



**Nuno Alexandre Dias
Fernandes**

**Aplicações do efeito magnetocalórico: design e
automatização de dispositivos.**



**Nuno Alexandre Dias
Fernandes**

**Aplicações do efeito magnetocalórico: design e
automatização de dispositivos.**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física, realizada sob a orientação científica do Prof. Doutor Vítor Amaral, Professor Associado com Agregação do Departamento Física da Universidade de Aveiro, e da co-orientação do Dr. Mário Reis, Investigador do Centro de Investigação em Materiais Cerâmicos e Compósitos.

Dedico este trabalho à minha família pelo incansável apoio.

o júri

presidente

Prof. Dr. Fernão Rodrigues Vístulo de Abreu
professor auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Prof. Dr. David Simon Schmool
professor auxiliar da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Doutor Mário de Souza Reis Junior
Investigador do Centro de Investigação em Materiais Cerâmicos e Compósitos

Prof. Dr. Vítor Brás de Sequeira Amaral
professor associado com agregação do Departamento Física da Universidade de Aveiro

agradecimentos

O trabalho desenvolvido ao longo desta dissertação contou com a valiosa contribuição de inúmeras pessoas e instituições.

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer aos meus dois orientadores: o Doutor Mário Reis e o Prof. Doutor Vítor Amaral, pelas suas qualidades humanas e por todo o apoio, empenho, confiança e permanente disponibilidade que demonstraram. Ao Prof. Doutor Joaquim Vieira, ao Doutor Daniel Rocco, ao Mestre João Amaral, e ao Licenciado José Leitão, do Grupo Magnetocalórico da Universidade de Aveiro pelo apoio concedido e pelas produtivas discussões científicas que contribuíram para o enriquecimento deste trabalho.

Gostaria de agradecer: à Universidade de Aveiro e ao CICECO pelos recursos que disponibilizaram e que permitiram o desenvolvimento deste trabalho.

Um agradecimento à Sara, por mais uma vez ter estado ao meu lado.

Finalmente, mas não menos importante, um agradecimento especial a toda a minha família, em especial os meus pais, e amigos que me encorajaram e apoiaram desde o primeiro momento.

A todos, o meu muito obrigado!

palavras-chave

Refrigeração magnética, design de magnetos permanentes, regenerador magnético activo, automatização.

resumo

O presente trabalho tem por objectivo o estudo de sistemas de refrigeração magnética, que tem vindo a ser apontada como uma alternativa aos sistemas de refrigeração convencionais; sendo uma tecnologia limpa e amiga do ambiente, uma vez que elimina o uso de gases que causam o efeito estufa e provocam a destruição da camada de ozono.

Deste modo, serão estudados sistemas de refrigeração magnética, dando particular importância ao design de magnetos permanentes, de forma a gerar campo magnético para um protótipo idealizado pelo grupo Magnetocalórico da Universidade de Aveiro.

Em adição a actividade acima mencionada, o presente trabalho também tem como objectivo automatizar um sistema de medidas de magneto-resistência, técnica de fundamental importância para os estudos das propriedades magnetocalóricas dos diversos materiais.

Índice

| | |
|---|-----|
| O júri..... | III |
| Agradecimentos..... | IV |
| Resumo..... | V |
| Índice..... | VI |
| | |
| 1 Introdução..... | 1 |
| 1.1 Motivação e objectivos..... | 1 |
| 1.2 Estrutura da tese..... | 2 |
| 2 O efeito magnetocalórico..... | 3 |
| 2.1 Teoria..... | 3 |
| 2.2 Medição do Efeito Magnetocalórico | 6 |
| 2.3 Aplicação do Efeito Magnetocalórico na refrigeração (Ciclos Magnéticos) | 8 |
| 3 Estado da arte dos materiais e dos protótipos..... | 11 |
| 3.1 Materiais | 11 |
| 3.2 Protótipos..... | 15 |
| 4 O protótipo da Universidade de Aveiro..... | 16 |
| 4.1 Design dos magnetos | 16 |
| 4.2 Equações e condições de Fronteira usadas nos programas de simulação..... | 26 |
| 5 Automatização de sistema de medidas de magneto-resistência. | 32 |
| 6 Conclusão e considerações finais | 35 |
| 7 Trabalhos Futuros | 36 |
| Referências | 37 |

1 Introdução

1.1 *Motivação e objectivos*

O efeito magnetocalórico corresponde ao aquecimento de um material magnético quando ele é colocado sob a influência de um campo magnético, e ao correspondente arrefecimento quando ele é retirado deste campo. Todos os materiais magnéticos apresentam o efeito, mas ele é particularmente intenso para alguns materiais. O estudo do efeito magnetocalórico é importante tanto do ponto de vista académico quanto do ponto de vista aplicado.

Em aplicações, o efeito tem potencial para ser usado em processos de refrigeração, que se denomina de refrigeração magnética, apresentando a vantagem de ter eficiência maior que os processos convencionais de refrigeração, não só por envolver sólidos muito mais densos que os gases do processo convencional, mas também por prescindir destes gases, que são nocivos para o meio ambiente [1]. Por isso, a refrigeração magnética poderá ser uma tecnologia limpa e amiga do ambiente, evitando o uso de gases que causam o efeito estufa ou provocam a destruição da camada de ozono. Esta tecnologia pode ser utilizada em: frigoríficos/congeladores domésticos, ar condicionado doméstico; refrigeração em automóveis, refrigeradores portáteis; arrefecimento de componentes electrónicos; etc. Assim, é necessário desenvolver sistemas e materiais, que maximizem as potencialidades desta tecnologia.

Tomando como ponto de partida as considerações efectuadas anteriormente, o objectivo global deste trabalho consiste na investigação e desenvolvimento da tecnologia de refrigeração magnética. Esse estudo poderá ser dividido em três tópicos principais: estudo teórico dos princípios que são utilizados na refrigeração magnética; revisão dos principais materiais e protótipos utilizados; e simulação da geometria dos magnetos que serão utilizados no protótipo de refrigeração magnética a ser construído na Universidade de Aveiro pelo Grupo Magnetocalórico. Ainda, como parte deste trabalho, foi desenvolvido um programa em LabView para automatização de um sistema de medidas de magneto-resistência, técnica de fundamental interesse na compreensão do comportamento magnético de materiais com potencial de aplicação em dispositivos termo-magnéticos.

1.2 Estrutura da tese

A presente dissertação foi estruturada em sete capítulos, onde serão estudados diferentes aspectos da refrigeração magnética, desde a teoria, passando pelo estado da arte desta tecnologia, até à simulação de um componente de um sistema de refrigeração.

Neste primeiro capítulo, para além da descrição do contexto em que se insere o presente trabalho, são também focadas as motivações, os principais objectivos da dissertação e a estrutura da mesma.

No segundo capítulo pretende-se uma análise teórica do efeito magnetocalórico, assim como os métodos de medida do mesmo. Serão ainda abordados os ciclos de refrigeração magnética, que permitem que o efeito magnetocalórico possa ser utilizado em aplicações de refrigeração.

No capítulo 3 será feita análise dos materiais capazes de fornecer melhores resultados em refrigeração magnética e os sistemas que maximizam as trocas de calor do material magnético com o meio a refrigerar.

No quarto capítulo dar-se-á início aos resultados deste trabalho, onde será estudada, de forma detalhada, a geometria de magnetos para um sistema de refrigeração magnética inovador, idealizado pelo Grupo Magnetocalórico da Universidade de Aveiro.

No capítulo 5 é apresentado um software para automatização de um sistema de medidas de magneto-resistência. Este software, desenvolvido em Labview, permite fazer medições com vários equipamentos em simultâneo e de forma autónoma.

Finalmente, nos capítulos 6 e 7 serão apresentadas as conclusões do trabalho realizado e apresentadas sugestões perspectivando uma investigação futura.

2 O efeito magnetocalórico

2.1 Teoria

Todos os materiais magnéticos apresentam Efeito Magnetocalórico (EMC), embora a intensidade do efeito dependa das características do material. A origem física do EMC é o acoplamento entre os momentos magnéticos do material e o campo aplicado, H , que altera a contribuição magnética da entropia do sólido.

A semelhança com a termodinâmica de um gás é evidente (Figura 1): a compressão isotérmica de um gás (aplica-se uma pressão e a entropia diminui) é análoga à magnetização isotérmica de um material paramagnético ou de um material ferromagnético (aplica-se um campo e a entropia magnética diminui), enquanto que a subsequente expansão adiabática do gás (baixa-se a pressão com entropia constante e a temperatura diminui) é equivalente à desmagnetização adiabática (remove-se o campo, a entropia total mantém-se constante e a temperatura diminui enquanto a entropia de magnetização diminuir).

A Figura 2 apresenta a entropia de um material ferromagnético perto da temperatura de Curie, T_c , em função da temperatura. O ponto de Curie é a temperatura em que um material muda de um estado ferromagnético para um estado paramagnético. Esta temperatura marca o limite das fases. Se a temperatura do material é maior que a de Curie ($T > T_c$), ele permanece na fase desordenada (paramagnética). Se o material é arrefecido abaixo da temperatura de Curie ($T < T_c$), passa para a fase ordenada (ferromagnética). O efeito magnetocalórico é maior em torno da temperatura de Curie (diferente para cada material). Esta temperatura é importante porque um material apresenta o maior efeito magnetocalórico perto da temperatura de Curie.

Para entender a termodinâmica do EMC são mostrados, no diagrama, dois processos importantes:

- i. Adiabático: quando o campo magnético é aplicado adiabaticamente, a entropia total não se altera, logo a temperatura aumenta. O aumento adiabático da temperatura é uma medida do EMC do material.

$$\Delta T_{ad} = T_1 - T_0. \quad \text{Equação 1}$$

- ii. Isotérmico: quando o campo magnético é aplicado isotermicamente, a entropia total diminui e, conseqüentemente, a variação da entropia no processo é definida como

$$\Delta S_m = S(T_0, H_0) - S(T_0, H_1). \quad \text{Equação 2}$$

A variação adiabática da temperatura, ΔT_{ad} , e a variação isotérmica da entropia magnética, ΔS_m , são valores que caracterizam o EMC. As duas quantidades são funções da temperatura inicial, T_0 e da variação do campo magnético, $\Delta H = H_1 - H_0$.

Quanto a variação de entropia magnética, podemos obtê-la através da relação de Maxwell, entre H , a magnetização do material M , a temperatura T e a entropia S [2],

$$\left(\frac{\partial S(T, H)}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T}\right)_H . \quad \text{Equação 3}$$

Integrando a Equação 3 num processo isotérmico, obtém-se[3]

$$\Delta S_m(T, \Delta H) = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T}\right)_H dH . \quad \text{Equação 4}$$

Esta equação mostra que a variação da entropia magnética é proporcional à derivada da magnetização em ordem à temperatura a campo constante, e à variação do campo. Portanto, para medirmos o EMC, precisamos conhecer M (H,T).

Quanto a variação de temperatura adiabática (dS=0), podemos obtê-la através das relações termodinâmicas[2]:

$$S = S(T, H) \rightarrow dS = \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T dH + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H dT = 0 , \quad \text{Equação 5}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T dH = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H dT , \quad \text{Equação 6}$$

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH = \frac{C}{T} dT , \quad \text{Equação 7}$$

$$dT = \frac{T}{C} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH \quad \text{Equação 8}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = -\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_H , \quad \text{Equação 9}$$

$$C_H = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H , \quad \text{Equação 10}$$

onde C_H é a capacidade térmica a campo constante, e tendo em conta a Equação 3, a variação infinitesimal da temperatura é dada por

$$dT_{ad} = -\left(\frac{T}{C(T, H)}\right)_H \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T}\right)_H dH . \quad \text{Equação 11}$$

Integrando a equação anterior, obtém-se outra expressão que caracteriza o EMC

$$\Delta T_{ad}(T, \Delta H) = -\int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{T}{C(T, H)}\right)_H \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T}\right)_H dH . \quad \text{Equação 12}$$

Através da análise das Equação 4 e Equação 12, podemos concluir que o ΔS_m e ΔT_{ad} são máximos em torno de T_c , uma vez que depende de $\partial M/\partial T$. Portanto, para aplicações, procuramos materiais com T_c em torno da temperatura ambiente.

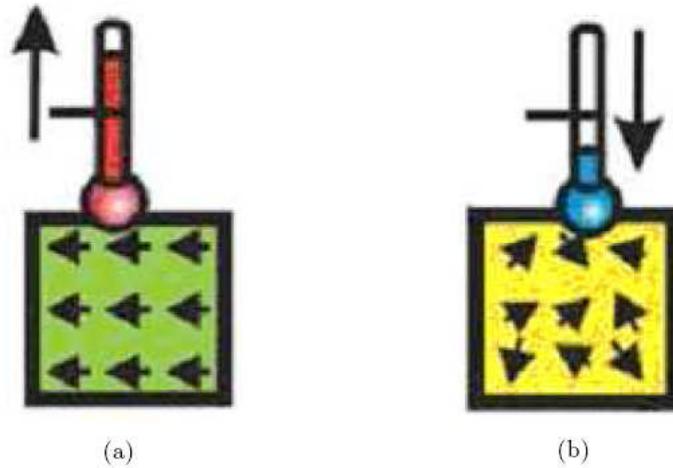


Figura 1 a) Aumento e b) diminuição de temperatura resultantes de aplicação e remoção, respectivamente, de campo magnético, de forma adiabática [4].

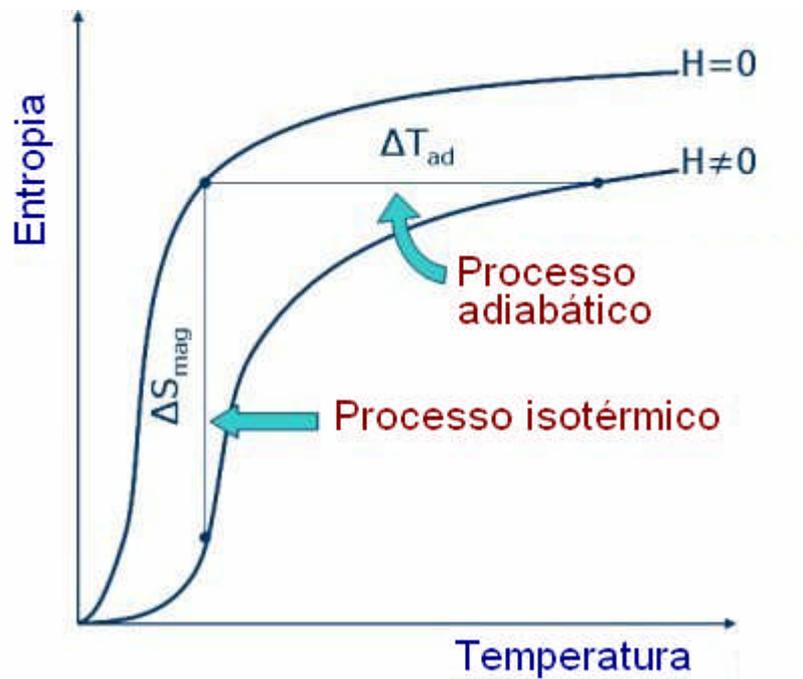


Figura 2-Variação da entropia de um corpo magnético com a temperatura a campo magnético zero e diferente de zero [6].

2.2 Medição do Efeito Magnetocalórico

O efeito magnetocalórico pode ser medido por técnicas directas ou calculado (técnicas indirectas), através da magnetização ou calor específico em função da temperatura e do campo magnético.

O método directo apenas permite medir variações adiabáticas da temperatura. As medidas directas são lentas e difíceis de fazer. A análise dos erros é difícil, e a estimativa do erro é baseada geralmente na comparação de dados medidos usando um material padrão. Se o instrumento de medida não isolado correctamente, os erros experimentais serão enormes, especialmente para valores ΔT_{ad} elevados (> 10 K). Por definição neste tipo de medidas, o campo magnético tem de ser alterado o mais rapidamente possível, podendo trazer problemas se os materiais usados são fracos condutores térmicos (que é a maioria dos casos, pois os materiais magnéticos perto da sua temperatura de ordenamento têm baixa condutividade térmica), ou se ocorrem transições de fase com cinética lenta.

Ao contrário das medidas directas do EMC, em que se obtém apenas a variação adiabática da temperatura, as medidas indirectas permitem o cálculo de $\Delta T_{ad}(T, \Delta H)$ e $\Delta S_M(T, \Delta H)$ a partir dos dados experimentais do calor específico e da magnetização, ou apenas $\Delta S_M(T, \Delta H)$ através dos dados experimentais da magnetização. As técnicas indirectas fornecem resultados em praticamente todos os intervalo de temperatura. Porém, é necessário fazer alguns tratamentos de dados para se obter o valor do efeito magnetocalórico de uma amostra. As técnicas indirectas permitem também a análise detalhada dos erros com base na exactidão dos dados experimental (calor específico e/ou magnetização).

Medidas Directas

As técnicas de medição directas do EMC envolvem sempre um valor inicial e final da temperatura da amostra (T_i e T_f), num campo magnético e final (H_i e H_f). O valor de $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$ é determinado então pela diferença[5]:

$$\Delta T_{ad}(T_i)_{\Delta H} = T_f - T_i. \quad \text{Equação 13}$$

para um dado T_i e $\Delta H = H_f - H_i$. Geralmente, o EMC é medido durante uma variação de campo, e os resultados são apresentados em função da temperatura inicial para um dado ΔH .

As medidas directas do EMC podem ser realizadas usando contacto (quando o sensor de temperatura está em contacto térmico directo com a amostra) ou por técnicas de não-contacto (quando a temperatura da amostra é medida sem contacto directo do sensor na amostra). Dado que durante a medição directa do EMC é necessária uma variação rápida do campo magnético, as medições podem ser efectuadas com as amostras imobilizadas [7], fazendo variar o campo magnético, ou movendo a amostra para dentro e para fora de um campo magnético uniforme [9]. A precisão das técnicas experimental directas depende do erro do termómetro, dos erros no valor do campo, a qualidade do isolamento térmico da amostra, bem como a qualidade de compensação do circuito para eliminar o efeito da variação do campo magnético no sensor de temperatura.

Medidas indirectas através da magnetização

O valor de $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$ pode ser obtido a partir de medições de magnetização, aplicando um campo magnético e traçando as curvas isotérmicas $M(H)$, usando a relação da Equação 3 e, conseqüentemente, Equação 4, o cálculo do integral da Equação 4 pode ser aproximado numericamente, tendo em conta os intervalos discretos de temperatura e campo[7]:

$$|\Delta S| = \sum \frac{(M_n - M_{n+1})_H}{T_{n+1} - T_n} \Delta H_n \quad \text{Equação 14}$$

onde M_n e M_{n+1} são os valores medidos de magnetização para as temperaturas T_{n+1} e T_n , respectivamente.

Medidas indirectas através do calor específico

A capacidade calorífica medida a pressão constante em função da temperatura sob campo magnético constante, $C(T)_H$, proporcionam uma caracterização bastante completa dos materiais magnéticos sólidos. A entropia de um sólido magnético pode ser calculada a partir do calor específico[5]:

$$S(T)_H = \int_0^T \frac{C(T)_{H_I}}{T} dT + S_{0,H_I} \text{ e} \quad \text{Equação 15}$$
$$S(T)_{H_F} = \int_0^T \frac{C(T)_{H_F}}{T} dT + S_{0,H_F}$$

onde $S_{0,HI}$ e $S_{0,HF}$ são as entropias a temperatura nula. Num sistema condensado estas serão iguais, anulando-se ao calcular a variação de entropia total, isotérmica, pela expressão seguinte:

$$\Delta S(T)_{\Delta H} = (S(T)_{HF} - S(T)_{HI})_T \quad \text{Equação 16}$$

O valor de $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$ é calculado pela diferença isentrópica entre as funções $S(T)_{HI}$ e $S(T)_{HF}$:

$$\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H} \cong (T(S)_{HF} - T(S)_{HI})_S \quad \text{Equação 17}$$

No caso de medições do efeito magnetocalórico usando este método, o erro é inferior aos outros métodos convencionais para baixas temperaturas. No entanto, perto da temperatura ambiente, devido à acumulação de erros experimentais nas funções totais de entropia, o erro na medição do efeito magnetocalórico pode ser da ordem dos 20-30%.

2.3 Aplicação do Efeito Magnetocalórico na refrigeração (Ciclos Magnéticos)

A refrigeração que um refrigerador magnético produz utilizando um material magnético, é realizada através de um ciclo de refrigeração magnética. Geralmente o ciclo de refrigeração magnética consiste em: magnetização e desmagnetização, que repele e absorve o calor; e dois processos intermédios.

Os ciclos básicos para a refrigeração magnética são: ciclo magnético de Carnot, ciclo magnético de Stirling, ciclo magnético de Ericsson e o ciclo magnético de Brayton. Os ciclos magnéticos de Ericsson e de Brayton são os mais utilizados para refrigeração magnética à temperatura ambiente.

O ciclo de Ericsson consiste em dois processos isotérmicos e dois processos a campo constante [10], como pode ser visto na Figura 3:

1. Processo de magnetização isotérmica (A→B). Quando o campo magnético aumenta de H_0 a H_1 , o calor transferido do refrigerante magnético ao fluido regenerador, $Q_{ab}=T_1 (S_a-S_b)$, faz aumentar a temperatura do fluido.

2. Processo de arrefecimento a campo constante (B→C). Com um campo magnético constante de H_1 , o refrigerante magnético e a fonte de campo são deslocados para a outra extremidade, e o calor $Q_{bc} = \int_{S_c}^{S_b} T dS$, é transferido do refrigerante magnético ao fluido regenerador.

3. Processo de desmagnetização isotérmica (C→D) quando o campo magnético diminui de H_1 a H_0 , o refrigerante magnético absorve o calor, $Q_{cd}=T_0(S_d-S_c)$, do fluido regenerador, diminuindo a temperatura deste.

4. Processo do aquecimento a campo constante (D→A). Com um campo H_0 , o refrigerante magnético e a fonte de campo movem-se para a extremidade inicial, e o líquido do regenerador absorve $Q_{da} = \int_{S_d}^{S_a} T dS$

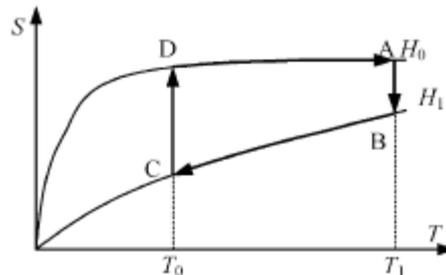


Figura 3 – Ciclo de Ericsson [11]

Para um ciclo ideal de Ericsson, as curvas T-S deveriam ser paralelas, isto é, ΔS_M deve manter-se constante na gama de temperatura de refrigeração. No entanto, os materiais magnéticos actuais, não possuem esta característica. Isto apenas acontece em materiais compostos [12]. O primeiro refrigerador magnético, construído por Brown em 1976 funcionava com base neste ciclo.

O ciclo de Brayton efectua-se em quatro etapas (Figura 4): dois adiabáticos e dois em que a intensidade de campo se mantém constante. Neste ciclo a transferência de calor realiza-se no processo a campo constante.

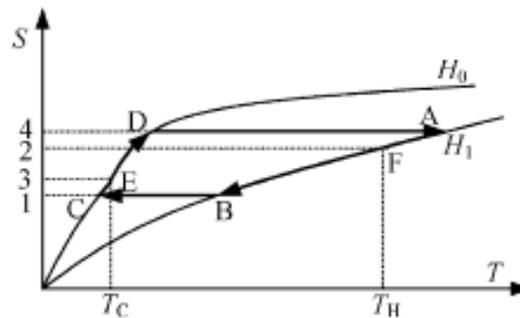


Figura 4-Ciclo de Brayton [11]

O ciclo de refrigeração magnético ocorre entre um campo magnético H_0 e H_1 , e as temperaturas da fonte de calor quente e fria, T_H e T_C , respectivamente. Durante o processo de arrefecimento a campo constante $A \rightarrow B$ (campo magnético H_1), o refrigerante magnético expelle o calor da área $AB14$. Durante o processo de aquecimento a campo constante H_0 ($C \rightarrow D$), o refrigerante magnético absorve o calor da área de $DC14$. Nenhum fluxo térmico é libertado no refrigerante magnético durante a magnetização adiabática $D \rightarrow B$ e da desmagnetização adiabática $B \rightarrow C$. O ciclo de Brayton pode também exibir um bom desempenho com os refrigerantes magnéticos com curvas T-S paralelas [12].

Além dos ciclos referidos anteriormente, existe o ciclo com regenerador magnético activo (AMR), baseado no ciclo de Brayton. Num ciclo AMR, o material magnético além de ser o refrigerante, é também o regenerador. Assim, as perdas irreversíveis cedidas através da transferência de calor no regenerador externo ou pela mistura do fluido regenerador a várias temperaturas no regenerador interno são reduzidas.

O ciclo (AMR) é composto por quatro processos: (a) magnetização adiabática, que produz um aquecimento do material; (b) arrefecimento a campo constante. Com um campo elevado, o fluido é transferido da extremidade fria para a extremidade quente, absorvendo o calor da plataforma regeneradora e expelindo o calor no trocador quente; (c) desmagnetização adiabática. A plataforma regeneradora arrefece; (d) aquecimento a campo a constante. Com um campo nulo, o fluido é transferido da extremidade quente para a extremidade fria. Na Figura 5, a linha tracejada representa o perfil de temperatura inicial da plataforma regeneradora, e a linha contínua representa o perfil de temperatura final no processo.

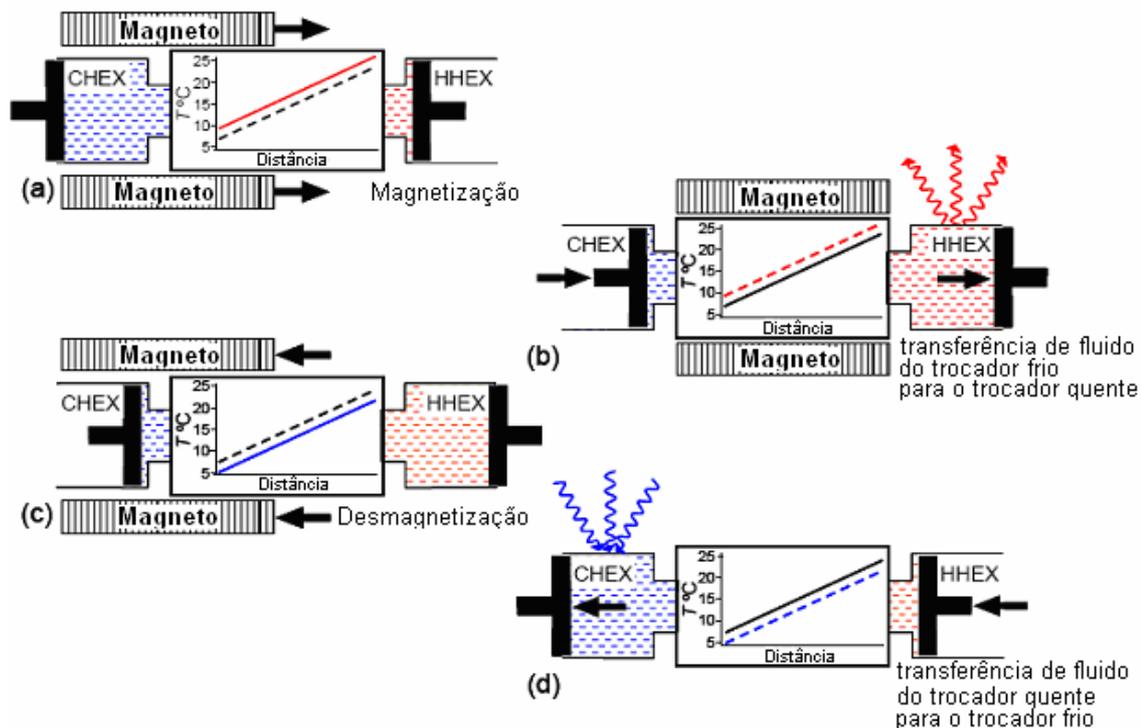


Figura 5 – Ciclo AMR. A linha tracejada representa a temperatura inicial antes de cada etapa, enquanto a linha a cheio representa a temperatura após a conclusão da etapa [13]. CHEX é o trocador frio e HHEX é o trocador quente.

Da descrição anterior pode-se concluir que há diversas características que são importantes para uma aplicação num refrigerador magnético. A plataforma magnética funciona como regenerador, e as partículas sólidas numa única plataforma ligadas por um fluido de convecção, assim o calor não precisa de ser transferido entre dois conjuntos sólidos separados. Cada partícula na plataforma submete-se a um ciclo magnético de Brayton simples e toda a plataforma submete-se a uma cascata de ciclos de Brayton, assim a gama de temperatura do AMR pode exceder a variação de temperatura adiabática do refrigerante magnético. Além disso, a plataforma magnética pode ser feita em camadas ou empregar materiais compostos com EMC médio na gama de temperaturas de refrigeração.

O ciclo AMR é actualmente o ciclo mais utilizado em refrigeração magnética. Os refrigeradores AMR podem dividir-se em dois grupos. No primeiro grupo, o fluido de transferência de calor, flui alternadamente para um lado e para o outro com a ajuda de um êmbolo (*reciprocating*). No segundo grupo, o fluido de transferência da calor circula de forma estacionária, impulsionado por uma bomba. Um exemplo de refrigeradores deste tipo é o refrigerador do tipo *rotary*.

3 Estado da arte dos materiais e dos protótipos

3.1 Materiais

As propriedades dos materiais magnetocalóricos que são usados nos sistemas de refrigeração magnética são muito importantes. Recentemente, investigadores desenvolveram diversos materiais promissores com efeitos magnetocalóricos grandes e temperaturas de Curie ajustáveis que podem ser apropriadas para refrigeração a temperatura ambiente [14]. Os materiais magnetocalóricos são altamente dependentes da temperatura; conseqüentemente, avaliar a performance relativa de um material, não é simples. Embora nenhuma avaliação simples das propriedades possa definir o desempenho de um material magnetocalórico usado num sistema de refrigeração, os dois parâmetros mais importantes são a variação adiabática da temperatura com magnetização (T_{ad}) e a variação da entropia magnética (ΔS_M). Muitos materiais magnetocalóricos exibem a histerese magnética, onde as propriedades magnéticas são dependentes da história do campo magnético e temperatura. A histerese reduzirá o desempenho de um sistema e deve conseqüentemente também ser considerado na escolha de um material magnetocalórico. A condutividade térmica do material magnetocalórico é também importante embora tenha menor impacto no desempenho de dispositivos de refrigeração magnética. Um material com condutividade térmica grande pode causar uma condução axial grande, que poderia ser o maior mecanismo de perdas do refrigerador. Porém, é possível reduzir as perdas por condução axial colocando separadores de baixa condutividade no regenerador. Contrariamente, um material com uma condutividade baixa não interagirá completamente com o líquido de transferência de calor durante o ciclo térmico; a onda de condução de difusão que transfere a energia entre o material e o líquido viajará muito lentamente, e conseqüentemente, o material no centro da matriz contínua a não participar no ciclo térmico de refrigeração. Regeneradores caracterizados por coeficientes elevados de transferência de calor líquido-sólido ou por elevada frequência de operação são particularmente susceptíveis a perdas relacionadas com os gradientes de temperatura [15]. Logicamente, materiais com condutividade térmica muito elevada ou muito baixa não podem ser utilizados em refrigeração magnética; o limiar da condutividade depender da geometria do regenerador que é considerado.

Existem dois tipos de variação de fase magnética que pode ocorrer no ponto de Curie, transição magnética de primeira ordem e transição magnética de segunda. Para os materiais de transição de segunda ordem, os momentos magnéticos do material alinham-se gradualmente durante a transformação de ferromagnético para paramagnético. Não existe nenhum salto abrupto na magnetização e nenhum calor latente na transição. Nos materiais de transição magnética de primeira ordem existe, simultaneamente, alinhamento dos dipolos magnéticos e calor latente associado à transição. Alguns materiais de transição magnética de primeira ordem têm uma variação estrutural associada à variação de estado no ponto de Curie. Para os materiais com transição de primeira ordem que apresentam variação na estrutura, os átomos são deslocados durante a variação estrutural e conseqüentemente o tempo necessário para atingir uma variação de temperatura pode ser muitas ordens de grandeza maior do que em materiais de transições de segunda ordem. Este atraso temporal na transferência de calor nos materiais de transição de primeira ordem pode diminuir o desempenho num ciclo de refrigeração. Os materiais magnéticos com efeito magnetocalórico gigante apresentam uma amplitude térmica estreita, que está próximo da temperatura Curie do

material. Em resultado disso, há somente uma pequena gama de temperaturas onde um refrigerador pode operar com desempenho elevado. Para maximizar o efeito magnetocalórico numa região mais alargada, pode ser construída uma plataforma regeneradora composta por vários materiais. Um regenerador construído com diversos materiais magnetocalóricos, referido como regenerador em camadas ou em cascata, consegue atingir um desempenho superior aos que utilizam um só material. Devido a isso, investigadores estão a trabalhar em famílias de materiais com propriedades semelhantes mas com temperatura de Curie que possam ser deslocada através da variação da composição do material. Por exemplo, a temperatura de Curie das ligas do Gadolínio (Gd) e de disprósio (Dy), podem ser ajustadas variando a fracção dos elementos [14].

Este capítulo analisará algumas das famílias mais promissoras para aplicações em refrigeração magnética à temperatura ambiente.

O Gadolínio (Gd) é um material com transição magnética de segunda ordem e com uma temperatura de Curie de aproximadamente 293 K. É a única substância pura com um ponto do Curie perto da temperatura ambiente e exhibe um efeito magnetocalórico significativo numa alargada gama de temperatura. Dan'kov et al. [16] estudou as propriedades magnetocalóricas do Gd e determinou um ΔT_{ad} máximo de aproximadamente 5.8 K, quando magnetizado de 0 a 2 Tesla, através de medidas directas de ΔT_{ad} . A histerese magnética exibida pelo Gadolínio era bastante baixa e Dan'kov et al. mencionou que não havia nenhuma histerese detectável no cristais de Gadolínio. A condutividade térmica do Gd, próxima da temperatura ambiente, é aproximadamente 10 W/m-K [17]. O Gd foi usado em muitos protótipo a temperatura ambiente devido ao seu efeito magnetocalórico relativamente grande e histerese baixa [18]. O Gadolínio pode corroer-se na presença de água à temperatura ambiente, que afecta, a longo prazo, o desempenho e a durabilidade de um sistema de refrigeração. Contudo, Zhang et al. [19] descobriu que adicionando NaOH à água, o problema da corrosão pode ser eliminado.

O Gadolínio pode ser combinado com o térbio (Tb) [20], disprósio (Dy) [21], ou érbio (Er) [22] a fim de baixar a Temperatura de Curie. Canepa et al. [23] relata que o paládio (Pd) pode ser adicionado ao Gd, formando Gd_7Pd_3 , de forma a obter um ponto de Curie mais elevado do que o do Gd puro. Todas estas ligas de Gd exibem propriedades magnetocalóricas similares às do Gd puro, e estas famílias de ligas de Gd podem ser usadas para construir uma plataforma regeneradora com varias camadas.

As ligas compostas de Gadolínio, silício, e germânio apresentam efeito magnetocalórico significativamente maior do que o Gadolínio e têm uma temperatura da transição da fase perto da temperatura ambiente [24]. A temperatura de Curie do material pode ser ajustada variando a razão de silício e dos outros compostos conseguindo-se uma vasta gama de temperaturas Curie [25]. Ao contrário do Gadolínio, a maioria dos compostos de $Gd_5Si_{4-x}Ge_x$ são materiais com transição de primeira ordem, e a variação de entropia magnética é maior que a do Gadolínio, no entanto ocorre num intervalo estreito de temperatura. Por exemplo, o $Gd_5Si_2Ge_2$, apresenta uma transição de fase magnética de primeira ordem envolvendo uma variação na simetria do cristal, com uma histerese magnética maior que a do Gadolínio, da ordem de 2 K [25]. A condutividade térmica do $Gd_5Si_2Ge_2$ foi determinada experimental e é aproximadamente 5-7 W/m.K à temperatura ambiente [26]. A histerese pode ser bastante reduzida juntando outros elementos, mas o material transforma-se num material com transição de segunda ordem [27][28].

Pecharsky et al. [29] constatou que para o $Gd_5Si_2Ge_2$, utilizando inicialmente compostos de alta pureza e um diferente tratamento térmico, que não foi utilizado no trabalho anterior por Pecharsky e Gschneidner [24], a variação da entropia magnética e a variação adiabática da temperatura poderiam aumentar mais de 50%. A variação adiabática da temperatura foi determinada através de medidas indirectas. Os materiais da forma $Gd_5(Si_{1-x}Ge_x)_4$ têm potencial para ter alta performance como refrigerantes em sistemas de refrigeração, pois possuem uma variação da entropia magnética relativamente elevada e uma variação adiabática da temperatura grande.

As ligas de lantânio, ferro, silício, e hidrogénio têm uma transição de fase magnética de primeira ordem e apresentam um efeito magnetocalórico maior que o do Gadolínio, sendo porém, mais estreito [30]. As propriedades do material podem ser ajustadas substituindo o ferro por silício [14] ou adicionando hidrogénio [31]. A temperatura de Curie desta família de materiais é da ordem de 195 K a 336 K, dependendo da composição. Por exemplo, o $La(Fe_{11.7}Si_{1.3})H_{1.1}$ tem uma temperatura de Curie de 287 K, uma variação de entropia de -28 J/kg.K e um aumento adiabático da temperatura de 7.1 K, quando magnetizado de 0 a 2 Tesla. A variação adiabática da temperatura foi medida indirectamente usando a capacidade térmica e a magnetização. A histerese para o $LaFe_{11.44}Si_{1.56}$ é aproximadamente 1 K [31]; porem, a histerese pode variar muito com composição material. A condutividade térmica destes materiais à temperatura ambiente é aproximadamente 10 W/mK [17]. O Lantânio é uma das terras raras mais comuns, com um custo que é significativamente inferior ao do Gd, tornando este material potencialmente mais desejável economicamente.

O desempenho desta família de materiais pode ser melhorado substituindo outros elementos por lantânio. Substituindo cério (Ce) por lantânio (10%), aumenta a variação de entropia magnética para -30 J/kg.K [17]. Substituindo praseodímio (Pr) por lantânio, aumenta a variação de entropia e a variação adiabática da temperatura em mais de 30%, quando magnetizados de 0 a 5 Tesla [32].

Os compostos de $MnAs_{1-x}Sb_x$ são materiais com transição de fase magnética de primeira ordem. O MnAs tem uma temperatura de Curie de aproximadamente 318 K, variação da entropia com magnetização, ΔS_M , de aproximadamente -31 J/kg.K e uma variação adiabática da temperatura, ΔT_{ad} , de aproximadamente 5 K quando sujeito a uma magnetização de 0 a 2 Tesla [33]. A temperatura adiabática foi medida indirectamente usando medidas da capacidade térmica. O MnAs tem uma histerese relativamente grande de 5 K e condutividade térmica baixa, de aproximadamente 2 W/m.K , à temperatura ambiente [26]. A temperatura de Curie desta liga pode ser ajustada entre 230 K e 318 K, substituindo antimónio (Sb) por arsénico (As).

Quando a fracção de Sb(x) é maior ou igual a 0.05, a histerese térmica torna-se muito pequena enquanto o efeito magnetocalórico mantém-se quase inalterado [34]. Para o material contendo Sb, foi medido, através de medidas directas, um ΔT_{ad} de 3 K, para uma magnetização de 0 a 1.45 Tesla. Estes materiais são atraentes como refrigerantes magnéticos porque têm uma grande variação de entropia, temperatura de Curie que pode ser ajustada sobre uma larga escala de temperatura, e uma histerese relativamente pequena com a adição do antimónio. No entanto, a variação adiabática da temperatura é relativamente baixa e a condutividade térmica é mais baixa que a do Gadolínio; estas propriedades podem diminuir o desempenho de um sistema de refrigeração magnética.

As propriedades desta família de materiais podem ser modificadas com a adição de elementos como, Mn, Ge, cobalt (Co), e crómio (Cr) [35]. A temperatura de Curie do

$Mn_{1-x}Fe_{0.9}P_{1-x}Ge_x$ pode ser ajustada entre 250 K e 380 K variando x , a fracção de germânio (Ge) [36]. As propriedades desta liga dependem muito da técnica que é usada no processamento do material [37]. A temperatura de Curie da liga solidificada rapidamente é 18 K maior que a de uma liga tratada termicamente com a mesma composição. Os materiais solidificados rapidamente também apresentam maior variação de entropia e menor histerese. Esta família de materiais apresenta geralmente transição de fase magnética de primeira ordem; no entanto, quando $x=0.2$, o material transforma-se num material com transição magnética de segunda ordem, e sem histerese. A temperatura de Curie para ligas com $x=0.2$ é aproximadamente 206 K, logo não são adequadas para aplicações à temperatura ambiente, mas podem ser úteis para refrigeração a baixa temperatura e para liquefacção de gases, por exemplo. À medida que o germânio (Ge) é substituído pelo fósforo (P), a histerese térmica aumenta e atinge um valor de cerca de 8 K em compostos com $x > 0.2$. A variação da entropia magnética, quando é aplicado um campo entre 0 e 2 Tesla, em materiais com temperatura de Curie perto da temperatura ambiente, é aproximadamente -16 J/kg.K. A temperatura de Curie de $Mn_{1+x}Fe_{1-x}P_{1-y}As_y$ pode ser ajustada variando a quantidade de As. Por exemplo, para a liga $Mn_{11}Fe_{0.9}P_{0.47}As_{0.53}$, a variação de entropia máxima é de -20 J/kgK e tem uma temperatura de Curie de 289 K [38]. Para a liga $Mn_{1.1}Fe_{0.9}P_{0.5}As_{0.5}$ a variação de entropia magnética é de aproximadamente -25 J/kg-K, e tem uma temperatura de Curie de 282 K [35]. Estes materiais ter um efeito magnetocalórico substancial, e a temperatura de Curie pode ser ajustada numa grande faixa de temperaturas, o que os torna bons refrigerantes magnéticos. A histerese térmica destes materiais é maior do que outros materiais mencionados acima, o que pode reduzir o desempenho num sistema de refrigeração.

O EMC em manganites foi medido pela primeira vez por Morelli et al. em 1996, em filmes espessos de manganites de fórmula geral $La_{0.66}(Ca,Sr,Ba)_{0.33}MnO_3$ [39]. As manganites são materiais que tem despertado grande interesse pois possuem acoplamento magnetoestrutural [40] e têm numerosas possibilidades de troca de elementos na síntese. A substituição do La por outros iões de terras raras nas manganites de $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ ou nas de $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$, permitem ajustar a temperatura de transição e aumentar as propriedades magnetocalóricas [41].

Alguns sistemas de manganites apresentam acoplamento magnetoestrutural devido ao ordenamento de cargas e orbitais [42]. Em 2000, Chen alcançou, em manganites de $Pr_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$, um valor de ΔS de 7.1 J/Kg.K perto da temperatura de ordenamento de cargas/orbitais (161 K) [43].

As ligas de $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ têm temperaturas de Curie entre 315 e 380 K e têm um efeito magnetocalórico relativamente grande. Por exemplo, a liga $Ni_{2.18}Mn_{0.82}Ga$ quando magnetizada de 0 a 1.8 Tesla, tem uma variação de entropia de -20.7 J/kgK. Estes materiais têm uma histerese relativamente elevada (7 K), o que os torna pouco interessante em aplicações de refrigeração [14]. Entretanto, novos processos da fabricação podem reduzir esta histerese, melhorando a performance destes materiais em temperaturas na ordem dos 300 a 350 K.

As ligas de praseodímio (Pr) e ferro (Fe) foram estudadas e o efeito magnetocalórico máximo ocorreu na liga $Pr_{13}Fe_{87}$, com uma variação de entropia de aproximadamente -3 J/kgK, que é menor do que no Gd [44].

3.2 Protótipos

Apesar do efeito magnetocalórico ter sido descoberto em 1881 por Warburg[45], o primeiro dispositivo de refrigeração magnética à temperatura ambiente só surge em 1976 por Brown[46]. Antes do dispositivo de Brown surgiram alguns protótipos, mas apenas para refrigeração a temperaturas abaixo de 20 K. Brown idealizou um refrigerador magnético que utilizava gadolínio, capaz de funcionar na faixa de temperatura dos refrigeradores comerciais. Este mecanismo operava em ciclo de Ericsson. Com esse dispositivo, a temperatura poderia ser reduzida de 319 K (46°C) para 272 K (-1°C). A temperatura atingida era maior que a variação de temperatura adiabática do gadolínio.

Mais tarde foi introduzido por Steyer em 1978, o conceito de regenerador magnético activo para facilitar a transferência de calor[47]. O AMR permite aumentar a diferença entre a extremidade quente e a extremidade fria do dispositivo para valores superiores aos de ΔT_{ad} do material magnético utilizado no sistema. Este ciclo é o mais eficiente para refrigeradores que operam à temperatura ambiente, sendo o mais utilizado nestas aplicações. Os refrigeradores AMR podem dividir-se em dois grupos. No primeiro grupo, o fluido de transferência de calor, flui alternadamente para um lado e para o outro com a ajuda de um êmbolo (reciprocating). No segundo grupo, o fluido de transferência da calor circula de forma estacionária, impulsionado por uma bomba. Um exemplo de refrigeradores deste tipo é o refrigerador do tipo *rotary*.

Alguns dos principais protótipos desenvolvidos recentemente e suas principais características estão na Tabela 1.

Tabela 1- Refrigeradores magnéticos à temperatura ambiente [48]

| Instituto/companhia | Tipo | Capacidade max. de arrefecimento (W) | ΔT Max. | Campo | Material regenerador | Referencia |
|------------------------------|------------------|--------------------------------------|-----------------|---------|---|---------------------------------|
| Los Alamos Natl. Lab. | Sem peças moveis | 3 | 15 | 1.7(S) | Gd | Blumenfeld <i>et al.</i> (2002) |
| Univ. Quebec, Trois Rivieres | Reciprocating | 2 | 14 | 2.0(S) | Ligas de Gd-Tb | Richard <i>et al.</i> (2004) |
| George Washington Univ. | Reciprocating | - | 5 | 2.0(P) | Gd | Shir <i>et al.</i> (2005) |
| Nanjing Univ. | Reciprocating | 40 | 25 | 1.4(P) | Gd. Gd ₅ (Si,Ge) ₄ | Lu <i>et al.</i> (2005) |
| Tokyo Inst. Tech. | Rotary | 60 | 4 | 0.77(P) | Ligas de Gd-Dy | Okamura <i>et al.</i> (2005) |
| Univ. Victoria | Reciprocating | - | 50 | 2.0(S) | Ligas Gd-Tb-Dy | Rowe, <i>et al.</i> (2005) |
| Natl. Inst. Appl. Sci.d | Rotary | 360 | 14 | 2.4(P) | Gd | Vasile, Müller (2005) |
| Astronautics | Rotary | 50 | 25 | 1.5(P) | Gd, ligas de Gd La(Fe,Si) ₁₃ H | Zimm (2005) |

4 O protótipo da Universidade de Aveiro

4.1 Design dos magnetos

A intensidade do campo magnético é importante no aproveitamento do EMC em refrigeração magnética, uma vez que tanto o ΔS_M quanto o ΔT_{ad} são aproximadamente proporcionais à variação do campo magnético. Assim, deseja-se um campo magnético tão grande quanto possível. No entanto, existem algumas considerações práticas, que devem ser analisadas num sistema de refrigeração doméstico. Por exemplo, um magneto supercondutor pode facilmente ser concebido para produzir um campo magnético de alguns Tesla, porém com elevado custo e dificuldades técnicas, sendo, portanto, impraticável em aplicações domésticas.

A fonte de campo magnético melhor para uso doméstico são os magnetos permanentes de NdFeB, que podem proporcionar um campo magnético de 1 a 1,5 T, e permitem mover facilmente para dentro e para fora do campo magnético o material magnético refrigerante. Devido ao seu custo mais baixo, têm substituído os ímanes de samário-cobalto na maioria das aplicações, que são ligeiramente mais fracos. No entanto, são altamente susceptíveis a corrosão e devem, quase sempre, possuir revestimento. São normalmente niquelados, zincados ou revestidos com resina *epoxi*. Este tipo de íman é mecanicamente frágil e perde o seu magnetismo a temperaturas entre 70°C e 180°C. No entanto para aplicações em refrigeração magnética à temperatura ambiente, isso não é um problema, pois essas temperaturas não são atingidas. Os magnetos de NdFeB utilizados nas simulações têm uma densidade de fluxo magnético remanescente, B_r , de 12.800 e uma coercividade, H_c , de 12.300.

Assim, o objectivo deste trabalho é desenvolver uma geometria, utilizando ímanes permanentes de NdFeB, que maximize um campo magnético (cerca de 1 a 2 Tesla) dentro de uma cavidade com alguns centímetros. Dentro dessa cavidade o campo deve ser muito intenso e bastante homogéneo. Fora da cavidade considerada, o campo deve ser nulo e a transição, entre a cavidade e o exterior, deve ser abrupta (step), como apresentado na Figura 6. As simulações pretendem determinar a geometria e as dimensões relativas entre o conjunto de magnetos. A motivação para este objectivo de perfil de campo magnético não será discutida, por motivos de confidencialidade do protótipo da Universidade de Aveiro.

Para tal foram feitas simulações a 2D, utilizando várias geometrias. Com a ajuda do software de simulação *Femm 4.0*, e mais tarde com o *COMSOL Multiphysics 3.3*, foi possível testar múltiplas geometrias e determinar qual a mais adequada. Na secção 4.2. serão discutidas as equações que regem estas simulações.

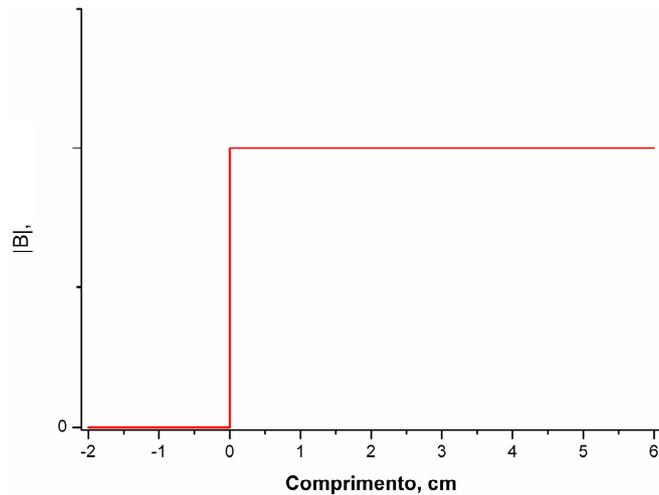


Figura 6 – Perfil ideal da densidade de campo magnético ao longo da cavidade do *design* de magnetos.

Inicialmente, foi estudada uma estrutura com base no princípio rotativo de Halbach(Figura 7). Esta estrutura maximiza o campo magnético dentro de uma cavidade fechada. O valor de campo obtido tem um perfil uniforme, dentro da cavidade.

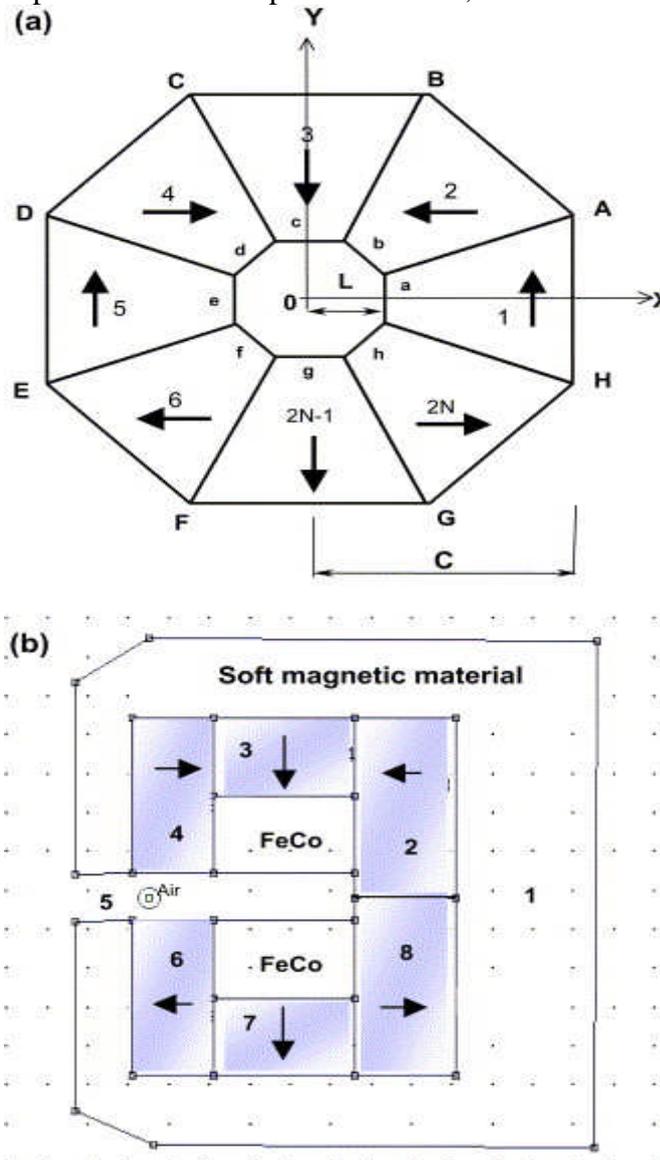


Figura 7-Estrutura circular de Halbach

Estudos teóricos permitem determinar o valor de campo dentro da cavidade. A fórmula analítica para a densidade de fluxo magnético no interior da cavidade é dada por:

$$B = B_r \ln\left(\frac{C}{L}\right) \quad \text{Equação 18}$$

onde B_r é o campo remanescente dos magnetos permanentes, C é o raio exterior e L é o raio interior. Esta relação é válida quando não existem materiais magneticamente macios, como ferro. É também necessário que o conjunto de magnetos forme um círculo perfeito e que a permeabilidade magnética dos magnetos seja igual a 1. A Equação 18 permite verificar que se a razão entre o raio exterior e o raio interior for superior a e (2,7), o campo no interior da cavidade é superior ao campo de cada magneto.

Na simulação utilizada, a estrutura de Halbach tem um raio interior de 1,2 cm e um raio exterior de 4,8 cm. O campo remanescente dos magnetos, que corresponde ao campo valor padrão de magnetos de NdFeB-40, é 1,3 T. Através da fórmula analítica o valor de densidade de fluxo dentro da cavidade seria 1,8 T. No entanto, devido à secção não ser circular, o valor da simulação é de 1,6 T (Figura 8). O campo conseguido com esta estrutura é bastante intenso e muito uniforme. O Halbach *clássico* pode ser considerado um bom *design* de magnetos para sistema de refrigeração em que estes sejam movimentados. Porém, para a nossa aplicação é necessário uma estrutura aberta (perfil em C).

A estrutura de Halbach foi aberta retirando um magneto e foram colocados guias de fluxo junto á cavidade (Figura 9). Os resultados não foram os desejados, pois a região de homogeneidade é muito pequena e o degrau é muito prolongado, apesar de se ter conseguido um valor mais intenso que no Halbach clássico.

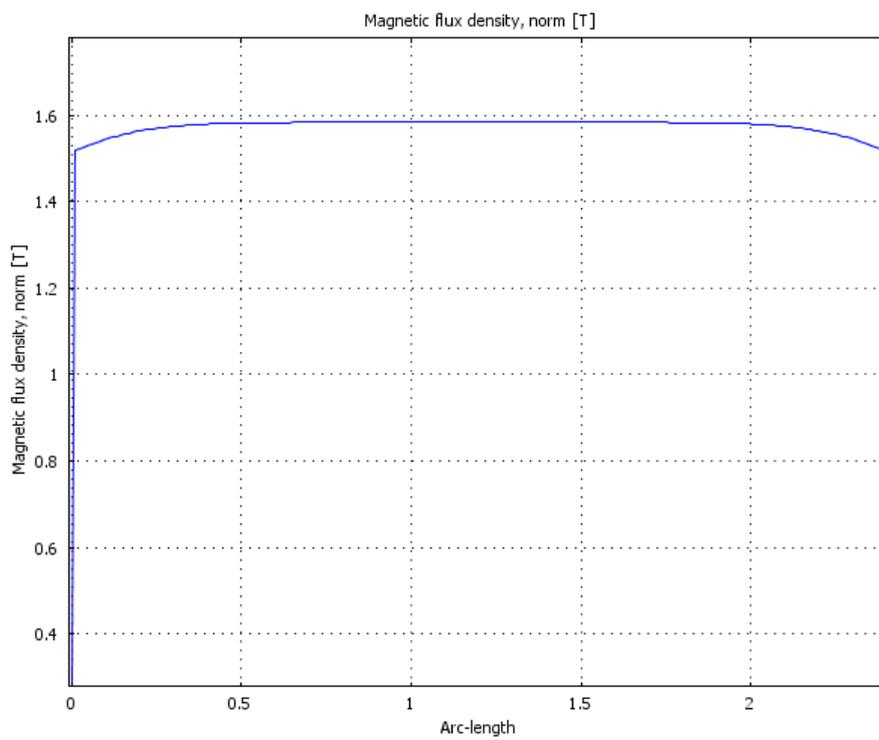
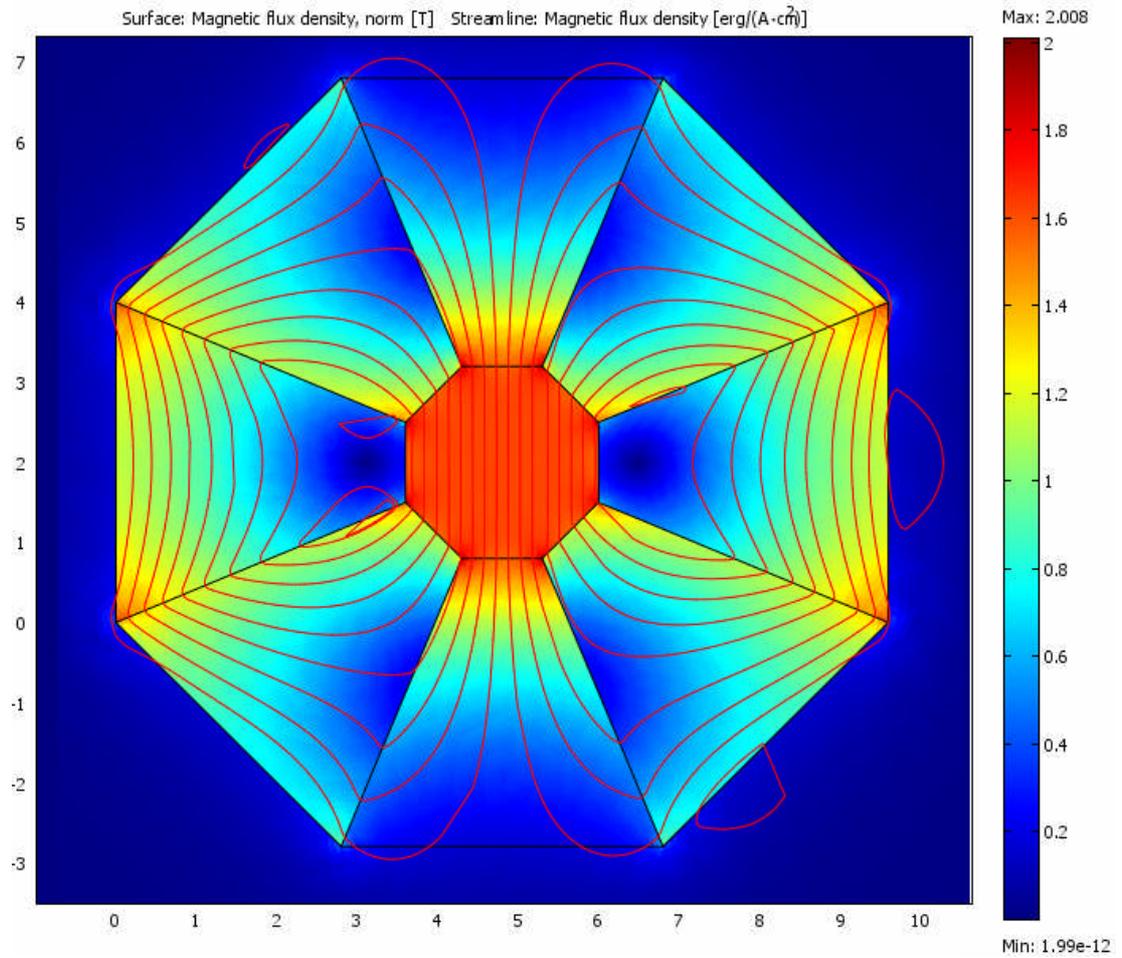


Figura 8-Simulação da estrutura de Halbach clássica e gráfico do valor de campo dentro da cavidade.

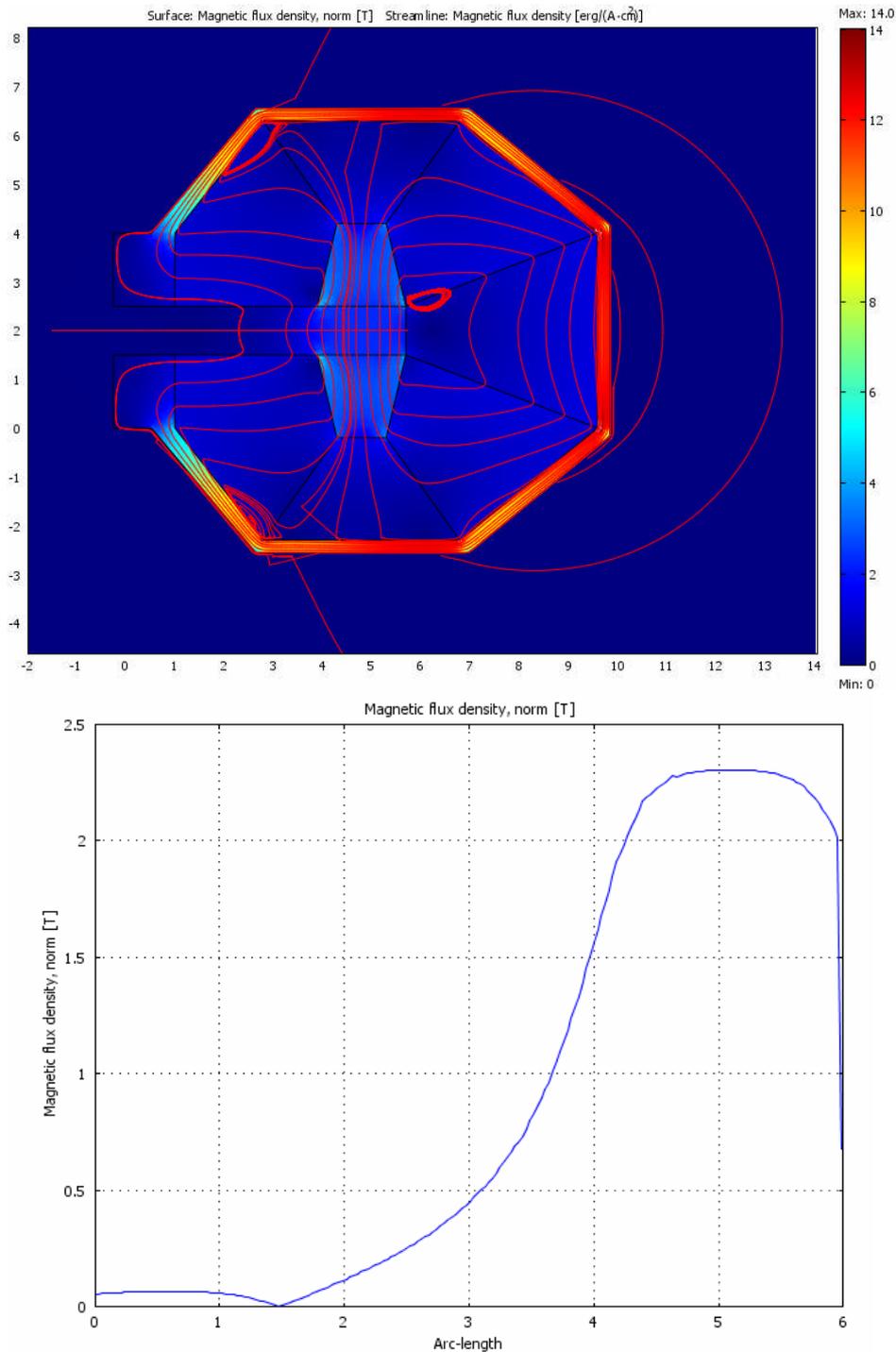


Figura 9- Simulação da estrutura de Halbach aberta e gráfico do valor de campo dentro da cavidade.

Dado que a solução anterior não foi satisfatória, experimentou-se outras configurações. Primeiro, uma disposição com vários triângulos. [49] Este arranjo tem ainda a particularidade de conter magnetos com direcções de magnetização obliquas (Figura 10).

A segunda construção distingue-se por ser composta por rectângulos (Figura 11). Apesar de terem diversos tamanhos, os rectângulos são elementos com geometria simples e seriam fáceis de fabricar. Este design foi desenvolvido por Vasile e Muller.

Por fim, foi criada uma geometria com apenas cinco magnetos, ou seja, um *Pentapolo*(Figura 12).

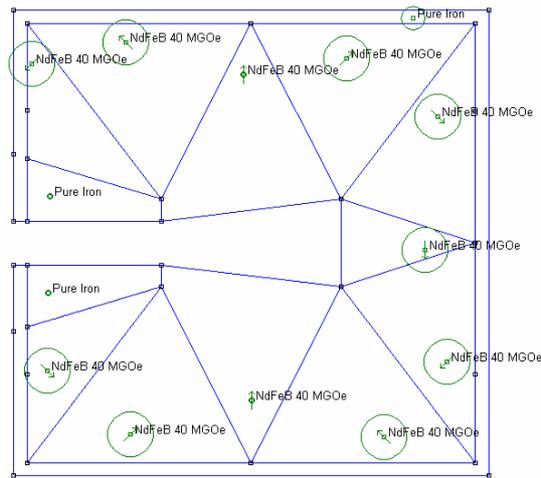


Figura 10-Triângulos

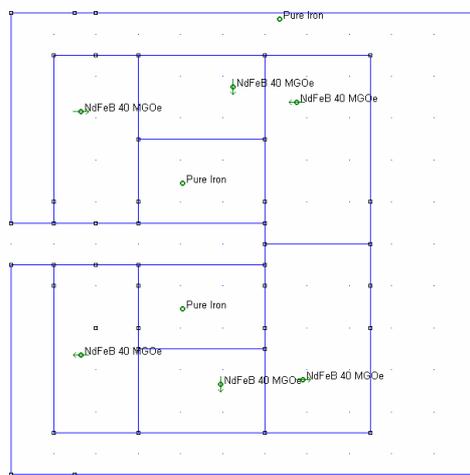


Figura 11 Rectângulos

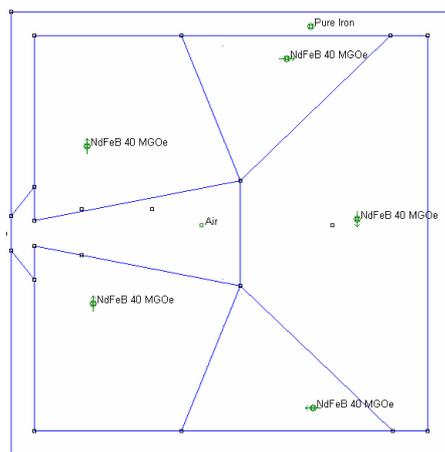


Figura 12-Pentapolo

As características das três estruturas podem ser vistas na Tabela 2. A disposição que apresenta um valor mais elevado de campo é a constituída por rectângulos, que atinge um campo de cerca de 1,6 T. Este valor máximo seria bastante bom, contudo apresenta uma região de homogeneidade muito limitada. O conjunto que exibiu melhores qualidades para a nossa aplicação foi o Pentapolo. O facto de ter uma transição bem defendida e próxima do limite do material, foram os motivos pelos quais se escolheu este design. Mas, o pentapolo necessita de algumas optimizações.

Aplicação do efeito magnetocalórico: design e automatização de dispositivos

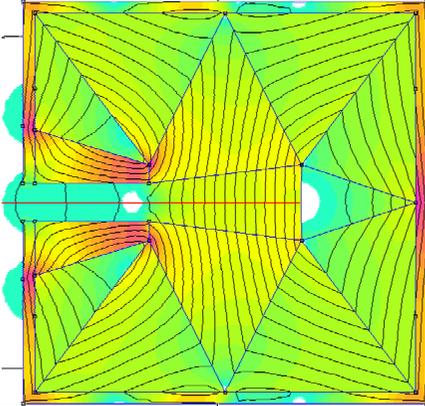
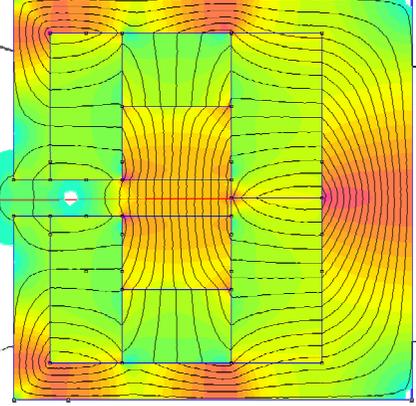
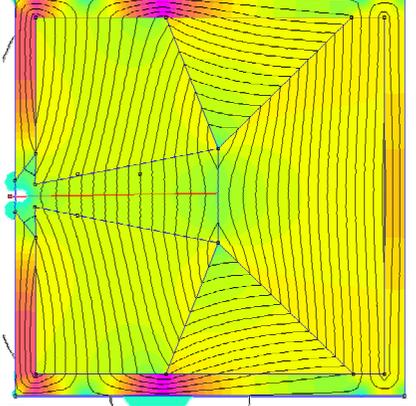
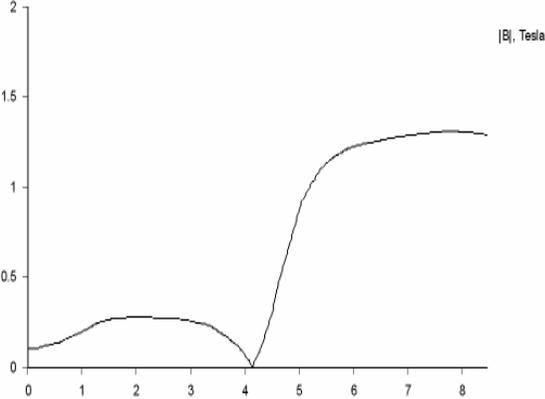
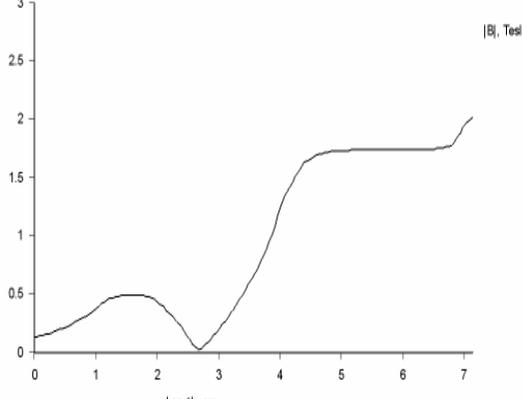
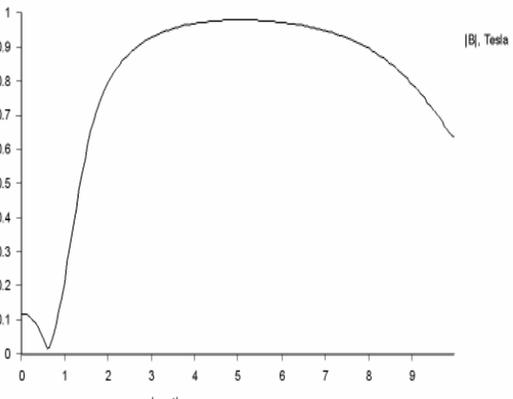
| | | | |
|-------------------|--|--|--|
| Estrutura |  |  |  |
| Perfil |  |  |  |
| Dim Exterior (cm) | 10x10 | 10x10 | 21x19 |
| Valor Max(T) | 1.3 | 1.6 | 0.9 |
| Zona Homog (cm) | 3 | 2.5 | 5.5 |

Tabela 2

Nota: Os valores presentes na tabela são valores retirados através da interpretação dos gráficos, sendo valores aproximados. A cavidade interior tem sempre uma largura mínima de 1 cm.

Ao otimizar-se o pentapolo, conseguiu-se diminuir o tamanho externo do design de magnetos e torna-lo mais compacto (Figura 13). Foi possível também obter uma região de homogeneidade de quase 4 cm com uma densidade de fluxo magnético de 0.8 Tesla.

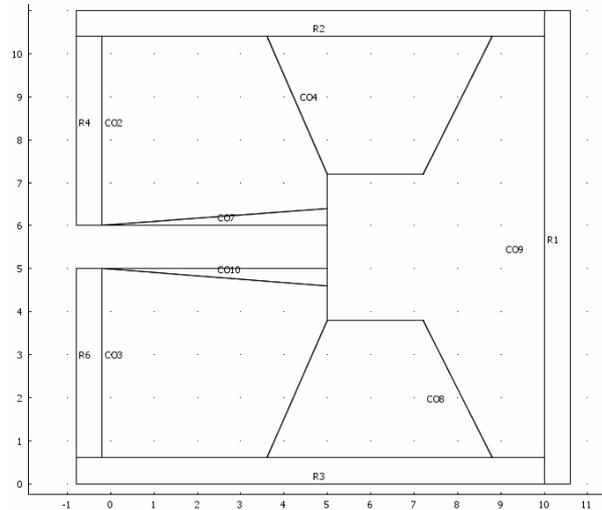


Figura 13-Estrutura do Pentapolo otimizado

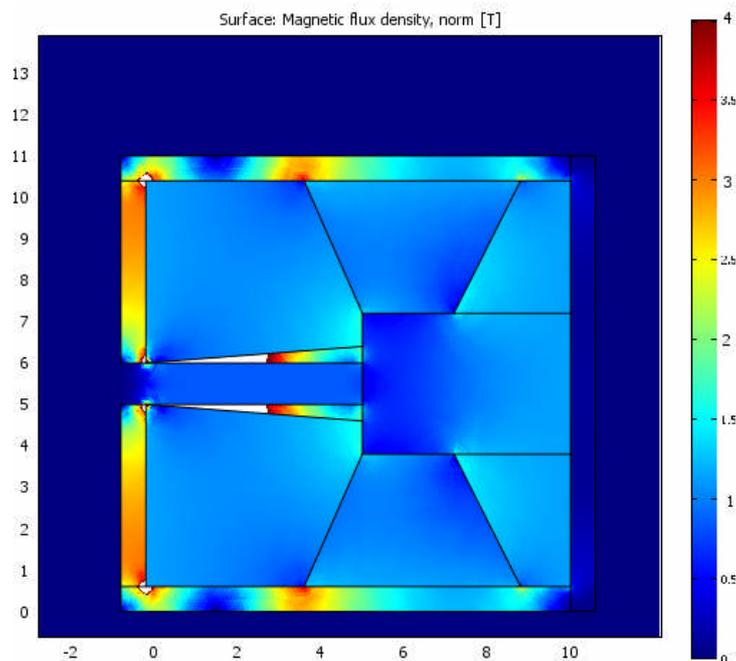


Figura 14-Densidade de fluxo magnético obtida por simulação numérica.

Uma estrutura semelhante foi desenvolvida por Chell [50] (Figura 15). No entanto, Chell obtém uma região homogênea muito pequena (Figura 17) e uma transição lenta. Contudo o valor máximo da densidade de fluxo magnético é superior (cerca de 1.5 Tesla).

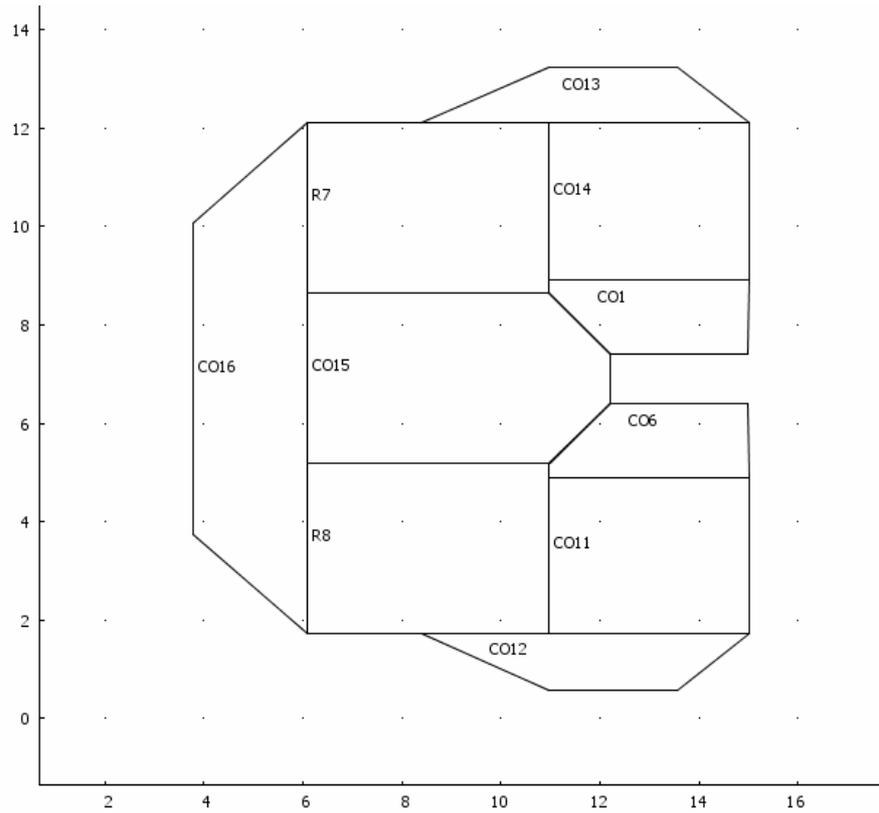


Figura 15- Estrutura de Chell

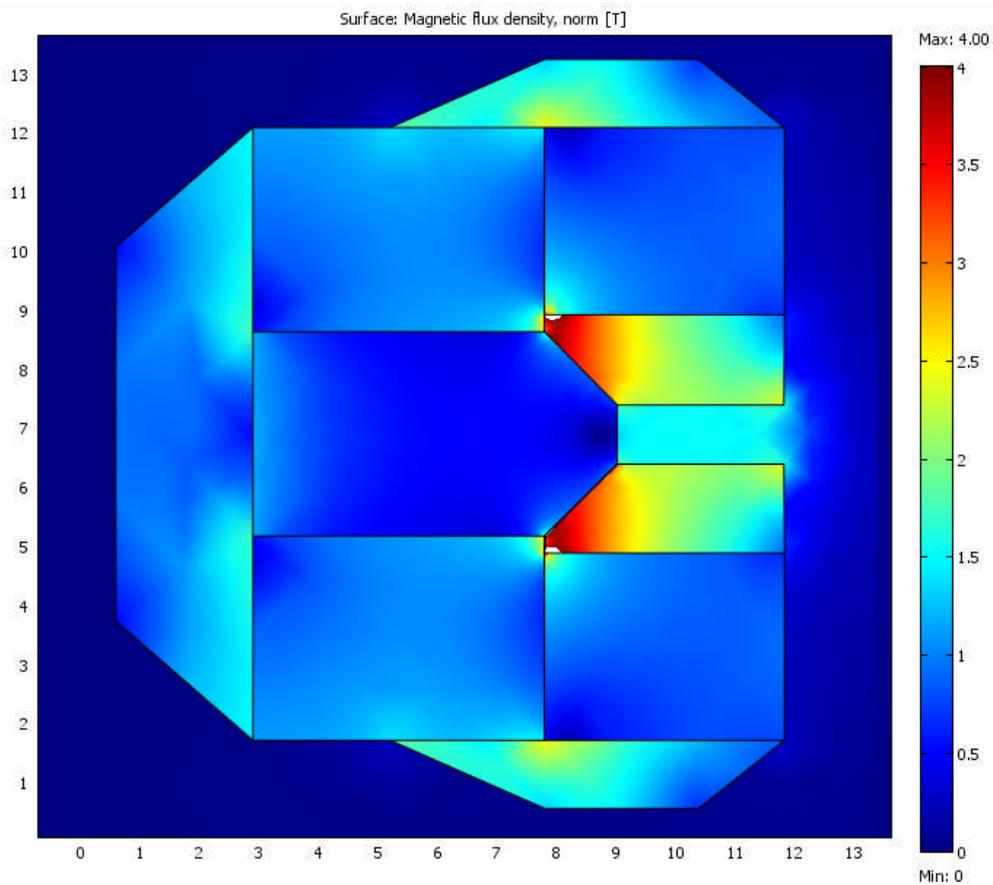


Figura 16- Densidade de fluxo magnético obtida por simulação numérica.

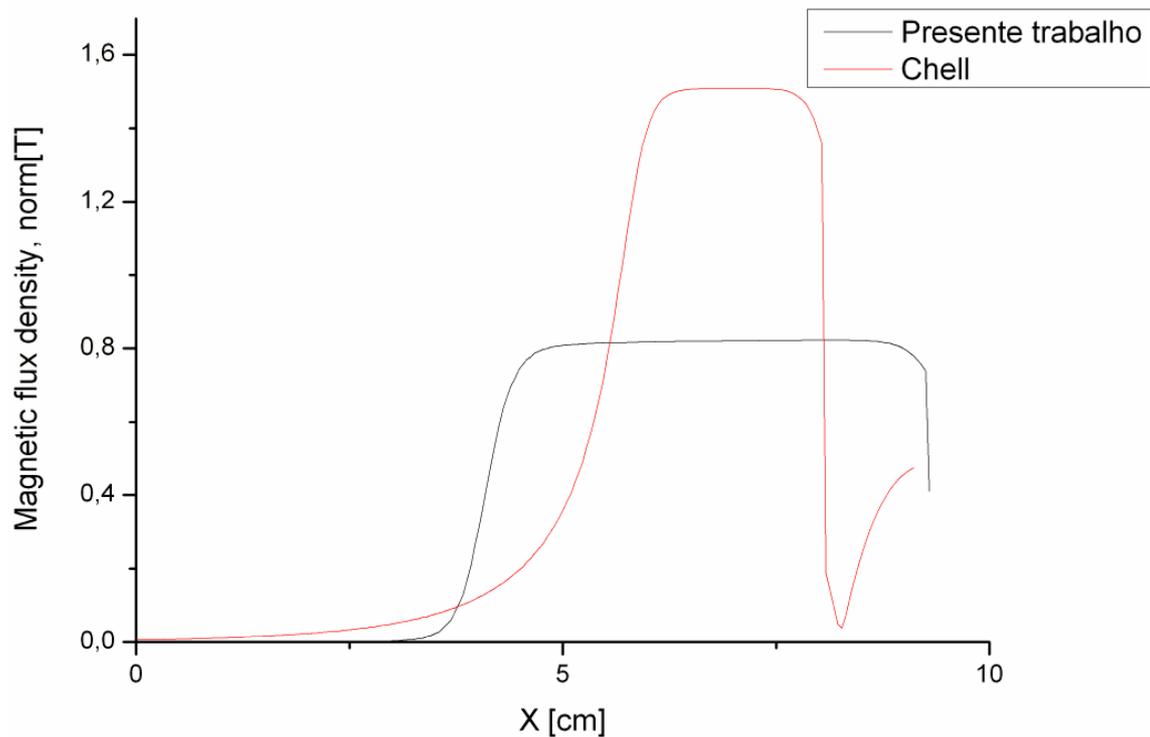


Figura 17-Comparação entre a estrutura desenvolvida neste trabalho e a desenvolvida por Chell.

Na Figura 17 é possível comparar o design de ímãs desenvolvido por Chell e o design desenvolvido no trabalho. Pode verificar-se que na estrutura desenvolvida neste trabalho a região de homogeneidade é bastante maior, tendo cerca de 4 cm. A estrutura de Chell tem uma região de homogeneidade de pouco mais de 1 cm, mas o valor de campo é maior.

4.2 Equações e condições de Fronteira usadas nos programas de simulação.

O problema actual da análise do electromagnetismo é resolver as equações de Maxwell sujeitas a determinadas condições de fronteira. As equações de Maxwell governam todos os fenómenos electromagnéticos ao nível macroscópico. As equações podem ser escritas na forma diferencial ou na forma integral. Nós vamos apenas considerar a forma diferencial uma vez que conduzem às equações diferenciais a serem tratadas pelo método elementos finitos.

As equações de Maxwell na forma diferencial podem ser escritas[51]:

$$\nabla \times E = -\frac{\partial B}{\partial t} \quad \text{Equação 19}$$

$$\nabla \times H = J + \frac{\partial D}{\partial t} \quad \text{Equação 20}$$

$$\nabla \cdot D = \rho \quad \text{Equação 21}$$

$$\nabla \cdot B = 0 \quad \text{Equação 22}$$

onde:

ρ é a densidade volumétrica de carga eléctrica (unidade SI: coulomb por metro cúbico), não incluindo dipolos de cargas ligadas no material

B é a densidade superficial de fluxo magnético (unidade SI: tesla), também chamada de indução magnética.

D é o campo eléctrico de deslocamento ou densidade superficial de campo eléctrico (unidade SI: coulomb por metro quadrado).

E é a intensidade de campo eléctrico (unidade SI: volt por metro),

H é a intensidade de campo magnético (unidade SI: ampere por metro)

J é a densidade superficial de corrente eléctrica (unidade SI: ampere por metro quadrado)

Outra equação fundamental, que é conhecida como equação da continuidade:

$$\nabla \cdot J = -\frac{\partial \rho}{\partial t} \quad \text{Equação 23}$$

que descreve a conservação de carga.

Quando o campo não varia com o tempo, tem-se um campo estático. Neste caso as equações anteriores ficam:

$$\nabla \times E = 0 \quad \text{Equação 24}$$

$$\nabla \times H = J \quad \text{Equação 25}$$

$$\nabla \times J = 0 \quad \text{Equação 26}$$

As equações 21 e 22 mantêm-se iguais. È evidente que neste caso não existe interacção entre o campo eléctrico e o campo magnético, assim a electrostática é descrita pelas equações 21 e 24, e a magnetoestática é descrita pelas equações 22 e 25.

Para obter um sistema fechado, precisamos das relações constitutivas que descrevem as propriedades macroscópicas do meio. Eles são:

$$D = \varepsilon_0 E + P \quad \text{Equação 27}$$

$$B = \mu_0 (H + M) \quad \text{Equação 28}$$

$$J = \sigma E \quad \text{Equação 29}$$

onde ε_0 é a permissividade de vácuo, μ_0 é a permeabilidade no vácuo, e σ é a condutividade eléctrica. No sistema SI a permeabilidade no vácuo é $4\pi \cdot 10^{-7}$ H / m. O vector polarização eléctrica P, descreve a forma como um material é polarizado quando um campo eléctrico E é aplicado. P é geralmente uma função de E. Analogamente, o vector magnetização M, descreve como um material quando é magnetizado por um campo magnético H. M é geralmente uma função de H.

Para meios lineares a polarização é directamente proporcional ao campo eléctrico, $P = \varepsilon_0 \chi_e E$, onde χ_e é a susceptibilidade eléctrica. Do mesmo modo, a magnetização é directamente proporcional ao campo magnético, $M = \chi_m H$, onde χ_m é a susceptibilidade magnética. Para esses meios as relações constitutivas são dadas por

$$D = \varepsilon_0 (1 + \chi_e) E = \varepsilon_0 \varepsilon_r E = \varepsilon E \quad \text{Equação 30}$$

$$B = \mu_0 (1 + \chi_m) H = \mu_0 \mu_r H = \mu H$$

onde ε_r é a permissividade relativa do material e μ_r é a permeabilidade relativa. Para meios não – lineares é necessária uma forma generalizada das relações constitutivas. A relação para campos eléctricos

$$D = \varepsilon_0 \varepsilon_r E + D_r \quad \text{Equação 31}$$

O campo D_r , é o deslocamento remanescente, que é o deslocamento quando não existe campo aplicado.

Da mesma forma a relação constitutiva para o campo magnético é

$$B = \mu_0 \mu_r H + B_r \quad \text{Equação 32}$$

onde B_r é a densidade de fluxo magnético remanescente. Pode-se generalizar a Equação 29 através da introdução de uma corrente J_e , gerada externamente. Esta relação fica, então

$$J = \sigma E + J^e \quad \text{Equação 33}$$

Pode ser útil formular o problema em termos de potencial eléctrico V e de vector potencial magnético A. Assim, temos

$$B = \nabla \times A \quad \text{Equação 34}$$

$$E = -\nabla V - \frac{\partial A}{\partial t} \quad \text{Equação 35}$$

Que são consequências directas das leis de Gauss e Faraday, respectivamente.

Para uma descrição completa de um problema electromagnético, é necessário especificar as condições de fronteira na interface dos meios e as fronteiras físicas. Na interface entre dois meios, as condições podem ser expressas matematicamente como[49]:

$$n_2 \cdot (E_1 - E_2) = 0 \quad \text{Equação 36}$$

$$n_2 \cdot (D_1 - D_2) = \rho_s \quad \text{Equação 37}$$

$$n_2 \cdot (H_1 - H_2) = J_s \quad \text{Equação 38}$$

$$n_2 \cdot (B_1 - B_2) = 0 \quad \text{Equação 39}$$

onde ρ_s e J_s são a densidade de carga à superfície e densidade de corrente à superfície, respectivamente, e n_2 é a normal. Destas quatro equações, apenas duas são independentes. Trata-se de um sistema de equações indeterminado, e é necessário reduzi-lo. Primeiro selecciona-se a Equação 36 e Equação 39. Em seguida, selecciona-se Equação 37 e Equação 38. Estas selecções formam um conjunto independente de duas condições. A partir dessas relações, pode-se derivar a condição de fronteira a densidade de corrente,

$$n_2 \cdot (J_1 - J_2) = -\frac{\partial \rho_s}{\partial t} \quad \text{Equação 40}$$

Para o nosso caso, magnetoestática, podem ser consideram-se os seguintes tipos de condições de fronteira:

- **Campo Magnético** – a condição de fronteira de campo magnético $n \cdot H = n \times H_0$, considera uma componente tangencial de campo magnético H_0 na fronteira.
- **Corrente superficial** - a condição de fronteira de corrente superficial $-n \times H = J_{sz} e_z$ $n \cdot (H_1 - H_2) = J_{sz} e_z$, considera uma corrente J , fluindo na direcção z .
- **Isolamento eléctrico** – a condição de fronteira de Isolamento eléctrico $n \cdot H = 0$, estabelece o campo magnético igual a zero. O termo isolamento eléctrico advém do facto de esta condição de fronteira tornar a componente normal da corrente eléctrica nula.
- **Potencial magnético** – a condição de fronteira de Potencial magnético $A_z = A_{0z}$, considera um potencial magnético A_{0z} .
- **Isolamento magnético** – a condição de fronteira de Isolamento magnético $A_z = 0$, fixa um potencial magnético nulo na fronteira. Esta condição de fronteira é também aplicada em fronteiras simétricas onde o campo magnético é tangente à fronteira. O termo isolamento magnético advém do facto de a condição tornar a componente tangencial do campo magnético igual a zero.

- **Continuidade** – a condição de fronteira de Continuidade $n \times (H_1 - H_2) = 0$, é a condição de fronteira natural, implicando continuidade nas componentes tangenciais do campo magnético

Nas simulações realizadas neste trabalho, todas as fronteiras interiores são consideradas contínuas. As fronteiras externas consideraram-se magneticamente isoladas

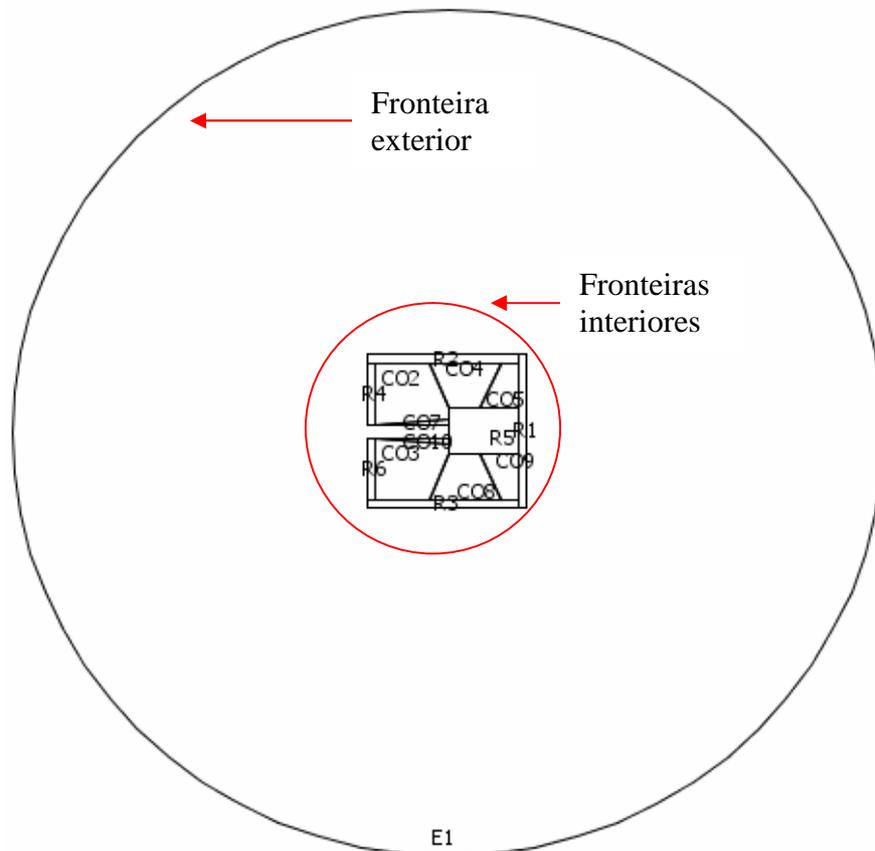


Figura 18- Representação de uma simulação efectuada que mostra as condições de fronteiras consideradas nas simulações.

Método dos Elementos Finitos

Os problemas de electrostáticos são expressos através de equações diferenciais apresentadas acima, que na maior parte dos casos são extremamente difíceis de resolver analiticamente. Por vezes, descrever um sistema de magnetoestático utilizando uma única equação diferencial, e um sistema de equações de derivadas parciais pode ser muito complexo dependendo da complexidade da geometria do sistema. Nestes casos e usual recorrer a divisão do sistema num número finito de pequenas regiões denominadas de elementos finitos.

O método dos elementos finitos (MEF) prevê a divisão do sistema em elementos finitos, transformando o meio contínuo em discreto, como se mostra na Figura 19. A

essa divisão dá-se o nome de "rede de elementos finitos". A malha (mesh) dessa rede pode ser aumentada ou diminuída variando o tamanho dos elementos finitos. Os pontos de intersecção das linhas dessa rede são chamados de nós. Assim, em vez de existir uma função que satisfaz as condições de contorno para todo o elemento, no MEF as funções são definidas no domínio de cada elemento finito [52].

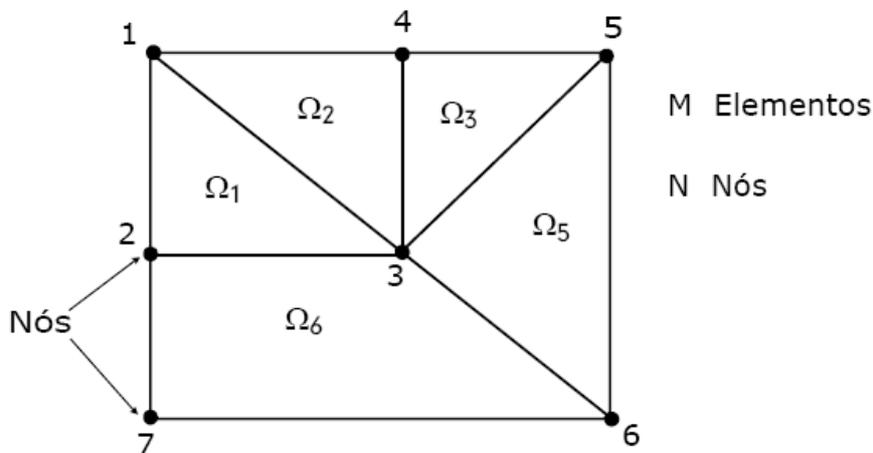


Figura 19- Rede elementos finitos [53]

Uma das fases mais importantes na modelação por elementos finitos é a criação da malha, definindo a estrutura de toda a análise. A quantidade de elementos finitos deve ser suficiente para possibilitar a identificação da natureza dos fenómenos. Na maior parte dos casos é mesmo necessário refinar a malha em zonas onde há alteração do formato da geometria. Caso a malha seja demasiado grande, a rede original de elementos finitos pode não conseguir capturar os efeitos significantes que ocorrem ao longo dos vários passos das iterações. A malha utilizada no pentapolo tinha 8984 elementos, como pode ser visto na Figura 20.

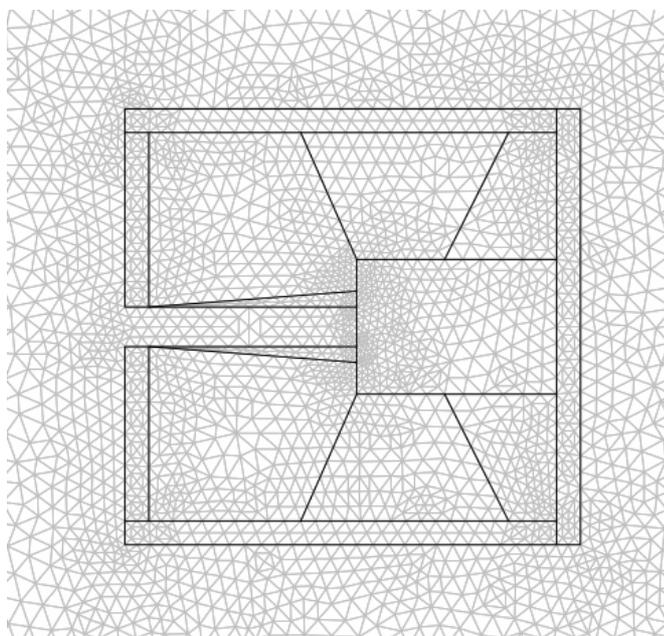


Figura 20- Malha do pentapolo.

O integral sobre um domínio complexo (de volume V), pode ser substituído por um somatório de integrais estendidos a sub domínios de geometria simples (de volume V_i). Esta técnica é ilustrada com o seguinte exemplo, que corresponde ao integral de

volume de uma função f ,

$$\int_V f dV = \sum_{i=1}^{i=n} \int_{V_i} f dV \quad \text{Equação 41}$$

$$V = \sum_{i=1}^{i=n} V_i \quad \text{Equação 42}$$

O somatório do cálculo de todos os integrais dos sub domínios V_i (segundo membro da Equação 41) corresponde ao integral estendido a todo o domínio. Cada sub domínio V_i corresponde a um elemento finito de geometria simples (e.g., segmento de recta, triângulo, quadrilátero, tetraedro, paralelepípedo). O somatório indicado pela Equação 41 dá origem a operação designada de "montagem" ou "junção". Contudo, o método dos elementos finitos só tem utilidade prática se se dispuser de um computador com uma razoável capacidade de processamento. Este requisito é devido a elevada quantidade de cálculos que é necessário realizar, nomeadamente na resolução de grandes sistemas de equações lineares [52].

Com os programas comerciais de elementos finitos não é necessário o utilizador estabelecer os sistemas de equações para um determinado problema. É suficiente introduzir-se a geometria, as propriedades físicas dos meios e escolher o método de resolução das equações do sistema. Contudo, é ainda necessário entender as bases do método de elementos finitos para interpretar os resultados correctamente.

Os principais passos básicos para o desenvolvimento correcto e para a análise de um problema de elementos finitos são: (1) a criação da malha; (2) definir o formato e tipo de elementos; (3) definir as propriedades do elemento; (4) a junção das propriedades de cada elemento (normalmente realizado automaticamente pelo programa); (5) a aplicação das condições de fronteira; (6) a resolução das equações do sistema.

5 Automatização de sistema de medidas de magneto-resistência.

A magneto-resistência consiste na mudança dos valores da resistência eléctrica de um material, quando se aplica um campo magnético externo. A magneto-resistência pode assumir diferentes ordens de grandeza, dependendo do material estudado.

Ao terem descoberto a “magneto-resistência gigante” (GMR) em filmes finos nanoscópicos, constituídos por camadas alternadas de um metal magnético e um metal não magnético, Albert Fert da Universidade de Paris-Sud, França, e Peter Grunberg do Centro de Investigação Julich, Alemanha, receberam o prémio Nobel da Física de 2007. A descoberta da magneto-resistência gigante permitiu o desenvolvimento e utilização de discos rígidos com capacidade muito elevada de armazenamento de informação, da ordem dos gigabites. A descoberta da magneto-resistência gigante abriu ainda a possibilidade da manipulação simultânea da carga e do spin do electrão em circuitos electrónicos, tendo originado o novo campo científico da magnetoelectrónica ou spintrónica.

Ainda, tendo como objectivo a investigação do efeito magnetocalórico, sabe-se que materiais com acoplamento magneto-estrutural têm maior variação de entropia magnética, uma vez que, associado a entropia de spin, há a entropia da rede cristalina a variar. Neste sentido, magneto-resistência é uma excelente técnica para se compreender o grau de acoplamento magnético e estrutural.

O método mais simples para se medir resistência eléctrica em qualquer material consiste em aplicar uma corrente eléctrica e medir a diferença de potencial causada pela passagem da mesma. Portanto, quando se fala em medir resistência eléctrica, na realidade, o que se mede é a diferença de potencial durante a passagem de uma corrente eléctrica. Em materiais magnetoresistivos a diferença de potencial depende do campo magnético.

Para aplicar corrente eléctrica é usada uma fonte de corrente da *Keithley 6221 AC and DC*. A diferença de potencial é medida por um nanovoltímetro da Agilent modelo 34420A. O campo magnético externo é aplicado por um sistema de magnetos permanentes, modelo **MM-1000-52** da *Magnetic Solutions*. Estes magnetos criam um campo máximo de 1.0 Tesla e permitem variar a direcção de magnetização.

Os equipamentos são ligados ao PC através de interfaces *GPIB* e *Serial*. Pretende-se que todo o sistema de aquisição de dados e automação utilize um programa em linguagem *Labview*(Figura 21).

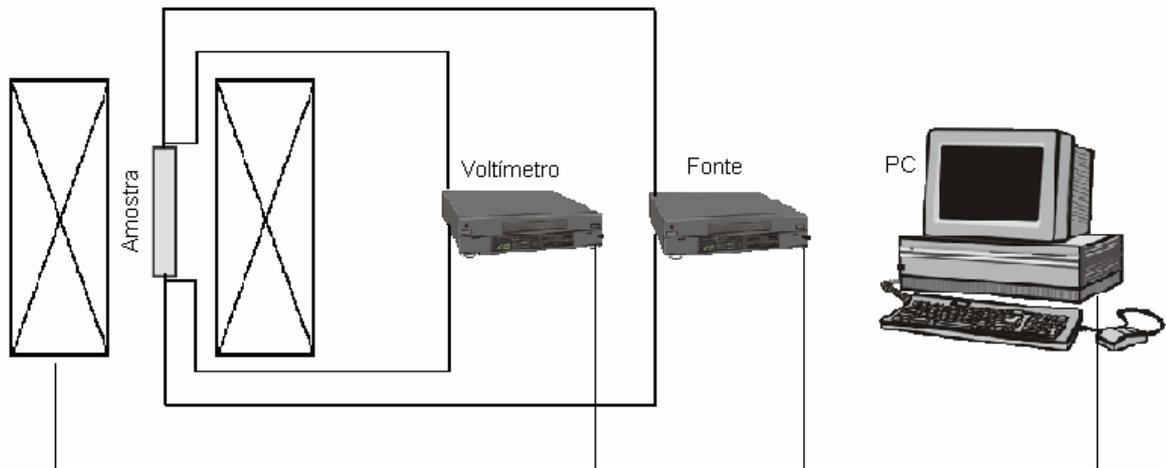


Figura 21-Diagrama da montagem experimental utilizada para fazer as medidas de magneto-resistência.

Começou-se por criar um software que aplicasse uma corrente e que medisse uma tensão (Figura 22). Este software possibilita utilização de outro multímetro para realizar medidas de tensão. É também possível escolher o número de medidas em cada ponto.

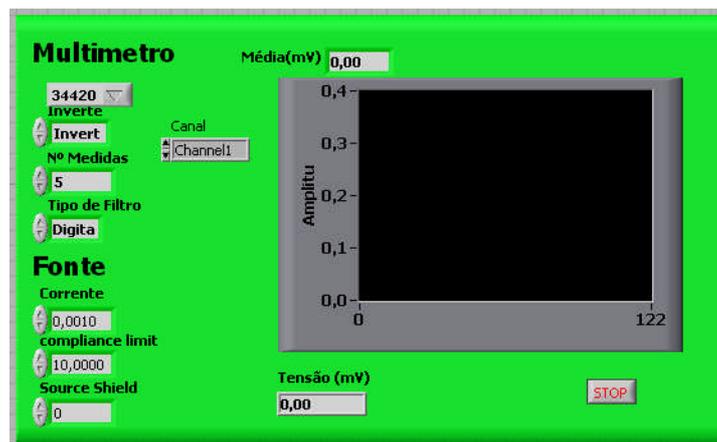


Figura 22-Painel frontal do programa de medidas de magneto-resistência

De seguida será necessário integrar o controlo dos magnetos no programa, anterior. O sistema de magnetos é controlado originalmente por um programa em Visual Basic através de interface *Serial*. Este programa funciona correctamente, mas não permite ser integrado, nem articulado com o trabalho anterior. Seria necessário criar sub rotinas de raiz em Labview. Outra alternativa seria colocar um PC (local) para controlo exclusivo dos magnetos, em Visual Basic, e outro PC (central) a comunicar com o primeiro via DDE (Dynamic Data Exchange). O mecanismo DDE é um protocolo baseado no conceito de mensagem e que permite a troca de informações entre aplicações Windows.

Aplicação do efeito magnetocalórico: design e automatização de dispositivos

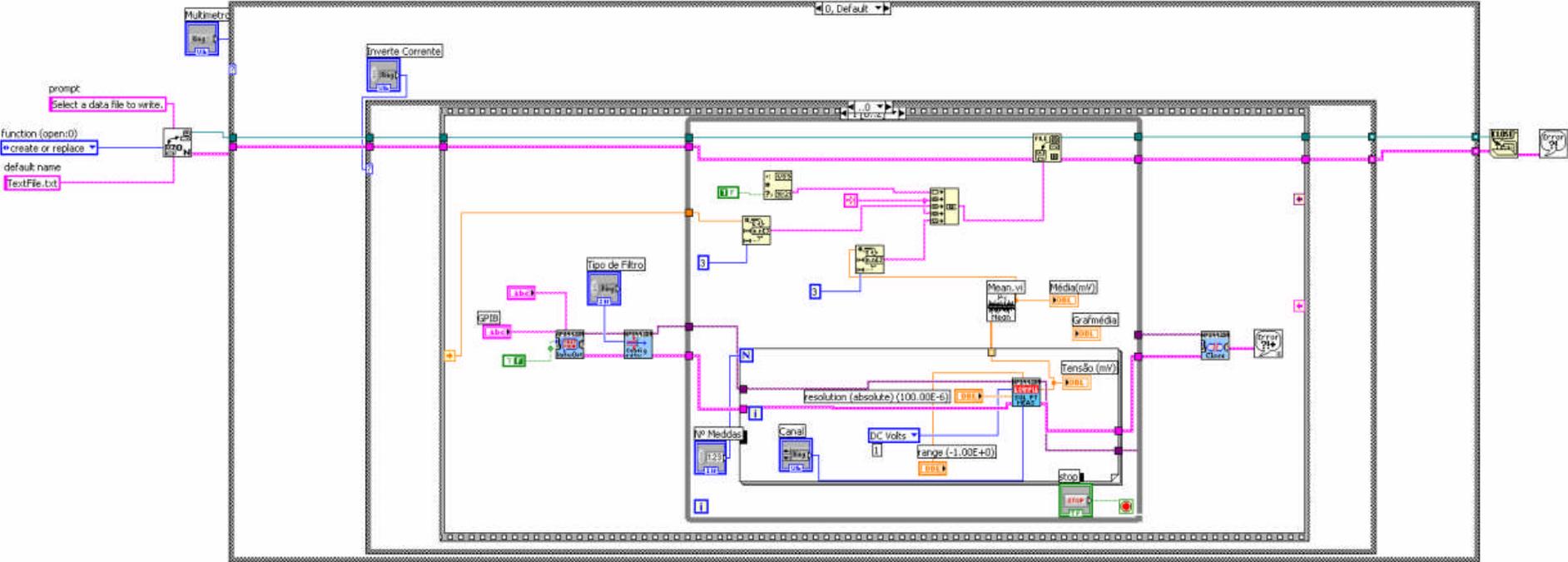


Figura 23-Diagrama de blocos do programa de automatização do sistema de medidas de magneto-resistência.

6 Conclusão e considerações finais

Nesta tese foram estudados diversos aspectos relacionados com a refrigeração magnética. Foram estudados: conceitos teóricos do efeito magnetocalórico, ciclos de refrigeração magnética, materiais e protótipos mais promissores, estruturas de magnetos para gerar campo em sistemas de refrigeração magnética.

Numa primeira análise podemos dizer que a refrigeração magnética é uma tecnologia com grande potencial, quer em termos de eficiência energética, quer em termos ambientais. Além de dispensar o uso de gases poluentes, a refrigeração magnética é produzida com menor perda de energia. Refrigeradores convencionais, baseados na compressão-descompressão de um gás, podem atingir 40% de eficiência, enquanto a eficiência estimada para um refrigerador magnético deve atingir de 50% a 60% [13].

No entanto ainda existe um longo trajecto a percorrer até que a refrigeração magnética possa chegar a nossas casas. Os protótipos existentes ainda são muito caros e necessitam de ser optimizados.

No capítulo quatro foi feita a simulação de estruturas a 2D, de magnetos para um sistema de refrigeração magnética. Foram testadas várias estruturas com resultados muito diferentes. A estrutura escolhida foi o pentapolo, pois é a estrutura que mais se aproximava do perfil de campo pretendido. Com este design conseguiu-se um campo máximo, dentro de cavidade, de 0.8 Tesla. Este campo mantém-se homogéneo em aproximadamente 4 cm.

No capítulo cinco foi desenvolvido um software de automatização de medidas de magneto-resistência. O controlo da fonte de corrente eléctrica e do nanomultímetro foram conseguidos. No entanto, existiram problemas na automatização do sistema Hallbach gerador de campo magnético. Isto aconteceu porque o sistema Hallbach utiliza de um software de controlo em *Visual Basic*, que não foi possível integrar no programa principal em Labview.

7 Trabalhos Futuros

Como trabalho futuro na simulação de magnetos, será necessário criar uma simulação em 3D. A estrutura 2D tem um perfil adequado ao sistema de refrigeração que se pretende construir. Para confirmar este resultado é necessário fazer uma simulação 3D, com geometria igual à da Figura 24, que permita verificar se existe ou não cancelamento do campo dentro da cavidade.

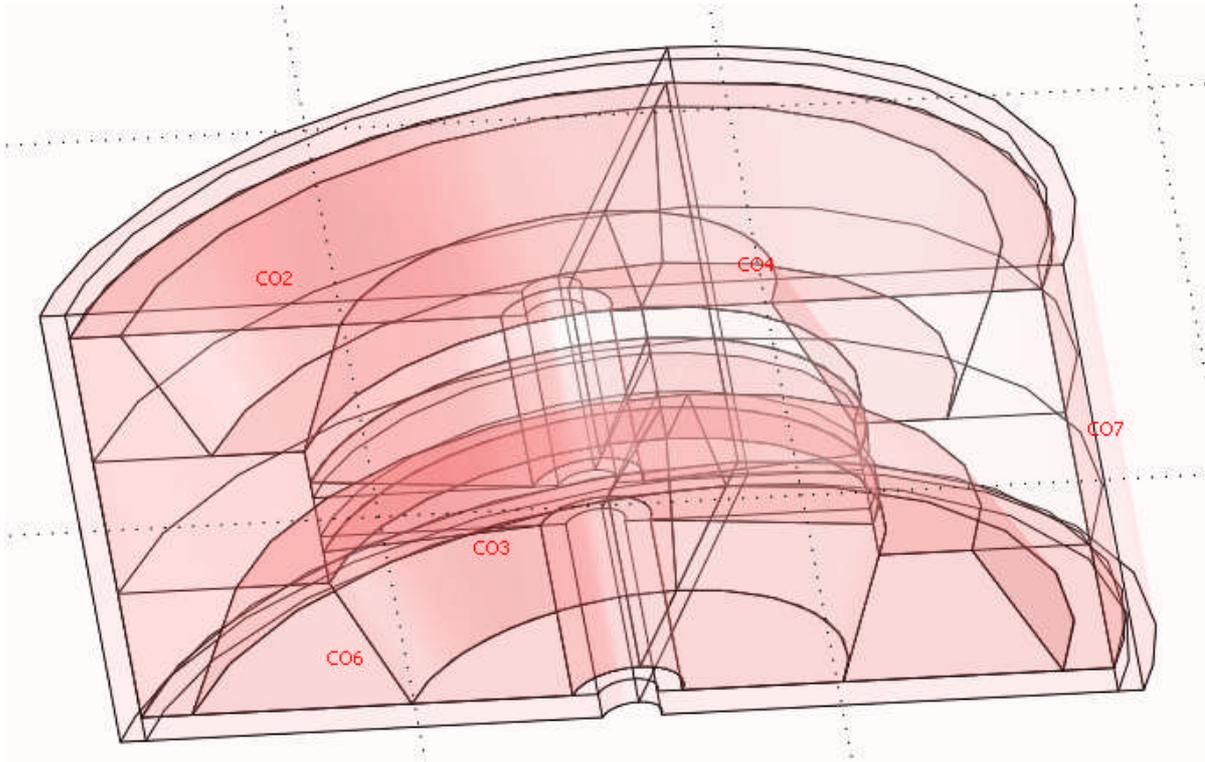


Figura 24-Modelo 3D do Pentapolo

No sistema de automatização é necessário desenvolver uma sub-rotina em Labview, dedicada ao controlo do sistema Hallbach. Esta sub-rotina será integrada no programa principal de automatização.

Referências

- [1] A. M. Tishin, Y. I. Spichkin, *The Magnetocaloric Effect and Its Applications*, Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, (2003).
- [2] A. H. Morrish, *The Physical Principles of Magnetism* (Wiley, New York, 1965), Cap. 3.
- [3] R. Becker, W. Doring, *Ferromagnetism*, Springer (1939).
- [4] O. Tegus, Bräuck E., K. H. J. Buschow, F. R. de Boer, Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications, *Nature* 415 (2002) 150-152.
- [5] K. A. Gschneidner, V. K. Pecharsky, Magnetocaloric materials, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 30 (2000) 387-429.
- [6] <http://magnetocaloric.web.ua.pt/mce.html>.
- [7] S. Y. Dan'kov, A. M. Tishin, V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner, *Rev. Sci. Instrum*, 68(1997), 2432.
- [8] M. H. Phan, S. C. Yu, N. H. Hur, and Y. H. Jeong, Large magnetocaloric effect in a $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ single crystal, *J. Appl. Phys.* 96(2004), 1154.
- [9] B. R. Gopal, R. Chahine, T. K. Bose, *Rev. Sci. Instrum*, 68(1997), 1818.
- [10] G. B. Chen, et al., *New technologies of cryogenic refrigeration*. Beijing: China Machine Press, (1994).
- [11] B. F. Yu, Q. Gao, B. Zhang, X. Z. Meng, Z. Chen, “Review on Research of Room Temperature Magnetic Refrigeration”, *Int. J. Refrig.* 26(2003), 622-636.
- [12] C.R. Cross, J.A. Barclay, A.J. Degregoria, S.R. Jaeger, J.W. Johnson, Optimal temperature–entropy curves for magnetic refrigeration. *Adv Cryo Eng*, 33 (1988), 767–75.
- [13] K.A. Gschneidner, V.K. Pecharsky, *Rare Earths and Magnetic Refrigeration*, Iowa State University, (2005).
- [14] K.A. Gschneidner, V.K. Pecharsky, A.O. Tsokol.. Recent developments in magnetocaloric materials. *Rep. Prog. Phys.* , 68(2005), 1479-1539.
- [15] K.L. Engelbrecht, G.F. Nellis. and S.A. Klein, The effect of internal temperature gradients on regenerator matrix performance, *Journal of Heat Transfer*, 128(2006), 1060-69.

- [16] S.Y. Dan'kov, A.M. Tishin, V.K. Pecharsky, e K.A. Gschneidner.. Magnetic phase transitions and the magnetothermal properties of gadolinium. *Physical Review B*, 57(1998), 3478-90.
- [17] S. Fujieda, A. Fujita, K. Fukamichi, Enhancements of magnetocaloric effects in $\text{La}(\text{Fe}_{0.90}\text{Si}_{0.10})_{13}$ and its hydride by partial substitution of Ce for La. *Materials Transactions*, 45(2004), 3228-31.
- [18] B.F. Yu, Q. Gao, B. Zhang, X.Z. Meng, and Z. Chen, Review on research of room temperature magnetic refrigeration, *International Journal of Refrigeration*, 26(2003), 622-36.
- [19] Z.Y. Zhang, Y. Long, R.C. Ye, Y.Q. Chang, W. Wu, Corrosion resistance of magnetic refrigerant gadolinium in water. *First International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature*, (2005), 27-30, Montreux, Switzerland.
- [20] K.A. Gschneidner, V.K. Pecharsky,. Influence of magnetic field on the thermal properties of solids. *Material Science and Eng. A*, 287(2000), 301-10.
- [21] W. Dai, B.G. Shen, D.X. Li, and Z.X. Gao,. New magnetic refrigeration materials for temperature from 165 K. to 235 K. *Journal of Alloys and Compounds* 311(2000), 22-25.
- [22] S.A. Nikitin, A.A. Andreyenko, A.M. Tishin, A.M. Arkharov, and A.A. Zherdev, Magnetocaloric effect in rare-earth alloys Gd-Ho and Gd-Er. *Physics of Metals and Metallography*, 59(1985), 104-108.
- [23] P. Canepa, S. Cirafici, M, Napoletano, F, Merlo.. Magnetocaloric properties of Gd_7Pd_3 and related intermetallic compounds. *IEEE Transactions on Magnetics*, 38(2002), 3249-51.
- [24] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, Giant magnetocaloric effect in $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$. *Physical Review Letters*, 78(1997), 4494-97.
- [25] V.K. Pecharsky, and K.A. Gschneidner, Tunable magnetic regenerator alloys with a giant magnetocaloric effect for magnetic refrigeration from ~20 to ~290 K. *App. Phys. Lett*, 70(1997), 3299-3301.
- [26] S. Fujieda, Y. Hasegawa, A. Fujita, K. Fukamichi, Thermal transport properties of magnetic refrigerants $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ and their hydrides, and $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ and MnAs. *Journal of Applied Physics*, 95(2004), 2429-31.
- [27] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, Effect of alloying on the giant magnetocaloric effect in $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$ *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 167(1997), LI79-LI84.

- [28] R.D. Shull, V. Provenzano, A.J. Shapiro, A. Fu, M.W. Lufaso, J. Karapetrova, G. Kletetschka, V. Mikula, The effects of small metal additions (Co, Cu, Ga, Mn, Al, Bi, Sn) on the magnetocaloric properties of the $Gd_5Si_2Ge_2$ alloy, *Journal of Applied Physics*, 99(2006), 1-3.
- [29] A.O. Pecharsky, K.A. Gschneidner, V.K. Pecharsky, The giant magnetocaloric effect of optimally prepared $Gd_5Si_2Ge_2$, *Journal of Applied Physics*, 93(2003), 4722-28.
- [30] S. Fujieda, A. Fujita, K. Fukamichi.. Large magnetocaloric effect in $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ itinerant-electron metamagnetic compounds, *Applied Physics Letters*, 81(2002), 1276-78.
- [31] A. Fujita, S. Fujieda, Y. Hasegawa, K. Fukamichi, Itinerant-electron metamagnetic transition and large magnetocaloric effects in $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ compounds and their hydrides. *Physical Review B*, 67(2003), 1-11.
- [32] S. Fujieda, A. Fujita, K. Fukamichi.. Control of large magnetocaloric effects in $La_{1-z}Pr_z(Fe_xSi_{1-x})_{13}H_y$ magnetic refrigerants working around room temperature, *International Journal of Refrigeration*, 29(2006), 1302-06.
- [33] H. Wada, Y. Tanabe, Giant magnetocaloric effect of $MnAs_{1-x}Sb_x$, *Applied Physics Letters*, 79(2001), 3302-3304.
- [34] H. Wada, C. Funaba, T. Asano, M. Ilyn. and A.M. Tishin.. Recent progress of magnetocaloric effect of $MnAs_{1-x}Sb_x$. *First International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature*, (2005), 27-30, Montreux, Switzerland.
- [35] O. Tegus, E. Brueck, X.W. Li, L. Zhang. W. Dagula, F.R. de Boer, K.H.J. Buschow.. Tuning of the magnetocaloric effects in $MnFe(P,As)$ by substitution of elements. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, (2004), 272-76, 2389-90.
- [36] W. Dagula, O. Tegus. B. Fuquan, L. Zhang, P.Z. Si, M. Zhang, W.S. Zhang, E. Brueck, F.R. de Boer, K.H. Buschow.. Magnetic-entropy change in $Mn_{1.1}Fe_{0.9}P_{1-x}Ge_x$ compounds. *IEEE Transactions of Magnetics*, 41(2005), 2771-80.
- [37] A. Yan, K.H. Mueller, L. Schultz, O. Gutfleisch, Magnetic entropy change in melt-spun $MnFePGe$, *Journal of Applied Physics*, 99(2006), 1-3.
- [38] E. Brueck, Developments in magnetocaloric refrigeration. *Journal of Physics*, 38(2005), 381-91.
- [39] D. T. Morelli, A. M. Mance, J. V. Mantese, A. L. Micheli, Magnetocaloric properties of doped lanthanum manganite films, *J. App. Phys.* 79 (1996) 373-375.

- [40] J.S. Amaral, V.S. Amaral, Magnetoelastic coupling influence on the magnetocaloric effect in ferromagnetic materials, *J. Mag. Mag. Mat.* 272-276 Part 3 (2004) 2104-2105.
- [41] H. Chen, C. Lin, D. J. Dai, *Magn. Magn. Mater.* 257 (2003) 254.
- [42] M.S. Reis, V.S. Amaral, J.P. Araújo, P.B. Tavares, A.M. Gomes, I.S. Oliveira, Magnetocaloric effect in manganites: ferromagnetism and charge-ordering effects, *Phys. Rev. B*, 71 (2005).
- [43] Chen P., Du Y.W. and Ni G. *Europhys. Lett.* 52 (2000) 589.
- [44] K. Pawlik, I. Skorvanek, J. Kovac, P. Pawlik, J. Wyslocki. O.I. Bodak., Phase structure and magnetocaloric effect in binary Pr-Fe alloys, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 304(2006), 510-512.
- [45] E. Warburg, Magnetische Untersuchungen über einige Wirkungen der Koerzitivkraft, *Ann Phys* 13 (1881) 141–164.
- [46] G.V. Brown, Magnetic heat pumping near room temperature, *J Appl Phys* 47 (1976) 3673–3680.
- [47] Steyert W.A., 1978, Stirling-cycle rotating magnetic refrigerators and heat engines for use near room temperature, *J. Appl. Phys.*, vol. 49, p. 1216-1226.
- [48] K.A. Gschneidner, V.K. Pecharsky, 30 Years of near room temperature magnetic cooling. Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature Portoroz, (2007), Slovenia.
- [49] J. Jin, *The finite element method in electromagnetics*, New York: John Wiley & Sons, Inc., (1993).
- [50] Chell, Permanent magnet array for the magnetic refrigerator,(2006).
- [51] S. K. Mendiratta, *Introdução à Electromagnetismo*”, Fundação Gulbenkian, (1984).
- [52] A.F.M. Azevedo, *Método dos elementos finitos*. FEUP, Portugal, (2003).
- [53] L.A. Pereira, *Método dos Elementos Finitos Aplicado ao Electromagnetismo*.
- [54] M. G. Abele, *Structures of permanent magnets: generation of uniform fields*. John Wiley, (1993).
- [55] R Ehrlich; et al., *Electricity and magnetism simulations: the consortium for upper-level physics software*, New York: John Wiley & Sons, Inc., (1995).