίας. [8]

Ο τελευταίος όρος στην εξίσωση (1), που περιγράφει την ανισοτροπία βάσης συνήθως αγνοείται. Όταν η κατεύθυνση του  $I_s$  μεταβάλλεται από την αρχική τιμή του  $\theta_0$  στην τελική τιμή του  $\theta_B$ , η οποία είναι η γωνία μεταξύ του πεδίου B και του άξονα c, η αντίστοιχη αλλαγή μαγνητικής εντροπίας είναι

$$\begin{aligned} \Delta S_{A\theta} = & - \left( \frac{\partial K_1}{\partial T} \right)_{\mathbf{B},\mathbf{p}} (\sin^2 \theta_{\mathbf{B}} - \sin^2 \theta_0) \\ & - \left( \frac{\partial K_2}{\partial T} \right)_{\mathbf{B},\mathbf{p}} (\sin^4 \theta_{\mathbf{B}} - \sin^4 \theta_0) \\ & - \left( \frac{\partial K_3}{\partial T} \right)_{\mathbf{B},\mathbf{p}} (\sin^6 \theta_{\mathbf{B}} - \sin^6 \theta_0) \end{aligned} \quad (5.2)$$

Μια παρόμοια έκφραση λήφθηκε για ένα μονό κρύσταλλο εξαγωνικού φερρίτη

$\text{BaCo}_{1.65} \text{Fe}^{+2}_{0.35} \text{Fe}^{+3}_{16} \text{O}_{27}$ . Οι σταθερές ανισοτροπίας εξαρτώνται επίσης από το B, ακόμη και μετά από πλήρη περιστροφή του  $I_s$  η μαγνήτιση συνεχίζει να αυξάνεται καθώς το B αυξάνεται περαιτέρω, η οποία οδηγεί σε διακύμανση των σταθερών ανισοτροπίας και αλλαγή μαγνητικής εντροπίας

$$\begin{aligned} \Delta S_{AB} = & - \left[ \left( \frac{\partial^2 K_1}{\partial B \partial T} \right)_{\mathbf{p}} \sin^2 \theta_{\mathbf{B}} + \left( \frac{\partial^2 K_2}{\partial B \partial T} \right)_{\mathbf{p}} \sin^4 \theta_{\mathbf{B}} \right. \\ & \left. + \left( \frac{\partial^2 K_3}{\partial B \partial T} \right)_{\mathbf{p}} \sin^6 \theta_{\mathbf{B}} \right] \Delta B \end{aligned} \quad (5.3)$$

Η συνολική μεταβολή μαγνητικής εντροπίας είναι  $\Delta S_A = \Delta S_{A\theta} + \Delta S_{AB}$ , και έτσι η ανισότροπη συμβολή στην  $\Delta T$  σε μια αδιαβατική διαδικασία μαγνήτισης δίνεται από

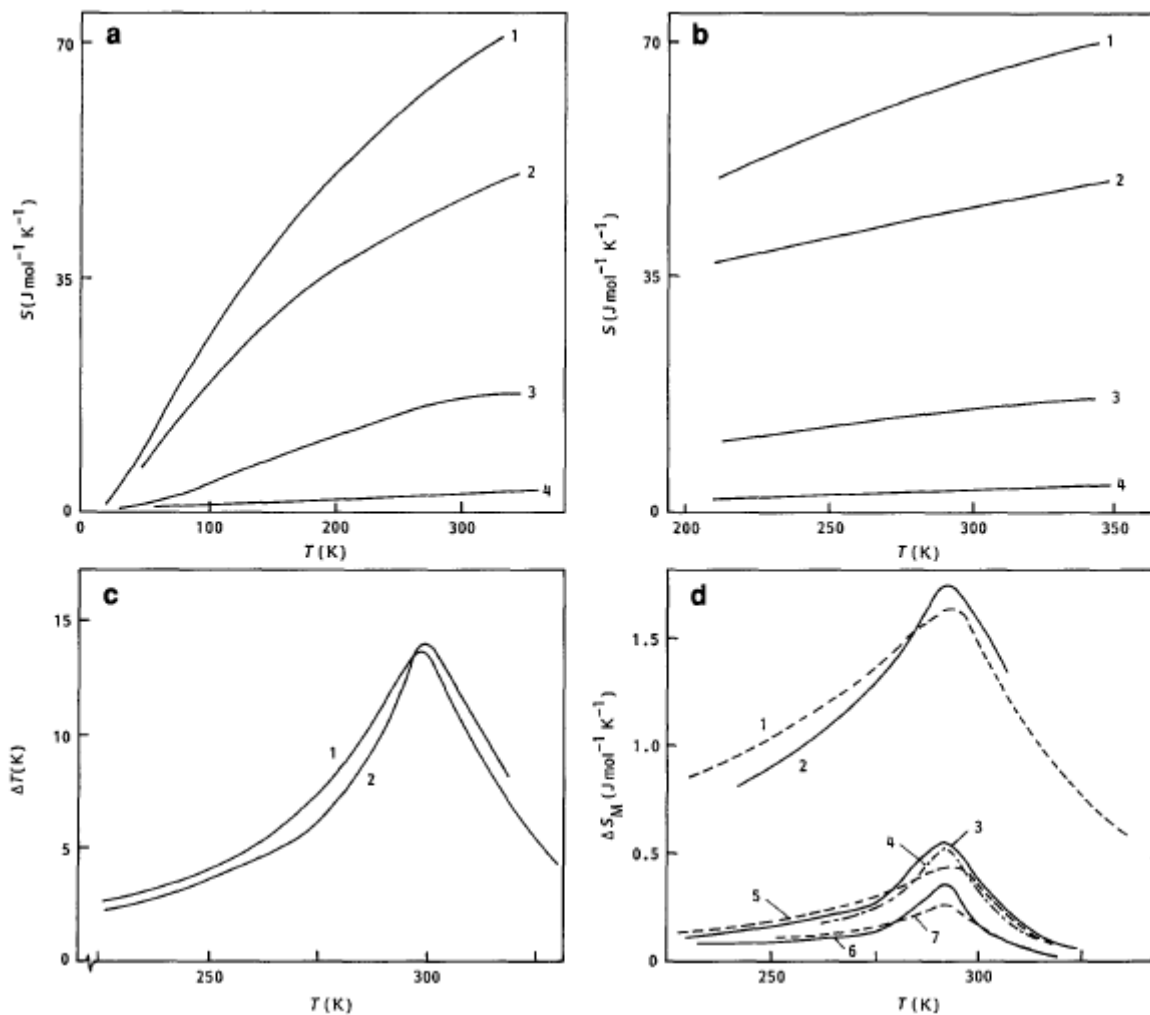
$$\Delta T_A = \Delta T_{A\theta} + \Delta T_{AB} = -\frac{T}{C_{B,P}} \times (\Delta S_{A\theta} + \Delta S_{AB}) \quad (5.4)$$

όπου ο πρώτος όρος  $\Delta T_{A\theta}$  είναι η συμβολή της περιστροφή του  $I_s$  έναντι μιας ανισοτροπικής μαγνητικής δύναμης και ο δεύτερος όρος  $\Delta T_{AB}$  είναι η επίδραση της μεταβολής των ανισοτροπικών σταθερών υπό το εφαρμοζόμενο πεδίο. Μετρήθηκαν η μαγνήτιση και το μαγνητοθερμιδικό φαινόμενο σε ένα μονό κρύσταλλο Gd με το μαγνητικό πεδίο να εφαρμόζεται σε διάφορες κρυσταλλογραφικές κατευθύνσεις. Η επίδραση του περιστροφικού αναπροσανατολισμού σχετικά με την επίδραση  $\Delta T$  μελετήθηκε πειραματικά και προσδιορίστηκε το  $\Delta T_A$ , μια τιμή που σχετίζεται με την διαφοροποίηση της ανισοτροπικής ενέργεια κάτω από το εφαρμοζόμενο πεδίο. Βάσει των μετρήσεων που έγιναν, το συμπέρασμα ήταν ότι το πρόσημο και το μέγεθος της  $\Delta T_A$  κοντά στην  $T_c$  καθορίζεται από την εξάρτηση των σταθερών ανισοτροπίας από το  $B$ , δηλαδή από το δεύτερο όρο στην εξίσωση (4). Περαιτέρω ολοκληρωμένες μετρήσεις των ανισοτροπικών σταθερών σε διάφορα πεδία και θερμοκρασίες, καθώς και της εξάρτησή από τη θερμοκρασία και το πεδίο μαγνήτισης και το μαγνητοθερμιδικό φαινόμενο, διεξήχθησαν στον ίδιο μονό κρύσταλλο Gd για διαφορετικές κατευθύνσεις του εφαρμοζόμενου πεδίου. Οι διάφορες επιδράσεις στη  $\Delta T$  υπολογίστηκαν από τη λήψη μαγνητικών δεδομένων και σε σχέση με τις απευθείας μετρούμενες τιμές του  $\Delta T$ . Αποδείχθηκε ότι τόσο το πρόσημο όσο και το μέγεθος του ανισότροπου μέρους του μαγνητοθερμιδικού φαινομένου,  $\Delta T_A$ , προσδιορίστηκαν από την  $\Delta T_{AB}$ . [8]

Η υπολογιζόμενη μεταβολή μαγνητικής εντροπίας συγκρίθηκε με πειραματικά δεδομένα για τη  $\Delta S_M$ . Τα αποτελέσματα συμφωνούν ικανοποιητικά και το μαγνητοθερμιδικό φαινόμενο υπολογίζεται χρησιμοποιώντας την προσέγγιση μέσου πεδίου (MFA) και τα πειραματικά δεδομένα για το Gd. Η χρησιμοποίηση της προσέγγισης μέσου πεδίου όπως εφαρμόζεται για το μαγνητοθερμιδικό φαινόμενο κοντά στην  $T_c$  απέδωσε  $\Delta T \propto B^{2/3}$ , και το μέγεθος της  $\Delta T$  ήταν σε λογική συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα. [8]

Το μαγνητοθερμιδικό φαινόμενο μετρήθηκε σε πολυκρυσταλλικό Gd με ένα πεδίο μέχρι 8 T. Στα σχήματα 5.1a και b παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των υπολογισμών των διαφόρων συνεισφορών στην εντροπία του Gd ( $g_J = 2, J = 7/2$ ) εν απουσία μαγνητικού πεδίου (Σχήμα 5.1a) και επίσης, σε ένα πεδίο  $B = 7$  T (Σχήμα 5.1b). Το μαγνητοθερμιδικό φαινόμενο του Gd στο πεδίο 7 T υπολογίζεται χρησιμοποιώντας την παραπάνω τεχνική και παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.1c (καμπύλη 1). Το σχήμα αυτό παρουσιάζει επίσης πειραματικές τιμές του μαγνητοθερμιδικού φαινομένου του Gd (καμπύλη 2). Μπορεί να φανεί ότι τα αποτελέσματα των υπολογισμών περιγράφουν τα πειραματικά δεδομένα επαρκώς. Στο  $T_c = 293$  K, ο υπολογισμός δίνει  $\Delta T_{\text{theor}} = 13,7$  K, ενώ οι μετρήσεις δίνουν σε  $\Delta T_{\text{exper}} = 14$  K. Τα θεωρητικά αποτελέσματα συγκρίθηκαν με τα πειραματικά σε  $B < 6$  T. Η τιμή του  $\Delta S_M(B, T)$  προσδιορίστηκε από τις μετρήσεις μαγνήτισης  $I(B, T)$  και το μαγνητοθερμιδικό φαινόμενο ενός πολυκρυσταλλικού δείγματος Gd σε μαγνητικά πεδία έως 6 T. [8]

Στο Σχήμα 1d παρουσιάζει τη θεωρητική και πειραματική θερμοκρασιακή εξάρτηση του  $\Delta S_M(B, T)$  για ένα πολυκρυσταλλικό δείγμα του Gd. Μπορεί να φανεί ότι οι θεωρητικές και πειραματικές καμπύλες συμπίπτουν επαρκώς. Οι τιμές των  $\Delta S_M(B, T)$  που υπολογίζονται από τα αποτελέσματα των μετρήσεων της  $I(B, T)$  και της  $\Delta T(B, T)$  είναι επίσης αρκετά κοντά. Μερικές αποκλίσεις των θεωρητικών τιμών του  $\Delta S_M(B, T)$  από τις πειραματικές στην περιοχή του  $T_c = 293$  K είναι μη ουσιώδεις για περαιτέρω υπολογισμούς, δεδομένου ότι οι θερμοκρασίες  $T_{hot}$  και  $T_{cold}$  σε μαγνητικές ψυκτικές μηχανές είναι αρκετά διαφορετική από την  $T_c$ . Το αποτέλεσμα αυτό επιτρέπει να χρησιμοποιηθεί η προσέγγιση μέσου πεδίου που για τον υπολογισμό της  $\Delta S_M(B, T)$  στους σιδηρομαγνήτες και σε κράματά τους σε ένα ευρύ φάσμα των μαγνητικών πεδίων. Ο ηλεκτρονικός συντελεστής θερμοχωρητικότητας  $\gamma$  για μέταλλα σπάνιων γαιών υπολογίστηκε με παρεμβολή μεταξύ των τιμών 10.49 και 11.45. Τιμές που μετρήθηκαν για λανθάνιο La και λουτήτιο Lu, αντίστοιχα (τιμές  $\gamma$  για 3d μέταλλα που έχουν καταγραφεί). [8]



Σχήμα 5.1: Θερμοκρασιακή εξάρτηση της υπολογιζόμενης εντροπίας για Gd υπό (a)  $B = 0$  και (b)  $B = 7$  T: 1, συνολική εντροπία  $S_T$ , 2, εντροπία πλέγματος  $S_L$ , 3, μαγνητική  $S_M$  εντροπία, 4, ηλεκτρονική εντροπία  $S_E$  (c) Πειραματική (καμπύλη 1) και θεωρητική (καμπύλη 2) τιμές της MCE σε Gd με  $B = 7$  T (d) εξάρτηση από τη θερμοκρασία των μαγνητικών μεταβολών της εντροπίας  $\Delta S$  στο Gd στα πεδία:  $B = 6$  T (καμπύλες 1,2),  $B = 1$  T (3, 4, 5),  $B = 0.5$  T (6, 7) [οι καμπύλες 1,5 και 7 είναι από τη θεωρία, οι καμπύλες 2, 3, 6 και 4 είναι από τα πειραματικά δεδομένα για μαγνήτιση και μαγνητοθερμικό φαινόμενο]. Πηγή:[8]

### 5.3.2 ΤΕΡΒΙΟ

Είναι γνωστό ότι σε μέταλλα σπανίων γαιών (εκτός του Gd), υπάρχει μία διαμορφωμένη αντισιδηρομαγνητική δομή πάνω από μια ορισμένη διαφορά θερμοκρασιών,  $\theta_1 - \theta_2$ . Για παράδειγμα, στο τέρβιο (Tb), δυσπρόσιο (Dy) και όλμιο (Ho) δημιουργείται μια ελικοειδής μαγνητική δομή, όταν μαγνητικές ροπές μέσα στο ένα βασικό επίπεδο είναι παράλληλες και γυρίζουν κατά μια γωνία  $\alpha$  σε σχέση με εκείνες στο γειτονικό βασικό επίπεδο. Έτσι εμφανίζεται μια αντισιδηρομαγνητική σπείρα, της οποίας ο άξονας συμπίπτει με τον εξαπλό κρυσταλλικό άξονα. Όταν μια τέτοια δομή καταστρέφεται από ένα μαγνητικό πεδίο (H οποία είναι μια μεταβατική φάση), προκύπτει μαγνητοθερμιδικό φαινόμενο διότι οι εντροπίες των δύο φάσεων (αντισιδηρομαγνητική και σιδηρομαγνητική) δεν είναι ίσες. Αυτό το φαινόμενο, δηλαδή το μαγνητοθερμιδικό φαινόμενο  $\Delta T_t$  που συνδέεται με μια μετάβαση μαγνητικής φάσης από την κατάσταση έλικας στη σιδηρομαγνητική κατάσταση υπό μαγνητικό πεδίο, που υπερβαίνει μία ορισμένη κρίσιμη τιμή  $B_{cr}$ , αποδείχθηκε ότι προκαλείται από τις αλλαγές σε διάφορες αλληλεπιδράσεις, δηλαδή ανταλλαγή ενέργειας, μαγνητοελαστικότητα, ανισοτροπίες στο επίπεδο και αλληλεπιδράσεις Zeeman. Τα μεγέθη των αντίστοιχων επιδράσεων στη  $\Delta T_t$  έχουν καθοριστεί για μονούς κρυστάλλους Tb και Dy. Οι επιδράσεις που οφείλονται στην ανταλλαγή ενέργειας και στην μαγνητοελαστική ένταση φαίνεται να κυριαρχούν. [8]

Τα μαγνητικά χαρακτηριστικά του Tb και Dy έχουν μελετηθεί θεωρητικά και πειραματικά σε παλμικά μαγνητικά πεδία. Ο στόχος ήταν να συγκριθούν τα πειραματικά δεδομένα με υπολογισμούς χρησιμοποιώντας το ανισότροπική μοριακή προσέγγιση πεδίου. [8]. Για τον υπολογισμό του μαγνητοθερμιδικού φαινομένου χρησιμοποιήθηκε η πειραματική αδιαβατική εξάρτηση του μαγνητισμού. Εάν η μαγνητική ροπή M, αντί του πεδίου B, επιλέγεται ως ανεξάρτητη μεταβλητή, εμφανίζεται η ακόλουθη θερμοδυναμική έκφραση για την αδιαβατική-ισοβαρή διαδικασία

$$dT = -\frac{T}{C_M} \left( \frac{\partial B}{\partial T} \right)_M dM \quad (5.5)$$

Η ποσότητα  $(\partial B / \partial T)_M$  θεωρήθηκε ότι είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας (το οποίο αντιστοιχεί σε ένα εντοπισμένο μοντέλο του μαγνητισμού) και το ίδιο θεωρήθηκε η ειδική θερμότητα σε σταθερή μαγνητική ροπή  $C_M$ . Αυτό επέτρεψε να ενσωματωθεί η εξίσωση (5.6)

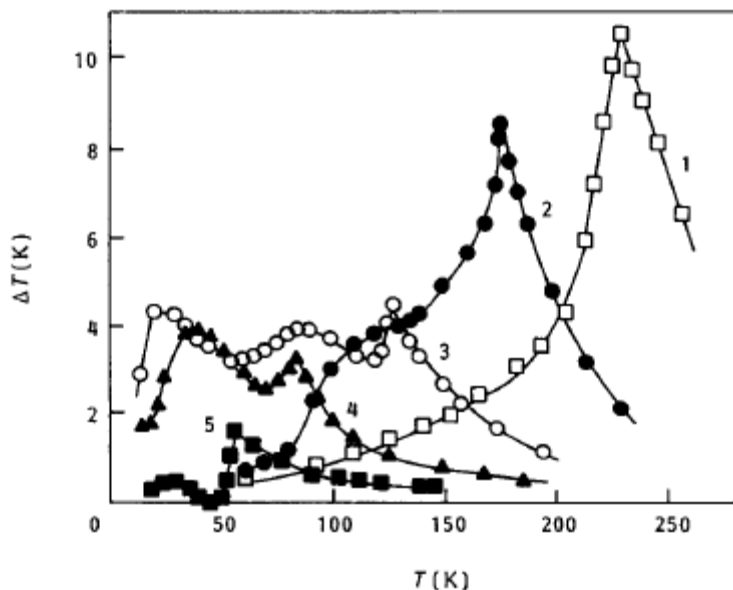
$$\Delta T = T - T_0 = T_0 \times \left\{ \exp \left[ \frac{1}{C_M} \times \int_{M_s(T_0)}^M \left( \frac{\partial B}{\partial T} \right)_M dM \right] - 1 \right\} \quad (5.6)$$

όπου  $T_0$  είναι η θερμοκρασία πριν από την ενεργοποίηση του πεδίου και  $M_s$  είναι η αυθόρμητη ροπή. T και M είναι οι τελικές τιμές της θερμοκρασίας και της μαγνητικής ροπής. Για τον προσδιορισμό της ποσότητας  $(\partial B / \partial T)_M$  από την πειραματική αδιαβατική εξάρτηση της μαγνήτισης, ωστόσο, απαιτείται γνώση του μαγνητοθερμιδικού φαινομένου, με τη σειρά του, αφού μόνο το  $T_0$  καθορίζεται σύμφωνα με τους όρους του

πειράματος παλμικού πεδίου, και όχι η πραγματική θερμοκρασία  $T$ . Αυτό το πρόβλημα λύθηκε χρησιμοποιώντας μια επαναληπτική διαδικασία, με το μαγνητοθερμιδικό φαινόμενο να αγνοείται ( $T = T_0$ ) στην μηδενική προσέγγιση. Σύγκριση του μαγνητοθερμιδικού φαινομένου που λαμβάνεται από την αδιαβατική εξάρτηση της μαγνήτισης για το Tb με τα αποτελέσματα της θεωρητικής ανάλυσης που απασχολούν την προσέγγιση ανισότροπου μοριακού πεδίου, έχει δείξει ότι για  $B = 15$  T και  $B = 35$  T, ικανοποιητική συμφωνία παρατηρείται μόνο όταν  $T < 210$  K. Σύγκριση της υπολογιζόμενης  $\Delta S_M$  με τα πειραματικά δεδομένα έχει δείξει ότι λαμβάνοντας υπόψη τη μαγνητική ανισοτροπία, βελτιώνει τη συμφωνία. Για  $T > \theta_2$ , αναλυτικές εκφράσεις ελήφθησαν για την ιστροπική και ανισότροπη συνεισφορά στη  $\Delta S_M$ . [8]

Υπολογισμοί του μαγνητοθερμιδικού φαινομένου στο Tb υπό ένα πεδίο 150 Tα, έχουν δείξει ότι η μέγιστη τιμή της  $\Delta T = 120$  K επιτυγχάνεται σε  $T = \theta_2 = 230$  K. Αναλύθηκαν οι πιθανοί λόγοι για αρνητικό μαγνητοθερμιδικό φαινόμενο σε μέταλλα σπανίων γαιών και τα κράματά τους, οι οποίοι μπορεί να είναι, μεταξύ άλλων, ότι υπάρχει διασταύρωση κατωτέρων επιπέδων κάτω από ένα ισχυρό μαγνητικό πεδίο. Πέρα από αυτό, ωστόσο, θα πρέπει να είναι να σημειωθεί ότι ο λόγος για το αρνητικό μαγνητοθερμιδικό φαινόμενο σε ασθενές μαγνητικό πεδίο, για παράδειγμα σε Tb, μπορεί να συσχετιστεί με μια παραδιεργασία του αντισιδηρομαγνητικού τύπου. [8]

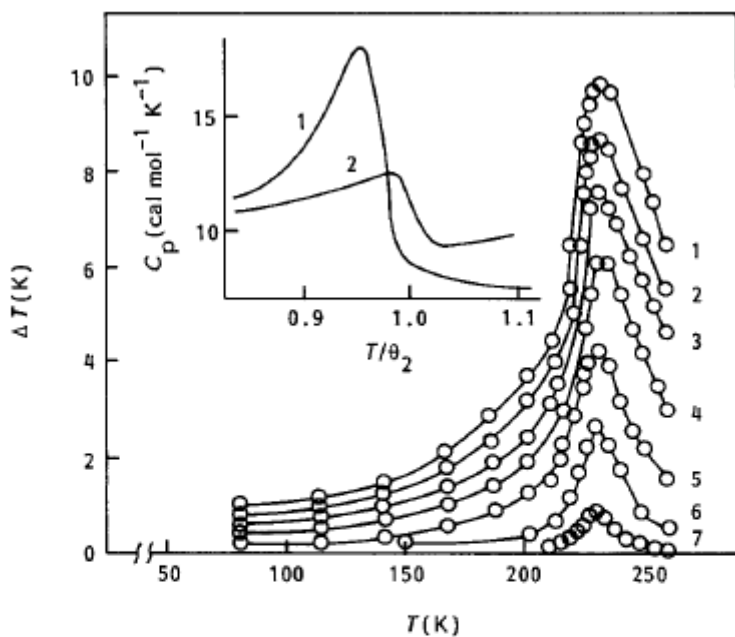
Έτσι, μέγιστα του μαγνητοθερμιδικού φαινομένου παρατηρούνται σε θερμοκρασίες κοντά στο αντισιδηρομαγνητικό (AFM) -παραμαγνητικό (PM) σημείο μετάβασης  $\theta_2 = 230$  K και προκαλούνται από παραδιεργασία. Αυτή η παραδιεργασία είναι γνωστό ότι είναι πιο έντονη πλησίον της θερμοκρασίας της παραμαγνητικής μεταβατικής φάσης διάταξης. Καμία ανωμαλία μπορεί να μην παρατηρηθεί στην θερμοκρασιακή εξάρτηση του μαγνητοθερμιδικού φαινομένου (MCE) κοντά στην έλικα μετάβασης αντισιδηρομαγνητισμού-σιδηρομαγνητισμού, σημείο  $\theta_1 = 220,6$  K. Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι στα σχετικά πεδία η δομή αντισιδηρομαγνητισμού είναι εντελώς κατεστραμμένη ( $B_{cr} \sim 0,02$  T) και το Tb είναι σε σιδηρομαγνητική κατάσταση. [8]



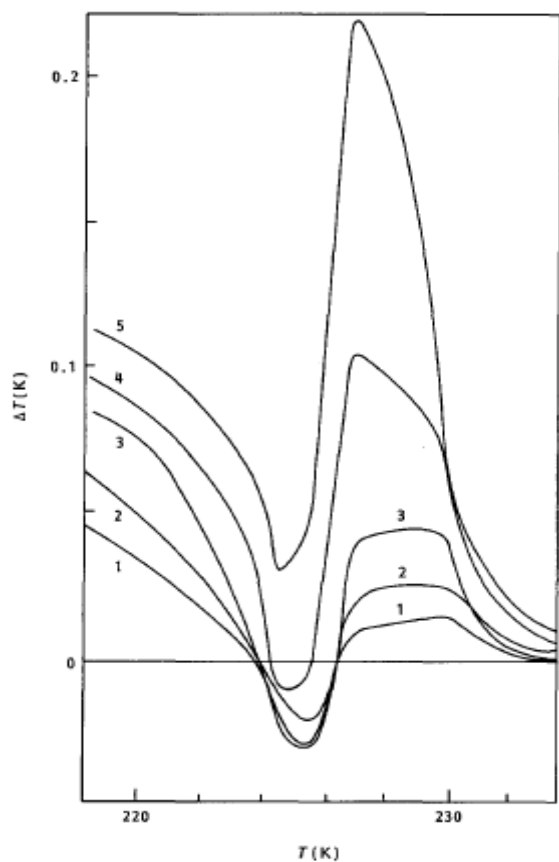
Σχήμα 5.2: Θερμοκρασιακή εξάρτηση του MCE σε Tb, Dy, Ho, Er και Tm υπό  $B = 6$  T (καμπύλες 1-5, αντίστοιχα). Πηγή:[8]



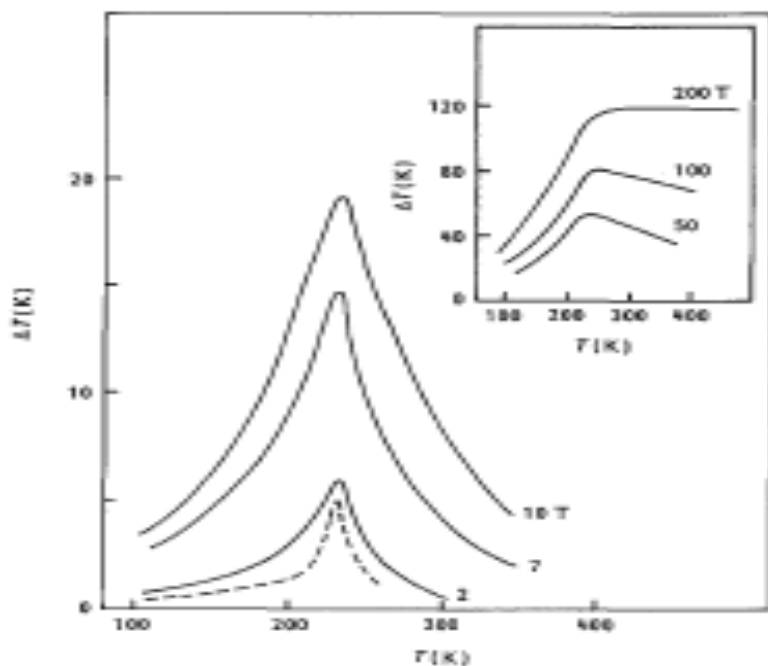
## ΜΑΓΝΗΤΙΚΗ ΨΥΞΗ



*Σχήμα 5.3:* Θερμοκρασιακή εξάρτηση του MCE σε ενιαίο κρύσταλλο Tb για τις ακόλουθες τιμές του μαγνητικού πεδίου που εφαρμόζεται κατά μήκος του b άξονα: (1),  $B = 6T$ , (2),  $B = 5T$ , 3,  $B = 4T$ , 4,  $B = 3T$ , 5,  $B = 2T$ , 6,  $B = 1T$ , 7,  $B = 0,25T$ . Ένθετο: εξάρτηση από τη θερμοκρασία της ειδικής θερμότητας του ενιαίου κρυστάλλου Tb σε: 1,  $B = 0$ , 2,  $B = 6T$ . Πηγή: [8]



*Σχήμα 5.4:* Θερμοκρασιακή εξάρτηση του MCE σε μονό κρύσταλλο Tb με το B||b : 1,  $B = 0,02T$ , 2,  $b = 0,025T$ , 3,  $B = 0,03T$ , 4,  $B = 0,035T$ , 5,  $B = 0,04T$ . Πηγή: [8]



Σχήμα 5.5: Θερμοκρασιακή εξάρτηση των MCE στο  $Tb^{12}$ : - θεωρία, --- πείραμα. Πηγή:[8]

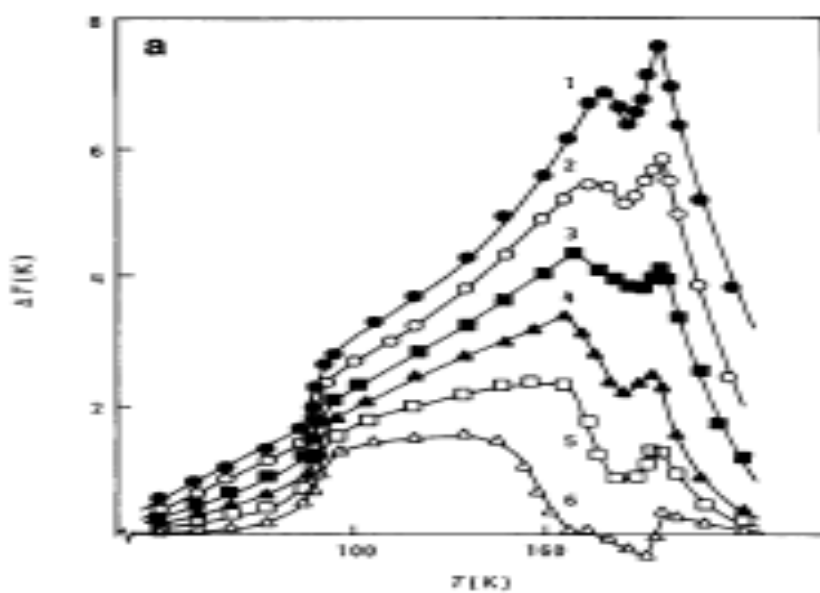
### 5.3.3 ΔΥΣΠΡΟΣΙΟ

Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε πολυκρυσταλλικά δείγματα Dy σε πεδία έως 2T και θερμοκρασίες 77-230 K. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση και η εξάρτηση του πεδίου του μαγνητοθερμιδικού φαινομένου μελετήθηκαν λεπτομερώς και ελήφθη ένα διάγραμμα μαγνητικής φάσης. Η εξάρτηση συζητήθηκε σε σχέση με την μετατροπή της μαγνητικής δομής. Οι υπολογισμοί της μαγνητικής εντροπίας του Dy με βάση το μοντέλο ανισότροπου μοριακού πεδίου έδειξε ικανοποιητική συμφωνία με πειραματικά αποτελέσματα. Κοινές έρευνες του μαγνητοθερμιδικού φαινομένου και μαγνητικών ιδιοτήτων ενός μονού κρυστάλλου Dy έγιναν σε μαγνητικά πεδία έως 1,3 T κατευθυνόμενα κατά μήκος του άξονα  $a$ . Η μετάβαση αντισιδηρομαγνητισμού-σιδηρομαγνητισμού στο  $B = B_{cr}$  βρέθηκε να συνοδεύεται από έκλυση θερμότητας ( $\Delta T > 0$ ) εντός του θερμοκρασιακού εύρους 85 έως 160 K. Μια αλλαγή πρόσημου του μαγνητοθερμιδικού φαινομένου καθιερώθηκε για να λάβει χώρα σε θερμοκρασία  $T_\lambda$  όπου το  $B_{cr}$ , είχε μέγιστο ( $dB_{cr} / dT = 0$ ). Η έκλυση θερμότητας κάτω από  $B = B_{cr}$  εξαφανίζεται σε  $T = T_\lambda$ , ενώ γίνεται αισθητή αύξηση της μαγνήτισης. Συνάγεται το συμπέρασμα ότι η  $T_\lambda$  είναι ένα κρίσιμο σημείο στο διάγραμμα μαγνητικής φάσης του Dy, όπου η γραμμή μετάβασης πρώτης διάταξης μετατρέπεται σε μια γραμμή μετάβασης δεύτερης διάταξης. [8]

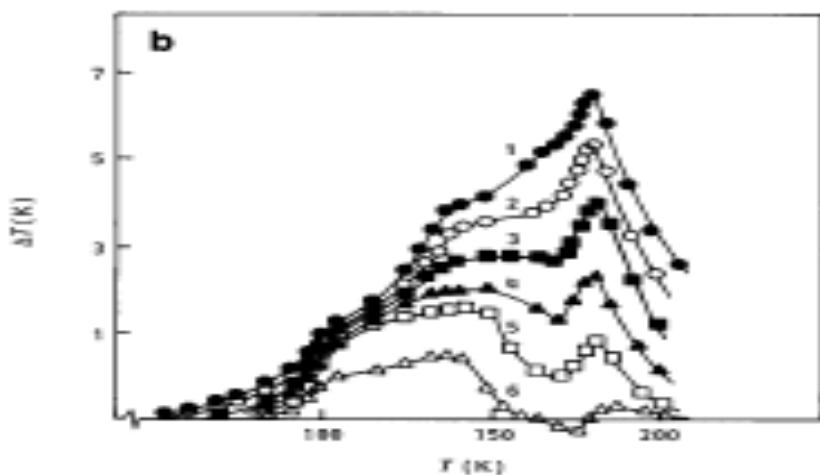
Σε πολυκρυσταλλικό Dy, κάτω από  $B = 6$  Tα, το μαγνητοθερμιδικό φαινόμενο φθάνει σε τιμή 8,6 K σε  $T = 179$  K. Ένα μέγιστο του  $\Delta T$  παρατηρείται κοντά σε αυτή τη θερμοκρασία κάτω από διαφορετικές τιμές πεδίου. Το μέγιστο, σε  $T = 179$  K, εξηγείται από τη μετάβαση φάσης αντισιδηρομαγνητικό (AFM) - παραμαγνητικό (PM). Στην περιοχή του  $B < 4$  T, εμφανίζονται ευρεία επίπεδα στις καμπύλες  $\Delta T$  (T) σε  $T \sim 100-150$  K. Εδώ το μαγνητοθερμιδικό φαινόμενο φθάνει τα 2 K υπό  $B = 2$  T, η οποία υπερβαίνει την  $\Delta T$  σε  $T = \theta_2$  κάτω από την ίδια τιμή του πεδίου. Μια τέτοια συμπεριφορά εξηγείται από το γεγονός ότι υπάρχει μια δομή έλικα αντισιδηρομαγνητισμού στο δυσπρόσιο μέσα στο διάστημα των  $\theta_1 = 85$  K  $< T < \theta_2 = 179$  K, αυτή η δομή καταστρέφεται από τα μαγνητικά πεδία που υπερβαίνουν την τιμή  $B_{cr} = 1,1$  T. Μια δομή

σιδηρομαγνητισμού σταθεροποιείται στο πεδίο  $B > B_{cr}$  που επίσης λαμβάνει χώρα χωρίς μαγνητικό πεδίο, όταν  $T < \theta_1$ . [8]

Η θερμοκρασιακή εξάρτηση του μαγνητοθερμιδικού φαινομένου σε μονό κρύσταλλο Dy με B παράλληλο προς το α- και β-άξονα εξετάζεται. Κάτω από  $B = 6$  T (B || α), το  $\Delta T$  φτάνει τη μέγιστη τιμή 7,7 K σε  $T = 177,5$  K. Το μέγιστο σε αυτή τη θερμοκρασία, όπως και στο πολυκρυσταλλικό δυσπρόσιο, συνδέεται με την αντισιδηρομαγνητική (AFM) -παραμαγνητική (PM) μετάπτωση φάσης. Η απότομη αύξηση του μαγνητοθερμιδικού φαινομένου κοντά σε  $T \sim 90$  K αντιστοιχεί στη μετάπτωση φάσης σιδηρομαγνητισμού-αντισιδηρομαγνητισμού. Όπως και στο πολυκρυσταλλικό Dy, μια ουσιαστική αλλαγή του χαρακτήρα εμφανίζεται στις καμπύλες  $\Delta T$  (T), όπως το πεδίο αυξάνεται. Ευρεία επίπεδα στην περιοχή 90 έως 135 K και  $B < 2$  T είναι που συνδέονται με την καταστροφή της δομής του αντισιδηρομαγνητισμού AFM από το πεδίο B || α,  $B > B_{cr}$ . Σε μεγαλύτερα πεδία τα επίπεδα σταδιακά εξαφανίζονται και επιπλέον μέγιστα εμφανίζονται στο  $\Delta T$  (T) καμπύλες στα  $\sim 155$ -165 K, η θερμοκρασία στο μέγιστο αυξάνεται καθώς το πεδίο αυξάνεται. Η ελάχιστη σε ισχυρά πεδία μπορεί να συνδεθεί με το κρίσιμο σημείο  $T_\lambda \sim 165$  K. [8]



Σχήμα 5.6: (α) Εξάρτηση θερμοκρασίας του MCE σε Dy μονό κρύσταλλο σε πεδία που εφαρμόζονται κατά μήκος του α- άξονα , 1, B = 6 T, 2, B = 5 T, 3, B = 4 T, 4, B = 3 T, 5, B = 2 T, 6, B = 1 T (β) Εξάρτηση θερμοκρασίας του MCE σε Dy μονό κρύσταλλο με B || β . B = 1, 2, 3, 4, 5 και 6T (Καμπύλες 1-6, αντίστοιχα). Πηγή:[8]



### 5.3.4. ΟΛΜΙΟ, ΕΡΒΙΟ ΚΑΙ ΘΟΥΛΙΟ

Στο όλμιο Ho, μέγιστα παρατηρήθηκαν στην εξάρτηση από τη θερμοκρασία του μαγνητοθερμιδικού φαινομένου στο σημείο μετάβασης σιδηρομαγνητισμού FM-αντισιδηρομαγνητισμού AFM,  $\theta_1 = 20\text{K}$  ( $\Delta T_{\max} = 4.6\text{K}$  υπό  $B = 6\text{T}$ ) και, επίσης, στο σημείο μετάβασης αντισιδηρομαγνητισμού AFM-παραμαγνητισμού PM,  $\theta_2 = 132\text{K}$  ( $\Delta T_{\max} = 4,5\text{ k}$  στο σημείο  $B = 6\text{T}$ ). Αξίζει να σημειωθεί ότι το αποτέλεσμα είναι μεγάλο εντός του διαστήματος 20-132 K με την  $\Delta T = 3.2 - 4.6\text{ K}$  και  $B = 6\text{ T}$ . Αχνά μέγιστα στην  $\Delta T$  (T) καμπύλη παρατηρήθηκαν επίσης στην περιοχή 70-90 K με  $B = 3-6\text{ T}$ . Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν μια πολύπλοκη θερμοκρασιακή εξάρτηση από την κρίσιμη  $B_{cr}$  του πεδίου, η οποία καταστρέφει τη δομή έλικας αντισιδηρομαγνητισμού. Μετρήσεις του MCE στο Ho υπό  $B = 7\text{T}$  έχουν αποκαλύψει ένα μέγιστο της  $\Delta T = 6.1\text{ K}$  σε  $T = 136\text{ K}$ . [8]

Η θερμοκρασιακή εξάρτηση του μαγνητοθερμιδικού φαινομένου στο έρβιο Er επίσης παρουσιάζει ένα μέγιστο κοντά στην έλικα σημείου μετάβασης αντισιδηρομαγνητισμού AFM-παραμαγνητισμού PM,  $\theta_2 = 85\text{ K}$ . Η μέγιστη τιμή της  $\Delta T = 3.2\text{ K}$  επιτυγχάνεται με  $B = 6\text{ T}$  σε  $T = 85\text{ K}$ . Εντός της περιοχής της ύπαρξης της δομής αντισιδηρομαγνητισμού, από  $\theta_1 = 19,6\text{ K}$  σε  $\theta'_1 = 79\text{ K}$ , ένα επιπλέον μέγιστο εμφανίζεται στην καμπύλη  $\Delta T$  (T) κοντά σε  $T = 35\text{ K}$ . Το ανώτατο αυτό οφείλεται στην καταστροφή της δομής του αντισιδηρομαγνητισμού από το μαγνητικό πεδίο. Η μέγιστη τιμή της  $\Delta T_{\max} = 3,8\text{ K}$  υπερβαίνει την  $\Delta T_{\max}$ , σε  $\theta_2 = 85\text{ K}$  κάτω από την ίδια τιμή του πεδίου ( $B = 6\text{ T}$ ). Όπως το Ho, και το Er δείχνει ένα μεγάλο  $\Delta T$  αποτέλεσμα ( $\sim 3\text{ K}$  για  $B = 6\text{ T}$ ) σε μία ευρεία περιοχή θερμοκρασιών από 30 έως 85 K. Τέτοια συμπεριφορά σχετίζεται με την καταστροφή της σύνθετης δομής αντισιδηρομαγνητισμού AFM, η οποία, σύμφωνα με τα δεδομένα περίθλασης νετρονίων, αντιστοιχεί σε ένα διαμήκες περιστροφικό κύμα κατά μήκος του εξαπλού άξονα. Καθιερώθηκε ότι υπό  $B = 7.5\text{ T}$  οι τιμές του μαγνητοθερμιδικού φαινομένου σε  $\theta_1$  και  $\theta_2$  γίνονται σχεδόν ίσες και ανέρχονται σε  $\sim 4,7\text{ K}$ . [8]

Στο θούλιο Tm, ένα μέγιστο στην θερμοκρασιακή εξάρτηση του μαγνητοθερμιδικού φαινομένου εμφανίζεται κοντά στο σημείο μετάβασης αντισιδηρομαγνητισμού AFM-παραμαγνητισμού PM,  $\theta_2 = 58\text{ K}$ ,  $\Delta T_{\max} = 1,5\text{ K}$  στο σημείο  $B = 6\text{ T}$ . Η επίδραση  $\Delta T$  γίνεται αρνητική σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, η οποία μπορεί να οφείλεται σε απορρόφηση θερμότητας στο σημείο μετάβασης αντισιδηρομαγνητισμού AFM-παραμαγνητισμού PM υπό μαγνητικά πεδία (με τη δημιουργία μιας μη συγραμμικής μαγνητικής δομής). Μια κάπως μεγαλύτερη σε επίδραση κοντά στο  $\theta_2$  βρέθηκε. Η διαφορά είναι πιο πιθανό να οφείλεται σε διαφορετικούς βαθμούς καθαρότητας των πολυκρυσταλλικών δειγμάτων που μελετήθηκαν. [8]

### 5.3.5 ΆΛΛΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ΒΑΡΕΩΝ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ

Σε αυτή την ενότητα θα επανεξετάσουμε εν συντομία τις έρευνες για την ειδική θερμότητα και τη μαγνητική αλλαγή εντροπίας στις βαριές σπάνιες γαίες, αφού αυτές οι θερμοδυναμικές ποσότητες συνδέονται άμεσα με το μαγνητοθερμιδικό φαινόμενο. Μόνο με μηδενικό πεδίο έχει μελετηθεί λεπτομερώς η ειδική θερμότητα των μαγνητών σπάνιων γαιών. Οι έρευνες της ειδικής θερμότητας προς το παρόν εφαρμόζονται στη μελέτη των κρίσιμων δεικτών των συστημάτων αυτών. Πληροφορίες σχετικά με την ειδική θερμότητα σε μαγνητικά πεδία εμφανίστηκαν μόλις πρόσφατα. [8]

Διαπιστώθηκε ότι στο σημείο  $B = 2$  T, ένα επιπλέον ελάχιστο εμφανίζεται στην θερμοκρασιακή εξάρτηση της ειδικής θερμότητας στο Dy, σε  $T_\lambda = 165$  K, η οποία είναι ένα κρίσιμο σημείο. Η λανθάνουσα θερμότητα της μεταβατικής φάσης εξαφανίζεται στο  $T = T_\lambda$  και, ως εκ τούτου, ένα ελάχιστο εμφανίζεται στην καμπύλη  $C_{B,p}(T)$ . Μια εκτροπή της καμπύλης παρατηρείται σε  $T = 130$  K υπό  $B = 6$  T αντιστοιχεί στην εμφάνιση της δομής του ανεμιστήρα ως έλικα αντισιδηρομαγνητικής δομής και είναι παραμορφωμένο. Η μείωση στις κορυφές της ειδικής θερμότητας στο  $\theta_1$  και  $\theta_2$ , καθώς το πεδίο είναι αυξημένο, δίνει ενδείξεις για την καταστολή των περιστροφικών διακυμάνσεων σε μία ευρεία περιοχή θερμοκρασιών. Μια αξιοσημείωτη μετατόπιση της κορυφής στα  $\theta_2$  προς υψηλότερες θερμοκρασίες υπό μαγνητικά πεδία μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι η θερμοκρασία στην οποία το παράγωγο της μαγνήτισης  $\theta I / \theta T$  φθάνει τις μέγιστες μετατοπίσεις του. [8]

Ένα ευρύ μέγιστο εμφανίζεται στην εξάρτηση από τη θερμοκρασία της ειδικής θερμότητας του Ho σε  $\sim 90$ -130 K, όταν  $B \sim 2$  T, η οποία είναι μεγαλύτερη από ό,τι η  $B_{cr}$ . Καθώς το πεδίο αυξάνεται έως 6 T, αυτό το μέγιστο εξαφανίζεται και μόνο ένα επίπεδο παραμένει στην καμπύλη  $C_{B,p}(T)$ . Ένα ελάχιστο σε  $T \sim 125$  K μπορεί να αντιστοιχεί σε ένα σημείο κρίσιμο, όπως στο Dy. [8]

Στο Er, η θερμοκρασιακή εξάρτηση της ειδικής θερμότητας έχει έναν πιο πολύπλοκο χαρακτήρα στο  $B = 0$  σε σχέση με το Dy και το Ho, που δείχνει επιπλέον ανωμαλίες στην περιοχή του αντισιδηρομαγνητισμού. Υπολογισμοί με βάση το μαγνητοθερμιδικό φαινόμενο και την ειδική θερμότητα δείχνουν ότι σε  $B = 2$  και 6 T, ο χαρακτήρας των συγκεκριμένων καμπυλών θερμότητας διαφέρει κατ' ουσίαν από ότι  $B = 0$ . Το μέγιστο στην καμπύλη του  $C_{B,p}(T)$  που συνδέεται με τη μετάβαση από τη φάση όπου τα συστατικά βασικού επιπέδου των μαγνητικών ροπών διαταράσσεται, στη φάση όπου διατάσσεται κάνοντας μια ελικοειδή, γίνεται πιο έντονη στο σημείο  $B = 2$  T. Καθώς αυξάνει το πεδίο, αυτό το μέγιστο στρέφεται προς υψηλότερες θερμοκρασίες. Άμεση πειραματική διερεύνηση της ειδικής θερμότητας σε Er και Tm, κάτω από ένα μαγνητικό πεδίο, διεξήγαγε αποτελέσματα τα οποία μας επιτρέπουν να συμπεράνουμε ότι το πεδίο που προκαλεί μεταβάσεις μαγνητικής φάσης που λαμβάνουν χώρα στις βαριές σπάνιες γαίες επηρεάζουν ουσιαστικά την εξάρτηση της θερμοκρασίας της ειδικής θερμότητας κάτω από ένα μαγνητικό πεδίο. Υπολογισμοί του  $\Delta S_M(T, B)$  σε βαρέα μέταλλα σπάνιων γαιών σε  $T = \theta_2$  έχουν δείξει ότι μια σημαντική αύξηση σε  $\Delta S_M$  παρατηρείται μόνο στα πεδία  $< 200$  T, ενώ σε πεδία  $\sim 600$  T οι τιμές του  $\Delta S_M$  διαφέρουν ελάχιστα από τις μέγιστες τιμές,  $\Delta S_M^{\max} = -Nk \ln(2J + 1)$ . [8]

Τα πεδία στα οποία παρατηρούνται μέγιστες τιμές του μαγνητοθερμιδικού φαινομένου είναι σχεδόν ανέφικτα έως σήμερα. Παρ' όλα αυτά, οι υπολογισμοί για σούπερ-ισχυρά πεδία φαίνονται χρήσιμοι, δεδομένου ότι δίνουν μια ιδέα για το μέγιστο δυνατό μαγνητοθερμιδικό φαινόμενο στο πλησίον των μεταβάσεων φάσης. Οι υπολογισμοί έδειξαν ότι καθώς η αρχική θερμοκρασία αυξήθηκε κατά

100 K, το μαγνητοθερμιδικό φαινόμενο αυξήθηκε 1,5-2 φορές. Τέτοια συμπεριφορά  $\Delta T_{\max}$  αντιστοιχεί σε μια λειτουργική εξάρτηση της  $\Delta T = (-\Delta S_M / C_{B,p}) T$  ή  $\Delta T \propto T$ . [8]

## 5.4 ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΕΝΩΣΕΩΝ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ

Οι ενώσεις σπάνιων γαιών του γενικού τύπου  $R_xO_4$ , όπου το R είναι μια σπάνια γαία και όπου το X μπορεί να είναι βανάδιο (V), φώσφορος (P) ή αρσενικό (As), έχουν αποτελέσει αντικείμενο τρέχοντος ενδιαφέροντος κατά τα τελευταία δέκα χρόνια. Οι περισσότερες από αυτές εμφανίζουν μια μετάβαση φάσης αποτέλεσμα της Jahn-Teller επίδρασης. Η διαρθρωτική αλλαγή από τετραγωνική σε ορθορομβική συμμετρία εμφανίζεται σε χαμηλή θερμοκρασία (-10 K συνήθως). Επιπλέον μερικές των ενώσεων αυτών διατάσσονται μαγνητικά σε μία θερμοκρασία Neel  $T_N$  μικρότερη από την κρυσταλλογραφική θερμοκρασία μετάβασης φάσης  $T_c$ . [9]

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο, η μαγνητική ψύξη είναι μία τεχνική πολύ γνωστή η οποία βασίζεται στην αδιαβατική απομαγνήτιση μιας παραμαγνητικής ένωσης. Αυτή η μέθοδος σε μεγάλο βαθμό έχει χρησιμοποιηθεί για την επίτευξη θερμοκρασιών σε εύρος millikelvin. Σε μία συνεχή μαγνητική διαδικασία ψύξης, ο σκοπός δεν είναι να επιτευχθεί εξαιρετικά χαμηλή θερμοκρασία, αλλά να εξάγεται συνεχώς θερμότητα από ένα αντικείμενο. Η ανάπτυξη των φυσικών και βιομηχανικών εφαρμογών σε χαμηλή θερμοκρασία (υπεραγωγιμότητα, ηλεκτρονικές συσκευές, υψηλό μαγνητικό πεδίο που παράγονται από υπεραγωγία πηνία) είναι συνδεδεμένα με τον πολλαπλασιασμό των προβλημάτων ψύξης και δικαιολογεί την αύξηση του ενδιαφέροντος για μαγνητική ψύξη. Τρεις είναι οι βασικές προϋποθέσεις για την επιλογή ενός υλικού και έχουν ως εξής:

- Η ισορροπία μεταξύ των περιστροφών και του πλέγματος πρέπει να επιτευχθεί σε σύντομο χρονικό διάστημα ώστε να έχει μια θερμοκρασία πλέγματος ίση με τη θερμοκρασία περιστροφής.
- Η ειδική θερμότητα πλέγματος πρέπει να είναι μικρή για να επιτραπεί μια βέλτιστη ψύξη.
- Η συγκέντρωση παραμαγνητικών ιόντων πρέπει να είναι πολύ υψηλή, αν απαιτείται μεγάλη ψυκτική ισχύ.

Μέχρι στιγμής, ως μια συνεχή διαδικασία ψύξης να είναι το ζητούμενο, μια πρόσθετη προϋπόθεση είναι, η θερμική αγωγιμότητα της παραμαγνητικής ένωσης να είναι όσο το δυνατόν μεγαλύτερη. Φαίνεται προφανές ότι, αν οι θερμικές ανταλλαγές δεν είναι καλές, η αποτελεσματικότητα της διαδικασίας ψύξης μειώνεται σημαντικά. [9]

Αυτή η τελευταία κατάσταση είναι ιδιαίτερα κρίσιμη όταν χρησιμοποιείται μια εναλλακτική μηχανή. Τα μηχανήματα αυτά σε γενικές γραμμές λειτουργούν σε συχνότητα μερικών hertz και η θερμική ισορροπία πρέπει να επιτευχθεί σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα. Ένας μεγάλος αριθμός ενώσεων σπάνιων γαιών για μαγνητική ψύξη μελετήθηκε, αλλά μόνο δύο μέλη της οικογένειας  $R_xO_4$  θεωρήθηκαν ότι κάνουν για αυτό το σκοπό, δηλαδή τα  $DyPO_4$  και  $HoPO_4$  τα οποία παρουσιάζουν μια μετάβαση μαγνητικής φάσης στο 3,39 και 1,39 K, αντίστοιχα. Έχουμε μελετήσει το  $TmVO_4$  και το  $DyVO_4$  που παρουσιάζουν μια κρυσταλλογραφική μετάβαση φάσης σε  $T_c = 2,15$  και 14 K, αντίστοιχα. Το  $DyVO_4$  παρουσιάζει επιπλέον μια μετάπτωση μαγνητικής φάσης σε 3 K. Σε αμφοτέρους τις περιπτώσεις, η κρυσταλλογραφική μετάβαση φάσης σχετίζεται με μια μεγάλη ανωμαλία ειδική θερμότητας. Η εφαρμογή ενός μαγνητικού πεδίου επηρεάζει σοβαρά αυτές τις κρυσταλλογραφικές μεταβάσεις και έχουμε χρησιμοποιήσει την ταυτόχρονη αλλαγή εντροπίας για να εκτελέσει μαγνητική ψύξη. [9]

Φαίνεται ότι τα  $TmVO_4$  και  $DyVO_4$  μπορούν να χρησιμοποιούνται επαρκώς σε μια μαγνητική διαδικασία ψύξης και ότι η μεταβολή της εντροπίας που συνδέεται με την κρυσταλλογραφική μετάβαση είναι αρκετά μεγάλη και εξαρτώμενη από το μαγνητικό πεδίο για το σκοπό αυτό. Στην περίπτωση του  $TmVO_4$ , η θερμοκρασία της ψυχρής πηγής περιορίζεται από τη θερμοκρασία κρυσταλλογραφικής μετάβασης φάσης,  $T_c$ . Παρ'όλα αυτά, είναι δυνατόν να μειωθεί η  $T_c$ , βάζοντας μερικά τοις εκατό λουτητίου  $Lu^{3+}$  σε αντικατάσταση του θουλίου  $Tm^{3+}$ . Εάν η συγκέντρωση του  $Lu^{3+}$  είναι αδύναμη, η ένταση του μέγιστου της ειδική θερμότητα δεν επηρεάζεται πάρα πολύ. Για το σκοπό της μαγνητικής ψύξης, θα ήταν δυνατόν να ρυθμίζεται με αυτό τον τρόπο η θερμοκρασία μετάπτωσης της ένωσης, προκειμένου να προσαρμοστεί στην τιμή που απαιτείται για την βέλτιστη θερμοκρασία της ψυχρής πηγής. [9]

Από πρακτική άποψη, αυτό δείχνει ότι μία υψηλή καθαρότητα του  $TmVO_4$  δεν είναι αναγκαία για την επίτευξη του σκοπού μας και αυτό μπορεί να είναι οικονομικά καθοριστικός.

Ένα άλλο σημαντικό σημείο είναι η μαγνητική ανισοτροπία του  $TmVO_4$ . Στην πραγματικότητα, ο συντελεστής  $g$  είναι μηδέν στο κάθετο επίπεδο προς τον άξονα  $c$  (ο οποίος είναι ο άξονας στην φυσική καλλιέργεια του κρυστάλλου). Αυτό επιβάλλει ορισμένες προφυλάξεις που πρέπει να λαμβάνονται στην υλοποίηση του δραστικού στοιχείου ενός ψυγείου χρησιμοποιώντας αυτήν την ένωση. Από την άλλη πλευρά, αυτό το χαρακτηριστικό θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί γόνιμα για την επίτευξη απομαγνήτισης περιστρέφοντας το δείγμα σε σχέση με ένα ομοιόμορφο μαγνητικό πεδίο ή αντίστροφα. Αυτό θα μπορούσε να οδηγήσει σε σημαντική τεχνολογική απλοποίηση της συσκευής. [9]

Το Θούλιο αρσενικό  $TmAsO_4$  είναι ένα σύστημα πολύ παρόμοιο με το θούλιο βαναδικό  $TmVO_4$  αλλά δεν παρουσιάζει αυτή την ιδιαιτερότητα. Παρουσιάζει σε  $T_c = 6$  K μια κρυσταλλογραφική μετάβαση φάσης και απεικονίζονται στο σχ. 5 η εντροπία ως μια συνάρτηση της θερμοκρασίας για τα διάφορα μαγνητικά πεδία παράλληλα προς τον  $c$ -άξονα, όπως και για το  $TmVO_4$ .

Μια επίδραση αναμένεται όταν το μαγνητικό πεδίο εφαρμόζεται κάθετα προς το άξονα  $c$  αλλά σε υψηλότερα μαγνητικά πεδία. [9]

Η χρήση του  $TmAsO_4$  θα ήταν ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα στην περιοχή θερμοκρασιών 5-10 K. Είδαμε προηγουμένως ότι το  $DyVO_4$  είναι αποτελεσματικό στην κλίμακα 3-20 K. Είναι δυνατή η χρήση αυτών των ιδιομορφιών με τη σύζευξη αρκετών ψυγείων, προκειμένου να ψύξουμε από 20 K στους 2 K. Τέλος, φαίνεται ότι η ισχυρή μεταβολή εντροπίας που συνδέεται με την κρυσταλλογραφική μετάβαση των ενώσεων που έχουμε μελετήσει και η εξάρτηση του μαγνητικού πεδίου από αυτό το αποτέλεσμα ενδιαφέρουν για την επίτευξη ψυγείων που βασίζονται στην αρχή της αδιαβατικής απομαγνήτισης. Περαιτέρω μελέτες είναι τώρα σε εξέλιξη για την επίτευξη αυτού του στόχου. [9]

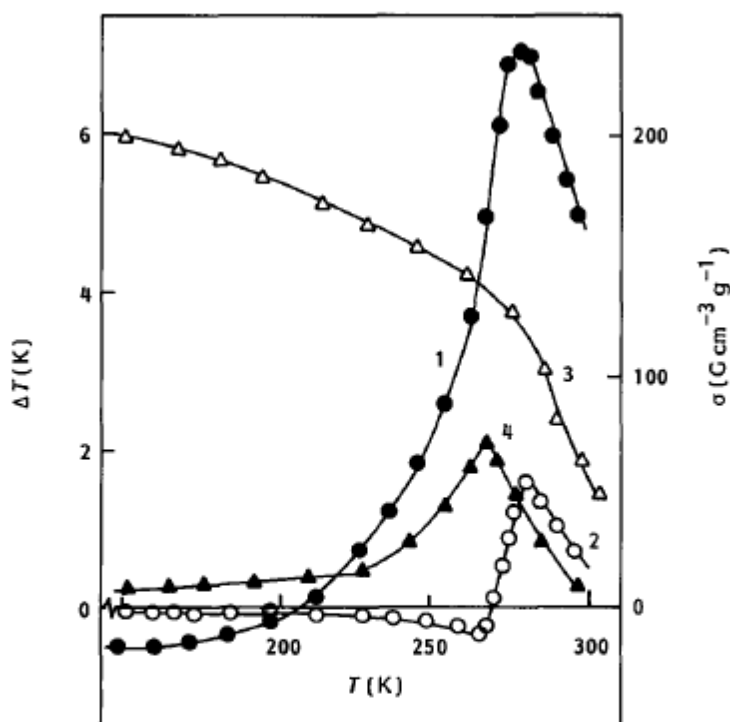
## 5.5 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ ΣΤΟ ΜΑΓΝΗΤΟΘΕΡΜΙΔΙΚΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ

### 5.5.1 ΚΡΑΜΑΤΑ ΤΕΡΒΙΟΥ-ΓΑΔΟΛΙΝΙΟΥ

Τα κράματα Tb-Gd έχουν μελετηθεί λόγω των εξαιρετικών επιδόσεών τους, σαν μαγνητική ψυκτικά μέσα στη θερμοκρασία δωματίου. Έχουν πραγματοποιηθεί πειράματα σε απλούς κρυστάλλους σε μαγνητικά πεδία έως 1,5 T. Οι μετρήσεις της μαγνήτισης και το μαγνητοθερμιδικό φαινόμενο στο  $Tb_xGd_{1-x}$  ( $x < 0,94$ ) με το πεδίο να εφαρμόζεται σε διάφορες κρυσταλλογραφικές κατευθύνσεις, αποκάλυψε μια περιστροφική αναπροσανατολιστική μετάβαση που λαμβάνει χώρα κοντά στο σημείο Curie, όταν το πεδίο εφαρμόστηκε κατά μήκος της δύσκολης κατεύθυνσης. [8]

Το αποτέλεσμα  $\Delta T$  σε ένα απλό κρύσταλλο  $Tb_{0.78}Gd_{0.22}$  έχει επίσης μελετηθεί με το πεδίο εφαρμογής της κατά διάφορες κρυσταλλογραφικές κατευθύνσεις μέσα στο βασικό επίπεδο. Το ανισότροπο μέρος του αποτελέσματος  $\Delta T$ ,  $\Delta T_A$ , υπολογίστηκε υποθέτοντας ότι ο φορέας μαγνήτισης ήταν αρχικά σε βασικό επίπεδο (ο β-άξονας ήταν μια εύκολη κατεύθυνση) και ότι περιστράφηκε από το πεδίο, παραμένοντας στο βασικό επίπεδο. Για την αριθμητική αξιολόγηση της  $\Delta T_A$ , διεξήχθησαν μετρήσεις της ροπής για διάφορα πεδία και θερμοκρασίες. [8]

Σε κράματα  $Tb_{0.7}Gd_{0.3}$  και  $Tb_{0.4}Gd_{0.6}$  μέγιστα στην εξάρτηση θερμοκρασίας του MCE παρατηρήθηκαν κοντά στην  $T_c$  όταν το πεδίο εφαρμόστηκε κατά μήκος της εύκολης κατεύθυνσης (β-άξονας). Οι θερμοκρασίες Curie βρέθηκαν να είναι ίσες με 252 και 270 K, αντίστοιχα. Η  $\Delta T$  έφτασε σε ένα μέγιστο των 9,2 και 8,0 K, αντίστοιχα, υπό  $B = 6$  T. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση του μαγνητοθερμιδικού φαινομένου σε  $Tb_{0.2}Gd_{0.8}$  με το πεδίο εφαρμογής της κατά τη δύσκολη κατεύθυνση (γ-άξονας) δίνεται στο Σχήμα 5.7. [8]



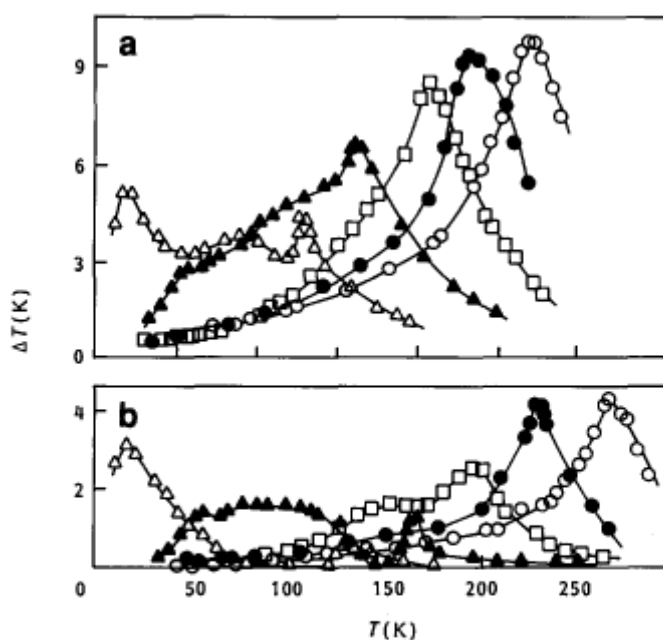
Σχήμα 5.7: Θερμοκρασιακή εξάρτηση του MCE σε  $Tb_{0.2}Gd_{0.8}$  μονού κρυστάλλου στον πεδίο  $B = 6$  T (1) και 1 T (2) εφαρμόζεται κατά μήκος του άξονα c και επίσης εξαρτήσεις από τη θερμοκρασία των συγκεκριμένων μαγνητίσεων στο πεδίο της 6 T (3) και 1 T (4). Πηγή: [8]



Ένα ανώτατο όριο για το θετικό μαγνητοθερμιδικό φαινόμενο μπορεί να παρατηρηθεί κοντά στην  $T_c = 280$  K, όπως στην περίπτωση του B II β. Ωστόσο, καθώς το δείγμα κρύνει, λαμβάνει χώρα μια αλλαγή στην ένδειξη  $\Delta T$  κάτω από  $T_c$  και γίνεται αρνητική. Η θερμοκρασία αναστροφής μετατοπίζεται προς χαμηλότερες θερμοκρασίες σε ισχυρότερη πεδία. Τέτοια συμπεριφορά του μαγνητοθερμιδικού φαινομένου υπό B II γ μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι, εκτός από την παραδιαδικασία, ένας αναπροσανατολισμός λαμβάνει χώρα, δηλ περιστροφική μαγνητική ροπή του κρυστάλλου από το βασικό επίπεδο προς τον άξονα γ. Έχοντας σταθερές ανισοτροπίας για μονό ιόν που διαφέρουν κατά δύο τάξεις μεγέθους, οι μαγνητικές ροπές των Tb και Gd στρέφονται από διαφορετικές γωνίες υπό μαγνητικό πεδίου, κάνοντας μια μη συγραμμική δομή. Υπό αυτή την περιστροφή, όχι μόνο λαμβάνει χώρα διαφοροποίηση της μαγνητικής ανισοτροπικής ενέργειας, αλλά μεταβολή της ανταλλαγής ενέργειας εντός του υποπλέγματος, η οποία τείνει να κρατήσει τις μαγνητικές ροπές των Tb και Gd παράλληλες. [8]

### 5.5.2 ΚΡΑΜΑΤΑ ΓΑΔΟΛΙΝΙΟΥ-ΟΛΜΙΟΥ ΚΑΙ ΓΑΔΟΛΙΝΙΟΥ-ΕΡΒΙΟΥ

Είναι γνωστό από μαγνητικές μετρήσεις ότι οι θερμοκρασίες των μεταβάσεων μαγνητικής φάσης στα κράματα βαρέων μετάλλων σπανίων γαιών εξαρτώνται ιδιαίτερα από την συγκέντρωση των κραμάτων μετάλλων. Ως εκ τούτου, με τη μεταβολή της περιεκτικότητας σε ένα συγκεκριμένο στοιχείο στο κράμα, μπορεί να ελεγχθεί η θερμοκρασία στην οποία η επίδραση  $\Delta T$  έχει μέγιστο. Έτσι στο Gd, το μαγνητοθερμιδικό φαινόμενο φτάνει στο μέγιστο κοντά στο  $T_c = 293$  K, ενώ στο Ho και Er το αντίστοιχο μέγιστο μετατοπίζεται προς χαμηλότερες θερμοκρασίες. Με βάση τα παραπάνω, μελετήθηκαν τα κράματα Gd-Ho και Gd-Er, όπου οι μεταβολές της θερμοκρασίας μαγνητικής διάταξης αλλάζει σημαντικά στην υποκατάσταση των Ho ή Er στο Gd. Το αποτέλεσμα  $\Delta T$  βρέθηκε να φτάνει στο μέγιστο στις ακόλουθες θερμοκρασίες: 268 K για Gd<sub>0.8</sub>Ho<sub>0.2</sub> (Σχήμα 5.8), 230 K για Gd<sub>0.6</sub>Ho<sub>0.4</sub>, 194 K για Gd<sub>0.4</sub>Ho<sub>0.6</sub> και 160 K για Gd<sub>0.2</sub>Ho<sub>0.8</sub>. [8]



Σχήμα 5.8: Η εξάρτηση από τη θερμοκρασία του MCE σε  $B = 6$  T (a) και 2T (b) στα:  $\diamond$ , Ho,  $\blacktriangle$ , Gd<sub>0.2</sub>Ho<sub>0.8</sub>,  $\square$  Gd<sub>0.4</sub>Ho<sub>0.6</sub>,  $\bullet$ , Gd<sub>0.6</sub>Ho<sub>0.4</sub>; και  $\circ$ , Gd<sub>0.8</sub>Ho<sub>0.2</sub>. Πηγή: [8]

Σύμφωνα με μαγνητικές μετρήσεις, στα κράματα Gd-Ho, η παραμαγνητική-σιδηρομαγνητική μετάβαση εμφανίζεται στην  $T_c$  εάν η συγκέντρωση του Gd υπερβαίνει το 75 %, και οι μεταβάσεις παραμαγνητικής- αντισιδηρομαγνητικής έλικας και αντισιδηρομαγνητικής - σιδηρομαγνητικής έλικας διεξάγονται στις  $\theta_2$  και  $\theta_1$ , αντίστοιχα, εάν η συγκέντρωση Gd είναι μεταξύ 13 και 75 %. Ως εκ τούτου, στο  $Gd_{0.8} Ho_{0.2}$  το μέγιστο της  $\Delta T$  οφείλεται στη μετάβαση παραμαγνητική-σιδηρομαγνητική, ενώ στα κράματα με υψηλότερη περιεκτικότητα σε Ho τα μέγιστα σε  $T = \theta_2$  συνδέονται με τη μετάβαση παραμαγνητικής- αντισιδηρομαγνητικής έλικας. Στο  $Gd_{0.2} Ho_{0.8}$  ένα ευρύ μέγιστο του μαγνητοθερμικού φαινομένου στην περιοχή των 40-140 K προκαλείται από τη αντισιδηρομαγνητική - σιδηρομαγνητική μετάβαση. Σε ισχυρά πεδία, πολύ πάνω από το πεδίο καταστροφής ελικοειδούς δομής  $B_{cr}$ , αυτό το μέγιστο εξαφανίζεται. [8]

Το μεγάλο μέγεθος του μαγνητοθερμικού φαινομένου σε αυτά τα κράματα ( $\Delta T_{max} = 6,7 - 10$  K για  $B = 6$  T) μας δίνει τη δυνατότητα να τα χρησιμοποιήσουμε σαν μαγνητικά ψυκτικά μέσα για οποιοδήποτε χρονικό διάστημα θερμοκρασίας εντός του εύρους 132 έως 293 K. [8]. Μαγνητικές μεταβάσεις φάσης σε κράματα Gd-Er έχουν πιο περίπλοκο χαρακτήρα. Αντισιδηρομαγνητικές δομές επίσης, παρατηρούνται κάτω από τη θερμοκρασία μαγνητικής διάταξης (Το  $\theta_2$  σημείο), όταν η περιεκτικότητα σε Er υπερβαίνει το 30%. Ωστόσο, αυτές οι δομές είναι πιο περίπλοκες από ό, τι οι ελικοειδείς. Όπως και στο Er, πραγματοποιήθηκαν ταλαντώσεις περιστροφής κατά μήκος του εξαπλού άξονα. Η εμφάνιση των σύνθετων μαγνητικών δομών οδηγεί σε μέγιστα στις καμπύλες  $\Delta T$  (T) για αμφοτέρως τις μεταβάσεις, παραμαγνητική-αντισιδηρομαγνητική σε  $T = \theta_2$  και στο σημείο χαμηλής θερμοκρασίας  $T = \theta_1$  για τη αντισιδηρομαγνητική – σιδηρομαγνητική μετάβαση. Τα μέγιστα του μαγνητοθερμικού φαινομένου που σχετίζονται με την αντισιδηρομαγνητική - σιδηρομαγνητική μετάβαση παρατηρήθηκαν σε κράματα Gd-Er στις ακόλουθες θερμοκρασίες: 220K για  $Gd_{0.6} Er_{0.4}$ , 168 K για  $Gd_{0.4} Er_{0.6}$  και 125 K για  $Gd_{0.2} Er_{0.8}$ . Τα ακόλουθα μέγιστα του μαγνητοθερμικού φαινομένου συνδέθηκαν με την αντισιδηρομαγνητική – σιδηρομαγνητική μετάβαση: σε  $T = 124,5$  K για  $Gd_{0.6} Er_{0.4}$ , σε  $T = 142$  K για  $Gd_{0.4} Er_{0.6}$  και σε  $T = 69$  K για  $Gd_{0.2} Er_{0.8}$ . Τέλος, σε  $Gd_{0.8} Er_{0.2}$  η μέγιστη  $\Delta T$  (T) είναι λόγω της παραμαγνητικής-σιδηρομαγνητικής μετάβασης στο  $T_c$ . Η μέγιστη τιμή του μαγνητοθερμικού φαινομένου σε  $T = \theta_2$  και  $B = 6$ T μεταβάλλεται γραμμικά με τη συγκέντρωση Gd και φτάνει τους 10 K για τα κράματα με υψηλή περιεκτικότητα σε Gd. Διαπιστώθηκε επίσης ότι η  $\Delta T_{max}$  είναι ανάλογη με τη  $\theta_2$  τόσο για τα κράματα Gd-Ho όσο και τα Gd-Er. [8]

### 5.5.3 ΚΡΑΜΑΤΑ ΤΕΡΒΙΟΥ-ΥΤΡΙΟΥ, ΔΥΣΠΡΟΣΙΟΥ-ΥΤΡΙΟΥ ΚΑΙ ΤΕΡΒΙΟΥ-ΔΥΣΠΡΟΣΙΟΥ

Οι μετρήσεις της μαγνήτισης και του μαγνητοθερμικού φαινομένου διεξήχθησαν στα κράματα Tb-Y, στην περιοχή των μεταβάσεων φάσης, υπό πεδία έως 1.6 T. Το κρίσιμο σημείο βρέθηκε στα διαγράμματα φάσεων των κραμάτων. Οι συνεισφορές των διαφόρων αλληλεπιδράσεων στο μαγνητοθερμικό φαινόμενο υπολογίζεται για την αντισιδηρομαγνητική – σιδηρομαγνητική μετάβαση, σε  $\Delta T_t$ , στα κράματα Tb-Y. Για παράδειγμα, σε  $Tb_{0.835} Y_{0.165}$  σε  $T > 137$  K, η κύρια συμβολή στην  $\Delta T_t$  προέρχεται από τη διαστρωματική ανταλλαγή και τη μαγνητοελαστική αλλαγή της ενέργειας. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, ο σχετικός ρόλος αυτών των συνεισφορών μειώνεται. [8]

Στην  $T = 190 \text{ K}$ , όπου  $dB_{cr} / dT = 0$ , όλες τις συνεισφορές αντισταθμίζουν η μια την άλλη και  $\Delta T = 0$ . Στο  $Tb_{0.63} Y_{0.37}$  ένα μέγιστο παρατηρείται, λόγω της παραδιαδικασίας, κοντά στη  $\theta_2 = 177 \text{ K}$  της θερμοκρασίας εξάρτησης του μαγνητοθερμιδικού φαινομένου όταν  $B \parallel \beta$  (βλέπε Εικόνα 12). Η  $\Delta T$  φτάνει  $5,5 \text{ K}$  υπό  $B = 6 \text{ T}$ . Όταν  $B < 2.2 \text{ T}$  το μαγνητοθερμιδικό φαινόμενο αλλάζει πρόσημο σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και γίνεται ίσο με  $-0,6 \text{ K}$  σε  $T = 168 \text{ K}$  και  $B = 1.5 \text{ T}$ . Σε ισχυρότερα πεδία,  $B > 2,2 \text{ T}$ , δεν παρατηρείται αρνητικό μαγνητοθερμιδικό φαινόμενο. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι, σύμφωνα με τα στοιχεία σκέδασης νετρονίων, μια έλικα αντισιδηρομαγνητικής δομής υπάρχει στο κράμα, όταν  $B < 2 \text{ T}$  και  $T < \theta_2$ , η δομή αυτή καταστρέφεται από τα ισχυρότερα πεδία. Μια σημαντική μαγνητική υστέρηση που συνοδεύει την παρούσα καταστροφής, μας επιτρέπει να συμπεράνουμε ότι πρόκειται για μια πρώτης τάξης μετάπτωση φάσης. Αυτό το συμπέρασμα υποστηρίζεται από μετρήσεις της εξάρτησης από το πεδίο, του μαγνητοθερμιδικού φαινομένου, οι οποίες δείχνουν ουσιαστική έκλυση θερμότητας ( $\Delta T > 0$ ) επί ενός μεγάλου εύρους θερμοκρασιών όταν  $B > B_{cr}$ , λόγω της καταστροφής της ελικοειδούς δομής. Αυτή η συμβολή στο μαγνητοθερμιδικό φαινόμενο εξαρτάται από τη θερμοκρασία με έναν περίπλοκο τρόπο, συνδεδεμένη με τη θερμοκρασιακή εξάρτηση του  $B_{cr}$ , (βλέπε ένθετο σε Εικόνα 12). Κοντά στη  $\theta_2$  στο μαγνητοθερμιδικό φαινόμενο είναι κατά κύριο λόγο ελεγχόμενο από την παραδιαδικασία και έχει ένα αιχμηρό μέγιστο στο  $T = \theta_2$ . Το αρνητικό μαγνητοθερμιδικό φαινόμενο στην περιοχή του  $T = 140-170 \text{ K}$  και  $B < B_{cr}$  (Σχήμα 12) μπορεί να σχετίζεται με την εμφάνιση μιας δομής ανεμιστήρα υπό μαγνητικά πεδία, η οποία έχει μεγαλύτερη εντροπία από μια ελικοειδή. [8]

Η θερμοκρασιακή εξάρτηση του μαγνητοθερμιδικού φαινομένου στο  $Tb_{0.1} Y_{0.9}$  είναι μάλλον πολύπλοκη, όταν το  $B \parallel \beta$ . Το μαγνητοθερμιδικό φαινόμενο φθάνει τη μέγιστη τιμή του  $\sim 0,3 \text{ K}$  σε  $T = 55 \text{ K}$  και  $B = 6 \text{ T}$ . Το μέγιστο βρίσκεται κοντά στην έλικα αντισιδηρομαγνητικού – παραμαγνητικού σημείου μετάβασης, το οποίο, σύμφωνα με τα μαγνητικά δεδομένα, είναι  $\theta_2 = 54 \text{ K}$ . Το πρόσημο του μαγνητοθερμιδικού φαινομένου αλλάζει κοντά σε αυτή τη θερμοκρασία λόγω της επιρροής της μεταβολής του χαρακτήρα της επίδρασης του μαγνητικού πεδίου επί της μαγνητικής δομής του κράματος. Όταν  $T > \theta_2$ , το πεδίο ενισχύει τη μαγνητική διάταξη, λόγω της παραδιαδικασίας, και ως εκ τούτου η μαγνητική εντροπία μειώνεται,  $\Delta S_M < 0$ . Όταν το  $T < \theta_2$ , το πεδίο διαταράσσει τη δομή, στρεβλώνοντας την αντισιδηρομαγνητική έλικα, εδώ η  $\Delta S_M > 0$ . Αντίστοιχα, το μαγνητοθερμιδικό φαινόμενο είναι θετικό για  $T > \theta_2$  και αρνητικό για  $T < \theta_2$ . Όταν  $B \parallel \gamma$ , το μέγιστο, το οποίο μπορεί να παρατηρηθεί κοντά στο  $\theta_2$ , έχει έναν πιο πλαδαρό χαρακτήρα από ό, τι όταν  $B \parallel \beta$ . Ένα ελάχιστο του μαγνητοθερμιδικού φαινομένου έχει παρατηρηθεί σε  $T = 30 \text{ K}$ , όπου το  $\Delta T$  δεν υπερβαίνει τους  $-0.17 \text{ K}$  στο σημείο  $B = 6 \text{ T}$ . Τα στοιχεία αυτά οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η εφαρμογή του μαγνητικού πεδίου κατά μήκος του άξονα  $\gamma$  επίσης καταλήγει σε μία μετατροπή της μαγνητικής δομής, αλλά διαφορετικού χαρακτήρα. Μια σιδηρομαγνητική σπείρα φαίνεται να εμφανίζεται στο σημείο  $B \parallel \gamma$ , όταν οι μαγνητικές ροπές κάνουν μια ορισμένη γωνία με τον  $\gamma$ -άξονα, ενώ τα συστατικά του βασικού επιπέδου κάνουν μια ελικοειδή. [8]

Έρευνες σε μονό κρύσταλλο  $Dy_{0.7} Y_{0.3}$  σε πεδία  $3-5 \text{ T}$  ( $B \parallel \alpha$ ) αποκάλυψε δύο μέγιστα στη θερμοκρασιακή εξάρτηση του μαγνητοθερμιδικού φαινομένου, σε  $T = 70 \text{ K}$  και  $T = \theta_2 = 135 \text{ K}$ , τα οποία εξηγούνται από τον περίπλοκο χαρακτήρα της θερμοκρασιακής εξάρτησης του από το κρίσιμο πεδίο  $B_{cr}$  (T). Όταν  $B < 2 \text{ T}$  μόνο η μέγιστη κοντά στο  $\theta_2$  πρέπει να φαίνεται. Καθώς το πεδίο αυξάνεται, οι μέγιστες μετατοπίζονται προς χαμηλότερες θερμοκρασίες. Η μέγιστη τιμή της  $\Delta T = 3.7 \text{ K}$  επιτυγχάνεται σε  $T = 129 \text{ K}$ ,  $B = 6 \text{ T}$ . Η εμφάνιση των αρνητικών τιμών του μαγνητοθερμιδικού φαινομένου για  $90 \text{ K} < T < 110 \text{ K}$  και  $B < 2,5 \text{ T}$  είναι ένα άλλο σημαντικό χαρακτηριστικό της συμπεριφορά του μαγνητοθερμιδικού φαινομένου σε  $Dy_{0.7} Y_{0.3}$ . Κατ' αναλογία με το  $Dy$ , αυτό μπορεί να οφείλεται σε δημιουργία μιας δομής ανεμιστήρα. Οι εξαρτήσεις από το πεδίο, του μαγνητοθερμιδικού φαινομένου είναι παρόμοιες με εκείνες για  $Dy$  και αποδεικνύει ότι η αντισιδηρομαγνητική – σιδηρομαγνητική μετάβαση είναι η φάση της μετάβασης πρώτης

τάξης στο διάστημα 4.2-110K. Στην περιοχή των 65 έως 135 K αυτή η μετάβαση συμβαίνει μέσω ενδιάμεσης δομής ανεμιστήρα. Η μετάβαση της πρώτης τάξης στο διάστημα 65-110 K και της δεύτερης τάξης για  $T > 110$  K, ενώ μπορεί να παρατηρηθεί στις καμπύλες  $\Delta T$  (B). Το μαγνητοθερμιδικό φαινόμενο μελετήθηκε σε κράματα Tb-Dy. Το μεγάλο μαγνητοθερμιδικό φαινόμενο κοντά στη  $\theta_1$  φαίνεται να έχει μαγνητοελαστική καταγωγή, όπως σε κράματα Tb-Y. Αυτό συμβαίνει στο πλαίσιο της αντισιδηρομαγνητικής – σιδηρομαγνητικής μετάβασης, ως αποτέλεσμα του γεγονότος ότι η μαγνητοελαστική ένταση στην έλικα και οι σιδηρομαγνητικές φάσεις διαφέρουν λόγω της τεράστιας τιμής του μαγνητισμού. [8]

## 5.6 ΧΡΗΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ ΚΑΙ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΤΟΥΣ ΩΣ ΜΑΓΝΗΤΙΚΑ ΨΥΚΤΙΚΑ

Σε αυτή την ενότητα θα συζητήσουμε θέματα σχετικά με πιθανές χρήσεις βαρέων μετάλλων σπανίων γαιών και τα κράματά τους. Προοπτικές αξιοποίησης άλλων ενώσεων σπάνιων γαιών, εξετάζονται όπως τα 3D-4f διαμεταλλικά οξείδια. Βαρέα μέταλλα σπανίων γαιών και τα κράματά τους κατέχουν τις μεγαλύτερες μαγνητικές ροπές όλων των γνωστών μαγνητικών υλικών. Αυτό, καθώς και το γεγονός ότι οι θερμοκρασίες των μεταπτώσεων μαγνητικής φάσης (δηλαδή οι θερμοκρασίες στις οποίες το μαγνητοθερμιδικό φαινόμενο φθάνει το μέγιστο του) επιτρέπουν ένα ευρύ φάσμα του ελέγχου, κάνουν αυτές τα μαγνητικά υλικά πιο ελπιδοφόρα ψυκτικά για τη θερμοκρασιακή περιοχή 20-300 K. Άλλες φυσικές ιδιότητες των σπάνιων γαιών, όπως η υψηλή θερμική αγωγιμότητα, οι υψηλές θερμοκρασίες Debye, κ.λπ., είναι επίσης αρκετά κατάλληλες για το υποδεικνυόμενο θερμοκρασιακό εύρος. Η αντίσταση των μετάλλων σπανίων γαιών μειώνεται σημαντικά σε  $T < 20$  K, οδηγώντας σε σημαντικές απώλειες σε ρεύματα Φουκώ και θέτοντας έτσι την χαμηλή θερμοκρασία όριο για τη χρήση αυτών των υλικών. Από την άλλη μεριά, το Gd έχει την υψηλότερη θερμοκρασία μαγνητικής διάταξης στη σειρά σπάνιων γαιών,  $T_c = 293$  K, και ως εκ τούτου το ανώτατο όριο εφαρμογής αυτών των ψυκτικών ελαφρώς υπερβαίνει την θερμοκρασία δωματίου. [8]

## 5.7 ΕΝΩΣΕΙΣ ΛΑΝΘΑΝΙΟΥ

Τα υλικά τύπου  $\text{NaZn}_{13}$  και  $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$  και τα παράγωγά τους είναι στην πραγματικότητα από τα ευνοϊκά μαγνητοθερμιδικά ψυκτικά μέσα για μηχανές μαγνητικής ψύξης γύρω στην θερμοκρασία δωματίου. Αυτό το αυξανόμενο ενδιαφέρον για ενώσεις με βάση  $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$  μπορεί να αποδοθεί κυρίως στις μαγνητοθερμιδικές επιδόσεις και το χαμηλό κόστος των συστατικών στοιχείων όπως Fe. Το παρατηρούμενο γιγαντιαίο μαγνητοθερμιδικό φαινόμενο σε  $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$  είναι αποτέλεσμα των δύο συζευγμένων μαγνητικών μεταβάσεων που συμβαίνουν γενικά για χαμηλές περιεκτικότητες σε Si: μια θερμικά επαγόμενη

σιδηρομαγνητική σε παραμαγνητική μετάβαση φάσης κατά το σημείο Curie ( $T_C$ ) και ένα μαγνητικό πεδίο που προκαλείται από ηλεκτρόνια μεταμαγνητικής μετάβασης όταν μαγνητίζονται ακριβώς πάνω από την  $T_C$ . Η προέλευση των ηλεκτρονίων μεταμαγνητικής μετάβασης συνδέεται με το πεδίο που προκαλείται από αλλαγή στην δομή των ηλεκτρονίων του 3d μετάλλου, το οποίο παρουσιάζει μία οξεία αιχμή της πυκνότητας. [12]

Λόγω της ισχυρής αλληλεπίδρασης ανταλλαγής Fe-Co η υποκατάσταση μικρής ποσότητας Co για Fe στο  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$  αλλάζει σημαντικά και σχεδόν γραμμικά το σημείο Curie σε υψηλές θερμοκρασίες, ενώ η μεταβολή της εντροπίας ακόμα δείχνει μια μεγάλη τιμή. Η  $T_C$  αυξάνει σχεδόν γραμμικά με την περιεκτικότητα σε κοβάλτιο σε ποσοστό περίπου 15 K / Co%. Ωστόσο, οι τιμές μεταβολής της εντροπίας περίπου 7.4 και 13.5 J / kg K παρατηρήθηκαν στο  $\text{LaFe}_{11}\text{Co}_{0.9}\text{Si}_{1.1}$  σε 294 K, αντίστοιχα, για μια αλλαγή στο πεδίο 2 και 5 T, το οποίο είναι περίπου 50% υψηλότερη σε σύγκριση με το μέταλλο γαδολίνιο. Επιπλέον, η υποκατάσταση κοβαλτίου οδηγεί την πρώτης τάξης σιδηρομαγνητική-παραμαγνητική μετάβαση προς τη δεύτερη διάταξη εξαλείφοντας την μεταμαγνητική μετάβαση ηλεκτρονίων. Αυτό πιέζει την απώλεια υστέρησης, το οποίο κάνει τη μαγνητική ψύξη πιο αποτελεσματική. Συνδυάζοντας το κοβάλτιο και το διάμεσο άνθρακα σε ενώσεις  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$  μπορεί να αποθηκευτεί μια μεγάλη ποσότητα του Co χωρίς να επηρεάζει τις μαγνητοθερμιδικές επιδόσεις τους σε θερμοκρασία δωματίου. [12]

Τα αποτελέσματα για την επίδραση του πεδίου απομαγνήτισης στις μαγνητοθερμιδικές επιδόσεις αποδεικνύουν ότι αυτό το φαινόμενο μπορεί να αλλάξει σε μεγάλο βαθμό το μαγνητοθερμιδικό φαινόμενο, από την ακύρωση από το μεγάλο μέρος του εφαρμοζόμενου εξωτερικού πεδίου. Κατά συνέπεια, οι μετρήσεις του μαγνητοθερμιδικού φαινομένου, η αλλαγή εντροπίας και η ειδική θερμότητα θα πρέπει να διορθώνεται για την απομαγνήτιση αφού το τοπικό μαγνητικό πεδίο στο υλικό είναι διαφορετικό από το εξωτερικό πεδίο. Ωστόσο, οι μαγνητοθερμιδικές ιδιότητες των υλικών  $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co})_{13-x}\text{Si}_x$  μετρήθηκαν περίπου σε θερμοκρασία δωματίου. Λαμβάνοντας υπ όψιν την επίδραση απομαγνήτισης, η κανονικοποιημένη θερμοκρασιακή αλλαγή των υλικών  $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co})_{13-x}\text{Si}_x$  σε περίπου 294 K είναι περίπου 2 K / T που μπορεί να είναι αρκετό για ένα μαγνητικό ψυγείο. Επιπλέον, η μαγνητική μετάβαση δεύτερης τάξης (χαμηλή υστέρηση) που συμβαίνει γύρω από τη θερμοκρασία δωματίου και η μεγάλη αλλαγή εντροπίας κάνουν αυτά τα υλικά πιο ελκυστικά. Βασισμένο σε υλικά  $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co})_{13-x}\text{Si}_x$  ένα σύνθετο ψυκτικό υλικό που αποτελείται από δύο ενώσεις με διαφορετικές θερμοκρασίες Curie εφαρμόστηκε άμεσα από τις πρόσφατες μας ανεπτυγμένες μηχανές ψύξης και ελέγχθηκε η απόδοσή του. Χρησιμοποιώντας αυτό το σύνθετο υλικό το ληφθέν εύρος θερμοκρασίας μεταξύ ζεστού και κρύου άκρου είναι μεγαλύτερο σε σύγκριση με το γαδολίνιο το οποίο είναι πολύ ενθαρρυντικό για την εφαρμογή των υλικών  $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co})_{13-x}\text{Si}_x$ . Επιπλέον, το ότι εκτελούνται δοκιμές με τη χρήση πολλών υγρών μεταφοράς θερμότητας, αποδεικνύουν τη δυνατότητα προστασίας αυτών των υλικών από τη διάβρωση και την οξειδωση. Με βάση αυτά τα αποτελέσματα, οι ενώσεις  $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co})_{13-x}\text{Si}_x$  έχουν ένα καλό δυναμικό για εφαρμογές μαγνητικής ψύξης σε θερμοκρασία δωματίου. [12]

## 5.8 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟΙ ΚΥΚΛΟΙ ΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

### 5.8.1 ΕΝΩΣΕΙΣ ΔΥΣΠΡΟΣΙΟΥ-ΒΑΝΑΔΙΟΥ ΚΑΙ ΓΑΔΟΛΙΝΙΟΥ-ΓΑΛΛΙΟΥ

Τα ψυγεία υψηλής ισχύος που χρησιμοποιούν αδιαβατική απομαγνήτιση είναι αντικείμενο ενδιαφέροντος. Ο Delruech και οι συνάδελφοι του περιέγραψαν πρόσφατα ένα συγκεκριμένο τύπο παλινδρομικής συσκευής που λειτουργεί μεταξύ 1,8 K και 4.2 K. Το παραμαγνητικό άλας ήταν θειικό γαδολίνιο και η ψυκτική ισχύς ήταν περίπου 0,5 W. Οι Lacaze et al. χρησιμοποίησαν την ίδια συσκευή με μονούς κρυστάλλους  $Gd_3Ga_5O_{12}$  και η ψυκτική ισχύς ήταν περισσότερο από 1 W σε 1,8 K. Έδειξαν ότι το  $Gd_3Ga_5O_{12}$  είναι ένα καλό υλικό για αδιαβατική απομαγνήτιση, σε αυτό το εύρος θερμοκρασίας. Από γενική άποψη, οι βασικές προδιαγραφές που απαιτούνται για ένα τέτοιο ψυγείο είναι υψηλή ψυκτική ισχύς, η δυνατότητα χρήσης μέτριου μαγνητικού πεδίου, και η αναγκαιότητα της λειτουργίας ανάμεσα σε δύο πηγές των οποίων οι θερμοκρασίες καθορίζονται σύμφωνα με το πρακτικό πρόβλημα. Όλα τα παραπάνω χαρακτηριστικά δεν μπορεί να επιβληθούν αυθαίρετα αλλά εξαρτώνται από την παραμαγνητική ουσία που χρησιμοποιείται στο μηχάνημα και τον θερμοδυναμικό κύκλο που πραγματοποιείται. Η σύγκριση μεταξύ των δύο πιθανών κύκλων, π.χ. κύκλου Carnot και του μαγνητικού ισοδύναμου του κύκλου Ericsson, έγινε από τον Delruech και τους συναδέλφους του, και ο τύπου Ericsson κύκλος βρέθηκε να είναι ο πιο ενδιαφέρον, όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία της θερμής πηγής. Αυτές οι δύο κύκλοι έχουν την ίδια θεωρητική απόδοση. [16]

Στην εργασία τους παρουσίασαν τα αποτελέσματα των μετρήσεων εντροπίας του  $DyVO_4$  (βαναδικού δυσπρόσιου) και  $Gd_3Ga_5O_{12}$  (γαδολίνιο γάλλιο γρανάτης) που απεικονίζει την δυνατότητα χρήσης αυτών των ενώσεων ή ένα μίγμα τους για να επιτευχθεί μαγνητική ψύξης με τη χρήση ενός κύκλου τύπου Ericsson με μια θερμή πηγή σε υψηλή θερμοκρασία ( $T > 20$  K). [16]

Έχει δοθεί έμφαση στη χρήση ενός σύνθετου υλικού για την επίτευξη μαγνητικής ψύξης.  $DyVO_4$  και  $Gd_3Ga_5O_{12}$  έχουν επιλεγεί για το σκοπό αυτό λόγω των συμπληρωματικών ιδιοτήτων τους και τα συμπεράσματα της μελέτης έχουν ως εξής: 1) Το εύρος θερμοκρασίας ήταν σημαντικά αυξημένο και βρέθηκε να είναι δυνατή η ψύξη μεταξύ 25 K και 2K. 2) Η ψυκτική ισχύς βρέθηκε να είναι μεγάλη λόγω της δυνατότητας χρησιμοποίησης ενός υψηλού μαγνητικού πεδίου και μιας μεγάλης διαφοράς εντροπίας. 3) Βρέθηκαν στοιχεία για τη δυνατότητα εσωτερικής μεταφοράς θερμότητας. [16]

### 5.8.2 ΕΝΩΣΕΙΣ ΓΑΔΟΛΙΝΙΟΥ-ΤΕΡΒΙΟΥ

Τα καινοτόμα υλικά με υψηλό μαγνητοθερμιδικό φαινόμενο τα οποία είναι φθηνότερα, πιο εύκολο να παραχθούν ή να έχουν καλύτερες φυσικές και χημικές ιδιότητες από το Gd, προκειμένου να βρεθούν πιθανοί υποψήφιοι για εμπορικά μαγνητικά ψυγεία σε θερμοκρασία δωματίου, ανήκουν σε πολλές οικογένειες, όπως κράματα Gd με βάση το ως  $Gd_{0.74} Tb_{0.26}$ ,  $Gd_5 (Si_x Ge_{1-x})_4$  και ούτω καθεξής, μαγγανιώδης ενώσεις όπως  $MnFeP_x As_{1-x}$ , κλπ, περοσκίτικες ενώσεις όπως  $La (Fe_{1-x} Si_{1-x})_2$  και άλλες. Για την αξιολόγηση αυτών των υλικών, οι θεωρητικές και πειραματικές εργασίες έχουν ως επί το πλείστον επικεντρωθεί στην ισοθερμική αλλαγή εντροπίας τους και την αδιαβατική θερμοκρασιακή αλλαγή. Οι αποδόσεις των ψυκτικών κύκλων αυτών των υλικών έχουν σπάνια διερευνηθεί. Στην πραγματικότητα, για ένα μαγνητικό ψυγείο θερμοκρασίας δωματίου, είναι σημαντικό και χρήσιμο να ερευνηθεί η κυκλική απόδοση των εμπλεκόμενων υλικών στη μαγνητική ψύξη. [17]

Με τα πειραματικά χαρακτηριστικά της θερμοχωρητικότητας ισο-πεδίου και της αλλαγής μαγνητικής εντροπίας με τη θερμοκρασία των υλικών Gd,  $Gd_{0.74} Tb_{0.26}$  ή  $(Gd_{3.5} Tb_{1.5}) Si_4$ , σχεδιάστηκε ο σχετικός ψυκτικός κύκλος Brayton που λειτουργεί με αυτά τα υλικά ως ψυκτικό υλικό. Χρησιμοποιώντας θερμοδυναμική ανάλυση και μεθόδους υπολογισμού αριθμητικής τιμής αναλύονται και υπολογίζονται, η μη τέλεια ποσότητα αναγέννησης, οι καθαρές ποσότητες ψύξης και ο COP αυτών των κύκλων μαγνητικής ψύξης Brayton. Επιπλέον, αξιολογούνται και συγκρίνονται τα χαρακτηριστικά των επιδόσεων αυτών των κύκλων ψύξης Brayton. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν μπορεί να παρέχουν κάποιο νέο μήνυμα για το βέλτιστο σχεδιασμό των πραγματικών μαγνητικών ψυγείων θερμοκρασίας δωματίου. [17]

Με βάση τις πειραματικές χαρακτηριστικές καμπύλες του ισο-πεδίου η θερμοχωρητικότητα μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία για το Gd,  $Gd_{0.74} Tb_{0.26}$  και  $(Gd_{3.5} Tb_{1.5}) Si_4$ , υπολογίζεται η αντίστοιχη εντροπία έναντι των καμπύλων θερμοκρασίας, και τότε αυτά χρησιμοποιούνται για να οριστεί ο αναγεννητικός κύκλος ψύξης Brayton και οι σχετικές θερμοδυναμικές ποσότητες αυτών των ψυκτικών κύκλων αναλύονται και υπολογίζεται. Τα αποτελέσματα είναι χρήσιμα για την επιλογή ενός μαγνητικού υλικού σύμφωνα με τα αναγεννητικά χαρακτηριστικά του. Τα αποτελέσματα του υπολογισμού δείχνουν ότι γενικά, το  $Gd_{0.74} Tb_{0.26}$  παρουσιάζει τη μεγαλύτερη ποσότητα ψύξης σε σύγκριση με το Gd και το  $(Gd_{3.5} Tb_{1.5}) Si_4$  και από τις απόψεις της ικανότητας ψύξης και του COP, ένας αναγεννητικός μαγνητικός ψυκτικός κύκλος Brayton θα πρέπει να σχεδιαστεί στη σωστή πλευρά του  $T_0$ . [17]

## 5.9 ΜΑΓΝΗΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΓΙΑ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΠΑΝΩ ΑΠΟ ΤΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΔΩΜΑΤΙΟΥ

### 5.9.1 ΕΝΩΣΕΙΣ ΓΑΔΟΛΙΝΙΟΥ-ΝΙΚΕΛΙΟΥ

Τα μαλακά μαγνητικά άμορφα κράματα για εφαρμογή στη μαγνητική ψύξη έχουν διάφορα πλεονεκτήματα, όπως η χαμηλή μαγνητική και θερμική υστέρηση, υψηλή ηλεκτρική αντίσταση (η οποία θα μειώσει τα δινορεύματα θέρμανσης που προκύπτουν από το μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο), ενισχυμένη αντοχή στη διάβρωση, καλές μηχανικές ιδιότητες, και ρυθμιζόμενη θερμοκρασία Curie ( $T_c$ ). Επιπλέον, ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών μετάβασης μαγνητική διάταξης και μια μεγάλη τιμή RC κάνει αυτή τη σειρά των υλικών που είναι κατάλληλα για τον κύκλο ψύξης Ericsson να είναι από τους πιο ανταγωνιστικούς τύπους ψυκτικών υλικών. Προς το παρόν, οι έρευνες σε άμορφα μαγνητικά ψυκτικά εστιάζονται κυρίως στα κράματα βαρέων σπάνιων γαιών και τα κράματα μεταβατικών μετάλλων. [18]

Τα δυαδικά κράματα βαρέων σπάνιων γαιών (HRE) - μεταβατικών μετάλλων (TM) έχουν μεγάλες μαγνητικές ροπές και σύνθετες μαγνητικές δομές. Οι μαγνητικές μεταβάσεις των κραμάτων άμορφων μετάλλων σπάνιων γαιών με Fe, Ni, ή Co έχουν διευρυνθεί. Επίσης οι τιμές  $\Delta S_M$  και RC είναι μεγάλες στα δυαδικά άμορφα κράματα Gd-Co. [18]

Τα άμορφα κράματα σε μορφή «κορδέλας»  $Gd_{68-x}Ni_{32+x}$  ( $x = -3, 0, 3$ ) διατάσσονται σιδηρομαγνητικά και υφίστανται δεύτερης τάξης μεταβάσεις σε θερμοκρασίες Curie. Η αλλαγή σύνθεσης έχει αμελητέα επίδραση στις θερμοκρασίες Curie των  $Gd_{68-x}Ni_{32+x}$ . Επίσης έχουν μεγάλες τιμές  $\Delta S_M$  και RC. Η μέγιστη αλλαγή ισοθερμικής μαγνητικής εντροπίας ( $-\Delta S_M$ )<sub>max</sub> και τιμή RC του  $Gd_{71}Ni_{29}$  ήταν  $9,0 J kg^{-1} K^{-1}$  και  $724 J kg^{-1}$ , αντίστοιχα. Αμελητέα υστέρηση και μεγάλες τιμές  $\Delta S_M$  και RC υποδηλώνουν ότι τα  $Gd_{68-x}Ni_{32+x}$  είναι καλοί υποψήφιοι για την ενεργό μαγνητική ψύξη που λειτουργεί σε θερμοκρασίες γύρω στους 120 K. [18]

### 5.9.2 ΕΝΩΣΕΙΣ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ

Οι ενισχυμένοι μαγγανίτες θα πρέπει να είναι ένα από τα πιο ελπιδοφόρα υλικά καθώς η θερμοκρασία Curie τους και η μαγνητική μεταβατική φάση εξαρτάται έντονα από την ενίσχυση σε μαγγάνιο και η μαγνητική ψύξη μπορεί να πραγματοποιηθεί σε μεγάλο εύρος θερμοκρασίας. Το μαγνητοθερμιδικό φαινόμενο επάγεται από τη σύζευξη των μαγνητικών υποπλεγμάτων με ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, το οποίο μεταβάλλει το μαγνητικό μέρος της συνολικής εντροπίας λόγω της διακύμανσης του μαγνητικού πεδίου. Για τους μαγγανίτες, η μεγάλη μαγνητική αλλαγή εντροπίας επανεξετάστηκε ενώ προέρχεται από το ρόλο της περιδινητικής σύζευξης πλέγματος στην διαδικασία μαγνητικής διάταξης. Η μελέτη του μαγνητοθερμιδικού φαινομένου σε δείγμα σκόνης  $La_{0.8}Ba_{0.1}Ca_{0.1}Mn_{0.97}Fe_{0.03}O_3$  (LBCMFO), γύρω



από τη θερμοκρασία Curie, έχει παρατηρήσει μια μεγάλη μαγνητική αλλαγή εντροπίας και οι μεταβολές της μαγνητικής εντροπίας και αδιαβατικής θερμοκρασίας σε μέτρια μαγνητικά πεδία είναι αρκετά σημαντικές. Τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι το LBCMFO έχει τη δυνατότητα για μαγνητική ψύξη παραπάνω από τη θερμοκρασία δωματίου. Το δείγμα δείχνει μετάβαση φάσης δεύτερης τάξης παραμαγνητικής-σιδηρομαγνητικής γύρω στους 281 K με μια μεγάλη μαγνητική αλλαγή εντροπίας σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασίας, το οποίο είναι συγκρίσιμο με άλλους μαγγανίτες. [19]

## 5.10 ΥΣΤΕΡΗΣΗ

Σε πολλά σιδηρομαγνητικά υλικά η σχέση μεταξύ ανάμεσα στη μαγνήτιση και το εξωτερικό πεδίο είναι διαφορετική όταν αυξάνει το πεδίο, από εκείνη όταν ελαττώνεται το πεδίο. Αν, με το υλικό σε κατάσταση κόρου, το εξωτερικό πεδίο μηδενιστεί, η μαγνήτιση του δεν μηδενίζεται. Τέτοια ακριβώς συμπεριφορά χαρακτηρίζει τους μόνιμους μαγνήτες, οι οποίοι διατηρούν σχεδόν όλη τους τη μαγνήτιση κόρου όταν μηδενιστεί το πεδίο που τους μαγνήτισε. Για να απαλλαγεί το υλικό από τη μαγνήτιση αυτή θα πρέπει να του εφαρμοστεί ένα μαγνητικό πεδίο προς την αντίθετη κατεύθυνση. Αυτή η συμπεριφορά ονομάζεται υστέρηση. [10]

Τα υλικά ενδιαφέροντος για τη μαγνητική ψύξη περιλαμβάνουν σπάνιες γαίες με βάση σιδηρομαγνήτες, όπως Gd, Y-Fe και Gd-Fe με σημείο Curie περίπου σε θερμοκρασία δωματίου, και κράματα όπως Gd-Si-Ge, τα οποία εμφανίζουν το λεγόμενο γιγαντιαίο μαγνητοθερμιδικό φαινόμενο, συνδεδεμένο με την παρουσία της πρώτης τάξης μετασχηματισμού φάσης που προκαλείται από το μαγνητικό πεδίο. Η τεχνολογική προοπτική που προέκυψε από την εισαγωγή αυτής της νέας οικογένειας υλικών έχει συνοδευτεί από ένα αυξανόμενο ενδιαφέρον για τις φυσικές τους ιδιότητες, συμπεριλαμβανομένων, των θερμοκρασιακών αλλαγών και αλλαγών εντροπίας, που επιτυγχάνονται από το μαγνητικό πεδίο. Στο πλαίσιο αυτό, το γεγονός ότι το υλικό εμφανίζει υστέρηση απαιτεί μια καλύτερη φυσική κατανόηση του ρόλου της μη αναστρεψιμότητας στη διαδικασία μαγνήτισης[10]

Εντός των ορίων της θερμοδυναμικής ισορροπίας όλοι οι μηχανισμοί της κλασικής θερμοστατικής Gibbs μπορούν με επιτυχία να περιγράψουν τα υλικά και να δούμε την απόδοση των θερμοδυναμικών κύκλων. Για παράδειγμα, η θερμοκρασιακή αλλαγή ή η αλλαγή εντροπίας που οφείλεται σε ένα μαγνητικό πεδίο  $H$  μπορεί να προέρχεται από την γραφική παράσταση της ειδικής εντροπίας  $s(T, H)$ . Η απόδοση των διαφόρων κύκλων (Carnot, Ericsson, Bryton, AMR) μπορεί να προέρχονται απευθείας από αυτά τα διαγράμματα. Ωστόσο, εάν το υλικό παρουσιάζει υστέρηση, το διάγραμμα  $s-T$  δεν είναι πλέον επαρκές για να περιγράψει τη συμπεριφορά του υλικού. Παραγωγή εσωτερικής εντροπίας λαμβάνει χώρα κατά τη διαδικασία μαγνήτισης και απαιτείται μια συγκεκριμένη προσέγγιση στην συμπεριφορά του υλικού. [10]

## 5.11 ΔΙΑΒΡΩΣΗ

Η ανταλλαγή θερμότητας μεταξύ των μαγνητικών ψυκτικών υλικών  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$  και του φορτίου θα πρέπει να γίνει μέσω ρευστού γιατί σε μαγνητικά ψυγεία, οι ενώσεις  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$  λειτουργούν σε στερεά κατάσταση. Τα περισσότερα από τα πρωτότυπα ψυγεία χρησιμοποιούν νερό ή υγρά με βάση το νερό ως μέσα ανταλλαγής θερμότητας. Ωστόσο, οι ενώσεις  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$  θα διαβρωθούν σε νερό χωρίς προστασία, έτσι επηρεάζεται άμεσα η απόδοση καθώς και η διάρκεια ζωής των μαγνητικών ψυγείο. [11]

Η διάβρωση του  $\text{La}(\text{Fe}_{0.94}\text{Co}_{0.06})_{11.7}\text{Si}_{1.3}$  σε αποσταγμένο νερό προκαλείται από ηλεκτροχημική ανομοιογένεια της επιφάνειας ένωσης. Λόγω της διαφοράς δυναμικού του ηλεκτροδίου μεταξύ των φάσεων, μικρο κύτταρα σχηματίζονται εύκολα μεταξύ των φάσεων στην επιφάνεια του δείγματος όταν το δείγμα βυθίζεται σε αποσταγμένο νερό. Τα αποτελέσματα SEM δείχνουν ότι η διάβρωση συμβαίνει στη μήτρα κυρίως γύρω από τη  $\alpha$ -Fe φάση, η οποία είναι διαφορετική από το NdFeB. Αυτό δείχνει ότι η διαφορά δυναμικού του ηλεκτροδίου μεταξύ φάσης μήτρας και  $\alpha$ -Fe φάσης είναι μεγαλύτερο από ότι μεταξύ La-φάσης και  $\alpha$ -Fe φάσης. Έτσι η ηλεκτροχημική αντίδραση λαμβάνει χώρα ευκολότερα μεταξύ φάσης μήτρας και  $\alpha$ -Fe φάσης. Κατά τη διαδικασία της διάβρωσης, η  $\alpha$ -Fe φάση λειτουργεί ως κάθοδος, ενώ η φάση μήτρας λειτουργεί ως άνοδος για να διαβρωθεί. Η διάβρωση συμβαίνει στη μήτρας παραπλευρώς στην  $\alpha$ -Fe στην αρχή και εκτείνεται προς τα έξω όσο περνάει ο καιρός. [11]

Τα τελικά προϊόντα της διάβρωσης είναι  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma$ -Fe(OOH),  $\text{Co}(\text{OH})_2$  και  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  αντίστοιχα. Η διάβρωση έχει μειώσει την μάζα της φάσης μήτρας, ως αποτέλεσμα είχε τη μείωση της αλλαγής της μέγιστης μαγνητικής εντροπίας της ένωσης. [11]

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΜΑΓΝΗΤΙΚΗΣ ΨΥΞΗΣ**

### **6.1 ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΠΕΔΙΟΥ**

#### **6.1.1 ΑΝΑΒΑΘΜΙΣΜΕΝΟΣ ΜΑΓΝΗΤΗΣ HALBACH**

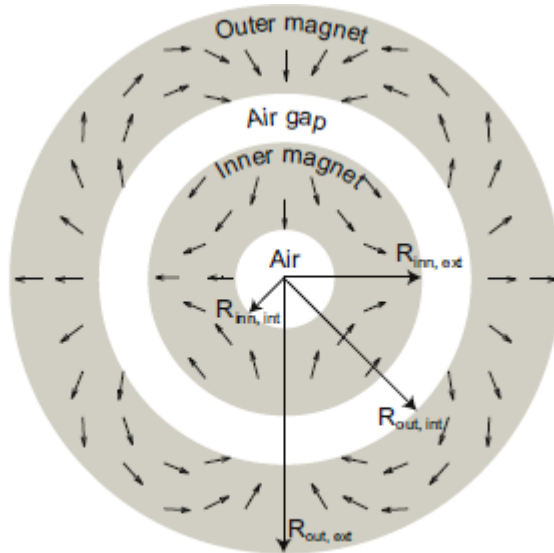
Μια διάταξη μαγνητών Halbach είναι μια ενδιαφέρουσα διάταξη με μόνιμους μαγνήτες για να αυξηθεί το μαγνητικό πεδίο σε μια πλευρά της συστοιχίας ενώ το ακυρώνει στην άλλη πλευρά. Αυτό το μοτίβο μαγνήτη κοινώς ονομάζεται σειρά Halbach. [20]

Ο μαγνήτης έχει σχεδιαστεί για μια κυλινδρική περιστρεφόμενη μαγνητική συσκευή ψύξης, στην οποία πλάκες μαγνητοθερμιδικού υλικού περιστρέφονται σε ένα διάκενο μεταξύ μιας εξωτερικής και μιας εσωτερικής κυλινδρικής μαγνητικής δομής. Οι διαστάσεις του σχεδίου, που έχουν επιλεγεί με βάση το επιθυμητό θερμοκρασιακό εύρος και την ικανότητα ψύξης της συσκευής, είναι τέτοιες ώστε ο όγκος μεταξύ του εσωτερικού και του εξωτερικού μαγνήτη είναι 4L. Η μαγνητική συσκευή ψύξης είναι σχεδιασμένη έτσι ώστε ο μαγνήτης πρέπει να παρέχει τέσσερις περιοχές υψηλής πυκνότητας ροής και τέσσερις περιοχές χαμηλής πυκνότητας ροής στο διάκενο αέρα μεταξύ των δύο μαγνητών. [20]

Ένα παρόμοιο μαγνητικό ψυγείο παρουσιάζεται, δηλαδή με ένα σταθερό μαγνήτη και ένα μαγνητοθερμιδικό περιστρεφόμενο υλικό, όπου το σχέδιο μαγνήτη παράγει ένα μαγνητικό πεδίο μεταξύ 0,1 και 1T σε τέσσερις περιοχές χαμηλού και τέσσερις υψηλού πεδίου. Περιστροφικά μαγνητικά ψυγεία, όπου ο μαγνήτης περιστρέφεται και το μαγνητοθερμιδικό υλικό διατηρείται σταθερό υπάρχουν σε πολλές έρευνες. Ένα απ' αυτά σχέδια χρησιμοποιεί ορθογώνιους μαγνήτες, ενώ τα άλλα δύο χρησιμοποιούν πολύ ακανόνιστα σχέδια μαγνητών. Το παραγόμενο μαγνητικό πεδίο είναι μεταξύ 1,0 και 1.9T, παρόλο που η τελευταία τιμή βασίζεται σε δύο τρισδιάστατες αριθμητικές προσομοιώσεις οι οποίες είναι γνωστό ότι υπερεκτιμούν το μέγεθος του μαγνητικού πεδίου, εκτός από πολύ μεγάλες προσομοιώσεις. [20]

Με βάση την αριθμητική προσομοίωση της διαδικασίας της αναγεννητικής μαγνητικής ψύξης, το μήκος της συσκευής επιλέχθηκε να είναι 250 χιλιοστά. Με βάση τις πρακτικές απαιτήσεις της μηχανικής, όπως καθώς και να υπάρχει αρκετός χώρος για τον εσωτερικό μαγνήτη, επιλέχθηκε η εξωτερική ακτίνα του εσωτερικού μαγνήτη του 70 χιλιοστά και η εσωτερική ακτίνα του εξωτερικού μαγνήτη 100 mm. Ο αναγεννητής μόνος του μπορεί να αποτελείται είτε από πλάκες ή συσκευασμένο στρώμα του μαγνητοθερμιδικού υλικού. Οι διαστάσεις, το σχήμα και η στοίβαξη των πλακών ή οι διαστάσεις και το σχήμα των συσκευασμένων πλακών ποικίλουν, και η απόδοση της συσκευής ψύξης θα εξαρτάται από αυτές τις παραμέτρους. Το μαγνητοθερμιδικό υλικό περιέχεται σε μια πλαστική δομή με χαμηλή θερμική αγωγιμότητα, έτσι ώστε η μεταφορά θερμότητας μεταξύ του μαγνήτη και του μαγνητοθερμιδικού υλικού να διατηρείται σε χαμηλά επίπεδα. Καθώς το μαγνητοθερμιδικό υλικό περιστρέφεται στο μαγνητικό πεδίο θα υπάρξουν δινορεύματα που προκαλούνται στο μαγνητοθερμιδικό υλικό. Η θέρμανση που οφείλεται σε αυτό το ρεύμα είναι αμελητέα, διότι η μαγνήτιση είναι μικρή και η ταχύτητα περιστροφής είναι μόνο της τάξης

του 1 Hz. Ένα σχέδιο μαγνήτη που ικανοποιεί την απαίτηση της δημιουργίας τεσσάρων περιοχών υψηλής και χαμηλής πυκνότητας ροής είναι ο σχέδιο ομόκεντρου κυλίνδρου Halbach. [20] (Σχ. 6.1)



**Σχήμα 6.1:** Ο σχεδιασμός ομόκεντρου κυλίνδρου Halbach. Η κατεύθυνση του μαγνητισμού εμφανίζεται ως βέλη. Οι διαφορετικές ακτίνες υποδεικνύονται. Πηγή: [20]

### 6.1.2 ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΙΚΟΣ ΜΟΝΙΜΟΣ ΜΑΓΝΗΤΗΣ

Το μαγνητικό πεδίο του μαγνητικού ψυκτικού κύκλου μπορεί να παρέχεται από έναν ηλεκτρομαγνήτη, υπεραγώγιμο ή μόνιμο μαγνήτη. Η πρακτική εφαρμογή του φάσματος της θερμοκρασίας δωματίου χρησιμοποιεί μόνιμους μαγνήτες για την παραγωγή του μαγνητικού πεδίου. Παραλλαγές στο μαγνητικό πεδίο μπορεί να γίνει με φυσικό τρόπο κινώντας είτε το μαγνητικό αναγεννητή ή το μαγνήτη σχετικά το ένα με το άλλο, είτε γραμμικά σε μια παλινδρομική συσκευή ή περιστροφικά σε μια περιστροφική διάταξη. [21]

Η συσκευή που αναπτύχθηκε στο Εργαστήριο Ψύξης (LTF) του Πανεπιστημίου του Σαλέρνο είναι ένα μαγνητικό ψυγείο περιστροφικού μόνιμου μαγνήτη με ένα στατικό μαγνητοθερμιδικό υλικό και ένα περιστρεφόμενο μαγνήτη. Είναι ένα μαγνητικό ψυγείο που χαρακτηρίζεται από μια περιστρεφόμενη ομάδα των μόνιμων μαγνητών που πραγματοποιείται μέσω μιας συστοιχίας διαμόρφωσης Halbach που είχε τροποποιηθεί για είναι σε θέση να εγγυηθεί ένα μέγιστο μαγνητικό πεδίο του 1.25T σε δύο περιοχές με ένα υψηλό μαγνητικό πεδίο και ένα μαγνητικό πεδίο 0.01T σε δύο περιοχές με χαμηλό μαγνητικό πεδίο όταν το χάσμα ελεύθερου αέρα (περιοχή μαγνήτισης) είναι 43 χιλιοστά. Το Γαδολίνιο έχει επιλεγεί ως το μαγνητικό ψυκτικό μέσο και απιονισμένο νερό χρησιμοποιείται ως αναγεννητικό υγρό. Για την πρόληψη της διάβρωσης του γαδολινίου έχουμε υιοθετήσει έναν αναστολέα διάβρωσης. Το μαγνητοθερμιδικό υλικό

στεγάζεται σε οκτώ αναγεννητές, το καθένα από αυτά με ύψος 20 mm, μήκους 45 mm, και ένα πλάτος 35 mm, ως αποτέλεσμα, ο λόγος διαστάσεων είναι 1.5 και ο διαθέσιμος όγκος είναι 31,5 cm<sup>3</sup>. Η συνολική μάζα του γαδολινίου είναι 1,20 kg, σε σχήμα στρώματος συσκευασμένων σφαιρών (400-500 μm) .Οι αναγεννητές διαδοχικά μαγνητίζονται και απομαγνητίζονται με την περιστροφή των μαγνητών και υποστηρίζονται από δομή αλουμινίου με κενό 45 μοιρών . Αυτή η συναρμολόγηση περιορίζεται στον στάτορα της περιστροφικής βαλβίδας και στο πλαίσιο της συσκευής. Μια περιστροφική βαλβίδα που συνδυάζεται μηχανικά με το μαγνητικό πεδίο της γεννήτριας προσδίδει την κατεύθυνση του ρευστού μεταφοράς θερμότητας μέσω των αναγεννητών. Η συχνότητα του κύκλου ( $f_{AMR}$ ) καθορίζεται από την περιστροφή των μαγνητών, ειδικά, για κάθε περιστροφή των μαγνητών, κάθε αναγεννητής πραγματοποιεί δυο κύκλους AMR. Ένα υδραυλικό σύστημα που λαμβάνεται με τον συνδυασμό μιας περιστροφικής βαλβίδας και μια αντλίας διασφαλίζει την ορθή κατανομή του αναγεννημένου ρευστού σε κάθε συνιστώσα της συσκευής, σύμφωνα με τις φάσεις του κύκλου AMR. Ο συνολικός ρυθμός ροής του υγρού που εισέρχεται στην περιστροφική βαλβίδα είναι χωρισμένος σε δύο ίσα μερίδια και στη συνέχεια μεταφέρεται προς τους αναθερμαντήρες. Σε κάθε στιγμή, υπάρχουν τέσσερις αναγεννητές υδραυλικά συνδεδεμένοι ο ένας στον άλλο που υπόκεινται στην ροή ρευστού: ένα ζευγάρι είναι μαγνητισμένο και ένα άλλο είναι απομαγνητισμένο. Την ίδια ώρα, οι υπόλοιπες τέσσερις αναγεννητές αποσυνδέονται από το υδραυλικό κύκλωμα για να υποστούν αδιαβατική θερμοκρασιακή αλλαγή. [21]



Με βάση τις προδιαγραφές σχεδιασμού, η αναλογία μεταξύ μιας περιόδου μαγνήτισης και της περιόδου ροής υγρού είναι 1:1 και η διάρκειά τους επιβάλλεται από την ταχύτητα περιστροφής των μαγνητών. [21]

Το σύστημα κίνησης αποτελείται από ένα κινητήρα συνεχούς ρεύματος χωρίς ψήκτρες που περιστρέφει τους μαγνήτες στη μεταβλητή ταχύτητα μεταξύ 0,1 και 1 Hz. Ένας ψηφιακός κωδικοποιητής και ένας ελεγκτής προγραμματιζόμενης ταχύτητας ολοκληρώνει το σύστημα κίνησης. Αυτό οδηγεί σε μια διαθέσιμη μέγιστη συνεχή ροπή 70 N m σε 54 rpm. Μια φωτογραφία της 8Mag φαίνεται στο Σχ. 6.2. [21]

Σχήμα 6.2: H 8Mag. Πηγή: [21]

Για τη μείωση των συνολικών απωλειών πίεσης, υιοθετήσαμε σωλήνες με μεγαλύτερες διαμέτρους. Συγκεκριμένα, αντικαταστήσαμε τους σωλήνες που είχαν εσωτερική διάμετρο 4 mm με σωλήνες που είχαν εσωτερική διάμετρο 6 mm, με την εξαίρεση των τμημάτων σύνδεσης της βαλβίδας-αναγεννητή. [21]

Για τη μέτρηση της ψύξης που παρέχεται, ένας ψυχρός εναλλάκτης θερμότητας έχει κατασκευαστεί με τον συνδυασμό της ηλεκτρικής αντίστασης με ένα θερμικά μονωμένο δοχείο πίεσης. Μια μεταβλητή τάση τροφοδοσίας τροφοδοτεί την ηλεκτρική αντίσταση για την παροχή ένας θερμικού φορτίο που είναι μεταβλητό από 0 έως 500W. Το νερό, η θερμοκρασία του οποίου μπορεί να ρυθμιστεί από έναν ηλεκτρικό θερμαντήρα που διαχειρίζεται από έναν ελεγκτή PID, χρησιμοποιείται ως δευτερεύον ρευστό σε έναν θερμό εναλλάκτη θερμότητας. [21]

Ως αποτέλεσμα, λαμβάνοντας υπόψη ότι η μηχανή προσφέρει μια μείωση των θερμικών απωλειών, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι οι δοκιμές που παρουσιάζονται εδώ δείχνουν ελπιδοφόρες παραστάσεις. Αν και θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα αποτελέσματα αυτά μπορεί να ξεπεραστούν εύκολα από τα συστήματα συμπίεσης ατμού, η συσκευή πέτυχε τους στόχους της συνεχούς ψύξης, της απλής κατάστασης λειτουργίας, του συμπαγή σχεδιασμού της μηχανής, του ευρέως φάσματος λειτουργικών συνθηκών, των υψηλών συχνοτήτων λειτουργίας και της έντονης μαγνητικής ροής. [21]

### 6.1.3 ΠΕΡΙΣΤΡΕΦΟΜΕΝΟΙ ΜΑΓΝΗΤΕΣ ΣΧΗΜΑΤΟΣ ΡΑΒΔΟΥ

Από τον ορισμό του μαγνητοθερμικού φαινομένου, είναι προφανές ότι τα συστήματα μαγνητικής ψύξης λειτουργούν με διαφορετικό μαγνητικό πεδίο μεταξύ ενός υψηλού επιπέδου και ενός χαμηλού επίπεδο. Έτσι, ο ακόλουθος ορισμός μπορεί να γίνει:

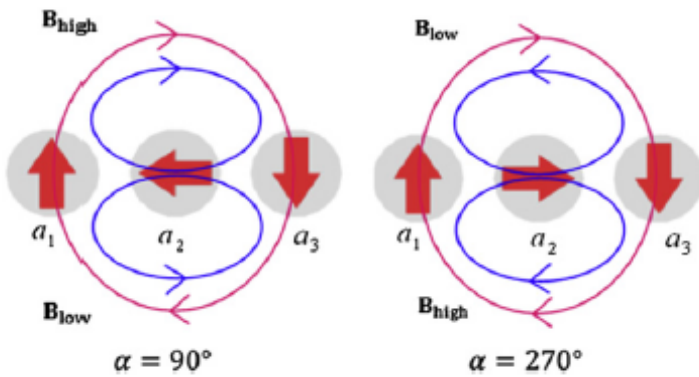
$$\Delta B = B_{high} - B_{low} \quad (6.1)$$

Η προτεινόμενη δομή βασίζεται στο αποτέλεσμα Halbach. Η βασική αρχή της προτεινόμενης δομής μπορεί να απεικονισθεί από 3 μαγνήτες σχήματος ράβδου που ονομάζονται  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  και  $\alpha_3$  με, αντίστοιχα,  $90^\circ$ ,  $\alpha$ ,  $-90^\circ$  γωνίες μαγνήτισης, όπως φαίνεται στο Σχ. 6.3 (όπου  $\alpha$  η σχετική γωνία μεταξύ του  $\alpha_1$  και  $\alpha_2$  μαγνητίσεων και υπολογίζεται από το πρώτο μαγνήτη στο δεύτερο προς τα αριστερά). Ας εξερευνήσουμε τις δύο ειδικές περιπτώσεις όπου  $\alpha = 90^\circ$  και  $\alpha = 270^\circ$  (Λάβετε υπόψη ότι  $\alpha$  είναι μια σχετική γωνία και υπολογίζεται λαμβάνοντας ως σημείο αναφοράς τον πρώτο μαγνήτη και όχι ένα απόλυτο σύστημα συντεταγμένων). [22]

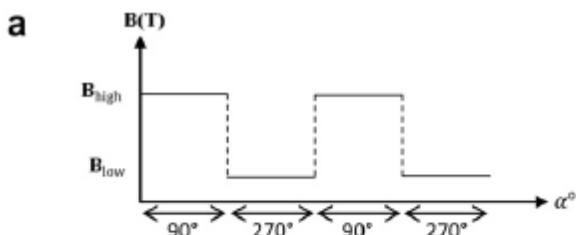
**Περίπτωση 1:**  $\alpha = 90^\circ$  :το μαγνητικό πεδίο δημιουργείται από μόνιμους μαγνήτες  $\alpha_1$  και  $\alpha_3$  προστίθεται στο μαγνητικό πεδίο που δημιουργήθηκε από τον μόνιμο μαγνήτη  $\alpha_2$ , επειδή είναι προς την ίδια κατεύθυνση. Έτσι, στην ανώτερη περιοχή, η πρόσθεση αυτών των μαγνητικών πεδίων δίνει ένα υψηλό μαγνητικό πεδίο. Στην κάτω περιοχή, τα μαγνητικά πεδία είναι αντίθετα και η προσθήκη τους (αφαίρεση σε αυτή την περίπτωση) δίνει μια περιοχή χαμηλού μαγνητικού πεδίου, όπως φαίνεται στο Σχ. 6.3. [22]

**Περίπτωση 2:** αν ο μόνιμος μαγνήτης  $a_2$  περιστρέφεται κατά  $180^\circ$  από την αρχική του θέση (δηλαδή από  $\alpha = 90^\circ$  σε  $\alpha = 270^\circ$ ), το ίδιο φαινόμενο συμβαίνει που περιγράφεται στην περίπτωση 1. Ωστόσο, οι περιοχές υψηλών και χαμηλών μαγνητικών πεδίων αντιστρέφεται. [22]

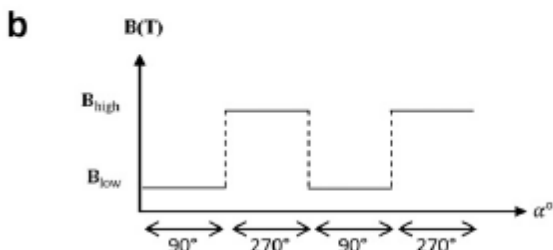
Από τις περιπτώσεις (1) και (2), είναι σαφές ότι, αν ο μαγνήτης  $a_2$  είναι περιστρεφόμενος (ή γυρίζει) συγχρονισμένα μεταξύ  $\alpha = 90^\circ$  και  $\alpha = 270^\circ$ , ένα μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο θα δημιουργηθεί τόσο στην επάνω όσο και στις χαμηλότερες περιοχές όπως φαίνεται στο Σχ. 6.4. Η αρχή που περιγράφηκε παραπάνω εξακολουθεί να ισχύει εάν ο αριθμός των μαγνητών με σχήμα ράβδου αυξάνεται ( $N > 3$ ). Εάν η διαμόρφωση αποτελείται από  $N$  (μόνος αριθμός) μαγνήτες ( $a_1, a_2, a_3, \dots, a_n$ ) δεν πρέπει να περιστρέφονται όλοι οι μαγνήτες αλλά μαγνήτες μόνο ζυγούς αριθμούς δηλαδή ( $a_2, a_4, \dots, a_{n-1}$ ). Το Σχ. 6.3 δείχνει το χάρτη μαγνητικών πεδίων που λαμβάνονται για διαφορετικό αριθμό των μαγνητών ( $N = 3, N = 5$  και  $N = 7$ ) για μια  $\alpha = 90^\circ$  και  $\alpha = 270^\circ$ . Τα αποτελέσματα που φαίνονται στο Σχ. 6.5 είναι πολύ χρήσιμα για το σχεδιασμό και την μοντελοποίηση της τελικής δομής μαγνητικού ψυγείου. Έτσι, ας αναλύσουμε τα αποτελέσματα αυτά. [22]



Σχήμα 6.3: Αρχή λειτουργίας. Πηγή: [22]

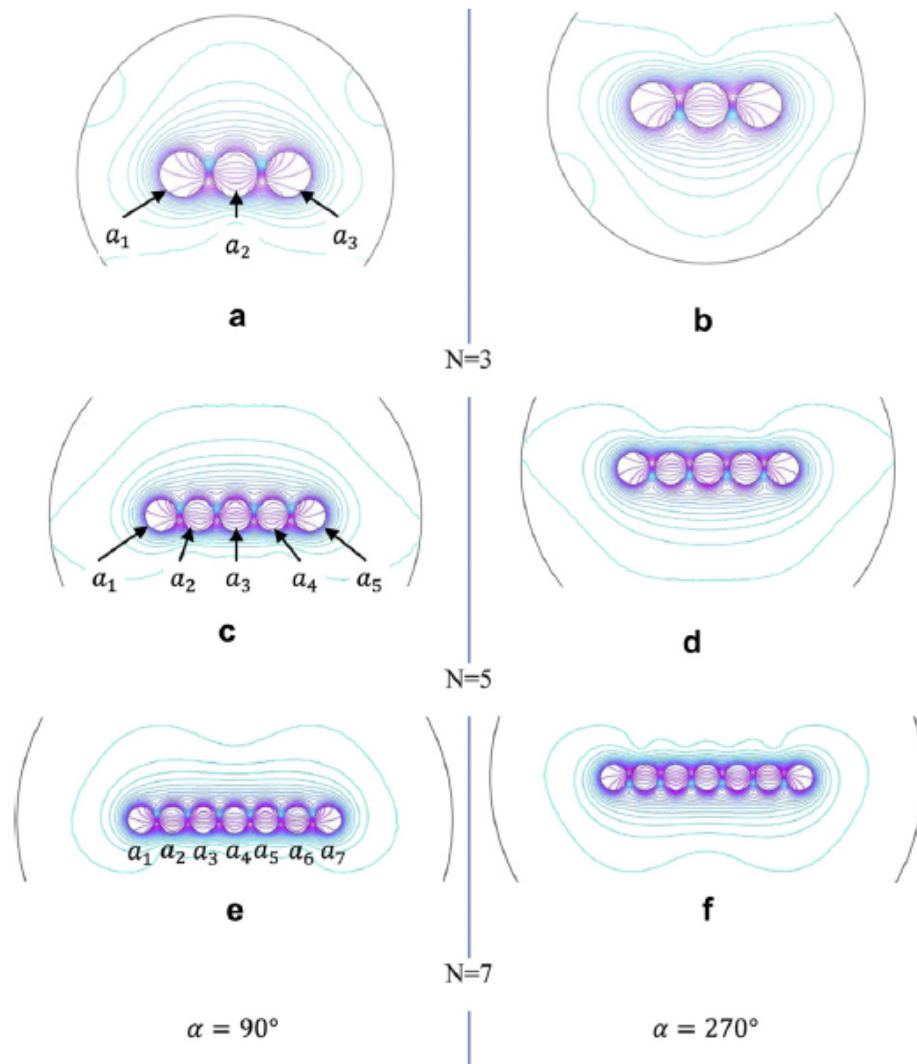


the varying magnetic field obtained in the upper area with respect to  $\alpha$ .



the varying magnetic field obtained in the lower area with respect to  $\alpha$ .

Σχήμα 6.4: Το μαγνητικό πεδίο δημιουργημένο από 3 κάθετα μαγνητισμένους μαγνήτες. Πηγή: [22]



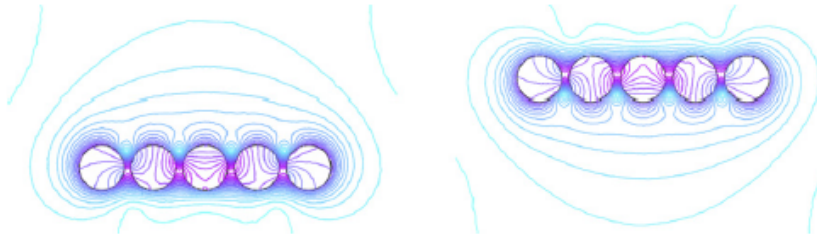
Σχήμα 6.5: Χάρτες μαγνητικού πεδίου που λαμβάνεται με περιστρεφόμενους μαγνήτες για διαφορετικό αριθμό μαγνητών. Πηγή: [22]

1. Για την πρώτη διαμόρφωση ( $N = 3$ ), αν η σχετική γωνία της απομαγνήτισης ( $\alpha$ ) μεταξύ των μαγνητών  $a_1$  και  $a_2$  είναι ίση με  $90^\circ$ , όπως εξηγήθηκε πριν το μαγνητικό πεδίο που παράγεται από τους μαγνήτες  $a_1$  και  $a_3$  προστίθεται στην μία που δημιουργήθηκε από τον  $a_2$  στην ανώτερη περιοχή, αυτό επιτρέπει τη δημιουργία ενός υψηλού μαγνητικού πεδίου σε αυτήν την περιοχή. Αντίθετα, στα μαγνητικά πεδία της κάτω περιοχή αντιτίθενται η μία στην άλλη και η πρόσθεση τους δημιουργεί ένα χαμηλό μαγνητικό πεδίο σε σύγκριση με εκείνο που δημιουργείται στην ανώτερη περιοχή, όπως φαίνεται στο Σχ. 6.5a. Παρ'όλα αυτά, αν ο μαγνήτης  $a_2$  περιστρέφεται κατά  $180^\circ$  από την αρχική τους θέση, ένα χαμηλό μαγνητικό πεδίο θα πρέπει να παρέχεται στην επάνω περιοχή και υψηλό μαγνητικό πεδίο θα πρέπει να παρέχεται στην κάτω περιοχή όπως φαίνεται στο Σχ. 6.5b. [22]
2. Για τη δεύτερη διαμόρφωση όταν ο αριθμός των μαγνητών αυξάνεται σε  $N = 5$ , η αρχή εξακολουθεί να ισχύει και το μαγνητικό πεδίο που δημιουργείται είναι διαφορετικό. Στην ανώτερη περιοχή το μαγνητικό πεδίο που παράγεται από τους μαγνήτες  $a_1, a_3$  και  $a_5$  προστίθενται με εκείνη που δημιουργήθηκε από  $a_2$  και  $a_4$ . Με βάση την ίδια αρχή, οι μαγνήτες θα παρέχουν ένα χαμηλό μαγνητικό πεδίο στην κατώτερη περιοχή (Σχ. 6.5c). Αν οι μαγνήτες  $a_2$  και  $a_4$  γυρίσουν το παραγόμενο μαγνητικό πεδίο θα αναστραφεί από υψηλό σε χαμηλό επίπεδο στην ανώτερη περιοχή και από το χαμηλό στο υψηλό επίπεδο στην κάτω περιοχή, όπως



απεικονίζεται στο Σχ. 6.5d. Επιπλέον, σε αυτή την περίπτωση ( $N = 5$ ) το παραγόμενο μαγνητικό πεδίο είναι πιο ομοιόμορφο από εκείνο δημιουργήθηκε στην πρώτη περίπτωση ( $N = 3$ ).

3. Για τη διαμόρφωση με  $N = 7$ , αφού το πεδίο δημιουργείται από τη συμβολή των περισσότερων μαγνητών από ό, τι σε προηγούμενες περιπτώσεις, το δημιουργούμενο μαγνητικό πεδίο είναι πιο ομοιόμορφο, όπως φαίνεται στο Σχ.6.5e και f. [22]



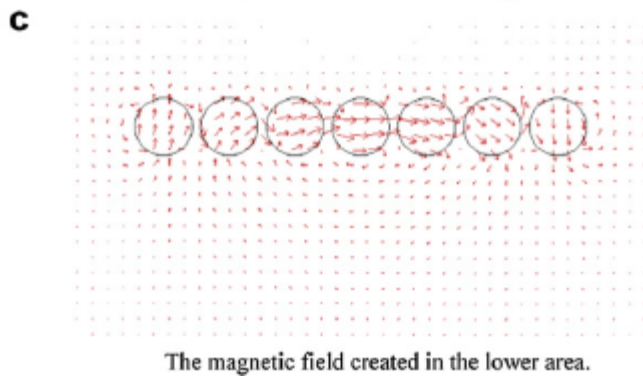
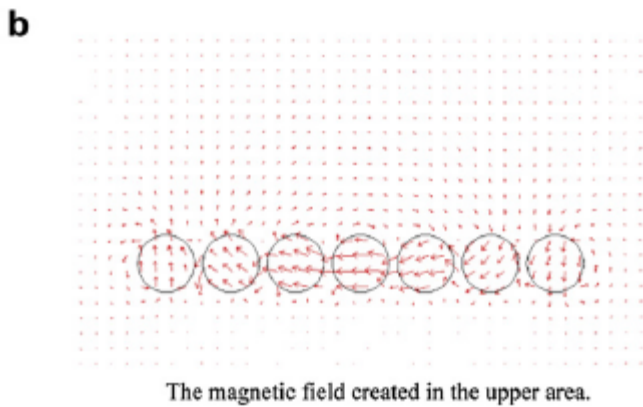
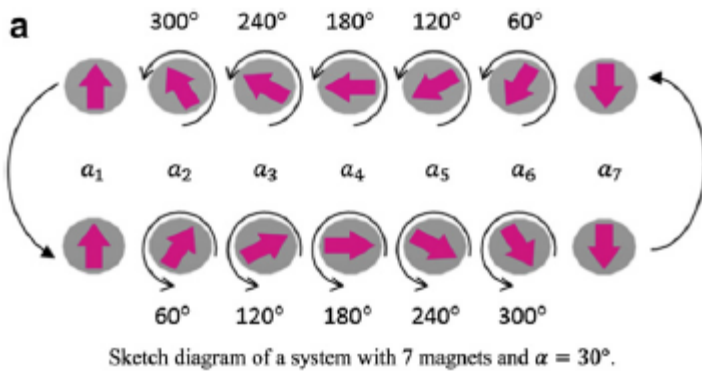
Σχήμα 6.6: Χάρτης μαγνητικού πεδίου που λαμβάνεται με περιστρεφόμενους μαγνήτες για 5 μαγνήτες και  $\alpha=45^\circ$ . Πηγή: [22]

Η αρχή που περιγράφεται στην αρχή αυτού του κεφαλαίου παραμένει επίσης αληθής εάν η σχετική γωνία μαγνήτισης ( $\alpha$ ) είναι διαφορετική μορφής από  $90^\circ$ . Σε μία περισσότερο γενική περίπτωση, εάν ο αριθμός των μαγνητών είναι  $N= 3$  η αρχή ισχύει για: [22]

$$\alpha = 90^\circ \quad (6.2)$$

ή

$$\alpha = \frac{360}{2(N-1)} \quad (6.3)$$



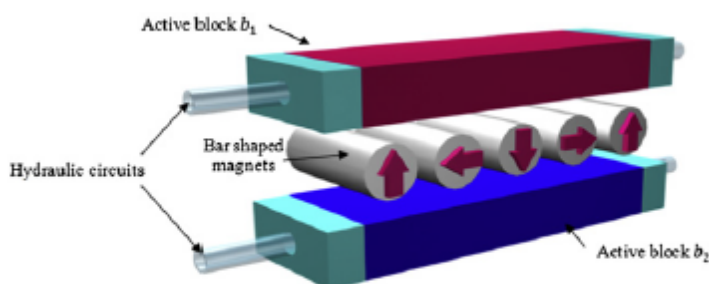
*Σχήμα 6.7: Διάγραμμα και χάρτης μαγνητικού πεδίου λαμβάνεται με περιστρεφόμενους μαγνήτες για 7 μαγνήτες και  $\alpha=30^\circ$ . Πηγή: [22]*

Ας πάρουμε ως παράδειγμα μια διαμόρφωση που αποτελείται από  $N = 5$  μαγνήτες με  $\alpha = 90^\circ$  (Η σχετική γωνία μαγνήτισης μεταξύ δύο διαδοχικών μαγνητών υπολογίζεται στην αριστερόστροφη κατεύθυνση). Το μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο που δημιουργείται από ένα τέτοιο σύστημα φαίνεται στο Σχ. 6.6. Εάν μια διαμόρφωση με τη δεύτερη έκφραση της  $\alpha$  επιλεγεί, το σύστημα γίνεται όλο και πιο περίπλοκη για να διαχειριστεί. Εκτός από το γεγονός ότι ο αριθμός των μαγνητών που περιστρέφεται αυξάνεται, η γωνία περιστροφής του κάθε μαγνήτη είναι διαφορετική και δεν είναι ίση με  $180^\circ$  όπως αυτό στην πρώτη περίπτωση (όπου σε  $\alpha = 90^\circ$ ). Ο αριθμός των μαγνητών που περιστρέφονται δίνεται από: [22]

$$N_r = N - 2 \quad \text{αν } \alpha \neq 90^\circ \quad (6.4)$$

$$N_r = \frac{N - 1}{2} \quad \text{αν } \alpha = 90^\circ \quad (6.5)$$

Όπου  $N$  είναι ο ακέραιος αριθμός όλων των μαγνητών και  $N_r$  είναι το αριθμός των μαγνητών που περιστρέφεται. Για παράδειγμα, σε μια διαμόρφωση με  $N = 5$  μαγνήτες και  $\alpha = 90^\circ$  μόνο δύο μαγνήτες ( $\alpha_2$  και  $\alpha_4$ ) πρέπει να περιστραφούν για να κάνουν ένα μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο. Παρ'όλα αυτά, με το ίδιο  $N$  και  $\alpha = 45^\circ$ , (Υπολογιζόμενη με βάση (3) τρεις μαγνήτες ( $\alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$ )) πρέπει να περιστρέφεται με διαφορετικές γωνίες αντίστοιχα με  $90^\circ, 180^\circ$  και  $270^\circ$  (προς την αριστερή κατεύθυνση). Σε μια διαμόρφωση με  $N = 7$  μαγνήτες και χρησιμοποιώντας (2) δηλαδή  $\alpha = 90^\circ$ , μόνο 3 μαγνήτες πρέπει περιστρέφονται  $\alpha_2, \alpha_4$  και  $\alpha_6$ . Όμως, χρησιμοποιώντας (3) δηλ  $\alpha = 30^\circ$ , 5 μαγνήτες  $\alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, \alpha_5, \alpha_6$  πρέπει να περιστρέφονται αντίστοιχα με  $300^\circ, 240^\circ, 180^\circ, 120^\circ$  και  $60^\circ$  προς την αριστερή κατεύθυνση όπως φαίνεται στο Σχ. 6.7[22]



Σχήμα 6.8: Η προτεινόμενη δομή MR. Πηγή: [22]

Με βάση την αρχή που περιγράφεται στην προηγούμενη ενότητα, η δομή μαγνητικής ψύξης που προτείνεται απεικονίζεται στο Σχ. 6.8. Αποτελείται από τρία βασικά μέρη: 1)  $N$  περιστρεφόμενο μαγνήτη σε σχήμα ράβδου ( $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_n$ ) για τη δημιουργία του μεταβαλλόμενου μαγνητικού πεδίου στις άνω και κάτω περιοχές ως φαίνεται στα Σχ. 6.4 και 6.5. 2) Δύο δραστικά μπλοκ ( $b_1, b_2$ ), αυτά τα μπλοκ περιέχουν το μαγνητοθερμιδικό υλικό. Ο ρόλος του μαγνητοθερμιδικού ή ενεργού μπλοκ, όταν αυτοί υποβάλλονται σε μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο που παρέχεται από τους μαγνήτες είναι να παράγει το ψυκτική ισχύ. 3) Υδραυλικά κυκλώματα για να εκτελέσει τους ενεργούς μαγνητικούς αναγεννητικούς κύκλους ψύξης (AMRR). Τα υδραυλικά κυκλώματα συνδέονται με τους εναλλάκτες όπου η ψυκτική ισχύς μεταφέρεται στο φορτίο που πρόκειται να ψυχθεί. [22]

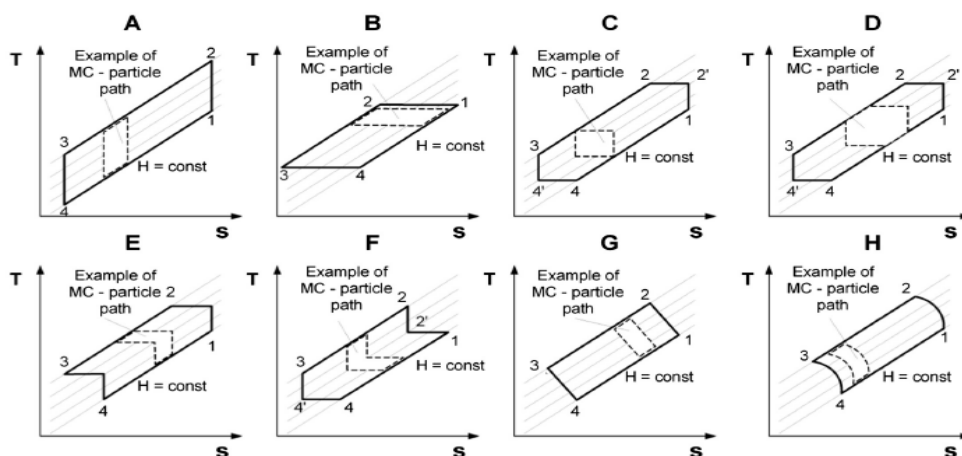
Η ανάλυση πεπερασμένων στοιχείων για την αρχική δομή δείχνει ότι μέσω της περιστροφής των μαγνητικών ράβδων, το μόνιμο σύστημα μαγνήτη μπορεί να παράγει ένα μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο, με το οποίο το περιστρεφόμενο μαγνητικό ψυγείο κατά τη διάρκεια του μαγνητικού κύκλου ψύξης μπορεί να παράγει αρκετή αδιαβατική θερμοκρασιακή αλλαγή ή μαγνητική αλλαγή εντροπίας. Το ληφθέν χρονικό μαγνητικό πεδίο  $\Delta B$  είναι ίσο με 1T. Οι μέγιστες ροπές που λαμβάνονται για ένα σταθερό και για περιστρεφόμενους μαγνήτες είναι περίπου 18Nm και 20 Nm αντίστοιχα. Η μέγιστη δύναμη που λαμβάνεται στα ενεργά στρώματα είναι 1322N. Σε σύγκριση με τα υπάρχοντα συστήματα μαγνητικής ψύξης, το σύστημα αυτό έχει τα πλεονεκτήματα της απλότητας, μικρό μέγεθος, μικρό βάρος, είναι συμπαγές, υψηλή

αξιοπιστία λειτουργίας και μικρές δονήσεις και θόρυβος, κ.λπ. Η απλότητα της προτεινόμενης δομής μπορεί να βοηθήσει να χρησιμοποιηθεί ως μια δοκιμή πρωτοτύπων (για τον έλεγχο νέων μαγνητοθερμικών υλικών για παράδειγμα). Το σύστημα πολλαπλών σταδίων εμπνευσμένο από το αρχικό προσφέρει περισσότερο ικανότητα ψυκτικής ισχύος με λιγότερες προσπάθειες. Στο έγγραφο αυτό ο αριθμός των τμημάτων είναι ίσο με 2. Ωστόσο, ο αριθμός αυτός μπορεί να είναι αυξημένος και τα συστήματα με  $N$  τμήματα μπορούν να σχεδιαστούν με την ίδια αρχή, η υπέρθεση των μαγνητικών προσπαθειών όλων των μερών πρέπει να είναι ίσο με το μηδέν. [22]

## 6.2 ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΨΥΚΤΙΚΩΝ ΚΥΚΛΩΝ

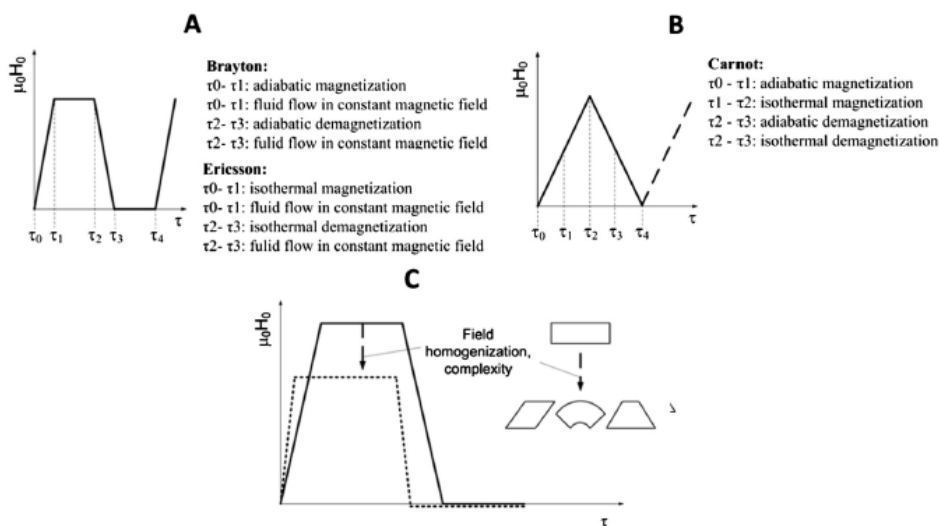
Ο χειρισμός της μαγνητικής διανομής πεδίου και η χρονική περίοδο (καθώς και η θέση) της ροής ρευστού δίνει μεγάλο αριθμός δυνατοτήτων για να σχηματιστούν διαφορετικοί μαγνητικοί ψυκτικοί κύκλοι. Αυτό δεν μπορεί να γίνει τόσο εύκολα με την τεχνολογία συμπίεσης ατμών. Το Σχ. 6.9 δείχνει κάποια παραδείγματα των διαφορετικών κύκλων ψύξης με ενεργή μαγνητική αναγέννηση. Ο βασικός στόχος κατά την εισαγωγή νέων θερμοδυναμικών κύκλων είναι να μειωθεί όσο το δυνατόν η εισαγωγή μαγνητικής ισχύος και, ως εκ τούτου, η αύξηση της αποτελεσματικότητας. Σε σταθερή κατάσταση, η μαγνητική ισχύς ισούται με το επιφανειακό ολοκλήρωμα του θερμοδυναμικού κύκλου ζωής του κάθε μαγνητοθερμικού σωματιδίου κατά μήκος του ενεργού μαγνητικού αναγεννητή στο διάγραμμα T-s. Αν και αυτό μπορεί να είναι (θεωρητικά) εμφανές από το διάγραμμα, είναι δυνατόν να αποδειχθεί ότι η λειτουργία μιας συσκευής διαφέρει σημαντικά από την ιδανική περίπτωση. Αυτό είναι ως επί το πλείστον λόγω της ισχυρής επιρροής της μη αναστρέψιμης απώλειας μεταφοράς θερμότητας και απώλειας τριβών.

Το Σχ. 6.10 (αριστερά) δείχνει ένα παράδειγμα της μεταβολής του μαγνητικού πεδίου και τη ροή του ρευστού. Όπως προκύπτει από το σχήμα αυτό, η διακύμανση του μαγνητικού πεδίου δεν είναι συνάρτηση Dirac. [23]



Σχήμα 6.9: Παραδείγματα μαγνητικών κύκλων ψύξης με AMR: A) Brayton με Ericsson AMR, B) με ένα AMR, C) Carnot με AMR, Δ) Υβριδικά Brayton-Ericsson με AMR, E-H) άλλοι πιθανοί νέοι θερμοδυναμικοί κύκλοι. Πηγή: [23]

## ΜΑΓΝΗΤΙΚΗ ΨΥΞΗ



**Σχήμα 6.10:** A: Παράδειγμα παραλλαγής του μαγνητικού πεδίου με μία δεδομένη περίοδο της ροής του ρευστού για τον κύκλο Brayton με AMR και ο κύκλος ψύξης Ericsson με AMR. B: Παράδειγμα παραλλαγής του μαγνητικού πεδίου με μία δεδομένη περίοδο της ροής ρευστού για το Carnot-όπως κύκλο με μια AMR. C: Τα διάφορα σχήματα μαγνήτη απεικονίζονται. Συνήθως, κατά το σχεδιασμό μαγνητών η ομογενοποίηση της μαγνητικής ροής οδηγεί σε πολύπλοκες δομές μαγνήτη και τη μείωση του μέγιστου μαγνητικού πεδίου. Πηγή: [23]

Αυτή είναι επίσης μια ελαφρώς πιο ρεαλιστική κατανομή, η οποία είναι πιο κοντά στην υπόθεση μιας πραγματικής διάταξης μόνιμου μαγνήτη. Η κατανομή μαγνητικού πεδίου μπορεί να χρησιμεύσει για διαφορετικούς μαγνητικούς κύκλους ψύξης: ο Brayton, ο Ericsson και ο υβριδικός Brayton-Ericsson. Ένα άλλο παράδειγμα κατανομής του μαγνητικού πεδίου φαίνεται στο Σχ. 6.10 (δεξιά). Μια τέτοια κατανομή μαγνητικού πεδίου μπορεί να εφαρμόζεται, για παράδειγμα, για ειδικούς κύκλους, π.χ. ο κύκλος Carnot με ένα ενεργό μαγνητικό αναγεννητή, επίσης φαίνεται στο διάγραμμα T-s του Σχ. 6.9C. [23]

Στην περίπτωση του κύκλου Brayton με ενεργό μαγνητικό αναγεννητή (Σχ. 6.10 αριστερά), το ρευστό δεν ρέει κατά τη διάρκεια του χρονικού διαστήματος μεταξύ  $t_0$  και  $t_1$  (Εάν η συχνότητα λειτουργίας είναι υψηλή, με μια γρήγορη αλλαγή του μαγνητικού πεδίου, η διαδικασία αυτή είναι κοντά στην αδιαβατική μαγνήτιση). Κατά τη διάρκεια του διαστήματος  $t_1-t_2$ , όταν ο μαγνητοθερμικός αναγεννητής είναι σε σταθερό μαγνητικό πεδίο, το ρευστό ρέει μέσω του ενεργού μαγνητικού αναγεννητή (AMR). Στη συνέχεια, η αδιαβατική απομαγνήτιση λαμβάνει χώρα κατά την περίοδο  $t_2-t_3$ , δεδομένου ότι δεν ρέει ρευστό (σημειώστε ότι αυτό είναι μόνο η περίπτωση σε υψηλή συχνότητα, η οποία αποτρέπει τη διάχυση της θερμότητας κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου). Κατά την περίοδο  $t_3-t_4$ , το ρευστό ρέει σε περιοχή χαμηλού πεδίου σε μια κατεύθυνση αντίθετη της ροής. Ο παραπάνω κύκλος είναι πολύ γνωστός. Ωστόσο, με την ίδια κατανομή μαγνητικού πεδίου είμαστε επίσης σε θέση να εκτελέσουμε έναν κύκλο Ericsson με έναν AMR. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, αντί της αδιαβατικής μαγνήτισης ή απομαγνήτισης, ο κύκλος εκτελεί μια ισόθερμη διαδικασία. Αυτό γίνεται με τη ροή του ρευστού κατά τη διάρκεια των περιόδων ( $t_0-t_1$ ) και ( $t_2-t_3$ ) επίσης. [23]

Σημειώστε ότι στην ιδανική περίπτωση, αυτές οι δύο περίοδοι ροής του ρευστού θα πρέπει να διαφέρουν από τις περιόδους ( $t_1-t_2$ ) και ( $t_3-t_4$ ). Αυτό είναι λόγω του γεγονότος ότι οι διαφορετικές ποσότητες θερμότητας πρέπει να μεταφέρονται από τη ροή ρευστού για να εξασφαλιστεί ισόθερμη (απο)μαγνήτιση. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι λόγω της ισχυρής εξάρτησης των μαγνητοθερμικών ιδιοτήτων από

τη θερμοκρασία, η πραγματική ισόθερμη διαδικασία (από) μαγνήτισης είναι μάλλον δύσκολο να επιτευχθεί, ειδικά με ένα σταθερό ρυθμό ροής μάζας για όλα τα μαγνητοθερμιδικά σωματίδια κατά μήκος του AMR. Στη συμβατική προσέγγιση είναι απλούστερη η άντληση του ρευστού με την ίδια ροή μάζας. Το Σχ. 6.10 (δεξιά) δείχνει ένα παράδειγμα της παραλλαγής μαγνητικής ροής, χωρίς οποιαδήποτε περιοχή σταθερού πεδίου. Αυτή η κατανομή μαγνητικού πεδίου βοηθά στην εκτέλεση του κύκλου Carnot με ένα AMR (βλέπε Σχ. 6.1C). Σε έναν τέτοιο κύκλο, κάθε σωματίδιο του μαγνητοθερμιδικού υλικού στον αναγεννητή εκτελεί ένα κύκλο Carnot. Λόγω της φύσης ενός τέτοιου κύκλου υπάρχει πάντα το ερώτημα αν αποδίδει καλύτερα σε ένα σύστημα καταρράκτη από ό, τι όταν χρησιμοποιείτε ένας AMR. [23]

Παραδείγματα A, B και Γ που παρουσιάζονται στο Σχ. 6.9 χρησιμοποιήθηκαν σε περαιτέρω αναλύσεις. Γι' αυτές τις διακυμάνσεις του μαγνητικού πεδίου και η ροή του ρευστού φαίνονται στο Σχ. 6.10 αριστερά (Brayton και Ericsson κύκλοι με ένα AMR) και το Σχ. 6.10 (δεξιά) (Carnot-τύπου κύκλος με έναν AMR). [23]

Σε ένα μαγνητικό ψυγείο, εκτός από το αναγεννητή, θα πρέπει να ληφθούν σοβαρά υπόψη δύο πτυχές, η ενεργειακή απόδοση και το ειδικό κόστος της συσκευής, για το θερμοδυναμικό κύκλο που θα επιλεγεί. Αυτό αφορά επίσης και την αντίστοιχη διάταξη μαγνήτη και τον τρόπο που η ροή ρευστού διευθετείται. Ως εκ τούτου, θα πρέπει να επανεξετάσουμε κατά πόσον η ομογενοποίηση του μαγνητικού πεδίου οδηγεί σε υψηλότερο ειδικό κόστος της συσκευής (διατηρώντας την ίδια αποτελεσματικότητα). Στην περίπτωση του κύκλου Brayton με AMR δεν είναι σαφές αν πρέπει να διατηρηθεί η κατανομή πεδίου ως μη ιδανική (η ιδανική κατάσταση για τον κύκλο Brayton είναι συνάρτηση Dirac). Σε περισσότερες περιπτώσεις η ομογενοποίηση του πεδίου, παρά της διατήρηση της ενέργειας στο κενό, θα οδηγήσει σε μια χαμηλότερη μαγνητική πυκνότητα ροής στην περιοχή υψηλού πεδίου καθώς και σε πιο σύνθετες δομές μόνιμου μαγνήτη. [23]

Τρεις διαφορετικοί θερμοδυναμικοί κύκλοι συγκρίθηκαν με ένα AMR: ο κύκλος Brayton, ο κύκλος Ericsson και ο κύκλος Carnot. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι ο κύκλος Ericsson λειτουργεί με τις υψηλότερες αποδόσεις. Εν τούτοις, η μέγιστη ισχύς ψύξης μπορεί να ληφθεί για τον κύκλο Brayton. Ο κύκλος Carnot δεν αποδίδει τόσο καλά όπως και οι άλλοι δύο κύκλοι. Με βάση τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι υπάρχει μια πολύ ισχυρή επιρροή του επιλεγμένου θερμοδυναμικού κύκλου με AMR για την ισχύ και την αποτελεσματικότητα μιας συσκευής. Αυτό συμβαίνει κυρίως λόγω της ατελούς αναγέννησης μεταξύ των γειτονικών σωματιδίων στον αναγεννητή. Δεδομένου ότι η αρχή AMR γενικά δημιουργήθηκε για τον κύκλο Brayton, τίθεται το ερώτημα, αν έχει νόημα να εφαρμόζεται μια διαδικασία AMR που βασίζεται σε άλλους τύπους των θερμοδυναμικών κύκλων, ειδικά για τις υψηλές θερμοκρασίες των πραγματικών συσκευών. Ως εκ τούτου, οι νέες μελέτες σχετικά με θερμοδυναμικούς κύκλους θα πρέπει να επικεντρωθεί στην αναγέννηση μεταξύ των γειτονικών σωματιδίων στον αναγεννητή. Για να αυξηθεί η αποτελεσματικότητα όσο και η ισχύς, είναι λογικό να ψάξουμε για άλλους θερμοδυναμικούς κύκλους που περιλαμβάνουν ενεργό αναγέννηση. Ωστόσο, ίσως όχι με τον ίδιο τρόπο που οι εναλλάκτες θερμότητας συνδέονται με τη "συμβατική" διαδικασία της AMR. Επίσης, συστήματα καταρράκτη διασυνδεδεμένα με μέρη των συσκευών θα πρέπει να εξεταστούν με αυτόν τον τρόπο. [23]

## 6.3 ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕΣΩ ΝΕΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

### 6.3.1 ΝΕΑ ΜΑΓΝΗΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΓΙΑ ΕΝΔΙΑΜΕΣΕΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ

Η εισαγωγή των ελαφριών σπανίων γαιών σε βαριές παράγει συνεχή στερεά διαλύματα σε ένα περιορισμένο εύρος συγκέντρωσης. Έτσι, μόνο μερικά αποτελέσματα των νετρονίων περίθλασης σε αυτό το είδος των κραμάτων έχουν αναφερθεί. Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια είναι γνωστό ότι τα κράματα ελαφρών-βαρέων σπανίων γαιών μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μαγνητικά ψυκτικά υλικά και να έχουν ορισμένες αναμενόμενες μαγνητοθερμικές ιδιότητες. Η προσθήκη σχετικά μικρών ποσοτήτων λανθανίου La (ή νεοδυμίου Nd) σε έρβιο Er (ή δυσπρόσιο Dy) παρατηρήθηκε ότι μειώνει το εύρος θερμοκρασίας πολύπλοκων μαγνητικών φάσεων διάταξης. Σε αντίθεση με τα κράματα Dy- υτρίου Y, το Dy-Nd τείνει να σταθεροποιήσει τη δομή σιδηρομαγνητικού τύπου με σεβασμό στην δομή αντισιδηρομαγνητικού τύπου. Προκειμένου να αναπτυχθούν τα κατάλληλα ψυκτικά σπανίων γαιών για να χρησιμοποιούνται κάτω από 250 K, στην παρούσα εργασία ερευνήθηκε η μαγνητική εντροπία για τα κράματα  $(\text{Gd}, \text{Dy})_{1-x} \text{Nd}_x$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ). Οι θερμοκρασίες Κιουρί  $T_c$  τους είναι από 165 K έως 235 K, και αυτά τα κράματα είναι απλής σιδηρομαγνητικής διάταξης μεταξύ 1,5 K και των αντίστοιχων  $T_c$  τους. Σαν υποκατάστατα ψυκτικά, τα κράματα έχουν ιδιαίτερα πλεονεκτήματα για να αποφευχθεί η αρνητική μαγνητοθερμική επίδραση του Δυσπρόσιου και το ακριβό κόστος του Τέρβιου. [24]

Προκειμένου να προσδιοριστούν οι χρόνιες επιδράσεις στα δείγματα, μετρήθηκαν αυτά τα δείγματα και πάλι αφού αφέθηκαν στον αέρα για δύο χρόνια. Το αποτέλεσμα δείχνει ότι τα δείγματα δεν φαίνεται να έχουν μετέπειτα οξείδωση, αλλά είχε υποστεί κρυσταλλική αύξηση. Για το  $\text{Gd}_{0.5} \text{Dy}_{0.5}$ , η μαγνήτιση σχεδόν δεν διαφέρει, ενώ για  $(\text{Gd}, \text{Dy})_{1-x} \text{Nd}_x$  ( $x \neq 0$ ), παρατηρήθηκε μία μεγάλη καταστολή μαγνήτισης (~20% για το δείγμα  $x=0.3$ ) αφού αυτά τα δείγματα αφέθηκαν σε αέρα για δύο χρόνια. Τα πρόσφατα παρασκευασμένα πολυκρυσταλλικά κράματα Gd-Dy-Nd έχουν κάπως νανοκρυσταλλικά χαρακτηριστικά, αλλά όσο περνάει ο καιρός, η ανάπτυξη του κρυσταλλικού μεγέθους καθιστά την επίδραση Nd ιόντων κρυσταλλικού τομέα ισχυρότερη και ισχυρότερη, η οποία έχει ως αποτέλεσμα την καταστολή μαγνήτιση. Το πρόβλημα αυτό είναι αξιοσημείωτο, όταν δείγματα  $(\text{Gd}, \text{Dy})_{1-x} \text{Nd}_x$  ( $x \neq 0$ ) χρησιμοποιούνται ως μαγνητικά ψυκτικά. [24]

### 6.3.2 ΕΝΩΣΕΙΣ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ

Σε πολλές οικιακές εφαρμογές, η καλύτερη επιλογή της πηγής μαγνητικού πεδίου θα είναι ένας μόνιμος μαγνήτης όπως  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (B:Βόριο) ή ένα μόνιμος μαγνήτης με βάση το  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  (Sm:Σαμάριο) . Ωστόσο, το πεδίο που δημιουργείται από μόνιμους μαγνήτες είναι τυπικά στην περιοχή 1-2 T και η μαγνητοθερμική επίδραση των περισσότερων μαγνητικών υλικών είναι πολύ μικρή για μια τέτοια αλλαγή χαμηλού πεδίου. Πρόσφατες ερευνητικές δραστηριότητες έχουν επομένως επικεντρωθεί σε υλικά με μεγαλύτερο από το μέσο όρο τιμών μαγνητοθερμικής επίδρασης, μερικά από τα οποία θα περιγραφούν παρακάτω. Μια άλλη σημαντική πτυχή εμπορικά είναι το κόστος των υλικών. Μαγνητοθερμικά υλικά

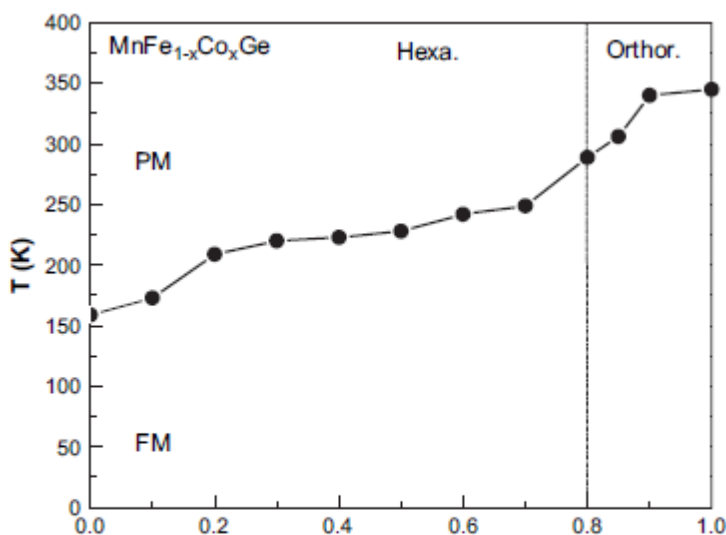
βασισμένα σε μαγνητικά 3d στοιχεία είναι πολύ λιγότερο ακριβά από εκείνα που βασίζονται στις σπάνιες γαίες. Ωστόσο, οι ατομικές ροπές των στοιχείων 3d είναι πολύ μικρότερες από εκείνα των σπάνιων γαιών. Οι 3d ροπές είναι κάτω από 0.6, 1.7 και 2.2  $\mu_B$  ανά άτομο σε διαμεταλλικά υλικά που περιέχουν Ni, Co ή Fe, αντίστοιχα. Πολύ υψηλότερες ροπές μπορεί να υπάρχουν σε διαμεταλλικά στοιχεία που περιέχουν Mn, μερικές φορές ακόμα και 4  $\mu_B$  ανά άτομο Mn. Δεδομένου ότι η μαγνητοθερμιδική επίδραση κλιμακώνεται με το μέγεθος της ροπής, πολλές έρευνες έχουν, ως εκ τούτου επικεντρωθεί στις ενώσεις Mn. [25]

### 6.3.2.1 ΜΙΞΗ ΕΝΩΣΕΩΝ ΜΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΔΟΜΕΣ

#### 6.3.2.1.1 $MnFe_{1-x}Co_xGe$

Η διαμεταλλική ένωση Mn Fe Ge κρυσταλλώνεται στην εξαγωνική δομή τύπου  $Ni_2In$  (In: Ίνδιο). Σε αυτή τη δομή άτομα Mn καταλαμβάνουν θέσεις 2a με μια ροπή του 2,3  $\mu_B$  / Mn, άτομα Fe βρίσκονται σε περιοχές 2d με 1,1  $\mu_B$  / Fe, και άτομα Ge (Γερμάνιο) σε θέσεις 2c. Η θερμοκρασία Curie του MnFeGe είναι 228 K. Από την άλλη, η ένωση MnCoGe κρυσταλλώνεται σε ορθορομβική δομή τύπου TiNiSi με θερμοκρασία Curie 337 K. Αυτή η δομή Mn έχει ροπή περίπου 3  $\mu_B$  / Mn και η δομή Co έχει μια ροπή 0.78  $\mu_B$  / Co. Κατά την αντικατάσταση Fe από Co, αναμένεται ότι και οι μαγνητικές ροπές και η θερμοκρασία Curie θα πρέπει να αυξηθούν και προκύπτει ο διαρθρωτικός μετασχηματισμός από την εξαγωνική δομή τύπου  $Ni_2In$  στην ορθορομβική δομή τύπου TiNiSi. [25]

Η ένωση  $MnFe_{0.2}Co_{0.8}Ge$  κρυσταλλώνει κυρίως σε τύπου  $Ni_2In$ , αλλά μια μικρή ποσότητα της ορθορομβικής φάσης ήταν παρούσα. Η παράμετρος πλέγματος  $a$  μειώνεται και η  $c$  αυξάνεται, αλλά ο όγκος του κυττάρου γίνεται μικρότερος με την αύξηση του περιεχομένου Co. Η θερμοκρασία Curie απεικονίζονται στο Σχ. 11. Η ένωση MnFeGe έχει θερμοκρασία Curie 159 K, η οποία είναι πολύ χαμηλότερη από την τιμή των 228 K που αναφέρθηκε νωρίτερα. Η MnCoGe έχει θερμοκρασία Curie 345 K, που είναι κοντά στις προηγούμενες αναφερθείσες τιμές των 337 K. Το Σχ. 6.11 δείχνει ότι η θερμοκρασία Curie αυξάνεται με την αύξηση του περιεχομένου Co. Οι μαγνητικές ροπές αυξάνουν με την αύξηση του περιεχόμενου Co στη δομή τύπου  $Ni_2In$ , φθάνοντας μια μέγιστη τιμή των 2,34  $\mu_B$  / 3d άτομο για  $x = 0.8$ . Στη δομή τύπου TiNiSi (Ti: Τιτάνιο), οι μαγνητικές ροπές έχουν σχεδόν κορεστεί σε μια τιμή των 2,06  $\mu_B$  / 3d άτομο. Όταν η συμμετρία αλλάζει από εξαγωνική σε ορθορομβική, η  $T_C$  και μαγνητική ροπή αυξάνουν απότομα. Η αλλαγή μαγνητικής εντροπίας προέρχεται από τα δεδομένα μαγνητισμού, χρησιμοποιώντας τις σχέσεις Maxwell. Η μαγνητική εντροπία αλλάζει στις ενώσεις, οι οποίες κρυσταλλώνονται σε δομή τύπου  $Ni_2In$ , και αυξάνει με την αύξηση του περιεχόμενου Co. [25]



Σχήμα 6.11: Διάγραμμα φάσης μαγνητικής και κρυσταλλικής δομής των ενώσεων  $MnFe_{1-x}Co_xGe$ . Πηγή: [25]



Μια συγκριτικά μεγάλη αλλαγή μαγνητικής εντροπίας, η οποία φτάνει  $9 \text{ J / kg K}$ , παρατηρείται για  $x = 0,8$  σε μια αλλαγή στον πεδίο  $5 \text{ T}$ . [25]

#### 6.3.2.1.2 $\text{Mn}_5\text{Ge}_{3-x}\text{Si}_x$

Οι μαγνητικές ιδιότητες και η μαγνητοθερμιδική επίδραση των κραμάτων  $\text{Mn}_5\text{Ge}_{3-x}\text{Si}_x$  ερευνήθηκαν για  $x = 0,1, 0,3, 0,5, 1,0, 1,5$  και  $2,0$ . Όλες οι ενώσεις  $\text{Mn}_5\text{Ge}_{3-x}\text{Si}_x$  κρυσταλλώνονται στην εξαγωνική δομή τύπου  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ . Οι παράμετροι πλέγματος και η θερμοκρασία Curie των κραμάτων  $\text{Mn}_5\text{Ge}_{3-x}\text{Si}_x$  μειώνεται με την αύξηση του  $x$ . Μια αρκετά μεγάλη αλλαγή μαγνητικής εντροπίας έχει παρατηρηθεί σε αυτά τα κράματα κοντά σε θερμοκρασία δωματίου. Ο μέσος όρος μαγνητικής ροπής του Mn μειώνεται με την αύξηση περιεκτικότητα σε Si (Πυρίτιο). Η υποκατάσταση του Si σε  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$  δεν οδηγεί σε μια αλλαγή της κρυσταλλικής δομής. Αλλά η αντικατάσταση Si έχει δύο ειδών επιδράσεις στις μαγνητοθερμιδικές επιδράσεις. Ένα είναι ότι η αλλαγή μαγνητικής εντροπίας μειώνεται με την αύξηση της περιεκτικότητα σε Si, το άλλο είναι ότι η αιχμή της μαγνητοθερμιδικής επίδρασης διευρύνεται. [25]

#### 6.3.2.1.3 $\text{Mn}_{5-x}\text{Fe}_x\text{Si}_3$

Οι μεταβάσεις μαγνητικής φάσης και οι μαγνητοθερμιδικές ιδιότητες έχουν ερευνηθεί στο ψευδο δυαδικό σύστημα  $\text{Mn}_{5-x}\text{Fe}_x\text{Si}_3$  για  $x = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ . Με την αύξηση της περιεκτικότητας σε Fe, η θερμοκρασία αντισιδηρομαγνητικής διάταξης μετατοπίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Η ένωση  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  είναι ένας αντισιδηρομαγνήτης που προκαλείται με μια μετάβαση πεδίου ( $\Delta S_M = 2,9 \text{ J / kg K}$ ). Στους  $4,2 \text{ K}$ , οι ενώσεις  $\text{Mn}_{5-x}\text{Fe}_x\text{Si}_3$  με  $x = 1$  και  $2$  εμφανίζουν αντισιδηρομαγνητική συμπεριφορά μέχρι  $38 \text{ T}$ . Οι ενώσεις με  $x = 4$  και  $5$  δείχνουν σιδηρομαγνητική διάταξη. Η μεγαλύτερη τιμή της αλλαγής μαγνητικής εντροπίας παρατηρείται για την ένωση  $\text{MnFe}_4\text{Si}_3$  ( $\Delta S_M = 4,0 \text{ J / kg K}$ ). [25]

#### 6.3.2.1.4 $\text{Mn}_5\text{Ge}_{3-x}\text{Sb}_x$

Σε αυτή τη σειρά οι μαγνητικές και μαγνητοθερμιδικές ιδιότητες ερευνήθηκαν για τις ενώσεις με  $x = 0, 0,1, 0,2$  και  $0,3$ . Οι ενώσεις κρυσταλλώνονται στην εξαγωνική δομή τύπου  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ . Η αντικατάσταση με Sb οδηγεί σε ελαφρώς αυξημένη θερμοκρασία Curie αλλά σε μείωση της μέσης μαγνητικής ροπής του Mn με την αύξηση της περιεκτικότητας σε Sb (Αντιμόνιο). Το  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$  παρουσιάζει μια αρκετά μεγάλη αλλαγή μαγνητικής εντροπίας συγκρίσιμη με αυτή του μετάλλου Gd. Η υποκατάσταση με Sb έχει δύο είδη επιδράσεων στο μαγνητοθερμικό φαινόμενο (MCE) της  $\text{Mn}_5\text{Ge}_{3-x}\text{Sb}_x$ . Μια είναι ότι η μεταβολή μαγνητικής εντροπίας μειώνεται με την αύξηση του περιεχόμενου Sb, η άλλη είναι ότι η κορυφή της MCE διευρύνεται. [25]

### 6.3.2.1.5 LaMn<sub>2-x</sub>Fe<sub>x</sub>Ge<sub>2</sub>

Αυτές οι ενώσεις κρυσταλλώνονται στην τετραγωνική δομή τύπου ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (Th: Θόριο) και η θερμοκρασία Curie μειώνεται σταδιακά με την αύξηση της συγκέντρωσης Fe από 310,7 K στο x = 0,10 έως 274,5 K στο x = 0,20. Η μεταβολή μαγνητικής εντροπίας σε αυτή τη σειρά των ενώσεων, μετράται με μεταβολή πεδίου 1.8 T, επίσης μειώνεται με το περιεχόμενο Fe. [25]

### 6.3.2.1.6 (Fe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>)<sub>3</sub>C

Οι ενώσεις (Fe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>)<sub>3</sub>C κρυσταλλώνονται στην ορθορομβική δομή Fe<sub>3</sub>C. Η θερμοκρασία Curie μπορεί να προσαρμοστεί πολύ καλά από 31 να 483 K. Ωστόσο, υπάρχει μια μεγάλη απώλεια του μαγνητισμού με την προσθήκη μαγγανίου με την αλλαγή αναλογίας του Fe / Mn. Οι μαγνητοθερμικές επιδράσεις παραμένουν σχετικά χαμηλά. [25]

### 6.3.2.1.7 Mn<sub>3-x</sub>Co<sub>x</sub>GaC

Η μαγνητοθερμική επίδραση στις ενώσεις Mn<sub>3-x</sub>Co<sub>x</sub>GaC έχει διερευνηθεί. Οι Mn<sub>3</sub>GaC παρουσιάζουν μιας πρώτης τάξης αντισιδηρομαγνητική σε σιδηρομαγνητική μετάβαση σε T<sub>t</sub> = 160 K. Μεγάλες μαγνητοθερμικές επιδράσεις του ΔS = 15 J / kg K, παρατηρήθηκαν κατά τη μετάβαση. Η υποκατάσταση του Co με Mn μειώνει την T<sub>t</sub> χωρίς σημαντική απώλεια μαγνητοθερμικής επίδρασης. Αναφέρθηκε ότι το σύστημα θα μπορούσε να καλύψει ένα ευρύ εύρος θερμοκρασιών 50-160 K με συνδυασμό των ενώσεων με διάφορες συνθέσεις από x = 0 έως 0,05. [25]

### 6.3.2.1.8 Mn<sub>1+δ</sub>As<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>

Στις ενώσεις μαγγανίου-αρσενικού MnAs λαμβάνει χώρα μια μαγνητική μετάβαση πρώτης τάξης από τη σιδηρομαγνητική στην παραμαγνητική κατάσταση στους 318 K. Αυτή η μετάβαση συνοδεύεται από κρυσταλλογραφικούς μετασχηματισμούς από την εξαγωνική δομή τύπου NiAs στην ορθορομβική δομή τύπου MnP και δημιουργεί μια αλλαγή εντροπίας 30 J / (kg K) για ΔB=5 T. Αυτή η μετάβαση πρώτης τάξης εμφανίζει μια μεγάλη θερμική υστέρηση. Πιο πρόσφατα, μια μέγιστη τιμή των 47 J / (kg K) αναφέρθηκε για την αλλαγή εντροπίας για μια διαφοροποίηση μαγνητικού πεδίου 5 T. Στην ένωση MnAs, μια αντίστροφη μετάβαση της δεύτερης τάξης από την δομή τύπου MnP (P: Φώσφορος) με τη δομή τύπου NiAs λαμβάνει χώρα στους 398 K. Ο κρυσταλλογραφικός μετασχηματισμός απομακρύνεται με μερική υποκατάσταση του Sb από As, και η δομή του MnAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> (x > 0.1) παραμένει τύπου NiAs στη στερεά φάση. Η μαγνητική μετάβαση από τη σιδηρομαγνητική προς την παραμαγνητική κατάσταση γίνεται τώρα δεύτερης τάξης, αν και εξακολουθεί να είναι έντονη. Στις ενώσεις Mn<sub>1+δ</sub>As<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>, τα επιπλέον άτομα Mn προφανώς καταλαμβάνουν το διάμεσο χώρο στη δομή τύπου NiAs. Η θερμοκρασία Curie και η αλλαγή της μαγνητικής εντροπίας διαφέρουν σημαντικά με την αύξηση του δ, δείχνοντας ότι μια περίσσεια ατόμων Mn μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά το μαγνητισμό του συστήματος MnAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>. [25]

### 6.3.2.2 ΚΡΑΜΑΤΑ Heusler

#### 6.3.2.2.1 $\text{Fe}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Ge}_x$

Μια σειρά από  $\text{Fe}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  ενώσεων ( $x = 0-1$ ) παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας μια μηχανικώς ενεργοποιούμενη μέθοδο διάχυσης στερεάς φάσης. Τόσο η περίθλαση ακτινών X όσο και διαφορική θερμιδομετρική σάρωση αποδεικνύει την παρουσία μιας άμορφης φάσης μετά από 10 ώρες από την άλεση. Τα δεδομένα ακτινών X αποκαλύπτουν ότι στην ανόπτηση υψηλής θερμοκρασίας της ενιαίας φάσης τύπου  $\text{D0}_3$  μπορεί να διατηρηθεί μέχρι και το 50% της υποκατάσταση Ge για Si στο  $\text{Fe}_2\text{MnSi}$ . Μία μετασταθής φάση  $\text{D0}_3$  λαμβάνεται μετά από κρυστάλλωση των αλεσμένων άμορφων ενώσεων με  $x > 0.5$ . Ανόπτηση σε υψηλή θερμοκρασία μετατρέπει τη χαμηλής θερμοκρασίας φάση  $\text{D0}_3$  σε μια ενιαία φάση  $\text{D0}_{19}$  ( $x = 1$ ) ή ένα μίγμα  $\text{D0}_3$  και τη φάση  $\text{D0}_{19}$  ( $x = 0.6$  και  $0.8$ ). Χαμηλού-πεδίο θερμομαγνητικές μετρήσεις δείχνουν μια μέτρια σιδηρομαγνητική-παραμαγνητική μετάβαση, η οποία γίνεται πάρα πολύ ευρεία σε υψηλότερα μαγνητικά πεδία. Η θερμοκρασία Curie είναι σημαντικά ενισχυμένη κατά τη μετάβαση από τη φάση της  $\text{D0}_3$  στην  $\text{D0}_{19}$  φάση. Ούτε ένα μαγνητικό πεδίο που προκαλείται από τη μετάβαση ούτε μία αναστρέψιμη διαρθρωτική μετάβαση παρατηρείται σε όλη αυτή σειρά ενώσεων. Η μαγνητοθερμιδική επίδραση που σχετίζεται με τη μαγνητική μετάβαση είναι μικρή. [25]

#### 6.3.2.2.2 $\text{Ni-Mn-Ga}$

Σε αντιδιαστολή με τα παραπάνω κράματα Heusler, αυτά που παρουσιάζονται γύρω από τη σύνθεση  $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$  μπορεί να δείξουν πολύ υψηλή μαγνητοθερμιδική επίδραση για ορισμένες συγκεντρώσεις. Ο λόγος για αυτό είναι ότι τα κράματα τύπου  $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$  δείχνουν μνήμη σχήματος που σχετίζεται με ένα πρώτης τάξης μαρτενσιτικό- ωστενιτικό μετασχηματισμό φάσης που περιλαμβάνει την κυβική δομή τύπου  $\text{BiF}_3$  (Bi: Βισμούθιο) σε υψηλή θερμοκρασία και μία τετραγωνική δομή σε χαμηλή θερμοκρασία. Αυτή η δομική μεταμόρφωση συμβαίνει στις υψηλότερες θερμοκρασίες όταν αυξάνεται η συγκέντρωση Ni. Αντίθετα, η θερμοκρασία Curie μειώνεται με την αύξηση συγκέντρωσης Ni. Για ορισμένες συγκεντρώσεις, είναι δυνατόν να μετατοπιστεί αυτή η διαρθρωτική μετάβαση φάσης σε ένα εύρος θερμοκρασιών όπου μπορεί να συμπίπτει με τη μετάβαση μαγνητικής φάσης σε θερμοκρασία Curie. [25]

#### 6.3.2.2.3 $\text{CoNb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Sb}$

Η επίδραση της προσθήκης Nb (Νιόβιο) στις μαγνητικές ιδιότητες και τη μαγνητοθερμιδική επίδραση (MCE) των κραμάτων  $\text{CoNb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Sb}$  διερευνήθηκε. Η θερμοκρασία Curie αυτών των ενώσεων μειώνεται ελαφρά με την αντικατάσταση του Nb. Η υποκατάσταση του Nb μειώνει έντονα την μαγνητική ροπή και τη MCE του κράματος  $\text{CoMnSb}$ . Με την αύξηση της περιεκτικότητας σε Nb, η μαγνητική ροπή μειώνεται γραμμικά, και η μετάβαση μαγνητικής φάσης σύρεται πάνω από ένα μεγαλύτερο θερμοκρασιακό διάστημα. Αυτά τα γεγονότα έχουν ως αποτέλεσμα της μείωση της αλλαγής μαγνητικής εντροπίας, αλλά οδηγούν σε ευρύτερη θερμοκρασία λειτουργίας. [25]

### 6.3.2.3 ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΥΠΟΥ $Fe_2P$ (Σιδήρου-Φωσφόρου)

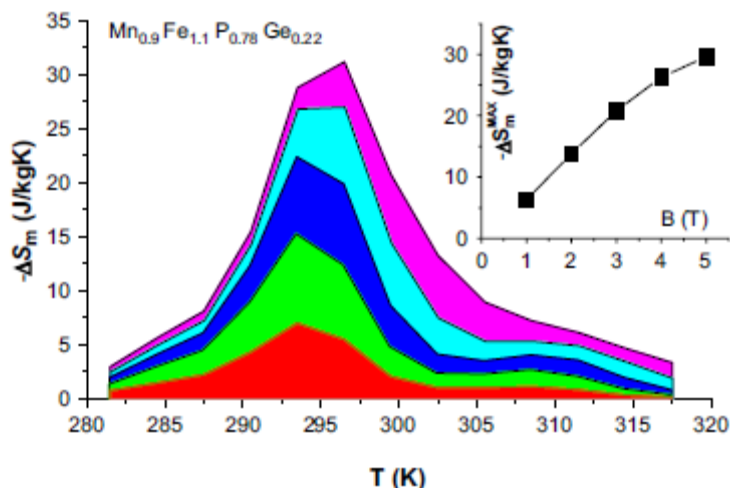
#### 6.3.2.3.1 $MnFe(P_{1-x}As_x)$

Η γιγαντιαία μαγνητοθερμιδική επίδραση στην ένωση μαγγανίου σιδήρου  $MnFe(P_{1-x}As_x)$  και σε σχετικές ενώσεις, δείχνουν πολλά πλεονεκτήματα. Οι θερμοκρασίες Curie ενώσεων  $MnFe(P_{1-x}As_x)$  μπορούν να συντονιστούν μεταξύ 168 K και 332 K μεταβάλλοντας την αναλογία P / As μεταξύ 1,5 και περίπου 0,5, χωρίς να χάσουν τη μεγάλη μαγνητοθερμιδική επίδραση. Επίσης, η γιγαντιαία μαγνητοθερμιδική επίδραση σε αυτές τις ενώσεις είναι αναστρέψιμη. Οι μαγνητικές και θερμικές ιδιότητες των ενώσεων  $MnFeP_{0.45}As_{0.55}$ ,  $MnFeP_{0.47}As_{0.53}$  και  $Mn_{1.1}Fe_{0.9}P_{0.47}As_{0.53}$ , τα οποία μπορούν να θεωρηθούν ως πιθανά μαγνητικά ψυκτικά μέσα για εφαρμογές σε θερμοκρασία δωματίου το αποδεικνύουν. Η συνύπαρξη των μαγνητικών και των διαρθρωτικών πρώτης τάξης μεταβάσεων φάσης αποκαλύπτεται σε όλα τα τρία δείγματα, υποδηλώνοντας βασικό της ρόλο στις μεγάλες τιμές που παρατηρούνται για την μαγνητοθερμιδική επίδραση. Η αδιαβατική αλλαγή θερμοκρασίας μετρήθηκε άμεσα και βρέθηκε να είναι ίση με 4,0, 3,4, και 4,2 K για μια μαγνητική αλλαγή στο πεδίο των 1,45 T. Η επίδραση της υποκατάστασης άλλων 3d στοιχείων για Fe σε  $MnFe(P_{1-x}As_x)$  ερευνήθηκε, αλλά βρέθηκε να έχει αρνητικές συνέπειες για την μαγνητοθερμιδική επίδραση. [25]

Προκαταρκτικές έρευνες έχουν δείξει ότι οι ενώσεις  $MnFe(P_{1-x}As_x)$  δεν διαλύονται σε συμπυκνωμένο υδροχλωρικό οξύ. Αν και δεν υπάρχουν λεπτομερείς μελέτες των διαβρωτικών ιδιοτήτων των ενώσεων  $MnFe(P_{1-x}As_x)$ , οι μαγνητοθερμιδικές ιδιότητες των ενώσεων  $MnFe(P_{1-x}As_x)$  είναι αρκετά ικανοποιητική όταν σκεφτόμαστε εφαρμογές ψυκτικού υλικού σε θερμοκρασία δωματίου. Ωστόσο, ένα σοβαρό μειονέκτημα αυτών υλικών είναι η παρουσία As η οποία είναι μια τοξική ουσία, όταν είναι παρούσα σε στοιχειώδη μορφή. Η τοξικότητα των ενώσεων  $MnFe(P_{1-x}As_x)$  μπορεί να είναι μικρή ή να απουσιάζει εντελώς, αλλά δεν υπάρχουν πειραματικές μελέτες που να το επιβεβαιώνουν. Εν πάση περιπτώσει, η παρουσία του As και σε αυτά τα υλικά τα καθιστά εμπορικά λιγότερο ελκυστικά σε οικιακές συσκευές. Για το λόγο αυτό πολλές προσπάθειες έχουν γίνει πρόσφατα για να αντικατασταθεί με ένα ή περισσότερα άλλα στοιχεία στις ενώσεις  $MnFe(P_{1-x}As_x)$  χωρίς να χάσουν τις ευνοϊκές μαγνητικές και μαγνητοθερμιδικές ιδιότητες. Μελέτες των μαγνητικών ιδιοτήτων και αλλαγής της μαγνητικής εντροπίας σε ενώσεις  $Mn_{1.1}Fe_{0.9}P_{0.7}As_{0.3-x}Ge_x$  με  $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$  και  $0.3$  έχουν αναφερθεί. Με τη μέθοδο των ακτινών X φάνηκε ότι όλες οι ενώσεις κρυσταλλώνονται στη δομή τύπου  $Fe_2P$ . Οι μαγνητικές μετρήσεις έδειξαν ότι οι θερμοκρασίες Curie αυξάνονται από 150 K για  $Mn_{1.1}Fe_{0.9}P_{0.7}As_{0.3}$  έως 380 K για  $Mn_{1.1}Fe_{0.9}P_{0.7}Ge_{0.3}$ . Μια πρώτης τάξης μεταβατική μαγνητική φάση επαγωγής πεδίου παρατηρείται πάνω από τη θερμοκρασία Curie για τις ενώσεις με  $x$  μέχρι έως 0.15. Υπάρχει μια βέλτιστη σύνθεση στην οποία η μετάβαση φάσης πρώτης τάξης είναι η πιο καθαρή. Η βέλτιστη σύνθεση για αυτό το σύστημα επιτυγχάνεται για  $x = 0,1$ . Η μέγιστη αλλαγή μαγνητικής εντροπίας που προέρχεται από τα μαγνητικά δεδομένα είναι περίπου 40 J / (kg K) για μια αλλαγή πεδίο από 0 έως 3 T. [25]

Πρόσφατα, έγιναν αναφορές σχετικά με τις μαγνητικές και μαγνητοθερμιδικές ιδιότητες των ενώσεων  $Mn_{1.1}Fe_{0.9}P_{1-x}Ge_x$ , οι οποίες δεν περιέχουν As. Οι ενώσεις παρουσιάζουν μια MCE τόσο μεγάλη όσο στις ενώσεις  $MnFe(P_{1-x}As_x)$ . Ωστόσο, παρατηρήθηκαν μεγάλες θερμικές υστερήσεις και μάλλον μεγάλα κρίσιμα πεδία για τη μετάβαση πεδίου που προκαλείται. Έγινε προσπάθεια να μειωθεί η μεγάλη θερμική υστέρηση, μεταβάλλοντας την αναλογία Mn και Fe. Οι δύο ενώσεις  $Mn_{0.9}Fe_{1.1}P_{0.78}Ge_{0.22}$  (Σχ. 12) και  $Mn_{1.2}Fe_{0.8}P_{0.78}Ge_{0.22}$  βρέθηκαν να παρουσιάζουν αρκετά μεγάλη MCE συγκρίσιμη σε

μέγεθος με αυτές που παρατηρήθηκαν στις ενώσεις MnFe (P, As). Αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν ότι είναι δυνατόν να συντονιστεί η θερμοκρασία Curie και η θερμική υστέρηση σε κάποιο βαθμό με μεταβολή της συγκέντρωση Fe και Mn στα μειωμένου As κράματα. Η μέγιστη τιμή της αλλαγής μαγνητικής εντροπίας μπορεί να ενισχυθεί με τη χρήση κραμάτων Mn<sub>1.1</sub>Fe<sub>0.9</sub>P<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> που είναι μια πιο ομοιογενή στοιχεία. [25]

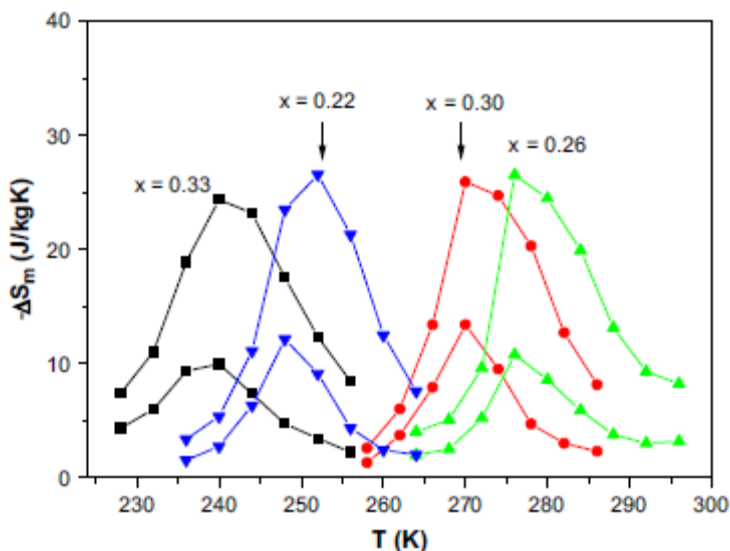


Σχήμα 6.12: Αλλαγή μαγνητικής εντροπίας της ένωσης  $Mn_{0.9}Fe_{1.1}P_{0.78}Ge_{0.22}$ . Πηγή: [25]

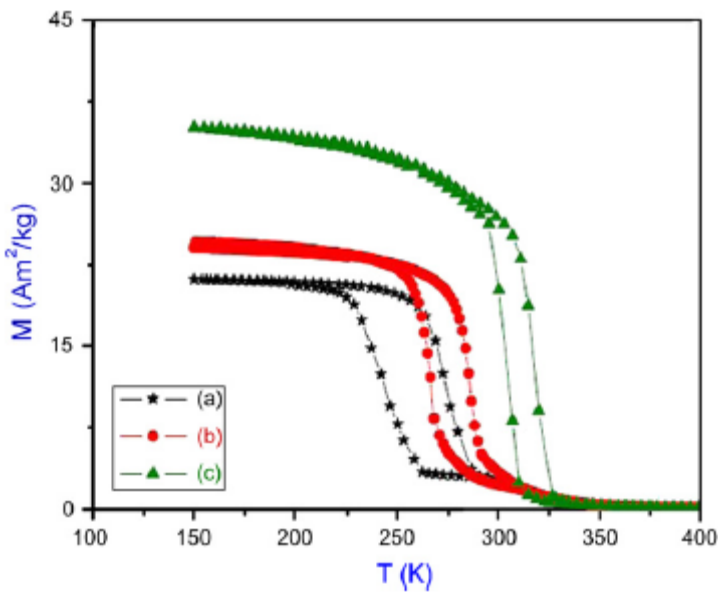
Μια πιο λεπτομερής μελέτη της συμπεριφοράς υστέρησης έγινε στις ενώσεις που περιέχουν επίσης πυρίτιο. Μερικά από τα μαγνητοθερμικά αποτελέσματα φαίνονται στο Σχ. 6.13. Η υστέρηση στις ενώσεις βάσεως Si μπορεί να είναι αρκετά ισχυρή όπως φαίνεται στο Σχ. 6.14 όπου η εξάρτηση από τη θερμοκρασία της μαγνήτισης των ενώσεων  $MnFeP_{0.59}Si_{0.34}Ge_{0.07}$  (A),  $MnFeP_{0.59}Si_{0.30}Ge_{0.11}$  (B), και  $MnFeP_{0.55}Si_{0.30}Ge_{0.15}$  (C) απεικονίζονται. Η μαγνητική μετάβαση δείχνει μια έντονη θερμική υστέρηση μεταξύ της διεργασιών θέρμανσης και ψύξης. Η θερμική υστέρηση και η απότομη αλλαγή της μαγνήτισης αποκαλύπτουν ότι η μετάβαση φάσης είναι πρώτης τάξης. Είναι φανερό ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης Ge η θερμική υστέρηση γίνεται μικρότερη και η σιδηρομαγνητική-παραμαγνητική μεταβατική φάση γίνεται πιο έντονη. Οι τιμές θερμικής υστέρησης που παρατηρήθηκαν στο Σχ. 6.14 είναι 27, 18 και 9 K για τα δείγματα (A), (B) και (C), αντίστοιχα. Οι θερμοκρασίες Curie, που προέρχονται από μετρήσεις μαγνήτισης και μετρούνται με την αύξηση της θερμοκρασίας σε ένα πεδίο 0,05 T, είναι 252, 280, 288, και 292 K για  $x = 0,03, 0,07, 0,11,$  και  $0,15,$  αντίστοιχα. [25]

Τέλος, πρέπει να επιστήσουμε την προσοχή σε μια αξιοσημείωτη συμπεριφορά των περισσότερων από τις σύμπλοκες ενώσεις τύπου Fe<sub>2</sub>P όταν υποβάλλονται για πρώτη φορά σε μαγνητικές μετρήσεις μετά τη σύνθεση. Αυτό μπορεί να απεικονισθεί με την βοήθεια του Σχ. 6.15 που δείχνει την καμπύλη μαγνήτισης του  $MnFeP_{0.59}Si_{0.30}Ge_{0.11}$ . Η μαγνητική μετάβαση δείχνει μια σαφή θερμική υστέρηση ως αποδεικτικό στοιχείο μιας μετάβασης πρώτης τάξης. Η θερμική υστέρηση μεταξύ των μεταβάσεων παρατηρήθηκε κατά τη θέρμανση (καμπύλη 2) και τη 2η διαδικασία ψύξης (καμπύλη 3) για όλες τις ενώσεις  $MnFe(P_{0.89-x}Si_x)Ge_{0.11}$  είναι στην κλίμακα 15-22 K Η υστερητική συμπεριφορά που φαίνεται στις καμπύλες 2 και 3 δεν αλλάζει μετά από επανειλημμένους κύκλους ψύξης και θέρμανσης. Ωστόσο, εμφανίζεται μια παρθένα κατάσταση κατά την ψύξη προετοιμασμένου δείγματος για πρώτη φορά (Καμπύλη 1). Όπως μπορεί να φανεί από το σχήμα, η θερμοκρασία μαγνητικής μετάβαση του δείγματος είναι περίπου 225 K, που είναι πολύ χαμηλότερη από ό, τι στις μεταγενέστερες  $M(T)$  μετρήσεις. Αυτή η μετάβαση είναι επίσης πιο έντονη από ό, τι για την επακόλουθη θέρμανση και ψύξη. Στην εργασία αυτή δεν επικεντρωνόμαστε στο παρθένο αποτέλεσμα. Ωστόσο, η παρουσία του παρθένου αποτελέσματος είναι ένα απρόσμενο φαινόμενο που πρέπει

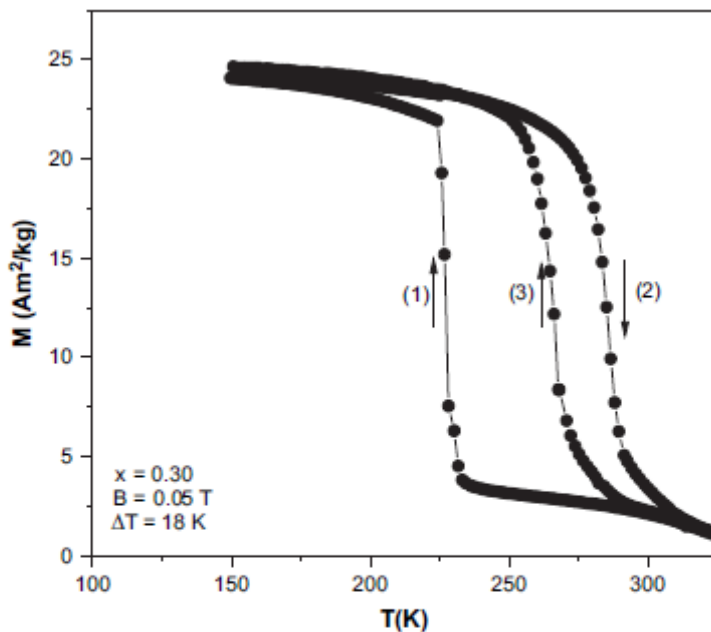
να αποσαφηνιστεί. Αυτό το αποτέλεσμα μπορεί να είναι απών, όπως στην ένωση MnFeAsP. Όπως περιγράφεται παραπάνω, για άλλες συνθέσεις μπορεί να γίνει αρκετά ισχυρό, αν και δεν είμαστε ακόμη σε θέση να δημιουργήσουμε μια ρεαλιστική συσχέτιση μεταξύ σύνθεσης και αντοχής του αποτελέσματος. Πρόσφατες έρευνες έχουν δείξει ότι η (πρώτη) ψύξη οδηγεί σε κονιορτοποίηση το χυτό κομμάτι του υλικού και ότι το αποτέλεσμα δεν έχει ουσιαστικά εξαφανιστεί όταν το προετοιμασμένο υλικό είναι σε σκόνη πριν τις μαγνητικές μετρήσεις. Αυτό υποδηλώνει ότι η ψύξη μέσω της μετάβασης μαγνητικής φάσης συνοδεύεται από ανισότροπες μεταβολές του όγκου. Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα που περιγράφονται στις προηγούμενες ενότητες μπορούμε να πούμε ότι δεν υπάρχει στενή αντιστοιχία μεταξύ της μέγιστης αλλαγής ενέργειας της  $\Delta S$  (T) καμπύλης και το αντίστοιχο μέγεθος της ροπής μετάπτωσης του 3d μετάλλου. Μεγάλες κορυφές στις καμπύλες πλέγματος περιορίζονται στις λίγες περιπτώσεις όπου η μετάβαση μαγνητικής φάσης είναι στενά συνδεδεμένη με μια ξεχωριστή αλλαγή του κρυσταλλικού πλέγματος. Διακεκριμένα παραδείγματα που βρέθηκαν στο NiAs, BiF<sub>3</sub> και Fe<sub>2</sub>P τύπου ενώσεις. Η οξύτητα της μεταβατικής φάσης πρώτης τάξης συγκεντρώνει την αλλαγή μαγνητικής εντροπίας σε ένα αρκετά στενό εύρος θερμοκρασίας. Λαμβάνοντας υπόψη ότι αυτό το χαρακτηριστικό είναι ήσσονος σημασίας για τη μαγνητική ψύξη σε γενικές γραμμές, είναι υψίστης σημασίας για ψύξη σε θερμοκρασία δωματίου. Οι μη τοξικές MnFePGe και MnFeGeSi ενώσεις φαίνεται να είναι πιο ελπιδοφόρες για την τελευταία εφαρμογή, αν και πρόσθετη έρευνα για τη μείωση της υστέρησης θερμοκρασίας εξακολουθεί να είναι αναγκαία. Αυτό περιλαμβάνει έρευνες των μαγνητικών στιγμών χαλάρωσης κατά τη διάρκεια της μετάβασης φάσης πρώτης τάξης, επειδή το τελευταίο θέτει ένα όριο για τη συχνότητα λειτουργίας της μαγνητικής ψυκτικής μηχανής. [25]



*Σχήμα 6.13: Διακύμανση της θερμοκρασίας των ισοθερμικών μεταβολών μαγνητικής εντροπίας των MnFe ( $P_{0.89}L_xSi_{1-x}$ )Ge<sub>0.11</sub> για μαγνητικές αλλαγές στο πεδίο των 0-2 T (οι χαμηλότερες καμπύλες) και 0-5 T (οι άνω καμπύλες). Πηγή: [25]*



Σχήμα 6.14: Εξάρτηση της θερμοκρασίας των μαγνητίσεων στο  $MnFeP_{0.59}Si_{0.34}Ge_{0.07}$  (α),  $MnFeP_{0.59}Si_{0.30}Ge_{0.11}$  (β), και  $MnFeP_{0.55}Si_{0.30}Ge_{0.15}$  (γ), που μετράται με την αύξηση και μείωση της θερμοκρασίας σε ένα μαγνητικό πεδίο 0,05 T. Πηγή: [25]



Σχήμα 6.15: Εξάρτηση θερμοκρασίας της μαγνήτισης του  $MnFeP_{0.59}Si_{0.30}Ge_{0.11}$ , (1) πρώτη ψύξη του δείγματος, (2) επακόλουθη θέρμανση, (3) επακόλουθη ψύξη. Οι γραμμές είναι οι οδηγοί στο μάτι. Πηγή: [25]

## 6.4 ΕΝΩΣΕΙΣ ΛΑΝΘΑΝΙΟΥ-ΣΙΔΗΡΟΥ

Όπως είναι γνωστό, οι ενώσεις  $LaFe_{13-x}Si_x$  ( $x < 1.5$ ) με τη γιγαντιαία μαγνητική αλλαγή εντροπίας αναμένεται να χρησιμοποιηθούν στη μαγνητική τεχνολογία ψύξης. Ωστόσο, η θερμοκρασία Curie ( $T_c$ ) των ενώσεων  $LaFe_{13-x}Si_x$  είναι πολύ χαμηλότερη από τη θερμοκρασία δωματίου. Η προσθήκη κοβαλτίου Co ή Η στις ενώσεις  $LaFe_{13-x}Si_x$  φαίνεται να είναι ο μόνος τρόπος για να ρυθμίσουμε την  $T_c$  σε θερμοκρασία δωματίου. Ως εκ τούτου, είναι πολύ σημαντικό να διερευνήσουμε τις προετοιμασίες και τις ιδιότητες των ενώσεων  $La(Fe, Co, Si)_{13}$ . Ενώσεις  $La(Fe_{0.915-x}Co_xSi_{0.085})_{13}$  μπορούν να παρασκευαστούν με μεταλλουργία σκόνης από  $LaH_x$  και διάφορες σκόνες κραμάτων La-Fe-Co-Si. Μεγάλη μαγνητική εντροπία επιτυγχάνεται κοντά στην θερμοκρασία δωματίου για τις ενώσεις  $La(Fe_{0.915-x}Co_xSi_{0.085})_{13}$ . Ενώσεις

$\text{LaFe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}\text{C}_x$  που παρασκευάζονται με τόξο τήξεως έχουν επίσης μελετηθεί. Μετά από ανόπτηση για 2 εβδομάδες, η μαγνητική εντροπία τους είναι συγκρίσιμη με εκείνη του Gd. Έχει αναφερθεί ότι ο άνθρακα ως διάμεσο άτομο μπορεί να συντομεύσει το χρόνο ανόπτησης προφανώς για ενώσεις  $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Si})_{13}\text{C}_{0.2}$ . Αυτό είναι πολύ χρήσιμο για την πρακτική εφαρμογή. Ωστόσο, ενίσχυση με υπερβολικό άνθρακα ( $>0,2\%$  κ.β.) θα αλλάξει τη φύση της μαγνητικής μετάβασης από πρώτης σε δεύτερης τάξης. [26]

Η φάση 1:13 παρατηρείται στις ενώσεις  $\text{LaFe}_{11.5-x}\text{Co}_x\text{Si}_{1.5}\text{C}_{0.2}$  ( $x=0.50, 0.63, 0.80, 0.85$ ) στον όγκο του μετάλλου πριν από την ανόπτηση. Μετά από ανόπτηση στους 1353 K για σύντομο χρονικό διάστημα (3 ημέρες), σχεδόν ενιαία φάση 1:13 λαμβάνεται σε ενώσεις  $\text{LaFe}_{11.5-x}\text{Co}_x\text{Si}_{1.5}\text{C}_{0.2}$ . Η θερμοκρασία Curie των ενώσεων αυτών καλύπτει το εύρος θερμοκρασίας δωματίου και γραμμικά αυξάνει καθώς η υποκατάσταση του Co αντί για Fe αυξάνει. Αν και η μείωση της αλλαγής εντροπίας επάγεται από την αρχική προσθήκη κοβαλτίου, γίνεται ήπια όταν η Tc ανέβει πάνω από 290K. Βασισμένα στις ενώσεις  $\text{LaFe}_{11.5-x}\text{Co}_x\text{Si}_{1.5}\text{C}_{0.2}$  ( $x=0.50, 0.63, 0.80$ ), δύο σύνθετα ψυκτικά υλικά προτείνονται να καλύψει την περιοχή θερμοκρασιών από 266 έως 292 K και 289 έως 309K. Το αποτέλεσμα δείχνει ότι οι ενώσεις  $\text{LaFe}_{11.5-x}\text{Co}_x\text{Si}_{1.5}\text{C}_{0.2}$  είναι καλοί υποψήφιοι για τον αναγεννητικό κύκλο Ericsson πλησίον της θερμοκρασίας δωματίου. [26]

## 6.5 ΕΝΩΣΕΙΣ ΕΡΒΙΟΥ

Οι ενώσεις  $(\text{Er}_x\text{Ho}_{1-x})\text{Co}_2$  και  $(\text{Er}_y\text{Dy}_{1-y})\text{Co}_2$  εξετάστηκαν σε μια προσπάθεια να διατηρηθεί μια μετάβαση πρώτης τάξης. Οι ενώσεις  $\text{ErCo}_2$  και  $\text{HoCo}_2$  ερευνήθηκαν επίσης σε σύγκριση. Για να αποκτήσουν και τα δύο το μαγνητοθερμιδικό φαινόμενο και την εντροπία των ενώσεων  $\text{RCO}_2$  της θερμοκρασιακής περιοχής από 20 έως 80 K, η σειρά  $(\text{Er}_x\text{Ho}_{1-x})\text{Co}_2$ ,  $x = 0, 0.53, 1$  και η σειρά  $(\text{Er}_y\text{Dy}_{1-y})\text{Co}_2$ ,  $y = 0.5, 0.84, 1$  συνετέθησαν, επειδή η Tc του  $\text{ErCo}_2$ ,  $\text{HoCo}_2$  και  $\text{DyCo}_2$  είναι 32, 80, και 140 K, αντίστοιχα. Από τους θεωρητικούς υπολογισμούς της  $\Delta S$  και Tc του  $(\text{Er}_x\text{Ho}_{1-x})\text{Co}_2$  και  $(\text{Er}_y\text{Dy}_{1-y})\text{Co}_2$  που έχουν αναφερθεί, η θερμοκρασία μετάβασης από αυτές τις ενώσεις αναμένεται να αλλάξει συστηματικά με παραλλαγές στη συγκέντρωση του Er. Οι παραπάνω ενώσεις συντέθηκαν με χρήση επαγωγής τήξης και ταινίες χύτευση, λαμβάνοντας υπόψη την ανάγκη για παραγωγή μεγάλης κλίμακας πρακτικών ψυγείων. Έγιναν μετρήσεις του μαγνητισμού και της ειδικής θερμότητας, από την οποία έχουμε δημιουργία διαγραμμάτων εντροπίας θερμοκρασίας (T-S) απαραίτητη για το σχεδιασμό και την ανάλυση του θερμικού κύκλου. Αξιολογήθηκαν επίσης αδιαβατικές θερμοκρασιακές αλλαγές  $\Delta T_{ad}$ . Τα  $\Delta S$  και S (H, T) δείχνουν ότι αυτές οι ενώσεις έχουν μεγάλες δυνατότητες ως αναγεννητικές μαγνητικές ψυκτικές ουσίες. [27]

Αυτές οι ενώσεις έδειξαν μεταπτώσεις πρώτης τάξης συνοδευόμενες από μεγαλύτερες μαγνητοθερμιδικές επιδράσεις και στενότερα θερμοκρασιακά εύρη λειτουργίας από τις ενώσεις  $\text{RAI}_2$  και  $\text{RNi}_2$ . Οι θερμοκρασίες μετάβασης αυτών των ενώσεων παρέμεινε μεταξύ 20 και 80 K. Ήμασταν σε θέση να ρυθμίσουμε τη θερμοκρασία του μεγάλου μαγνητοθερμιδικού φαινομένου με έλεγχο των συγκεντρώσεων σε σπάνιες γαίες. Μετά την αξιολόγηση της αδιαβατικής θερμοκρασιακής αλλαγής και της αλλαγής μαγνητικής εντροπίας, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι οι σειρές αυτές των ενώσεων έχουν μεγάλες δυνατότητες, σαν μαγνητικά ψυκτικά μέσα για αναγεννητικούς θερμικούς κύκλους, όπως ο κύκλος Ericsson. [27]



## 6.6 ΑΜΟΡΦΑ ΚΡΑΜΑΤΑ ΓΑΔΟΛΙΝΙΟΥ-ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ

Μεταξύ της οικογένειας ενώσεων RE-Co (RE: σπάνιες γαίες), οι ενώσεις Gd-Co έχουν την υψηλότερη θερμοκρασία Curie λόγω της άμεσης εξάρτησης από την 4f-3d ανταλλαγή συζεύξεων των περιστροφών των στοιχείων 4f και 3d και στο γεγονός ότι το Gd έχει την υψηλότερη περιστροφή μεταξύ των σπάνιων γαιών. Στο  $Gd_4Co_3$ , δύο διαδοχικές αλλαγές μαγνητικής εντροπίας προκύπτουν λόγω της μετάβασης περιστροφικού αναπροσανατολισμού σε  $T_{SR} = 163$  K και της σιδηρομαγνητική-παραμαγνητική μετάβαση διάταξης σε  $T_C = 220$  K. Το διπλό μέγιστο της καμπύλης ( $-\Delta S_M$ )  $-T$  που προκλήθηκε από τις διαδοχικές  $T_{SR}$  και  $T_C$  στο  $Gd_4Co_3$  οδηγεί σε πολύ μεγάλο εύρος θερμοκρασίας και βελτιώνει την αποτελεσματικότητα του μαγνητικού ψυκτικού κύκλου σε μεγάλο βαθμό. Ένα μεγάλο μαγνητοθερμιδικό φαινόμενο με αμελητέα απώλεια υστέρησης αναφέρθηκε για το  $Gd_4Co_3$ , με ικανότητα ψύξης υψηλότερη από εκείνη του  $LaFe_{11.4}Si_{1.6}$ , διατασσόμενο μαγνητικά στο ίδιο εύρος θερμοκρασίας. Μέχρι τώρα, το μαγνητοθερμιδικό φαινόμενο για το άμορφο κράμα  $Gd_4Co_3$  δεν έχει διερευνηθεί. Η διαφορά στο μαγνητοθερμιδικό φαινόμενο μεταξύ του άμορφου και του κρυσταλλικού RE-M δεν έχει πλήρως μελετηθεί. Αν και μεταλλικά γυαλιά γενικά ελήφθησαν σε ένα εύρος σύνθεσης γύρω από το ευτηκτικό σημείο, τα κράματα μακριά από την ευτηκτική σύνθεση ή ακόμη και με μία σύνθεση ένωσης αναμένεται επίσης να διαμορφώνονται σε μεταλλικά γυαλιά δίνοντας μια πολύ υψηλή τιμή ψύξης. Τα άμορφα κράματα  $Gd_4Co_3$  έχουν ετοιμαστεί με σύνθεση πολύ μακριά από το ευτηκτικό σημείο. Το στοιχείο B (Βόριο) με μικρή ατομική ακτίνα λειτουργεί ως ενίσχυση με σκοπό τη βελτίωση της ικανότητας σχηματισμού υάλου και της τροποποίησης των μαγνητικών ιδιοτήτων. Οι δομικές, μαγνητικές και μαγνητοθερμιδικές ιδιότητες του άμορφου και κρυσταλλικού  $(Gd_4Co_3)_{100-x}B_x$  ( $x = 0, 5, 10$  και  $15$ ) ερευνήθηκαν λεπτομερώς. [28]

Η θερμοκρασία έναρξης κρυστάλλωσης ( $T_\chi$ ) του κράματος  $(Gd_4Co_3)_{100-x}B_x$  με  $X = 0, 5, 10$  και  $15$  είναι περίπου 560, 565, 575 και 580 K, αντίστοιχα. Ανόπτηση σε θερμοκρασίες πάνω από τη κρυστάλλωση αιχμής DSC οδηγεί στο σχηματισμό της κρυσταλλωμένης φάσης με μια εξαγωνική δομή τύπου ολμίου-κοβαλτίου  $Ho_4Co_3$ . Η  $T_C$  του άμορφου κράματος  $(Gd_4Co_3)_{100-x}B_x$  ( $X = 0, 5, 10$  και  $15$ ) μπορεί να ρυθμιστεί από 215 έως 197 K με αύξηση της περιεκτικότητας σε Βόριο. Οι  $T_C$  των κρυσταλλικών υλικών είναι υψηλότερες από εκείνες των άμορφων κραμάτων. Τόσο τα άμορφα όσο και τα κρυσταλλικά κράματα διατάσσονται σιδηρομαγνητικά και υποβάλλονται σε μετάβαση δεύτερης τάξης κοντά στο  $T_C$  τους. Η υποκατάσταση του B δεν οδηγεί σχεδόν σε καμία αλλαγή στη μαγνητοθερμιδική συμπεριφορά του κρυσταλλικού κράματος. Ωστόσο, η διαφορά μαγνητικής εντροπίας ( $-\Delta S_M$ ) για τα άμορφα κράματα  $(Gd_4Co_3)_{100-x}B_x$  ( $x = 0, 5, 10$  και  $15$ ) αυξήθηκε από 6,7 σε 7,8  $J kg^{-1} K^{-1}$  με την αύξηση της περιεκτικότητας σε B υπό εφαρμοζόμενη αλλαγή στο πεδίο 0-5 T. Αμελητέα υστέρηση, μεγάλες τιμές  $\Delta S_M$  και RC δείχνουν ότι τα άμορφα κράματα  $(Gd_4Co_3)_{100-x}B_x$  είναι καλοί υποψήφιοι για την ενεργό μαγνητική λειτουργία ψύξης στην περιοχή των 200 K. [28]

Οι μαγνητικές ιδιότητες και οι μαγνητοθερμιδικές συμπεριφορές του άμορφου κράματος  $Gd_{48}Co_{52}$  ερευνήθηκαν. Το άμορφο κράμα  $Gd_{48}Co_{52}$  παρουσιάζει μια μάλλον υψηλή αιχμή  $-\Delta S_M$ , αύξηση της αδιαβατικής θερμοκρασίας ( $\Delta T_{ad}$ ) και RC τιμές μεταξύ των διαφόρων άμορφων κραμάτων κοντά στη

θερμοκρασία δωματίου. Βρέθηκε ότι το άμορφο κράμα  $Gd_{48}Co_{52}$  μπορεί να είναι ένας ιδανικός υποψήφιος για μαγνητικό ψυκτικό υλικό στη θερμοκρασία δωματίου. [28]

Η μέγιστη ( $\Delta T_{ad}$ ) είναι μεγαλύτερη από ότι οι περισσότερες από τις τιμές των άλλων άμορφων κραμάτων. Το άμορφο κράμα παρουσιάζει υψηλή τιμή CRP, αλλά χαμηλή τιμή  $CRP_{min}$ , και προτείνεται η CRP σαν ένας καλύτερος τρόπος για την αξιολόγηση της ψυκτικής απόδοσης των άμορφων κραμάτων. Τέλος, προβλέπεται ότι η υψηλή απόδοση άμορφων ψυκτικών πολλαπλών συστατικών κοντά σε θερμοκρασία δωματίου με βάση το δυαδικό άμορφο κράμα  $Gd_{48}Co_{52}$ , θα αναπτυχθεί στο εγγύς μέλλον. [28]

## 6.7 ΚΡΑΜΑΤΑ ΓΑΔΟΛΙΝΙΟΥ-ΝΙΚΕΛΙΟΥ

Οι μαγνητικές μαγνητοθερμιδικές ιδιότητες των πολυφασικών κραμάτων  $GdNi_x Al_{2-x}$  ( $0,35 < X < 0,70$ ) μπορούν να ρυθμιστούν αποτελεσματικά από την αλλαγή της στοιχειακής αναλογίας Ni προς Al. Ειδικότερα, λόγω της διαφορετικής μαγνητικής θερμοκρασίας μετάβασης του συστατικού  $GdNiAl$  και  $GdAl_2$  φάσεις αποδοτέες στις διάφορες αναλογίες Ni-Al, βρέθηκαν υψηλή  $\Delta S_M$  και μεγάλο RC, συνοδευόμενο από επίπεδο στο σχήμα του μαγνητοθερμιδικού φαινομένου, στα κράματα  $GdNi_{0.70} Al_{1.30}$  και  $GdNi_{0.40} Al_{1.60}$ , αντίστοιχα. Με κίνητρο αυτές τις ευαίσθητες αναλογίες Ni/Al που εξαρτάται από μαγνητικές και μαγνητοθερμιδικές ιδιότητες, μελετήθηκαν δύο ενώσεις Gd-Ni-Al κατά την ίδια πολυφασική περιοχή Gd-Ni-Al. Δεδομένου ότι η ένωση  $GdNiAl_2$  έχει σχέση με την καλύτερη μαγνητοθερμιδική επίδραση από τις άλλες φάσεις, εμείς επιλέξαμε την σύνθεση  $Gd_{28}Ni_{24}Al_{48}$ , η οποία έχει μεγαλύτερη αναλογία της φάσης  $GdNiAl_2$  και ένα υψηλότερο ποσοστό Ni από το κράμα  $GdNi_{0.70} Al_{1.30}$  (23,3% Ni), προκειμένου να ληφθεί ενισχυμένη μαγνητοθερμιδική επίδραση. Η σύνθεση του  $Gd_{33}Ni_{13}Al_{54}$  με σχετικά χαμηλότερη περιεκτικότητα σε Ni επιλέχθηκε από την πολυφασική σειρά κραμάτων  $GdNi_x Al_{2-x}$  ( $0,35 < \chi < 0,70$ ) με σκοπό την επίτευξη βελτιωμένης RC και μορφής-πίνακα μαγνητοθερμιδική επίδραση, διότι η μειωμένη αναλογία Ni-Al οδηγεί σε ευρύτερη μετάβαση φάσης δεύτερης τάξης. Πράγματι, το αποτέλεσμα της περαιτέρω ρύθμισης του πλάτους θερμοκρασίας των μεταβάσεων φάσης δεύτερης τάξης και αναλογίες φάσης σε αυτό το πολυφασικό σύστημα κράματος οδηγεί στον ενισχυμένο και διαμορφωμένο επίπεδο μαγνητοθερμιδικής επίδρασης με βελτιωμένη RC στα κράματα. Παρά το γεγονός ότι τα δύο κράματα περιέχουν  $GdNiAl_2$ ,  $GdNiAl$  και Ni-υποκατεστημένες φάσεις  $GdAl_2$ , το ότι υποβάλλονται σε διαδοχικές μεταβάσεις φάσης δεύτερης τάξης, το κράμα  $Gd_{28}Ni_{24}Al_{48}$  βρέθηκε να έχει θερμοκρασίες πλησίον Curie ( $T_c$ s) σε αυτές τις φάσεις, ενώ το κράμα  $Gd_{33}Ni_{13}Al_{54}$  παρουσιάζει διαδοχικές μεταβάσεις φάσης δεύτερης τάξης. Κατά συνέπεια, οι γειτονικές μεταβάσεις φάσης δεύτερης τάξης των σιδηρομαγνητικών φάσεων των συστατικών δίνει ώθηση στις σχετικά μεγάλες  $\Delta S_M$  στο κράμα  $Gd_{28}Ni_{24}Al_{48}$ , ενώ η καλά-διαχωρισμένες θερμοκρασίες μετάβασης στις μεταβάσεις φάσης δεύτερης τάξης των φάσεων είναι υπεύθυνοι για το επίπεδο της καμπύλης  $\Delta S_M$  και το μεγάλο RC για το κράμα  $Gd_{33}Ni_{13}Al_{54}$ . Τα παραπάνω δεδομένα κάνουν το κράμα  $Gd_{33}Ni_{13}Al_{54}$  έναν πολλά υποσχόμενο μαγνητικό υποψήφιο ψυκτικού, κατάλληλο για τον κύκλο Ericsson που εκτελείται κοντά στους 45 K. [29]

## 6.8 ΚΡΑΜΑΤΑ ΟΛΜΙΟΥ

Θα μελετήσουμε τις μαγνητικές και μαγνητοθερμιδικές ιδιότητες του κράματος  $\text{HoNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{In}$  ( $x=0, 0.1, 0.3, 0.4$ ). Με την αντικατάσταση του Cu για Ni, η μαγνητική ροπή του Ho θα υπερυψωθεί από τον c-άξονα, και θα διαμορφωθεί μια πολύπλοκη μαγνητική δομή. Αυτές οι ενώσεις εμφανίζουν δύο διαδοχικές μαγνητικές μεταβάσεις με την αύξηση της θερμοκρασίας. Οι μεγάλες αναστρέψιμες  $-\Delta S_M$  και RC βελτιώνονται χωρίς θερμική υστέρηση και υστέρηση απώλειας πεδίου με την αντικατάσταση με Cu του Ni. Η τιμή  $-\Delta S_M$  (12.5J / kgK) και το μεγάλο RC (132J / kg) παρατηρούνται για αλλαγές στο πεδίο των 2T για το  $\text{HoNi}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{In}$ . Είναι αξιοσημείωτο ότι η τιμή του RC που βελτιώθηκε σε 149J / K για τις αλλαγές στο πεδίο 2T οφείλεται σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασίας για το σύνθετο, το οποίο αναμιγνύει τις ενώσεις  $\text{HoNi}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{In}$  και  $\text{HoNi}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{In}$  με την αναλογία μάζας 1: 1. Οι ενώσεις αναμένεται να έχουν αποτελεσματικές εφαρμογές σε χαμηλή θερμοκρασία μαγνητικής ψύξης. [30]

Οι ενώσεις εμφανίζουν δύο διαδοχικές μαγνητικές μεταβάσεις με την αύξηση της θερμοκρασίας. Με την αύξηση του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου, η τιμή του  $-\Delta S_M^{\max}$  αυξάνει μονότονα. Για την αλλαγή του μαγνητικού πεδίου από 0 έως 5 T, η αξία της  $-\Delta S_M^{\max}$  φθάνει 20.2J / kgK και η RC είναι 356.7J / kg, για  $\text{HoNi}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{In}$ . Ειδικότερα, για τις σχετικά χαμηλές μεταβολές μαγνητικού πεδίου των 0-2 T, η  $-\Delta S_M^{\max}$  και RC τιμές είναι 12.5J / kgK και 132J / kg για τις ενώσεις  $\text{HoNi}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{In}$ . Τα  $\text{HoNi}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{In}$  και  $\text{HoNi}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{In}$  με η αναλογία μάζας 1: 1 αναμιγνύονται μαζί, οι τιμές των  $-\Delta S_M$  και RC είναι 9.4J / kgK και 149J / kg, αντίστοιχα. Ένα ευρύ θερμοκρασιακό εύρος ανεβάζει σε μια υψηλή τιμή το RC, η οποία είναι σημαντική για την πρακτική εφαρμογή σε χαμηλές θερμοκρασίες. Επιπλέον, η μεγάλη μαγνητοθερμιδική επίδραση χωρίς θερμική και μαγνητική απώλεια υστέρησης, παρατηρείται σε αυτές τις ενώσεις. Τα παρόντα αποτελέσματα δείχνουν ότι αυτή η σειρά αναμένεται να έχει αποτελεσματικές εφαρμογές σε μαγνητική ψύξη χαμηλής θερμοκρασίας. [30]

## 6.9 ΠΟΛΥΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΛΑΝΘΑΝΙΟΥ-ΚΑΙΣΙΟΥ

Για να μελετήσουμε το μαγνητοθερμιδικό φαινόμενο σε δείγματα  $\text{La}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$  ( $0 < x < 0.3$ ) χρησιμοποιούμε μετρήσεις μαγνήτισης dc. Γύρω από την θερμοκρασία Curie, μια μεγάλη μαγνητική αλλαγή εντροπίας έχει παρατηρηθεί και οι αλλαγές της μαγνητικής εντροπίας και αδιαβατικής θερμοκρασίας σε μέτρια μαγνητικά πεδία είναι αρκετά σημαντικές. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι τα δείγματα  $\text{La}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$  ( $0 < x < 0.3$ ) έχουν δυνατότητες για μαγνητική ψύξη σε διαφορετικές θερμοκρασίες. [31]

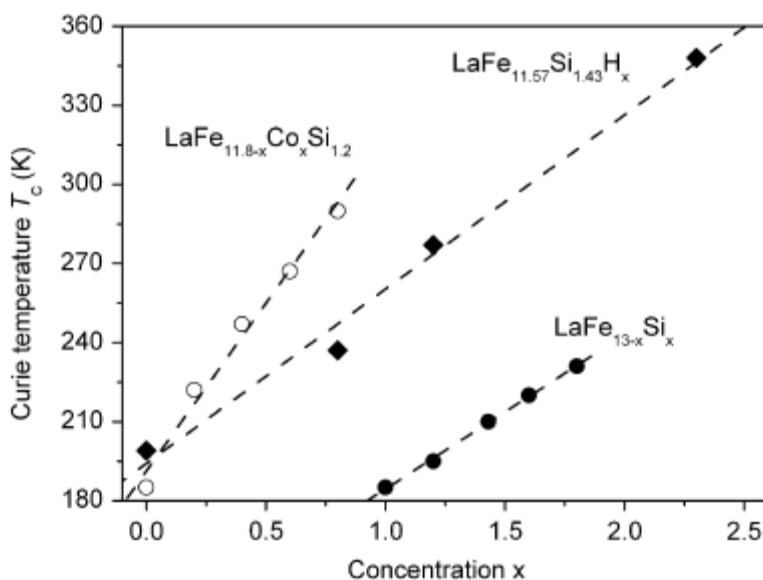
Έχουμε κάνει μια συστηματική διερεύνηση της δομικής, μαγνητικές και μαγνητοθερμιδικές ιδιότητες των πολυκρυσταλλικών δειγμάτων  $\text{La}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$  ( $0 < x < 0.3$ ). Οι μετρήσεις περιθλασης σκόνης αποκαλύπτουν ότι όλα τα δείγματα έχουν ρομβοεδρική δομή. Η καμπύλη μαγνήτισης συναρτήσεως της θερμοκρασίας (M-T) αποκαλύπτει ότι το δείγμα LCSMO εμφανίζει απότομη σιδηρομαγνητική-παραμαγνητική (FM-PM) μετάβαση που συμβαίνουν στην  $T_C$ . Η ενίσχυση σε καίσιο έχει σαν αποτέλεσμα μείωση της A-θέσης ιοντικής ακτίνας  $r_A$ , το οδηγεί σε μια αλλαγή στο μήκος του δεσμού Mn-O και στη γωνία του δεσμού Mn-O-Mn. Κατά συνέπεια, η θερμοκρασία Curie μειώθηκε. Τα δείγματα παρουσιάζουν ένα μεγάλο μαγνητοθερμιδικό φαινόμενο, το οποίο μπορεί να αποδοθεί σε μια απότομη αλλαγή μαγνήτιση λόγω της μετάβασης φάσης κοντά στην  $T_C$ . Η μέγιστη μαγνητική αλλαγή εντροπίας,  $\Delta S_M^{\max}$  για το δείγμα

$\text{La}_{0.55}\text{Ce}_{0.15}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$  βρέθηκε  $\sim 2.12 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  σε  $\Delta H=2 \text{ T}$  και το RCP είναι περίπου  $\sim 122 \text{ J kg}^{-1}$ , η οποία είναι μεγαλύτερη από εκείνη του μητρικού δείγματος. Αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν ότι τα πολυκρυσταλλικά δείγματα  $\text{La}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$  μπορούν να προσφέρουν ρυθμιζόμενη μαγνητική ψύξη και το δείγμα  $\text{La}_{0.55}\text{Ce}_{0.15}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$  είναι ένας καλός υποψήφιος ως πιθανό υλικό για μαγνητική ψύξη με επαρκείς επιδόσεις. [31]

## 6.10 ΕΝΩΣΕΙΣ ΛΑΝΘΑΝΙΟΥ-ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ

Φαίνεται ότι εκτός από τη μείωση του χρόνου προετοιμασίας, η πιο σοβαρή δυσκολία -μια θερμική και / ή υστέρηση πεδίου - έχει σχεδόν ξεπεραστεί στο  $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ , το οποίο προσφέρει τις προοπτικές του γρήγορου μαγνητικού κύκλου χωρίς απώλεια απόδοσης. Ο ασυνήθιστος συνδυασμός διαθέτει το χαρακτηριστικό της πρώτης και δεύτερης τάξης μεταβάσεις φάσης στο  $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$  συζητείται με βάση υπολογισμούς της πυκνότητας της λειτουργικής ηλεκτρονικής δομής. [32]

Η γραμμική αύξηση της θερμοκρασίας Curie παρατηρείται για την υποκατάσταση του Fe από Co και η  $T_c$ , φτάνει 290K για  $x = 0,8$  (Σχ.6.16) το οποίο είναι χρήσιμο για ένα μαγνητικό ψυκτικό που λειτουργεί κοντά στη θερμοκρασία δωματίου. Η σημαντική βελτίωση της  $T_c$  αποδίδεται στην ισχυρή αλληλεπίδραση ανταλλαγής Co-Fe. Ωστόσο, η εισαγωγή Co στην ένωση  $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$  έχει σαν αποτέλεσμα την αλλαγή της μετάβασης μαγνητικής φάσης από τον τύπο πρώτης τάξεως της ένωσης χωρίς κοβάλτιο σε τύπο δεύτερης τάξης. Σαν αποτέλεσμα, η μέγιστη μεταβολή της εντροπίας  $\Delta S_{\max}$  μειώνεται σχεδόν γραμμικά από περίπου  $172 \text{ kJ} / \text{m}^3 \text{K}$  ( $x = 0$ ) έως  $48 \text{ kJ} / \text{m}^3 \text{K}$  ( $x = 0,8$ ) για μια αλλαγή πεδίου του  $\Delta H = (0- 2) \text{ T}$  και από περίπου  $205 \text{ kJ} / \text{m}^3 \text{K}$  ( $X = 0$ ) έως  $94 \text{ kJ} / \text{m}^3 \text{K}$  ( $x = 0,8$ ) για μια αλλαγή στον τομέα της  $\Delta H = (0- 5) \text{ T}$ . Η προφανής διαφορά μεταξύ των τιμών  $\Delta S_{\max}$  για τη  $\text{LaFe}_{11.8}\text{Si}_{1.2}$  και τη  $\text{LaFe}_{12}\text{Si}_1$  δείχνει μια ακραία ευαισθησία των υλικών τύπου  $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$  σε συγκεκριμένες συνθήκες παρασκευής. Όπου, όπως η  $\Delta S_{\max}$  μειώνεται με την αύξηση περιεχομένου σε Co, το πλάτος των αιχμών της  $\Delta S_M(T)$  αυξάνει, υπονοώντας ότι η RCP δεν αλλάζει σημαντικά. Πράγματι, σε  $\text{LaFe}_{11.8-x}\text{Co}_x\text{Si}_{1.2}$ , ανεξάρτητα από το περιεχόμενο σε  $\text{Co}_x$ , η RCP για μια αλλαγή στο πεδίο  $\Delta H = (0- 2) \text{ T}$  είναι ίση με  $1.9 (1) \text{ MJ} / \text{m}^3$ , όπου, όπως  $\text{RCP} = 3.5 (5) \text{ MJ} / \text{m}^3$  για μια αλλαγή στο πεδίο της  $\Delta H = (0- 5) \text{ T}$ . [32]



Σχήμα 6.16: Η εξάρτηση θερμοκρασίας Curie  $T_c$  από την συγκέντρωση του στοιχείου x. Πηγή: [32]

## 6.11 ΕΝΩΣΕΙΣ ΛΑΝΘΑΝΙΟΥ-ΤΙΤΑΝΙΟΥ

Το  $\text{La}_{0.67}\text{Pb}_{0.33}\text{MnO}_3$  είναι ένας από τους μαγγανίτες που έχουν μελετηθεί εκτεταμένα για τη παραμαγνητικά - σιδηρομαγνητική μετάβαση γύρω από  $T_C = 360\text{K}$ . Η σιδηρομαγνητική μετάπτωση αυτής της ένωσης μπορεί να μειωθεί σε θερμοκρασία δωματίου είτε με μερική αντικατάσταση του μεγαλύτερου ιοντικού μεγέθους  $\text{La}^{3+}$  με μικρότερο μέγεθος ιόντων  $\text{Nd}^{3+}$  ή με μερική αντικατάσταση των ιόντων Mn από άλλα ιόντα μετάλλου μετάπτωσης, όπως  $\text{Co}^{3+}$  και  $\text{Fe}^{3+}$ . Έχει παρατηρηθεί ότι η θερμοκρασία Curie του  $\text{La}_{0.67}\text{Pb}_{0.33}\text{MnO}_3$  μειώνεται όταν εκτείνεται προς τη θερμοκρασία του δωματίου. Περαιτέρω προσπάθειες για να αναζητήσουμε νέα υλικά και νέες μεθόδους σύνθεσης με μεγάλο μαγνητοθερμιδικό φαινόμενο σε χαμηλά εφαρμοζόμενα πεδία και το χαμηλό κόστος έχει ιδιαίτερη σημασία. Στο πλαίσιο αυτό αναλύουμε την επίδραση της υποκατάστασης Ti σε θέσεις Mn στις μαγνητικές και μαγνητοθερμιδικές ιδιότητες στο μαγγανίτη  $\text{La}_{0.57}\text{Nd}_{0.1}\text{Pb}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ . [33]

Μελετήσαμε την επίδραση της ενίσχυσης με μη μαγνητικά ιόντα  $\text{Ti}^{4+}$  στις μαγνητικές και μαγνητοθερμιδικές ιδιότητες του  $\text{La}_{0.57}\text{Nd}_{0.1}\text{Pb}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.1, 0.15$ ) περοβσκίτη μαγγανίτη. Μεγάλη μαγνητική εντροπία στην θερμοκρασία Curie έχει παρατηρηθεί ακόμη και αν η σύζευξη περιστροφής πλέγματος έχει μειωθεί στη σημερινό σύστημα. Η θερμοκρασία Curie  $T_C$  μειώνεται από 300K ( $x = 0,1$ ) σε 280K ( $x = 0.15$ ). Η μείωση αυτή συνοδεύεται από αύξηση της μεταβολής μαγνητικής εντροπίας. Έχουμε υπολογίσει το  $(\Delta S_M)$  με δύο ανεξάρτητους τρόπους: (σχέση Maxwell και θεωρία Landau) και έχουμε βρει μια αποδεκτή συμφωνία μεταξύ των δύο τιμών. Το  $\text{La}_{0.57}\text{Nd}_{0.1}\text{Pb}_{0.33}\text{Mn}_{0.85}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_3$  παρουσιάζει την υψηλότερη τιμή του  $5,2 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  για  $\text{IAS}_M^{\text{max}}$  I στην θερμοκρασία Curie του 279 K, με μεταβολή του πεδίου κατά 5 T. Η εξάρτηση από το πεδίο της αλλαγής μαγνητικής εντροπίας επίσης αναλύεται για να παρουσιαστεί ο ισχυρός κανόνας εξάρτησης,  $\Delta S_M \propto H^n$  όπου  $n = 0,610$  (3) για  $x = 0,1$  και  $n = 0,525$  (5) για  $x = 0,15$  σε αντίστοιχες θερμοκρασίες μετάπτωσης τους. Η σχετική ισχύς ψύξης (RCP) και η εξάρτηση πεδίου της, επίσης αναλύθηκαν. Είναι δυνατή η ρύθμιση της θερμοκρασίας Curie  $T_C$  του περοβσκίτη μαγγανίτη με ενίσχυση A ή B θέσης, και κατά συνέπεια, μπορεί να ρυθμιστεί μια μεγάλη μαγνητική αλλαγή εντροπίας από χαμηλή θερμοκρασία σε θερμοκρασία δωματίου ή πάνω από αυτή, η οποία είναι ευεργετική για τη λειτουργία μαγνητική ψύξης σε διάφορα εύρη θερμοκρασίας. Τα αποτελέσματά μας δείχνουν ότι τα πολυκρυσταλλικά  $\text{La}_{0.57}\text{Nd}_{0.1}\text{Pb}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  έχουν κάποιες κατάλληλες ιδιότητες για να είναι καλοί υποψήφιοι ως ενεργά μαγνητικά ψυκτικά υλικά. [33]

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

### 7.1 ΥΓΡΟΠΟΙΗΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

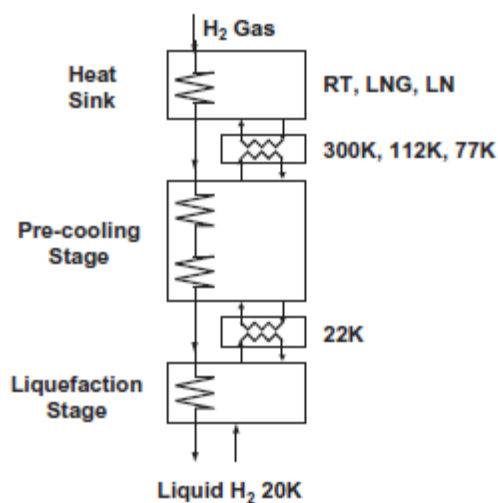
Το υδρογόνο έχει θεωρηθεί ως μια από τις καθαρότερες πηγές ενέργειας και επίσης, ως χρήσιμο κρύο ψυκτικό για υπεραγώγιμες τεχνολογίες λειτουργίας  $> 20$  K. Η χρήση υδρογόνου στην κοινωνία μας απαιτεί την κατασκευή υποδομών που αποτελούν τη γενιά υδρογόνου, υγροποίηση, αποθήκευση και μεταφορά. Το υγρό υδρογόνο έχει μεγαλύτερη πυκνότητα από εκείνη του αερίου, έτσι είναι μεγάλο πλεονέκτημα για την αποθήκευση και μεταφορά. Ωστόσο, το υγρό υδρογόνο έχει μια κρυογονική θερμοκρασία  $\sim 20$  K, οπότε πρέπει να πραγματοποιήσουμε πολύ αποτελεσματικές μεθόδους υγροποίησης και αδιαβατικής αποθήκευσης με ασφάλεια. [34]

Υπάρχουν πολλές εγκαταστάσεις υγροποίησης του υδρογόνου και έχουν επιτευχθεί αρκετά υψηλοί FOM (= συντελεστής κέρδους) μέχρι  $\sim 0.4$ , αλλά η τιμή αυτή δεν είναι αρκετή για να χρησιμοποιηθεί για τις εφαρμογές υδρογόνου σε θερμοκρασία δωματίου. Όταν συγκρίνουμε την κατανάλωση ενέργειας υγροποίησης του υδρογόνου με υψηλή πίεση αερίου υδρογόνου (συνήθως 70 MPa), η FOM θα πρέπει να είναι μεγαλύτερη από 0,57 για την υγροποίηση του υδρογόνου για να απαιτεί λιγότερη ενέργεια. Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο χρειαζόμαστε να αναπτύξουμε πιο αποδοτικό σύστημα ψύξης για την υγροποίηση υδρογόνου. [34]

Η μαγνητική μέθοδος ψύξης κάνει χρήση της μαγνητοθερμιδικής επίδρασης (MCE), όπου κάποια μαγνητικά υλικά εξάγουν ή απορροφούν θερμότητα με την εφαρμογή ή η αφαίρεση εξωτερικών μαγνητικών πεδίων. Η μαγνητοθερμιδική επίδραση είναι που προκαλείται από την εσωτερική μαγνητική αλλαγή εντροπίας των μαγνητικών υλικών και αυτό συμβαίνει μέσα από το μαγνητικό υλικό με μεγάλη ταχύτητα, έτσι η μαγνητική ψύξη μπορεί να πραγματοποιήσει έναν ιδανικό κύκλο όπως Carnot. Ένα άλλο πλεονέκτημα της μαγνητικής ψύξης είναι η χρήση των στερεών μαγνητικών υλικών, τα οποία τυπικά έχουν 1,000 φορές μεγαλύτερη πυκνότητα εντροπίας από εκείνη του αερίου. Τα μαγνητικά συστήματα ψύξης μπορεί να είναι φιλικά προς το περιβάλλον, να έχουν αθόρυβη λειτουργία και, ενδεχομένως, να είναι πιο αποτελεσματικά από τις συμβατικές μεθόδους υγροποίησης. Σε αυτό το άρθρο ανασκόπησης, θα περιγράψουμε το πειραματικό σύστημα για κύκλοι Carnot και AMR με μαγνητικά υλικά και μαγνήτη. Επίσης, ορισμένα αποτελέσματα της προσομοίωσης για ολόκληρο το σύστημα ψύξης θα εμφανιστούν για να προβλέψουν τη μελλοντική εξέλιξη της μαγνητικής ψύξης υδρογόνου. [34]

Για την υγροποίηση ενός κύκλου υγροποίησης του υδρογόνου με τη χρήση ενός μαγνητικού ψυγείου, χρειαζόμαστε πολλούς κλιμακωτούς κύκλους για να καλύψουν το μεγάλο θερμοκρασιακό από την πηγή θερμότητας για την υγροποίηση του υδρογόνου σε θερμοκρασία (20,3 K). Η θερμοκρασία της πηγής συνήθως ορίζεται σε θερμοκρασία δωματίου, αλλά μπορούμε επίσης να εξετάσουμε τη χρήση του υγροποιημένου φυσικού αερίου = ΥΦΑ (112 K) ή υγρού υδρογόνου (77 K) για τη σύνδεση με το μαγνητικό ψυγείο. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ένας αριθμός εργοστασίων ΥΦΑ έχουν κατασκευαστεί στην Ιαπωνία για την παραγωγή ενέργειας και το υγροποιημένο φυσικό αερίου, επίσης, μπορεί να

χρησιμοποιείται ως πηγή υδρογόνου. Δεδομένου ότι η θερμοκρασία του υγροποιημένου φυσικού αερίου είναι ήδη χαμηλή, το υγροποιημένο φυσικό αερίου θα συμβάλει σε μεγάλο βαθμό στη βελτίωση της αποτελεσματικότητας του μαγνητικού ψυκτικού κύκλου υδρογόνου. Το Σχ. 7.1 δείχνει ένα τυπικό κύκλωμα ροής αερίου του μαγνητικού κύκλου ψύξης της υγροποίησης υδρογόνου. Υπάρχουν δύο είδη κύκλοι μαγνητική ψύξη, CMR = Μαγνητικό Ψυγείο Carnot και AMR = ενεργό μαγνητικό ψυγείο. Το αέριο υδρογόνο προψύχεται στην θερμοκρασία λίγο πάνω από το σημείο βρασμού με ένα AMR, και στη συνέχεια υγροποιείται με ένα CMR. Δεδομένου ότι το CMR παρέχει μια έκταση θερμοκρασίας μερικούς βαθμούς, ένα άλλο AMR θα πρέπει να είναι συνδεδεμένο με το CMR να απορροφήσει την εξαγωγή θερμότητα. Το AMR μπορεί να παρέχει μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος ψύξης, αλλά συνήθως πρέπει να έχουμε αλληλουχία αρκετών μονάδων του AMR για να φτάσει ~ 22 K. [34]

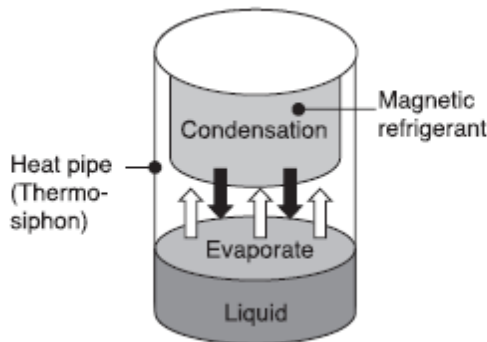


*Σχήμα 7.1: Κύκλωμα ροής αερίου υδρογόνου του κύκλου υγροποίησης του υδρογόνου για την μαγνητική ψύξη, που αποτελείται από CMR και AMR. Πηγή: [34]*

Για το στάδιο υγροποίησης από τον CMR, χρησιμοποιούμε ένα σωλήνα θερμότητας για τη συμπύκνωση του αερίου υδρογόνου από το μαγνητικό υλικό. Αυτή η μέθοδος επιτυγχάνει σημαντικά υψηλότερη θερμική απόδοση σε σύγκριση με τη συμβατική μέθοδο που χρησιμοποιεί την βαλβίδα Joule-Thomson. Το Σχ. 7.2 δείχνει πως το αέριο υδρογόνο συμπυκνώνεται απευθείας στην επιφάνεια του μαγνητικού υλικού, στη συνέχεια το υγρό υδρογόνο πέφτει προς τα κάτω σε μια δεξαμενή. Η αρχή ισοδυναμεί με θερμοσίφωνα, έναν τύπο σωλήνα θερμότητας, και κατηγοριοποιείται σε σύστημα μεταφοράς θερμότητας με τη χρήση της βαρύτητας σε αντίθεση με τον κανονικό θερμοσίφωνα που χρησιμοποιεί τριχοειδή φαινόμενα για τα υγρά κυκλοφορίας. Αυτή η μέθοδος κάνει χρήση της μετάβαση φάσης από αέριο σε υγρό και ως εκ τούτου, ο συντελεστής της συνολικής μεταφοράς θερμότητας είναι ιδιαίτερα συγκρίσιμος με εκείνη του χαλκού. [34]

Το Σχ. 7.3 δείχνει τη συσκευή δοκιμής CMR που αποτελείται από μαγνητικό ψυκτικό υλικό, έναν υπεραγωγό μαγνήτη 6 T και ένα διακόπτη θερμότητας. Το μαγνητικό πεδίο εφαρμόζεται στο μαγνητικό ψυκτικό, μεταβάλλεται η μετακίνηση του ψυκτικού (0,28 κιλά δυσπρόσιο γαδολίνιο αλουμίνιο γρανάτης, DGAG) κατά 15 εκατοστά σε μαγνήτη με ένα κινητήριο άξονα, συνδεδεμένο σε εκτοπιστή. Δεδομένου ότι ο μαγνήτης είναι ένας υπεραγωγός σωληνοειδής τύπος ενός μαγνήτη χωρίς σπείρα, το μαγνητικό πεδίο μειώνεται μόνο 1 T στα 15 εκατοστά μακριά από το κέντρο του μαγνήτη. Ωστόσο, το DGAG εμφανίζει μεγάλη μεταβολή της εντροπίας σε υψηλότερα μαγνητικά πεδία, ως εκ τούτου, η επίδραση ενός μη μηδενικού χαμηλού πεδίου μειώνεται. Στο Σχ. 7.3, στην αρχή του κύκλου ψύξης, το DGAG, αρχικά στο κέντρο του μαγνήτη, αρχίζει να κινείται προς τα κάτω σε μια σκιασμένη περιοχή, ονομάζεται στάδιο

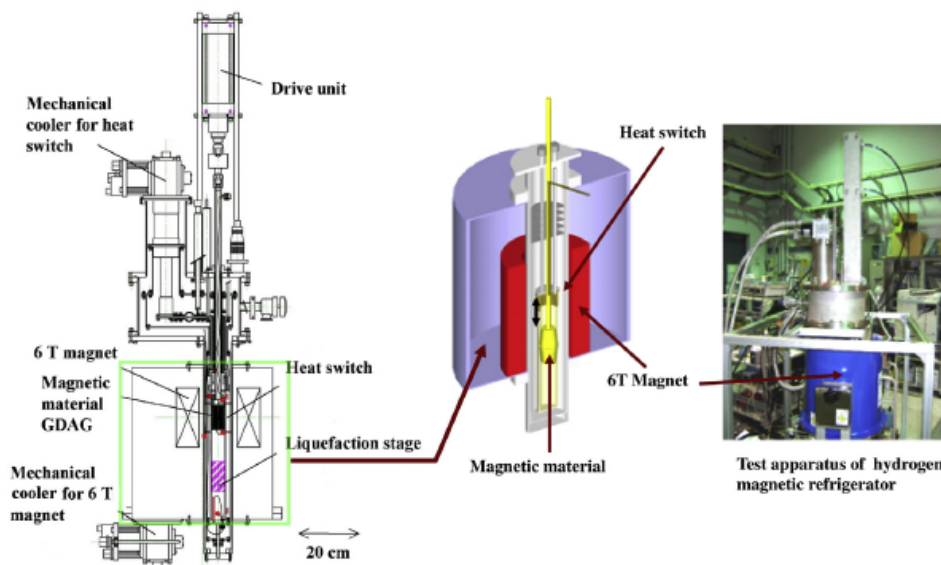
υγροποίησης, μειώνει τη θερμοκρασία του από το μαγνητοθερμίδικό αποτέλεσμα. Το αέριο υδρογόνο γεμίζει το στάδιο υγροποίησης και ξεκινά η υγροποίηση όταν η θερμοκρασία του DGAG πέφτει κάτω από την θερμοκρασία υγροποίησης. Μετά από ένα ορισμένο χρονικό διάστημα, το DGAG αρχίζει να κινείται πίσω στο αρχικό κέντρο μαγνήτη αυξάνοντας τη θερμοκρασίας του. Η θερμότητα από το DGAG μεταφέρεται στο κέντρο του μαγνήτη με ένα, κενό-αερίου, θερμικό διακόπτη που συνδέεται με ένα συμβατικό G-M μηχανικό ψύκτη. Για το ψυγείο μας, η συχνότητα λειτουργίας είναι ρυθμιζόμενη από 0.01 Hz έως 0.5 Hz, η οποία ως επί το πλείστον περιορίζεται από το ρυθμό μεταφοράς θερμότητας 5-10 W / K στο διακόπτη θερμότητας, κενό-αερίου. [34]



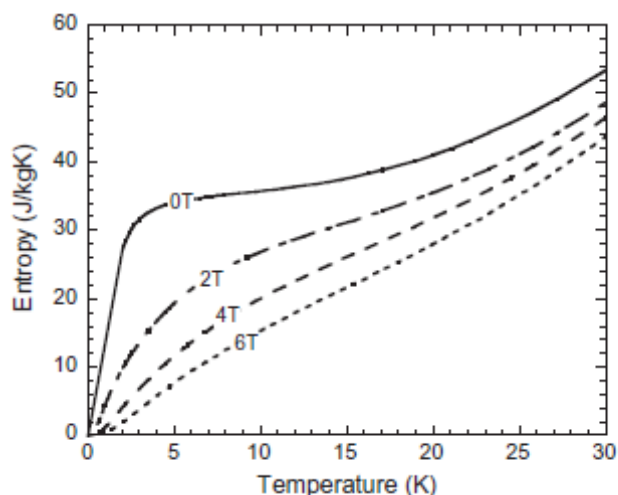
*Σχήμα 7.2: Η υγροποίηση του μαγνητικού ψυγείου βασίζεται στη μέθοδο θερμοσίφωνα. Πηγή: [34]*

Σε γενικές γραμμές, μεταλλικές ενώσεις σπάνιων γαιών, όπως  $\text{ErAl}_2$  παρέχουν μεγάλη αλλαγή εντροπίας στο φάσμα θερμοκρασίας από 20-77 K, αλλά τα υλικά αυτά απορροφούν εύκολα υδρογόνο. Συνήθως αυτό το είδος των φαινομένων προκαλεί στα υλικά τη αποσύνθεση σε σκόνη. Για την διαδικασία υγροποίησης, ο καλύτερος τρόπος είναι να συμπυκνωθεί το αέριο υδρογόνο απευθείας στην επιφάνεια του μαγνητικού υλικού, έτσι πρέπει να αναπτυχθούν υλικά που δεν αποσυντίθενται. Για το λόγο αυτό, αναπτύχθηκε ένα κεραμικό μαγνητικό ψυκτικό, δυσπρόσιο γαδολίνιο γρανάτης αλουμίνιο, DGAG για να αποφευχθεί αυτή η δυσκολία. Ο λόγος γιατί το Gd προστίθεται, είναι ότι οι γρανάτες συμπεριλαμβανομένου του Gd έχουν την τάση να αυξάνουν τη μηδενική μαγνητική εντροπία πεδίου, λόγω της μεγάλης μαγνητικής ροπής του ιόντος Gd,  $J = 7/2$ . Ιόντα γαδολινίου γενικά εντοπίζονται στην κρυσταλλική δομή γρανάτη λόγω μη σύζευξης περιστροφικής τροχιάς, και ως εκ τούτου, μια μεγάλη μαγνητική ροπή μπορεί να πραγματοποιηθεί ακόμη και σε χαμηλές θερμοκρασίες. Το Σχ. 7.4 δείχνει το διάγραμμα εντροπίας για πολυκρυσταλλικού 20% DGAG =  $\text{Dy}_{2.4} \text{Gd}_{0.6} \text{Al}_5 \text{O}_{12}$ . Προκειμένου να μεγιστοποιηθεί το εμβαδόν της επιφάνειας του DGAG και να ρεύσει αέριο υδρογόνο χωρίς απώλεια μεγάλης πίεσης, το DGAG διαμορφώνεται στο πλατύ σχήμα όπως φαίνεται στο Σχ. 7.5. Έτσι, όλο το DGAG αποτελείται από ένα κοίλο κύλινδρο με σχισμές και ορθογώνια στερεά από DGAG, που ευθυγραμμίζονται σε παράλληλα μεταξύ τους με ένα κενό 1 mm. [34]





Σχήμα 7.3: Συσκευή δοκιμής CMR που αποτελείται από μαγνητικό υλικό, υπεραγώγιμο μαγνήτη, διακόπτες θερμότητας και μονάδα κίνησης. Πηγή: [34]

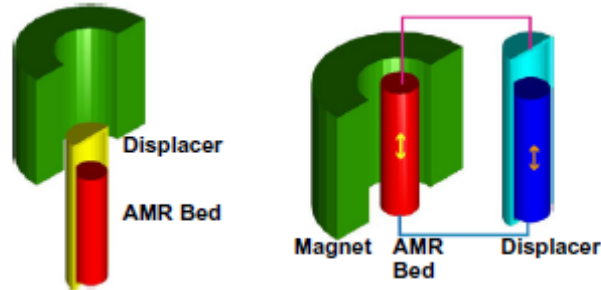


Σχήμα 7.4: Διάγραμμα εντροπίας πολυκρυσταλλικού 20% DGAG σε διάφορα μαγνητικά πεδία. Πηγή: [34]

Ο κύκλος AMR χρησιμοποιείται ευρέως στην υψηλότερη περιοχή θερμοκρασιών όπου οι αδιαβατικές μεταβολές της θερμοκρασίας απομαγνήτισης είναι μικρότερες λόγω της αυξανόμενης εντροπίας πλέγματος. Ο κύκλος AMR αποτελείται από τέσσερα τμήματα συμπεριλαμβανομένων μαγνητικών μεταβολών στο πεδίο και ροής εσωτερικής θερμότητας από το ρευστό ανταλλαγής θερμότητας. Ο κύκλος αυτός βασίζεται στον αναγεννητή που χρησιμοποιείται σε κρυογενείς ψύκτες, αλλά η μεγαλύτερη διαφορά είναι ότι το μαγνητικό αναγεννητικό υλικό συμπεριφέρεται για να απορροφήσει ή να εξαντλήσει τη θερμότητα ενεργά από την μαγνητοθερμιδική επίδραση, έτσι ώστε τα φαινόμενα που σημειώνονται στην AMR είναι περισσότερο πολύπλοκα από εκείνα ενός παθητικού αναγεννητή. [34]

Για τη λειτουργία του κύκλου AMR, έχουμε δύο τρόπους για να κινηθεί το ρευστό ανταλλαγής θερμότητας από τον εκτοπιστή, εσωτερικά τοποθετημένος και εξωτερικά. Το Σχ. 7.5 δείχνει την σχηματική

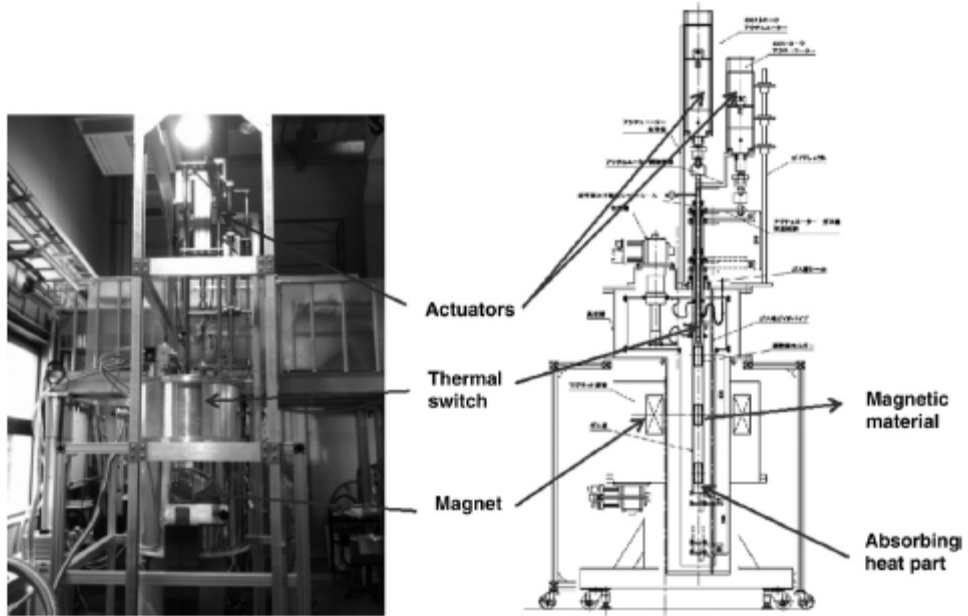
και των δύο συστημάτων. Η εκτόπιση είναι ένα από τα πιο δύσκολα κομμάτια της AMR, όπως φαίνεται στη συνέχεια. [34]



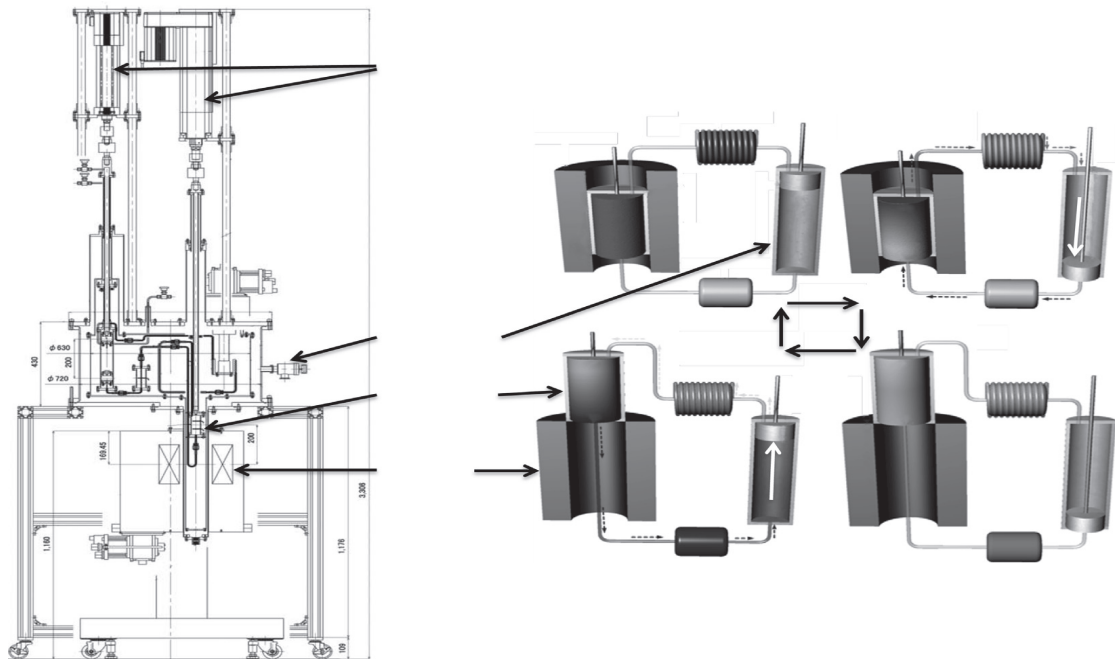
*Σχήμα 7.5: Σχηματική κατασκευή- εσωτερικά του AMR (αριστερά) και εξωτερικά του AMR. Πηγή: [34]*

Μελετήσαμε την επίδραση της αντικατάστασης ενός μαγνητικού υλικού λανθανίδων στην αρχική λανθανίδα, όπως  $(Er_xHo_{1-x})Co_2$  και  $(Er_xDy_{1-x})Co_2$  επειδή αυτή η υποκατάσταση θα κρατήσει τη μετάβαση σε πρώτη τάξη. Η αλλαγή εντροπίας  $\Delta S$  ήταν κορεσμένη σε χαμηλότερα μαγνητικά πεδία των λίγων T. Η περιοχή θερμοκρασίας των μεγάλων  $\Delta S$  διευρύνθηκε σε υψηλότερη θερμοκρασία με την αύξηση του πεδίου λόγω της μεταμαγνητικής μετάβασης. Αυτές οι συμπεριφορές του  $\Delta S$  είναι χαρακτηριστικές της πρώτης διάταξης μαγνητικής μετάβασης. Ένα πρόβλημα με τα υλικά αυτά είναι ότι απορροφούν υδρογόνο και αποσυντίθενται λόγω της υδρογόνωσης. Έχουμε πολλές λύσεις για να αποφευχθεί αυτό. Τυπικός τρόπος είναι να χρησιμοποιηθεί επίχρισμα επί της επιφανείας των υλικών. Όπως αναφέρθηκε τα μαγνητικά υλικά γρανάτη δεν έχουν τέτοιου είδους θέμα, αλλά η μεταβολή της εντροπίας των υλικών αυτών γίνεται μικρότερη σε θερμοκρασίες  $> 20$  K. Αναπτύξαμε γρανάτη σπάνιας γαίας, γρανάτη τροποποιημένου Fe-γαλλίου γαδολινίου GGIG =  $Gd_5(Ga_{1-x}Fe_x)_5O_{12}$  παρέχοντας την μεγαλύτερη αλλαγή εντροπίας με την προσθήκη του στοιχείο Fe για να ενισχυθεί η μαγνητική αλληλεπίδραση. Επιβεβαιώσαμε ότι η GGIG παρείχε την μεγαλύτερη αλλαγή εντροπίας από εκείνη του DGAG, αλλά όταν η θερμοκρασία είναι  $< 25$  K. Μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε το GGIG για να επεκτείνουμε την περιοχή θερμοκρασίας με το DGAG για  $< 25$  K. [34]

ΜΑΓΝΗΤΙΚΗ ΨΥΞΗ



Σχήμα 7. 6: Συσκευή δοκιμής για το ενσωματωμένο τύπο AMR. Πηγή: [34]



Σχήμα 7.7: Συσκευή δοκιμής για εξωτερική εκτόπιση AMR. Η λειτουργία του κύκλου αποτελείται από 4 μέρη από το A έως D. Πηγή: [34]

Το επίπεδο ανάπτυξης της τεχνολογίας της μαγνητικής ψύξης υδρογόνου είναι σε πρώιμο στάδιο, αλλά τα αποτελέσματα της προσομοίωσης με βάση τις πειραματικές παραμέτρους δείχνουν θετική άποψη. Επίσης το κόστος για τον εξοπλισμό και τη λειτουργία μπορεί να είναι σε θέση να μειωθεί σε σύγκριση με το τρέχον συμβατικό σύστημα, επειδή η μαγνητική ψύξη δεν απαιτεί μεγάλους συμπιεστές. Επίσης, το σύστημα μαγνητικής ψύξης υδρογόνου μπορεί να υλοποιηθεί για επί τόπου υγροποίηση του υδρογόνου. Το υδρογόνο είναι μία από τις πιο σημαντικές πηγές ενέργειας στο εγγύς μέλλον, έτσι πρέπει να προετοιμαστούν εναλλακτικές επιλογές για την υγροποίηση υδρογόνου και η μαγνητική ψύξη είναι ένας από τους υποψηφίους. [34]

## 7.2 ΣΥΣΤΗΜΑ ΨΥΞΗΣ ΣΕ ΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΟΧΗΜΑΤΑ

Τεχνολογίες και συμπεριφορές στον τομέα των μεταφορών πρέπει να προσαρμόζονται συνεχώς στους νέους περιορισμούς, όπως η μείωση της προσφοράς των ορυκτών πηγών ενέργειας, της κλιματικής αλλαγής, των νέων νόμων, την αυξημένη ζήτηση για την κίνηση και την ασφάλεια. Στην αυτοκινητοβιομηχανία, ανεξάρτητα από τον τύπο του κινητήρα που χρησιμοποιούμε, θέρμανση και κλιματισμός είναι υπεύθυνα για την υψηλότερη κατανάλωση ενέργειας μεταξύ όλων των βοηθητικών συστημάτων όλη τη διάρκεια του έτους. Για τα συμβατικά οχήματα με θερμικές μηχανές, η θέρμανση του εσωτερικού χώρου είναι εύκολη λόγω της απορριπτόμενης θερμότητας που διατίθεται από την κλασική μηχανή. Το σύστημα ψύξης με βάση την συμπίεση του αερίου σε ένα ηλεκτρικό όχημα είναι πιο κρίσιμο από ό, τι σε ένα όχημα με θερμικό κινητήρα. Οι απαιτήσεις σε θέρμανση και οι απαιτήσεις σε ψύξη για ένα ηλεκτρικό όχημα είναι μεγαλύτερες από εκείνες ενός οχήματος με κινητήρα θερμικό επειδή, εκτός από τις ανάγκες που σχετίζονται με άνεση (ψύξη και θέρμανση του εσωτερικού), υπάρχουν και άλλες συγκεκριμένες ανάγκες, δηλαδή η ψύξη του βασίζεται σε μπαταρία λιθίου και τον ρυθμιστή ισχύος, του οποίου η θερμοκρασία πρέπει να ελέγχεται. Η μπαταρία, κατά τη διάρκεια της φόρτισης και εκκένωσης, είναι επιρρεπής σε αυξήσεις στις θερμοκρασίες και απαιτεί ψύξη. Στην εκκίνηση, όταν η εξωτερική θερμοκρασία είναι χαμηλή μπορεί να χρειαστεί να θερμανθεί. Επιπλέον ο ρυθμιστής ισχύος ο οποίος διαχειρίζεται τη διανομή της ηλεκτρικής ενέργειας είναι επίσης επιρρεπής σε θέρμανση και πρέπει να ψύχεται. Ενώ σε ένα θερμικά μηχανοκίνητο όχημα είναι διαθέσιμο άμεσα, σε ένα ηλεκτρικό όχημα θα πρέπει να παράγεται από την μπαταρία. Εξαιτίας όλων αυτών των περιορισμών, ακόμη και λαμβάνοντας υπόψη την περίπτωση της ανάκτησης θερμότητας που παράγεται από την μπαταρία και τον ρυθμιστή ισχύος κατά τη λειτουργία τους, η αυτονομία του ηλεκτρικού αυτοκινήτου μπορεί να μειωθεί έως και κατά το ήμισυ. [35]

Ως εκ τούτου, με τη χρήση καινοτόμων τεχνολογιών, όπως η μαγνητοθερμιδική τεχνολογία για τη θέρμανση και την ψύξη, μπορεί να βελτιώσει την απόδοση των τυποποιημένων συστημάτων και την αύξηση της αυτονομίας του ηλεκτρικού οχήματος. Πειραματικά αποτελέσματα δείχνουν ένα συντελεστή απόδοσης (COP) κοντά στο 10 με μέγιστη απόδοση 60 τοις εκατό του COP Carnot. Η ισχύς του συστήματος ήταν 600 W και το εύρος θερμοκρασίας ήταν 10K (από 281K έως 291K). Η πειραματική έρευνα, καθώς και η θεωρητική έρευνα είναι προσανατολισμένες σήμερα σε διάφορους τομείς, όπως η έρευνα για νέα υλικά που παρουσιάζουν υψηλό επίπεδο μαγνητοθερμιδικής επίδρασης, έρευνα για βελτιστοποίηση μαγνητικού πεδίου, έρευνα σχετικά με τα υγρά που παρουσιάζουν καλύτερες θερμικές ιδιότητες για την παραγωγή μεταφοράς θερμότητας, και η έρευνα σχετικά με τη συμπεριφορά των συστημάτων (νέοι κύκλοι, γεωμετρία AMR, συχνότητα ...). Πρόσφατα, έχει πραγματοποιηθεί μια αναθεώρηση των αριθμητικών μοντέλων του

ενεργού μαγνητικού αναγεννητή (AMR) γύρω από τη θερμοκρασία δωματίου. Οι εφαρμογές αυτής της τεχνολογίας είναι πολλαπλές: Βιομηχανικές διεργασίες που χρειάζονται θέρμανση ή ψύξη, Μεταφορά και αποθήκευση των προϊόντων, κλιματισμός σε κτίρια, μεταφορές και τομείς της αεροναυπηγικής. Αυτή η εργασία παρουσιάζει ορισμένες πτυχές του σχεδιασμού ενός συστήματος που χρησιμοποιείται για μαγνητοθερμιδική κατασκευή μιας αποτελεσματικής μονάδας HVAC για ηλεκτρικά οχήματα.

Το μαγνητοθερμιδικό σύστημα HVAC έχει η πλεονέκτημα ότι δεν χρησιμοποιεί καθόλου αέριους ρύπους θερμοκηπίου όπως κάνει το κλασικό HVAC, και αυτό δείχνει υψηλότερη ενεργειακή απόδοση από ό, τι το σύστημα κλασικής συμπίεσης αερίου. [35]

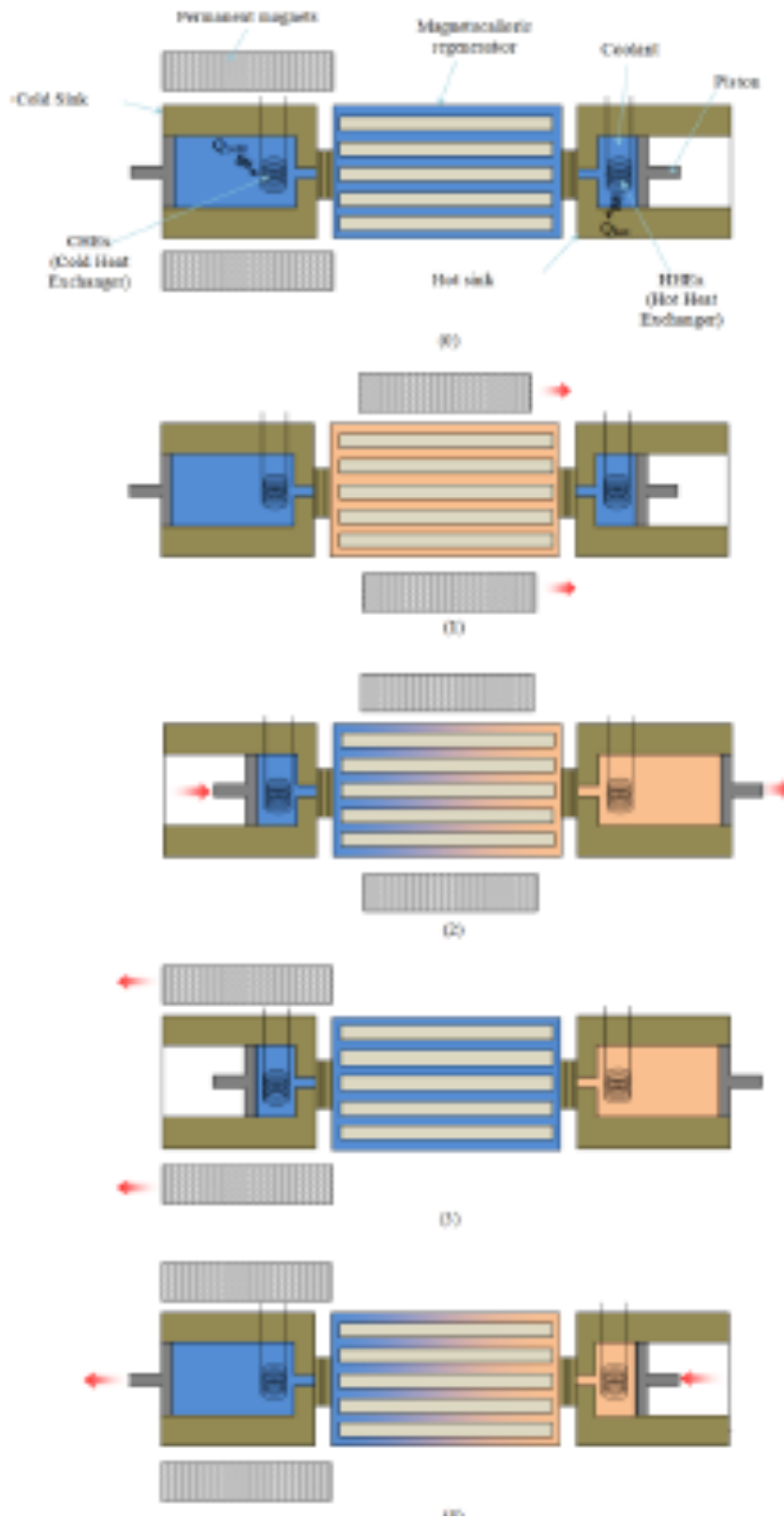
Η μαγνητοθερμιδική τεχνολογία, όπως έχουμε αναφέρει, βασίζεται στο μαγνητοθερμιδικό φαινόμενο (MCE), το οποίο συνίσταται στην μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας του μαγνητικού υλικού, ως αποτέλεσμα της αλλαγής του μαγνητικού πεδίου. Η εσωτερική ενέργεια  $U$  του συστήματος μπορεί να εκφράζεται ως συνάρτηση της εντροπίας  $S$ , του όγκου  $V$  και του μαγνητικού πεδίου  $H$ . [35]

$$U=U(S,V,H) \quad (7.1)$$

Αντίστοιχα, η συνολική απόκλιση της εσωτερική ενέργεια  $U$  μπορεί να έχει τη μορφή

$$dU = TdS - pdV - MdH \quad (7.2)$$

όπου  $p$  είναι η πίεση,  $T$  είναι η απόλυτη θερμοκρασία, και το  $M$  αντιπροσωπεύει γενικευμένη θερμοδυναμική ποσότητα. Υπό αδιαβατικές-ισοβαρείς διαδικασίες, ένα μαγνητικό πεδίο μπορεί να προκαλέσει ψύξη ή θέρμανση του υλικού, τα οποία όταν ανακτηθούν προκαλούν την αλλαγή του κλίματος (ψύξη ή θέρμανση) του χώρου. Για να εξηγηθεί ο πλήρης κύκλος θέρμανσης και ψύξης που βασίζεται στο MCE, όπως έχουμε αναφέρει, πολλοί κύκλοι μπορεί να είναι χρησιμοποιηθούν: κύκλος Carnot, κύκλος Brayton, κύκλος Ericsson και ο ενεργός μαγνητικός αναγεννητικός κύκλου ψύξης (AMRR), ο οποίος είναι ειδικά προσαρμοσμένος σε αυτό το φαινόμενο. [35]

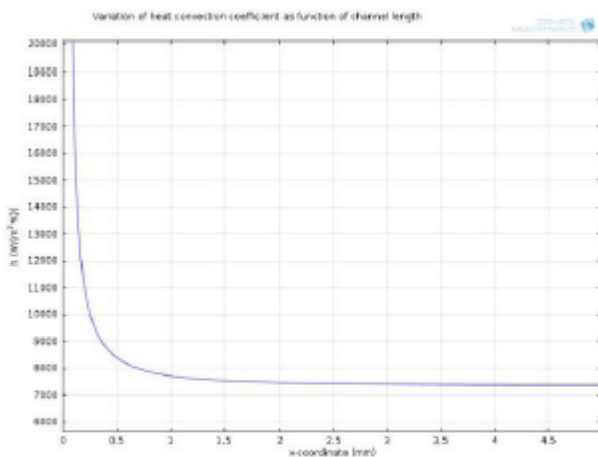


Σχήμα 7.8: Σχηματική περιγραφή ενεργού μαγνητικού αναγεννητικού ψυκτικού κύκλου. Πηγή: [35]

Όπως αναπαριστάται στο Σχήμα 7.8, ο μαγνητοθερμιδικός αναγεννητής στην περίπτωση μας αποτελείται από διάφορες παράλληλες λεπτές πλάκες, που εναλλάσσονται με μικρά κανάλια που περιέχουν ρευστό μεταφοράς θερμότητας. Η απόδοση του όλου συστήματος εξαρτάται άμεσα από την αποτελεσματικότητα της μεταφοράς θερμότητας μεταξύ του τμήματος του ρευστού και του στερεού μέρους του μαγνητοθερμιδικού αναγεννητή, η οποία εξαρτάται κυρίως από την τιμή του συντελεστή μεταφοράς θερμότητας "h". Ως εκ τούτου, είναι απαραίτητη μια αριθμητική προσομοίωση της συμπεριφοράς του αναγεννητή σε συνδυασμό με το ρευστό που κυκλοφορεί. Με αυτόν τον τρόπο μελετήσαμε τις λύσεις για τη βελτιστοποίηση της απόδοσης του συστήματος. Ειδικότερα, ο συντελεστής μεταφοράς θερμότητας που εμπλέκεται στη μεταφορά θερμότητας μεταξύ MCM και του ψυκτικού υγρού είναι ένας από τις εν λόγω κρίσιμες παραμέτρους. Στη συνέχεια, το σημαντικό να διεξαχθεί είναι η συμπεριφορά του συγκεκριμένου θερμοδυναμικού κύκλου AMRR. [35]

Στην περίπτωση μας το φυσικό μοντέλο είναι η στρωτή ροή του ρευστού και η μεταφορά θερμότητας στο υγρό και το στερεό τμήμα του μεταλλικού υλικού. [35]

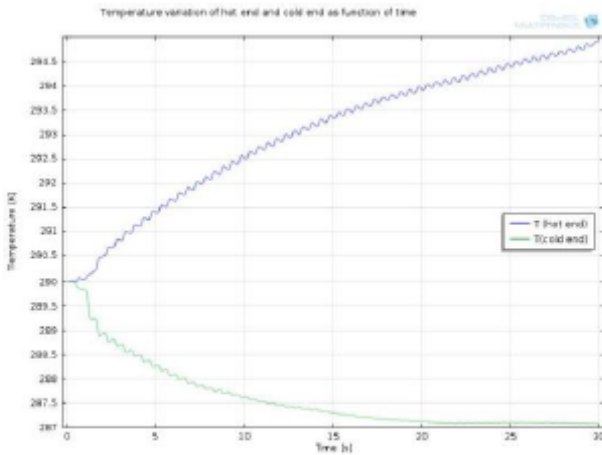
Το μοντέλο μας επιτρέπει να αναλύσουμε την επίδραση των γεωμετρικών παραμέτρων και παραμέτρων του ρευστού, στο συντελεστή μεταφοράς θερμότητας και, στη συνέχεια, στη συμπεριφορά του κύκλου. Το Σχήμα 7.9 παριστά την εξέλιξη της μεταβολής του συντελεστή μεταφοράς θερμότητας κατά μήκος του καναλιού. Η τιμή του συντελεστή της μεταφοράς θερμότητας «h» στο σημείο  $x = 0$ , όπως μπορούμε να δούμε, είναι άπειρη. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι  $T_{wall}$  και  $T_{fluid}$  σε εκείνο το συγκεκριμένο σημείο είναι ίσα. Φυσικά, αυτό δεν είναι ρεαλιστικό. Εκτός από αυτό, στο διάγραμμα λαμβάνεται ένα καλό αποτέλεσμα του συντελεστή μεταφοράς θερμότητας [35]



Σχήμα 7.9: Μεταβολή του συντελεστή μεταφοράς θερμότητας κατά μήκος του άξονα του καναλιού. Πηγή: [35]

Το γραφικό που παριστάνεται στο Σχήμα 7.10 είναι το αποτέλεσμα της προσομοίωσης κύκλου ψύξης AMR. Η διακύμανση θερμοκρασίας με το χρόνο στο ζεστό άκρο και κρύο άκρο παρουσιάζονται. Η διαφορά μεταξύ της μέγιστης και της ελάχιστης τιμής της θερμοκρασίας μας δίνει το εύρος της θερμοκρασίας του συστήματος. Σε αυτή την περίπτωση η θερμοκρασία το διάστημα είναι κοντά στους 8 K. Η καλύτερη λύση για να διερευνηθεί, είναι το υψηλότερο δυνατό εύρος θερμοκρασίας. Είναι δυνατόν να επιτευχθεί ένα μεγαλύτερο εύρος θερμοκρασίας με κάποια νέα υλικά και κράματα που παρουσιάζουν

βελτιωμένες θερμικές ιδιότητες. Ένας άλλος τρόπος για να λάβουμε υψηλότερο θερμοκρασιακό εύρος είναι να συνδυάσουμε σε σειρά αρκετά στρώματα υλικού, από το στρώμα που χαρακτηρίζεται από την χαμηλότερη θερμοκρασία Curie σε αυτό με την υψηλότερη θερμοκρασία Curie. [35]



Σχ. 7.10 Χρονική μεταβολή θερμοκρασίας ζεστού και κρύου άκρου

## 7.3 ΓΕΩΘΕΡΜΙΚΟ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟ ΨΥΓΕΙΟ

Τα τελευταία χρόνια, η βιομηχανία ψύξης έχει υποστεί σημαντικές διαδικασίες ανανέωσης που οδηγούνται από την ανάγκη να μειωθούν οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις των ψυγείων όσο το δυνατόν περισσότερο. Συγκεκριμένα, η προσοχή έχει στραφεί περισσότερο προς τα φθοριούχα ψυκτικά που χρησιμοποιούνται ευρέως στον εμπορικό τομέα της ψύξης, αυτά τα ψυκτικά μέσα είναι τα αέρια του θερμοκηπίου. Οι αυστηροί περιορισμοί έχουν εισαχθεί από τους διεθνείς κανονισμούς. Για παράδειγμα, ο νέος ευρωπαϊκός κανονισμός για τα φθοριούχα αέρια που εγκρίθηκε το Μάρτιο 2014 έχει τοποθετήσει σημαντικούς περιορισμούς σχετικά με τη χρήση των υφιστάμενων φθοριούχων ψυκτικών μέσων. Από 1 Γενάρη 2015, τα οικιακά ψυγεία απαγορεύεται να χρησιμοποιούν ψυκτικά με GWP (Global Warming Potential) μεγαλύτερο από 150. Ο περιορισμός αυτός θα τεθεί σε ισχύ και για άλλες εφαρμογές, αρχής γενομένης από το 2020 (Ευρωπαϊκή Επιτροπή, 2014). Αυτό το σενάριο συνεπάγεται ότι τα περισσότερα των ψυκτικών που είναι σήμερα σε χρήση θα απαγορευτούν. Ως εκ τούτου, έχει παρουσιαστεί μια πρόκληση για τον εντοπισμό των ψυκτικών που μπορεί να πληρούν τα απαιτούμενα όρια. Μια απάντηση στο πρόβλημα έχει προχωρήσει εδώ και μερικά χρόνια από διάφορους ερευνητές οι οποίοι έχουν προτείνει την υιοθέτηση των φυσικών υγρών, όπως προπάνιο, ισοβουτένιο και διοξείδιο του άνθρακα, αν και αυτά τα ρευστά έχουν περιορισμούς. Συγκεκριμένα, λόγω της ευφλεκτότητας, οι υδρογονάνθρακες μπορεί να χρησιμοποιηθούν μόνο σε εξοπλισμό που χρειάζεται μερικά γραμμάρια υγρού και μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο σε χώρες που επιτρέπουν τη χρήση τους, περιορίζοντας αυτή την τεχνική λύση σε μια θέση στην βιομηχανία ψύξης. Παρόλο που η χρήση του διοξειδίου του άνθρακα δεν έχει άμεσα προβλήματα επειδή είναι ένα μη εύφλεκτο υγρό και έχει ένα GWP 1, η εφαρμογή του παραμένει περιορισμένη εξαιτίας των υψηλών πιέσεων λειτουργίας και τη μειωμένη ενεργειακή απόδοση. [36]

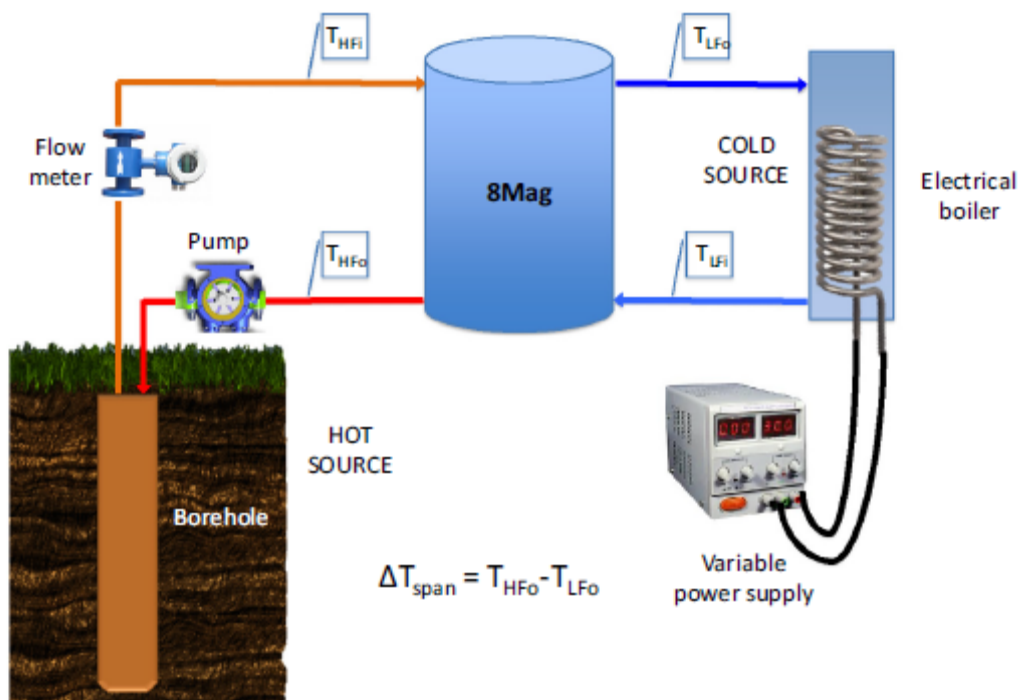


Επιπλέον, τα τελευταία χρόνια, ένας αυξανόμενος αριθμός των ερευνητών έχουν επικεντρωθεί στη μαγνητική ψύξη. Αυτή η τεχνολογία επειδή στηρίζεται σε στερεά ψυκτικά μέσα που θεωρείται ότι είναι φιλικά προς το περιβάλλον, δεν υπόκεινται σε κανένα περιορισμό από τους διεθνείς κανονισμούς. Όμως τα μαγνητικά ψυγεία που έχουν κατασκευαστεί μέχρι σήμερα έχουν δείξει κάποια τεχνικούς περιορισμούς που αποδεικνύουν ότι η μαγνητική ψύξη παραμένει σε πειραματικό επίπεδο. Λαμβάνοντας υπόψη τα δεδομένα που παρουσιάζονται στη βιβλιογραφία, φαίνεται ότι τα μαγνητικά ψυγεία είναι ικανά να εξασφαλίσουν χαμηλή τιμή της  $\Delta T_{span}$ , η οποία ορίζεται ως η διαφορά θερμοκρασίας την οποία η ψυκτική μηχανή είναι σε θέση να πετύχει μεταξύ της ψυχρής και της θερμής πηγής. Επιπλέον, η  $\Delta T_{span}$  ενός μαγνητικού ψυγείου τείνει να μειώνεται σημαντικά με την αύξηση του θερμικού φορτίου. Σύμφωνα με τα τελευταία πειραματικά αποτελέσματα σε εφαρμογές θερμοκρασίας δωματίου, η μέγιστη  $\Delta T_{span}$  μειώνεται σε περίπου 19 K όταν το θερμικό φορτίο είναι κοντά στα 200 W. Αν αναλογιστεί κανείς τις πιο κοινές εφαρμογές ψύξης, όπως των οικιακών ψυγείων ή των συστημάτων κλιματισμού, για τις οποίες η απαιτούμενη  $\Delta T_{span}$  θα μπορούσε να είναι 50 K και για τις οποίες οι ικανότητες ψύξης κυμαίνονται από μερικές δεκάδες βατ σε χιλιάδες βατ, είναι δύσκολο να εξεταστούν τα μαγνητικά ψυγεία ως ανταγωνιστές για συστήματα συμπίεσης ατμών. Ωστόσο, στο άρθρο μας, προτείνεται μια τεχνική λύση που επιτρέπει τη χρήση της μαγνητικής ψύξης ως μια βιώσιμη εναλλακτική λύση στα συστήματα συμπίεσης ατμού για ορισμένες εφαρμογές. η λύση αυτή έχει ονομαστεί GeoThermag. [36]

Το GeoThermag σχεδιάστηκε για να είναι το πρώτο σύστημα κλιματισμού που είναι απαλλαγμένο από τα φθοριούχα αέρια, ταυτόχρονα, το GeoThermag σχεδιάστηκε για να είναι σε θέση να εκμεταλλευτεί μια ανανεώσιμη πηγή ενέργειας. Από τις πειραματικές δοκιμές που διεξάγονται, αποδείχθηκε η δυνατότητα εφαρμογής της γεωθερμικής τεχνολογίας, και σε αυτό το άρθρο, αναφέρουμε τα πειραματικά αποτελέσματα όσον αφορά στη  $\Delta T_{span}$ , την ικανότητα ψύξης και του βαθμού απόδοσης COP. [36]

Είναι γνωστό ότι μια ψυκτική μηχανή που χρησιμοποιείται για κλιματισμό πρέπει να λειτουργεί με υψηλό  $\Delta T_{span}$  (περίπου 45 K) επειδή η απόρριψη θερμότητας λαμβάνει χώρα γενικά με τη βοήθεια του εξωτερικού αέρα. Αν η απόρριψη θερμότητας λαμβάνει χώρα μέσω του νερού που ανταλλάσσει θερμότητα με το έδαφος και αποτελείται από συστήματα που είναι γενικά γνωστά στη βιβλιογραφία ως γεωθερμικές αντλίες θερμότητας (ΓΑΘ), η  $\Delta T_{span}$  μπορεί να μειωθεί αισθητά. Κατά συνέπεια χρησιμοποιώντας ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, όπως η γεωθερμική ενέργεια σε χαμηλή θερμοκρασία, μια ΓΑΘ μπορεί να φθάσει τιμές COP που είναι πολύ ανώτερες από εκείνες των συμβατικών συστημάτων αέρος-αέρος. Παρόλα αυτά, υπόκεινται σε μειωμένο  $\Delta T_{span}$  και στο μεταβλητό θερμικό φορτίο, τα συστήματα συμπίεσης ατμών που είναι εξοπλισμένα με την πιο κοινή συσκευή εκτόνωσης σε ένα σταθερό σημείο, δεν είναι τεχνικά βολικό, έτσι, ακριβές τεχνικές λύσεις (π.χ. βαλβίδα εκτόνωσης) είναι μια πιο εύκολη τεχνική εναλλακτική λύση, αλλά μπορούν να μειώσουν μερικά από τα οφέλη που παρέχονται από την γεωθερμική πηγή. Ωστόσο, αν και είναι δυνατόν να μειώσουν σημαντικά τις εκπομπές CO<sub>2</sub>, παραμένει το πρόβλημα που σχετίζεται με τη χρήση των επιβλαβών ουσιών, για τις οποίες, η χρήση της γεωθερμικής ενέργειας, σε συνδυασμό με τεχνολογία συμπίεσης ατμού, δεν θα επιτρέψει την υπέρβαση των περιορισμών που επιβάλλονται από τους πρόσφατους διεθνείς κανονισμούς. Με αυτό κατά νου, συνδυάσαμε την τεχνολογία της μαγνητικής ψύξης με εκείνη της χαμηλής θερμοκρασίας γεωθερμικής ενέργειας, έτσι παρουσιάζουμε την έννοια της GeoThermag. Το Σχ. 11 δείχνει ένα βασικό σύστημα που βοηθά στην κατανόηση του τι εισάγουμε. Αν υποθέσουμε την ανάγκη να κρυώσει ένα περιβάλλον (π.χ., ένα δωμάτιο), μπορεί να θεωρηθεί σαν ψυγείο τύπου AMR (ενεργού μαγνητικού αναγεννητή) στο οποίο το αναγεννητικό ρευστό ρέει μέσα σε έναν εναλλάκτη θερμότητας που είναι ενσωματωμένος στο έδαφος (εναλλάκτης θερμότητας εδάφους) για την απόρριψη της θερμότητας στον κρύο εναλλάκτη, όπως ένα fan coil ή ένα ενδοδαπέδιο σύστημα. [36]

Για τη βελτιστοποίηση των χαρακτηριστικών της γεωθερμικής πηγής, είναι δυνατό να πραγματοποιήσουμε έναν εναλλάκτη θερμότητας εδάφους με έναν ή περισσότερους κατακόρυφους ανιχνευτές με ένα βάθος που ξεπερνά την ουδέτερη ζώνη (περίπου 20 m). Η θερμοκρασία του νερού στην έξοδο του γεωθερμικού καθετήρα εξαρτάται από τα θερμοκά χαρακτηριστικά του εδάφους και το βάθος του εναλλάκτη θερμότητας. Η ανταλλαγή θερμότητας με το έδαφος λαμβάνει χώρα σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες σε σύγκριση με εκείνα του εξωτερικού περιβάλλοντος. Έτσι, αν αναλογιστούμε ότι η αναγέννηση ρευστού μπορεί να χρησιμοποιηθεί άμεσα στους ψυχρούς εναλλάκτες θερμότητας, είναι λογικό ότι η  $\Delta T_{span}$  μπορεί να είναι ιδιαίτερα χαμηλή. Στην πραγματικότητα, δεδομένου ότι ο μέσος όρος της θερμοκρασία λειτουργίας των τυπικών στοιχείων ψύξης για οικιακή χρήση είναι μεταξύ 280,0 K (τα fan coils) και 287,0 K (ενδοδαπέδιο σύστημα) και λαμβάνοντας υπόψη τα επίπεδα θερμοκρασίας που ένα ρευστό μπορεί να φτάσει στην έξοδο του γεωθερμικού καθετήρα, μπορεί να αναμένεται ένα σύστημα που εργάζεται με  $\Delta T_{span}$  10 K. Είναι σαφές ότι η τεχνολογία είναι εντελώς αντιστρέψιμη. Πράγματι, για τη χρησιμοποίηση μιας συσκευής GeoThermag για θέρμανση, η ψυχρή πλευρά θα πρέπει να αντιστραφεί με τη θερμή, όπως είναι η περίπτωση για τις παραδοσιακές ΓΑΘ. Στην περίπτωση αυτή, αν λάβουμε υπόψη ότι η μέση θερμοκρασία παροχής των τυπικών στοιχείων θέρμανσης χαμηλής θερμοκρασίας για οικιακή χρήση είναι μεταξύ 298,0 K (ενδοδαπέδιο σύστημα) και 318,0 K (τα fan coils) και αν λάβουμε υπόψη τα επίπεδα θερμοκρασίας που μπορεί ένα ρευστό να φτάσει στην έξοδο του γεωθερμικού καθετήρα, μια συσκευή που εργάζεται σε μια  $\Delta T_{span}$  που κυμαίνεται από 7,0 K (ενδοδαπέδιο σύστημα) έως 25,0 K (fan coils), είναι εφικτή. [36]



*Σχήμα 7.11: Στοιχειώδες σχήμα της πειραματικής συσκευής. Πηγή: [36]*

Εκτός από το πεδίο κλιματισμού, το GeoThermag σύστημα θα μπορούσε εύκολα να χρησιμοποιηθεί για να τροφοδοτήσει τα συστήματα ψύξης που υπάρχουν σε ορισμένους βιομηχανικούς τομείς, όπως στον τομέα των τροφίμων. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι αυτό της διατήρησης του κρασιού (χώρος ψύξης κρασιού) όπου είναι αναγκαίο να διατηρηθεί η θερμοκρασία του μεταξύ 283,0 K και 287,0 K. [36]

Για να αποδειχθεί η τεχνική σκοπιμότητα της γεωθερμικής τεχνολογίας, έχει αναπτυχθεί μια πειραματική συσκευή και έγιναν δοκιμές με στόχο την αξιολόγηση της ενεργειακής απόδοσης του.

Στο Σχ. 7.11, φαίνεται ένα στοιχειώδες σύστημα της πειραματικής συσκευής που θα χρησιμοποιηθεί για να αποδειχθεί η GeoThermag τεχνολογία. Το μαγνητικό ψυγείο που χρησιμοποιείται είναι το 8Mag, ένα πρωτότυπο που συζητήθηκε διεξοδικά σε προηγούμενο κεφάλαιο. Το 8Mag είναι ένα μαγνητικό ψυγείο που χαρακτηρίζεται από μια ομάδα περιστρεφόμενων μόνιμων μαγνητών που υλοποιήθηκε μέσω διαμόρφωσης συστοιχίας Halbach που τροποποιήθηκε ώστε να είναι σε θέση να εγγυηθεί ένα μέγιστο μαγνητικό πεδίο των 1,25 T σε δύο περιοχές με υψηλό μαγνητικό πεδίο και μαγνητικό πεδίο 0,01 T σε δύο περιοχές με χαμηλό μαγνητικό πεδίο όταν το ελεύθερο διάκενο (περιοχή μαγνητισμού) ανέρχεται σε 43 mm. Το μαγνητοθερμιδικό υλικό στεγάζεται σε 8 αναγεννητές με ένα διαθέσιμο όγκο των 31,5 cm<sup>3</sup>. Η συχνότητα του κύκλου ( $f_{AMR}$ ) καθορίζεται από την περιστροφή των μαγνητών. Συγκεκριμένα, για κάθε περιστροφή των μαγνητών, κάθε αναγεννητής υφίσταται δύο κύκλους AMR. Ένα υδραυλικό σύστημα που επιτυγχάνεται με τον συνδυασμό μιας περιστροφικής βαλβίδα και μιας αντλίας, διασφαλίζει την ορθή κατανομή της αναγέννησης ρευστού σε κάθε εξάρτημα της συσκευής σύμφωνα με τις φάσεις του κύκλου AMR. [36]

Σε σύγκριση με την διαμόρφωση που παρουσιάζεται στο προηγούμενο κεφάλαιο, το 8Mag έχει υποστεί μια μικρή τροποποίηση στο σύστημα σωλήνωσης. Για να μειώσουμε τις συνολικές απώλειες πίεσης, υιοθετήσαμε σωλήνες με μεγαλύτερες διαμέτρους. Συγκεκριμένα, αντικαταστήσαμε τους σωλήνες που είχαν εσωτερική διάμετρο των σωλήνων 4mm με σωλήνες με εσωτερική διάμετρο 6 mm, με την εξαίρεση του τμήματος σύνδεσης της βαλβίδας του αναγεννητή. Ο ψυχρός εναλλάκτης θερμότητας έχει πραγματοποιηθεί με τον συνδυασμό μιας ηλεκτρικής αντίστασης με ένα θερμικά μονωμένο δοχείο πίεσης. Μια μεταβλητή παροχή τάσης τροφοδοτεί την ηλεκτρική αντίσταση ώστε να παρέχει ένα θερμικό φορτίο το οποίο μεταβάλλεται από 0 μέχρι 500 W. [36]

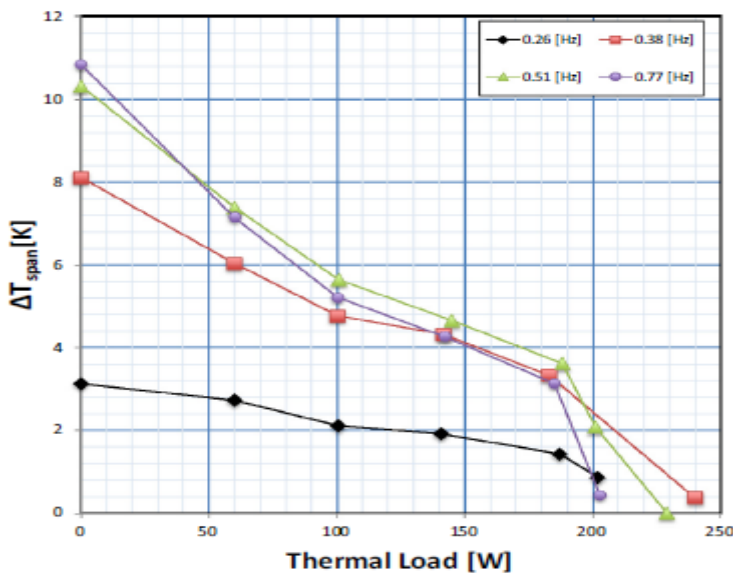
Ένας κάθετος γεωθερμικός καθετήρας δρα άμεσα από τον ζεστό εναλλάκτη θερμότητας. Για τους σκοπούς της έρευνά μας, εκμεταλλευτήκαμε έναν γεωθερμικό καθετήρα που προορίζεται να χρησιμοποιηθεί με μια παραδοσιακή γεωθερμική αντλία θερμότητας. Ο καθετήρας είναι διπλός σχήματος U και είναι κατασκευασμένος με σωλήνες πολυαιθυλενίου PEX-A που έχουν μια εξωτερική διάμετρο 32 mm και είναι συνολικού μήκους 100m. Εισάγεται σε μια οπή με διάμετρο 152 mm. Ο όγκος μεταξύ του καθετήρα και του εδάφους γεμίζεται με ένα μείγμα από μπεντονίτη και άμμο (θερμική αγωγιμότητα ίση με 1.8Wm<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>). Το μήκος του καθετήρα ορίστηκε σύμφωνα με τη μέθοδο ASHRAE καθορίζοντας την ανταλλαγή θερμικής ισχύος με το έδαφος έως 5,0 kW. [36]

Για την πραγματοποίηση του έργου, χρησιμοποιήσαμε γαδολίνιο, σαν μαγνητοθερμιδικό ψυκτικό και αποσταγμένο νερό ως αναγεννητικό υγρό. Συγκεκριμένα, τροφοδοτήσαμε κάθε αναγεννητή με 150 g σφαίρες γαδολίνιου με διάμετρο που κυμαίνεται από 400 έως 500 μm, για ένα σύνολο 1,20 kg του ψυκτικού. Για να μειωθεί η επίδραση της θερμοκρασίας του αέρα που περιβάλλει τη συσκευή, μονώσαμε τους σωλήνες σύνδεσης μεταξύ των εναλλακτών θερμότητας και του μαγνητικού ψυγείου. Επιπλέον, κατά

τη διάρκεια όλων των δοκιμών, εισαγάγαμε το μαγνητικό ψυγείο σε κλιματισμένη αίθουσα, όπου η θερμοκρασία του αέρα διατηρείται σε ένα μικρό εύρος μεταξύ 293,0 και 298,0 K. Αν και ο ρυθμός ροής του υγρού επηρεάζει την απόδοση ενός μαγνητικού ψυγείου, για αυτό το πρώτο πείραμα, εμείς δεν θα μπορούσαμε να αλλάξουμε εύκολα την ταχύτητα ροής, επειδή θα διατηρούσαμε την αύξηση φυσαλίδων αέρα σε όλο το γεωθερμικό καθετήρα και, ταυτόχρονα, θα μειώναμε την πτώση της πίεσης. Κατά συνέπεια, διατηρώντας το ρυθμό ροής του υγρού σταθερό σε  $5,0 \text{ l min}^{-1}$ , πραγματοποιήσαμε μια σειρά από δοκιμές σε συχνότητες AMR κύκλου και για διάφορα θερμικά φορτία. [36]

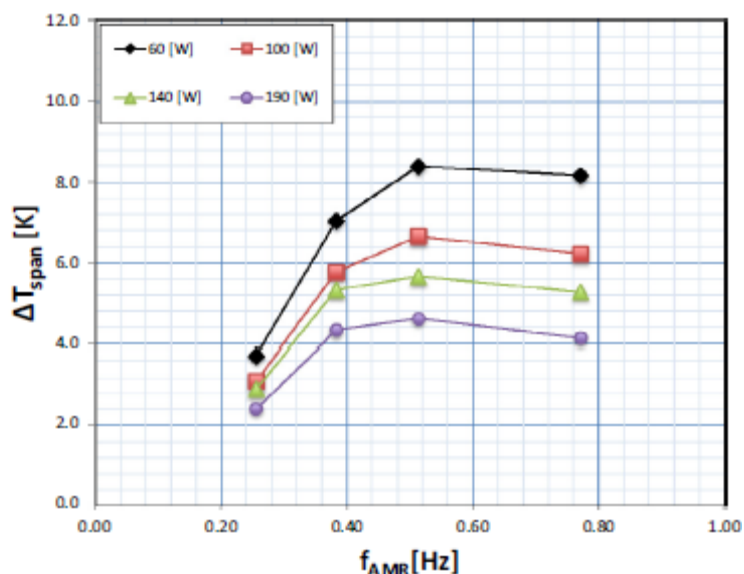
Επειδή η θερμοκρασία της θερμής πλευράς δεν ήταν υπό έλεγχο, όπως επιβάλλεται από τις συνθήκες ανταλλαγής θερμότητας μεταξύ του γεωθερμικού καθετήρα και του εδάφους, επιλέξαμε η διεξαγωγή των πειραμάτων να γίνει εξ ολοκλήρου κατά τη διάρκεια της θερινής περιόδου. Όλες οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν από τον Ιούνιο έως τον Σεπτέμβριο. Ξεκινώντας από μια κατάσταση χωρίς φορτίο, για κάθε συχνότητα κύκλου AMR, αυξήσαμε το θερμικό φορτίο βήμα προς βήμα. Για κάθε δοκιμή, περιμέναμε την επίτευξη των ακόλουθων αναμενόμενων συνθηκών σταθερής κατάστασης: η αλλαγή του θερμοκρασιακού εύρους ήταν μικρότερη από την ακριβή μέτρηση για ένα διάστημα μεγαλύτερο από 300 s. Για να το επιτύχουμε αυτό, αυξήσαμε το φορτίο μέχρι το θερμοκρασιακό εύρος που επιτεύχθηκε, να είναι μεγαλύτερο ή ίσο με το μηδέν. [36]

Στις διάφορες συνθήκες της δοκιμής, η θερμοκρασία του εξωτερικού περιβάλλοντος έδειξε τιμές στην περιοχή από 290,1 έως 305,3 K, ενώ η θερμοκρασία απόρριψης,  $T_H$ , υπέστη μικρές αλλαγές εντός της περιοχής ακρίβειας των μετρήσεων, καθορισμένη στην τιμή των 289,5 K κοντά στη θερμοκρασία εδάφους  $T_m$ . Αυτό το αποτέλεσμα επιβεβαίωσε το πρώτο θεμελιώδες χαρακτηριστικό της τεχνολογίας GeoThermag, τη δυνατότητα που έχει η θερμοκρασία  $T_H$  να είναι περίπου σταθερή και κάτω από την εξωτερική θερμοκρασία περιβάλλοντος. Επειδή είχαμε την ογκομετρική ταχύτητα ροής του νερού σταθερή για όλες τις δοκιμές, η πτώση πίεσης έδειξε τιμές που ήταν περίπου σταθερές και ίσες με 6,85 bar. Ειδικά, με εξαίρεση το υδραυλικό κύκλωμα του μαγνητικού ψυγείου, πραγματοποιήσαμε δοκιμές κυκλοφορίας για να εκτιμηθεί η πτώση πίεσης που προκύπτει από το γεωθερμικό καθετήρα. Οι δοκιμές έδειξαν ότι κατά μήκος του γεωθερμικού καθετήρα, η πτώση πίεσης καθορίστηκε στα 0,96 bar. Στο Σχ. 7.12, αναφέρουμε την αλλαγή του  $\Delta T_{\text{span}}$  ως συνάρτηση του θερμικού φορτίου για διαφορετικές συχνότητες  $f_{\text{AMR}}$ . Η μέγιστη ψυκτική ισχύς επετεύχθη με GeoThermag να είναι ίση με 239.8W, με  $\Delta T_{\text{span}}$  κοντά στους 0 K και συχνότητα  $f_{\text{AMR}} = 0.38 \text{ Hz}$ . Η μέγιστη  $\Delta T_{\text{span}}$  είναι ίση με 10,9 K σε περίπτωση απουσίας θερμικού φορτίου και με μία  $f_{\text{AMR}}$  συχνότητα 0.77 Hz. [36]



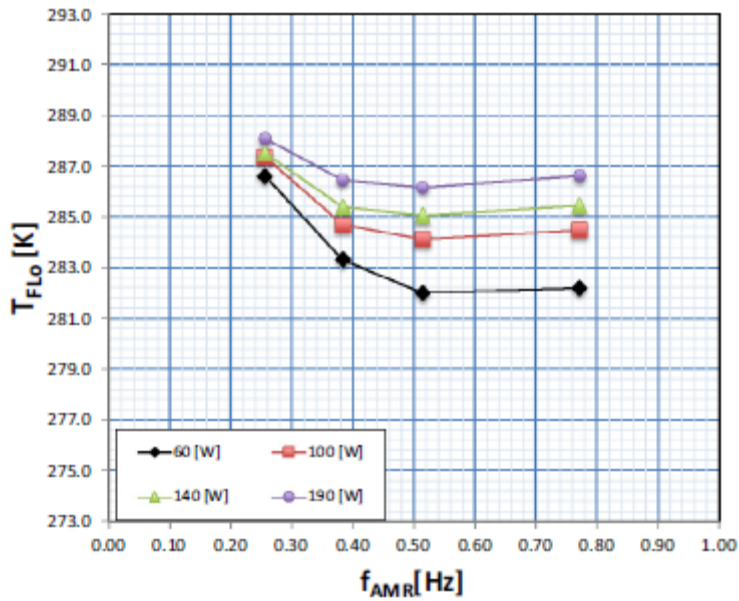
Σχήμα 7.12: Επιδόσεις  $\Delta T_{\text{span}}$  με διαφορετικά φορτία θερμότητας σε διαφορετικές συχνότητες κύκλου AMR,  $f_{\text{AMR}}$ . Πηγή: [36]

Από το Σχ. 7.13, μπορούμε να δούμε ότι για κάθε τιμή θερμικού φορτίου, είναι δυνατόν να προσδιοριστεί μια τιμή της συχνότητας  $f_{AMR}$  για την οποία η  $\Delta T_{span}$  είναι μέγιστη. Σε χαμηλότερες συχνότητες υπάρχει μια μεγάλη επιρροή της διαμήκουσ θερμικής αγωγιμότητας και η χρησιμοποίηση αναγεννητή γίνεται πάρα πολύ υψηλή. Μπορούμε να οραματιζόμαστε ότι σε χαμηλότερες συχνότητες το εύρος της θερμοκρασίας αυξάνει με την αύξηση της συχνότητα, μέχρι μια ορισμένη βέλτιστη συχνότητα πέρα από την οποία, οι μη αναστρέψιμες απώλειες είναι σημαντικές και η μεταφορά θερμότητα επηρεάζεται, έτσι ώστε ο αναγεννητής δεν είναι σε θέση να διατηρήσει ένα υψηλό εύρος θερμοκρασίας. [36]

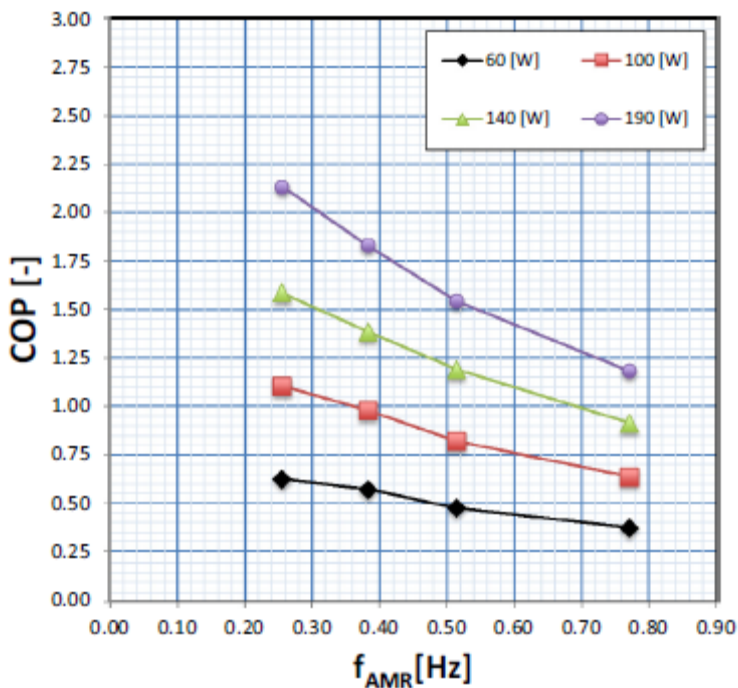


Σχήμα 7.13:  $\Delta T_{span}$  ως συνάρτηση της  $f_{AMR}$  σε διαφορετικές θερμικά φορτία. Πηγή: [36]

Ωστόσο, για να καθορισθεί η εφαρμογή του GeoThermag ως ένα σύστημα κλιματισμού, δείχνουμε την απόδοση της θερμοκρασία  $T_{LFO}$  (θερμοκρασία ροής τροφοδοτούμενου ρευστού) σε διαφορετικές συχνότητες  $f_{AMR}$  και για διαφορετικές τιμές του θερμικού φορτίου στο Σχ. 14. Είναι γνωστό ότι οι ακροδέκτες στο υδραυλικό συστήματα απαιτούν μία είσοδο της θερμοκρασίας του νερού που κυμαίνεται από 280 έως 282 K για τα fan coil και 286-291 K για το ενδοδαπέδιο σύστημα. Κατά συνέπεια, κατά την τροφοδότηση μίας ή περισσότερων μονάδων fan coil μέσω της συσκευής GeoThermag, η απόδοση δεν θα ήταν ικανοποιητική. Το σύστημα θα μπορούσε να παράγει ένα μειωμένο θερμικό φορτίο (60 W) μόνο για δύο τιμές τις συχνότητας  $f_{AMR}$ . Αντ' αυτού, παρατηρούμε ότι το GeoThermag δείχνει καλή συμβατότητα με τα συστήματα ψύξης δαπέδου. Στην πραγματικότητα, το σύστημα είναι σε θέση να εξασφαλίσει θερμοκρασία ροής που είναι κατάλληλη για τη λειτουργία του ενδοδαπέδιου συστήματος κάτω από οποιεσδήποτε συνθήκες την άποψη του θερμικού φορτίου. Επιπλέον, μπορεί να σημειωθεί ότι για υψηλά θερμικά φορτία (140-190 W), η καθεμία από τις πειραματικές συχνότητες  $f_{AMR}$  αντιπροσωπεύει ένα έγκυρο σημείο λειτουργίας για το σύστημα GeoThermag συζευγμένο με το ενδοδαπέδιο σύστημα. Αυτό το αποτέλεσμα επιβεβαιώνει το δεύτερο ουσιώδες χαρακτηριστικό της τεχνολογίας GeoThermag, τη δυνατότητα της τροφοδότησης εμπορικών ψυκτικών τερματικών. [36]



Σχήμα 7.14: Αλλαγή της θερμοκρασίας προσαγωγής σε διαφορετικές συχνότητες  $f_{AMR}$  για διαφορετικά θερμικά φορτία. Πηγή: [36]



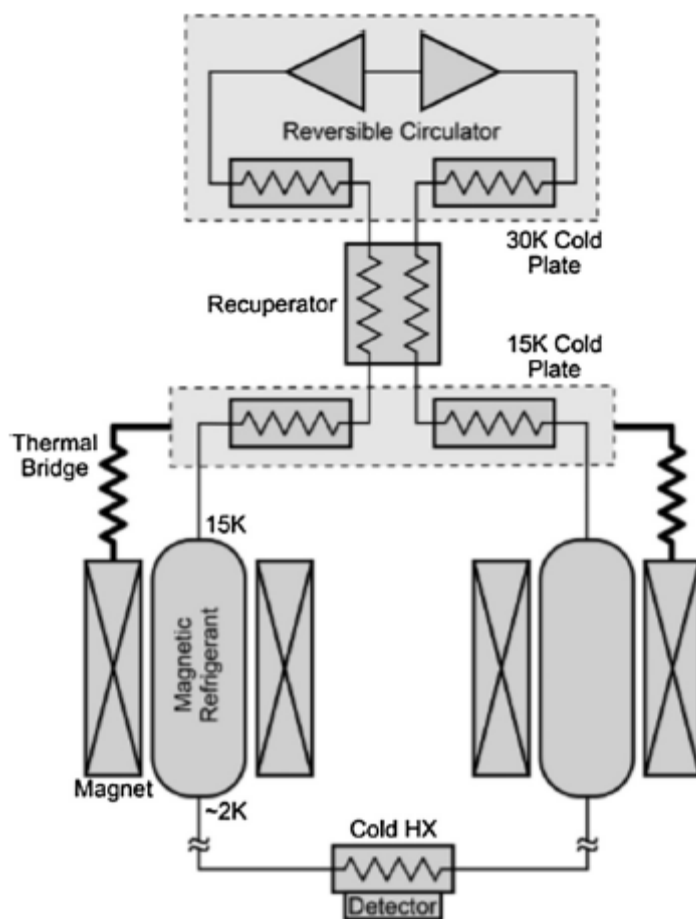
Σχήμα 7.15: Αλλαγή του COP για διαφορετικά  $f_{AMR}$  για διαφορετικά θερμικά φορτία. Πηγή: [36]

Με την ανάλυση του Σχ. 7.15, θα πρέπει να σημειωθεί ότι για κάθε θερμική κατάσταση του φορτίου, η αύξηση της συχνότητας  $f_{AMR}$  καταλήγει σε μείωση του COP. Επειδή ο ρυθμός ογκομετρικής ροής κρατήθηκε σταθερός σε όλες τις δοκιμές, το αποτέλεσμα αυτό μπορεί να αποδοθεί στην αύξηση του μηχανικού έργου που ήταν απαραίτητο για την περιστροφή των μαγνητών. Οι λόγοι για την αύξηση αυτή μπορεί να είναι είτε μηχανικής φύσης (ρουλεμάν τριβής) ή από τη φύση των θερμομαγνητών (Μαγνητικό έργο και δινορεύματα). [36]

Επιπλέον, στο Σχ. 7.15 μπορεί να φανεί ότι για κάθε συχνότητα  $f_{AMR}$ , η τιμή του COP αυξάνεται με την αύξηση του θερμικού φορτίου. Αυτό σχετίζεται μόνο με την αύξηση της ψυκτικής χωρητικότητας σε βάρος της μείωσης της  $\Delta T_{span}$ . Αυτά τα αποτελέσματα επιτρέπουν να καθοριστούν οι βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας για το σύστημα GeoThermag σε χαμηλότερη συχνότητα. Συγκεκριμένα, το σύστημα έχει υψηλή ενεργειακή απόδοση ( $COP = 2,20$ ) για συχνότητα  $f_{AMR}$  ίση με 0,26 Hz με μια ψυκτική ικανότητα 190W και θερμοκρασιακή ροή 287,9 K. Παρά το γεγονός ότι η μέγιστη τιμή του COP που ελήφθη βρέθηκε να είναι κατώτερη από αυτό που μπορεί να ληφθεί με οποιοδήποτε ψυγείο συμπίεσης ατμών που υπάρχει αυτή τη στιγμή στην αγορά, θα πρέπει να σημειωθεί ότι το σύστημα GeoThermag είναι σε θέση να λειτουργήσει χωρίς βλαβερές ουσίες. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η χρήση διαφορετικών ψυκτικών μέσων, συμπεριλαμβανομένου του γαδολίνιο, που χαρακτηρίζονται από χαμηλότερες θερμοκρασίες Curie, θα μπορούσε να βελτιώσει σημαντικά την απόδοση των συστημάτων GeoThermag από την άποψη τόσο ψυκτικής ικανότητας όσο και  $\Delta T_{span}$ . Από αυτή την άποψη, θα ήταν ενδιαφέρον να πειραματιστούμε με μερικά νέα υλικά που πρόσφατα αναλύθηκαν, όπως κράματα με βάση τα LaFeCoSi ή να υιοθετήσουν πολυστρωματικοί αναγεννητές κατασκευασμένοι από κράματα με βάση το Gd. Επιπλέον, η μείωση του έργου των μαγνητών χειρισμού θα φέρει ένα μεγάλο πλεονέκτημα από την άποψη του COP. Για παράδειγμα, δρώντας επί της μηχανικής αντίστασης των μαγνητών μπορεί να μειωθεί το έργο τριβής, μειώνοντας έτσι ένα μέρος από το έργο που είναι απαραίτητο για την μαγνήτιση. Κατά συνέπεια, μπορούμε να επιβεβαιώσουμε το τρίτο χαρακτηριστικό, τη δυνατότητα να αποκτήσουμε ένα φιλικό προς το περιβάλλον, σύστημα κλιματισμού. [36]

## 7.4 ΕΝΕΡΓΟΣ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΣ ΑΝΑΓΕΝΝΗΤΗΣ ΓΙΑ ΔΙΑΣΤΗΜΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Το σύστημα ενεργού μαγνητικού αναγεννητή ψύξης (AMRR) είναι ένας μαγνητικός ψύκτης που χρησιμοποιεί μια αναγεννητική διαδικασία που αναστέλλει τη θερμότητα από χαμηλές θερμοκρασίες έως σχετικά υψηλές θερμοκρασίες. Η κυκλοφορία υγρού σε ένα AMRR επιτρέπει στο ψυγείο να παρέχει απομακρυσμένη, διανεμημένη ψύξη σε ωφέλιμα φορτία. Αυτά τα χαρακτηριστικά απόδοσης, μαζί με την ικανότητά του να επιτυγχάνει πολύ μεγαλύτερη θερμική απόδοση από ότι μηχανικοί ψύκτες, το καθιστούν πολύ ελκυστικό για την παροχή ψύξης σε περίπου 2 K για διαστημικές εφαρμογές. Για το λόγο αυτό, ένα σύστημα AMRR αναπτύσσεται για να εκτιμηθούν τα οφέλη απόδοσης για διαστημικές εφαρμογές. Ένα σύστημα AMRR αποτελείται κυρίως από δύο ταυτόσημους μαγνητικούς αναγεννητές που περιβάλλουν τους υπεραγωγίσιμους μαγνήτες τους και έναν αναστρέψιμο κυκλοφορητή, όπως φαίνεται στο Σχ. 7.16. [37]



*Σχήμα 7.16. Σχηματικό σύστημα ενός AMRR με έναν αναστρέψιμο κυκλοφορητή. Η περίοδος του κύκλου AMRR είναι 10 δευτερόλεπτα, το μέγιστο μαγνητικό πεδίο είναι 5 T και η ονομαστική ισχύς ψύξης είναι περίπου 35 mW. Η χαμηλή πίεση 3 He χρησιμοποιείται ως κυκλοφορούν υγρό. Η κατεύθυνση ροής αντιστρέφεται κάθε μισό κύκλο. Πηγή: [37]*

Κάθε αναγεννητής επίσης έχει έναν εναλλάκτη θερμότητας στο θερμό του άκρο για να απορρίψει τη θερμότητα μαγνήτισης σε μια δεξαμενή θερμότητας και οι δύο αναγεννητές μοιράζονται έναν εναλλάκτη θερμότητας ψυχρού άκρου για να απορροφήσει τη θερμότητα από έναν στόχο ψύξης. Τα μαγνητικά πεδία στους αναγεννητές λειτουργούν στις 180 μοίρες μεταξύ τους-ο ένας αναγεννητής μαγνητίζεται ενώ ο άλλος απομαγνητίζεται. Ο κυκλοφορητής ελέγχει την κατεύθυνση ροής, την οποία ανακυκλώνει σε συνεννόηση με τα μαγνητικά πεδία για να διευκολύνει τη μεταφορά θερμότητας. Το ήλιο εισέρχεται στο θερμό άκρο της απομαγνητισμένης στήλης, ψύχεται από το ψυκτικό μέσο και εισέρχεται στον εναλλάκτη θερμότητας του ψυχρού άκρου για την απορρόφηση της θερμότητας. Στη συνέχεια το ήλιο εισέρχεται στο ψυχρό άκρο της μαγνητισμένης στήλης, απορροφά θερμότητα από το ψυκτικό μέσο, και εισέρχεται στον εναλλάκτη θερμότητας του θερμού άκρου για να απορρίψει τη θερμότητα μαγνήτισης. Το σύστημα έχει σχεδιαστεί για να παρέχει μια συνολική ισχύ ψύξης περίπου 50mW στα 2,3 K χρησιμοποιώντας το πιο κοινό μαγνητικό ψυκτικό Γαδολίνιο Γάλλιο Γρανάτης (GGG). Θερμότητας από τους αναγεννητές και τον κυκλοφορητή απορρίπτονται σε ένα δοχείο θερμότητας 15 K και ένα δοχείο θερμότητας 30 K, αντίστοιχα. Ο κυκλοφορητής είναι μια φυγοκεντρική αντλία διπλής κατεύθυνσης που χρησιμοποιεί αυτορυθμιζόμενα έδρανα αερίου για να επιτύχει τη λειτουργία χωρίς κραδασμούς. [37]



Υποκρίσιμο He με πίεση ελαφρώς κάτω από τον πίεση κορεσμού του που αντιστοιχεί στη θερμοκρασία κρύου άκρου AMRR χρησιμοποιείται ως κυκλοφορούν υγρό. Επιλέγεται μια ονομαστική περίοδος κύκλου 10 δευτερολέπτων στο τρέχον σχέδιο. Η μείωση της περιόδου του κύκλου θα οδηγήσει σε ανάλογη αύξηση την ικανότητα ψύξης του συστήματος. Η ελάχιστη περίοδος κύκλου, ωστόσο, περιορίζεται από τρεις λόγους: (1) την αποτελεσματική λειτουργία του αναστρέψιμου κυκλοφορητή που σχετίζεται με την εναλλαγή ροής (2) την ελάχιστη αναλογία του όγκου του He κατά τη διάρκεια μισού κύκλου του κενού όγκου του αναγεννητή. Αυτή η αναλογία πρέπει να είναι μεγαλύτερη από 1 για να εξασφαλιστεί ότι η θερμότητα μαγνήτισης στον αναγεννητή μπορεί να μεταφερθεί στον ψύκτη από την κυκλοφοριακή ροή και (3) τον περιορισμό απόδοσης των υπεραγωγίων μαγνητών και των κυκλωμάτων οδήγησης. Αυτές οι σκέψεις οδήγησαν στην επιλογή ενός κύκλου περιόδου 10 δευτερολέπτων. Επειδή η μάζα του δρομέα υψηλής ταχύτητας στον φυγόκεντρο κυκλοφορητή, είναι πολύ μικρό, περίπου 1 g, αναμένεται ότι η εναλλαγή της κατεύθυνσης ροής μπορεί να εφαρμοστεί μέσα σε ένα δευτερόλεπτο, ένα μικρό κλάσμα της περιόδου του κύκλου. Για το λόγο αυτό, σε αυτή την προκαταρκτική ανάλυση του σχεδιασμού, θεωρείται ένα τέλειο τετραγωνικό κύμα για το ρυθμό ροής ηλίου κατά τη διάρκεια των ισόθερων διεργασιών. Στην πράξη, υπάρχει μια πολύ σύντομη μεταβατική διαδικασία για να σταματήσει η ροή κυκλοφορίας και να αυξήσει το ρυθμό ροής προς την αντίθετη κατεύθυνση. Η μεταβατική διαδικασία θα μειώσει πολύ ελαφρώς την καθαρή ισχύ ψύξης του AMRR. Η θερμοκρασία λειτουργίας των υπεραγωγίων μαγνητών είναι ίδια με τη θερμοκρασία θερμού άκρου του αναγεννητή (~ 15 K). Αυτό επιτρέπει στους υπεραγωγίους μαγνήτες να λειτουργούν στη μέγιστη ισχύ του πεδίου αμέσως μετά την ψύξη των μαγνητών στη θερμοκρασία λειτουργίας τους, επιτρέποντας στο AMRR να παράγει ψυκτική ενέργεια για βαθμιαία ψύξη κάτω από το ψυχρό άκρο του αναγεννητή και το ωφέλιμο φορτίο. Η ανάπτυξη ενός AMRR απαιτεί τρεις βασικές τεχνολογίες: (1) έναν αναστρέψιμο κρυογενικό κυκλοφορητή χωρίς κραδασμούς, (2) ενεργό μαγνητικό αναγεννητή, και (3) υψηλής θερμοκρασίας, υψηλής ισχύος πεδίου υπεραγωγίους μαγνήτες. [37]

Η προσπάθεια ανάλυσης σχεδιασμού εκμεταλλεύεται τις πρόσφατες εξελίξεις στις τεχνικές μικροπαραγωγής για την κατασκευή ενός αναγεννητή μικροκαναλίων με μια ανισοτροπική δομή για την ενίσχυση της θερμικής απόδοσης. Η προσπάθεια ανάλυσης επίσης ανέπτυξε μια πρακτική διαδικασία σχεδιασμού για τη βελτιστοποίηση του μαγνητικού πεδίου του προφίλ και του ρυθμού ροής του κυκλοφορούντος ρευστού για τη μεγιστοποίηση της αναγεννητικής εκτέλεσης. [37]

Η ανάλυση δείχνει ότι είναι εφικτό για ένα μικροσκοπικό, ανισότροπο δομημένο αναγεννητή για την επίτευξη μιας αξιόπιστης θερμικής απόδοσης όταν το μαγνητικό πεδίο οδήγησης είναι κατάλληλα βελτιστοποιημένο. Οι θερμικές απώλειες στον αναγεννητή είναι κυρίως λόγω της περιορισμένης θερμικής αγωγιμότητας μεταξύ του αερίου ροής και αναγεννητικού στρώματος. Οι τεχνικές μελλοντικής ανάπτυξης μικροπαραγωγής θα πρέπει να είναι σε θέση να μειώσουν περαιτέρω το μέγεθος των μικροκαναλίων και να βελτιώσουν σημαντικά τη θερμική απόδοση του αναγεννητή. Ο μαγνήτης SC που χρησιμοποιείται σε αυτή τη μελέτη είναι ένα σχετικά απλό υπεραγωγίμο πηνίο με ένα πεδίο κλίσης που έχει μια μέγιστη ισχύ πεδίου 3-5 T. Τα χωρικά προφίλ των μαγνητών δεν ποικίλλουν με το χρόνο. Το ακριβές χωρικό προφίλ του πεδίου δεν είναι πολύ κρίσιμο για τη θερμική απόδοση του αναγεννητή AMRR. Ο στιγμιαίος ρυθμός μεταβολής του μαγνητικού πεδίου κατά τη διάρκεια ενός κύκλου, ωστόσο, είναι πολύ πιο κρίσιμος για την αποτελεσματικότητα του αναγεννητή. [37]

Η λεπτομερής βελτιστοποίηση του σχεδιασμού του αναγεννητή και η απόδοσή του εξαρτάται έντονα από τον συγκεκριμένο σχεδιασμό του αναγεννητή, καθώς και τα ηλεκτρονικά ελέγχου του μαγνήτη. Η μάζα των υπεραγωγίων μαγνητών είναι σημαντικά υψηλότερη από τους αναγεννητές και αποτελεί παράγοντα ελέγχου για τη συνολική μάζα του συστήματος. Η μάζα του μαγνήτη εξαρτάται έντονα από τη μέγιστη ισχύ

πεδίου στον μαγνήτη, καθώς και τον τύπο υπεραγωγίμου μαγνητικού σύρματος ή ταινίας που χρησιμοποιείται στον μαγνήτη. Οι παρασιτικές απώλειες στους υπεραγωγίμους μαγνήτες πρέπει επίσης να συμπεριληφθούν στο σύστημα ανάλυσης απόδοσης. Σε γενικές γραμμές, επειδή η συχνότητα του κύκλου είναι χαμηλή, η θέρμανση δινορευμάτων στον μαγνήτη και τον αναγεννητή είναι αμελητέα. Οι εκτιμώμενες απώλειες AC στους υπεραγωγίμους μαγνήτες, ωστόσο, είναι αισθητές και είναι περίπου 10%. Η θερμότητα απορρίπτεται στα θερμά άκρα του αναγεννητή. Επομένως, για τη συνολική βελτιστοποίηση του συστήματος AMRR θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ο λεπτομερής σχεδιασμός μαγνητών και οι επιδόσεις, συμπεριλαμβανομένης της μάζας του, της δομής υποστήριξης και των παρασιτικών απωλειών. [37]

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τη μελέτη της μαγνητικής ψύξης και των παραμέτρων της, είναι τα εξής:

Η μαγνητική ψύξη κοντά στη θερμοκρασία δωματίου, ως μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία, βρίσκεται ακόμη σε πρώιμο στάδιο ανάπτυξης αλλά αρχίζει να καθιερώνεται σαν εναλλακτική της συμβατικής ψύξης. Η ανάπτυξη υλικών με υψηλές μαγνητοθερμιδικές επιδόσεις καθιστούν δυνατή την αντιμετώπιση των απαιτήσεων των τεχνικών εφαρμογών. Επιπλέον η βελτίωση του μαγνητικού πεδίου και η αποτελεσματικότητα της αναγέννησης βελτιώνουν την απόδοση της μαγνητικής ψύξης.

Η έρευνά μας για τις ενώσεις γαδολινίου δείχνει ότι υπάρχουν πολλά πιθανά μαγνητικά ψυκτικά μέσα που είναι κατάλληλα για μαγνητικά ψυγεία που λειτουργούν μεταξύ 2 και 20 K. Επίσης υπάρχουν και άλλες σπάνιες γαίες, ιδιαίτερα ενώσεις του δυσπρόσιου, του Τέρβιου και το ερβίου. Τέλος έχει επισημανθεί η χρήση σύνθετων υλικών για την επίτευξη μαγνητικής ψύξης. Σε αυτή την περίπτωση το εύρος θερμοκρασίας αυξήθηκε σημαντικά με ψύξη μεταξύ 25 K και 2 K. Η ψυκτική ισχύς βρέθηκε ότι είναι μεγάλη λόγω της δυνατότητα χρήσης υψηλού μαγνητικού πεδίου και μεγάλης διαφοράς

Έχει πολύτιμο ενδιαφέρον η έντονη αλλαγή της εντροπίας που σχετίζεται με την κρυσταλλογραφική μετάβαση των ενώσεων που μελετήσαμε και η εξάρτηση του μαγνητικού πεδίου από αυτή για την επίτευξη συνεχούς ψύξης με βάση την αρχή της αδιαβατικής απομαγνήτισης.

Η πλήρης διαδικασία σχεδιασμού ενός μαγνήτη για χρήση σε μια συσκευή μαγνητικής ψύξης πρέπει να επικεντρώνεται στους τρόπους βελτίωσης της απόδοσης. Ένας τρόπος βελτίωσης είναι η εφαρμογή ενός ομόκεντρου μαγνητικού σχεδιασμού Halbach ο οποίος εξασφάλισε μέγιστη ενεργειακή πυκνότητα. Εφαρμογή του συγκεκριμένου σχεδιασμού είναι η συσκευή 8Mag η οποία προσφέρει μείωση των θερμικών απωλειών, συνεχή ψύξη, απλό τρόπο λειτουργίας, συμπαγή σχεδιασμός της μηχανής, ευρύ φάσμα συνθηκών λειτουργίας, υψηλές συχνότητες λειτουργίας και έντονη μαγνητική ροή.

Επίσης υπάρχει μια πολύ ισχυρή επίδραση του επιλεγμένου θερμοδυναμικού κύκλου με την αναγεννητική μαγνητική ψύξη, σχετικά με την ισχύ και την αποτελεσματικότητα μιας συσκευής. Αυτό συμβαίνει κυρίως λόγω της ατελούς αναγέννησης μεταξύ των γειτονικών σωματιδίων στον αναγεννητή. Προκειμένου να αυξηθεί η αποτελεσματικότητα και η ισχύς, έχει νόημα να η εφαρμογή θερμοδυναμικών κύκλων που περιλαμβάνουν ενεργό αναγέννηση όπως συστήματα καταρράκτη.

Τα νέα μαγνητικά υλικά όπως ενώσεις γαδολινίου, ενώσεις ερβίου, ενώσεις μαγγανίου με προσθήκη αρσενικού, ενώσεις λανθανίου με προσθήκη καισίου και κοβαλτίου, ενώσεις ολμίου και ενώσεις θουλίου βελτιώνουν την αναγέννηση ή μειώνουν την υστέρηση.

Τέλος η εφαρμογή της μαγνητικής ψύξης σε εφαρμογές όπως η υγροποίηση υδρογόνου, ο κλιματισμός ηλεκτρικών οχημάτων, το γεωθερμικό ψυγείο και το διάστημα έχουν θετικά αποτελέσματα με την ανάγκη για περαιτέρω βελτίωση.

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΩΝ ΑΝΑΦΟΡΩΝ

- [1] “From conventional to magnetic refrigerator technology”, Osmann Sari, Mohamed Balli, *International journal of refrigeration* No 37, pp. 8-15, 2014
- [2] “ AN INTRODUCTION TO MAGNETIC REFRIGERATION”, Peter W. EGOLF, Andrej KITANOVSKI, Didier VUARNOZ, Marc DIEBOLD, Christophe BESSON, *University of Applied Sciences of Western Switzerland, Institute of Thermal Sciences, Institute of Energy and Electrical Systems CH 1401 Yverdon les Bains, Switzerland*
- [3] “Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration”, Vitalij K. Pecharsky, Karl A. Gschneidner Jr., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* No 200, pp. 44-56, 1999
- [4] “Regenerative characteristics of magnetic or gas Stirling refrigeration cycle”, J. Chen, Z. Yan, *Cryogenics* Vol. 33, No 9, pp. 863-867, 1993
- [5] “Review and comparison of magnet designs for magnetic refrigeration”, R. Bjork, C.R.H. Bahl, A. Smith, N. Pryds, *International journal of refrigeration* No 33, pp. 437-448, 2010
- [6] “Thermodynamics of magnetic refrigeration”, Andrej Kitanovski, Peter W. Egolf, *International Journal of Refrigeration* No 29, pp. 3–21, 2006
- [7] “Rare Earths and Magnetic Refrigeration”, Karl A Gschneidner, Jr ., Vitalij K Pecharsky , *JOURNAL OF RARE EARTHS* No 24, pp. 641 – 647, (2006)
- [8] “Magnetocaloric effect part 2: magnetocaloric effect in heavy rare earth metals and their alloys and application to magnetic refrigeration”, M.D. Kuz'min και A.D. Tishin , *Cryogenics* Vol. 33, No 9, pp. 868-882, 1993
- [9] “THERMAL PROPERTIES OF RARE EARTH VANADATES AND ARSENATES WITH A VIEW TO MAGNETIC REFRIGERATION APPLICATIONS”, B. Daudin, R. Lagnier and B. Salce, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* No 25, pp. 197-200, 1981
- [10] “Effect of material hysteresis in magnetic refrigeration cycles”, Vittorio Basso, Carlo Paolo Sasso, Giorgio Bertotti, Martino LoBue, *International Journal of Refrigeration* No 29, pp. 1358-1365, (2006)
- [11] “Corrosion behavior of magnetic refrigeration material La–Fe–Co–Si in distilled water”, Min Zhang, Yi Long, Rong-chang Ye, Yong-qin Chang, *Journal of Alloys and Compounds* No509, pp. 3627–3631, (2011)

- [12] “Materials for magnetic refrigeration between 2K and 20K”, J.A. Barclay, W.A.Steyert, *Cryogenics*, pp. 73-80, February 1982
- [13] «AMR (Active Magnetic Regenerative) refrigeration for low temperature», Sangkwon Jeong, *Cryogenics* 62, (2014), 193–201
- [14] «A Novel Design of a Domestic Magnetic Refrigerator», Aedah M. Jawad Mahdy, Wahid S. Mohammad, Talib K. Mortada, *International Journal of Application or Innovation in Engineering & Management*, Volume 4, Issue 2, February 2015
- [15] «Implementation of  $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co})_{13-x}\text{Si}_x$  materials in magnetic refrigerators: Practical aspects», M. Balli, O. Sari, L. Zamni, C. Mahmed, J. Forchelet, *Materials Science and Engineering, B* 177 (2012), 629–634
- [16] «DyVO<sub>4</sub>-Gd<sub>3</sub>GasO<sub>12</sub>: A composite material to achieve magnetic refrigeration using a cycle with internal heat transfer», B. Daudin, A.A. Lacaze and B. Salce, *CRYOGENICS*, SEPTEMBER 1982, 439-440
- [17] «Performance characteristics of magnetic Brayton refrigeration cycles using Gd,  $\text{Gd}_{0.74}\text{Tb}_{0.26}$  and  $(\text{Gd}_{3.5}\text{Tb}_{1.5})\text{Si}_4$  as the working substance», Gildas Diguët, Guoxing Lin, Jincan Chen, *International journal of refrigeration* 35 (2012), 1035-1042
- [18] “Magnetic properties and large magnetocaloric effect in Gd–Ni amorphous ribbons for magnetic refrigeration applications in intermediate temperature range”, X.C. Zhonga P.F. Tang, Z.W. Liu, D.C. Zeng, Z.G. Zheng, H.Y. Yu, W.Q. Qiu, M. Zou, *Journal of Alloys and Compounds*, 509, (2011), 6889–6892
- [19] «A large magnetic entropy change near room temperature in  $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.1}\text{Ca}_{0.1}\text{Mn}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_3$  perovskite», S. Ghodhbane, E. Tka, J. Dhahri, E.K. Hlil, *Journal of Alloys and Compounds* 600, (2014), 172–177
- [20] «An optimized magnet for magnetic refrigeration», R. Bjørk, C.R.H.Bahl, A.Smith, D.V.Christensen, N.Pryds, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 322, (2010), 3324–3328
- [21] «The energy performances of a rotary permanent magnet magnetic refrigerator», Ciro Aprea, Adriana Greco, Angelo Maiorino, Claudia Masselli, *International journal of refrigeration*, 61, (2016), 1–11
- [22] Design of a new magnetic refrigeration field source running with rotating bar-shaped magnets, H.R.E.H. Bouchekara, A. Kedous-Lebouc, J.P. Yonnet, *International journal of refrigeration* 35, (2012), 115 – 121
- [23] «New thermodynamic cycles for magnetic refrigeration», A. Kitanovski, U. Plaznik, J. Tusek, A. Poredo, *International journal of refrigeration*, 37, (2014), 28-35
- [24] «New magnetic refrigeration materials for temperature range from 165 K to 235 K», W. Daia, B.G. Shenb, D.X. Lib, Z.X. Gaoc., *Journal of Alloys and Compounds*, 311, (2000), 22–25
- [25] “A review on Mn based materials for magnetic refrigeration: Structure and properties”, E. Bruck, O. Tegus, D.T. Cam Thanh, Nguyen T. Trung, K.H.J. Buschow, *International journal of refrigeration*, 31 (2008), 763 –770

- [26] «Structure and magnetic properties of  $\text{LaFe}_{11.5-x}\text{Co}_x\text{Si}_{1.5}\text{C}_{0.2}$  compounds for magnetic refrigeration near room temperature», Song Fu, Yi Long, Xiaolan Li, Chaolun Wang, Yongqin Chang, Rongchang Ye, Hu Zhang, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324, (2012), 3842–3845
- [27] «Magnetocaloric effect of  $(\text{Er}_x\text{R}_{1-x})\text{Co}_2$  ( $\text{R} = \text{Ho}, \text{Dy}$ ) for magnetic refrigeration between 20 and 80 K», Yiyin Zhu, Kai Asamoto, Yuta Nishimura, Takaaki Kouen, Satoshi Abe, Koichi Matsumoto, Takenori Numazawa, *Cryogenics* 51 (2011) 494–498
- [28] «Amorphous and crystallized  $(\text{Gd}_4\text{Co}_3)_{100-x}\text{B}_x$  alloys for magnetic refrigerants working in the vicinity of 200 K», X.C. Zhong B.B. Gao, Z.W. Liu, Z.G. Zheng, D.C. Zeng, *Journal of Alloys and Compounds*, 553, (2013), 152–156
- [29] «Comparative study of the magnetocaloric effect in multiphase Gd-Ni-Al alloys: Single peak versus table-like profile in magnetic entropy changes», Z. Ma, Y.F. Shang, E. Agurgo Balfour, H. Fu, B.H. Teng, L. Wang, Y. Luo, S.F. Wang, Y.H. Wu, M.G. Han, *Journal of Alloys and Compounds* 680, (2016), 268-272
- [30] «Magnetic properties and magnetocaloric effect in the  $\text{HoNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{In}$  ( $x=0, 0.1, 0.3, 0.4$ ) intermetallic compounds», Zhao-Jun Mo, JunShen, Li-QinYan, Cheng-ChunTang, Xiao-NanHe, XinqiZheng, Jian-FengWu, Ji-RongSun, Bao-GenShen, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 354, (2014), 49–53
- [31] «Influence of Ce addition on the structural, magnetic, and magnetocaloric properties in  $\text{La}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) ceramic compound», M.S. Anwar, Faheem Ahmed, Bon Heun Koo, *Ceramics International*, 41, (2015), 5821–5829
- [32] *La(Fe,Si)13*-based magnetic refrigerants obtained by novel processing routes, Julia Lyubin, Oliver Gutfleisch, Michael D. Kuz'min, Manuel Richter, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321, (2009), 3571–3577
- [33] «Effect of Ti-substitution on magnetic and magnetocaloric properties of  $\text{La}_{0.57}\text{Nd}_{0.1}\text{Pb}_{0.33}\text{MnO}_3$ », A. Dhahri, J. Dhahri, E.K. Hlil, E. Dhahri, *Journal of Alloys and Compounds* 530, (2012), 1–5
- [34] “Modeling of a Magnetocaloric System for Electric Vehicles”, A. Noume, M. Risser, C. Vasile, *Excerpt from the Proceedings of the 2013 COMSOL Conference of Rotterdam*
- [35] «GeoThermag: A geothermal magnetic refrigerator», Ciro Aprea, Adriana Greco, Angelo Maiorino, *international journal of refrigeration* 59, (2015), 75–83
- [36] «Magnetic refrigerator for hydrogen liquefaction», T. Numazawa, K. Kamiya, T. Utaki, K. Matsumoto, *Cryogenics* 62, (2014), 185–192
- [37] «Development of an active magnetic regenerator for space applications», Weibo Chen, *Cryogenics* 62, (2014,) 206–212
- [38] «Φυσική, τόμος Β'», Hugh D. Young, Εκδόσεις Παπαζήση, σελ. 823-825