UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Ingegneria Industriale DII

Corso di Laurea in Ingegneria dell'Energia

Refrigerazione magnetica: basi teoriche e applicazioni pratiche

Relatore

Prof. Davide Del Col

Laureando

Giulio Tonellato

Matr. 1098110

Anno Accademico 2016/2017

Al mio papà
per avermi aiutato con amore e pazienza nella stesura della mia tesi.

Ad entrambi i miei genitori
per avermi accudito e seguito durante questi tre duri anni di studi.

INDICE

Pag.

1. Sommario 5

2. Effetto magnetocalorico (MCE) 7
   2.1 Termodinamica dell'MCE 8

3. Materiali magnetocalorici 11
   3.1 Materiali con transizione di fase del primo ordine 11
   3.2 Materiali con transizione di fase del secondo ordine 14
   3.3 Caratteristiche generali richieste per un materiale magnetocalorico 15

4. Cicli termodinamici 17
   4.1 Ciclo di Carnot 18
   4.2 Ciclo di Brayton 19
   4.3 Ciclo di Ericsson 20
   4.4 Considerazioni su ciclo Ericsson e Brayton 20
   4.5 Cicli magnetici in cascata 21

5. Analisi delle prestazioni dei cicli termodinamici 23
   5.1 Espressione teorica del *COP* per un ciclo Ericsson con la legge di Curie-Weiss 23
   5.2 Effetto della imperfetta rigenerazione sulle prestazioni del ciclo Ericsson 27
   5.3 Analisi delle prestazioni del ciclo Ericsson a partire da dati sperimentali 30
   5.4 Confronto tra i valori del *COP* calcolato a partire dalla legge di Curie-Weiss con i valori dei dati sperimentali per un ciclo Ericsson 32
   5.5 *COP* teorico calcolato per un ciclo Ericsson a partire dalla teoria di Langevin 33
   5.6 Analisi parametrica delle prestazioni di un ciclo magnetico Brayton 38
   5.7 Analisi delle prestazioni del ciclo Brayton a partire da dati sperimentali 46

6. Applicazioni pratiche 53
   6.1 Funzionamento generale di un refrigeratore magnetico 53
   6.2 Il primo refrigeratore magnetico a temperatura ambiente: il refrigeratore di Brown 53
   6.3 Il primo refrigeratore magnetico con AMR: la macchina di Steyert 55
   6.4 Rigeneratore Magnetico Attivo (AMR) 56
   6.5 Confronto tra i vari tipi di refrigeratori magnetici 60
   6.6 Note sul *COP* dei refrigeratori magnetici 65
   6.7 Analisi delle prestazioni di differenti cicli termodinamici in un AMR 65

Conclusione 69

Bibliografia 71

1. Sommario

Lo studio della refrigerazione magnetica cominciò nel 1881 quando Warburg per primo osservò l'effetto magnetocalorico [1]. L'effetto magnetocalorico, abbreviato con la sigla MCE (MagnetoCaloric Effect), può essere definito come l'assorbimento o la cessione di calore provocati dalla variazione del campo magnetico applicato su un materiale magnetocalorico. In seguito, i fenomeni fisici che governano l'MCE furono spiegati da Weiss e Piccard nel 1918 [2], questo permise di realizzare le prime applicazioni nel 1926 con Debye [3] e nel 1927 con Giacque [4], che riuscirono a raggiungere temperature inferiori a quelle dell'elio liquido. Nel 1933 Giacque e MacDougall riuscirono a raggiungere sperimentalmente i 250 mK, scendendo per la prima volta sotto 1K [5]. Tutti questi usarono come materiale magnetocalorico sali paramagnetici di terre rare. Da quegli anni in poi questa tecnologia è stata usata solo per la refrigerazione criogenica fino a quando, nel 1976, Brown ottenne la prima applicazione a temperatura ambiente. Brown ci riuscì usando il gadolinio, un materiale che manifesta ottime proprietà magnetocaloriche a temperatura ambiente e usando dei superconduttori per raggiungere elevati campi magnetici [6]. La scoperta di Pecharsky e Gschneidner nel 1997 di nuovi materiali con buone prestazioni magnetocaloriche a temperatura ambiente e la sostituzione dei magneti superconduttori con quelli permanenti nel 2001 ad opera della americana Astronautics Corporation [7], rinnovò l'interesse degli scienziati, dei ricercatori e delle aziende in tutto il mondo. Da quel momento si è avuto un grande incremento nel numero di pubblicazioni e di brevetti riguardanti sia i materiali magnetocalorici che i prototipi di refrigeratori magnetici.

Negli ultimi decenni è cresciuto molto l'interesse per tecniche alternative di refrigerazione non solo per il fatto che i cicli frigoriferi a compressione di vapore sono quasi arrivati ai loro limiti tecnici ma anche per il forte impatto ambientale dei fluidi frigorigeni [8].

In questa tesi si vogliono illustrare i principi fisici che governano l'MCE, le caratteristiche che i materiali devono avere per produrre un buon MCE a temperatura ambiente, i materiali magnetocalorici più studiati, i cicli termodinamici con i quali il materiale magnetocalorico può operare, lo studio delle loro prestazioni e infine le soluzioni impiantistiche finora adottate.

2. Effetto magnetocalorico (MCE)

L'MCE consiste nella risposta termica che un materiale magnetico ha al variare del campo magnetico. E' una proprietà intrinseca di ogni materiale magnetico e corrisponde alla variazione di temperatura del materiale quando il campo magnetico varia in condizioni adiabatiche ΔT_{ad} (segmento AB figura 1) oppure alla variazione di entropia del materiale ΔS quando il campo magnetico varia in condizioni isoterme (segmento AC figura 1).

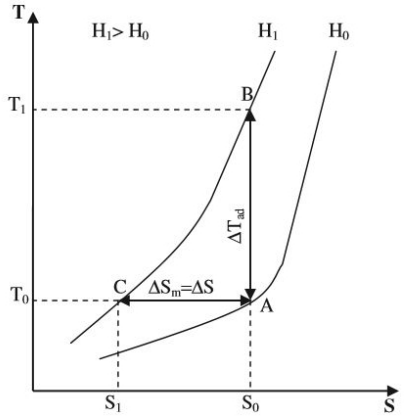


Figura 1. Dipendenza della temperatura dall'entropia a seconda del campo magnetico applicato in un materiale ferromagnetico. [10]

Dato che entrambe queste trasformazioni dipendono da ΔS_m, la variazione di entropia magnetica del materiale per unità di volume a temperatura costante, Pecharsky [11] propose di usare solo ΔS_m come unico parametro per l'MCE, tanto più che ΔT_{ad} dipende anche dai calori specifici dei materiali utilizzati.
La variazione dell'entropia magnetica ΔS_m dipende dall'ordine degli spin magnetici delle molecole che compongono il materiale magnetocalorico: quando il campo magnetico applicato H aumenta, gli spin magnetici molecolari si allineano e l'entropia magnetica diminuisce, quando invece il campo magnetico H diminuisce, l'entropia magnetica aumenta perché gli spin magnetici molecolari si disallineano.
Gli effetti termici si comprendono prendendo in considerazione l'entropia totale del materiale S_T [10][12]:

$$S_T(H,T) = S_m(H,T) + S_r(T) + S_e(T) \qquad (1)$$

Dove S_m è l'entropia magnetica, S_r è l'entropia del reticolo cristallino e S_e è l'entropia associata agli elettroni liberi. Mentre S_m dipende sia dal campo magnetico H e dalla temperatura, S_r e S_e dipendono solo dalla temperatura, da cui dipendono infatti l'agitazione termica e le vibrazioni elettroniche.

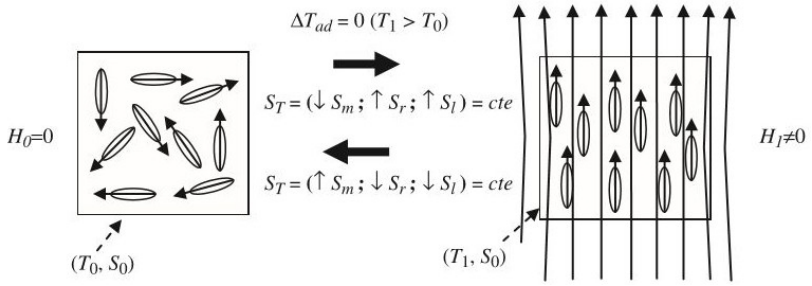


Figura 2. Disposizione degli spin magnetici di un campione di materiale prima e dopo l'applicazione di un campo magnetico in condizioni adiabatiche. [10]

Come si può vedere in figura 2, in condizioni adiabatiche e reversibili l'entropia totale S_T si mantiene costante per cui, quando il campo magnetico H aumenta, S_m diminuisce, mentre S_r e S_e aumentano, quindi aumenta anche la temperatura visto che c'è maggior agitazione termica e vibrazioni elettroniche.
Viceversa una diminuzione del campo magnetico fa aumentare S_m e quindi fa diminuire la temperatura insieme con S_r e S_e.

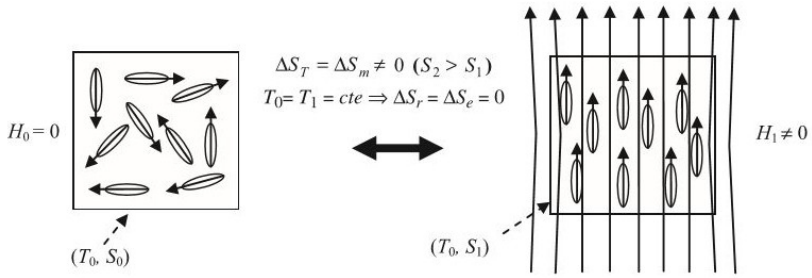


Figura 3. Disposizione degli spin magnetici di un campione di materiale prima e dopo l'applicazione di un campo magnetico in condizioni isoterme. [10]

Come si può vedere dalla figura 3 in condizioni isoterme, dato che la temperatura rimane costante, rimangono costanti S_r e S_e, quindi aumentando il campo magnetico H, diminuiscono S_m ed S_T. Il risultato è che in questo processo viene ceduto calore all'esterno, di solito a un fluido termovettore che entra in contatto col materiale magnetocalorico.
Viceversa al diminuire del campo magnetico, il materiale assorbirà calore dall'esterno.

2.1 Termodinamica dell'MCE

Secondo il primo principio della termodinamica:
dU = dQ - dL dove dL = pdV con p la pressione del materiale e dV il cambiamento del suo volume, e per il secondo principio dQ = TdS con T la temperatura del materiale e dS la variazione della sua entropia, inoltre in questo caso entra in gioco l'energia potenziale di un momento magnetico immerso in un campo magnetico dU = BdM dove B = μ_0H è l'induzione magnetica, mentre μ_0 è la permeabilità magnetica del vuoto e H è il campo magnetico esercitato dall'esterno.
La variazione totale di energia interna risulta quindi [10]:

$$dU = TdS - pdV + \mu_0 HdM \qquad (2)$$

dato però che dV = 0 visto che il volume del materiale non cambia si ha:

$$dU = TdS + \mu_0 HdM \qquad (3)$$

Volendo però grandezze intensive si rendono le variabili indipendenti dalla massa usando i valori specifici di quei parametri:

$$du = Tds + \mu_0 Hd\sigma \qquad (4)$$

σ è quindi definita come magnetizzazione specifica ovvero il momento magnetico per unità di massa.

Il cambiamento di entropia secondo H e T si può esprimere tramite le sue derivate parziali:

$ds = (\delta s/\delta T)_H dT + (\delta s/\delta H)_T dH$ (5)

Il calore specifico sotto un parametro costante x si esprime come:

$c_x = (\delta q/\delta T)_x$ (6)

Dalla definizione di entropia del secondo principio della termodinamica:

$ds = \delta q/T$ (7)

Unendo (6) e (7) definiamo il calore specifico c_{pH} con pressione e campo magnetico costanti:

$c_{pH} = T(\delta s/\delta T)_H$ (8)

La dipendenza dell'entropia dal campo magnetico è esprimibile in termini di magnetizzazione tramite una relazione di Maxwell:

$(\delta s/\delta H)_T = \mu_0(\delta\sigma/\delta T)_H$ (9)

Inserendo (8) e (9) nella (5) si ottiene la seguente espressione della variazione d'entropia:

$ds = (c_{pH}/T)dT + \mu_0(\delta\sigma/\delta T)dH$ (10)

Per determinare il ΔT che il materiale subisce in condizioni adiabatiche durante la magnetizzazione, ci basta porre ds = 0 nella (10); per definizione in condizioni adiabatiche l'effetto magnetocalorico MCE_{ad} corrisponde a ΔT_{ad} :

$MCE_{ad} = \Delta T_{ad} = - \mu_0 \int_{H0}^{H1} (\frac{T}{C_{pH}})(\delta\sigma/\delta T)_H dH$ (11)

Si deve però anche considerare che la temperatura T del materiale dipende anch'essa dal campo magnetico applicato H dato che siamo in condizioni adiabatiche, per cui la soluzione di questo integrale non è affatto banale. Consideriamo però che ΔT_{ad} può essere anche misurato sperimentalmente sul materiale stesso.
Per determinare invece il ΔS che il materiale subisce durante la magnetizzazione in condizioni isoterme, sappiamo che corrisponde al ΔS_m dato che entropia di reticolo e degli elettroni liberi rimane costante, occorre porre dT = 0 nell'equazione (10). Per definizione, in condizioni isoterme l'effetto magnetocalorico MCE_{isot} corrisponde a ΔS:

$MCE_{isot} = \Delta S = \Delta S_m = - \mu_0 \int_{H0}^{H1} (\delta\sigma/\delta T)_H dH$ (12)

Per entrambi i casi, all'aumento del campo applicato (dH > 0), perché l'MCE sia positivo, dovrà risultare $(\delta\sigma/\delta T)_H < 0$ che è vero per quasi tutti i materiali magnetici, in questo caso si parla di MCE diretto.
Nel caso, invece, che $(\delta\sigma/\delta T)_H > 0$, l'MCE è negativo e si parla di MCE inverso. In questa condizione, quando si aumenta il campo magnetico in condizioni adiabatiche, la temperatura diminuisce, e viceversa. Ciò

avviene in particolari leghe chiamate di Heusler, leghe a base di Nichel e manganese, si tratta quindi di una condizione più rara ma ugualmente sfruttabile per la refrigerazione magnetica [13].
In conclusione, perché l'MCE sia grande, è necessario che:

- La variazione di campo magnetico sia elevata
- La magnetizzazione del materiale cambi rapidamente con la temperatura ovvero che $|(\delta\sigma/\delta T)_H|$ sia elevato
- Il materiale abbia un basso calore specifico

Solo la prima condizione può essere controllata dall'esterno, le altre due condizioni dipendono dal materiale usato.
Negli ultimi anni l'attenzione si è concentrata in particolare su $|(\delta\sigma/\delta T)_H|$ perché può assumere valori molto elevati durante la transizione di fase magnetica. Se questa avviene tramite cambio del reticolo del materiale, $|(\delta\sigma/\delta T)_H|$ diventa molto grande rendendo anche elevato l'MCE, tuttavia i materiali che operano in questo modo danno svariati problemi che però possono essere arginati con tecniche particolari. Se invece la transizione magnetica avviene senza modifiche strutturali, $|(\delta\sigma/\delta T)_H|$ assume comunque valori maggiori in corrispondenza della temperatura di Curie T_C, ovvero la temperatura critica tra le due fasi, a causa del diverso comportamento che il materiale assume nelle due fasi rispetto ai campi magnetici. La T_C dipende a sua volta dalla composizione del materiale. La ricerca si è quindi molto concentrata sullo sviluppo di nuovi materiali magnetocalorici.

3. Materiali magnetocalorici

I materiali magnetocalorici, cioè che manifestano proprietà magnetocaloriche, sono suddivisi principalmente in due categorie: materiali di primo e di secondo ordine di transizione di fase magnetica. Una transizione di fase magnetica porta il materiale da una condizione ferromagnetica a una paramagnetica o viceversa.

3.1 Materiali con transizione di fase del primo ordine

Le transizioni di fase del primo ordine sono quelle che coinvolgono un calore latente e quindi avvengono con discontinuità. Qui consideriamo i materiali magnetocalorici che hanno una transizione di fase con un cambiamento magnetico-strutturale del reticolo cristallino. Durante la transizione, le due fasi sono in equilibrio rendendo la trasformazione non istantanea. In questo cambiamento strutturale entra in gioco una forte variazione di entropia del reticolo e si ha uno scambio di calore rilevante. Il calore, assorbito o ceduto in seguito al cambio di entropia magnetica, non cambia la temperatura del reticolo ma ne cambia la struttura, perciò il processo avviene a temperatura costante e il calore in gioco è il calore latente.

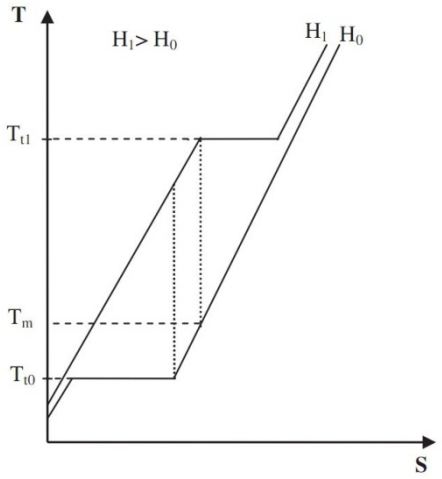


Figura 4. Diagramma T-S di un materiale in due campi magnetici H_0 e H_1 vicino alla transizione di primo ordine. [10]

Nel diagramma T-S, mostrato in figura 4, che descrive il comportamento di un materiale che subisce una transizione di fase del primo ordine, si può vedere che, in corrispondenza della transizione di fase, il ΔT_{ad} è molto elevato ed è massimo tra le due linee verticali tratteggiate, mentre per entropie inferiori o superiori tende a scendere piuttosto velocemente. Con la cessione o l'assorbimento di calore latente, il parametro $|(\delta\sigma/\delta T)_H|$ assume valori molto elevati in quanto il momento magnetico del materiale cambia molto, a causa della transizione di fase magnetica, a fronte di un cambiamento trascurabile della temperatura. In questo caso l'MCE assume valori molto alti e si parla di "Giant magnetocaloric effect" (GMCE), si riesce infatti anche a superare il valore dell'MCE del gadolinio, materiale metallico raro noto già da tempo per avere un grande MCE, tanto da essere stato il primo materiale usato per la refrigerazione magnetica a temperatura ambiente nel 1976.

In questa categoria si possono distinguere due tipi di materiali: quelli che operano transizioni di fase con MCE diretto e quelli che le operano con MCE inverso. Nel primo caso, aumentando il campo magnetico, si passa da un reticolo più ordinato a uno più disordinato, nel secondo caso accade il contrario. In entrambi i casi succede che l'entropia reticolare gioca il ruolo maggiore per la determinazione dell'MCE. Alcune leghe con transizione di fase del primo ordine che operano con MCE diretto sono $Gd_5Si_{4-x}Ge_x$, $LaFe_{13-x}Si_xH$, $MnAs_{1-x}Sb_x$ e MnFeP(As,Ge). Un esempio noto è la lega $Gd_5Si_2Ge_2$ che, con l'applicazione di un campo

magnetico, passa da una fase ferromagnetica ortorombica a una fase paramagnetica monoclina e può generare un grosso MCE per il quale l'entropia del reticolo contribuisce per più della metà all'entropia totale. Inoltre l'entropia reticolare varia in modo concorde al cambiamento di entropia magnetica in quanto passa da uno stato più ordinato ad uno meno ordinato. Questo materiale ha il suo picco di MCE a 277 K dove raggiunge un ΔT_{ad} = 7 K, il 30% in più del gadolinio che però lavora meglio a 294 K, una temperatura più vicina a quella ambiente, mentre con la lega $Gd_5Si_2Ge_2$, per temperature vicine ai 300 K, il ΔT_{ad} cala fino a 6 K [13][14][15].

Risultano anche molto interessanti le leghe di Heusler, che sono del tipo Ni–Mn–In–(Co), di cui sono state studiate diverse composizioni $Ni_{45.2}$ $Mn_{36.7}$ $In_{13}Co_{5.1}$ (chiamata In13Co5), $Ni_{49.8}$ Mn_{35} $In_{15,2}$ (chiamata In15) e $Ni_{50.4}Mn_{34.8}$ $In_{15,8}$ (chiamata In16). Queste leghe operano in MCE inverso ovvero si raffreddano quando vengono magnetizzate e si scaldano quando vengono demagnetizzate. Questo avviene perché, con l'aumento del campo magnetico, la transizione strutturale porta una fase martensitica paramagnetica antiferromagnetica a diventare austenitica ferromagnetica, ovvero si passa da uno stato meno ordinato a uno più ordinato, invece con una diminuzione del campo magnetico avviene il contrario. Quindi alla transizione di fase dovuta al cambio del campo magnetico esterno, il contributo all'MCE legato al cambio di struttura del reticolo lavora in antitesi al contributo dell'ordinamento magnetico dei dipoli. Inoltre con la magnetizzazione la quantità di calore assorbita dovuta alla transizione strutturale supera quella del calore rilasciato a causa del cambio del sottosistema magnetico, quindi la temperatura netta decresce. Tutto ciò è rappresentato nella figura 5.

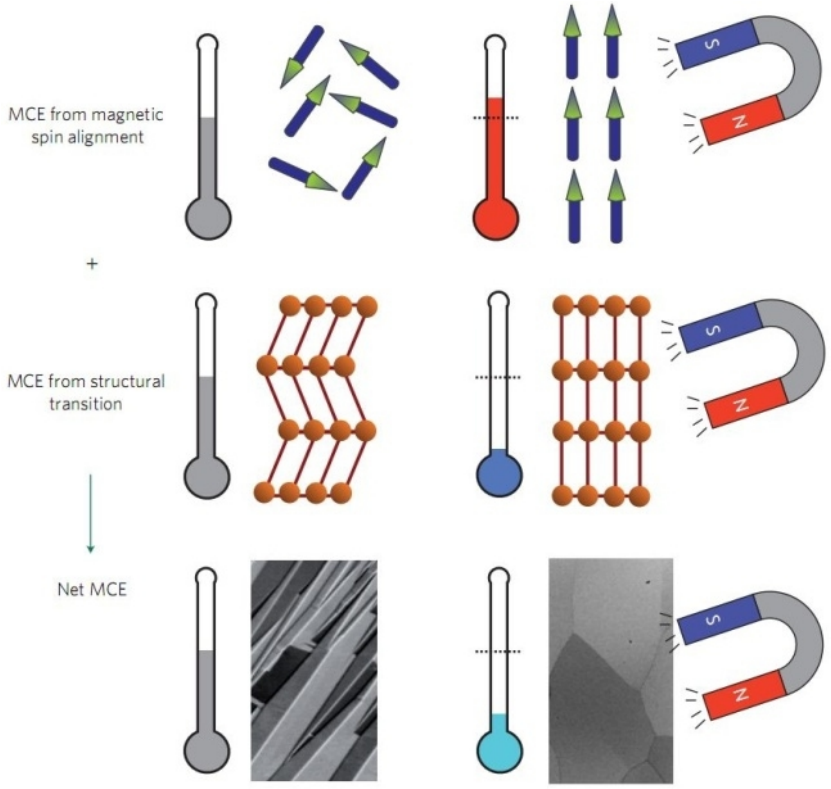


Figura 5. Contributi all'MCE delle componenti magnetiche e strutturali di una transizione di primo ordine.
L'immagine mostra leghe di Heusler a base di Ni-Mn. L'allineamento dei momenti magnetici in condizioni adiabatiche ha come risultato un riscaldamento (immagine più in alto); contemporaneamente la transizione strutturale da una fase martensitica poco magnetizzata a una fase austenitica molto magnetizzata e molto simmetrica porta a un effetto di raffreddamento molto grande (immagine in mezzo). La somma di questi due contributi opposti dà come risultato un raffreddamento netto del campione di materiale (immagine più in basso). S e N sono i poli sud e nord del magnete. [13]

In figura 6 sono mostrati i profili della magnetizzazione M e del ΔT_{ad}, rispetto alle temperature di lavoro, di In13Co5, In15, In16.

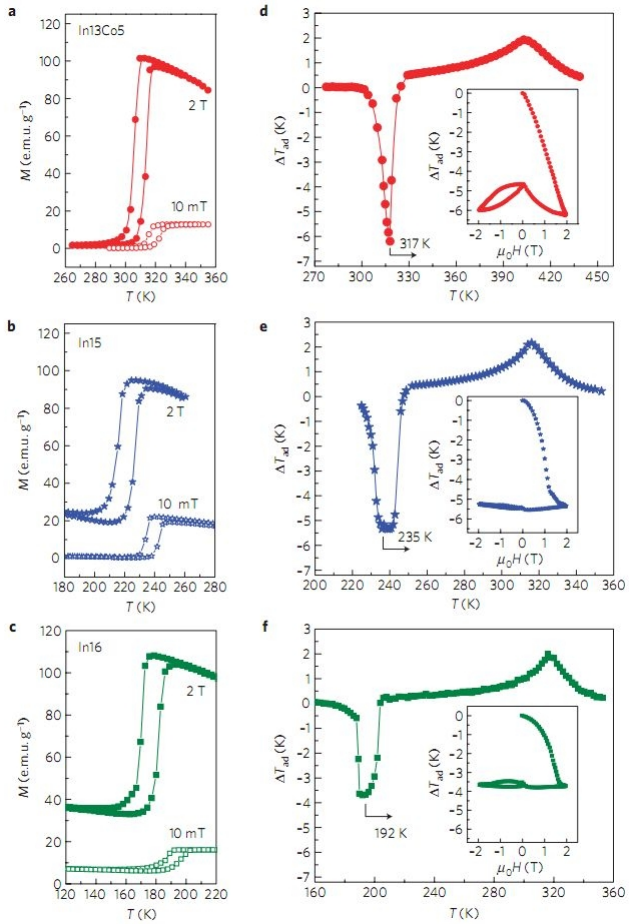


Figura 6. Dipendenza delle temperature, durante la transizione strutturale, dalla forza dei campi magnetici e dall'effetto di grande raffreddamento associato alla transizione di primo ordine nelle leghe del tipo Ni–Mn–In–(Co).
(a-c) - Magnetizzazione con campo magnetico debole (10 mT) e forte (2 T) in funzione della temperatura.
(d-f) - Variazione adiabatica della temperatura in funzione della temperatura presente in un fissato campo magnetico. [13]

Si può notare che $|(\delta\sigma/\delta T)_H|$ è molto elevato durante la transizione di fase e che, in corrispondenza di quella temperatura, l'MCE (ΔT_{ad}) ha un grosso picco, in questo caso appunto negativo. Con una variazione di campo magnetico ΔH = 1,9 T, In13Co5 produce un ΔT_{ad} = -6.2 K a 317 K, In15 mostra un ΔT_{ad} = -5.2 K a 235 K, infine In16 ha un ΔT_{ad} = -3.6 K a 192 K. In15 e In16 perciò appaiono meno adatti alla refrigerazione a temperatura ambiente, mentre il In13Co5 mostra un buon potenziale. Nei tre grafici d-e-f si può notare, più a destra, anche un picco di MCE diretto che però è dovuto a transizioni di fase di secondo ordine dell'austenite, considerando che questo picco è di circa 1,9 K possiamo stimare che l'MCE, dato esclusivamente dal calore latente, possa essere di circa 8,1 K.

E' importante specificare che questi valori di ΔT_{ad} sono stati ottenuti solo alla prima applicazione, mentre nei cicli successivi i valori si riducono fortemente. Prendendo In13Co5 per esempio, alla prima magnetizzazione con 1,9 T si ottiene un ΔT_{ad} = -6,2 K, ma durante la smagnetizzazione il materiale si scalda solo di 1,3 K, e nei successivi cicli con ΔH = 1,9 T continua ad operare con ΔT_{ad} = -1,3 K. Questa forte discrepanza tra il primo ciclo e i successivi è causata da perdite per isteresi magnetica che sono tipiche dei materiali del primo ordine di transizione. La perdita irreversibile di energia abbassa le prestazioni del refrigeratore magnetico. Quindi, per migliorare i materiali con transizione del primo ordine, è necessario trovare metodi per ridurre l'isteresi.

L'isteresi può essere controllata applicando altri stimoli oltre il campo magnetico, come ad esempio la pressione idrostatica, come già dimostrato per $Gd_5Si_2Ge_2$ [16], In16 [17] e $La(Fe,Si)_{13}H_x$ [18]. Più ampia è la variazione di volume alla transizione, più grande è l'effetto barocalorico. Inoltre l'aumento della pressione provoca anche una diminuzione della magnetizzazione, perché una maggior pressione modifica la distanza tra gli atomi e favorisce le interazioni antiferromagnetiche. Una riduzione della magnetizzazione in questo caso è favorevole perché lavora, con MCE inverso, in direzione opposta al calore latente. Inoltre, a pressioni più elevate, la transizione è più estesa e ciò potrebbe essere associato a una più alta densità dei difetti reticolari e delle disomogeneità locali di ordine. Secondo gli studi eseguiti sulle leghe di Heusler, se la magnetizzazione avviene senza deformazioni e la smagnetizzazione avviene applicando una pressione di 1,3 kbar, l'isteresi magnetica diminuisce significativamente. Inoltre, calcoli teorici hanno rivelato che il potere frigorifero può essere aumentato ulteriormente variando in modo simultaneo e preciso il campo magnetico e la pressione esterna, invece di variare solo il campo magnetico [13].
In generale si pensa che lo sviluppo di refrigeratori magnetici più efficienti possa venire dalla massimizzazione del contributo reticolare al cambio di entropia totale in campi magnetici moderati [19].

3.2 Materiali con transizione di fase del secondo ordine

Le transizioni di fase del secondo ordine sono quelle che procedono in modo continuo da una fase all'altra, senza la coesistenza delle due fasi all'equilibrio e non sono associate al calore latente. L'esempio più noto è quello dei materiali che passano da ferromagnetici a paramagnetici senza cambiare la propria struttura reticolare. In questo modo l'unica entropia in gioco è quella magnetica. Questi materiali passano da una fase in cui i momenti magnetici sono ordinati a una in cui sono disordinati e la temperatura di passaggio di fase è chiamata T_C temperatura di Curie. Le proprietà magnetiche dei materiali sono fortemente dipendenti dalla temperatura perchè un suo aumento fa aumentare l'ampiezza della vibrazione termica degli atomi. Dato che i momenti magnetici degli atomi possono ruotare, un aumento della vibrazione dell'atomo tende a disallineare i momenti magnetici. Nei materiali ferromagnetici la vibrazione degli atomi contrasta le forze che tendono ad accoppiare i dipoli magnetici di atomi adiacenti, produce disallineamenti e questo fa diminuire la saturazione magnetica. Questa è massima a 0 K, ovvero quando le vibrazioni termiche sono minime. Aumentando la temperatura, la saturazione magnetica diminuisce gradualmente e poi scende rapidamente a zero in corrispondenza della temperatura di Curie (T_C). T_C è la temperatura più bassa alla quale la magnetizzazione del materiale è nulla in assenza di un campo magnetico esterno. Sopra T_C le vibrazioni termiche sono abbastanza forti da rendere casuali gli spin, mentre sotto T_C c'è una magnetizzazione spontanea. La magnetizzazione aumenta con la diminuzione della temperatura a causa delle minori fluttuazioni termiche. Sopra T_C il materiale diventa paramagnetico.

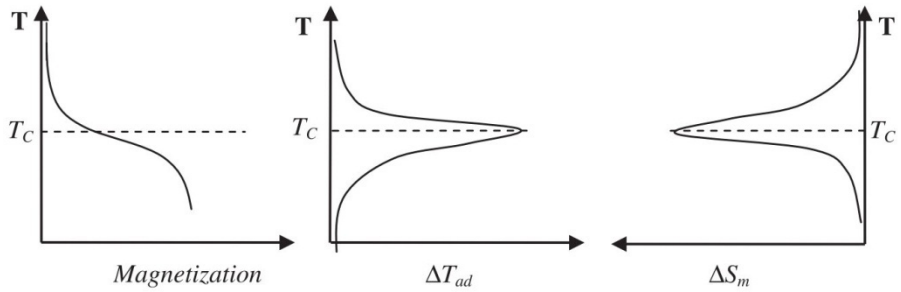


Figura 7. Dipendenza della magnetizzazione e del MCE diretto dalla temperatura per una particolare variazione di campo magnetico **Δ**H, in un materiale con transizione di fase del secondo ordine. [10]

Sperimentalmente la temperatura T_C può essere approssimata con la temperatura alla quale la variazione della magnetizzazione $|(\delta\sigma/\delta T)_H|$ è massima, come si vede dal grafico in figura 7. In corrispondenza di T_C si ha anche il massimo per ΔS_m e ΔT_{ad} , quindi per i materiali che hanno una transizione di fase ferromagnetica paramagnetica ci aspettiamo un MCE più intenso in corrispondenza di T_C . Dato che T_C cambia a seconda del materiale magnetocalorico, per realizzare la refrigerazione a temperatura ambiente è necessario usare materiali che abbiano la T_C vicina alla temperatura di lavoro.
L'esempio più importante di questo tipo di materiali magnetocalorici è il gadolinio, che è stato il primo materiale usato per la refrigerazione magnetica a temperatura ambiente. Il gadolinio ha una T_C = 294 K e un ΔT_{ad} = 5,3 K quando si applica un ΔH = 2 T, il materiale però è un metallo raro, e quindi è adatto solo ad uso sperimentale.
Alcune leghe si sono dimostrate promettenti per una produzione industriale come quelle appartenenti alla serie $La(Fe_{1-x}Co_x)_{11.9}Si_{1.1}$. Queste leghe hanno una temperatura di Curie T_C che può essere aumentata usando una maggiore quantità di cobalto, inoltre hanno un $|\Delta S_m|$ che risulta uguale se non superiore a quello del gadolinio mentre il ΔT_{ad} è un po' più basso a causa del calore specifico un po' più elevato. Ma essendo il rapporto $\Delta T_{ad}/\Delta H$ circa 2 K/T dovrebbe essere sufficiente perché il refrigeratore magnetico funzioni a dovere, anche grazie al fatto che ha una buona conduttività termica vicino alla temperatura ambiente. Gli unici problemi che questo materiale potrebbe avere riguardano la corrosione e la fragilità. La corrosione potrebbe essere evitata usando come fluido termovettore acqua con aggiunta di un antigelo oppure applicando un rivestimento polimerico, la fragilità può essere migliorata ottimizzando la sintesi della lega metallica [20].

3.3 Caratteristiche generali richieste per un materiale magnetocalorico

Un materiale magnetocalorico adatto ad una macchina di refrigerazione magnetica commerciale deve avere non solo le caratteristiche che gli permettono di generare una buona variazione di entropia ΔS_m e un buon ΔT_{ad} , ma anche quelle più generali legate alla produzione industriale e all'ambiente [10][12]:

- Il numero quantico del momento angolare totale *J* e il fattore di Landé *g* devono essere elevati in quanto sono cruciali per l'MCE (questo aspetto viene considerato nel capitolo 5).
- Una bassa temperatura di Debye (per rendere grande la frazione di entropia reticolare).
- Una temperatura di Curie T_C vicina alla temperatura di lavoro per garantire una più elevata variazione di entropia nell'intero intervallo di temperature del ciclo.
- Un'isteresi magnetica e termica quasi nulle per avere un'alta frequenza di ciclo e quindi una più grande potenza frigorifera.
- Un basso calore specifico e una conduttività termica elevata, così da facilitare il processo di trasmissione del calore permettendo una più larga variazione di temperatura e una maggiore efficienza.
- Un'elevata resistenza elettrica in modo da limitare le correnti parassite durante i cambiamenti rapidi di campo magnetico.
- Un buon comportamento per la modellazione e il trattamento all'atto della fabbricazione.
- Non deve essere tossico.
- Un'elevata resistenza alla corrosione.
- Buone proprietà meccaniche.
- Bassi costi di produzione necessari per un uso commerciale.
- Un basso impatto ambientale.

Alcuni ricercatori, basandosi su studi teorici, hanno proposto di usare, in alternativa ai materiali magneto-calorici solidi, delle sospensioni colloidali di particelle ferromagnetiche, i cosiddetti ferrofluidi, sui quali cui sono stati fatti anche alcuni brevetti. La fattibilità tecnica dell'impiego dei ferrofluidi dipende in modo critico dalla possibilità di raggiungere alte concentrazioni di particelle magnetiche, di avere basse soglie di scorrimento quando essi vengono magnetizzati e dalla risoluzione dei problemi associati alla trasmissione del calore durante il processo. Finora, però, i ferrofluidi non hanno ancora trovato applicazioni pratiche.
Attualmente ci sono comunque molte classi di materiali con un MCE significativo. La ricerca sulla refrigerazione magnetica si concentra sullo studio dei diversi tipi di materiale e sulle loro proprietà.
In figura 8 è mostrato un grafico che confronta i $|\Delta T_{ad}|$, per le diverse temperature di funzionamento, dei materiali più studiati per la refrigerazione magnetica a temperatura ambiente. I materiali indicati con un colore uniforme sono con transizione di fase del primo ordine, quelli che colorati a strisce sono con transizione di fase del secondo ordine.

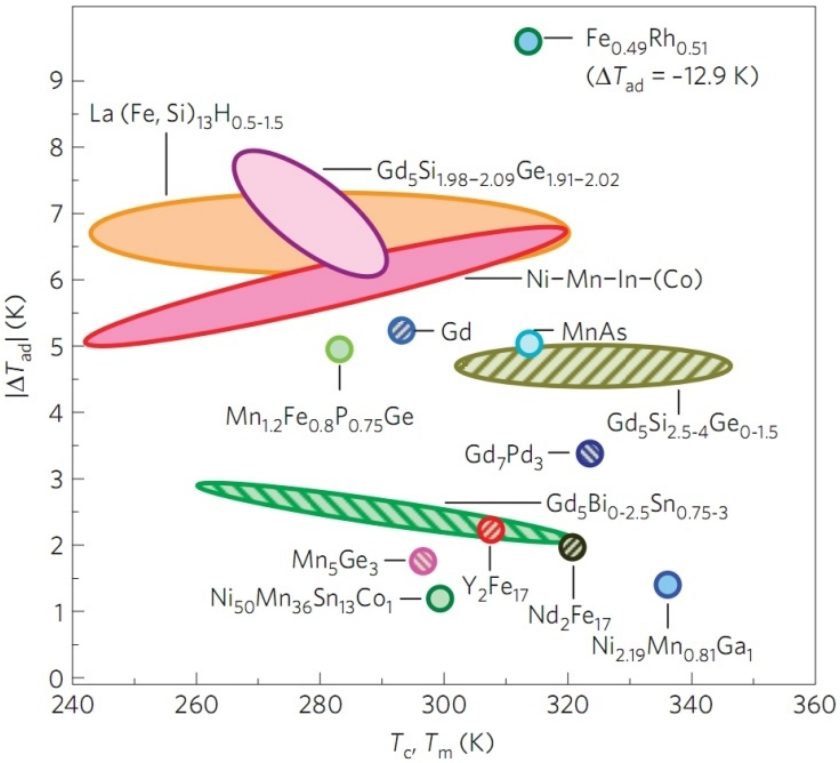


Figura 8. Variazioni adiabatiche di temperatura (**Δ**H = 2T) per alcuni tra i materiali magnetocalorici più ricercati alla loro temperatura di transizione T_C (transizione del secondo ordine, segnati con strisce) o alla loro temperatura di transizione magnetostrutturale Tm (transizione del primo ordine, segnati con colori uniformi). [13]

4. Cicli termodinamici

In generale un refrigeratore magnetico comprende: un materiale magnetocalorico, un sistema di magnetizzazione/demagnetizzazione, scambiatori di calore lato freddo e lato caldo e un fluido termovettore che deve trasportare calore dal materiale magnetico agli scambiatori di calore o viceversa. A seconda della temperatura di lavoro, il fluido termovettore può essere un gas o un liquido. Uno schema generale di impianto è mostrato in figura 9.

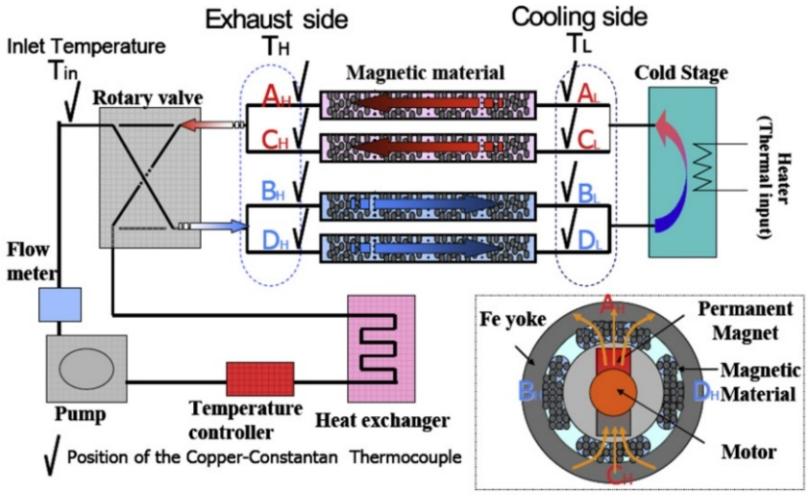


Figura 9. Il refrigeratore magnetico rotante progettato, calcolato e realizzato al Tokyo Institute of Technology in collaborazione con Chabu Electric Power Incorporation. [21]

Il principio di funzionamento generale è il seguente: il materiale magnetocalorico, che fa da refrigerante, assorbe calore dal carico a bassa temperatura, ovvero dallo scambiatore lato freddo, e lo trasferisce alla sorgente ad alta temperatura tramite lo scambiatore lato caldo. Operando più cicli il carico risulta raffreddato. Il materiale magnetocalorico riesce a far funzionare il ciclo grazie al fatto che esso cambia di temperatura o di entropia quando varia il campo magnetico. Il materiale può essere sottoposto a diverse combinazioni di processi termodinamici quali magnetizzazioni isoterme, magnetizzazioni adiabatiche e processi di scambio termico a campo magnetico costante, ciò permette di realizzare refrigeratori magnetici che operano con differenti cicli termodinamici.

I cicli base per la refrigerazione magnetica sono il ciclo magnetico di Carnot, il ciclo Ericsson, quello di Stirling e quello di Brayton. Tra tutti questi quelli usati per la refrigerazione a temperatura ambiente sono quelli di Brayton e di Ericsson, che possono lavorare a intervalli di temperatura più elevati usando un rigeneratore.

4.1 Ciclo di Carnot

Il ciclo di Carnot può essere considerato il ciclo di riferimento per la refrigerazione magnetica.
Consiste di due adiabatiche e di due isoterme che si possono rappresentare in un diagramma T-S fra due isocampo (figura 10). Si consideri il ciclo per un MCE diretto:

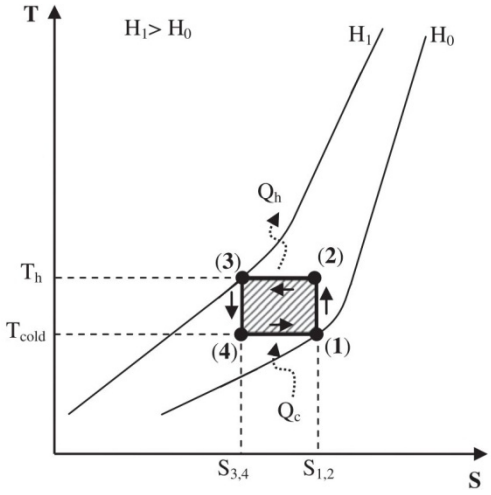


Figura 10. Diagramma T-S di un ciclo magnetico di Carnot. [10]

1. Dal punto 1 al punto 2 il materiale viene parzialmente magnetizzato aumentando la sua temperatura adiabaticamente da T_{cold} a T_h.
2. Poi dal punto 2 al punto 3 viene eseguita una magnetizzazione isoterma, dopo aver reso possibile lo scambio di calore col fluido termovettore rimuovendo l'isolamento termico del materiale magnetocalorico, come risultato il fluido termovettore si riscalda. Il materiale invece ha perso entropia.
3. Dal punto 3 al punto 4 il campo magnetico applicato diminuisce in un processo adiabatico nel quale la temperatura del materiale diminuisce fino a T_{cold} .
4. Dal punto 4 al punto 1 il materiale si demagnetizza completamente in condizione isoterma, ovvero assorbe calore dal fluido termovettore che si raffredda e aumenta la sua entropia. Così il ciclo è completato.

Con materiali che producono un MCE inverso, il ciclo funziona allo stesso modo, bisogna solo scambiare magnetizzazione con demagnetizzazione e quindi deve essere $H_0 > H_1$.
Per la realizzazione pratica l'intervallo di temperatura tra la sorgente calda e la sergente fredda è limitato dal cambio adiabatico di temperatura del materiale magnetocalorico nel suo processo di magnetizzazione e demagnetizzazione, quindi le temperature di funzionamento non possono essere scelte liberamente. Quando la temperatura aumenta il calore specifico e l'entropia del reticolo aumentano causando una diminuzione della variazione adiabatica della temperatura. Quando l'entropia del reticolo è molto più grande rispetto all'entropia magnetica, la variazione adiabatica della temperatura è trascurabile e richiede enormi campi magnetici per ridurre le vibrazioni atomiche. Inoltre il ciclo di Carnot usa quattro campi magnetici diversi per ognuno dei quattro punti di funzionamento. Questo richiede un elettromagnete o un magnete superconduttore nei quali il campo può essere manipolato, ciò è inefficiente e implica un maggior consumo energetico e rende il ciclo di Carnot non adatto alla refrigerazione a temperatura ambiente. Questo limita la sua applicazione a temperature più basse dei 20 K.

4.2 Ciclo di Brayton

Il ciclo magnetico di Brayton è composto da due adiabatiche e due isocampo. Nella figura 11 è rappresentato un ciclo Brayton con rigenerazione per un MCE diretto:

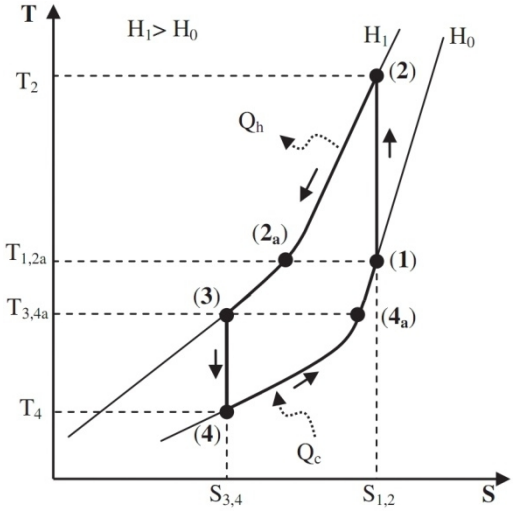


Figura 11. Diagramma T-S di un ciclo magnetico di Brayton con rigenerazione. [10]

1. Dal punto 1 al punto 2 viene eseguita una magnetizzazione adiabatica dal campo H_0 al campo H_1, che fa aumentare la temperatura del materiale da T_1 a T_2.
2. Dal punto 2 al punto 2_a il materiale con un campo magnetico costante H_1 cede calore $Q_h = \int_{S2a}^{S2} TdS$ al fluido termovettore, diminuendo la sua temperatura fino a T_{2a}.
3. Dal punto 2_a al punto 3 il materiale si raffredda fino a T_3 grazie ad un rigeneratore.
4. Dal punto 3 al punto 4 il materiale è sottoposto a una demagnetizzazione adiabatica dal campo H_1 al campo H_0, così la temperatura del materiale scende a T_4.
5. Dal punto 4 al punto 4_a il materiale con campo magnetico costante H_0 assorbe calore $Q_c = \int_{S4}^{S4a} TdS$ dal fluido termovettore, salendo alla temperatura T_{4a}.
6. Dal punto 4_a al punto 1 il rigeneratore cede calore al materiale facendolo ritornare alla temperatura T_1 di partenza.

Il trasferimento di calore nel ciclo Brayton avviene in modo diverso rispetto al ciclo di Carnot. Il trasferimento di calore avviene in processi in cui l'intensità magnetica rimane costante, ottenendo quindi intervalli di temperatura più alti e quindi una maggiore trasmissione di calore tra il materiale magnetocalorico e il fluido. Il ciclo di Brayton, quindi, è più adatto alla refrigerazione a temperatura ambiente.
Il ciclo di Brayton arriva a una prestazione ottimale con materiali magnetocalorici aventi curve T-S isocampo parallele.

4.3 Ciclo di Ericsson

Il ciclo di Ericsson è composto da due isoterme e due isocampo. Nella figura 12 è mostrato un ciclo Ericsson con rigenerazione con un MCE diretto:

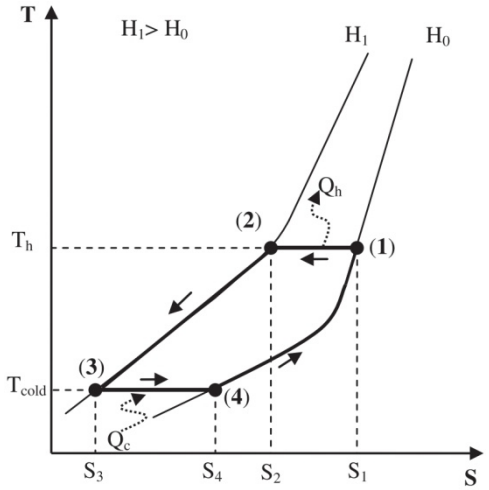


Figura 12. Diagramma T-S di un ciclo magnetico di Ericsson con rigenerazione. [10]

1. Dal punto 1 al punto 2 viene eseguita una magnetizzazione isoterma. Mentre il campo magnetico aumenta da H_0 a H_1 il fluido termovettore assorbe il calore $Q_h = T_h(S_1-S_2)$ dal materiale magneto-calorico, e quindi la sua temperatura aumenta.
2. Dal punto 2 al punto 3 il materiale si raffredda con campo magnetico costante H_1 e viene ceduto il calore $Q_{23} = \int_{S3}^{S2} TdS$ al rigeneratore.
3. Dal punto 3 al punto 4 il materiale è sottoposto a una demagnetizzazione isoterma. Quando il campo magnetico diminuisce da H_1 a H_0 il fluido termovettore cede calore $Q_c = T_{cold}(S_4-S_3)$ al materiale, e quindi si raffredda.
4. Dal punto 4 al punto 1 il materiale si scalda con campo magnetico costante H_0 e viene assorbito il calore $Q_{41} = \int_{S4}^{S1} TdS$ dal rigeneratore.

Perché il ciclo di Ericsson abbia l'efficienza del ciclo di Carnot è necessario che i due flussi di calore trasferiti nelle due isocampo Q_{23} e Q_{41} siano uguali tra loro. Quindi, in un ciclo di Ericsson ideale, le due curve isocampo devono essere parallele così che ΔS_m si mantenga costante nell'intervallo di temperature di raffreddamento. Dato però che non esiste un singolo materiale magnetico che soddisfi queste richieste, una perfetta rigenerazione del ciclo Ericsson può essere realizzata solo con materiali compositi.

4.4 Considerazioni sui cicli Ericsson e Brayton

Sia nel ciclo Ericsson che in quello Brayton la rigenerazione è possibile solo se esiste una differenza di temperatura che permetta il trasferimento di calore. Questo vuol dire che i processi sono irreversibili e che quindi diminuisce l'efficienza del refrigeratore.
Dal momento che l'entropia reticolare a temperatura ambiente è troppo grande per essere trascurata, parte della capacità frigorifera è consumata per raffreddare il carico termico del sistema reticolare, quindi la capacità frigorifera netta del materiale magnetocalorico diminuisce.
Aggiungendo, invece, un rigeneratore al refrigeratore magnetico, il calore espulso dal sistema reticolare in uno stadio del ciclo è recuperato e restituito al sistema reticolare in un altro stadio. In questo modo la

capacità frigorifera non viene sprecata per raffreddare il sistema reticolare del materiale, ma può essere usata per l'aumento effettivo di ΔS_m e di ΔT_{ad}.
I cicli Brayton e Ericsson sono ideali per lavorare con rigenerazione, questa consente di lavorare con un intervallo di temperatura più ampio indipendente dal ciclo usato e rende possibile la refrigerazione a temperatura ambiente.
Il ciclo teorico di Brayton è caratterizzato da una più piccola capacità frigorifera e un più grande rilascio di calore rispetto al ciclo teorico Ericsson. Però è stato notato [22] che le differenze tra i cicli reali di Brayton e Ericsson sono piccole a causa delle deviazioni delle isoterme e delle magnetizzazioni adiabatiche nei processi reali.

4.5 Cicli magnetici in cascata

I materiali magnetocalorici hanno una temperatura alla quale l'MCE è massimo, corrispondente alla temperatura di Curie T_C . Appena ci si sposta da quella temperatura, l'MCE diminuisce. Nel caso si dovesse operare la refrigerazione con alte differenze di temperatura, l'efficienza si riduce per la diminuzione dell'MCE. Una soluzione a questo problema è di costruire un sistema con cicli in cascata, nel quale ogni ciclo ha un materiale diverso con una temperatura di Curie T_C vicina alle temperature di lavoro.
In figura 13 è illustrato un processo in cascata di cicli Ericsson che mostra come la potenza frigorifera del ciclo A sia usata per assorbire il calore che il ciclo B espelle. Il calore assorbito dalla sorgente fredda dal sistema in cascata è rappresentato dall'area del rettangolo S_{4b}, 4b, 3b, S_{3b} sottostante il ciclo B. Il lavoro totale fornito al sistema in cascata è dato dalla somma delle aree formate dai due cicli A e B.

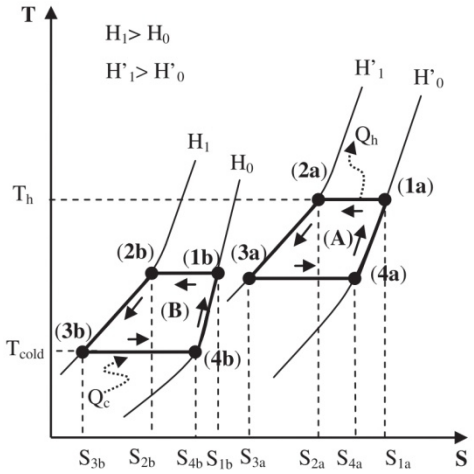


Figura 13. Ciclo di refrigerazione magnetica in cascata basata sul ciclo Ericsson. [10]

Il vantaggio maggiore di un sistema in cascata rispetto a quello convenzionale è che l'impianto non richiede scambiatori di calore tra i due cicli. Questo è dato dal fatto che il materiale magnetocalorico è solido quindi lo stesso fluido può essere trasferito a entrambi i cicli.

5. Analisi delle prestazioni dei cicli termodinamici

5.1 Espressione teorica del COP per un ciclo Ericsson con la legge di Curie-Weiss

Si consideri un generico ciclo magnetico come quello rappresentato in figura 14, operante con MCE diretto: consiste di magnetizzazione e demagnetizzazione, in cui il calore è rispettivamente espulso e assorbito, e di due processi generici intermedi.
Si vuole qui sviluppare un approccio matematico allo studio fisico di questo ciclo per ottenere il coefficiente di effetto utile *COP* (Coefficient of Performance) della refrigerazione magnetica per i materiali con transizione di fase del secondo ordine, come il gadolinio.

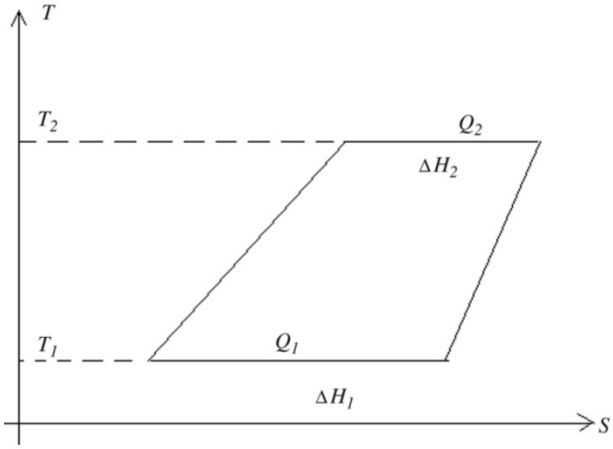


Figura 14 Ciclo magnetico di riferimento. [23]

Considerando l'MCE diretto come esposto nel capitolo 2, il *COP* si può definire come:

$$COP = \frac{Q_0}{L} \tag{13}$$

dove:

$$Q_0 = T_1 \Delta S_{M|T1} = T_1 \left(\frac{\delta S_M}{\delta H}\right)_{T_1} \Delta H_1 \tag{14}$$

dove Q_0 è il calore sottratto a causa dell'effetto magnetocalorico, T_1 è la temperatura della sorgente fredda da cui si deve estrarre il calore, $\Delta S_{M|T1}$ e ΔH_1 sono rispettivamente la variazione di entropia e del campo magnetico a quella temperatura e L è il lavoro fornito:

$$L = T_1 \Delta S_{M|T1} - T_2 \Delta S_{M|T2} = T_1 \left(\frac{\delta S_M}{\delta H}\right)_{T_1} \Delta H_1 - T_2 \left(\frac{\delta S_M}{\delta H}\right)_{T_2} \Delta H_2 \tag{15}$$

dove T_2 è la temperatura della sorgente calda in cui si deve immettere il calore, e $\Delta S_{M|T2}$ e ΔH_2 sono rispettivamente la variazione di entropia e del campo magnetico a quella temperatura.
Si ricorda che solo l'entropia magnetica può essere controllata cambiando il campo magnetico esterno, per questo motivo nelle equazioni (14) e (15) si è presa in considerazione solo l'entropia magnetica.

Di conseguenza il *COP* diventa:

$$COP = \frac{T1(\frac{\delta S_M}{\delta H})_{T_1}\Delta H_1}{T1(\frac{\delta S_M}{\delta H})_{T_1}\Delta H_1 - T2(\frac{\delta S_M}{\delta H})_{T_2}\Delta H_2} = \left[1 - \frac{T2(\frac{\delta S_M}{\delta H})_{T_2}\Delta H2}{T1(\frac{\delta S_M}{\delta H})_{T_1}\Delta H1}\right]^{-1} \quad (16)$$

Nell'analisi dei corpi magnetici la magnetizzazione M è definita come:

$$M = \chi\,(H + H_{ext}) \quad (17)$$

Dove per la legge di Curie-Weiss:
$\chi = \frac{C}{(T-C\lambda)}$ è la suscettività magnetica, dove C è la costante di Curie, T è la temperatura e λ è data da [24]:
$\lambda = \frac{3kT_C}{Ng^2S(S+1)\mu_B{}^2}$ ed è una costante indipendente dalla temperatura, dove T_C è la temperatura di Curie, k è la costante di Boltzmann, S è lo spin totale, $g = 1 + \frac{[J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)]}{2J(J+1)}$ il fattore di Landé, dove *J* è il momento angolare totale, L è il momento orbitale, N è il numero di atomi o molecole, μ_B è il magnetone di Bohr e infine H e H_{ext} sono il campo magnetico interno ed esterno.
Sostituendo χ nella (17) si ottiene:

$$M = \frac{C\,(H+H_{ext})}{(T-C\lambda)} \quad (18)$$

Derivando rispetto a T con H costante:

$$\left(\frac{\delta M}{\delta T}\right)_H = -\frac{C\,(H+H_{ext})}{(T-C\lambda)^2} \quad (19)$$

usando la relazione di Maxwell si ottiene:

$$\left(\frac{\delta S_M}{\delta H}\right)_T = \left(\frac{\delta M}{\delta T}\right)_H = -\frac{C\,(H+H_{ext})}{(T-C\lambda)^2} \quad (20)$$

considerando tutte le precedenti relazioni, diventa:

$$\left(\frac{\delta S_M}{\delta H}\right)_T = -C\,(H + H_{ext})\left[T - \frac{12CkT_C J^2(J+1)^2}{NS(S+1)\mu_B{}^2[3J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)]^2}\right]^{-2} \quad (21)$$

Il *COP* diventa quindi:

$$COP = \left[1 - \frac{T_2\Delta H_2}{T_1\Delta H_1}\left[\frac{T_1-\Gamma}{T_2-\Gamma}\right]^2\right]^{-1} \quad (22)$$

dove:

$$\Gamma = \frac{12CkT_C J^2(J+1)^2}{NS(S+1)\mu_B{}^2[3J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)]^2} \quad (23)$$

Si è così ottenuta con un approccio generale l'espressione (22) del *COP* per la refrigerazione magnetica in un ciclo ideale. E' correlato alle proprietà magnetiche molecolari attraverso il fattore Γ, che dipende unicamente dal materiale considerato, con riferimento alle sue proprietà magnetiche, alla temperatura degli stati iniziali e finali considerati e alla variazione di campo magnetico alla temperatura del ciclo considerata. Dalla (22) si deduce che il *COP*:

1. dipende dalle temperature in maniera non lineare
2. non dipende dal valore del campo magnetico, ma dalla sua variazione ΔH_1 e ΔH_2
3. è espresso in termini del rapporto tra le variazioni magnetiche $\Delta H_2/\Delta H_1$.

Si consideri ora invece il ciclo Ericsson esposto nel capitolo precedente, riprendendo la figura 12 e le espressioni di Q_h e Q_c , si può ricavare il *COP* del ciclo Ericsson [25].
Dall'equazione (21) e (23) si ottiene:

$$\left(\frac{\delta S_M}{\delta H}\right)_T = -C\,(H + H_{ext})\,[T - \Gamma]^{-2} \qquad (24)$$

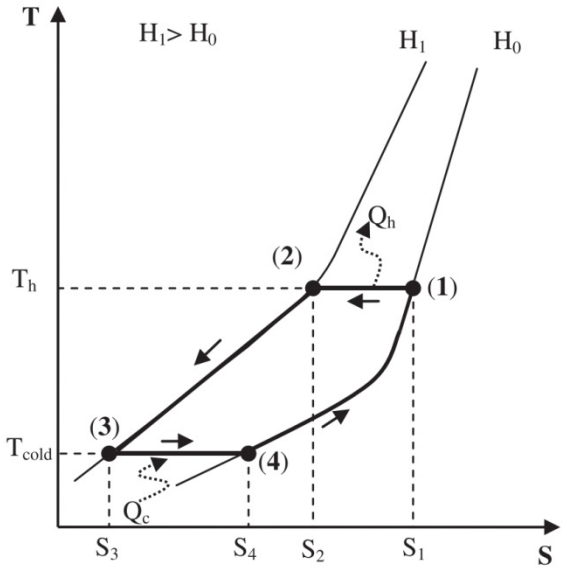


Figura 12. Diagramma T-S di un ciclo magnetico di Ericsson con rigenerazione. [10]

Segue che:

$$Q_h = T_h(S_2 - S_1) = -C\frac{T_h}{(T_h-\Gamma)^2}(H_1 - H_0) \qquad (25)$$

$$Q_c = T_{cold}(S_4 - S_3) = C\frac{T_{cold}}{(T_{cold}-\Gamma)^2}(H_1 - H_0) \qquad (26)$$

$$L = Q_h - Q_c = -C(H_1 - H_0)\left[\frac{T_h}{(T_h-\Gamma)^2} + \frac{T_{cold}}{(T_{cold}-\Gamma)^2}\right] \qquad (27)$$

$$COP = \frac{Qc}{L} = \frac{1}{\frac{T_h}{T_{cold}}\left[\frac{(T_{cold}-\Gamma)}{(T_h-\Gamma)}\right]^2 + 1} \qquad (28)$$

5.2 Effetto della imperfetta rigenerazione sulle prestazioni del ciclo Ericsson

La rigenerazione che si attua nei cicli Ericsson e Brayton non può essere perfetta e questo porta ad una diminuzione del *COP* del ciclo. In figura 14 è mostrato il diagramma S-T di un ciclo Ericsson rigenerativo:

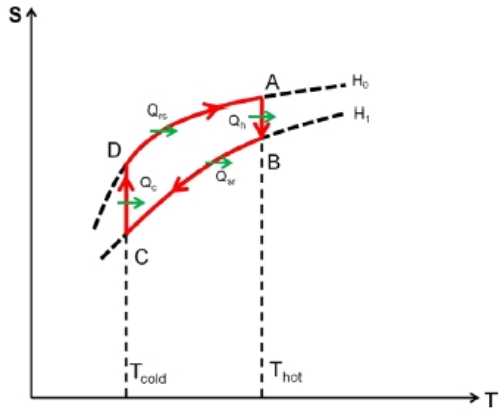


Figura 15. Diagramma S-T del ciclo magnetico rigenerativo Ericsson. [26]

Il ciclo è composto da due trasformazioni isoterme e da due trasformazioni a campo magnetico costante.
A® B magnetizzazione isoterma a T_{hot}
B® C raffreddamento a campo magnetico costante H_1
C® D demagnetizzazione isoterma a T_{cold}
D® A riscaldamento a campo magnetico costante H_0 con $T_{hot} > T_{cold}$ e $H_1 > H_0$.
Esprimiamo il calore assorbito a T_{cold} costante:

$$Q_c = \int_C^D TdS = -T_{cold}\Delta S(\Delta H, T_{cold}) \quad (29)$$

e il calore ceduto a T_{hot} costante:

$$Q_h = \int_A^B TdS = T_{hot}\Delta S(\Delta H, T_{hot}) \quad (30)$$

La variazione di entropia è così definita:

$$\Delta S(\Delta H, T) = S(H_1, T) - S_0(H_0, T) = \int_{T=0K}^{T} \frac{C_H(H_1,T) - C_H(H_0,T)}{T} dT \quad (31)$$

Dove $C_H(H_1, T)$ e $C_H(H_0, T)$ sono le capacità termiche nelle trasformazioni a campo magnetico costante rispettivamente a H_1 e H_0. Inoltre $S(H, T = 0\ K) = 0\ \frac{J}{kg\ K}$.
Esprimiamo il calore assorbito dal fluido operativo dal rigeneratore durante la trasformazione D® A :

$$Q_{rs} = \int_D^A TdS = \int_{T_{cold}}^{T_{hot}} C_H(H_0, T)dT \quad (32)$$

Mentre con la trasformazione B® C il fluido operativo cede calore al rigeneratore:

$$Q_{sr} = \int_B^C TdS = \int_{T_{hot}}^{T_{cold}} C_H(H_1, T)dT \quad (33)$$

Per la maggior parte dei materiali magnetocalorici per $T \geq T_0$ accade che $C_H(H_0, T) \leq C_H(H_1, T)$, diversamente per $T \leq T_0$ si ha $C_H(H_0, T) \geq C_H(H_1, T)$. Ciò lo si può dedurre dalla figura 16, infatti quando $T_{hot} > T_{cold} > T_0$ quindi considerando il ciclo a-b-c^I-d^I risulta che la pendenza della curva b-c^I è più marcata che quella della curva d^I-a, questo indica che $C_H(H_0, T) \leq C_H(H_1, T)$. Quando invece $T_0 > T_{hot} > T_{cold}$, quindi

considerando il ciclo a'-b'-c-d, invece la pendenza della curva d-a' è minore della pendenza della curva c-b', quindi succede che $C_H(H_0,T) \geq C_H(H_1,T)$.

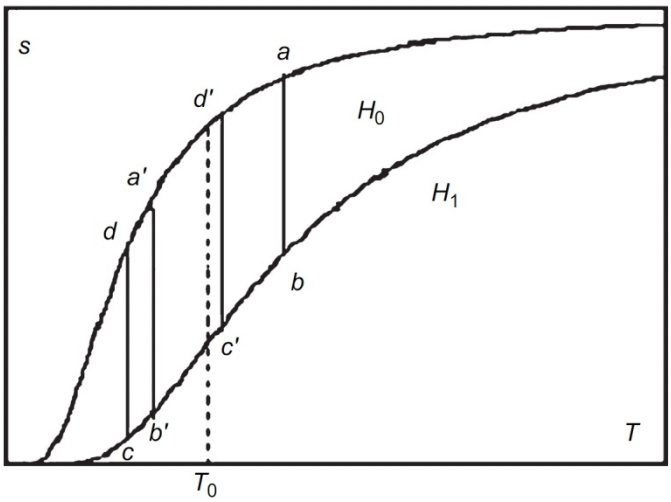


Figura 16. Diagramma S-T di un ciclo magnetico Ericsson reale. [27]

T_0 è la temperatura per la quale si ha la massima variazione, in valore assoluto, di entropia. Infatti tale temperatura riveste un ruolo importante nei cicli refrigerativi rigenerativi e influenza dunque il rendimento del ciclo. T_0 è in pratica la temperatura di Curie.
In base all'analisi precedente per un ciclo Ericsson refrigerativo e rigenerativo, otteniamo una precisa quantità di calore da una rigenerazione non perfetta:

$$\Delta Q = -(Q_{rs} + Q_{sr}) = \int_{T_{cold}}^{T_{hot}} [C_H(H_1,T) - C_H(H_0,T)]dT = \int_{T_{cold}}^{T_{hot}} T\frac{\partial \Delta S(\Delta H,T)}{\partial T}dT \qquad (34)$$

Per $T_0 \geq T_{hot} \geq T_{cold}$ si ha $\Delta Q < 0$; diversamente per $T_{hot} \geq T_{cold} \geq T_0$ si ha $\Delta Q > 0$.
In quest'ultimo caso, è necessario rilasciare alla sorgente fredda il calore in eccesso al fine di evitare il cambiamento di temperatura del rigeneratore, il quale di conseguenza non si troverebbe più in buone condizioni operative . In tal caso, la "*net cooling quantity*"è $Q_L = Q_c - \Delta Q$.
Nel caso in cui $\Delta Q < 0$, l'insufficiente quantità di calore del rigeneratore è compensata dalla sola sorgente calda. La "*net heating quantity*" è $Q_H = Q_h - \Delta Q$, ma Q_c non è comunque modificato, come si può notare nella figura 16 (a).

Più complesso è invece il caso $T_{hot} \geq T_0 \geq T_{cold}$, in particolare abbiamo due sottocasi:

1. da T_{hot} a T_0 , $C_H(H_0,T) \geq C_H(H_1,T)$, ΔQ^-
2. da T_0 a T_{cold}, $C_H(H_0,T) \leq C_H(H_1,T)$, ΔQ^+

Da notare che , ΔQ^+deve essere ceduto alla sorgente fredda mentre ΔQ^-deve essere compensato dalla sorgente calda, infatti sia ΔQ^+ che ΔQ^-non sono rilasciati simultaneamente e perciò non possono elidersi reciprocamente. Quindi, come mostrato in figura precedente, avremo $Q_L = Q_c - \Delta Q^+$ e $Q_H = Q_h - \Delta Q^-$.
In ogni caso la rigenerazione perfetta quindi non sussiste mai.

Lo studio sul ΔQ è schematizzato in figura 17.

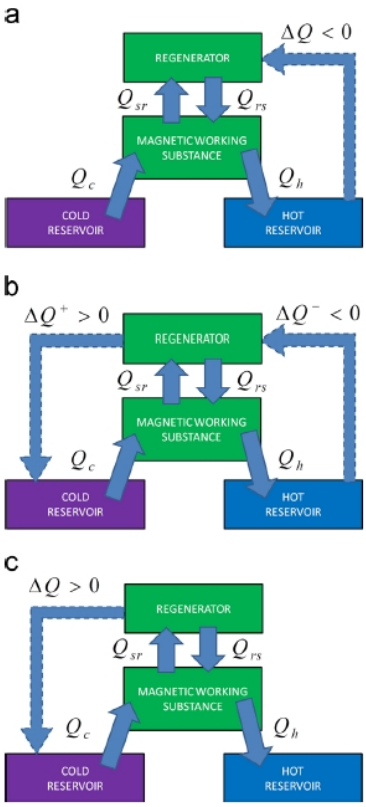


Figura 17. Processo con rigenerazione non perfetta che lavora tra le due temperature T_{cold} e T_{hot} con 3 casi differenti a seconda del valore di T_0 rispetto alle due temperature di riferimento:
(a) $T_0 \geq T_{hot} \geq T_{cold}$ (b) $T_{hot} \geq T_0 \geq T_{cold}$ (c) $T_{hot} \geq T_{cold} \geq T_0$. [26]

In generale, possiamo esprimere, per tutti e tre i casi menzionati sopra, la *net cooling quantity*:

$$Q_L = Q_C - Q_r \tag{35}$$

dove Q_r è il calore rigenerativo insufficiente:

$$Q_r = \int_{\max(T_{cold},T_0)}^{\max(T_{hot},T_0)} [C_H(H_1,T) - C_H(H_0,T)]dT \tag{36}$$

Se $T_0 \geq T_{hot} \geq T_{cold}$, l'integrale di Q_r sarebbe tra T_0 e T_0, quindi avremmo Q_r = 0;
Se $T_{hot} \geq T_{cold} \geq T_0$, Q_r verrebbe integrato tra T_{cold} e T_{hot} e di conseguenza $Q_r = \Delta Q$;
infine se $T_{hot} \geq T_0 \geq T_{cold}$, l'integrale di Q_r sarebbe tra T_0 e T_{hot} e quindi $Q_r = \Delta Q^+$.
Esiste un'altra espressione mediante la quale possiamo definire il calore rigenerativo insufficiente.
Servendoci della (31), scriviamo:

$$Q_r = \int_{\max(T_{cold},T_0)}^{\max(T_{hot},T_0)} T\frac{\partial \Delta S(\Delta H,T)}{\partial T}dT \tag{37}$$

Le formule (36) e (37) possono essere usate in tutti e tre i casi analizzati precedentemente. Ma mentre l'equazione (36) necessita di conoscere sperimentalmente la capacità termica a campo magnetico costante, la (37) utilizza le variazioni di entropia a temperatura costante, risultando quindi essere più conveniente, infatti la maggior parte dei materiali magnetocalorici vengono studiati in termini di variazioni isoterme di

entropia piuttosto che di capacità termiche a campo magnetico costante. In base al primo principio della termodinamica, il lavoro in ingresso al ciclo refrigerativo lo esprimiamo come:

$$W = -(Q_c + Q_h - \Delta Q) = T_{cold}\Delta S(\Delta H, T_{cold}) - T_{hot}\Delta S(\Delta H, T_{hot}) + \int_{T_{cold}}^{T_{hot}} T\frac{\partial \Delta S(\Delta H, T)}{\partial T}dT \quad (38)$$

Mentre il *COP* nel caso particolare del ciclo Ericsson refrigerativo magnetico lo definiamo come:

$$COP(\Delta H, T_{cold,}T_{hot}) = \frac{Q_L}{W} = \frac{T_{cold}\Delta S(\Delta H, T_{cold}) + \int_{\max(T_{cold},T_0)}^{\max(T_{hot},T_0)} T\frac{\partial \Delta S(\Delta H, T)}{\partial T}dT}{T_{hot}\Delta S(\Delta H, T_{hot}) - T_{cold}\Delta S(\Delta H, T_{cold}) - \int_{T_{cold}}^{T_{hot}} T\frac{\partial \Delta S(\Delta H, T)}{\partial T}dT} \quad (39)$$

Se $\Delta S(\Delta H, T)$ è costante " TÎ $[T_{cold}, T_{hot}]$ e $T\frac{\partial \Delta S(\Delta H,T)}{\partial T}$ = 0 , il *COP* è uguale a quello del ciclo di Carnot:

$$COP_{Carnot} = \frac{T_{cold}}{T_{hot} - T_{cold}} \quad (40)$$

5.3 Analisi delle prestazioni del ciclo Ericsson a partire da dati sperimentali

Una valutazione sulle prestazioni del ciclo Ericsson, basata sui dati sperimentali della variazione di entropia nelle trasformazioni isocampo al cambiamento della temperatura per il gadolinio e la lega $La(Fe_{0.88}Si_{0.12})_{13}H_1$, ci è fornita da Junyi Wang, Gildas Diguet *et al* [26]. Con un ΔH = 2 T e per differenti valori della T_{cold} della riserva fredda, sono state misurate varie differenze di entropia isoterme ΔS_M, valori del calore asportato dal carico Q_c e sono stati calcolati i valori del *COP*, tutte le misure sono state effettuate su un'unità di massa del materiale magnetocalorico quindi su 1 kg.

Per il gadolinio risulta che il Q_c massimo registrato è stato 1257 J/kg a T_{cold} = 294,4 K come già d'altronde era stato previsto dalla teoria visto che la temperatura di curie del gadolinio è circa 294 K, a questa temperatura è quindi associato il salto entropico $\Delta S_M = \frac{Q_C}{T_{cold}} = \frac{1257\ \mathrm{J/kg}}{294{,}4\ K} = 4{,}27\ \frac{J}{kg\ K}$.

Per la lega $La(Fe_{0.88}Si_{0.12})_{13}H_1$ invece risulta che il Q_c massimo registrato è di 5830 J/kg, a T_{cold} = 277,3 K che risulta essere quindi essere la sua la temperatura di Curie, a questa temperatura è quindi associato il salto entropico $\Delta S_M = \frac{Q_C}{T_{cold}} = \frac{5830\ \mathrm{J/kg}}{277{,}3\ K} = 21{,}024\ \frac{J}{kg\ K}$, che è molto alto difatti questa lega ha una transizione del primo ordine. I dati del Q_c sono riportati in figura 18, T_0 sta per la T_{cold} in cui è massimo Q_c, ovvero la temperatura di Curie.

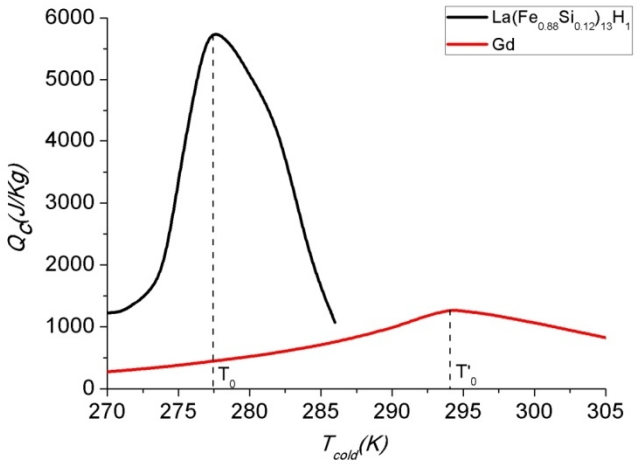


Figura 18. Grafico che rapporta la quantità di calore asportato Q_C alla temperatura T_{cold} della riserva fredda dalla quale si asporta il calore. La curva rossa è associata al gadolinio e quella nera alla lega $La(Fe_{0.88}Si_{0.12})_{13}H_1$. [28]

Basandosi sui dati sperimentali della variazione isoterma di entropia della lega $La(Fe_{0.88}Si_{0.12})_{13}H_1$ è stato costruito il diagramma S-T di figura 19:

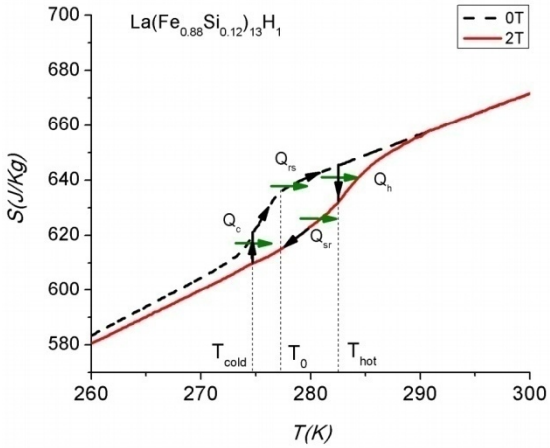
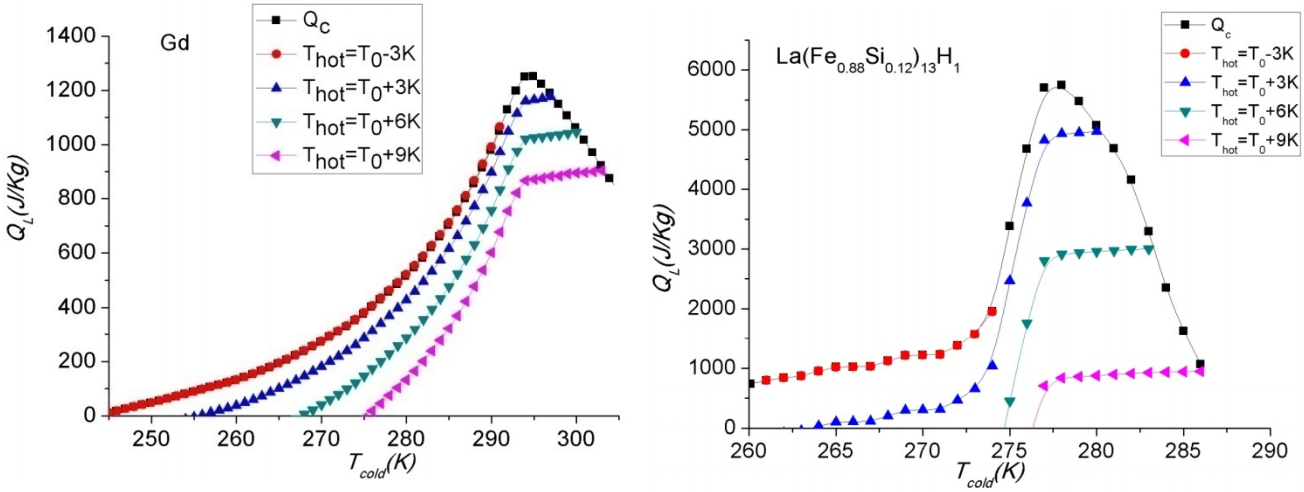


Figura 19. Diagramma S-T del ciclo Ericsson di refrigerazione magnetica che usa la lega $La(Fe_{0.88}Si_{0.12})_{13}H_1$ come materiale magnetocalorico. [28]

dove Q_{rs} è il calore trasferito dal rigeneratore al materiale magnetocalorico, Q_{sr} è il calore trasferito dal materiale magnetocalorico al rigeneratore, Q_C è il calore che il materiale magnetocalorico asporta dalla sorgente fredda e Q_h è il calore ceduto alla sorgente calda.

Tenendo conto della rigenerazione imperfetta, è stato misurato il ΔQ e quindi anche il calore netto asportato dal carico freddo Q_L che è stato riportato in relazione alla T_{cold} e alla T_{hot} nella figura 20 per il gadolinio e la lega $La(Fe_{0.88}Si_{0.12})_{13}H_1$.



(a) (b)

Figura 20. Grafici che mostrano la curva del calore netto asportato dalla sorgente fredda Q_L in relazione ai valori della temperatura della sorgente fredda T_{cold} (nelle ascisse) e della sorgente calda T_{hot} .
(a) curva per il gadolinio (b) curva per la lega $La(Fe_{0.88}Si_{0.12})_{13}H_1$ [28]

Come si può osservare, quando $T_{hot} = T_0 - 3$ K = 291 K, e necessariamente finchè $T_{hot} > T_{cold}$, Q_L coincide con Q_c dato che $C_H(H_0,T) \geq C_H(H_1,T)$ e $\Delta Q = -(Q_{rs} + Q_{sr}) = \int_{T_{cold}}^{T_{hot}} [C_H(H_1,T) - C_H(H_0,T)]dT < 0$, calore che viene compensato assorbendo calore dalla sorgente calda e facendo rimanere intatto quindi il potere frigorifero.

Quando invece $T_{hot} > T_{cold} > T_0$ avevamo visto che $C_H(H_0,T) \leq C_H(H_1,T)$ quindi $\Delta Q > 0$, calore che deve essere ceduto alla sorgente fredda facendo così diminuire Q_L il calore netto asportato dalla sorgente

fredda. Si può notare, infatti, che nel grafico dopo la temperatura di Curie, oltre al fatto che Q_L è sempre minore di Q_c, la pendenza della curva di Q_L a pari T_{hot} e all'aumentare di T_{cold} cala bruscamente. Infatti, prima della temperatura di Curie, quando $T_{hot} > T_0 > T_{cold}$, come già spiegato nel paragrafo precedente, solo una parte del calore scambiato per imperfetta rigenerazione viene ceduta alla sorgente fredda, quindi solo quando il ciclo opera alle temperature $T > T_0$ abbiamo $\Delta Q^+ > 0$, così all'aumento di T_{cold}, Q_L aumenta molto di più che nella parte in cui $T_{hot} > T_{cold} > T_0$.
Si può notare inoltre che con pari T_{cold} , all'aumentare di T_{hot} , Q_L diminuisce. Questo è dovuto al fatto che più l'intervallo di temperature è elevato più è difficile assorbire calore dalla sorgente fredda e cederlo a quella calda. Sono stati infine calcolati i valori del *COP* al variare della T_{cold} con differenti T_{hot}, il cui andamento è riportato figura 21.

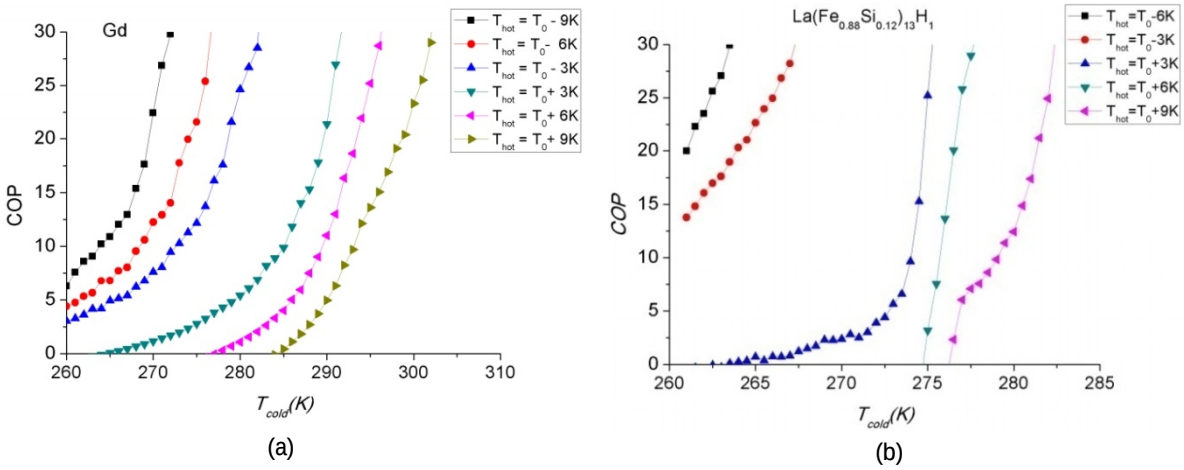


Figura 21. Grafici del *COP* di un ciclo magnetico Ericsson calcolato a partire da dati sperimentali al variare di T_{cold} e T_{hot}. usando come materiale magnetocalorico: (a) gadolinio (b) lega $La(Fe_{0.88}Si_{0.12})_{13}H_1$ [28]

Si nota che il *COP* aumenta in maniera monotona all'aumento di T_{cold}. Confrontando i due materiali si può anche notare come a parità di temperature T_{cold} e T_{hot} , il *COP* del ciclo che usa $La(Fe_{0.88}Si_{0.12})_{13}H_1$ è più grande di quello che usa il gadolinio.

5.4 Confronto tra i valori del COP calcolato con la legge di Curie-Weiss con i valori ricavati dai dati sperimentali per un ciclo Ericsson

Utilizzando l'equazione (28) del *COP* ottenuto con la legge di Curie-Weiss e conoscendo il parametro Γ voglio qui costruire un grafico che mostri l'andamento del *COP* al variare della T_{cold} , fissata una certa T_{hot} , per il gadolinio.
Per conoscere Γ è necessario conoscere i numeri quantici L, S e J del materiale. Il gadolinio ha la seguente configurazione elettronica esterna, $4f^7\ 5d^1\ 6s^2$, nella quale un elettrone 4f è stato spostato in 5d a causa della particolare stabilità della configurazioni $4f^7$ in cui gli orbitali 4f sono tutti semioccupati [31]. Il numero quantico del momento angolare totale di spin del gadolinio è quindi S = 3,5 (7/2) dovuto ai soli 7 elettroni negli orbitali 4f che sono fortemente legati, mentre il numero quantico del momento angolare totale orbitalico è L = 0, dato che i momenti dei vari orbitali 4f si annullano tra di loro. Il momento angolare totale (angolare + orbitalico) dell'atomo è J = S + L, cioè è J = 3,5. Il fattore di Landé è g = 2.
J = 3,5 e g = 2 sono valori anche riportati da [29] e [30].
Considerando 1 kg di gadolinio e sapendo che la massa molare del gadolinio è M = 157,25 g/mol, il suo numero di moli è n = $\frac{1000\ g}{157{,}25\ g/mol}$= 6,36 mol. Il numero di atomi in 1 kg di gadolinio è $N = n \cdot N_A$ dove N_A è il numero di Avogadro, quindi $N = 6{,}022 \cdot 10^{23} \cdot 6{,}36 = 3{,}83 \cdot 10^{24}$ atomi/kg.

Sapendo che μ_B è il magnetone di Bohr e vale $\mu_B = 9{,}274 \cdot 10^{-24}$ JT^{-1}, e che k è la costante di Boltzmann e vale $k = 1{,}38 \cdot 10^{-23}$ JK^{-1}, possiamo calcolare la costante di Curie:

La costante di Curie vale $C = \frac{Ng^2 S(S+1)\mu_B{}^2}{3k} = 501{,}27 \frac{JK}{T^2}$ e come temperatura di Curie possiamo assumere $T_C = 294{,}4$ K come nel caso sperimentale.

Infine posso calcolare $\Gamma = \frac{12CkT_C J^2 (J+1)^2}{NS(S+1)\mu^2[3J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)]^2} = 294{,}4$ K.

Riprendendo l'equazione (28):

$$COP = \frac{Qc}{L} = \frac{1}{\frac{T_h}{T_{cold}}\left[\frac{(T_{cold}-\Gamma)}{(T_h-\Gamma)}\right]^2+1} \qquad (28)$$

posso farne un grafico in funzione di T_{cold} fissando una certa T_{hot}.

Ho fissato $T_{hot} = T_C + 3$ K = 294,4 K e $T_{hot} = T_C + 6$ K = 303,4 K per due curve differenti, e ne ho fatto un grafico in Excel mostrato in figura 22.

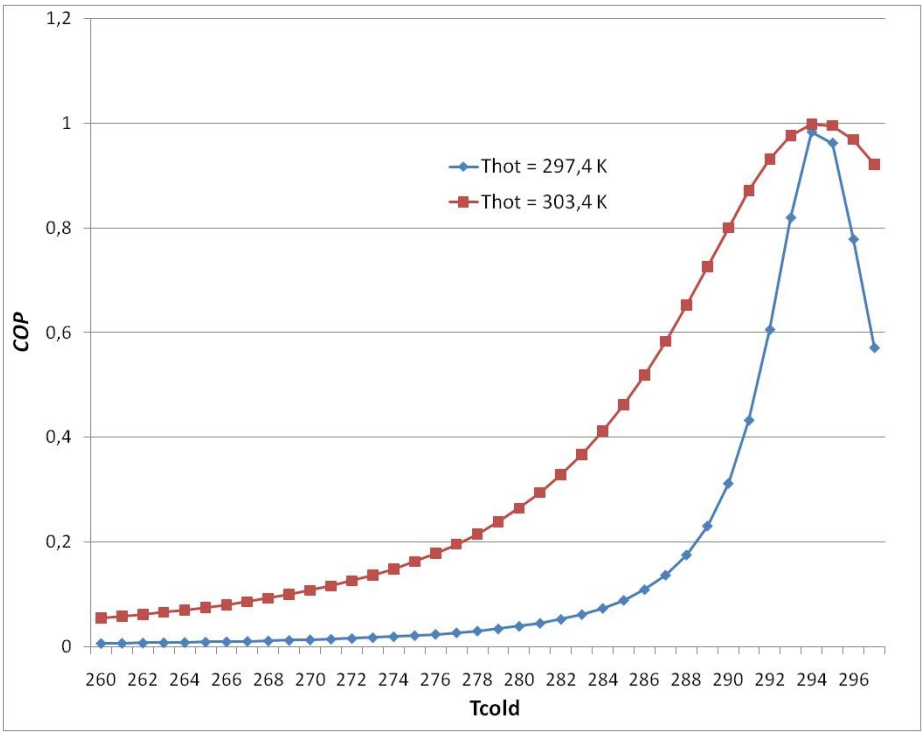


Figura 22. COP calcolato a partire dalla legge di Curie-Weiss al variare di T_{cold} per dei T_{hot} fissati
Grafico costruito con Excel

Esaminando il grafico, si nota che il *COP* non supera mai 1, ma questo è in contraddizione con i valori mostrati nel paragrafo precedente calcolati dai dati sperimentali nel caso del gadolinio che invece sono molto più alti. Questo fatto è illogico anche perchè i valori calcolati con la (28) dovrebbero invece essere sempre superiori visto che non tengono conto delle perdite per rigenerazione.

Anche dal punto di vista dell'andamento qualitativo il grafico ricavato dalla Curie-Weiss è errato per almeno due motivi:

1) Quando $T_{cold} > T_C$, la curva cala per qualsiasi T_{hot}, mentre nel grafico sperimentale anche dopo i 294,4 K le curve con $T_{hot} = T_C + 6$ K e $T_{hot} = T_C + 9$ K non calano.

2) La curva rossa nel grafico, calcolata con una T_{hot} più grande, non dovrebbe essere più alta di quella azzurra calcolata con una T_{hot} minore, perchè il *COP* sperimentale deve scendere quando si opera con un maggiore intervallo di temperature.

In conclusione, i valori dei flussi di calore in gioco e del *COP*, nella refrigerazione magnetica a temperatura ambiente, calcolati a partire dalla legge di Curie-Weiss non sono in accordo con i dati sperimentali neanche in maniera qualitativa.

5.5 COP teorico calcolato per un ciclo generico Ericsson a partire dalla teoria di Langevin

Per ottenere equazioni più aderenti ai dati sperimentali si devono usare teorie più complesse di quella di Curie-Weiss come la teoria della statistica classica, la teoria della meccanica statistica di Langevin o la teoria del campo magnetico molecolare approssimato.
Riporto qui solo le espressioni finali ottenute per i parametri più importanti.
In accordo con la teoria di Langevin [32] il sistema magnetico adottato in questo studio consiste in N dipoli identici, localizzati, quasistatici, mutualmente non interagenti e liberamente orientabili, ognuno avente un momento magnetico μ.
Il momento magnetico medio del sistema risulta:

$$M = \mu N L(x) \tag{41}$$

dove μ = $g\mu_B\sqrt{J(J+1)}$ è il momento magnetico di spin effettivo, con μ_B il magnetone di Bohr, J il numero quantico del momento angolare complessivo e g il fattore di Landé. L(x) è la funzione di Langevin, $L(x) = coth(x) - \frac{1}{x}$ dove $x = \beta\mu(H + \lambda M)$, dove $\beta = \frac{1}{kT}$, dove k è la costante di Boltzmann, e λ è un parametro riguardante il campo magnetico molecolare.
Da qui applicando le equazioni dell'energia libera di Helmholtz al sistema magnetico si ottiene l'espressione dell'entropia magnetica:

$$s_m = Nk\left[1 - xcoth(x) + ln\frac{4\pi\sinh(x)}{x}\right] \tag{42}$$

Si ricava anche il calore specifico a campo magnetico costante:

$$c_m = T\left(\frac{\delta s_m}{\delta T}\right)_H = TNkx'\left(xcsch^2(x) - \frac{1}{x}\right) \tag{43}$$

dove $x' = \frac{\mu\lambda T\left(\frac{\delta M}{\delta T}\right)_H - \mu(H+\lambda M)}{kT}$

Dall'equazione (41) si ricava la dipendenza della magnetizzazione dalla temperatura a campo magnetico costante:

$$\left(\frac{\delta M}{\delta T}\right)_H = \mu N\frac{\delta L(x)}{\delta T} = \mu N\left(\frac{1}{x^2} - csch^2(x)\right)\frac{\delta x}{\delta T} = \mu N\left(\frac{1}{x^2} - csch^2(x)\right)\frac{\mu\lambda T\frac{\delta M}{\delta T} - \mu(H+\lambda M)}{kT^2} \tag{44}$$

Fissando $\xi(x) = csch^2(x) - \frac{1}{x^2}$ e moltiplicando a destra e a sinistra per T e isolando $\frac{\delta M}{\delta T}$ si ottiene:

$$\left(\frac{\delta M}{\delta T}\right)_H = \frac{H+\lambda M}{T}\,\xi(x)\left[\frac{kT}{N\mu^2} + \lambda\xi(x)\right] \tag{45}$$

Queste equazioni dei parametri magnetocalorici sono valide per sistemi ferromagnetici, ma valgono anche per sistemi paramagnetici quando $\lambda = 0$.
Per verificarne la correttezza, queste espressioni sono state usate per calcolare i valori del cambiamento di entropia magnetica a temperatura costante ΔS_m del gadolinio (quindi il suo MCE) e questi valori sono stati confrontati con i corrispondenti valori sperimentali (presi da [33]). Il risultato è mostrato in figura 23.

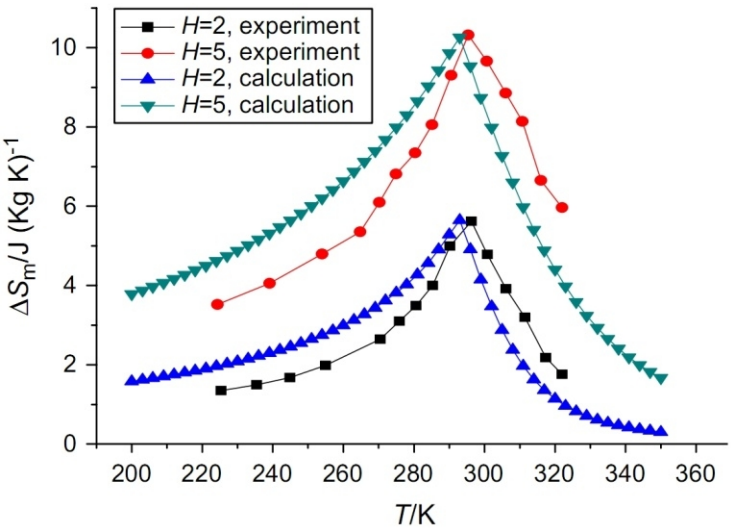


Figura 23. Confronto tra valori teorici e sperimentali della variazione isoterma di entropia magnetica al variare della temperatura per H =2T e H = 5T. [27]

Si nota che le curve calcolate (triangolini blu e verdi) sono molto aderenti ai valori sperimentali e mostrano lo stesso valore di massima variazione di entropia magnetica alla temperatura di Curie. Questo ci fa capire che l'approccio teorico è stato corretto.
Analizzando il grafico con più attenzione si osserva che vi è una deviazione massima del 29% dal valore sperimentale per H = 2 T. Le cause principali di questa deviazione nascono dal fatto che la teoria della meccanica statistica può solo approssimare le caratteristiche microscopiche dei materiali magnetici in un ambito macroscopico e inoltre le proprietà fisiche adottate per l'analisi teorica sono valori teorici del gadolinio puro mentre le proprietà fisiche dei materiali magnetici reali possono essere leggermente diverse.

Nella Figura 24, sono stati confrontati i valori di Δc_m = c(T,H = 0) – c(T,H = 10 T) teorici e sperimentali ovvero il cambiamento di calore specifico per una variazione isoterma di campo magnetico da 0 T ad 10 T.
Vi sono due serie di valori teorici, una calcolata con la meccanica statistica di Langevin, l'altra con una teoria chiamata "Mean Field Theory" (MFT) [32].
Osservando il grafico, si può notare che i valori calcolati sono per lunghi tratti molto vicini a quelli sperimentali, ma differiscono in modo evidente nella zona intorno alla temperatura di Curie. Questo accade perché, vicino alla temperatura di Curie si verifica una transizione di fase che è instabile ed è difficile da descrivere in modo preciso con la teoria.
Il valore del picco nel grafico secondo la teoria della meccanica statistica è di 7,34049 $\frac{J}{mol\,K}$, il valore calcolato con la mean field theory è 7,941 $\frac{J}{mol\,K}$, mentre il valore del picco reale è di 16,073 $\frac{J}{mol\,K}$.
Gli errori massimi sono stati quindi simili per le due teorie, rispettivamente del 54% del 50%, tuttavia va osservato che il valore della temperatura di Curie T_C calcolato dalla teoria della meccanica statistica è molto più preciso.
Negli altri intervalli di temperatura, invece, i calcoli sono molto più vicini ai dati sperimentali con un errore massimo del 5,1% per la teoria di Langevin e del 5,5 % per la MFT.

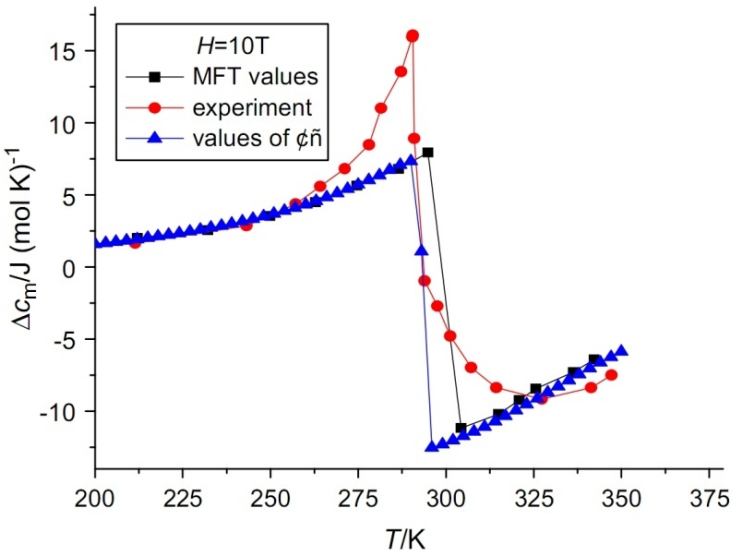


Figura 24. Confronto tra valori teorici e sperimentali del cambiamento di calore specifico del gadolinio per una variazione isoterma di campo magnetico da 0 T a 10 T.
In rosso i valori sperimentali, in nero quelli della mean field theory, in blu quelli della meccanica statistica di Langevin. [27]

Considerando infine globalmente i risultati di ΔS_m e Δc_m a temperature vicine a quella ambiente, si può concludere che la teoria della meccanica statistica di Langevin può stimare gli effetti magnetocalorici con una certa precisione.

Usando le equazioni della meccanica statistica, si può arrivare anche ricavare una espressione del *COP* per il ciclo Ericsson con imperfetta rigenerazione mostrato in figura 25.

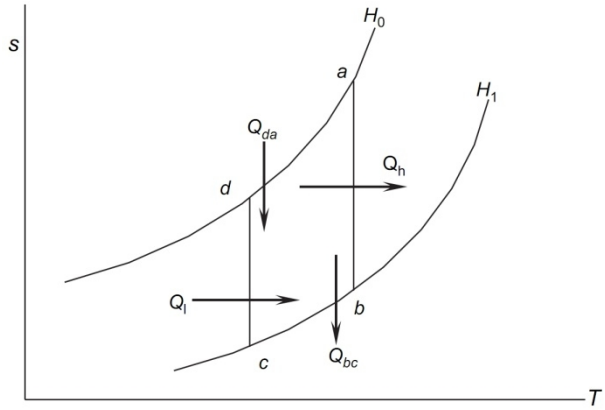


Figura 25. Digramma S-T del ciclo magnetico di Ericsson con rigenerazione. [27]

Per ricavare le espressioni teoriche si sono fatte le seguenti ipotesi:

- Q_h , Q_l , Q_{bc} e Q_{da} siano tutti positivi;
- Il ciclo magnetico di Ericsson sia stabile;
- si trascurino le caratteristiche temporali della demagnetizzazione, magnetizzazione, dell'effetto magnetocalorico e del trasferimento di calore;
- Il gadolinio sia assunto come un materiale magnetico ideale;
- si trascurino altri fattori di irreversibilità eccetto l'imperfetta rigenerazione e si consideri che non ci sia differenza di temperatura durante il trasferimento di calore tra materiale magnetico e le riserve.

L'entropia reticolare $s_L(T)$ non può essere trascurata alle temperature vicine a quella ambiente mentre l'entropia legata agli elettroni liberi $s_e(T)$ è abbastanza piccola da poter essere trascurata.
Quindi, trascurando il termine $c_e(T)$, il calore specifico del sistema magnetico che si considera sarà:

$$c_H = c_m(H,T) + c_L(T)$$

Segue l'analisi dei calori scambiati:

1. Per il processo a-b: ($T_h = T_{hot}$)

$$Q_h = T_h(s_a - s_b) = T_h[s_m(H_0,T_h) - s_m(H_1,T_h)] = NT_h k\left[x_b coth(x_b) - x_a coth(x_a) + ln\frac{x_b sinh(x_a)}{x_a sinh(x_b)}\right] \quad (46)$$

2. Per il processo c-d: ($T_l = T_{cold}$)

$$Q_l = T_l(s_d - s_c) = T_l[s_m(H_0,T_l) - s_m(H_1,T_l)] = NT_l k\left[x_c coth(x_c) - x_d coth(x_d) + ln\frac{x_c sinh(x_d)}{x_d sinh(x_c)}\right] \quad (47)$$

3. Per il processo b-c:

$$Q_{bc} = \int_{T_l}^{T_h} c_H(H_1,T)dT = \int_{T_l}^{T_h} [c_m(H_1,T) + c_L(T)]dT \quad (48)$$

4. Per il processo d-a:

$$Q_{da} = \int_{T_l}^{T_h} c_H(H_0,T)dT = \int_{T_l}^{T_h} [c_m(H_0,T) + c_L(T)]dT \quad (49)$$

La differenza tra il calore ceduto al rigeneratore e assorbito dal rigeneratore è:

$$\Delta Q = Q_{bc} - Q_{da} = \int_{T_l}^{T_h} [c_m(H_1, T) - c_m(H_0, T)] dT \qquad (50)$$

Come già detto nel paragrafo 5.2, quando $\Delta Q > 0$ il calore netto asportato dal carico freddo risulta $Q_L = Q_l - \Delta Q$, mentre quando $\Delta Q < 0$ si ha $Q_L = Q_l$.

Il lavoro complessivo del sistema è $W = Q_h - Q_l + \Delta Q$.

Quindi:

per $\Delta Q > 0$, si ha $$COP = \frac{Q_L}{W} = \frac{Q_l - \Delta Q}{Q_h - Q_l + \Delta Q} \qquad (51)$$

per $\Delta Q < 0$, si ha $$COP = \frac{Q_L}{W} = \frac{Q_l}{Q_h - Q_l + \Delta Q} \qquad (52)$$

Appare quindi evidente che la capacità frigorifera potrebbe addirittura azzerarsi o persino diventare negativa sotto l'influenza dell'imperfetta rigenerazione, in quel caso il refrigeratore non può ovviamente refrigerare. Quindi le condizioni $COP > 0$ e $Q_L > 0$ devono essere soddisfatte per garantire un normale funzionamento del refrigeratore operante con ciclo Ericsson. Per soddisfare queste condizioni per ogni T_l , e fissato un certo ΔH, si può calcolare la massima temperatura che la riserva calda $T_{h,max}$ può avere. I risultati di questi calcoli operati sul gadolinio sono mostrati in figura 26.

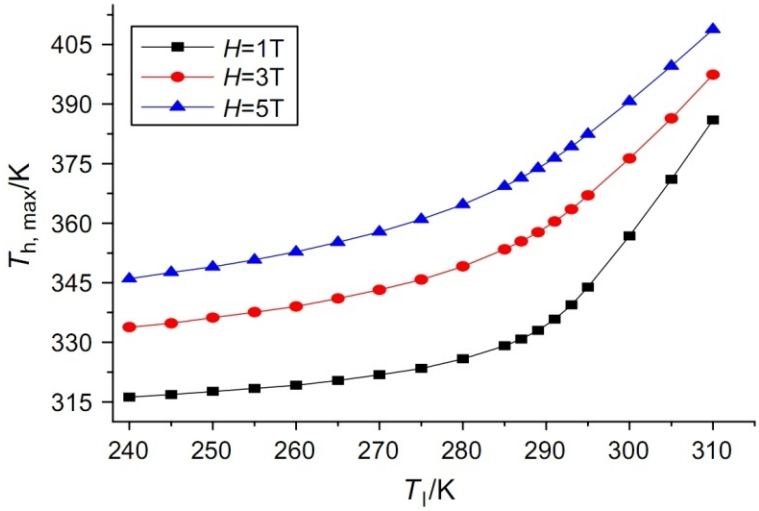


Figura 26. Temperatura massima della riserva calda $T_{h,max}$ perché ci siano le condizioni minime per la refrigerazione usando il gadolinio, in funzione della temperatura della riserva fredda e per differenti campi magnetici applicati. [27]

Più forte è il campo magnetico, più la $T_{h,max}$ è alta ma con l'aumentare del campo magnetico cresce sempre di meno, inoltre la $T_{h,max}$ cresce naturalmente con l'aumentare di T_l .

Data quindi la temperatura a cui si vuole tenere la sorgente fredda e il campo magnetico che si vuole applicare, la corrispondente temperatura della sorgente calda deve essere scelta in modo da garantire un normale funzionamento del refrigeratore.

I grafici di figura 27, invece, mostrano l'andamento di ΔQ e Q_L calcolati con le equazioni della meccanica statistica al variare di T_h e avendo fissato T_l = 285 K < T_C = 294 K.

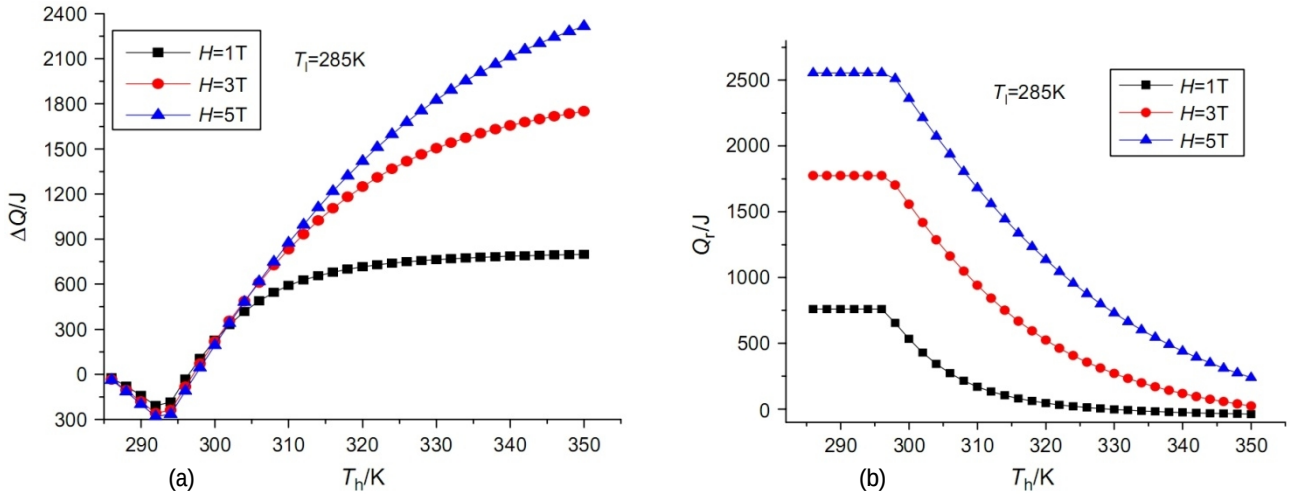


Figura 27. Grafici che rappresentano l'imperfetta rigenerazione $\Delta \boldsymbol{Q}$ (a) e il calore asportato netto Q_L (b), calcolati con la meccanica statistica con T_l = 285 K, al variare della T_h e per differenti campi magnetici. [27]

Il ΔQ è minore di 0 e decresce all'aumentare di T_h quando $T_h < T_C$ e il Q_L rimane costante perché uguale a Q_l, superata la T_C siamo nella situazione in cui $T_h > T_C > T_l$ e ΔQ rimane negativo solo fino a poco prima che T_h raggiunga i 300 K, dopo questa soglia il ΔQ diventa positivo crescendo molto soprattutto per campi magnetici più intensi, ciò di conseguenza fa diminuire molto il calore netto Q_L asportato dalla sorgente fredda. Fissando invece T_l = 298 K si ottengono i grafici in figura 28.

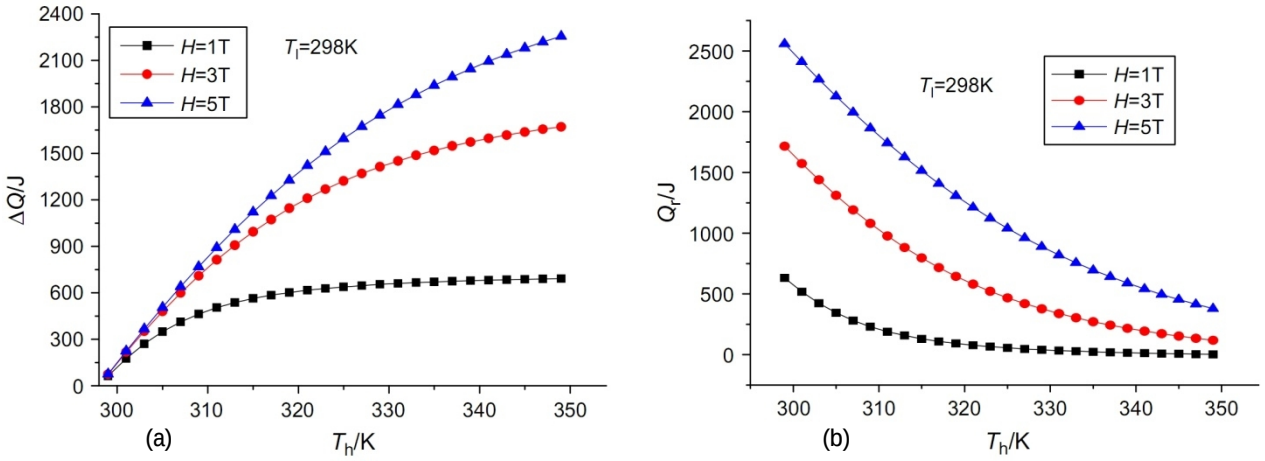


Figura 28. Grafici che rappresentano l'imperfetta rigenerazione $\Delta \boldsymbol{Q}$ (a) e il calore asportato netto Q_L (b), calcolati con la teoria della meccanica statistica con T_l = 298 K, al variare della T_h e per differenti campi magnetici. [27]

In questo caso $T_h > T_l > T_C$ e il ΔQ risulta sempre positivo e in crescita al crescere di T_h quindi Q_L è sempre in decrescita. Questi risultati sono conformi alla teoria sulla rigenerazione vista nel paragrafo 5.2 e ai valori ricavati a partire da dati sperimentali esposti nel paragrafo 5.3 anche se sono troppo favorevoli. I valori di Q_L mostrati qui in figura 27b 28b sono molto migliori di quelli ricavati dai dati sperimentali del paragrafo 5.3 in figura 20a, infatti qui con un campo magnetico applicato di solo H = 1 T si sono ottenuti gli stessi valori di Q_L che richiedevano sperimentalmente un campo di H = 2 T. Questo non deve sorprendere perchè, nelle ipotesi di questo calcolo, sono state trascurate alcune irreversibilità.

Per concludere esaminiamo i valori di *COP* che sono stati calcolati con la teoria della meccanica statistica di Langevin. In figura 29 è mostrato il grafico che correla i valori del *COP* al variare di T_h per differenti campi magnetici (29a) o per differenti T_l (29b).

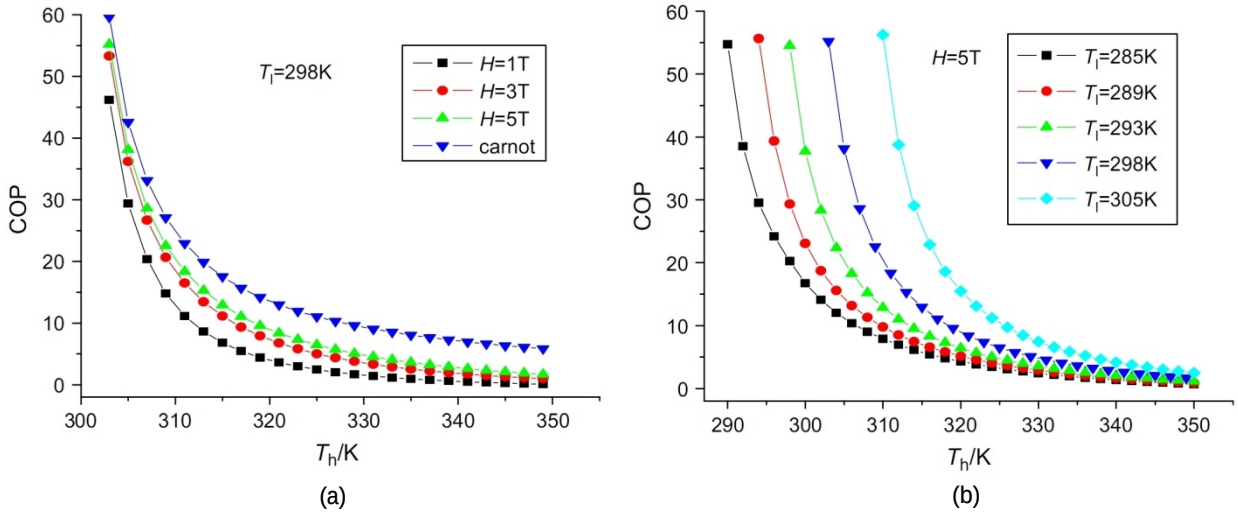


Figura 29. Grafico del COP teorico, calcolato con la teoria della meccanica statistica di Langevin, al variare della temperatura della sorgente calda T_h per differenti campi magnetici e con Tl = 298 K (a) o per differenti temperature della sorgente fredda T_l e con H = 5 T (b). [27]

Nella figura 29b si può vedere che più T_h è vicino a T_l , cioè se ΔT si avvicina a zero, più il *COP* è elevato. Prendendo ad esempio T_l = 285 K , con T_h = 290 K si ha un COP = 55, mentre se T_h sale fino a 320 K, ossia con una differenza di temperatura tra le due sorgenti di 35 K, il *COP* scende a 4.289. Nello stesso modo, fissando T_h e aumentando T_l si vede che il *COP* aumenta sempre di più.
Nella figura 29a si può vedere che il *COP* del ciclo Ericsson è sempre minore di quello di Carnot, questo è dovuto alla imperfetta rigenerazione. Con T_l = 298 K e T_h = 303 K, il *COP* è 46.18, 53.29, 55.21 rispettivamente per H = 1, 3 e 5 T mentre col ciclo di Carnot il COP è 59.6. Il *COP* quindi aumenta con l'aumento dei campi magnetici, ciò è dovuto principalmente all'aumento della variazione di entropia magnetica che comporta un effetto magnetocalorico più grande.
Anche per il *COP,* quindi, i risultati sono in linea coi valori ricavati a partire dai dati sperimentali del paragrafo 5.3, e come per Q_L anche per il *COP* i valori, a parità di T_l , T_h e H, sono più elevati di quelli ricavati a partire da dati sperimentali, il motivo è lo stesso spiegato precedentemente.
Questa teoria è stata ulteriormente sviluppata di recente introducendo modelli più complessi per realizzare un'analisi termoeconomica del ciclo [34].

5.6 Analisi parametrica delle prestazioni di un ciclo magnetico Brayton

In letteratura non ho trovato analisi sulle prestazioni del ciclo Brayton simili a quelle esaminate qui sopra, ho trovato solo analisi parametriche del ciclo eseguite per trovare criteri di ottimizzazione dei parametri per ottenere *COP* migliori. Queste analisi studiano l'influenza sulle prestazioni dell'irreversibilità nelle trasformazioni adiabatiche e, come quelle sul ciclo Ericsson, dell'imperfetta rigenerazione.
Queste analisi, quindi non cercano di calcolare i valori di Q_l , Q_h , Q_L e del *COP* per un certo materiale magnetocalorico per confrontarli con quelli sperimentali, ma sono piuttosto studi qualitativi sui parametri fondamentali di un refrigeratore operante con ciclo magnetico Brayton per capire come minimizzare le irreversibilità e ottimizzare la resa.
I calcoli teorici sul ciclo Brayton si sono dimostrati più complessi di quelli sul ciclo Ericsson perchè il calore asportato dalla sorgente fredda e quello ceduto alla sorgente calda sono scambiati quando il materiale sta

operando a campo magnetico costante quindi il loro valore non è più associabile come nell'Ericsson a una espressione semplice come TΔS ma a un integrale $\int TdS$, che può essere calcolato solo conoscendo la funzione dell'intera curva che è caratteristica peculiare di ogni singolo materiale.
L'analisi che segue [35] considera un materiale magnetocalorico paramagnetico. Anche in questo caso si parte dalla teoria della meccanica statistica e l'equazione dell'energia libera di Helmholtz [32].
L'entropia risulta:

$$S = Nk\left[\ln\sinh\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \ln\sinh\left(\frac{x}{2J}\right) - xB_j(x)\right] \tag{55}$$

dove N è il numero dei momenti magnetici, k è la costante di Boltzmann, J è il numero quantico del momento magnetico angolare totale, $x = g\mu_B JH/(kT)$, dove g è il fattore di Landé, μ_B è il magnetone di Bohr, H è il campo magnetico applicato, T è la temperatura assoluta, $B_j(x)$ è la funzione di Brillouin:

$$B_j(x) = \frac{2J+1}{2J}\coth\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J}\coth\left(\frac{1}{2J}x\right).$$

Si ricava anche l'energia interna:

$$U = A + TS = -NkTxB_j(x)\ , \tag{56}$$

la magnetizzazione:

$$M = Ng\mu_B JB_j(x)\ , \tag{57}$$

e il calore specifico a campo magnetico costante:

$$C_H = -Nkx^2\left[\left(\frac{2J+1}{2J}\right)^2 \mathrm{csch}^2\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \left(\frac{1}{2J}\right)^2 \mathrm{csch}^2\left(\frac{1}{2J}x\right)\right] \tag{58}$$

Con temperature elevate o campi magnetici deboli $x \ll 1$ e l'equazione (57) diventa (C costante di Curie):

$$M = \frac{CH}{T} \tag{59}$$

Le equazioni (55), (56) e (58) si possono semplificare in questo modo:

$$S = Nk\ln(2J+1) - \frac{CH^2}{2T^2} \tag{60}$$

$$U = -\frac{CH^2}{T} \tag{61}$$

e $$C_H = \frac{CH^2}{T^2}. \tag{62}$$

Il ciclo magnetico Brayton irreversibile con rigenerazione è rappresentato in figura 30.

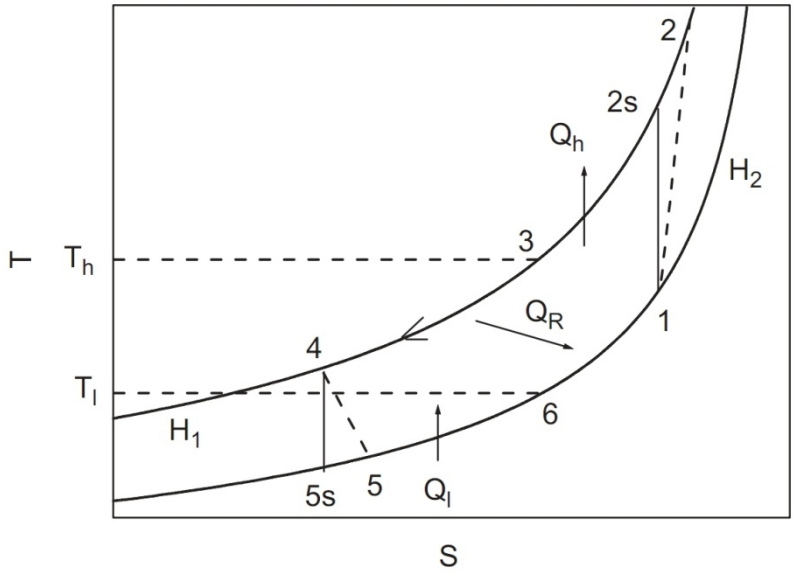


Figura 30. Diagramma T-S del ciclo magnetico irreversibile di Brayton con rigenerazione. [35]

I processi che compongono il ciclo sono:

- Dal punto 1 al punto 2s ci sarebbe una magnetizzazione adiabatica isoentropica dal campo H_2 al campo H_1. Il processo reale che viene eseguito è adiabatico e irreversibile e va da 1 a 2, e la temperatura del materiale sale da T_1 a T_2;
- Dal punto 2 al punto 3 il materiale con un campo magnetico costante H_1 cede calore Q_h alla sorgente calda, diminuendo la sua temperatura fino a T_3 che è uguale a T_h della sorgente calda, immaginando quindi uno scambio termico ideale;
- Dal punto 3 al punto 4 il materiale si raffredda fino a T_4 cedendo il calore Q_R al rigeneratore;
- Dal punto 4 al punto 5s il materiale sarebbe sottoposto a una demagnetizzazione adiabatica isoentropica dal campo H_1 al campo H_2. Il processo reale che viene eseguito è adiabatico e irreversibile e va da 4 a 5 e così la temperatura del materiale scende da T_4 fino a T_5;
- Dal punto 5 al punto 6 il materiale con campo magnetico costante H_2 assorbe calore Q_c dalla sorgente fredda, salendo fino alla temperatura T_6 che è uguale alla T_l della sorgente fredda, immaginando quindi uno scambio termico ideale;
- Dal punto 6 al punto 1 il rigeneratore cede il calore Q_R al materiale facendolo ritornare alla temperatura T_1 di partenza.

Utilizzando l'equazione (62), Q_R, Q_h e Q_l si possono esprimere così:

$$Q_R = CH_1^2\left(T_4^{-1} - T_h^{-1}\right) = CH_2^2\left(T_l^{-1} - T_1^{-1}\right), \qquad (63)$$

$$Q_h = CH_2^2\beta^2\left(T_h^{-1} - T_2^{-1}\right) \qquad (64)$$

$$Q_l = CH_2^2\left(T_5^{-1} - T_l^{-1}\right), \qquad (65)$$

dove $\beta = H_1/H_2$ è il rapporto tra i due campi magnetici. Quando le due adiabatiche sono reversibili e quindi isoentropiche, si può ottenere dall'equazione (60):

$$\frac{T_{2s}}{T_1} = \frac{T_4}{T_{5s}} = \frac{H_1}{H_2} \qquad (66)$$

Quando le due adiabatiche sono irreversibili si possono usare i rendimenti isoentropici per descriverne il grado di irreversibilità:

$$\eta_e = \left(\frac{T_4 - T_5}{T_4 - T_{5s}}\right) \qquad (67)$$

e $$\eta_c = \left(\frac{T_{2s} - T_1}{T_2 - T_1}\right). \qquad (68)$$

Altri parametri utili sono il rapporto τ tre le temperature delle due sorgenti e il fattore di rigenerazione α:

$$\tau = \frac{T_l}{T_h} \qquad \alpha = \frac{T_1}{T_h}.$$

Quando $\alpha = 1$ il ciclo opera con massima rigenerazione e in quel caso $Q_R = CH_2^2\left(T_l^{-1} - T_h^{-1}\right)$, quando invece $\alpha = \tau$ il ciclo opera senza rigenerazione. Quindi l'intervallo di variazione di α è: $\tau \leq \alpha \leq 1$.
Usando le equazioni (66), (67) e (68) e i due ultimi parametri introdotti le temperature del materiale magnetocalorico possono essere espresse in modo parametrico:

$$T_1 = \alpha T_h = \frac{\alpha T_l}{\tau} \qquad (69)$$

$$T_2 = \frac{\alpha T_l(\beta + \eta_c - 1)}{\eta_c \tau} \qquad (70)$$

$$T_4 = \frac{\alpha\beta^2 T_l}{\alpha + (\alpha\beta^2 - 1)\tau} \qquad (71)$$

$$T_5 = \frac{\alpha\beta T_l(\eta_e + \beta - \beta\eta_e)}{\alpha + (\alpha\beta^2 - 1)\tau} \qquad (72)$$

Sostituendo le equazioni (69)-(72) nelle equazioni (64) e (65) si ottengono Q_h e Q_l:

$$Q_h = CH_2^2\left\{\frac{\tau\beta^2[\alpha(\beta + \eta_c - 1) - \eta_c]}{\alpha T_l(\beta + \eta_c - 1)}\right\} \qquad (73)$$

$$Q_l = CH_2^2\left\{\frac{\alpha + (\alpha\beta^2 - 1)\tau - \alpha\beta(\eta_e - \beta\eta_e + \beta)}{\alpha\beta T_l(\eta_e - \beta\eta_e + \beta)}\right\} \qquad (74)$$

Con le equazioni (73) e (74) si possono ricavare il lavoro in ingresso *W* e il *COP* del ciclo:

$$W = Q_h - Q_l = CH_2^2\left\{\frac{\tau\beta^2[\alpha(\beta + \eta_c - 1) - \eta_c]}{\alpha T_l(\beta + \eta_c - 1)} - \frac{\alpha + (\alpha\beta^2 - 1)\tau - \alpha\beta(\eta_e - \beta\eta_e + \beta)}{\alpha\beta T_l(\eta_e - \beta\eta_e + \beta)}\right\} \qquad (75)$$

$$COP = \frac{Q_l}{Q_h - Q_l} = \left\{\frac{\tau\beta^3[\alpha(\beta + \eta_c - 1) - \eta_c](\eta_e - \beta\eta_e + \beta)}{(\beta + \eta_c - 1)[\alpha + (\alpha\beta^2 - 1)\tau - \alpha\beta(\eta_e - \beta\eta_e + \beta)]} - 1\right\}^{-1} \qquad (76)$$

Appare anche qui è evidente che la capacità frigorifera potrebbe addirittura azzerarsi o persino diventare negativa, ma in quel caso il refrigeratore non potrebbe assolvere alla sua funzione. Quindi le condizioni $COP > 0$ e $Q_l > 0$ devono essere soddisfatte per garantire un normale funzionamento del refrigeratore operante con ciclo Brayton.
Partendo dalle equazioni (74), (75) e (76) si può dimostrare che queste condizioni sono soddisfatte solo se il rapporto tra i campi magnetici è maggiore di un valore minimo cioè se $\beta > \beta_{min}$:

$$\beta_{min} = \left(\frac{H_1}{H_2}\right)_{min} = \frac{\eta_e + \sqrt{{\eta_e}^2 + 4\left(\frac{\tau}{\alpha} - 1\right)(\tau + \eta_e - 1)}}{2(\tau + \eta_e - 1)} \qquad (77)$$

Il minimo rapporto tra i campi magnetici β_{min} è un parametro importante per determinare i limiti di operabilità del ciclo. L'equazione (77) mostra che β_{min} è monotono decrescente rispetto a α, τ e η_e.
Quando il ciclo di refrigerazione magnetica opera con $\beta > \beta_{min}$ il *COP* non è una funzione monotona di β mentre il carico asportato dalla sorgente fredda Q_l è una funzione monotona crescente di β, al pari di altri parametri, ciò si può vedere nelle figure 31a-b e 32a-b (dove $\varepsilon = COP$).

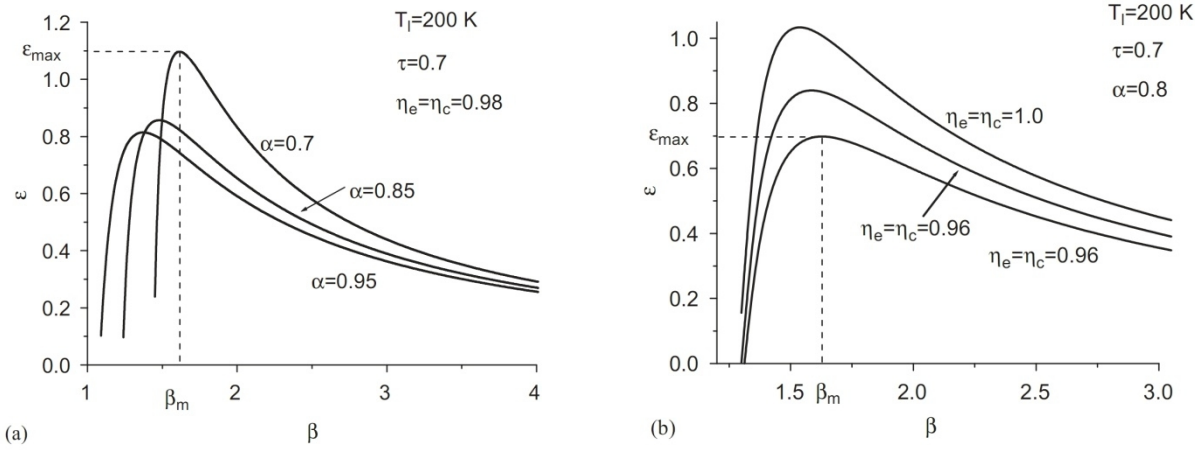


Figura 31. Grafico che correla il *COP* (**ε**) con il rapporto tra i campi magnetici **β** quando il rapporto tra le temperature delle sorgenti è τ=0.7 e la temperatura della sorgente fredda è T_l = 200K,
e per (a) i rendimenti isoentropici η_e= η_e=0.98 o per (b) il fattore di rigenerazione **α**=0.8. [35]

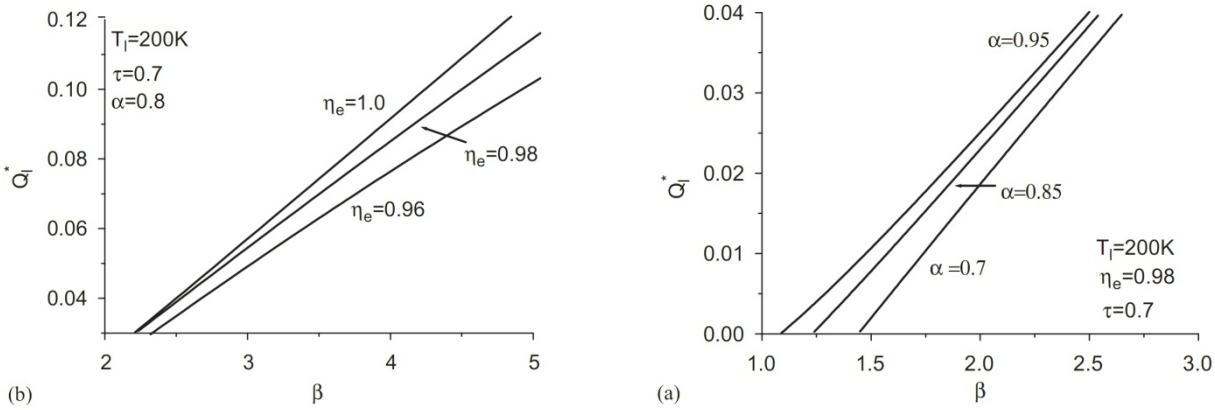


Figura 32. Grafico che correla il carico assorbito adimensionalizzato Q_l^* con il rapporto tra i campi magnetici **β** quando il rapporto tra le temperature delle sorgenti è τ=0.7 e la temperatura della sorgente fredda è T_l = 200K,
e per (a) il rendimento isoentropico η_e=0.98 o per (b) il fattore di rigenerazione **α**=0.8. [35]

Nella figura 32 della pagina precedente $Q_l^* = Q_l/(CH_2^2)$ rappresenta il carico adimensionalizzato assorbito dalla sorgente fredda. Nel grafico in figura 31 si può notare che il massimo *COP* viene raggiunto con un determinato rapporto dei due campi magnetici β_m, il valore di β_m può essere ottenuto a partire dalla seguente equazione ricavata a partire dall'equazione (76):

$$B_5{\beta_m}^5 + B_4{\beta_m}^4 + B_3{\beta_m}^3 + B_2{\beta_m}^2 + B_1\beta_m + B_0 = 0$$

dove $B_5 = 2a_5b_3$, $B_4 = 3a_5b_2 + a_4b_3$, $B_3 = 4a_5b_1 + 2a_4b_2$, $B_2 = 5a_5b_0 + 3a_4b_1 + a_3b_2$, $B_1 = 4a_4b_0 + 2a_3b_1$, $B_0 = 3a_3b_0$, $a_5 = \tau\alpha(1-\eta_e)$, $a_4 = \tau[\alpha(2\eta_e + \eta_c - 1 - \eta_e\eta_c) + (\eta_e - 1)\eta_c]$, $a_3 = \tau\eta_e[(\alpha-1)\eta_c - \alpha]$, $b_0 = (\eta_c - 1)(\alpha - \tau)$, $b_1 = \alpha - \tau + \alpha\eta_e - \alpha\eta_e\eta_c$, $b_2 = \alpha[\tau(\eta_c - 1) + (\eta_e - 1)\eta_c - 2\eta_e + 1]$ e $b_3 = \alpha(\tau + \eta_e - 1)$.

Si può notare dai grafici nelle figure 31 e 32 che quando $\beta < \beta_m$ il *COP* diminuisce molto velocemente al diminuire del carico asportato dalla sorgente fredda. Nell'intervallo $\beta_{min} < \beta < \beta_m$ il refrigeratore funziona ma non in modo ottimale. Invece quando $\beta > \beta_m$ il *COP* aumenta al diminuire del carico asportato dalla sorgente fredda e viceversa.
Queste caratteristiche chiave possono essere viste ancora più chiaramente nelle curve in figura 33 che mostrano l'andamento del *COP* al variare del carico adimensionalizzato assorbito dalla sorgente fredda Q_l^*.

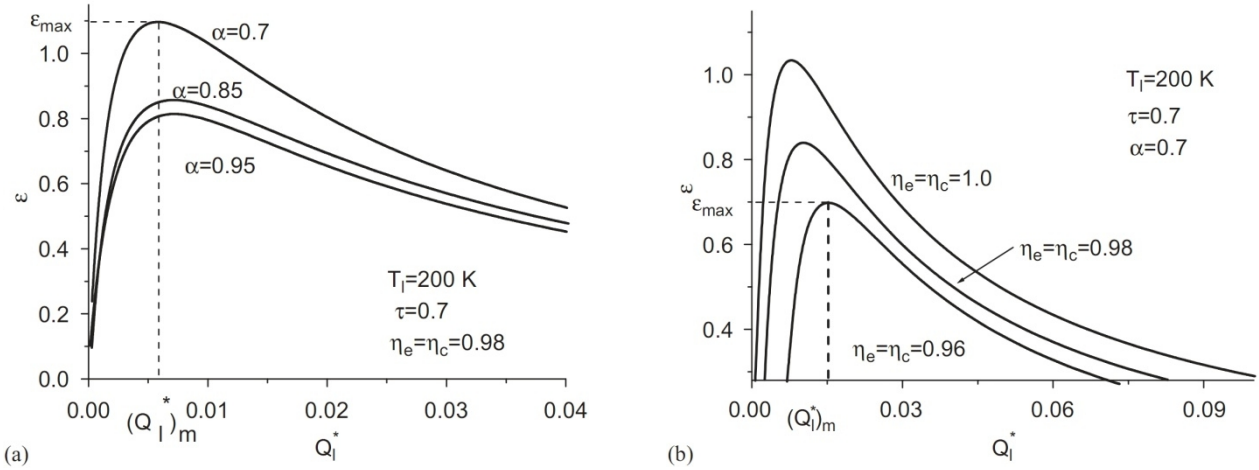


Figura 33. Grafico che correla il *COP* (**ε**) con il carico assorbito adimensionalizzato $\boldsymbol{Q_l^*}$ quando il rapporto tra le temperature delle sorgenti è $\boldsymbol{\tau}$=0.7 e la temperatura della sorgente fredda è T_l = 200K, e per (a) i rendimenti isoentropici $\boldsymbol{\eta_e}$= $\boldsymbol{\eta_e}$=0.98 o per (b) il fattore di rigenerazione **α**=0.8. [35]

Sarebbe auspicabile avere contemporaneamente entrambi i parametri più elevati possibile, perciò l'intervallo ottimale di lavoro del rapporto tra i due campi magnetici è $\beta \geq \beta_m$. Quindi β_m diventa un parametro importante nel ciclo di refrigerazione magnetica di Brayton perché determina il valore minimo ammissibile per rientrare in un funzionamento ottimale della macchina e la disequazione $\beta \geq \beta_m$ dà un criterio per un design ottimale di un ciclo di refrigerazione magnetica di Brayton.
Ritornando ai grafici nelle immagini 31 e 32 si può notare che quando si opera nell'intervallo ottimale di β, quindi per $\beta \geq \beta_m$, all'aumentare del fattore di rigenerazione α il carico assorbito dalla sorgente fredda aumenta mentre il *COP* diminuisce, quindi più si rigenera più grande è il carico asportato ma più piccolo è il *COP*. Secondo *J.He, J.Chen, C.Wu* [36] ciò rende più conveniente ed efficace la rigenerazione perché assorbire più calore dalla sorgente fredda consente di utilizzare un rapporto tra campi magnetici più ridotto e permette di operare con una differenza di temperatura tra le due sorgenti più alta.
Inoltre, come si poteva immaginare, l'aumento dell'irreversibilità nei processi adiabatici riduce sia il *COP* che il carico asportato dalla sorgente fredda.

Partendo dal fatto che $\beta \geq \beta_m$ sia un criterio di ottimizzazione, si possono ricavare altri due criteri di ottimizzazione: $Q_l^* \geq (Q_l^*)_m$ e $W^* \geq W^*{}_m$, dove $(Q_l^*)_m$ è il carico adimensionalizzato assorbito dalla sorgente fredda al massimo *COP*, $W^* = W/(CH_2^2)$ è il lavoro in ingresso adimensionalizzato e $W^*{}_m$ è il lavoro in ingresso adimensionalizzato al massimo *COP*. $(Q_l^*)_m$ è indicato in figura 32, mentre i grafici relativi a W^* e $W^*{}_m$ sono rappresentati nelle figure 34 e 35.

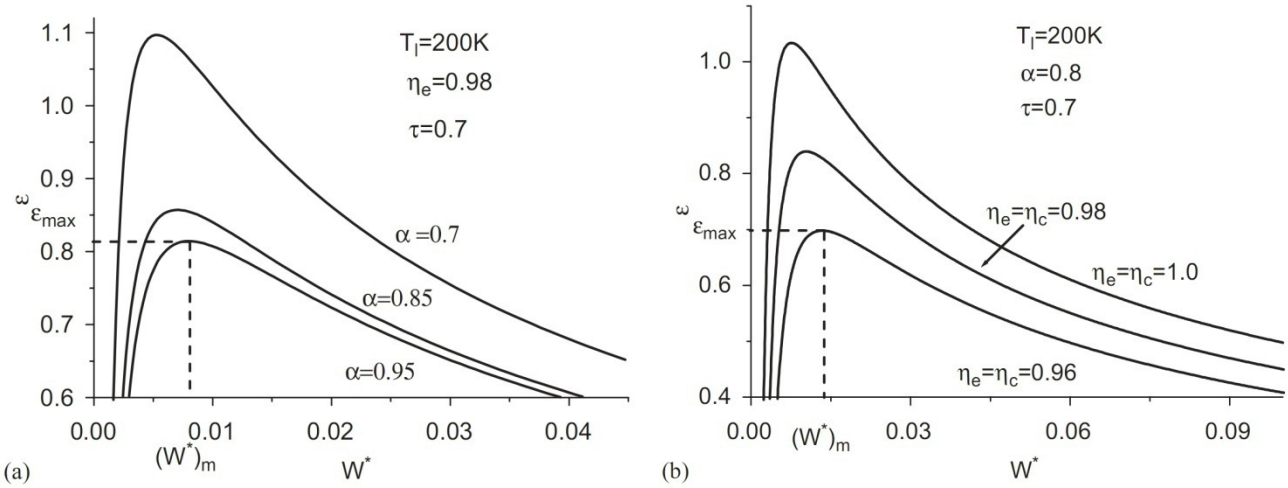


Figura 34. Grafico che correla il *COP* (indicato come **ε**) con il lavoro in ingresso adimensionalizzato $\mathbf{W}^*$ quando il rapporto tra le temperature delle sorgenti è $\boldsymbol{\tau}$=0.7 e la temperatura della sorgente fredda è T_l = 200K, e per (a) i rendimenti isoentropici $\boldsymbol{\eta_e}$= $\boldsymbol{\eta_e}$=0.98 o per (b) il fattore di rigenerazione **α**=0.8. [35]

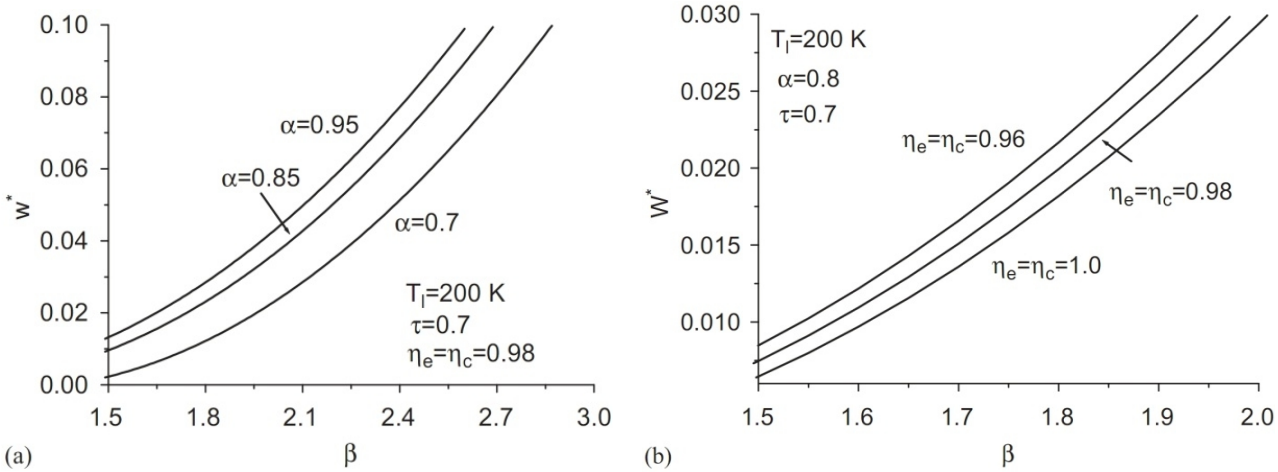


Figura 35. Grafico che correla il carico assorbito adimensionalizzato $\mathbf{W}^*$con il rapporto tra i campi magnetici **β** quando il rapporto tra le temperature delle sorgenti è $\boldsymbol{\tau}$=0.7 e la temperatura della sorgente fredda è T_l = 200K, e per (a) il rendimento isoentropico $\boldsymbol{\eta_e}$=0.98 o per (b) il fattore di rigenerazione **α**=0.8. [35]

Le curve in figura 35 mostrano ulteriormente che $\delta W/\delta\alpha < 0$, $\delta W/\delta\eta_e < 0$ e $\delta W/\delta\eta_c < 0$.
A questa conclusione si poteva anche arrivare direttamente tramite l'equazione (75).
Con le equazioni sviluppate in questo studio è possibile analizzare anche altri casi particolari per esempio un ciclo con il massimo di rigenerazione o senza rigenerazione oppure assumendo i processi reversibili.
E' stato così stabilito un modello di irreversibilità per il ciclo magnetico rigenerativo di Brayton che usa materiali magnetocalorici paramagnetici. Come già anticipato queste relazioni hanno solo un valore generale e qualitativo per analizzare l'influenza delle irreversibilità e della rigenerazione sui parametri principali delle prestazioni del ciclo frigorifero magnetico rigenerativo di Brayton.

Sono stati così ottenuti diversi criteri di ottimizzazione che possono dare una base teorica per migliorare la progettazione dei refrigeratori che utilizzano un ciclo magnetico Brayton rigenerativo.
Questa analisi è stata ripresa e sviluppata in diverse altre pubblicazioni scientifiche come quella di *Xia Z., Y. Zhang et al.* [37] che considera anche le irreversibilità nello scambio termico quindi tiene conto delle differenze di temperatura tra materiale magnetocalorico e sorgenti, quella di *He J.Z. et al* [38] che arriva alle stesse conclusioni a partire da equazioni diverse, quella di *H. Wang e Liu S.* [39] che considera anche la resistenza termica e i tempi in cui avvengono i processi e quella più recente di *H.Wang e Guoxing H.* [40] che partendo dalle stesse equazioni sviluppa un modello matematico più complesso.

5.7 Analisi delle prestazioni del ciclo Brayton a partire da dati sperimentali

Una valutazione sulle prestazioni del ciclo Brayton, basata sui dati sperimentali della variazione di calore specifico al variare della temperatura, per tre materiali diversi, il gadolinio, la lega $(Gd_{3.5}Tb_{1.5})Si_4$, e la lega $Gd_{0.74}Tb_{0.26}$ ci è fornita da Gildas Diguet *et al* [41][42].
L'approccio riguardante la rigenerazione è lo stesso di quello descritto al paragrafo 5.2.
Si consideri la figura 36, senza considerare, per il momento, le irreversibilità.

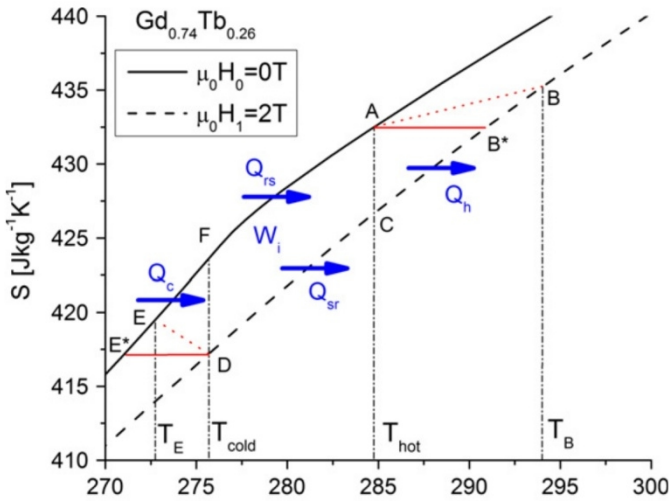


Figura 36. Diagramma S-T del ciclo magnetico irreversibile di Brayton con rigenerazione. [42]

Il ciclo Brayton è composto da due trasformazioni adiabatiche isoentropiche e da due trasformazioni a campo magnetico costante:

A ® B* magnetizzazione adiabatica e isoentropica da H_0 a H_1

B*® C raffreddamento a campo magnetico costante H_1 fino a T_{hot}

a cui è associato il calore $Q_h = \int_{B^*® C} TdS$ ceduto alla sorgente calda

C ® D il materiale magnetocalorico cede calore al rigeneratore $Q_{sr} = \int_{C ® D} TdS$

D ® E* demagnetizzazione isoterma adiabatica e isoentropica da H_1 a H_0

E*® F riscaldamento a campo magnetico costante H_0 fino a T_{cold}

a cui è associato il calore $Q_c = \int_{E^*® F} TdS$ assorbito dalla sorgente fredda

F® A il materiale magnetocalorico cede calore al rigeneratore $Q_{rs} = \int_{F® A} TdS$

I calori scambiati per rigenerazione Q_{rs} e Q_{sr} risultano identici alle equazioni (32) e (33) del paragrafo 5.2:

$$Q_{rs} = \int_F^A TdS = \int_{T_{cold}}^{T_{hot}} C_H(H_0, T)dT \qquad \text{e} \qquad Q_{sr} = \int_C^D TdS = \int_{T_{hot}}^{T_{cold}} C_H(H_1, T)dT$$

Invece Q_c e Q_h non essendo più scambiati a temperatura costante devono essere espressi diversamente:

$$Q_h = \int_{B^*}^C TdS = \int_{T_{B^*}}^{T_{hot}} C_H(H_0, T)dT \qquad \text{e} \qquad Q_c = \int_{E^*}^F TdS = \int_{T_{E^*}}^{T_{cold}} C_H(H_1, T)dT$$

Sarà possibile calcolarli conoscendo sperimentalmente i valori di C_H al variare della temperatura, infatti con questi dati è possibile ricostruire in modo numerico l'andamento della curva dell'entropia al variare della temperatura con la seguente equazione:

$$S(H,T) = \int_{T=0K}^{T} \frac{C_H(H,T)}{T} dT,$$

e fissando T_{cold} e T_{hot} è possibile individuare l'intero ciclo come quello mostrato in figura 36 per la lega $Gd_{0.74}Tb_{0.26}$, e di conseguenza conoscere anche T_{B*} e T_{E*}.
I dati sul calore specifico a campo magnetico costante sono riportati nel grafico in figura 37.

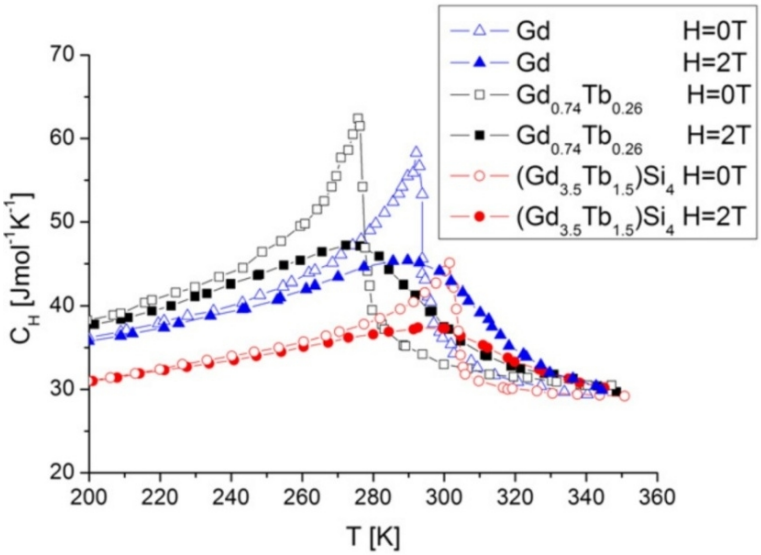


Figura 37. Grafico del calore specifico a campo magnetico costante al variare della temperatura.
I valori sono stati ricavati sperimentalmente per diversi tipi di materiali e per i campi magnetici H = 0 T e H = 2 T. [41]

Dal grafico in figura 37 si può anche capire quale sia la temperatura di Curie T_0 dei vari materiali perché è quella in cui C_H è massimo, per il Gd è 293.8 K, per $Gd_{0.74}Tb_{0.26}$ è 277.4K e per $(Gd_{3.5}Tb_{1.5})Si_4$ è 304 K.
Il C_H di gran lunga più elevato è quello della lega $Gd_{0.74}Tb_{0.26}$, infatti questa lega opera una transizione di tipo strutturale e rientra nei materiali magnetocalorici con transizione di fase del primo ordine.
Definendo quindi il ciclo e usando le formule appena descritte è stato possibile ricostruire i valori di Q_c, di Q_h, l'imperfetta rigenerazione $\Delta Q = -(Q_{rs} + Q_{sr})$, il calore netto asportato dalla sorgente fredda Q_L e il *COP* per i tre materiali e per differenti T_{cold} e T_{hot}.

Per rendere più semplice il confronto tra i valori per i diversi materiali e per diversi T_{hot} e T_{cold} è stata costruita la tabella 1, in cui si confronta anche il COP con quello di Carnot:

$COP_{Carnot} = \frac{Tcold}{Thot - Tcold}$ e $\eta = \frac{COP}{COP_{Carnot}}$ (efficienza exergetica)

I valori calcolati sono stati riportati anche nei grafici delle figure 38, 39 e 40.

Material	Gd	$Gd_{0.74}Tb_{0.26}$	$(Gd_{3.5}Tb_{1.5})Si_4$	Gd	$Gd_{0.74}Tb_{0.26}$	$(Gd_{3.5}Tb_{1.5})Si_4$
Temperature span	$T_{cold} = T_0 - 10$ K and $T_{hot} = T_0$			$T_{cold} = T_0 - 5$ K and $T_{hot} = T_0$		
Q_c [J kg^{-1}]	772.50	1171.74	830.55	1027.97	1489.50	1091.19
Q_h [J kg^{-1}]	−1406.41	−1925.94	−1407.56	−1406.41	−1925.94	−1407.56
W_i [J kg^{-1}]	51.21	85.88	49.06	37.68	64.89	34.76
ΔQ [J kg^{-1}]	−582.70	−668.31	−527.94	−340.76	−371.54	−281.61
Q_L [J kg^{-1}]	772.50	1171.74	830.55	1027.97	1489.50	1091.19
COP	15.09	13.64	16.93	27.28	22.95	31.39
COP_{Carnot}	28.38	26.77	29.40	57.76	54.54	59.80
η	0.53	0.51	0.58	0.47	0.42	0.52
Temperature span	$T_{cold} = T_0$ and $T_{hot} = T_0 + 5$ K			$T_{cold} = T_0$ and $T_{hot} = T_0 + 10$ K		
Q_c [J kg^{-1}]	1385.61	1885.81	1390.57	1385.61	1885.81	1390.57
Q_h [J kg^{-1}]	−1263.00	−1773.02	−1242.46	−1018.67	−1560.31	−1046.81
W_i [J kg^{-1}]	41.27	70.29	36.71	57.09	95.15	52.97
ΔQ [J kg^{-1}]	163.88	183.08	184.81	424.03	420.65	396.73
Q_L [J kg^{-1}]	1221.73	1702.74	1205.76	961.58	1465.16	993.84
COP	29.61	24.22	32.85	16.84	15.40	18.76
COP_{Carnot}	58.76	55.54	60.80	29.38	27.77	30.40
η	0.50	0.44	0.54	0.57	0.55	0.62
Temperature span	$T_{cold} = T_0 - 5$ K and $T_{hot} = T_0 + 5$ K			$T_{cold} = T_0 - 10$ K and $T_{hot} = T_0 + 10$ K		
Q_c [J kg^{-1}]	1043.47	1437.07	1091.19	783.45	1139.07	830.55
Q_h [J kg^{-1}]	−1256.90	−1803.46	−1242.46	−1012.60	−1589.87	−1046.81
W_i [J kg^{-1}]	58.41	94.38	54.48	87.80	140.29	85.05
ΔQ^+ [J kg^{-1}]	174.64	148.82	184.81	434.65	387.79	396.73
Q_L [J kg^{-1}]	868.83	1288.25	906.38	348.80	751.28	433.83
COP	14.87	13.65	16.64	3.97	5.36	5.10
COP_{Carnot}	28.90	27.20	29.90	14.20	13.35	14.70
η	0.51	0.50	0.56	0.28	0.40	0.35

Tabella 1. La tabella mostra, per differenti casi di T_{hot} e T_{cold} e per i diversi materiali, i valori calcolati a partire dai dati sperimentali del calore specifico a campo magnetico costante. [41]

Si nota che quando $T_0 \geq T_{hot} \geq T_{cold}$ si ha che $\Delta Q < 0$ e $Q_L = Q_c$. Questo accade per il motivo già spiegato nel paragrafo 5.2 cioè a causa della diversa pendenza delle due curve isocampo si ha che $C_H(H_0, T) \geq C_H(H_1, T)$ quindi il rigeneratore dà più calore al materiale magnetocalorico che viceversa. Affinchè la temperatura al rigeneratore rimanga stabile è necessario che la sorgente calda compensi, mentre il calore assorbito dalla sorgente fredda (Q_c) rimane intatto. Il calore netto ceduto alla sorgente calda è $Q_H = Q_h - \Delta Q$.

Nel caso in cui invece $T_{hot} \geq T_{cold} \geq T_0$ si ha che $\Delta Q > 0$ e accade che $C_H(H_0, T) \leq C_H(H_1, T)$ quindi è necessario rilasciare alla sorgente fredda il calore in eccesso al fine di evitare una variazione di temperatura del rigeneratore, il quale di conseguenza non si troverebbe più in buone condizioni operative. Il calore netto asportato è quindi $Q_L = Q_c - \Delta Q$.

Anche per il caso $T_{hot} \geq T_0 \geq T_{cold}$ si può riconfermare quanto spiegato nel paragrafo 5.2:

quando il ciclo opera da T_{hot} a T_0 si ha che $C_H(H_0, T) \geq C_H(H_1, T)$ e abbiamo $\Delta Q^- < 0$,

quando il ciclo opera da T_0 a T_{cold} si ha che $C_H(H_0, T) \leq C_H(H_1, T)$ e abbiamo $\Delta Q^+ > 0$.

ΔQ^+deve essere ceduto alla sorgente fredda mentre ΔQ^-deve essere compensato dalla sorgente calda, infatti ΔQ^+ e ΔQ^- non sono rilasciati contemporaneamente e perciò non possono compensarsi.

Si avrà quindi $Q_L = Q_c - \Delta Q^+$ e $Q_H = Q_h - \Delta Q^-$.

Questi risultati sono perfettamente in linea con quanto già visto per il ciclo Ericsson sia dalla teoria che dai dati sperimentali.

Q_c dipende in modo molto forte da T_{cold} mentre varia poco al variare di T_{hot} , si riporta quindi in figura 38 il grafico dell'andamento di Q_c su T_{cold} fissato $T_{hot} = T_0 + 25$ K per tutti e tre i materiali.

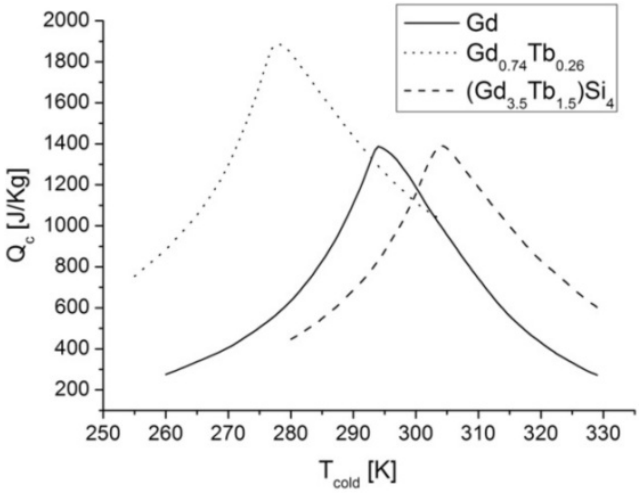
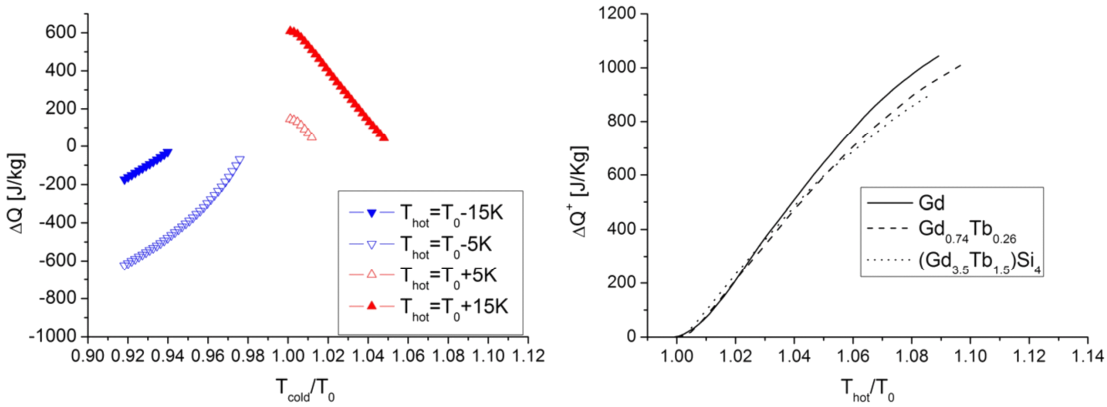


Figura 38. Grafico del calore assorbito dalla sorgente fredda $\boldsymbol{Q_c}$ in funzione della T_{cold} con $T_{hot} = T_0 + 25$ K per tre diversi materiali Gd, $Gd_{0.74}Tb_{0.26}$, $(Gd_{3.5}Tb_{1.5})Si_4$. [41]

Quando $T_{cold} = T_0$ si osserva il massimo di Q_c, il materiale che registra il più grande Q_c è $Gd_{0.74}Tb_{0.26}$ come già si poteva osservare dalla tabella 1. Le curve sono asimmetriche e la pendenza tende ad essere più lieve dopo T_0.

In figura 39 possiamo invece osservare l'andamento dell'imperfetta rigenerazione ΔQ al variare di T_{cold}, nel grafico a sinistra sono rappresentati i casi $T_0 \geq T_{hot} \geq T_{cold}$ (in blu) e $T_{hot} \geq T_{cold} \geq T_0$ (in rosso) per il materiale $Gd_{0.74}Tb_{0.26}$, il grafico a destra riporta invece i valori di ΔQ^+ nel caso $T_{hot} \geq T_0 \geq T_{cold}$ per tutti e tre i materiali.



(a) (b)

Figura 39. Grafici che correlano l'imperfetta rigenerazione $\Delta\boldsymbol{Q}$ con (a) T_{cold}/T_0 e (b) T_{hot}/T_0 per i materiali Gd, $Gd_{0.74}Tb_{0.26}$, $(Gd_{3.5}Tb_{1.5})Si_4$ in (b) e solo $Gd_{0.74}Tb_{0.26}$ in (a). [41]

Nella figura 39a possiamo chiaramente vedere che il segno di ΔQ cambia a seconda di T_{hot} come già spiegato prima, ma non cambia solo il segno assoluto ma anche il segno della derivata prima non appena T_{hot} diventa maggiore di T_0, infatti quando $T_{hot} > T_0$, con l'aumentare dell'intervallo tra T_{hot} e T_{cold}, ΔQ diminuisce, mentre accade il contrario con $T_{hot} < T_0$. Questo è dovuto sostanzialmente al fatto che il modulo di ΔQ è maggiore quando l'intervallo tra T_{hot} e T_{cold} è più grande, ciò è logico considerando che più l'intervallo delle temperature tra le due sorgenti è grande più è difficile attuare una rigenerazione.

Nella figura 39b non è indicata la T_{cold} perché ΔQ^+ è generato quando il ciclo opera tra T_0 e T_{hot} per cui non può dipendere da essa. ΔQ^+ aumenta in modo monotono al crescere di T_{hot}. Risulta qui esserci una rigenerazione peggiore per il gadolinio rispetto alle altre due leghe.
Dato che la situazione alla fine è del tutto analoga a quella che si è presentata nel ciclo Ericsson anche il grafico del calore netto asportato dalla sorgente fredda in figura 40 è simile a quanto già visto.

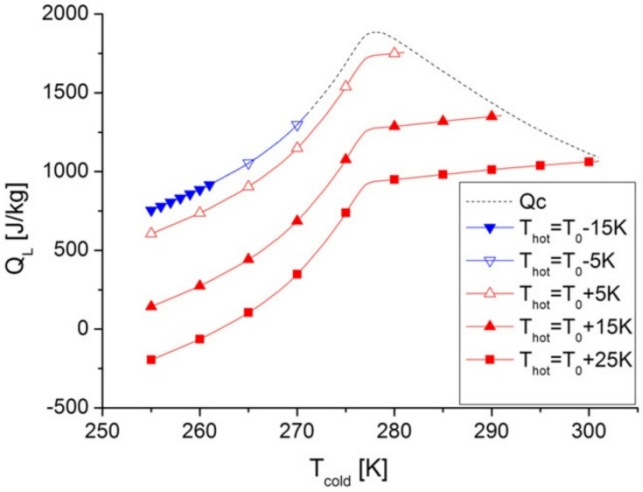


Figura 40. Grafico che mostra la curva del calore netto asportato dalla sorgente fredda Q_L in relazione ai valori della temperatura della sorgente fredda T_{cold} (nelle ascisse) e della sorgente calda T_{hot} . Il grafico riporta i dati relativi al materiale $Gd_{0.74}Tb_{0.26}$. [41]

In figura 41 sono riportati i valori del *COP* relativi al materiale $Gd_{0.74}Tb_{0.26}$ al variare di T_{cold} e T_{hot}.

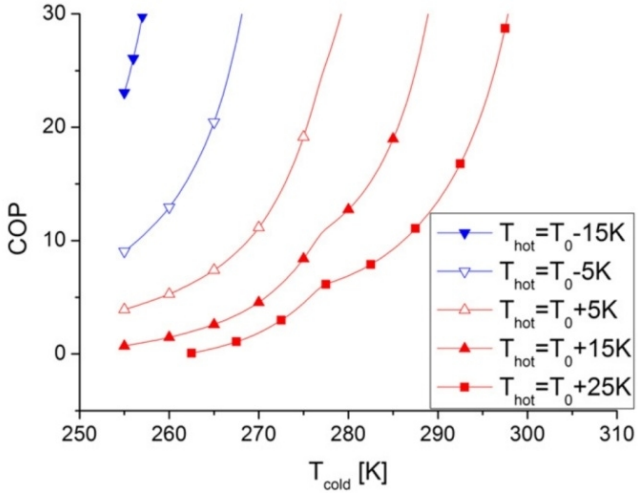


Figura 41. Grafici del *COP* di un ciclo magnetico Brayton calcolato a partire da dati sperimentali al variare di T_{cold} e T_{hot}. usando come materiale magnetocalorico la lega $Gd_{0.74}Tb_{0.26}$. [41]

E' stato scelto di mostrare il *COP* di questa lega in quanto, come si può vedere dalla tabella 1, è in grado di assorbire molto più calore dalla sorgente fredda rispetto agli altri materiali esaminati e risulta quindi più interessante perché in grado di operare a intervalli di temperature più elevati. Ovviamente il *COP* aumenta molto al diminuire dell'intervallo di temperatura tra le due sorgenti.
Confrontando il *COP* dei cicli di Brayton e di Ericsson usando come materiale magnetocalorico il gadolinio puro, sembrerebbe che a pari T_{cold} e T_{hot} il COP ottenuto col ciclo Brayton sia leggermente superiore.
Confrontando invece a pari T_{cold} e T_{hot} il calore netto asportato dalla sorgente fredda Q_L i valori dati dal ciclo Brayton sono decisamente superiori.

Si consideri nuovamente la figura 36, ma ora si tenga conto delle irreversibilità nelle trasformazioni adiabatiche. Si introducono due parametri che quantificano le loro irreversibilità:

$\alpha = \frac{T_{cold} - T_E}{T_{cold} - T_{E^*}}$ per il processo di demagnetizzazione e $\beta = \frac{T_{B^*} - T_{hot}}{T_B - T_{hot}}$ per il processo di magnetizzazione

I parametri α e β sono chiamati fattori di irreversibilità adiabatica, come quelli utilizzati nel precedente paragrafo. Come si vede nella figura 36, questi fattori sono sempre maggiori di 1 e sono uguali a 1 solo in condizioni ideali di reversibilità dei processi adiabatici.

Le irreversibilità nelle due adiabatiche sono dovute a più fattori come l'isteresi, le correnti parassite, l'attrito, la non perfetta tenuta termica del dispositivo contenente il materiale magnetocalorico e altre irreversibilità di vario tipo. In genere si assume che α e β valgano 0,95, ma possono anche assumere valori minori considerando che per un campione di gadolinio è stato stimato che le perdite per correnti parassite siano del 5% e quelle per isteresi del 3% per un cambiamento di campo magnetico di 2T.

Al variare di α e β si possono ricostruire i cicli utilizzando i dati sperimentali sul calore specifico a campo magnetico costante e di conseguenza si possono ricalcolare le quantità di calore in gioco.

Qui si è studiata la lega $Gd_{0.74}Tb_{0.26}$, quella che ha dato maggior calore asportato netto.

In figura 42 sono riportati i due grafici di Q_c e Q_L al variare di α e β per diversi T_{cold} e T_{hot}.

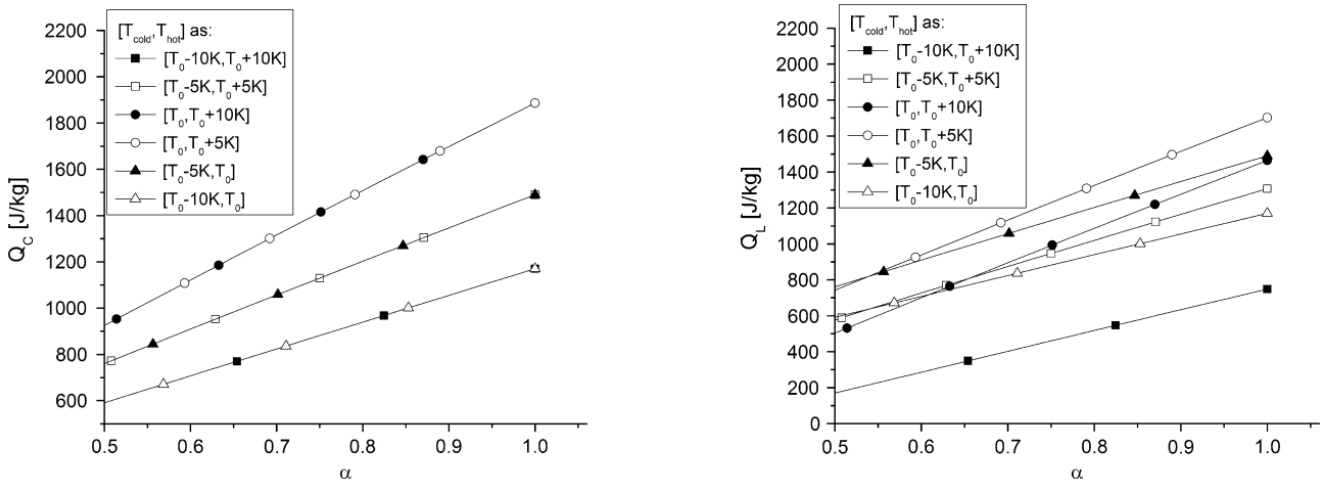


Figura 42. $\boldsymbol{Q_c}$ (a sinistra) e $\boldsymbol{Q_L}$ (a destra) in funzione del fattore di irreversibilità adiabatica di demagnetizzazione $\boldsymbol{\alpha}$, per differenti T_{cold} e T_{hot} di un ciclo Brayton operato dalla lega $Gd_{0.74}Tb_{0.26}$. [42]

Si vede che Q_c aumenta linearmente con l'aumento di α, inoltre si nota che Q_c dipende solo da T_{cold}. La linearità si può spiegare osservando che l'entropia nel ciclo è quasi lineare tra T_{E*} e T_{cold}, mentre la dipendenza di Q_c solo da T_{cold} è riconducibile al fatto che Q_c è il risultato di un integrale che va da T_{E*} a T_{cold} e T_{E*} dipende solo da T_{cold} , da ΔT_{ad} e da α.

Q_L invece mostra gli effetti della rigenerazione imperfetta per cui dipende anche da T_{hot} e le rette, che nel grafico di Q_c in figura 42a erano coincidenti, qui invece sono distinte e parallele. Cambiando T_{cold} invece cambia la pendenza, caratteristica che prende da Q_c.

Valutando con lo stesso procedimento anche $|Q_h|$ si osserva che invece dipende solo da T_{hot} e diminuisce in modo quadratico con l'aumentare di β, si può arrivare finalmente a valutare il *COP*.

Nel grafico in figura 43 si considera il caso in cui $\alpha = \beta$ e si descrive l'andamento del *COP* al variare di $\alpha = \beta$ per diversi T_{cold} e T_{hot}.

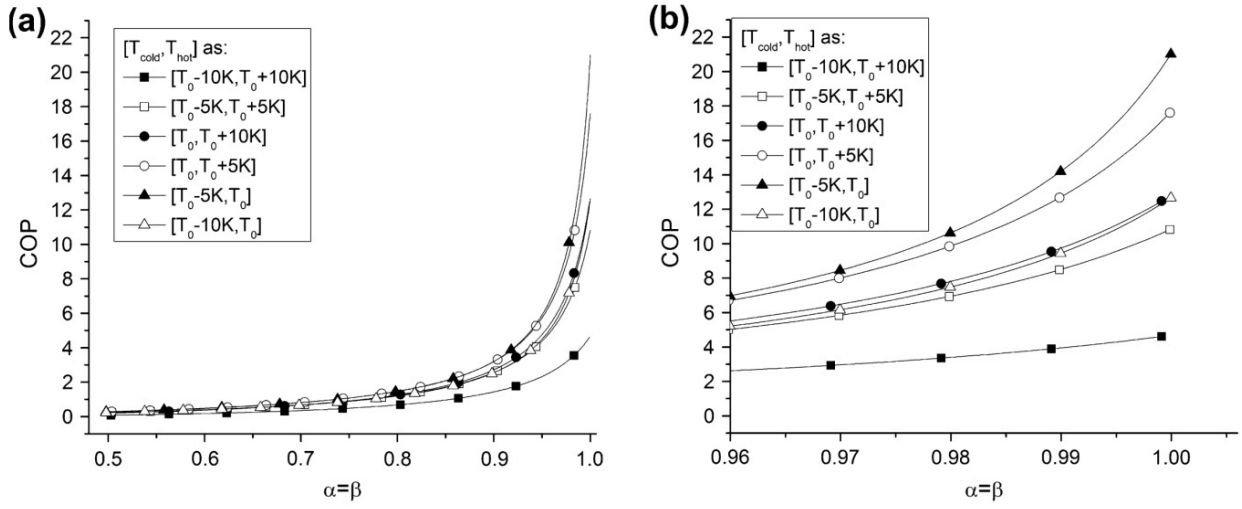


Figura 43. COP in funzione del fattore di irreversibilità adiabatica di demagnetizzazione $\boldsymbol{\alpha}$, per differenti T_{cold} e T_{hot} di un ciclo Brayton operato dalla lega $Gd_{0.74}Tb_{0.26}$.
A destra nella parte (b) si ha uno zoom sulla zona di più interesse nel merito dei valori reali di α e β. [42]

Mentre α diminuisce, Q_L diminuisce linearmente mentre $|Q_h|$ aumenta quadraticamente, quindi l'influenza di $|Q_h|$ diventa predominante e il COP ha un andamento del tipo $1/Q_h$. Quindi col decrescere di α il *COP* decresce molto. Questi valori si avvicinano già di più ai casi reali.

In letteratura non ho trovato un'analisi rigorosa sulle irreversibilità del ciclo Ericsson a parte un'analisi parametrica simile a quella del paragrafo 5.6, quindi non mi è stato possibile fare un confronto rigoroso tra i due cicli che tenga conto delle irreversibilità.
Però, posso fare alcune considerazioni di carattere termodinamico. Lo scambio di calore in una isoterma (ciclo Ericsson) avviene con una differenza di temperature mediamente più piccola tra il materiale e la sorgente rispetto allo scambio di calore operato a campo magnetico costante (ciclo Brayton) e quindi ha una irreversibilità inferiore. Quindi, dato che il *COP* del ciclo Brayton, usando calcoli che trascuravano la irreversibilità delle adiabatiche, si era dimostrato solo di poco superiore a quello del ciclo Ericsson, mi aspetterei che, considerando le irreversibilità, il ciclo Ericsson alla fine ottenga *COP* maggiori. Infatti già con $\alpha = \beta =$ 0,96 il *COP* si abbassa in modo significativo, mentre la quantità di calore asportato Q_L decresce poco perché ha una decrescita lineare. Per cui dato che Q_L nel ciclo Brayton reversibile era molto più grande rispetto a quello del ciclo Ericsson, mi aspetto che il ciclo Brayton irreversibile abbia ancora un Q_L significativamente più elevato del ciclo Ericsson. Questo ha un riscontro termodinamico perché il ciclo Brayton, avendo una differenza di temperature tra il materiale e la sorgente mediamente più grande, ha sì più irreversibilità, ma riesce ad asportare più calore.

6. Applicazioni Pratiche

6.1 Funzionamento generale di un refrigeratore magnetico

Il funzionamento dell'impianto di un refrigeratore magnetico è analogo a quello di un refrigeratore convenzionale. Nel primo passo invece della compressione del refrigerante si ha una lega magnetocalorica, che rappresenta il fluido refrigerante del sistema, che viene mossa all'interno di un campo magnetico che aumenta dal valore H_0 a H_1. In entrambi i casi il refrigerante si scalda e va raffreddato tramite l'estrazione del calore, che è il processo successivo. In seguito il campo magnetico all'interno della lega viene fatto diminuire fino al valore $H_0 = 0$ T e questo processo può essere comparato con l'espansione del refrigerante in un sistema convenzionale. Questa diminuzione del campo magnetico porta ad un effetto frigorifero e infatti il quarto e ultimo passo consiste nel mettere in contatto il materiale magnetocalorico con la sorgente di calore, che quindi si raffredda, producendo l'effetto desiderato.
Se questi quattro passi vengono reiterati si ottiene una macchina frigorifera magnetica ciclica.
A questo ciclo viene aggiunto un rigeneratore che permette di operare a intervalli di temperature più elevati. Infatti senza la rigenerazione non è possibile lavorare con temperature oltre i limiti del ΔT_{ad} caratteristico del materiale e non è proprio possibile operare invece in maniera isoterma col ciclo Ericsson. Invece, con la rigenerazione, si riesce a trasferire parte del calore rilasciato dal reticolo cristallino nel processo isocampo ad alto campo magnetico, al processo isocampo a basso campo magnetico, in cui invece il reticolo assorbe calore, in questo modo si riescono a raggiungere temperature massime e minime più ampie nel ciclo e ciò permette di scambiare calore con sorgenti calde e fredde che prevedono una differenza di temperatura più elevata. Inoltre si riesce così anche non solo ad operare con ciclo Brayton ma anche con ciclo Ericsson.
I componenti fondamentali di un refrigeratore magnetico sono:

- il materiale magnetocalorico che fa da refrigerante
- un rigeneratore (passivo o attivo)
- un fluido termovettore
- una o più pompe per far circolare il fluido termovettore
- un magnete che può essere elettromagnete o magnete permanente
- uno scambiatore di calore con la sorgente calda (HHEX: Hot Heat Exchanger)
- uno scambiatore di calore con la sorgente fredda (CHEX: Cold Heat Exchanger)
- un motore elettrico per fornire un moto relativo tra il materiale magnetocalorico e i magneti; il moto può essere rettilineo (refrigeratori lineari) o rotante (refrigeratori rotanti)

6.2 Il primo refrigeratore magnetico a temperatura ambiente: il refrigeratore di Brown

Nel 1935 fu scoperto il ferromagnetismo del gadolinio che fu il primo materiale ferromagnetico scoperto con una temperatura di Curie vicina a quella ambiente, ma solo negli anni '60 fu studiato il suo MCE.
Questo aprì la possibilità di realizzare un refrigeratore magnetico a temperatura ambiente, occasione che sfruttò Brown che realizzò il primo refrigeratore magnetico a temperatura ambiente nel 1976 [6].
Se ne riporta lo schema in figura 44. Questo refrigeratore usava un magnete superconduttore che era raffreddato ad elio liquido e produceva un campo magnetico di 7 T. La macchina funzionava tra una sorgente calda a 320 K e una fredda a 273 K che corrisponde a un intervallo di temperatura di 47 K. Questo intervallo di temperatura era ottenuto dopo 50 cicli che è uguale al numero di magnetizzazioni e demagnetizzazioni. I cicli operati sono cicli magnetici Stirling. Il ciclo Stirling è un ciclo magneto-termodinamico usato

nella refrigerazione magnetica criogenica ed è stato usato solo nei primi refrigeratori magnetici a temperatura ambiente, è simile al ciclo Ericsson con l'unica differenza che opera trasformazioni isomagnetizzazione invece di trasformazioni isocampo. In teoria con le isomagnetizzazioni si potrebbero avere processi di rigenerazione con meno irreversibilità perché le curve di isomagnetizzazione sono più simili tra loro, ma, essendo un ciclo più difficile da operare con i sistemi più moderni di rigenerazione, è poco trattato in letteratura.
Il refrigeratore di Brown utilizzava un sistema lineare per muovere il materiale magnetocalorico all'interno di un cilindro. Il materiale magnetocalorico utilizzato era il gadolinio, questo era disposto in lamine parallele di un millimetro di spessore messe in un contenitore cilindrico come mostrato in figura 44.

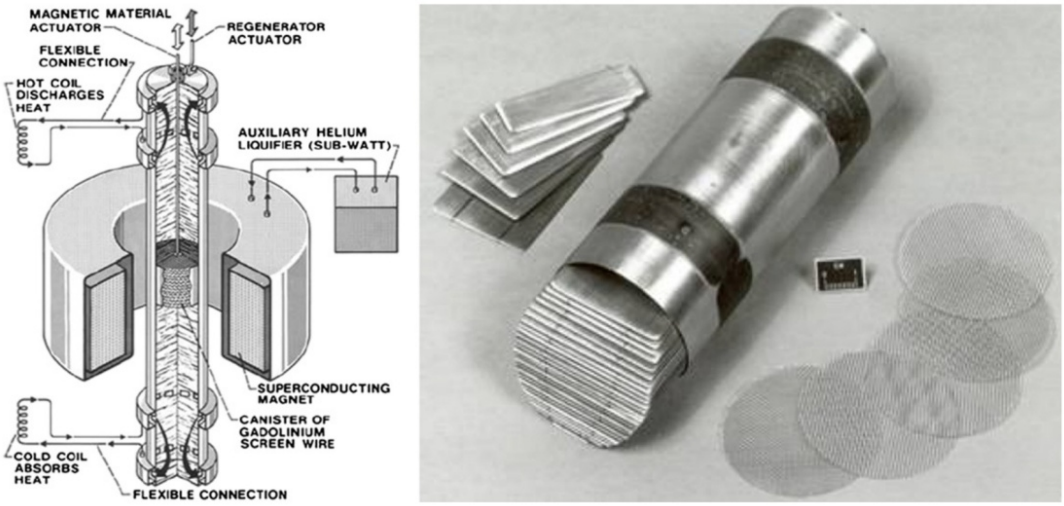


Figura 44. A sinistra uno schema del refrigeratore magnetico di Brown costruito nel 1976, a destra le lamine di gadolinio disposte parallelamente nel loro contenitore cilindrico. [6]

Il contenitore cilindrico era posto in un cilindro più grande, dentro cui si muoveva immerso in una soluzione acquosa di alcol etilico al 20%. Questo fluido aveva la funzione di rigeneratore in quanto, una volta che la sua temperatura era stabilizzata dopo diversi cicli, assorbiva e cedeva calore al gadolinio permettendogli di arrivare a differenze di temperature più ampie rispetto al solo ΔT_{ad} che per il gadolinio sottoposto a 7 T è di 14 K. Le varie fasi del processo sono illustrate nella figura 45.

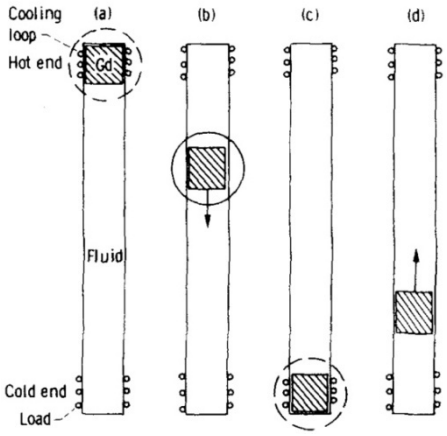


Figura 45. I quattro passaggi del funzionamento del refrigeratore di Brown. [6]

Con riferimento alla figura 45, nel passaggio (a) il campo magnetico veniva aumentato e il gadolinio si magnetizzava in modo isotermico cedendo calore alla spira contenente il fluido termovettore, poi nel passaggio (b) il materiale veniva portato sul fondo del cilindro a campo magnetico costante e in questa fase

il materiale cedeva calore al fluido rigeneratore. Arrivato sul fondo nel passaggio (c) il campo magnetico veniva ridotto e il gadolinio si demagnetizzava in modo isotermico assorbendo il calore dalla spira contente il fluido termovettore, poi nel passaggio (d) assorbe calore dal rigeneratore risalendo.
Con più cicli di questo processo la temperatura del rigeneratore si stabilizzava e formava un gradiente di temperature per cui la parte più bassa era più fredda e la parte alta era più calda, a questo punto il refrigeratore era entrato in regime stazionario.
Questo tipo di rigeneratore è chiamato passivo perché ciò che attua la rigenerazione non è ciò che compie il ciclo termodinamico e il fluido rigeneratore è un fluido separato dal fluido termovettore.
Due anni dopo Brown annunciò che era riuscito ad alzare l'intervallo di temperatura a 80 K.
Il refrigeratore di Brown però aveva un potere frigorifero e un'efficienza bassi: le ragioni principali erano una bassa frequenza del processo, perdite per irreversibilità nel trasferimento del calore, perdite causate dal sistema ausiliario superconduttivo, perdite per la conduzione, la convezione e l'attrito del flusso del fluido rigeneratore attraverso le lamine di gadolinio.
Dalla sua pubblicazione in poi i refrigeratori magnetici a temperatura ambiente attirarono l'interesse della ricerca mondiale.

6.3 Il primo refrigeratore magnetico con AMR: la macchina di Steyert

Poco più tardi Steyert fu il primo ad utilizzare un rigeneratore magnetico attivo, abbreviato con la sigla AMR (Active Magnetic Regenerator) e nel 1978 pubblicò i risultati che aveva ottenuto con un suo prototipo. Dalla macchina di Steyert fino ad oggi tutti i refrigeratori magnetici usano l'AMR.
In figura 46 è riportato lo schema della sua macchina.

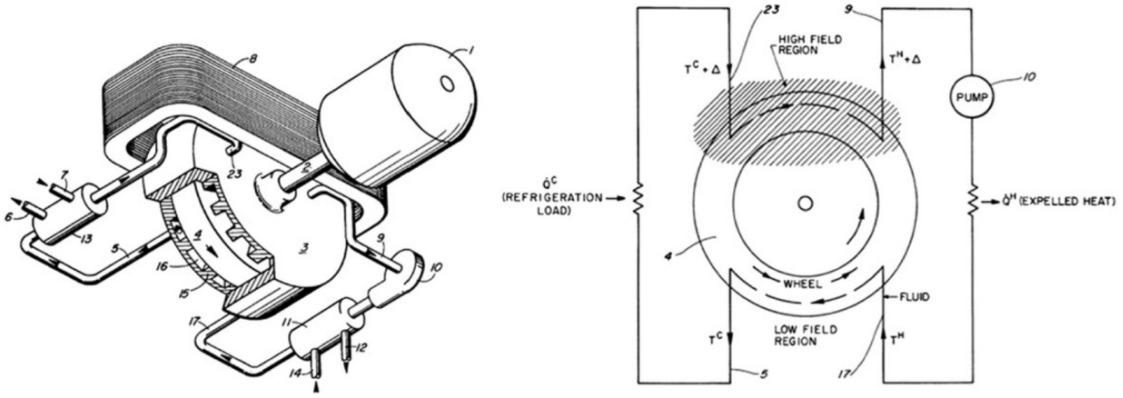


Figura 46. Schema del refrigeratore magnetico rotante costruito da Steyert nel 1978. [43]

Anche questo refrigeratore usava un magnete superconduttore che produceva un campo magnetico di 7 T. La macchina funzionava con un intervallo di temperatura di 40 K. Il materiale magnetocalorico utilizzato era gadolinio poroso disposto in un letto stratificato lungo la ruota. Come fluido termovettore si potevano utilizzare acqua o altri fluidi. Il fluido veniva fatto scorrere in modo azimutale attraverso la griglia porosa dell'anello magnetocalorico in una serie di canali che permettevano di rendere minime le perdite tra flusso superiore e inferiore. Il fluido scorreva in controcorrente nella ruota come mostrato in figura 46. Il refrigeratore di Steyert utilizzava un sistema rotante per muovere il materiale magnetocalorico all'interno della ruota. Il gadolinio, ruotando, entra ed esce dal campo magnetico. Quando entra avviene una magnetizzazione adiabatica e il materiale si scalda, poi a campo magnetico costante cede in controcorrente calore al fluido termovettore che si scalda, successivamente il materiale si demagnetizza in modo adiabatico e si raffredda, infine, a campo magnetico costante, assorbe calore dal flusso di fluido che si raffredda. Il

gadolinio opera quindi un ciclo magnetico Brayton. Il risultato è che quando la macchina entra in regime stazionario dopo alcuni cicli, si forma un gradiente di temperature stabile tra un estremo e l'altro della ruota.
Questo refrigeratore era più efficiente di quello di Brown soprattutto perchè usava il nuovo sistema di rigenerazione AMR che permetteva di avere molte meno perdite per trasferimento di calore rispetto al rigeneratore passivo.

6.4 Rigeneratore Magnetico Attivo (AMR)

In generale un rigeneratore di calore è un tipo di scambiatore indiretto di calore nel quale il calore, tramite un fluido termovettore, è periodicamente trasferito da o verso un mezzo di accumulo del calore, che viene chiamato materiale rigenerante.
Un rigeneratore magnetico attivo (AMR), diversamente dai convenzionali rigeneratori passivi, ha come materiale rigenerante il materiale magnetocalorico. Questo così ha una doppia funzione nell'AMR: funziona come un rigeneratore permettendo un aumento dell'intervallo di temperature e funziona come un refrigerante producendo e assorbendo calore nelle varie fasi del ciclo termodinamico grazie al suo effetto magnetocalorico, da cui la denominazione "attivo".
Un sistema che utilizza l'AMR risulta quindi più compatto di un sistema con un rigeneratore passivo separato e anche più efficiente per le minori irreversibilità associate agli scambi termici.
Normalmente il materiale magnetocalorico ha una struttura porosa, attraverso la quale il fluido termovettore è fatto scorrere. Lo scorrimento avviene con moto oscillatorio nel caso di refrigeratori lineari o in controcorrente nel caso dei refrigeratori rotanti come quello di Steyert. Durante la trasformazione isocampo con campo magnetico nullo il materiale assorbe calore dal fluido più caldo, che in questo modo si raffredda. Come risultato il calore è immagazzinato nel materiale magnetocalorico. Durante la trasformazione isocampo, con un grande campo magnetico, il materiale cede calore al fluido più freddo, che in questo modo si scalda. Il calore è quindi di nuovo trasferito al fluido in una fase differente del ciclo termodinamico. Dopo un certo numero di cicli, indipendentemente dal moto rotatorio o lineare, si raggiunge uno stato stazionario per ogni passaggio descritto e si delinea così un profilo di temperature nel rigeneratore. Questo differenziale di temperature permette anche di porre lungo l'AMR materiali magnetocalorici diversi che abbiano una temperatura di Curie T_C vicina a quella presente in quel punto del rigeneratore in modo che esprimano il massimo effetto magnetocalorico, in gergo tecnico questo viene chiamato "multi-layered AMR" ovvero AMR multistrato.
I refrigeratori rotanti differiscono da quelli lineari solo per la cinetica del movimento relativo tra l'AMR e il magnete. Le fasi operative fondamentali e i cicli termodinamici di un AMR possono essere trattati nello stesso modo per entrambi i tipi di rigeneratori.
Le fasi operative fondamentali di un AMR di generico refrigeratore lineare che opera con un ciclo Brayton, il ciclo largamente più usato fino ad ora per gli AMR, sono mostrate in figura 47 a cui corrispondono le varie trasformazioni dei cicli termodinamici in figura 48.
Va subito detto però che queste fasi operative si possono sovrapporre per differenti particelle del materiale magnetocalorico oppure possono essere operate contemporaneamente, ciò accade se si usa un refrigeratore rotante, se si usano differenti cicli termodinamici oppure se si usa un diverso coefficiente di utilizzazione che è il rapporto tra la capacità termiche totali del fluido e del materiale magnetocalorico.
Il coefficiente di utilizzazione può essere variato a parità di materiale magnetocalorico cambiando la portata del fluido o il suo tempo di attraversamento nell'AMR.

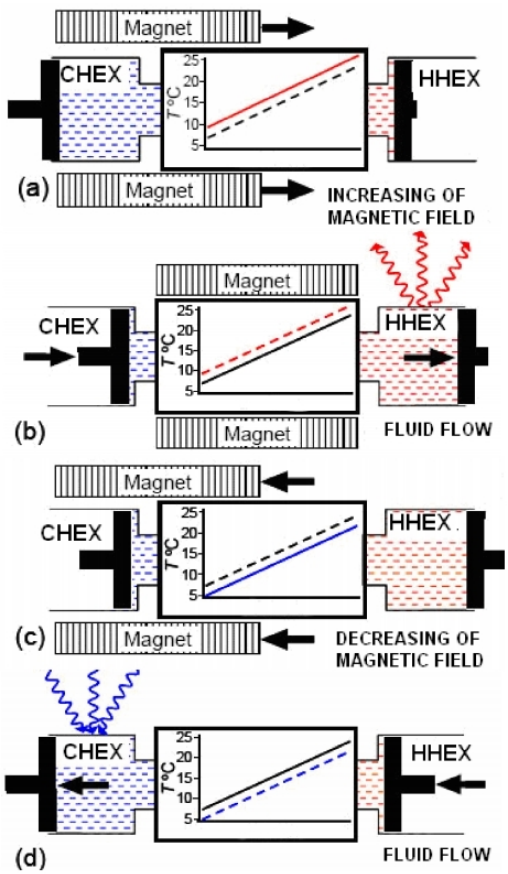


Figura 47. Schema delle quattro fasi operative fondamentali per un AMR di tipo lineare che opera un ciclo Brayton. [44]

Le quattro fasi operative fondamentali illustrate in figura 47 sono:

a) Magnetizzazione: ciascuna parte del materiale magnetocalorico lungo l'AMR si scalda grazie all'effetto magnetocalorico (Figura 46a);
b) Flusso del fluido, attraverso il materiale magnetocalorico riscaldato, dalla parte fredda (CHEX) alla parte calda (HHEX). Durante il processo di trasferimento del calore, il fluido si scalda e nell'HHEX trasferisce il calore all'ambiente circostante (Figura 46b);
c) Demagnetizzazione: ciascuna parte del materiale magnetocalorico lungo l'AMR si raffredda grazie all'effetto magnetocalorico (Figura 46c);
d) Flusso del fluido, attraverso il materiale magnetocalorico raffreddato, dalla parte calda (HHEX) alla parte fredda (CHEX). Durante il processo di trasferimento del calore, il fluido si raffredda e nel CHEX assorbe il calore dall'ambiente circostante (Figura 46d).

In figura 47 sono rappresentati anche i profili della temperatura di un refrigeratore lineare nell'AMR a regime stazionario, la linea tratteggiata rappresenta lo stato iniziale della rispettiva fase, la linea continua lo stato finale.
I cicli termodinamici operati in un AMR attraverso queste quattro fasi non possono essere rappresentati in un unico in un diagramma T-S perché ciascuna particella del materiale nel rigeneratore esegue un singolo ciclo termodinamico e sono tutte collegate attraverso il fluido termovettore.

Perciò in figura 48 sono rappresentati i soli cicli termodinamici, in questo esempio cicli di Brayton, di tre particelle rappresentative di tre parti differenti del rigeneratore quando opera in regime stazionario: la parte più calda vicino all'HHEX, la parte più fredda vicino al CHEX e una parte intermedia nel rigeneratore. La zona dei grafici colorata con un grigio più scuro è l'intervallo in cui operano tutti cicli delle particelle dell'AMR.
L'AMR risulta così generalmente simile al sistema di cicli in cascata accennato al capitolo 4. Ma come spiegato da Hall *et al.* [45], la differenza principale tra un AMR e un sistema a cascata è che l'AMR non trasferisce calore direttamente tra cicli adiacenti ma tutte le varie particelle assorbono o cedono calore contemporaneamente al fluido termovettore e sono accoppiate direttamente tramite il fluido termovettore.

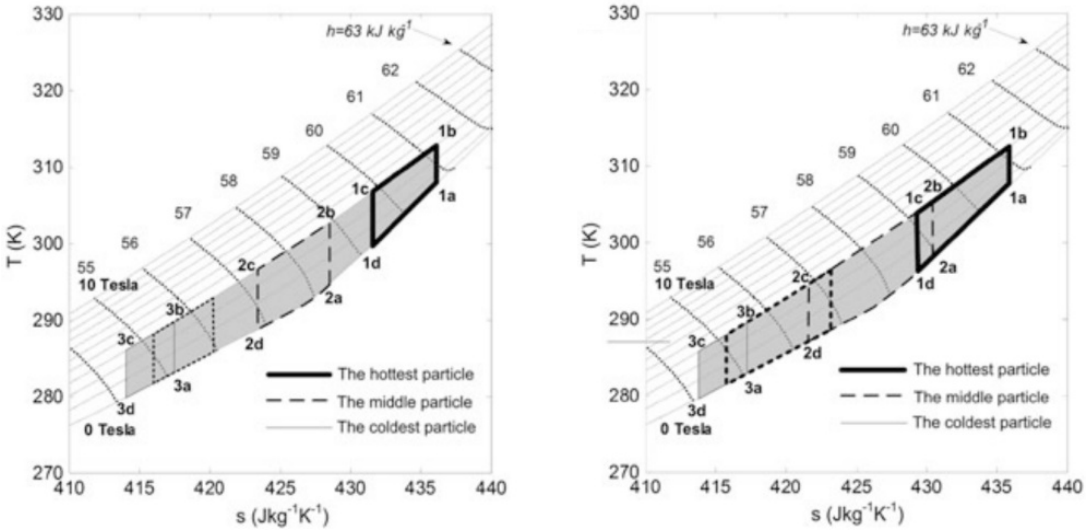


Figura 48. Diagramma T-S di un AMR funzionante con ciclo di Brayton per differenti particelle situate in differenti parti del rigeneratore. Con la linea grossa continua si indica una particella nella parte più calda del rigeneratore, con la linea tratteggiata una particella nella parte di media temperatura del rigeneratore e con la linea puntinata una particella nella parte più fredda del rigeneratore. Il grafico di sinistra rappresenta un funzionamento con minor coefficiente di utilizzazione che a destra. [46]

Quindi nell'AMR non c'è sovrapposizione dei cicli interni nello stesso istante come accade in un sistema a cascata, tuttavia come già accennato i cicli termodinamici possono sovrapporsi ma in istanti diversi, ciò si può notare dalla figura 48. Al grafico di sinistra corrisponde un coefficiente di utilizzazione minore che a quello a destra, ciò vuol dire che con maggiori flussi di fluido ho più sovrapposizione dei cicli termodinamici delle varie particelle e serve quindi più lavoro nell'applicazione del campo magnetico, inoltre un flusso troppo elevato potrebbe causare un passaggio di fluido involontario dalla parte più calda dell'AMR fino al CHEX. D'altro canto però con poco flusso si rischia di non avere abbastanza capacità termica per gestire l'intera mole di energia in gioco nell'AMR. Si tratterà quindi di ottimizzare il coefficiente di utilizzazione per avere un buon potere frigorifero e un buon intervallo di temperature.
Bisogna anche notare che nell'applicazione pratica, per quanto il campo magnetico sia forte, la magnetizzazione del materiale magnetocalorico non sarà istantanea per cui ci sarà un inevitabile scambio di calore col fluido termovettore presente nell'AMR durante la variazione del campo magnetico. Perciò si dovrebbe parlare di magnetizzazioni o demagnetizzazioni quasi-adiabatiche. Più la magnetizzazione e demagnetizzazione sono effettuate velocemente meno perdite per trasferimento di calore ci saranno. In sostanza non si operano veri e propri cicli Brayton ma cicli simili al Brayton (in inglese "Brayton-like").
Considerazioni simili valgono anche per gli altri cicli termodinamici che tratto a fine capitolo.

Ciò che caratterizza i diversi AMR, oltre alla distinzione tra lineari e rotanti, è la diversa geometria e forma con cui il materiale magnetocalorico può essere disposto all'interno del rigeneratore.
Le quattro geometrie possibili sono illustrate in figura 49:

a) "perforated-plate AMR" ovvero a lamine perforate
b) "parallel-plate AMR" ovvero con lamine parallele
c) "wires-like AMR" ovvero a fili
d) "packed-bed AMR" ovvero a letto compatto

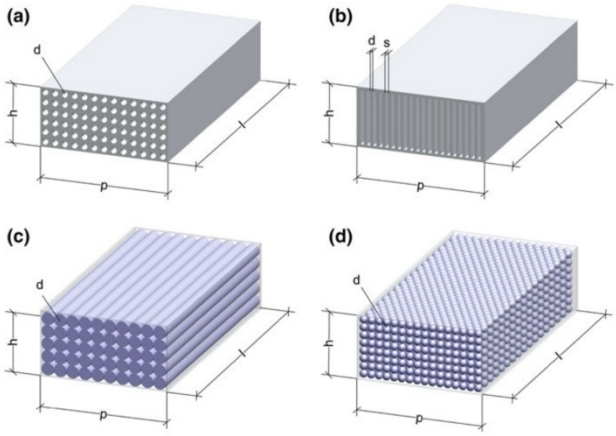


Figura 49. Quattro diverse geometrie che può assumere l'AMR. [46]

I "parallel-plate AMRs" e i "packed bed AMRs" sono quelli più largamente usati.
I "parallel plate AMRs" possono avere diversi spessori, spaziature e orientamenti:
paralleli al campo magnetico (Figura 50 A-B) o perpendicolari al campo magnetico (Figura 50 C);
I "packed-bed AMRs" possono avere strutture diverse:
riempiti con cilindri (Figura 50 D), con polvere (Figura 50 E) o con sfere (Figura 50 F).

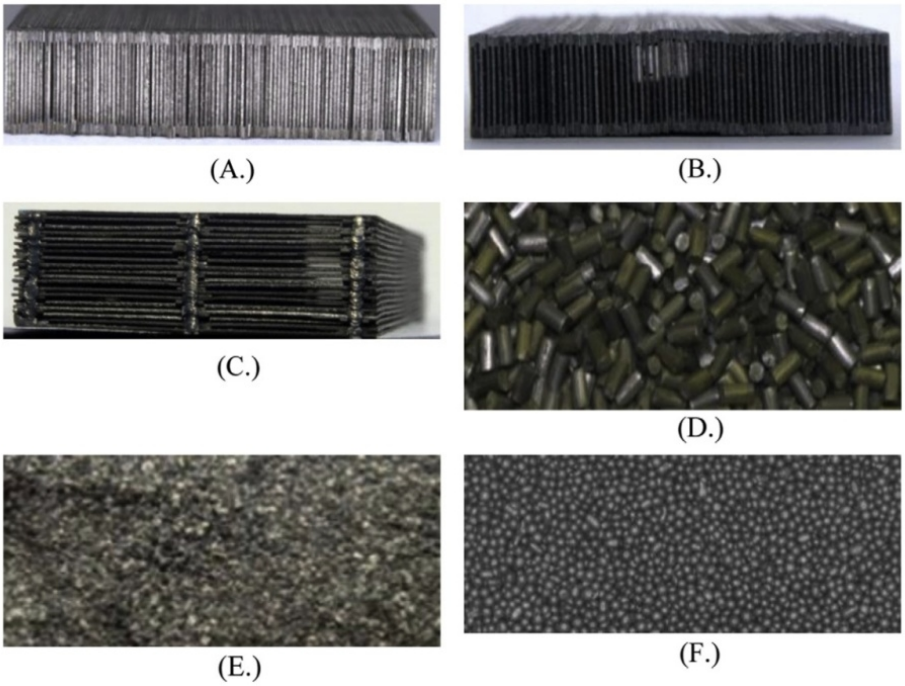


Figura 50. Foto delle diverse configurazioni di "parallel-plate AMR" (A,B,C) e "packed-bed AMR" (D,E,F). [47]

Nella figura 50 i "parallel-plate AMRs"(A) e (B) differiscono per spaziatura: (A) ha 0,1 mm tra una lamina e l'altra e (B) 0,25 mm. J. Tusek, A. Kitanovski *et al* [47] hanno confrontato le prestazioni, nel loro refrigeratore lineare, dei vari tipi di AMR di figura 50.
Tra i "parallel-plate AMRs" quello più performante (*COP*, potere frigorifero e intervallo di temperature) è l'AMR (A), ciò indica che è meglio avere spaziature più piccole e lamine parallele al campo magnetico.
Le spaziature più piccole offrono un'area più elevata di scambio termico, ma ci si aspetta che esista un spaziatura ottimale appena sotto i 0,1 mm perché un valore più piccolo comporta anche più perdite di pressione. Le lamine parallele al campo magnetico sono preferibili perchè forniscono un effetto magnetocalorico migliore del (C) perché quest'ultimo ha un più grande fattore di demagnetizzazione.
Tra i "packed-bed AMRs" quello più performante è l'AMR (F) che è riempito con sfere. Il principale motivo è che i cilindri e la polvere hanno particelle con più gradi di libertà nello spazio e quindi possono essere orientate casualmente nell'AMR diminuendo l'omogeneità della distribuzione di particelle e creando dei vuoti nel flusso del fluido termovettore.
Generalmente i "parallel-plate AMRs" sono più performanti dei "packed-bed AMRs" nonostante le proprietà di scambio termico siano migliori nell'AMR riempito con sfere, ciò potrebbe essere dovuto a una più grande e disomogenea distribuzione delle particelle e un più grande numero di vuoti nel flusso del fluido quando ci sono sfere invece che lamine.

6.5 Confronto tra i vari tipi di refrigeratori magnetici

I refrigeratori rotanti permettono un funzionamento più continuo rispetto ai lineari in quanto questi ultimi come non sovrappongono le fasi operative dell'AMR. Per raggiungere un funzionamento continuo con refrigeratori lineari è necessario ricorrere a macchine con un doppio AMR e un sistema di valvole e pistoni che permettano una sincronizzazione del flusso del fluido termovettore con il campo magnetico. I sistemi lineari sono più affidabili e relativamente facili da implementare ma possono essere molto ingombranti e avere grandi forze inerziali che ne limitano sia la frequenza operativa sia l'efficienza meccanica. Le frequenze tipiche dei refrigeratori lineari variano da 0,2 a 1 Hz.
Nelle macchine rotanti le forze inerziali hanno poco impatto perché il movimento rotatorio è di per sé più bilanciato e stabile, di conseguenza permettono delle frequenze più elevate con un AMR più piccolo e un sistema di magneti più compatto. Ciò vuol dire un minor lavoro per il moto relativo tra AMR e i magneti e quindi una potenziale migliore efficienza complessiva della macchina. Però possono essere più complessi in termini di sigillatura e perdite di fluido. Vari prototipi rotanti hanno raggiunto frequenze di 4 Hz ma in letteratura sono riportati esempi che arrivano anche a 10 Hz.
Per quanto riguarda le tipologie dei magneti utilizzati, quelli permanenti, dato che hanno minor ingombro, nessun consumo e un minor costo, sono risultati i più adatti ad un uso domestico anche se possono arrivare solo fino a 2 T. I magneti superconduttori, invece, riescono ad offrire campi magnetici molto più intensi e con un flusso molto denso, ma visto che hanno un sistema complesso e costoso di raffreddamento del superconduttore sono più indicati per un uso industriale [44][48].

A partire dal 1978, anno della pubblicazione del prototipo di Steyert, sono aumentate in modo esponenziale le pubblicazioni di nuovi prototipi di refrigeratori magnetici.
Le modifiche apportate durante gli anni hanno mirato a una sempre più alta frequenza di funzionamento, all'uso di magneti permanenti sempre più forti e a una maggior compattezza delle macchine. Per questo motivo si è puntato di più sui refrigeratori rotanti. Per quanto riguarda la geometria dell'AMR per avere una miglior efficienza è stato sempre più usato l'AMR a lamine parallele.

Si riportano ora alcuni esempi di prototipi più recenti di refrigeratori magnetici rotanti.

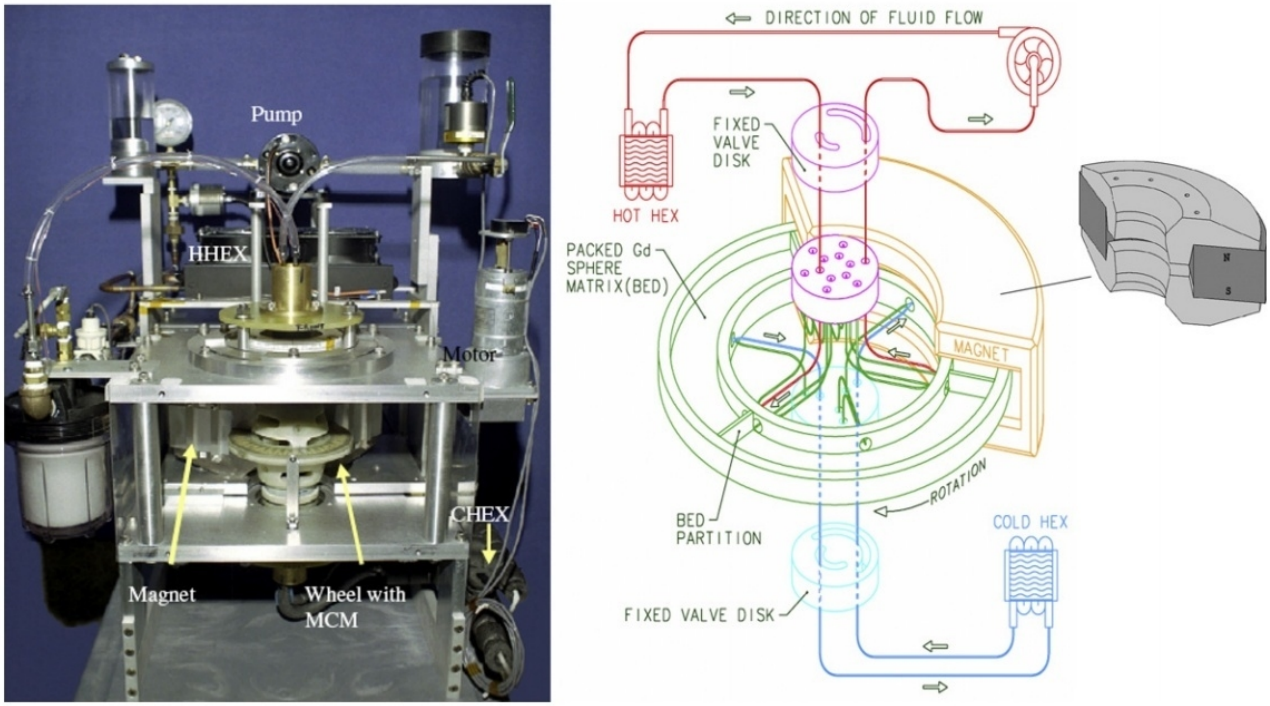


Figura 51. Refrigeratore magnetico rotante con magneti permanenti costruito da Zimm e collaboratori all' "Astronautics Corporation of America". [49][50]

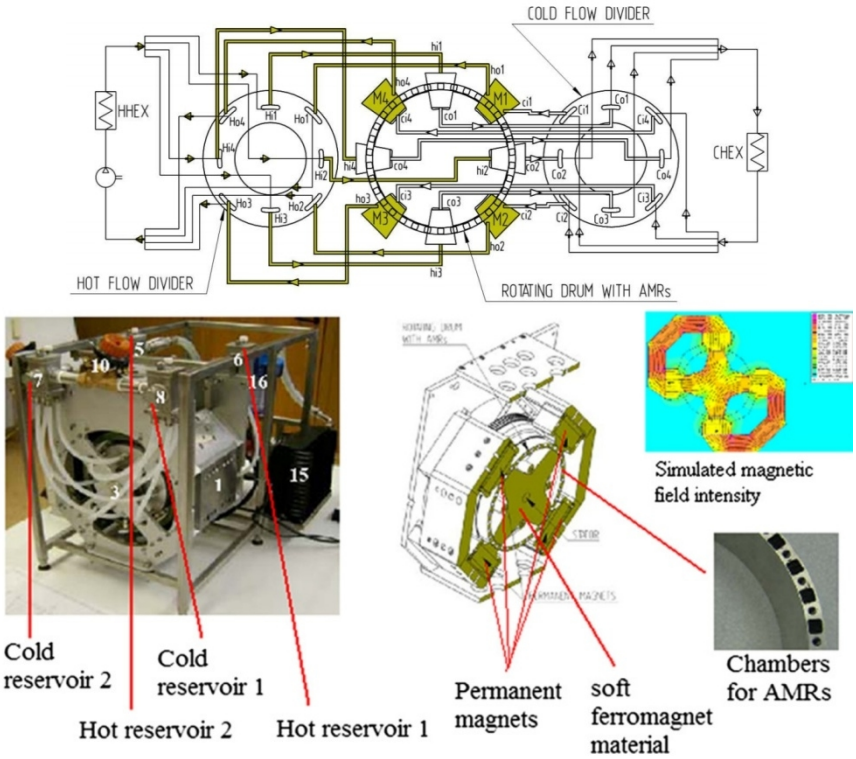


Figura 52. Refrigeratore magnetico rotante con magneti permanenti costruito all'Università di Ljubljana in Slovenia. [44]

In figura 51 e 52 sono riportati due refrigeratori rotanti che hanno il magnete permanente fisso e più AMR che vengono fatti ruotare per uscire e rientrare nel magnete.

Entrambi i prototipi necessitavano di particolari valvole per far entrare il flusso di fluido termovettore negli AMR giusti al momento giusto.
Il refrigeratore di Zimm *et al.* in figura 51 usava magneti permanenti che riuscivano a fornire un campo magnetico di 1,5 T con una frequenza di 4 Hz, raggiungeva un massimo intervallo di temperature di 25 K quando era in assenza di carico e un massimo potere frigorifero di 48 W quando c'era un intervallo quasi nullo di temperature, potenza sufficiente per un uso domestico. Usava sfere di gadolinio e sfere di GdEr con 0,25–0,5 mm e acqua con inibitori come fluido termovettore.
Il refrigeratore di Tusek *et al.* In figura 52 usava magneti permanenti che riuscivano a fornire un campo magnetico di 0,95 T con una frequenza di 4 Hz, raggiungeva un massimo intervallo di temperature di 7 K quando era in assenza di carico. Usava 600 g di lamine di gadolinio da 0,3 mm e acqua distillata come fluido termovettore.
Una delle migliori prestazioni trovate in letteratura per refrigeratori rotanti è stato ottenuta da Zimm et al. sempre all' "Astronautics Corporation of America" nel 2007, con la macchina in figura 53.

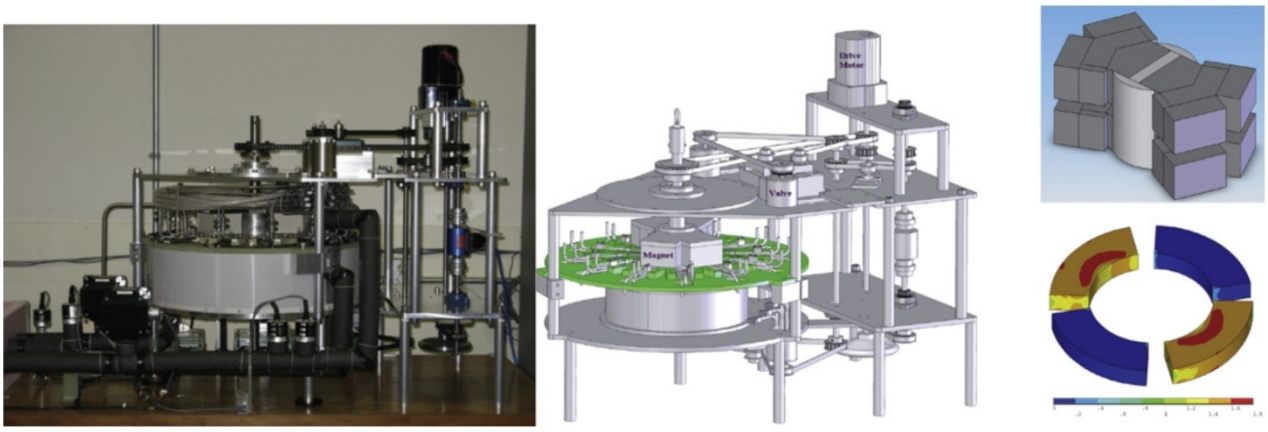


Figura 53. Refrigeratore magnetico rotante con magneti permanenti costruito da Zimm e collaboratori all' "Astronautics Corporation of America". [51]

In questo caso, invece, l'AMR era fisso e i magneti permanenti venivano fatti ruotare intorno agli AMR.
I magneti permanenti avevano una particolare struttura per riuscire a fornire 1,5 T. Funzionava con una frequenza di 4 Hz, raggiungeva un massimo intervallo di temperature di 12 K in assenza di carico e un massimo potere frigorifero di 220 W quando c'era un intervallo quasi nullo di temperature. Usava lamine parallele di gadolinio e acqua con inibitori come fluido termovettore. Il massimo intervallo di temperatura fu minore di quello che si aspettava, questo fu attribuito ad una non perfetta spaziatura tra le varie lamine che causava una caduta di pressione del fluido di 0,35 bar.
Il *COP* ottenuto però era discreto, con un intervallo di temperature ΔT quasi 0 è stato ottenuto un *COP* = 13, mentre con ΔT = 3,5 K si è ottenuto un *COP* = 8, infine con ΔT = 7 K si è avuto un *COP* = 4.
Nonostante la potenzialità maggiore dei refrigeratori rotanti, in letteratura le prestazioni migliori si sono ottenute con quelli lineari.
Tra i più efficienti refrigeratori lineari troviamo quello di Zimm *et al.* (figura 54) e di Gao *et al*. (figura 55).
Il refrigeratore in figura 54 fu costruito nel 1997 da Zimm in collaborazione con Pecharsky e Gschneidner coinvolgendo l' "Astronautics Corporation of America" e l' "AMES laboratory". E' stato il primo refrigeratore magnetico a funzionare per un tempo molto prolungato, questo prototipo ha funzionato per 5000 ore in un periodo di 18 mesi senza nessun problema significativo e con poca manutenzione. E' stato un significativo miglioramento dal momento che i precedenti prototipi funzionavano solo per pochi giorni.

La macchina usava un magnete superconduttore, raffreddato ad elio liquido, per generare 5 T di campo magnetico. Il materiale magnetocalorico era gadolinio disposto in letti compatti di sfere con un diametro medio tra 0,15 e 0,3 mm. Il massimo potere frigorifero era 600 W e il massimo *COP* era il 60% dell'efficienza di Carnot. Questa efficienza è chiamata efficienza exergetica o "Second-law efficiency". Il massimo intervallo di temperature raggiunto fu di 38 K, più precisamente tra 274 K e 312 K. Usando un intervallo di temperature di 10 K si ottenne un *COP* = 9,5 a cui corrisponde una efficienza exergetica del 35%.

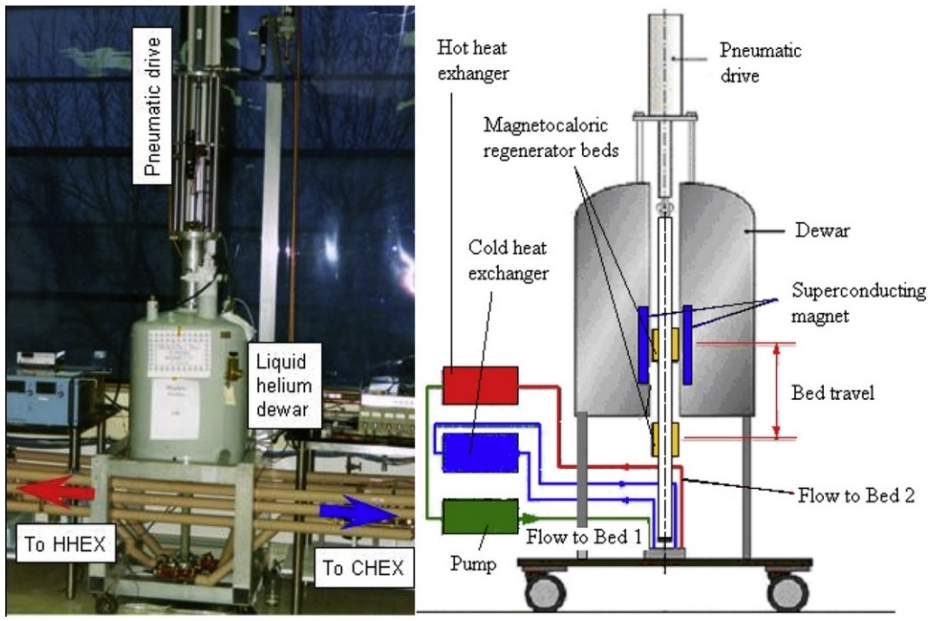


Figura 54. Refrigeratore magnetico lineare con magnete superconduttore presentato nel 1997 dall' "AMES laboratory of IOWA State University" in collaborazione con "Astronautics Corporation of America". [52]

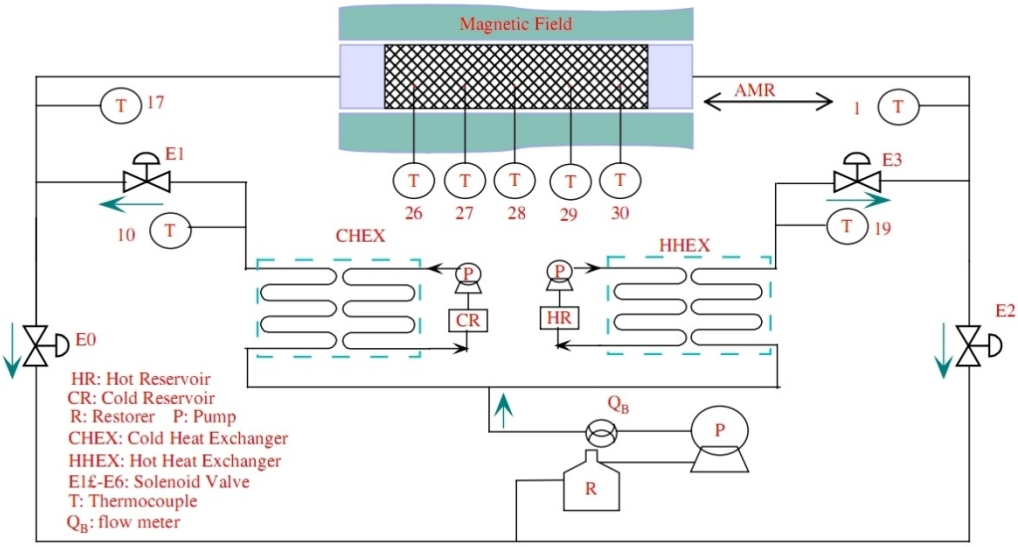


Figura 55. Diagramma schematico dei flussi in un refrigeratore magnetico lineare costruito dalla Xi'an Jiaotong University. [53]

Il refrigeratore in figura 55 di Gao *et al.* [53] usava un elettromagnete raffreddato ad acqua che generava un campo magnetico di 2,18 T. Il materiale magnetocalorico era gadolinio (particelle di 0,3-0,55 mm) e $Gd_5Si_2Ge_2$ (particelle di 0,3-0,75 mm) posti in parti differenti dell'AMR. L'AMR era un parallelepipedo rettangolare di dimensioni 140 x 76 x 36 mm. Usava acqua come fluido termovettore. La macchina poteva

operare con frequenze da 0,16 a 0,33 Hz e con un intervallo di temperature di 3 K raggiungeva un potere frigorifero massimo di 18,7 W quando si applicavano particelle di gadolinio sferiche con diametro medio 0,3 mm. Aumentando invece il diametro delle particelle, il potere frigorifero calava. Il *COP* massimo raggiunto per tale intervallo di temperature è stato 25 a cui corrisponde un'efficienza exergetica del 27%.

La grande maggioranza dei prototipi in letteratura usa gadolinio o al massimo le sue leghe. Riporto qui sotto un prototipo costruito recentemente da Jacobs *et al*. [54] che usa un diverso materiale magnetocalorico, la lega LaFeSiH, che aveva dimostrato in teoria un buon potenziale per una futura applicazione su larga scala.
Questo prototipo era un refrigeratore magnetico rotante che usava un magnete permanente che generava 1,44 T e veniva fatto ruotare intorno agli AMR fissi.
La macchina rotante usava degli AMR multistrato formati da leghe di LaFeSiH con differenti composizioni poste una in successione all'altra in modo che ciascuna operasse alla propria temperatura ottimale (figura 56) così da massimizzarne l'effetto magnetocalorico.

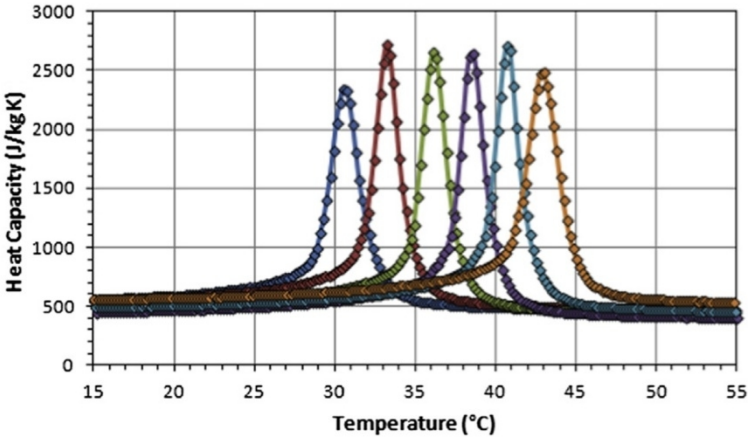


Figura 56. Curve del calore specifico al variare della temperature delle varie composizioni di LaFeSiH usate nel refrigeratore magnetico rotante di Jacbos *et al*. [54]

Il materiale magnetocalorico era posto in letti compatti di sfere con diametri tra 0,177 e 0,246 mm, la massa totale di LaFeSiH era di 1,52 kg.
Il prototipo ha avuto un'efficienza inferiore alle attese ottenendo un *COP* di 1,9 per un intervallo di temperature di 11 K. Questo dimostra che anche se la teoria prevede ottime efficienze per i materiali con transizione del primo ordine rimangono ancora da risolvere alcuni problemi tecnologici. Tuttavia questa macchina ha dimostrato un sorprendente potere frigorifero ovvero 2502 W per un intervallo di temperature di 11 K che arriva fino a 3 kW per $\Delta T = 0$ K.

6.6 Note sul COP dei refrigeratori magnetici

Tutti i refrigeratori presentati nel paragrafo 6.5 usavano il ciclo Brayton. Nel paragrafo 5.7 i valori del *COP* ricavati a partire da dati sperimentali mostrano le potenzialità teoriche massime del ciclo Brayton.
Ma i valori del *COP* dei refrigeratori magnetici reali risultano inevitabilmente inferiori, perché ci sono delle perdite che a livello teorico non vengono considerate:

- Perdite dovute all'attrito associato al moto relativo tra gli AMR e i magneti
- Perdite dovute al motore elettrico
- Perdite di pressione del fluido termovettore che scorre attraverso la struttura porosa del materiale magnetocalorico e attraverso i tubi dell'impianto
- Perdite dovute alle pompe

Come già accennato al paragrafo 6.4 al flusso del fluido termovettore è associato un coefficiente di utilizzazione ottimale, ma le perdite di potenza associate al flusso attraverso le strutture porose rimangono comunque significative. Sono invece meno rilevanti le perdite di pressione del flusso lungo i tubi dell'impianto e le perdite dovute al motore elettrico e alle pompe.

6.7 Analisi delle prestazioni di differenti cicli termodinamici in un AMR

Nel paragrafo 6.4 sono descritte le fasi operative di un AMR che realizza un ciclo Brayton. Ma questo non è l'unico ciclo termodinamico con cui un AMR può operare, ne sono stati proposti altri nuovi e promettenti.
Questo porta non solo a un potenziale miglioramento nelle prestazioni dei refrigeratori magnetici, ma anche una riduzione della massa richiesta per i magneti e dei costi generali di un refrigeratore magnetico.
In passato sono già stati considerati differenti ciclo magneto-termodinamici ma nessuno studio includeva una analisi di questi cicli in un AMR. Dopo l'anno 2000 la maggior parte degli articoli pubblicati sono relativi solo a specifici e singoli cicli magneto-termodinamici alternativi [27] oppure a studi termodinamici di base [10] ma nessuna ricerca sistematica di questi cicli applicati ad un AMR è stata fatta fino al 2013 quando U. Plaznik, J. Tusek *et al*. [55] pubblicarono la loro ricerca.
Per ottenere cicli alternativi bisogna usare differenti combinazioni di magnetizzazione e demagnetizzazione e del flusso di fluido termovettore. Difatti per poter ottenere magnetizzazioni e demagnetizzazioni isoterme, piuttosto che adiabatiche, bisogna che in quel esatto lasso di tempo scorra del fluido per tenere il materiale a temperatura costante. La trasformazione isoterma ideale però si realizza solo quando il calore generato nel materiale magnetocalorico a causa dell'MCE è uguale al calore trasferito dal materiale al fluido termovettore. Dal momento che le proprietà dei materiali magnetocalorici nell'AMR sono funzione della temperatura e del campo magnetico, il calore generato dall'MCE non è costante lungo l'AMR, quindi per avere un processo isotermico il flusso del fluido termovettore dovrebbe cambiare nel tempo e nelle diverse parti dell'AMR. Nelle applicazioni reali ciò è difficile da ottenere ed è per questo che si può solo parlare di processi quasi-isotermici.
Per ottenere dei processi ottimali devono essere quindi studiate in modo preciso le tempistiche che devono avere i flussi e le variazioni del campo magnetico. In figura 57 sono riportati per ogni ciclo termodinamico gli andamenti, al variare del tempo, dei flussi (in rosso tratteggiato) e del campo magnetico (in verde) utilizzati nell'esperimento di Plaznik, J. Tusek *et al*. [55]. La figura 57a riguarda il ciclo Brayton, la figura 57b il ciclo Ericsson, la figura 57c un ciclo ibrido Brayton-Ericsson.
In figura 58 sono riportati i cicli termodinamici corrispondenti, dal momento che ogni particella opera il proprio ciclo termodinamico, è impossibile mostrare tutti i processi di un AMR, quindi sono riportati i cicli solo di tre particelle: la più calda, la più fredda e una intermedia.

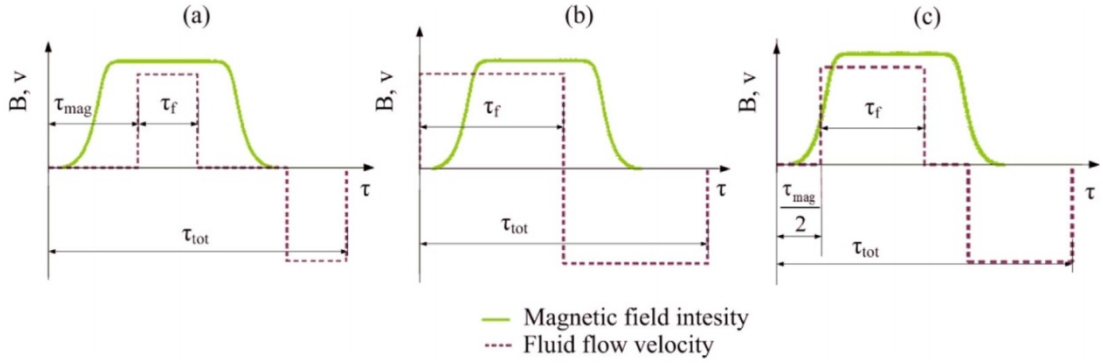


Figura 57. Regimi di lavoro per differenti cicli termodinamici con un AMR: (a) Brayton, (b) Ericsson, (c) ibrido Brayton-Ericsson. [55]

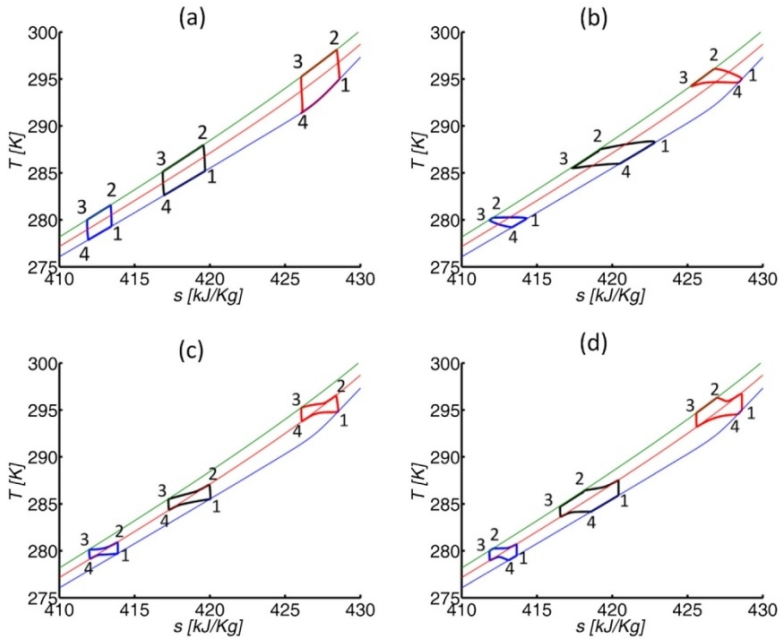


Figura 58. Cicli di refrigerazione magnetica in un AMR: (a) Brayton, (b) Ericsson, (c) Carnot, (d) ibrido Brayton-Ericsson. [55]

Plaznik, J. Tusek *et al*. [55] hanno confrontato le prestazioni di questi cicli termodinamici con la stessa macchina con cui erano stati confrontati i "parallel-plate AMRs" e i "packed-bed AMRs" nel paragrafo 6.4. Hanno utilizzato un refrigeratore lineare che usava quattro magneti permanenti per generare 1,15 T e usava materiali ferromagnetici dolci per guidare i flussi magnetici dentro i traferri. Il processo di magnetizzazione e demagnetizzazione dell'AMR era fornito dal movimento dei magneti permanenti che erano mossi e controllati da un cilindro pneumatico. Il materiale magnetocalorico utilizzato era gadolinio disposto in lamine parallele spesse 0,25 mm e spaziate di 0,1 mm. Il fluido termovettore era una soluzione di acqua (70%) e glicole etilenico (30%). La macchina era progettata per sostenere veloci e semplici cambiamenti di condizioni operative come la portata del fluido e la frequenza. Il tempo di magnetizzazione o demagnetizzazione rimaneva comunque piuttosto lento, di conseguenza le frequenze e il potere frigorifero erano relativamente bassi. In figura 59 si riportano schema e foto del refrigeratore.

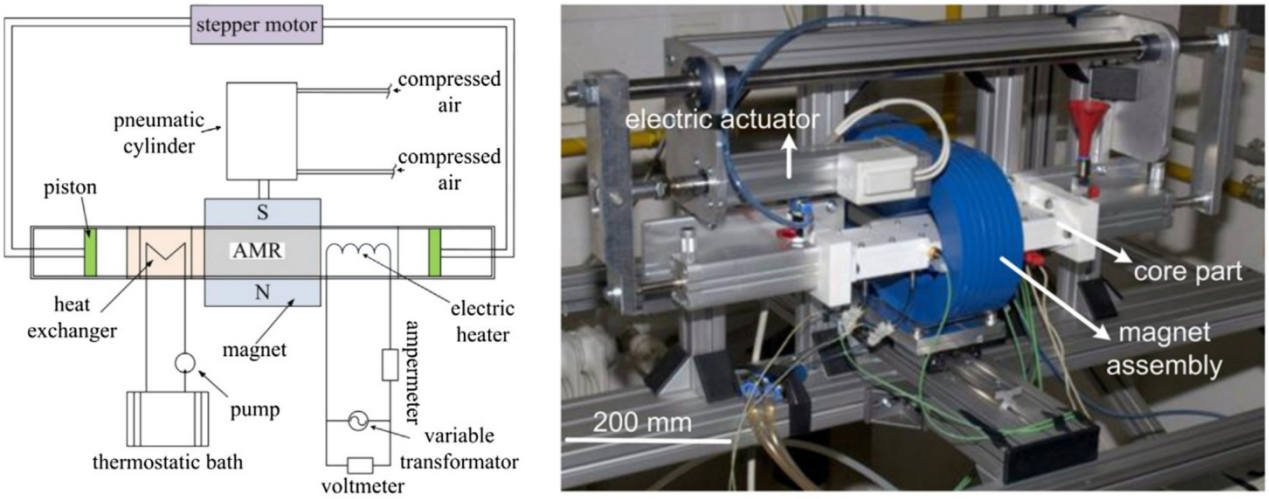


Figura 59. Schema e foto del refrigeratore lineare di Plaznik, J. Tusek *et al*. [47][55]

I risultati ottenuti in questo esperimento sono riportati in figura 60.

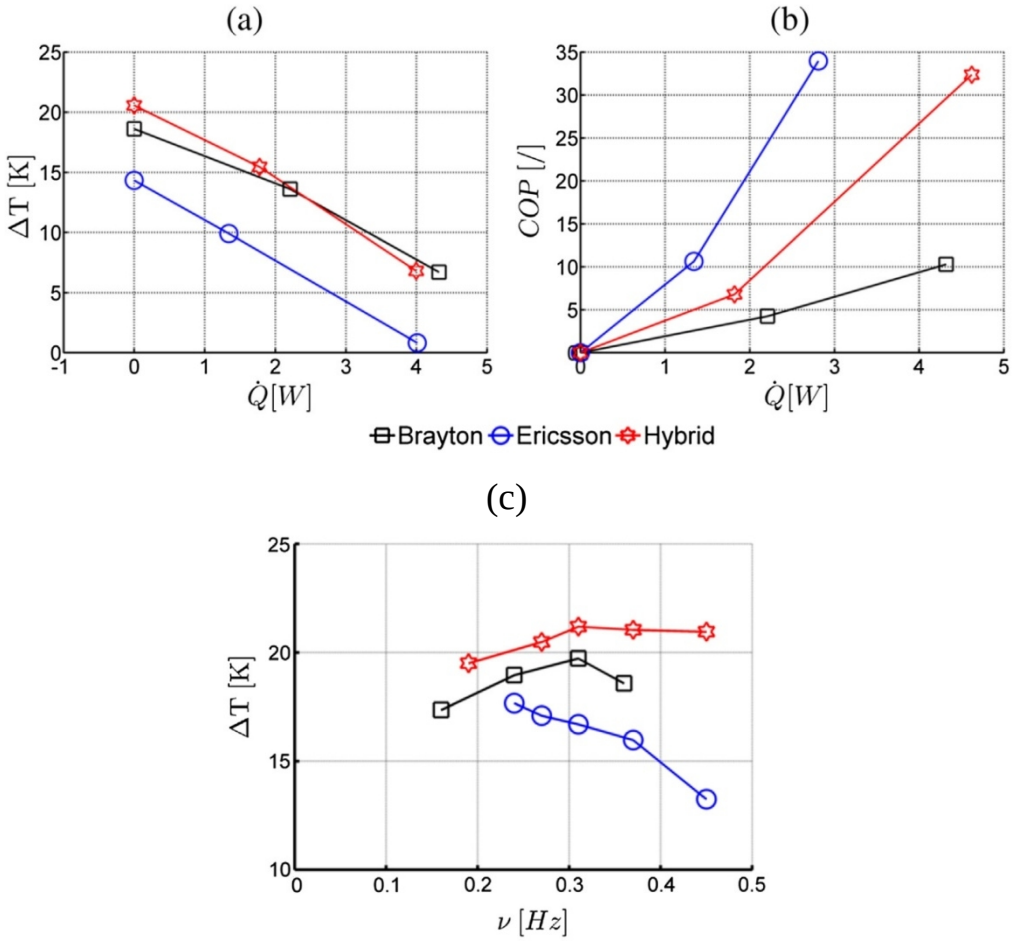


Figura 60. (a) Andamento dell'intervallo delle temperature tra le sorgenti **Δ**T al variare della potenza frigorifera
(b) Andamento del *COP* al variare della potenza frigorifera
(c) Andamento del **Δ**T al variare della frequenza di funzionamento. [55]

Dalla figura 60b si vede che a parità di potenza frigorifera con il ciclo Ericsson si raggiungono *COP* decisamente più elevati rispetto al Brayton invece dalla figura 60a si nota che a pari ΔT il ciclo Brayton riesce ad avere potenze frigorifere più elevate.
Ciò conferma le supposizioni che ho fatto alla fine del capitolo 5 che erano basate solamente su un ragionamento teorico termodinamico.
Si può osservare inoltre che il ciclo ibrido Brayton-Ericsson riesce a raggiungere potenze frigorifere migliori rispetto al ciclo Ericsson (figura 60a), *COP* migliori rispetto ciclo Brayton (figura 60b) e parità di frequenza riesce ad ottenere un intervallo di temperature più ampio sia rispetto al ciclo Brayton sia rispetto al ciclo Ericsson.
In un AMR il ciclo ibrido Brayton-Ericsson risulta nel complesso più performante, arrivando ad alzare la differenza di temperature operabile del 10% rispetto a quella raggiunta col ciclo Brayton.
Si arriva alla conclusione che scegliendo un ciclo termodinamico ottimale, le prestazioni di un refrigeratore magnetico possono essere migliorate. In futuro quindi la ricerca dovrebbe concentrarsi di più sullo sviluppo di nuovi cicli termodinamici.

Conclusione

Inizialmente l'interesse per tecniche alternative di refrigerazione è nato per i problemi legati alla distruzione dell'ozono stratosferico causata principalmente dai CFC che venivano usati come fluidi frigorigeni, poi, dopo che sono stati gradualmente sostituiti con HFC in seguito all'applicazione del protocollo di Montreal, l'interesse si è rafforzato perché gli HFC hanno un forte Global Warming Potential e quindi sono dei forti gas serra.

L'interesse sulla refrigerazione magnetica è legata al fatto che, come già Brown dimostrò [6], questa era intrinsecamente molto più efficiente della refrigerazione tradizionale, tanto che, come confermato più recentemente in letteratura, il ciclo di Brayton di refrigerazione magnetica può potenzialmente arrivare al 50-60% dell'efficienza del ciclo di Carnot inverso (paragrafo 5.7) contro il circa 40-42% dei cicli a compressione di vapore [9]. Inoltre questa tecnologia utilizza sostanze che non sono gas serra e non sono dannose per lo strato di ozono.

Molta dell'energia consumata dall'uomo è usata per il condizionamento e il riscaldamento degli ambienti. La refrigerazione magnetica, quindi, è diventata una tecnologia chiave anche in vista di un ulteriore passo avanti nell'efficienza energetica, tema fondamentale per ridurre le emissioni globali di CO_2.

In questa tesi ho presentato una rassegna dei diversi aspetti riguardanti questa tecnologia.

La refrigerazione magnetica è in grado di offrire una efficienza migliore dei refrigeratori convenzionali solo in alcuni prototipi che usano gadolinio e magneti superconduttori con campi magnetici molto elevati mentre è ancora lontana da questo obiettivo sui i prototipi che utilizzano materiali adatti ad una produzione su larga scala. Questo è principalmente dovuto al fatto che i materiali magnetocalorici migliori sono basati sul gadolinio o sulle sue leghe, un elemento molto raro e costoso non adatto a una produzione di massa. I materiali alternativi che hanno più attirato l'attenzione della ricerca sono quelli con una transizione di fase magnetica del primo ordine perché producono un effetto magnetocalorico più intenso. Il materiale riconosciuto dai vari ricercatori come il più promettente per una produzione su larga scala è la lega $LaFe_{13-x}Si_xH$, che offre buone prestazioni ad un costo contenuto. Questo materiale, però, come tutti i materiali con una transizione magnetica del primo ordine presenta delle problematiche come l'isteresi termica e magnetica che abbassano notevolmente le prestazioni del ciclo. Per risolvere questo problema, sono già state presentate soluzioni efficaci che coinvolgono l'effetto barocalorico, ma non hanno ancora trovato applicazioni pratiche efficienti. Gran parte della ricerca è quindi ancora concentrata sullo studio dei materiali. Ma negli ultimi anni si è rivelata importante anche la ricerca sui cicli magneto-termodinamici sui quali si sono fatti molti studi sia teorici che sperimentali. Nuove ricerche hanno dimostrato che alcuni cicli ibridi Brayton-Ericsson possono migliorare in modo significativo le prestazioni dei refrigeratori magnetici.

Ho infine illustrato lo stato dell'arte della realizzazione pratica dei refrigeratori magnetici mettendo a confronto le diverse soluzioni proposte in letteratura. Sembra che i refrigeratori rotanti essendo più compatti, più continui nel loro funzionamento e più stabili da un punto di vista meccanico, siano i più adatti per una futura produzione su larga scala. D'altra parte, i magneti che sembrano più adatti per la refrigerazione industriale sono quelli superconduttori perché permettono di ottenere una maggior efficienza complessiva di refrigerazione mentre per un uso domestico sono più indicati i magneti permanenti perché hanno un minor ingombro, un minor costo e non consumano energia.

Quando saranno stati risolti in modo efficace i problemi presentati e saranno maturate le relative tecnologie, la refrigerazione magnetica sarà pronta a sostituire quasi completamente quella convenzionale.

Bibliografia

[1] E. Warburg. Magnetische Untersuchungen. I. Über einige Wirkungen der Coërcitivkraft Ann Phys, 13 (1881), pp. 141-164

[2] P. Weiss, A. Piccard. Sur un nouveau phénomènemagnétocalorique. Compt Rend Ac Sci, 166 (1918), p. 352

[3] P. Debye. Einige bemerkungenzur magnetisierungbeitiefer, temperatur Annals of Physics, 81 (1926), pp. 1154-1160

[4] W.F. Giauque. A thermodynamic treatment of certain magnetic effects, A proposed method of producing temperatures considerably below 18 absolute. Journal of the American Chemical Society, 49 (1927), pp.1864-1870

[5] W.F. Giauque, D.P. MacDougall. Attainment of temperatures below 1 K absolute by demagnetization of $Gd_2(SO_4)_3{\cdot}8H_2O$. Physical Review Letters, 43 (9) (1933), p. 768

[6] G.V. Brown. Magnetic heat pumping near room temperature. Journal of Alloys and Compounds, 47 (1976), pp. 3673-3680

[7] V.K. Pecharsky, K.A.Gscdneidner Jr. Giant magnetocaloric effect in $Gd_5(Si_2Ge_2)$. Physical Review Letters, 78 (1997), pp. 4494-4497

[8] J.U. Ahamed, R. Saidur, H.H. Masjuki. A review on exergy analysis of vapor compression refrigeration system. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 15 (2011), pp. 1593-1600

[9] A. Cavallini, L. Mattarolo. Termodinamica Applicata. CLEUP editore, Padova, 1992, cap.13, pag.464

[10] J. Romero Gomez, R.Ferreiro Garcia, A. De Miguel Catoira, M. Romero Gomez. Magnetocaloric effect: A Review of the thermodynamic cycles in magnetic refrigeration. Renewable and Sustainable Energy Reviews. Volume 17, January 2013, Pages 74-82

[11] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr. Some common misconception concerning magnetic refrigerant materials. J Appl Phys, 90 (9) (2001), pp. 4614-4622

[12] Yu BF, Gao Q, Zhang B, Meng XZ, Chen Z. Review on research of room temperature magnetic refrigeration. International Journal of Refrigeration 2003;26:622–36.

[13] Liu J., T. Gottschall, K.P. Skokov, J.D. Moore, O. Gutfleisch. Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions. Nat. Mater, 11 (2012), pp. 620-626

[14] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr. $Gd_5(Si_xGe_{1-x})$ 4: An extremum material. Advanced Materials, 13, 683-686 (2001)

[15] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr. The giant magnetocaloric effect of optimally prepared $Gd_5Si_2Ge_2$. Journal of Applied Physics 93, 4722 (2003);

[16] C. Magen, L Morellon, PA Algarabel, MR Ibarra *et al*. Hydrostatic pressure control of the magnetostructural phase transition in $Gd_5Si_2Ge_2$ single crystals. Physical Review B 72, 024416 (2005)

[17] L. Mañosa, X. Moya, A. Planes, O. Gutfleisch *et al*. Effects of hydrostatic pressure on the magnetism and martensitic transition of Ni–Mn–In magnetic superelastic alloys. Applied Physics Letters 92, 012515 (2008)

[18] J. Lyubina, K. Nenkov, L. Schultz, and O. Gutfleisch. Multiple Metamagnetic Transitions in the Magnetic Refrigerant $La(Fe,Si)_{13}H_x$. Phys. Rev. Lett. 101, 177203

[19] V.K.Pecharsky, K.A.Gschneidner Jr., Ya.Mudryk, Durga Paudyal. Making the most of the magnetic and lattice entropy changes. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. Volume 321, Issue 21, November 2009, Pages 3541-3547

[20] B.R. Hansen, L. Theil Kuhn, C.R.H. Bahl, M. Lundberg, C. Ancona-Torres. Properties of magnetocaloric $La(Fe,Co,Si)_{13}$ produced by powder metallurgy. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 322 (2010), pp. 3447-3454
[21] Yu B., Liu M., P.W. Egolf, A. Kitanovski. A review of magnetic refrigerator and heat pump prototypes built before the year 2010. Int. J. Refrigeration, 33 (2010), pp. 1029-1060
[22] C.R. Cross, J.A. Barclay, A.J. De Gregoria, S.R. Jaeger, J.W. Johnson. Proceedings of the cryogenic engineering conference, Saint Charles, IL, June 14–18, 1987. Advances in Cryogenic Engineering 33 (1988) 767–775.
[23] U. Lucia. General approach to obtain the magnetic refrigeretion ideal coefficient of performance *COP*. Physica A: Statistical Mechanics and its Applications Volume 387, Issue 14, 1 June 2008, Pages 3477-3479
[24] C. Kittel. Introduction to Solid State Physics, 8th Edition. Wiley. p. 325.
[25] U. Lucia. Second law analysis of the ideal Ericsson magnetic refrigeration. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 15 (2011), pp. 2872-2875
[26] Gildas Guidet *et al.* Performance characteristics of a magnetic Ericsson refrigeration cycle using Gd_xDy_{1-x} as the working substance. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. Volume 350, January 2014, Pages 50-54
[27] Yu BingFeng, Zhang Yan *et al*. Research on performance of regenerative room temperature magnetic refrigeration cycle. International Journal of Refrigeration 29 (2006) 1348-1357
[28] Junyi Wang, Gildas Diguet *et al*. Performance Characteristics of a Magnetic Ericsson Refrigeration Cycle Using $La(Fe_{0.88}Si_{0.12})_{13}H_1$ or Gd as the Working Substance, Advanced Materials Reaserch Vols. 631-632.322
[29] Z.C Xu, G.X Lin, J.C Chen. A Gd_xHo_{1-x}-based composite and its performance characteristics in a regenerative Ericsson refrigeration cycle. Journal of Alloys and Compounds 639 (2015) 520-525
[30] Gildas Diguet, Guoxing Lin, Jincan Chen. Effect of geometrical shape of the working substance Gadolinium on the performance of a regenerative magnetic Brayton refrigeration cycle. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 326 (2013) 103-107
[31] F.A.Cotton, G.Wilkinson. Chimica Inorganica; trad.it. G.G Bombi, S.Bresadola, L.Cattalini, A.Peloso; Casa editrice Ambrosiana, Milano 1968 (ed. orig. Advanced Inorganic Chemistry, Interscience Publishers, New York 1967). Pag. 640
[32] R.K. Pathria, Statisitcal Mechanics, Pergamon Press Ltd, Oxford, 1972, pp.51-92
[33] S.Y. Dan, A.M. Tishin. Magnetic phase transitions and magnetothermal properties of gadolinium Physical Review B, 57 (1998), pp. 3478-3490
[34] Z. Xu, J. Guo, G. Lin, J. Chen. Optimal thermoeconomic performance of an irreversible regenerative ferromagnetic Ericsson refrigeration cycle. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. Volume 409, 1 July 2016, Pages 71-79
[35] Y. Yang, J. Chen, J. He, E. Brück. Parametric Optimum analysis of an irreversibile regenerative magnetic refrigeration cycle. Physica B 364 (2005) 33-42
[36] J. He , J. Chen & C. Wu (2006) The performance characteristics of a magnetic Brayton refrigeration cycle for different regeneration cases, International Journal of Ambient Energy, 27:3, 141-148
[37] Z. Xia Y. Zhang, J.Chen, G.Lin. Performance analysis and parametric optimal criteria of an irreversibile magnetic Brayton-refrigerator. Applied Energy. Volume 85, Issues 2–3, February–March 2008, Pages 159-170
[38] J.Z. He, X. Wu, X.Fa Deng. Performance characteristics of an irreversible magnetic Brayton refrigeration cycle. International Journal of Refrigeration, Volume 31, Issue 1, 2008, Pages 138-144

[39] H. Wang and S. Liu. Optimization of the performance characteristics in an irreversible magnetic Brayton refrigeration cycle. Physica Scripta, Volume 77, Number 6, May 2008
[40] Wang H, WuG X. Optimization of the performance characteristics in an irreversible re generation magnetic Brayton refrigeration cycle. Sci China-Phys MechAstron,2012, 55: 187–194
[41] Gildas Diguet, Guoxing Lin, Jincan Chen. Performance characteristics of magnetic Brayton refrigeration cycle using Gd, $Gd_{0.74}Tb_{0.26}$, $(Gd_{3.5}Tb_{1.5})Si_4$ as the working substance. International Journal of Refrigeration 35 (2012) 1035-1042
[42] Gildas Diguet, Guoxing Lin, Jincan Chen. Performance characteristics of an irreversibile regenerative magnetic Brayton refrigeration cycle using $Gd_{0.74}Tb_{0.26}$ as the working substance. Cryogenics 52 (2012) 500-504
[43] W.A. Steyert, 1978b. High temperature refrigerator, US patent No. 4107935
[44] J.Tusek, S. Zupan *et al*. Magnetic Cooling: Development of a Magnetic Refrigerator. Journal of Mechanical Engineering 55 (2009)5, 293-302
[45] J.L. Hall, C.E. Reid, I.G. Spearing *et al*. Thermodynamic consideration for the design of active magnetic refrigerators. Adv Cryog Eng 41:1653-1659
[46] A. Kitanovski, J. Tusek, U. Tomc *et al*. Magnetocaloric Energy Conversion: From Theory to Applications. Ed. Springer 2015, ISSN 1865-3537
[47] J. Tusek, A. Kitanovski *et al*. A comprehensive experimental analysis of gadolinium active magnetic regenerators. Applied Thermal Engineering 53 (2013) 57-66
[48] J.Romero Gomez, R.Ferreiro Garcia *et al*. A review of room temperature linear reciprocating magnetic refrigerators. Renewable and Sustainable Energy Reviews 21 (2013) 1-12
[49] C. Zimm, A. Boeder *et al*. Design and performance of a permanent magnet rotary refrigerator. In: Proceedings of the First International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature, Montreux, Switzerland, 27-30 September 2005. International Institute of Refrigeration, Paris, pp. 367-376
[50] C. Zimm, A. Boeder *et al*. Design and performance of a permanent-magnet rotary refrigerator. International Journal of Refrigeration Volume 29 Issue 8 (2006), 1302-1306
[51] C. Zimm,C., J. Auringer *et al*. Design and initial performance of a magnetic refrigerator with a rotating permanent magnet. In: Proceedings of the Second International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature, Portoroz, Slovenia,11-13 April 2007. International Institute of Refrigeration, Paris,pp.341-347.
[52] K.A. Gschneidner, V.K. Pecharsky. Thirty years of near room temperature magnetic cooling: Where we are today and future prospects. International Journal of Refrigeration 31 (2008) 945-961
[53] Q. Gao, B.F. Yu *et al*. Experimental investigation on refrigeration performance of a reciprocating active magnetic regenerator of room temperature magnetic refrigeration. International Journal of Refrigeration 29 (2006) 1274-1285
[54] S.Jacobs, J. Auringer *et al.* The performance of a large-scale rotary magnetic refigerator. International Journal of Refrigeration 37 (2014) 84-91
[55] U. Plaznik, J. Tusek, A. Kitanovski, A. Poredos. Numerical and experimental analyses of different magnetic thermodynamic cycles with an active magnetic regenerator. Applied Thermal Engineering 59 (2013) 52-59